



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

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΚΡΙΒΗ ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Βλάχος Νικόλαος

Επιβλέπων: Βουτσάς Επαμεινώνδας, Καθηγητής

Αθήνα, Ιούνιος 2021

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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 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 την κυρία Βίκυ Λούλη που βοήθησε στη συγγραφή με την εμπειρία και τις συμβουλές της, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Άκη Τασιό, που συνέβαλε σημαντικά και ήταν παρών για να καθοδηγήσει κάθε στάδιο πραγμάτωσης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	vi
ABSTRACT	vii
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	ix
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	xii
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.....	xiv
ΚΕΦ. 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1. ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	1
1.1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	1
1.1.2. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ	2
1.1.3. ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ	2
1.1.4. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ	3
1.1.5. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ	4
1.1.6. ΥΓΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ.....	5
1.1.7. ΣΥΜΠΙΕΣΜΕΝΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	5
1.1.8. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ	5
1.1.9. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ	6
1.1.9.1. ΘΕΡΜΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	6
1.1.9.1.1. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ.....	7
1.1.9.1.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑ.....	7
1.1.9.1.3. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ	7
1.1.9.2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	8
1.1.9.2.1. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΙΕΣΗ Ή ΟΓΚΟ.....	8
1.1.9.2.2. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE-THOMSON	10
1.2. ΚΥΒΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ.....	10
1.2.1. PENG-ROBINSON	11
1.2.2. ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΟΓΚΟΥ.....	12
1.2.3. ΜΕΘΟΔΟΣ PENELOUX.....	13
1.2.4. ΜΕΘΟΔΟΣ SHI	14
1.2.5. ΜΕΘΟΔΟΣ BALED	15
1.2.6. ΜΙΓΜΑΤΑ.....	16
1.2.6.1. ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ VAN DER WAALS	17
1.2.6.2. UNIVERSAL MIXING RULES - UMR	17

1.2.7. ΠΑΡΑΓΩΓΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	20
1.2.8. ΠΑΡΑΓΩΓΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΙΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	21
ΚΕΦ. 2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	23
2.1. ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ.....	23
2.2. ΑΡΧΙΚΗ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	24
2.3. ΣΦΑΛΜΑ.....	24
2.4. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ.....	25
2.4.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	25
2.4.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	27
2.5. ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΟΓΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ.....	29
2.6. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΡΟΥ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ BALED ΚΑΙ SHI.....	29
2.6.1 ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	29
2.6.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	33
2.7. ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ.....	34
2.8. ΤΕΛΙΚΗ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ.....	35
2.9. ΝΕΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ A,B.....	37
2.10. ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟΣ «THIS WORK».....	37
ΚΕΦ. 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	39
3.1. ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ.....	39
3.1.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	39
3.1.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	45
3.2. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΙΕΣΗ.....	47
3.2.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	47
3.2.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	50
3.3. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΟΓΚΟ.....	51
3.3.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	51
3.3.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	54
3.4. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ.....	56
3.4.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	56
3.4.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	58
3.5. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE – THOMSON.....	61
3.5.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	61
3.5.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ.....	63

ΚΕΦ. 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	65
4.1. ΠΡΟΡΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ VdW	66
4.1.1. ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ	66
4.1.1.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	66
4.1.1.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	68
4.1.1.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	70
4.1.2. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ	72
4.1.2.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	72
4.1.2.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	73
4.1.2.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	74
4.1.3. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE-THOMSON	76
4.1.3.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	76
4.1.3.2. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	77
4.2. ΠΡΟΡΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ UNIVERSAL MIXING RULES.....	78
4.2.1. ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ.....	79
4.2.1.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	79
4.2.1.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	80
4.2.1.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	81
4.2.2. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ	82
4.2.2.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	82
4.2.2.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	85
4.2.2.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	86
4.2.3. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE-THOMSON	87
4.2.3.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	87
4.2.3.2. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	88
4.3. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΡΡΗΣΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ... 88	
4.3.1. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	89
4.3.1.1. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΙΕΣΗ	89
4.3.1.2. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΟΓΚΟ	90
4.3.2. ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ.....	91
4.3.2.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	91
4.3.2.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	93
4.3.2.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	94

4.3.3. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ	95
4.3.3.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	95
4.3.3.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	96
4.3.3.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	96
4.3.4. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE – THOMSON.....	97
4.3.4.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	97
4.3.4.2. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ.....	98
ΚΕΦ. 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	98
ΚΕΦ. 6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	101
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	102
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	105

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το φυσικό αέριο αποτελεί καύσιμο που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία για την παραγωγή ενέργειας και η ανακάλυψη νέων μεθόδων για την αποδοτικότερη εξόρυξη, μεταφορά, επεξεργασία και αποθήκευσή του αποτελεί αντικείμενο πλήθος ερευνητικών εργασιών.

Οι Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις (ΚΚΕ) αποτελούν ένα διαχρονικά δημοφιλές εργαλείο για την πρόβλεψη των θερμοφυσικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που χαρακτηρίζουν το φυσικό αέριο, όπως ο γραμμομοριακός όγκος, η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο, η ταχύτητα του ήχου και ο συντελεστής Joule – Thomson. Οι ερευνητές προσθέτουν μια διόρθωση του όγκου στις ΚΚΕ, που χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων της πρόρρησης ιδιοτήτων των ενώσεων στην κορεσμένη περιοχή. Η διόρθωση του όγκου μπορεί να είναι θερμοκρασιακά ή μη εξαρτώμενη. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία μειώνει το σφάλμα στην πρόρρηση της πυκνότητας κορεσμένης υγρής περιοχής, αλλά οδηγεί σε θερμοδυναμικές ασυνέπειες κοντά στο κρίσιμο σημείο κάθε ένωσης, όπως ο υπολογισμός αρνητικών τιμών θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο. Επιπλέον, οι πιο διαδεδομένες ΚΚΕ εμφανίζουν μειονεκτήματα όπως υψηλότερα σφάλματα στην κορεσμένη υγρή περιοχή σε σχέση με τη μονοφασική και δυνατότητα εφαρμογής σε περιορισμένη βάση δεδομένων με μικρή ποικιλία ενώσεων και σε μικρό εύρος πιέσεων και θερμοκρασίας.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου διόρθωσης του όγκου με θερμοκρασιακή εξάρτηση που βασίζεται στην ΚΚΕ Peng – Robinson. Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή σε κανονικά, αρωματικά, κυκλικά και διακλαδισμένα αλκάνια για εξαιρετικά υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες στις οποίες συναντάται το φυσικό αέριο και οι ενώσεις του σε βιομηχανικό περιβάλλον. Επιπλέον, κρίνεται απαραίτητο να εξασφαλίζεται η θερμοδυναμική συνέπεια της μεθόδου αυτής.

Σε πρώτο στάδιο συγκρίνονται ως προς την πρόρρηση του όγκου η ΚΚΕ Peng – Robinson και οι μέθοδοι διόρθωσης όγκου Peneloux, Shi και Baled σε μονοφασική και κορεσμένη υγρή περιοχή. Αφού διαπιστώνονται πλεονεκτήματα στην πρόρρηση με τη μέθοδο του Baled, πραγματοποιείται προσαρμογή των παραμέτρων της μεθόδου του Baled ώστε να επιτευχθεί ελαχιστοποίηση του σφάλματος τόσο στη μονοφασική όσο και στην κορεσμένη υγρή περιοχή. Από τη διαδικασία αυτή προκύπτουν βέλτιστες παράμετροι για κάθε ένωση και αναπτύσσεται μια γενικευμένη μέθοδος υπολογισμού των παραμέτρων για μια βάση δεδομένων 95 υδρογονανθράκων. Για την ανάπτυξη της μεθόδου, οι βέλτιστες παράμετροι συσχετίζονται με το μοριακό βάρος και τον ακεντρικό παράγοντα κάθε ένωσης. Παράλληλα, η γενικευμένη μέθοδος πληροί ένα κριτήριο το οποίο εξασφαλίζει ότι η θερμοδυναμική συνέπεια τηρείται σε όλο το εύρος πιέσεων και θερμοκρασίας για τις 95 ενώσεις.

Σε δεύτερο στάδιο αναλύονται τα αποτελέσματα της πρόρρησης του γραμμομοριακού όγκου, της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο, της ταχύτητας του ήχου και του συντελεστή Joule - Thomson στη μονοφασική και στην κορεσμένη υγρή περιοχή για καθαρές ενώσεις. Η εφαρμογή διόρθωσης όγκου σε μια ΚΚΕ μεταβάλλει τις ιδιότητες αυτές, δεδομένου ότι εξαρτώνται από τον διορθωμένο γραμμομοριακό όγκο, καθώς και την πρώτη και δεύτερη παράγωγο του ως προς τη θερμοκρασία. Η πρόρρηση με τη γενικευμένη μέθοδο συγκρίνεται με εκείνη των PR, Peneloux, Shi και Baled. Η γενικευμένη μέθοδος προβλέπει τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο και την ταχύτητα του ήχου με μικρότερο σφάλμα από όλες τις μεθόδους και στις δύο φάσεις. Όσον αφορά την πρόρρηση

του γραμμομοριακού όγκου και της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, η μέθοδος εμφανίζει το μικρότερο σφάλμα από όλες τις μεθόδους στη μονοφασική περιοχή, αλλά η απόκλιση στην καμπύλη κορεσμού του υγρού είναι παρόμοια με εκείνη που λαμβάνεται με τη μέθοδο του Shi. Στην πρόρρηση των συντελεστών Joule – Thomson, η γενικευμένη μέθοδος παρουσιάζει βελτίωση στο μέσο σφάλμα συγκριτικά με τον Baled και στις δυο φάσεις, αλλά η χρήση των PR, Peneloux και Shi οδηγεί σε μικρότερα σφάλματα, ειδικά στην κορεσμένη υγρή περιοχή.

Σε τρίτο στάδιο, η πρόρρηση των ιδιοτήτων με τη γενικευμένη μέθοδο συγκρίνεται με εκείνη των PR και Peneloux σε δυαδικά, τριαδικά και πολυσυστατικά μίγματα που προσομοιάζουν τη σύσταση του φυσικού αερίου. Για την εφαρμογή των ΚΚΕ στα μίγματα χρησιμοποιούνται οι κλασσικοί κανόνες ανάμιξης Van der Waals και οι προηγμένοι κανόνες ανάμιξης Universal Mixing Rules (UMR). Τα αποτελέσματα της πρόρρησης με τη γενικευμένη μέθοδο και τον Peneloux είναι σχεδόν πανομοιότυπα και καλύτερα από εκείνα που λαμβάνονται με την αρχική PR για όλα τα είδη μιγμάτων, με εξαίρεση εκείνα που περιέχουν ενώσεις με πολύ βαριά ανθρακική αλυσίδα, όπου η γενικευμένη μέθοδος δίνει μικρότερο σφάλμα και από τον Peneloux. Τελικά, αναλύεται η διαφορά στα αποτελέσματα της γενικευμένης μεθόδου όταν συνδυάζεται με κανόνες ανάμιξης VdW ή με UMR. Γίνεται αντιληπτό ότι οι δύο κανόνες ανάμιξης οδηγούν σε παρόμοια επίπεδα σφάλματος στην πρόρρηση των ιδιοτήτων.

Συμπεραίνεται ότι η μέθοδος που αναπτύχθηκε στην εργασία αυτή παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην πρόρρηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του φυσικού αερίου σε καθαρές ενώσεις, ιδιαίτερα στη μονοφασική περιοχή. Επίσης, στα μίγματα, χρησιμοποιώντας είτε τους κανόνες ανάμιξης VdW είτε τους UMR, οδηγεί σε εξίσου μικρό σφάλμα στην πρόρρηση με τη μέθοδο του Peneloux.

ABSTRACT

Natural gas is a fuel that is heavily utilized in industrial scale for energy production and the discovery of new methods for its efficient mining, transfer, processing and storage constitutes a subject of numerous research programs.

Cubic Equations of State (EoS) are a timeless popular tool for the prediction of thermophysical and thermodynamic properties of natural gas, such as molar volume, isobaric and isochoric heat capacity, speed of sound and the Joule – Thomson coefficient. Researchers added a translation to the volume of EoS, which is utilized to improve the results of property prediction at the saturated region. Volume translation can be temperature dependent or independent. Dependence on temperature reduces the deviation of saturated liquid density prediction but leads to thermodynamic inconsistencies near the critical point of each compound, such as calculation of negative values for isochoric heat capacity. Furthermore, the most widespread cubic EoS showcase drawbacks, namely increased deviation in the saturated liquid region in comparison to the single-phase region and applicability to a limited database with low variety of compounds and to low pressure and temperature range.

The goal of this diploma thesis is the development of a new method of volume translation with temperature dependence which is derived from the Peng – Robinson EoS. This method applies to linear, aromatic, cyclic and branched alkanes in extremely high pressures and temperatures associated with natural gas and its compounds in industrial environment. Moreover, it is considered essential that thermodynamic consistency is ensured for this method.

Firstly, prediction of molar volume is compared using the Peng – Robinson EoS and the volume correction methods of Peneloux, Shi and Baled at single phase and saturated liquid region. Due to properties' prediction with the method of Baled showcasing advantages, a regression of the Baled method's parameters takes place to achieve minimization of the deviation in both single phase and saturated liquid region. This procedure yields optimum parameters for each compound and a generalized method for the calculation of parameters for a database of 95 compounds is developed. For the development of the method, the optimized parameters are correlated with the molecular weight and the acentric factor of each compound. At the same time, the generalized method meets a criterion which ensures thermodynamic consistency is observed throughout the whole range of pressures and temperature for the 95 compounds.

Secondly, results for the prediction of molar volume, isobaric and isochoric heat capacity, speed of sound and the Joule – Thomson coefficient are analyzed in single phase and saturated liquid regions. Applying a volume translation to cubic EoS changes these properties, given their dependence on the translated molar volume, as well as its first and second derivative in regard to temperature. The prediction of properties using the generalized method is compared to the prediction using PR, Peneloux, Shi and Baled. The generalized method predicts the isochoric heat capacity and the speed of sound with lower deviation than the other methods in both regions. Concerning the prediction of molar volume and isobaric heat capacity, this method achieves the lowest deviation at single phase region, but deviation levels at the saturated liquid curve are similar to the ones obtained by use of Shi's method . For prediction of the Joule – Thomson coefficient, the generalized method showcases improvement at average error compared to Baled in both regions, but utilization of PR, Peneloux and Shi is considered more trustworthy, especially in the saturated liquid region.

Thirdly, the generalized method is compared to PR and Peneloux in properties' prediction for binary, ternary and multicomponent mixtures. Classic Van der Waals mixing rules or advanced Universal Mixing Rules (UMR) are utilized for the application of cubic EoS in mixtures. Results of prediction with the generalized method and Peneloux are nearly identical and improved compared to the ones yielded by the original PR for all types of mixtures, excluding those consisting of compounds with heavy carbon chain, for whom the generalized method yields lower deviation than Peneloux. Lastly, the difference in results is analyzed for the generalized method when combined with either VdW mixing rules or UMR. It is proven that both mixing rules yield similar deviation results at properties' prediction.

In conclusion, the generalized method developed in the current diploma thesis yields satisfactory results in natural gas thermodynamic properties' prediction for compounds, especially in single phase region. It yields low deviation comparable to Peneloux's method in predictions for mixtures, whether VdW or UMR mixing rules are applied.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1: Διάγραμμα φάσεων φυσικού αερίου.....	6
Διάγραμμα 2: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων μονοφασικής περιοχής για το nC ₄ με χρήση της ΚΚΕ PR και διαφορετικών μεθόδων διόρθωσης ως προς τον όγκο (Βιβλ. Πηγή: NIST)....	26
Διάγραμμα 3: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων μονοφασικής περιοχής για το nC ₁₂ με την ΚΚΕ PR και διάφορες μεθόδους διόρθωσης όγκου (Βιβλ. Πηγή: NIST).....	26
Διάγραμμα 4: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου στην κορεσμένη υγρή περιοχή για το βενζόλιο με PR, Shi, Baled και Peneloux (Βιβλ. πηγή : NIST)	28
Διάγραμμα 5: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου στην κορεσμένη υγρή περιοχή για το CH ₄ με PR, Shi, Baled και Peneloux.....	28
Διάγραμμα 6: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 100 bar για το nC ₆	30
Διάγραμμα 7: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 300 bar για το nC ₆	30
Διάγραμμα 8: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 700 bar για το nC ₆	31
Διάγραμμα 9: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 100 bar για το βενζόλιο	31
Διάγραμμα 10: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 300 bar για το βενζόλιο	32
Διάγραμμα 11 : Σύγκριση όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 700 bar για το βενζόλιο	32
Διάγραμμα 12: Σύγκριση όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled την κορεσμένη υγρή περιοχή για το nC ₆	33
Διάγραμμα 13: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην κορεσμένη υγρή περιοχή για το nC ₂	33
Διάγραμμα 14: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Peneloux στην κορεσμένη υγρή περιοχή για το βενζόλιο	34
Διάγραμμα 15: Πειραματικοί και υπολογισμένοι γραμμομοριακοί όγκοι για το nC ₄ με χρήση της γενικευμένης μεθόδου σε ισόθερμες κοντά στο κρίσιμο σημείο και στην καμπύλη κορεσμού υγρού και ατμού	39
Διάγραμμα 16: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην ισόθερμη καμπύλη των 400 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC ₁₀	41
Διάγραμμα 17: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το βενζόλιο.....	41
Διάγραμμα 18: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην ισόθερμη καμπύλη των 273 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το cy-C ₅	43
Διάγραμμα 19: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην ισόθερμη καμπύλη των 473 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC ₃₀	44
Διάγραμμα 20: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην ισόθερμη καμπύλη των 373 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC ₂₈	44
Διάγραμμα 21: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το iC ₄	46
Διάγραμμα 22: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το τολουόλιο.....	47
Διάγραμμα 23: Πρόρρηση C _p στην ισόθερμη καμπύλη των 400 K με Shi και «This work» για το nC ₄	49

Διάγραμμα 24: Πρόρρηση C_p στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K με Shi και «This work» για το 2-M-C ₅	49
Διάγραμμα 25: Πρόρρηση C_p στην κορεσμένη υγρή περιοχή με Shi και «This work» για το 2,2-DM-C ₃	51
Διάγραμμα 26: Πρόρρηση C_v στην ισόθερμη καμπύλη των 400 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «this work» για το nC ₆	52
Διάγραμμα 27: Πρόρρηση C_v στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το 2-M-C ₅	53
Διάγραμμα 28: Πρόρρηση C_v στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC ₁₂	55
Διάγραμμα 29: Πρόρρηση C_v στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC ₃	55
Διάγραμμα 30: Πρόρρηση ταχύτητας του ήχου στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το βενζόλιο	57
Διάγραμμα 31: Πρόρρηση ταχύτητας του ήχου στην ισόθερμη καμπύλη των 600 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το cy-C ₆	58
Διάγραμμα 32: Πρόρρηση ταχύτητας του ήχου στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και "This work" για το βενζόλιο	60
Διάγραμμα 33: Πρόρρηση ταχύτητας του ήχου στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το 2,2-DM-C ₃	60
Διάγραμμα 34: Πρόρρηση μ_{JT} στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC ₁₀	62
Διάγραμμα 35: Πρόρρηση μ_{JT} στην ισόθερμη καμπύλη των 400 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και "This work" για το 2-M-C ₅	63
Διάγραμμα 36: Πρόρρηση μ_{JT} στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC ₇	64
Διάγραμμα 37: Πρόρρηση μ_{JT} στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC ₁₂	65
Διάγραμμα 38: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου σε τρεις ισόθερμες καμπύλες στο δυαδικό μίγμα «nC ₃ (1) + nC ₃₀ (2)» για σύσταση $x_1=0.9902$ με PR, Peneloux, This work και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	67
Διάγραμμα 39: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου σε τρεις ισόθερμες καμπύλες στο δυαδικό μίγμα «nC ₃ (1) + nC ₄₀ (2)» για σύσταση $x_1=0.981$ με PR, Peneloux και «This work» και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	68
Διάγραμμα 40: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου σε δύο ισόθερμες καμπύλες στο τριαδικό μίγμα «CO ₂ (1) + nC ₁₀ (2) + Naphthalene(3)» για σύσταση $x_1=0.2061, x_2=0.5956$ με PR, Peneloux, This work" και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	69
Διάγραμμα 41: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου στο μίγμα HEAVY στις ισόθερμες καμπύλες των 348 και 463 K με PR, Peneloux, This Work και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW.....	71
Διάγραμμα 42: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο δυαδικό μίγμα «CH ₄ (1) + nC ₁₆ (2)» για σύσταση $x_1=0.323$ με PR, Peneloux, This work και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW στις ισόθερμες των 313 και 413 K	73
Διάγραμμα 43: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο τριαδικό μίγμα «nC ₈ (1) + nC ₁₀ (2) + nC ₁₆ (3)» για σύσταση $x_1=0.382, x_2=0.371$ στις ισόθερμες των 298 και 383 K με PR, Peneloux, This work και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	74
Διάγραμμα 44: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο μίγμα MIX ₁ στις ισόθερμες των 323 και 415 K με PR, Peneloux, This work και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	76

Διάγραμμα 45: Πρόρρηση του συντελεστή Joule-Thomson στο μίγμα «CH ₄ (1) + N ₂ (2)» για σύσταση x ₁ =0.75 στις ισόθερμες καμπύλες των 250 και 400 K με τις PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης VdW	77
Διάγραμμα 46: Πρόρρηση μ _{JT} στο μίγμα SNG στις ισόθερμες των 250 και 350 K με PR, Peneloux, This work και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	78
Διάγραμμα 47: Πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στο μίγμα «nC ₃ (1) + nC ₄₀ (2)» για σύσταση x ₁ =0.9904 στις ισόθερμες των 353 και 373 K με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR.....	80
Διάγραμμα 48: Πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στο τριαδικό μίγμα «CO ₂ (1) + nC ₁₀ (2) + Naphthalene(3)» για σύσταση x ₁ =0.2061, x ₂ =0.5956 στις ισόθερμες των 328 και 423 K με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR.....	81
Διάγραμμα 49: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου στο πολυσυστατικό μίγμα HEAVY στις ισόθερμες των 323 και 423 K με PR, Peneloux, This Work και τους κανόνες ανάμιξης UMR82	
Διάγραμμα 50: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο μίγμα «CH ₄ (1) + nC ₁₆ (2)» στην ισόθερμη των 413 K με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR όταν το μεθάνιο βρίσκεται σε περίσσεια (x ₁ =0.679)	84
Διάγραμμα 51: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο μίγμα «CH ₄ (1) + nC ₁₆ (2)» στην ισόθερμη των 413 K με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR όταν το nC ₁₆ βρίσκεται σε περίσσεια (x ₁ =0.323)	85
Διάγραμμα 52: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο τριαδικό μίγμα «nC ₈ (1) + nC ₁₀ (2) +nC ₁₆ (3)» για σύσταση x ₁ =0.382, x ₂ =0.371 στις ισόθερμες των 298 και 383 K με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR	86
Διάγραμμα 53: Πρόρρηση του συντελεστή Joule-Thomson για το μίγμα «CH ₄ (1) + N ₂ (2)» με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR στην ισόθερμη των 400 K και για σύσταση μεθανίου ίση με 0.25, 0.5 και 0.75.	88
Διάγραμμα 54: Πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση στο μίγμα SNG ₂ στις ισόθερμες των 323 και 415 K με τη μέθοδο This work και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR.....	90
Διάγραμμα 55: Πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο στο μίγμα SNG ₂ στις ισόθερμες των 323 και 415 K με τη μέθοδο This work και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR.....	91
Διάγραμμα 56: Πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στο δυαδικό μίγμα «nC ₃ (1) + nC ₃₀ (2)» για σύσταση x ₁ =0.9711 στις ισόθερμες καμπύλες των 353, 363 και 373 K με τη μέθοδο This work και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR	92
Διάγραμμα 57: Πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στο μίγμα «nC ₃ (1) + nC ₄₀ (2)» για σύσταση x ₁ =0.9904 στις ισόθερμες των 353 και 373 K με τη μέθοδο This work και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR.....	93
Διάγραμμα 58: Πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στο τριαδικό μίγμα «CO ₂ (1) + nC ₁₀ (2) + Naphthalene(3)» για σύσταση x ₁ =0.331, x ₂ =0.3306 στις ισόθερμες των 328, 368 και 423 K με τη μέθοδο This Work και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR	94
Διάγραμμα 59: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο δυαδικό μίγμα «CO ₂ (1) + nC ₃ (2)» για σύσταση x ₁ =0.9375 στις ισόθερμες καμπύλες των 298 και 373 K με τη μέθοδο This work και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR.....	96

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Περιεκτικότητα φυσικού αερίου σε ενώσεις.....	3
Πίνακας 2: Σταθερές k_1 έως k_6 της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Shi.....	15
Πίνακας 3: Σταθερές k_0 έως k_6 της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Baled.....	16
Πίνακας 4: Σφάλμα στην πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στη μονοφασική περιοχή με την ΚΚΕ PR και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου Peneloux, Shi και Baled για 18 ενώσεις. (Βιβλ. πηγή : NIST)	25
Πίνακας 5: Σφάλμα στην πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων κορεσμένου υγρού για 18 ενώσεις με PR, Shi, Baled και Peneloux (Βιβλ. πηγή : NIST).....	27
Πίνακας 6 : Βάση δεδομένων 95 ενώσεων	36
Πίνακας 7: Σταθερές k_1 έως k_6 της γενικής μεθόδου που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική	38
Πίνακας 8: Σφάλμα την πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου στη μονοφασική περιοχή για 16 ενώσεις (βιβλ. πηγή : NIST)	39
Πίνακας 9: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στη μονοφασική περιοχή με PR, Peneloux, Baled και This work	42
Πίνακας 10: Σφάλμα στην πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην κορεσμένη υγρή περιοχή για 20 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (βιβλ. πηγή : NIST και DIPPR)	45
Πίνακας 11: Σφάλμα στην πρόρρηση του C_p στη μονοφασική περιοχή για 16 ενώσεις με Shi και This work (Βιβλ. πηγή : NIST).....	48
Πίνακας 12: Σφάλμα στην πρόρρηση του C_p στην κορεσμένη υγρή περιοχή για 16 ενώσεις με Shi και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)	50
Πίνακας 13: Σφάλμα στην πρόρρηση του C_v στη μονοφασική περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST).....	51
Πίνακας 14: Σφάλμα στην πρόρρηση του C_v στην κορεσμένη υγρή περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)	54
Πίνακας 15: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στη μονοφασική περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST).....	56
Πίνακας 16 : Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στην κορεσμένη υγρή περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)	58
Πίνακας 17: Σφάλμα στην πρόρρηση του μ_T στη μονοφασική περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST).....	61
Πίνακας 18: Σφάλμα στην πρόρρηση του μ_T στην κορεσμένη υγρή περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)	63
Πίνακας 19: Σφάλμα στη πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων για δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, This work και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW.	66
Πίνακας 20: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε τριαδικά μίγματα με PR, Peneloux και «This work» και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW.....	68
Πίνακας 21: Συστάσεις πολυσυστατικών μιγμάτων για την πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου.....	70
Πίνακας 22: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου για πολυσυστατικά μίγματα με PR, Peneloux και "This work" και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	71
Πίνακας 23: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux , "This work" και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	72
Πίνακας 24: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε τριαδικό μίγμα με PR, Peneloux, «This work» και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	73
Πίνακας 25: Σύσταση τω πολυσυστατικών μιγμάτων MIX ₁ έως MIX ₄	74

Πίνακας 26: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου για τέσσερα πολυσυστατικά μίγματα με PR, Peneloux, This work και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	75
Πίνακας 27: Σφάλμα στην πρόρρηση του μ_T σε δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, "This work" και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW	76
Πίνακας 28: Σύσταση του μίγματος SNG	77
Πίνακας 29: Σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule - Thomson για το μίγμα SNG με τις PR, Peneloux, «This work» και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW.....	78
Πίνακας 30: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, "This work" και τους κανόνες ανάμιξης UMR	79
Πίνακας 31: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε τριαδικά μίγματα με PR, Peneloux, This work σε συνδυασμό και τους κανόνες ανάμιξης UMR	80
Πίνακας 32: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου για μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR	81
Πίνακας 33: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR	83
Πίνακας 34: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε τριαδικό μίγμα με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR.....	85
Πίνακας 35: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε πολυσυστατικά μίγματα με PR, Peneloux, "This work" και τους κανόνες ανάμιξης UMR	86
Πίνακας 36: Σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule-Thomson σε δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR	87
Πίνακας 37: Σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule-Thomson στο πολυσυστατικό μίγμα SNG με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR	88
Πίνακας 38: Σύσταση του μίγματος SNG ₂	89
Πίνακας 39: Σφάλμα στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση για πολυσυστατικό μίγμα SNG ₂ με τη μέθοδο διόρθωσης όγκου This work και κανόνες ανάμιξης VdW και UMR	89
Πίνακας 40: Σφάλμα στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο για το μίγμα SNG ₂ με τη μέθοδο διόρθωσης όγκου This work και κανόνες ανάμιξης VdW και UMR.....	90
Πίνακας 41: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε δυαδικά μίγματα με This work-VdW και This work-UMR	91
Πίνακας 42: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε τριαδικά μίγματα με This work - VdW και This work – UMR	93
Πίνακας 43: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε πολυσυστατικά μίγματα με This work-VdW και This work – UMR.....	94
Πίνακας 44: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε δυαδικά μίγματα με This work - VdW και This work – UMR.....	95
Πίνακας 45: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο τριαδικό μίγμα "nC ₈ +nC ₁₀ +nC ₁₆ " με This work - VdW και This work – UMR	96
Πίνακας 46: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου για τα πολυσυστατικά μίγματα MIX ₁ έως MIX ₄ με THIS WORK - VdW και THIS WORK – UMR.....	97
Πίνακας 47: Σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule - Thomson σε δυαδικά μίγματα με This work - VdW και This work – UMR.....	97
Πίνακας 48: Σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule - Thomson για το πολυσυστατικό μίγμα SNG με This work - VdW και This work – UMR.....	98
Πίνακας 49 : Κρίσιμη θερμοκρασία, κρίσιμη πίεση, μοριακό βάρος και ακεντρικός παράγοντας για ενώσεις της βάσης δεδομένων της εργασίας.....	109

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

ΣΥΜΒΟΛΑ

P : απόλυτη πίεση

P_c : κρίσιμη πίεση

T : θερμοκρασία

T_c : κρίσιμη θερμοκρασία

V : γραμμομοριακός όγκος

R : παγκόσμια σταθερά των αερίων

c : όρος διόρθωσης του όγκου

d : πυκνότητα

Z : συντελεστής συμπίεστικότητας

m : μάζα

d_m : μαζική πυκνότητα

κ_T : ισόθερμη συμπίεστικότητα

w : ταχύτητα του ήχου

C_p : θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση

C_v : θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο

MW : μοριακό βάρος

H : ενθαλπία

S : εντροπία

U : εσωτερική ενέργεια

μ_{JT} : συντελεστής Joule- Thomson

T_r : ανηγμένη θερμοκρασία

ω : ακεντρικός παράγοντας

a, b : ελκτικός και απωστικός όρος μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης

NDP : αριθμός πειραματικών σημείων

N, M : αριθμός σημείων

Z_{RA} : συντελεστής συμπίεστικότητας του Rackett

$A_{shi}, B_{shi}, C_{shi}$: παράμετροι της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Shi

A, B : παράμετροι της διόρθωσης όγκου του Baled

G : ελεύθερη ενέργεια Gibbs

α : ογκομετρική διαχυτότητα

x : γραμμομοριακό κλάσμα συστατικού

kij: δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης

ΔΕΙΚΤΕΣ - ΕΚΘΕΤΕΣ

id : ιδανική συμπεριφορά

res : υπολειμματικό μέρος

REF : αναφορά

M : ιδιότητα ανάμιξης

calc : υπολογισμένη τιμή

exp : πειραματική τιμή

i, j : συστατικό σε μίγμα

comb : συνδυαστικό μέρος

EoS : ιδιότητα της καταστατικής εξίσωσης

tr : διορθωμένη ως προς τον όγκο ιδιότητα

untr : αδιόρθωτη ως προς τον όγκο ιδιότητα

t : τελική τιμή ιδιότητας

o : αρχική τιμή ιδιότητας

old : παλιές τιμές μιας ιδιότητας

new : νέες τιμές μιας ιδιότητας

opt : βέλτιστες τιμές μιας ιδιότητας

ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

AAD: μέσο απόλυτο σφάλμα

EoS: κυβική καταστατική εξίσωση (Equation of State)

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

PR: η καταστατική εξίσωση Peng- Robinson

VdW : οι κανόνες ανάμιξης Van der Waals

UMR : οι προηγμένοι κανόνες ανάμιξης Universal Mixing Rules

This work : η γενικευμένη μέθοδος διόρθωσης όγκου που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία

ΚΕΦ. 1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Το φυσικό αέριο ή γηγενές αέριο ή γαιαέριο[1] είναι ένα φυσικό, περίπλοκο μίγμα υδρογονανθράκων, που περιέχει μια μικρή ποσότητα από ανόργανες ενώσεις. Αποτελεί ορυκτό καύσιμο υψηλής ενεργειακής απόδοσης, καθώς εξοικονομεί ενέργεια όταν χρησιμοποιείται στη θέση του πετρελαίου ή του άνθρακα. Παρόλο που η πρωταρχική χρήση του φυσικού αερίου είναι ως καύσιμο, αποτελεί, επίσης, πηγή για πετροχημικές πρώτες ύλες, αλλά και για στοιχειώδες θείο, το οποίο είναι σημαντικό χημικό στοιχείο για τη βιομηχανία. Το φυσικό αέριο γίνεται ολοένα και περισσότερο δημοφιλής ενεργειακή πηγή, καθώς θεωρείται ότι θα βοηθήσει να επιτευχθούν δύο βασικοί ενεργειακοί στόχοι για τον 21^ο αιώνα: η παροχή βιώσιμων αποθεμάτων ενέργειας για οικονομική και κοινωνική ανάπτυξη με παράλληλη μείωση των επιπτώσεων της χρήσης άλλων ενεργειακών πηγών στο κλίμα και στο περιβάλλον παγκοσμίως[2].

1.1.1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Η ανακάλυψη του φυσικού αερίου[2] τοποθετείται τα αρχαία χρόνια στη Μέση Ανατολή, όπου παρατηρήθηκε ως μυστηριώδης φωτιά που εμφανίζεται από ρωγμές στο έδαφος όταν αναφλέγεται. Διαρροές φυσικού αερίου έχουν καταγραφεί στο Ιράν ανάμεσα στο 6000 και στο 2000 π.Χ. Οι πρώτοι που αξιοποίησαν το φυσικό αέριο για πρακτικές εφαρμογές ήταν οι Κινέζοι περίπου το 500 π.Χ, όταν χρησιμοποίησαν σωλήνες από μπαμπού για να συλλέξουν φυσικό αέριο από φυσικά αποθέματα και να το χρησιμοποιήσουν σε αέριους εξατμιστήρες, με τους οποίους έβραζαν το θαλασσινό νερό, απομόνωναν το αλάτι ως υπολειμματικό προϊόν και παραλάμβαναν πόσιμο νερό. Στην Ευρώπη, το φυσικό αέριο ανακαλύφθηκε στην Αγγλία το 1769, όμως άργησε να γίνει δημοφιλές γιατί πραγματοποιούνταν ήδη ευρεία εμπορική χρήση ανθρακούχου αερίου (coal gas). Αργότερα, το 1815, το φυσικό αέριο ανακαλύφθηκε και στις Ηνωμένες Πολιτείες κατά τη διάρρηξη ενός πηγαδιού αλατόνερου στο Charleston, West Virginia, ενώ το 1821, κατασκευάστηκε η πρώτη διάτρητη δεξαμενή φυσικού αερίου. Ήταν καλυμμένη με ένα μεγάλο βαρέλι, και το αέριο κατευθυνόταν διαμέσου ξύλινων σωλήνων οι οποίοι αργότερα αντικαταστάθηκαν από σωλήνες μολύβδου. Μια από τις πρώτες απόπειρες για οικονομική αξιοποίηση του φυσικού αερίου πραγματοποιήθηκε στη Fredonia το 1824, και οδήγησε στην ίδρυση της πρώτης εταιρίας φυσικού αερίου στις ΗΠΑ το 1858.

Ο 20^{ος} αιώνας θεωρείται η αρχή της μαζικής βιομηχανίας φυσικού αερίου. Στις αρχές του, τεράστιες ποσότητες φυσικού αερίου βρεθήκαν σε πολιτείες όπως το Texas και η Oklahoma, και περίπου το 1920, εφευρέθηκε ο ατσάλινος σωλήνας που χρησιμοποιείται έως και σήμερα. Η δύναμη αυτού του τύπου σωλήνα, που μπορεί να συγκολληθεί σε μακριά κομμάτια, επιτρέπει στο αέριο να μεταφερθεί υπό υψηλότερες πιέσεις και συνεπώς, σε μεγαλύτερες ποσότητες. Όσο περισσότερο αναπτύχθηκε η τεχνολογία κατασκευής ατσάλινων σωλήνων και σχετικού εξοπλισμού, τόσο αυξήθηκε το μέγεθος και το μήκος των σωλήνων μεταφοράς, το οποίο επέτρεψε να μεταφέρονται εύκολα και με ασφάλεια μεγαλύτεροι όγκοι του αερίου. Η πρώτη σωλήνωση φυσικού αερίου μεγαλύτερη από 200 μίλια κατασκευάστηκε το 1925, από τη Louisiana στο Texas.

Η χρήση του φυσικού αερίου στην αγορά συνεχίστηκε να αναπτύσσεται σταθερά μέχρι το 1960, όπου η έλλειψη μαζούτ υποχρέωσε τα κράτη με ανεπτυγμένη βιομηχανία να

αναζητήσουν εναλλακτικές πηγές ενέργειας. Έκτοτε, το φυσικό αέριο έχει εδραιωθεί ως βασική πηγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα. Σήμερα, το αέριο χρησιμοποιείται οικιακά για θέρμανση και μαγείρεμα και από εταιρίες μαζικά για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος.

1.1.2. ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΗΓΕΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Η πιο ευρέως διαδεδομένη και αποδεκτή θεωρία για την προέλευση[2] του φυσικού αερίου υπαγορεύει ότι οι υδρογονάνθρακες που αποτελούν το φυσικό αέριο προέρχονται από οργανική ύλη (τα απομεινάρια από χερσαία και θαλάσσια φυτά, ζώα και μικροοργανισμούς) που παγιδευτήκε σε μορφή ιζημάτων. Τα ιζήματα αυτά μετατρέπονται με το πέρασμα μεγάλου χρονικού διαστήματος στην παρούσα μορφή τους. Δύο μηχανισμοί, ένας βιογενής και ένας θερμογενής, είναι υπεύθυνοι για τον υποβιβασμό του ορυκτού οργανικού υλικού σε ιζήματα. Το βιογενές αέριο σχηματίζεται σε μικρό βάθος και χαμηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας της δράσης βακτηρίων πάνω στα οργανικά υπολείμματα που συσσωρεύονται σε ιζήματα. Αντίθετα, το θερμογενές αέριο κατασκευάζεται σε μεγαλύτερα βάθη με τον υποβιβασμό οργανικής ύλης, που ονομάζεται ορογόνο, το οποίο συσσωρεύεται σε λεπτόκοκκα ιζήματα, όπως σε πηλό και σχιστόλιθο. Ο υποβιβασμός πραγματοποιείται από τη συνδυασμένη επίδραση θερμοκρασίας και πίεσης. Το θερμογενές αέριο θεωρείται ότι παράγεται με δύο μηχανισμούς: άμεση θερμική πυρόλυση της ιζηματοειδούς οργανικής ύλης και έμμεση θερμική πυρόλυση του πετρελαίου που προκύπτει από την πρώτη διαδικασία. Το παράγωγο του πρώτου μηχανισμού ονομάζεται πρωτεύον θερμογενές αέριο, το οποίο συνυπάρχει με το πετρέλαιο, ενώ το παράγωγο της τελευταίας λέγεται δευτερεύον θερμογενές αέριο, το οποίο συνυπάρχει με αδιάλυτη στερεή ύλη.

Το φυσικό αέριο προέρχεται τόσο από «παραδοσιακούς» όσο και «πρωτότυπους» (δυσκολότεροι να δημιουργηθούν) γεωλογικούς σχηματισμούς. Το «παραδοσιακό» φυσικό αέριο είναι τυπικά παγιδευμένο σε πολλές, σχετικά μικρού μεγέθους, πορώδεις ζώνες σε ποικίλα φυσικά σχηματισμένα πετρώματα όπως σε ανθρακικά άλατα, ψαμμίτες και λίθους. Γενικά, συναντάται σε βαθιές δεξαμενές, οι οποίες σχετίζονται με το μαζούτ. Οι μη παραδοσιακές πηγές φυσικού αερίου έχουν ως κοινό χαρακτηριστικό ότι περιέχουν τεράστιες ποσότητες του αερίου, αλλά εμφανίζουν μεγαλύτερα δυσκολία απελευθέρωσής του συγκριτικά με τις παραδοσιακές πηγές.

Το συσσωρευμένο φυσικό αέριο σε γεωλογικούς σχηματισμούς μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ως δεξαμενή, πεδίο και πισίνα. Η δεξαμενή είναι ένας πορώδης και διαπερατός υπόγειος σχηματισμός που περιέχει ένα σύνολο από υδρογονάνθρακες που εσωκλείονται από αδιαπέραστα πετρώματα ή φράγματα νερού και χαρακτηρίζεται από ένα σύστημα μοναδικής φυσικής πίεσης. Το πεδίο είναι μια περιοχή που αποτελείται από μια ή περισσότερες δεξαμενές που όλες έχουν ίδια δομικά χαρακτηριστικά. Μια πισίνα περιέχει μια ή περισσότερες δεξαμενές με διαφορετική δομή.

1.1.3. ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Το 1997, πραγματοποιήθηκε καταγραφή των αποθεμάτων[1] φυσικού αερίου και της γεωγραφικής κατανομής τους. Το συνολικό φυσικό αέριο του πλανήτη καταγράφηκε στα 141.3 τρις m^3 . Η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικού αερίου βρίσκεται στην Πρώην Σοβιετική Ένωση σε ποσοστό 40.55 % (57.3 τρις m^3) και ακολουθείται από τη Μέση Ανατολή με 32.41% των παγκοσμίων αποθεμάτων (45.8 τρις m^3). Ακολουθούν η Αφρική με 6.58%, η Ασία με 6.44%, η Βόρειος Αμερική με 6.02% και η Νότια και Κεντρική Αμερική με 4.18 %. Τελευταία σε αποθέματα έρχεται η Ευρώπη με 5.4 τρις m^3 φυσικού αερίου, το οποίο συνιστά μόλις το 3.82% των παγκοσμίων αποθεμάτων.

1.1.4. ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Το φυσικό αέριο είναι ένα περίπλοκο μίγμα[2] από υδρογονάνθρακες και μη υδρογονάνθρακες και υπάρχει ως αέριο υπό ατμοσφαιρική πίεση. Μπορεί να περιέχει εκατοντάδες διαφορετικές ενώσεις σε ποικίλες συστάσεις. Ακόμα και δύο πηγάδια που παράγονται από την ίδια δεξαμενή είναι ικανά να παράγουν αέρια διαφορετικής περιεκτικότητας σε ενώσεις όσο μειώνεται η ποσότητα της δεξαμενής.

Το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως (σε ποσοστό μέχρι 99%) από μεθάνιο (CH₄), αλλά περιέχει και σημαντικές ποσότητες από κατώτερους υδρογονάνθρακες όπως αιθάνιο (C₂H₆), προπάνιο (C₃H₈), βουτάνιο (C₄H₁₀), πεντάνιο (C₅H₁₂), καθώς και ίχνη από εξάνιο (C₆H₁₄) και βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Επίσης, πολλά είδη φυσικού αερίου περιέχουν άζωτο (N₂), διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), υδρόθειο (H₂S) και άλλες θειούχες ενώσεις. Ίχνη αργού, υδρογόνου και ήλιου μπορεί, επίσης, να περιέχονται στο αέριο. Οι ανόργανες ενώσεις άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο δεν είναι επιθυμητές, επειδή δεν αναφλέγονται, προκαλούν διαβρώσεις και σχηματίζουν υδρίτες (κρυσταλλικές ενώσεις ύδατος και συστατικών του αερίου).

Μια τυπική σύσταση του φυσικού αερίου[1] και η περιεκτικότητα των συστατικών του παρουσιάζονται στον πίνακα (Πίνακας 1) :

Πίνακας 1: Περιεκτικότητα φυσικού αερίου σε ενώσεις

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

Ανάλογα με την περιεκτικότητα σε μεθάνιο[2], διακρίνονται διαφορετικά είδη φυσικού αερίου: ξηρό, υγρό και συμπυκνωμένο. Το φυσικό αέριο θεωρείται «ξηρό», όταν αποτελείται αποκλειστικά από μεθάνιο χωρίς σχεδόν καθόλου υγρό, ενώ θεωρείται «υγρό» όταν συνυπάρχουν διάφοροι υδρογονάνθρακες και δημιουργείται μια υγρή φάση κατά την παραγωγή του σε επιφανειακές συνθήκες. Τα «συμπυκνωμένα» αέρια έχουν υψηλό περιεχόμενο σε υγρούς υδρογονάνθρακες και δημιουργούν μια υγρή φάση στη δεξαμενή κατά την παραγωγή.

Ένας ακόμα διαχωρισμός του φυσικού αερίου[3], ανάλογα με τη συνύπαρξή του με πετρέλαιο, το κατηγοριοποιεί σε συνδυασμένο, μη συνδυασμένο και συμπυκνωμένο απόθεμα.

Το συνδυασμένο (ή διαλυμένο) φυσικό αέριο υπάρχει ως ελεύθερο αέριο σε μια δεξαμενή πετρελαίου ή ως διαλυμένο αέριο στο πετρέλαιο. Η παραγωγή μαζούτ δεν καθίσταται δυνατή χωρίς παραγωγή συνδυασμένου φυσικού αερίου, το οποίο αποτελείται από υδρογονάνθρακες με χαμηλό σημείο βρασμού που απελευθερώνονται από το διάλυμα του μαζούτ εξαιτίας της μείωσης της πίεσης. Κατά το σχεδιασμό των δεξαμενών, χρησιμοποιούνται πρωτόκολλα για τον περιορισμό της παραγωγής συνδυασμένου αερίου σε μικρά επίπεδα, ώστε να διατηρείται η μέγιστη ενέργεια στη δεξαμενή και να γίνεται βέλτιστη ανάκτηση του μαζούτ. Αφού παραχθούν τα υγρά και βρεθούν στην επιφάνεια, το αέριο δέχεται επεξεργασία για να διαχωριστούν τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους NGLs (Natural Gas Liquids), τα οποία κατεργάζονται σε μονάδα επεξεργασίας ελαφριού πετρελαίου (μονάδα διύλισης) προκειμένου να παραχθεί προπάνιο και βουτάνιο, είτε ξεχωριστά είτε ένα μίγμα των δύο ενώσεων. Εξ ορισμού, στα NGLs κατηγοριοποιούνται το αιθάνιο, προπάνιο, βουτάνια, πεντάνια και υψηλότερου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες. Αν και τα NGLs είναι αέρια στην πίεση του υπεδάφους, συμπυκνώνονται σε υγρά όταν εκτεθούν σε ατμοσφαιρική πίεση. Τα υγρά που παραλαμβάνονται με αυτό τον τρόπο διατηρούνται σε υγρή φάση για αποθήκευση, μεταφορά και κατανάλωση.

Το μη συνδυασμένο φυσικό αέριο (μερικές φορές καλείται ως well gas) παράγεται συχνότερα από γεωλογικούς σχηματισμούς που δεν περιέχουν καθόλου (ή περιέχουν ελάχιστο) μαζούτ, και παράγωγα υδρογονανθράκων με σημείο βρασμού μεγαλύτερο από το μεθάνιο. Βρίσκεται σε αέρια κατάσταση.

Το συμπυκνωμένο απόθεμα (ή συμπύκνωμα) είναι μίγμα από ελαφρούς υγρούς υδρογονάνθρακες με χαμηλό σημείο βρασμού που λαμβάνονται από τη συμπύκνωση των ατμών των υδρογονανθράκων είτε μέσα στο πηγάδι είτε στα ρεύματα φυσικού αερίου που εκπέμπονται από το πηγάδι. Το συμπύκνωμα αποτελείται κυρίως από πεντάνιο και υδρογονάνθρακες μεγαλύτερου μοριακού βάρους, συνήθως μέχρι το οχτάνιο. Ωστόσο, περιέχει ελάχιστο μεθάνιο και αιθάνιο, ενώ προπάνιο και βουτάνιο μπορεί να παρευρίσκονται διαλυμένα στα υγρά. Ανάλογα με την πηγή του συμπυκνώματος, μπορεί να απαρτίζεται από συστατικά όπως το βενζόλιο (C_6H_6), τολουόλιο ($C_6H_5CH_3$), ισομερή του ξυλένιου ($CH_3C_6H_4CH_3$), καθώς και αιθυλο-βενζόλιο ($C_6H_5C_2H_5$).

Το φυσικό αέριο έχει μεγάλη καθαρότητα[1], η καύση του είναι εύκολη και πραγματοποιείται με απόλυτα ελεγχόμενους τρόπους. Για τους λόγους αυτούς αποτελεί ιδανική ενεργειακή πηγή χαμηλής ρύπανσης για την ατμόσφαιρα.

1.1.5. ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Η μεταφορά[2] του φυσικού αερίου αποτελεί σημαντικό κομμάτι της βιομηχανίας, αφού τα αποθέματα αερίου είναι συχνά μακριά από τις κεντρικές αγορές. Ο κλασικός ασφαλής και οικονομικός τρόπος μεταφοράς του φυσικού αερίου είναι διαμέσου σωληνώσεων. Ωστόσο, στον τωρινό 21^ο αιώνα, τα μεγαλύτερα αποθέματα φυσικού αερίου βρίσκονται σε περιοχές στις οποίες δεν υπάρχει εύκολη πρόσβαση ή που δυσκολεύουν την ανάπτυξη τεχνικών μέσων. Τελευταία, έχουν αναπτυχθεί τεχνολογίες που μετατρέπουν το φυσικό αέριο σε υδρογονάνθρακες που μεταφέρονται και ενσωματώνονται εύκολα στην αγορά. Δύο βασικές κατηγορίες από αυτούς τους υδρογονάνθρακες είναι το υγροποιημένο φυσικό αέριο

(Liquified Natural Gas) και το συμπιεσμένο φυσικό αέριο (Compressed Natural Gas), στο οποίο αποφεύγεται το κόστος της υγροποίησης.

1.1.6. ΥΓΡΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Όταν το φυσικό αέριο ψύχεται σε θερμοκρασία περίπου ίση με $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε ατμοσφαιρική πίεση, σχηματίζεται ένα συμπυκνωμένο υγρό που ονομάζεται υγροποιημένο φυσικό αέριο[2]. Εξαιτίας του μειωμένου όγκου του και άλλων φυσικών ιδιοτήτων, το LNG μεταφέρεται εύκολα σε μεγάλες αποστάσεις με τη χρήση πλοίων και χερσαία με τη χρήση φορτηγών. Επίσης, η υγροποίηση του φυσικού αερίου δίνει τη δυνατότητα να αποθηκευτεί το καύσιμο κοντά στα κέντρα ζήτησης σε περιόδους που υπάρχει υψηλή κατανάλωση, καθώς και κοντά σε περιοχές όπου η μορφολογία του εδάφους δεν επιτρέπει την κατασκευή υπόγειων αποθηκευτικών χώρων. Ωστόσο, παρά την τεράστια μείωση του όγκου σε υγρή μορφή συγκριτικά με την αέρια που επιτρέπει τη μεταφορά με πλοία και φορτηγά έναντι σωληνώσεων, το κόστος κατασκευής ενός εργοστασίου LNG είναι υψηλό. Αυτό οφείλεται στην ανάγκη επιλογής απομονωμένων περιοχών για κατασκευή, αυστηρές προδιαγραφές σχεδιασμού, καθώς και ανάγκη για προμήθεια τεράστιας ποσότητας κρυογενικού υλικού.

Όταν ο φυσικό αέριο υγροποιηθεί, θα πρέπει πρώτα να υποστεί καθαρισμό για την απομάκρυνση της υγρασίας, του υδροθείου και του διοξειδίου του άνθρακα. Τα όξινα αέρια H_2S και CO_2 απομακρύνονται με απορρόφηση με χρήση αμινών, ενώ η υγρασία με αφυγραντικές ύλες όπως είναι το silica gel. Τα μέγιστα όρια που επιτυγχάνονται με τον καθαρισμό είναι H_2S 4 ppm κ.ο (κατ' όγκο), CO_2 50 ppm αλλά και μερκαπτάνες με σημείο ζέσεως $-121\text{ }^{\circ}\text{C}$ 100 ppm.

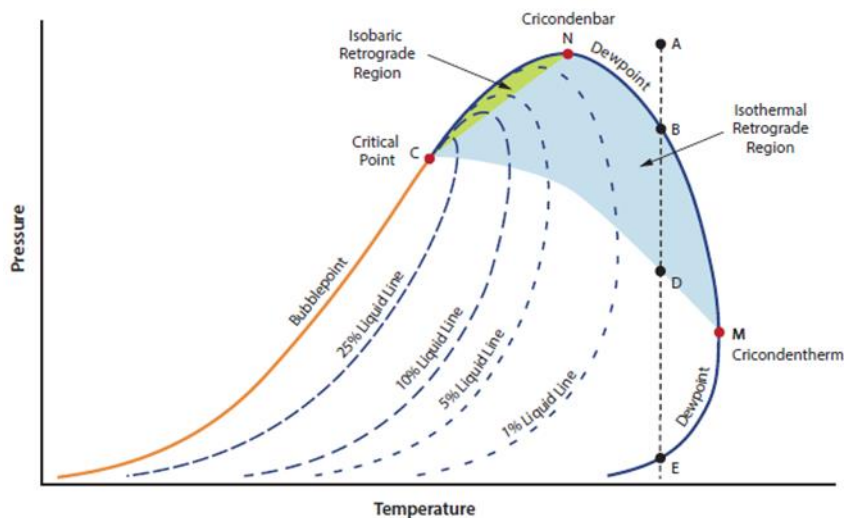
1.1.7. ΣΥΜΠΙΕΣΜΕΝΟ ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Το φυσικό αέριο μπορεί να μεταφέρεται σε κιβώτια σε υψηλές πιέσεις[2], οι οποίες κυμαίνονται από 1.800 psig για «πλούσιο» αέριο (μεγάλες ποσότητες μεθανίου, αιθανίου και άλλων υδρογονανθράκων) έως 3.6 psig για αέριο που περιέχει μόνο μεθάνιο. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι συμφέρει εκεί που οι υποβρύχιες σωληνώσεις δεν είναι εφικτές λόγω τοπολογίας, απόστασης ή άλλων παραγόντων, ενώ μπορεί να υποκαταστήσει το LNG όταν είναι πολύ υψηλό το κόστος υγροποίησης.

1.1.8. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Το φυσικό αέριο συναντάται στη φύση σε υπόγειους σχηματισμούς σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να υπάρχει επίγνωση της ισορροπίας φάσεων[2] (ατμών και υγρής) σε ένα μεγάλο εύρος πίεσης και θερμοκρασίας, ειδικά όσον αφορά τις ογκομετρικές και θερμοφυσικές ιδιότητες που απαιτούνται για την προσομοίωση δεξαμενών, την αξιολόγηση των αποθεμάτων, το σχεδιασμό των εγκαταστάσεων παραγωγής και των συστημάτων συλλογής και μεταφοράς. Συνολικά, η γνώση της φάσης του αερίου για κάθε τιμή πίεσης και θερμοκρασίας συνεισφέρει στη βελτιστοποίηση της διεργασίας και τον οικονομικό σχεδιασμό.

Ένα τυπικό διάγραμμα φάσης φυσικού αερίου είναι ένα διάγραμμα πίεσης(άξονας y) σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (άξονας x) , στο οποίο διαφαίνεται αν το αέριο, σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία, είναι μονοφασικό ή αποτελείται από δύο φάσεις, υγρή και αέρια. Όταν εξετάζεται το διάγραμμα φάσης, εξετάζεται φυσικό αέριο για μια συγκεκριμένη σύσταση.



Διάγραμμα 1: Διάγραμμα φάσεων φυσικού αερίου

Το αριστερό κομμάτι της καμπύλης είναι η γραμμή του σημείου φυσαλίδας (bubble point) που διαχωρίζει τη μονοφασική υγρή περιοχή από τη διφασική περιοχή υγρού-ατμού. Το δεξιό τμήμα της καμπύλης είναι η γραμμή σημείου δρόσου (dew point) και διαχωρίζει τη διφασική περιοχή ατμού-υγρού από τη μονοφασική ατμώδη φάση. Οι δύο γραμμές, σημείου φυσαλίδας και δρόσου, τέμνονται στο κρίσιμο σημείο (C), όπου ο διαχωρισμός υγρού-ατμού παύει να υπάρχει. Η μέγιστη πίεση στην οποία συνυπάρχουν υγρή και αέρια φάση ονομάζεται cricondenbar (P_{cc}) και η αντίστοιχη μέγιστη θερμοκρασία ονομάζεται cricodentherm (T_{cc}).

Η συμπεριφορά φάσης φυσικού αερίου είναι συνάρτηση της περιεκτικότητας του αερίου μίγματος σε υδρογονάνθρακες και επηρεάζεται σημαντικά από τη συγκέντρωση σε ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους, ιδιαίτερα βαρύτερες από το εξάνιο. Η παρουσία βαριών υδρογονανθράκων μετατοπίζει το διάγραμμα φάσης προς υψηλότερες θερμοκρασίες, συνεπώς παρουσιάζει και μεγαλύτερο cricodentherm.

1.1.9. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής αναλύονται οι ιδιότητες[2] του φυσικού αερίου, οι οποίες διακρίνονται σε θερμοφυσικές και θερμοδυναμικές.

1.1.9.1. ΘΕΡΜΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Το φυσικό αέριο είναι άχρωμο, άοσμο, άγευστο, άμορφο και ελαφρύτερο από τον αέρα[2]. Μια από τις βασικές χρήσεις του φυσικού αερίου είναι ως καύσιμο, επομένως αγοράζεται και πωλείται με βάση τη θερμική αξία που μπορεί να παραχθεί κατά την ανάφλεξη του αερίου. Η θερμική αξία του αερίου ποικίλει ανάλογα με τον αριθμό και τους τύπους ενώσεων που περιέχει. Η θερμική αξία μετριέται σε Btu, που είναι η ενέργεια που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία μιας λίβρας νερού κατά 1 F.

Εφόσον το φυσικό αέριο που μετακινείται διαμέσου σωληνώσεων δεν έχει κάποια μυρωδιά, η προσθήκη μιας αρωματικής ουσίας κρίνεται απαραίτητη βάσει κανονισμών για να μπορεί να ανιχνευθεί άμεσα σε περίπτωση ατυχήματος ή διαρροής. Αυτό επιτυγχάνεται με προσθήκη απειροελάχιστης ποσότητας κάποιας οργανικής θειώδους ένωσης στο αέριο πριν φτάσει στον καταναλωτή. Η θειώδης ένωση, ένα χημικό αρωματικό με χαρακτηριστική μυρωδιά χαλασμένων αυγών, προστίθεται στο φυσικό αέριο με αναγκαία συνθήκη να

μπορεί ο χρήστης να καταλάβει τη διαρροή από τη μυρωδιά όταν το αέριο φτάσει επίπεδο συγκέντρωσης 1% του αερίου στον αέρα. Αφού το κατώτερο όριο αναφλεξιμότητας του φυσικού αερίου είναι περίπου 5 %, η συνθήκη αυτή κρίνεται ικανοποιητική.

Στη συνέχεια, αναλύονται ορισμένες από τις σημαντικότερες θερμοφυσικές ιδιότητες του φυσικού αερίου.

1.1.9.1.1. ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ

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

Η γραμμομοριακή πυκνότητα d ενός ρευστού υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$d = \frac{1}{V} = \frac{P}{ZRT} \quad (1)$$

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

Η μαζική πυκνότητα ενός ρευστού d_m ορίζεται από τη σχέση (2):

$$d_m = \frac{m}{V} \quad (2)$$

Όπου m η μάζα και V ο όγκος του ρευστού.

1.1.9.1.2. ΙΣΟΘΕΡΜΗ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑ

Η ισόθερμη συμπιεστότητα ενός αερίου συμβολίζεται ως κ_T και αποτελεί μια εξαιρετικά χρήσιμη ιδιότητα που βοηθάει στην εκτίμηση των συμπιεσμένων ιδιοτήτων της δεξαμενής αερίου. Συνήθως, το φυσικό αέριο είναι το περισσότερο συμπιεστό συστατικό μέσα στη δεξαμενή[2]. Δίνεται από την εξίσωση (3) :

$$\kappa_T = \left(-\frac{1}{V}\right) * \left(\frac{dV}{dP}\right)_T \quad (3)$$

Για ιδανικά αέρια, μπορεί να οριστεί η συμπιεστότητα ως

$$\kappa_T = \frac{1}{P} \quad (4)$$

1.1.9.1.3. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ

Η ταχύτητα του ήχου[4] σε μίγματα 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.

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

$$\frac{\partial^2 w_x}{\partial t^2} = u^2 \frac{\partial^2 w_x}{\partial x^2} \quad (5)$$

Όπου η ταχύτητα του ήχου w για ένα ρευστό δίνεται από την εξίσωση (6):

$$w^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial d_m} \right)_s \quad (6)$$

Όπου P η πίεση και d_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 υποθεθεί ότι το σύστημα περιέχει ένα μόνο καθαρό συστατικό. Αν θεωρηθεί αμελητέος ο περιορισμός της σταθερής εντροπίας, χρησιμοποιώντας τυπικές μεθόδους ισχύει η σχέση (7):

$$w^2 = \frac{-V^2}{MW} \left(\frac{C_p}{C_v} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (7)$$

Όπου V είναι ο όγκος, MW το γραμμομοριακό βάρος του ρευστού, C_p , C_v οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση και όγκο.

Η εξίσωση (8) είναι ισοδύναμη με την (7) γραμμένη σε όρους πυκνότητας αντί για όγκο:

$$w^2 = \frac{1}{MW} \left(\frac{C_p}{C_v} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial d} \right)_T \quad (8)$$

1.1.9.2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Τα αξιώματα της θερμοδυναμικής έχουν ευρεία εφαρμογή στην πρόρρηση των ιδιοτήτων των υδρογονανθράκων και των μιγμάτων τους, όπως το φυσικό αέριο. Οι ιδιότητες που αφορούν περισσότερο τη βιομηχανία φυσικού αερίου είναι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο, καθώς και ο συντελεστής Joule- Thomson.

1.1.9.2.1. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΙΕΣΗ Ή ΟΓΚΟ

Η θερμοχωρητικότητα[2] (ή ειδική θερμότητα) ορίζεται ως η ποσότητα της θερμότητας που απαιτείται για να αυξηθεί η θερμοκρασία μιας μονάδας μάζας μιας ουσίας. Πρόκειται για

εντατική ιδιότητα και μετριέται σε σταθερή πίεση, οπότε ορίζεται ως C_p και σε σταθερό όγκο, οπότε ορίζεται ως C_v .

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 :

$$C_p = (\partial H / \partial T)_P \quad (9)$$

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}).

$$C_p = C_p^{id} + C_p^{res} \quad (10)$$

Τα C_p^{id} για καθαρά συστατικά μπορούν να εκφραστούν ως πολυώνυμο τρίτου βαθμού συναρτήσει της θερμοκρασίας:

$$C_p^{id} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (11)$$

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

Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο C_v ορίζεται ως η παράγωγος της εσωτερικής ενέργειας U ως προς τη θερμοκρασία υπό σταθερό όγκο V :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (12)$$

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}).

$$C_v = C_v^{id} + C_v^{res} \quad (13)$$

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

Οι δύο θερμοχωρητικότητες αποδεικνύεται ότι σχετίζονται θερμοδυναμικά και η συσχέτισή τους περιγράφεται από την εξίσωση (14) :

$$C_p - C_v = T * \left(\frac{dV}{dT} \right)_P * \left(\frac{dP}{dT} \right)_V \quad (14)$$

Για ιδανικά αέρια :

$$C_p^{id} - C_v^{id} = R \quad (15)$$

1.1.9.2.2. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE-THOMSON

Η εκτόνωση ενός αερίου από υψηλή σε χαμηλή πίεση συνήθως συνοδεύεται από αλλαγή στη θερμοκρασία. Η επίδραση αυτή δεν είναι αναστρέψιμη. Είναι, όμως, αδιαβατική, αφού η μεταβολή της πίεσης πραγματοποιείται με τέτοια ταχύτητα που η μεταφορά θερμότητας που λαμβάνει χώρα είναι αμελητέα. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται Joule - Thomson και μια συνέπειά του 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. Σημασία έχει επιπλέον η ακριβής πρόβλεψη του συντελεστή Joule -Thomson[5] για διεργασίες στραγγαλισμού (π.χ. χρήση βαλβίδων Joule -Thomson σε διεργασίες επεξεργασίας του φυσικού αερίου) αλλά και κατά τη διεργασία υγροποίησης του φυσικού αερίου.

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. Επομένως η εκτόνωση πραγματοποιείται χωρίς αλλαγή της ενθαλπίας, δηλαδή είναι ισενθαλπική. Η παρατηρούμενη ποσότητα είναι η αλλαγή της θερμοκρασίας ανά μονάδα μεταβολής της πίεσης, $\Delta T/\Delta p$. 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 και υπολογίζεται από την εξίσωση (16) :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{dT}{dP} \right)_H \quad (16)$$

Μια ακόμα σχέση που περιγράφει το συντελεστή Joule-Thomson είναι η (17) :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{R * T^2}{P * C_p} \right) * \left(\frac{dZ}{dT} \right)_P \quad (17)$$

Ο συντελεστής Joule Thomson ενός ιδανικού αερίου ισούται με το μηδέν, καθώς η ενθαλπία ενός ιδανικού αερίου δε μεταβάλλεται με αλλαγή της θερμοκρασίας, ενώ για τα πραγματικά αέρια, λαμβάνει αρνητικές και θετικές τιμές. Όταν ο συντελεστής Joule-Thomson είναι θετικός ο στραγγαλισμός έχει ως αποτέλεσμα θερμοκρασιακή μείωση (ψύξη). Για αρνητικές τιμές του παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας (θέρμανση).

1.2. ΚΥΒΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

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

$$P = f(V, T) \quad (18)$$

$$V = f(P, T) \quad (19)$$

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.

$$P = P_R + P_A \quad (20)$$

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[6].

Οι Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις (ΚΚΕ) χρησιμοποιούνται ευρέως στη πετρελαϊκή βιομηχανία και στη βιομηχανία φυσικού αερίου για τον σχεδιασμό μονάδων απόσταξης, εκχύλισης και απορρόφησης αερίων. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της απλότητας τους στη χρήση, όμως ο χαρακτήρας δύο (ή περισσότερων) παραμέτρων που τις χαρακτηρίζει δημιουργεί προβλήματα στην πρόρρηση κορεσμένων υγρών πυκνοτήτων. Πρακτικά, μια κλασσική ΚΚΕ δύο παραμέτρων αποδίδει ένα σταθερό κρίσιμο συντελεστή συμπιεστότητας Z_c για όλα τα ρευστά, και συνεπώς, οδηγεί σε σημαντικά σφάλματα στις τιμές πυκνοτήτων υγρής φάσης. Οι πραγματικοί Z_c λαμβάνουν μικρότερες τιμές από αυτές που προβλέπουν οι ΚΚΕ και η απόκλιση στην πυκνότητα παρατηρείται ιδιαίτερα κοντά στο κρίσιμο σημείο. Μερικά από τα προβλήματα αυτά δοκιμάστηκε να επιλυθούν με την προσθήκη επιπλέον παραμέτρου (τριπαραμετρικές εξισώσεις) και με τη λεγόμενη «διόρθωση όγκου». Εκτός από τις πυκνότητες υγρής φάσης, οι ΚΚΕ εμφανίζουν δυσκολία στην εφαρμογή τους σε πολικά συστήματα.

Γενικά, για να χαρακτηριστεί επιτυχημένη στην εφαρμογή της μια ΚΚΕ, πρέπει να ικανοποιεί τις εξής απαιτήσεις. Να περιγράφει ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων, να παρέχει αξιόπιστη πρόρρηση της τάσης ατμών καθαρών ουσιών και να προβλέπει ικανοποιητικά τους γραμμομοριακούς όγκους κορεσμένων υγρών και ατμών[6].

1.2.1. PENG-ROBINSON

Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson[7] (PR EoS) στην αρχική της μορφή περιγράφεται από τις παρακάτω εξισώσεις :

$$P = \frac{R * T}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (21)$$

$$a(T) = \alpha_c * a(T) \quad (22)$$

$$\alpha_c = \frac{0.457535 * a(T) * R^2 * T_c^2}{P_c} \quad (23)$$

$$b = \frac{0.077796 * R * T_c}{P_c} \quad (24)$$

$$a(T) = (1 + m * (1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (25)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226 * \omega - 0.26992 * \omega^2, \omega \leq 0.491 \quad (26)$$

$$m = 0.379642 + 1.48503 * \omega - 0.164423 * \omega^2 + 0.016666 * \omega^3, \omega > 0.491 \quad (27)$$

Όπου P: πίεση , T: θερμοκρασία, V: γραμμομοριακός όγκος, α,b: παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης, T_c,P_c : κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση, R: παγκόσμια σταθερά των αερίων, ω: ακεντρικός παράγοντας και T_r : ανηγμένη θερμοκρασία.

Η έκφραση (26) για το m αναπτύχθηκε από τον Soave το 1972[8]. Ωστόσο, η εφαρμογή της δε θεωρήθηκε εφικτή σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες και κλάσματα πετρελαίου, αφού οι αριθμητικοί συντελεστές του πολυωνύμου ως προς τον ακεντρικό παράγοντα έχουν προκύψει από τις τάσεις ατμών ενός περιορισμένου αριθμού υδρογονανθράκων με τιμή ακεντρικού παράγοντα μέχρι και 0.491. Για τιμές του ω μεγαλύτερες από 0.491, χρησιμοποιείται η εξίσωση (27) που αναπτύχθηκε το 1978 από τους Peng και Robinson[9].

1.2.2. ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΟΓΚΟΥ

Η διόρθωση όγκου προτάθηκε αρχικά από το Martin το 1979. Η μέθοδος αυτή εισαγάγει μια σταθερή διόρθωση κατά μήκος του άξονα του όγκου για να βελτιώσει την πρόρρηση υγρών πυκνοτήτων χωρίς να προκαλέσει μεταβολές στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού. Αυτό συμβολίζεται :

$$f(P, V_{UNTR} + t, T, N) = f(P, V_{TR}, T, N) \quad (28)$$

Όπου N: ο αριθμός των moles, V_{UNTR}: ο αδιόρθωτος όγκος και V_{TR}: ο διορθωμένος.

Οι μέθοδοι διορθώσης που έχουν προταθεί διακρίνονται σε θερμοκρασιακά εξαρτώμενες και ανεξάρτητες. Η ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία διόρθωση, αν και απλούστερη, αποδίδει όλο και πιο ασαφή αποτελέσματα στην πρόρρηση των ιδιοτήτων όσο προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία, ενώ προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια τις πυκνότητες υγρής φάσης, δεν παρουσιάζει την ίδια ακρίβεια στη μονοφασική περιοχή

συμπιεσμένου υγρού[10]. Επίσης, εμφανίζει προβλήματα θερμοδυναμικής συνέπειας, όπως η πρόρρηση αρνητικών θερμοχωρητικοτήτων και τα φαινόμενα διασταύρωσης (crossover) των ισόθερμων κοντά στο κρίσιμο σημείο[11]. Εφόσον στη βιομηχανία, οι ΚΚΕ χρησιμοποιούνται σε προσομοιώσεις με μεγάλο εύρος θερμοκρασίας και πίεσης, τέτοιες ασυνέπειες δυσχεραίνουν την εφαρμογή τους. Το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται από ορισμένους μελετητές με το συνδυασμό της διόρθωσης όγκου με έναν όρο διόρθωσης της πυκνότητας[12]. Ένας ακόμη τρόπος να βελτιωθεί η πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου είναι η προσθήκη μιας νέας απωστικής (covolume) συνάρτησης. Στις κλασσικές ΚΚΕ, όπως η Peng-Robinson και η Soave-Redlich-Kong, τόσο η ενεργειακή παράμετρος όσο και η απωστική προσαρμόζονται στο κρίσιμο σημείο με σκοπό την αποτελεσματική πρόρρηση των ιδιοτήτων στη κρίσιμη περιοχή. Ενώ η ενεργειακή (ελκτική) παράμετρος αλλάζει με τη θερμοκρασία, η απωστική παράμετρος μέχρι πρότινος διατηρείται σταθερή και ίση με την τιμή της σε κρίσιμες συνθήκες. Συνεπώς, άλλη μια προσέγγιση είναι η μετατροπή και της δεύτερης παραμέτρου ώστε να εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Η διόρθωση όγκου για την PR περιγράφεται στη γενικευμένη μορφή από την σχέση (29) :

$$V_{TR} = V_{EoS} - c \quad (29)$$

Όπου V_{TR} : διορθωμένος όγκος, V_{EoS} : όγκος που υπολογίζεται από την και c : όρος της διόρθωσης.

Στις ενότητες της παρούσας διπλωματικής εργασίας που ακολουθούν θα αναλυθούν ορισμένες από τις θεμελιώδεις μεθόδους διόρθωσης όγκου που βασίζονται στην PR, συγκεκριμένα οι μέθοδοι των Peneloux, Shi και Baled.

1.2.3. ΜΕΘΟΔΟΣ PENELOUX

Οι Peneloux[13] et al (1982) πρότειναν τη διόρθωση όγκου που αναφέρθηκε στην εξίσωση (30) για την καταστατική εξίσωση SRK ώστε να επιλυθεί το κοινό μειονέκτημα των κυβικών καταστατικών εξισώσεων που σχετίζεται με την απόκλιση στην πρόρρηση τιμών πυκνότητας υγρής φάσης συγκριτικά με τις πειραματικές. Εφαρμόζοντας τη διόρθωση στην PR, λαμβάνεται το εξής αποτέλεσμα:

$$P = \frac{R * T}{V + c - b} - \frac{a(T)}{(V + c) * (V + c + b) + b * (V + c - b)} \quad (30)$$

Η παράμετρος c δεν επηρεάζει την ισορροπία φάσεων και αποτελεί μέτρο απόκλισης ανάμεσα στις προβλεπόμενες (ή ψευδοτιμές) και τις πειραματικές τιμές V και d για $T_r=0.7$. Δηλαδή :

$$c = V_{calc} - V_{exp} \quad (31)$$

Για τα πρώτα δέκα κανονικά αλκάνια (C_1 έως C_{10}), η διόρθωση c μπορεί να γραφτεί ως

συνάρτηση του συντελεστή συμπιεστότητας του Rackett (Z_{RA}), που εισήγαγαν οι Spencer και Danner (1973). Χρησιμοποιώντας τις κρίσιμες ιδιότητες και τις υγρές πυκνότητες της βάσης δεδομένων του American Petroleum Institute (1973,1974), υπολογίστηκαν οι τιμές του Z_{RA} και του c που αποδίδουν με ακρίβεια τις πυκνότητες κορεσμένης υγρής φάσης για τις 10 ενώσεις σε $T_r=0.7$. Από τη συσχέτιση αυτή προκύπτει η εξίσωση (32) :

$$c = 0.40768 * \left(R * \frac{T_c}{P_c} \right) * (0.29441 - Z_{RA}) \quad (32)$$

Ο σταθερός θερμοκρασιακά ανεξάρτητος όρος διόρθωσης όγκου που ανέπτυξε ο Peneloux αποδίδει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε χαμηλές θερμοκρασίες για υδρογονάνθρακες των οποίων η αλυσίδα περιέχει μέχρι και 10 άτομα άνθρακα. Ωστόσο, σε ενώσεις μεγαλύτερου μοριακού βάρους, καθώς και σε συνθήκες πλησιέστερες στο κρίσιμο σημείο, η απόδοση της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Peneloux μειώνεται.

1.2.4. ΜΕΘΟΔΟΣ SHI

Σε έρευνα που δημοσίευσε ο Shi το 2016[14] και σε συμπληρωματική μελέτη που δημοσιεύτηκε δύο χρόνια αργότερα[15], εισήγαγε μια μέθοδο θερμοκρασιακά εξαρτώμενης διόρθωσης όγκου με τρεις παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτοί αποτελούν γραμμική συνάρτηση του ακεντρικού παράγοντα μιας ένωσης.

Εκτός από την τροποποιημένη εξίσωση, εστίασε στο φαινόμενο «crossover» που παρουσιάζουν πολλές ΚΚΕ και μέθοδοι διόρθωσης όγκου. Το φαινόμενο αυτό, δηλαδή η διασταύρωση δύο ισόθερμων στο διάγραμμά PV, συμβαίνει σε πιέσεις μικρότερες από $2P_c$ για πολλές μη γραμμικές θερμοκρασιακά εξαρτημένες ΚΚΕ. Η φυσική του σημασία είναι ότι ο προρρημένος γραμμομοριακός όγκος θα είναι μικρότερος σε υψηλότερη θερμοκρασία υπό ισοβαρείς συνθήκες, οπότε καταπατώνται θεμελιώδεις αρχές της θερμοδυναμικής. Επιπλέον, αυτό οδηγεί σε ανωμαλίες στην πρόρρηση άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων όπως η θερμική διαχυτότητα, η ταχύτητα του ήχου και η θερμοχωρητικότητα. Για να αντιμετωπίσει το φαινόμενο «crossover», ο Shi διατύπωσε ένα ανισοτικό κριτήριο το οποίο βασίζεται στην παραδοχή ότι η ισοβαρής διαχυτότητα για καθαρές ενώσεις είναι πάντα θετική. Για τους γραμμικούς $c(T)$ με δύο παραμέτρους, αν η παράμετρος που περιέχει τη θερμοκρασία είναι αρνητική, η παράγωγος του $c(T)$ είναι αρνητική και συνεπώς, δεν παρατηρείται κανένα φαινόμενο διασταύρωσης ισόθερμων.

Το μοντέλο του Shi περιγράφεται από μια εξίσωση και έναν περιορισμό :

$$c(T_r) = \frac{Z_c * R * T_c}{P_c} * (A_{shi} * \exp\left(-\frac{(T_r - 1)^2}{2 * B_{shi}^2}\right) + C_{shi}) \quad (33)$$

$$\frac{R*T}{P} * \left(\frac{dZ}{dP}\right)_P + \frac{Z*R}{P} + \frac{Z_c*R*A_{shi}*(T_r-1)}{P_c*B_{shi}^2} * \exp\left(-\frac{(T_r-1)^2}{2*B_{shi}^2}\right) > 0, P=100 \text{ MPa} \quad (34)$$

Οι παράμετροι A_{shi} , B_{shi} και C_{shi} εξαρτώνται από τον ακεντρικό παράγοντα της ένωσης και δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις :

$$A_{shi} = k_1 * \omega + k_2 \quad (35)$$

$$C_{shi} = k_5 * \omega + k_6 \quad (36)$$

$$C_{shi} = k_5 * \omega + k_6 \quad (37)$$

Στις οποίες τα k_1 έως k_6 λαμβάνονται από τον πίνακα (2) :

Πίνακας 2: Σταθερές k_1 έως k_6 της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Shi

K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
-0.0138	0.0257	0.055	0.1173	0.1354	-0.0436

Η πρώτη και δεύτερη παράγωγος της διόρθωσης $C(T_r)$ με το συγκεκριμένο μοντέλο δίνονται από τις εξισώσεις (38), (39) :

$$c'(T_r) = \frac{dc}{dt}(T_r) = -\frac{A_{shi} * R * Z_c}{B_{shi}^2 * P_c} * (T_r - 1) * \exp\left(-\frac{(T_r - 1)^2}{2 * B_{shi}^2}\right) \quad (38)$$

$$c''(T_r) = \frac{d^2c}{dt^2}(T_r) = \frac{A_{shi} * R * Z_c}{B_{shi}^4 * P_c * T_c} * (T_r - 1)^2 * \exp\left(-\frac{(T_r - 1)^2}{2 * B_{shi}^2}\right) - \frac{A_{shi} * R * Z_c}{B_{shi}^2 * P_c * T_c} * \exp\left(-\frac{(T_r - 1)^2}{2 * B_{shi}^2}\right) \quad (39)$$

1.2.5. ΜΕΘΟΔΟΣ BALED

Ο Baled, σε έρευνα που δημοσίευσε το 2012[16], πρότεινε μια νέα μέθοδο θερμοκρασιακά εξαρτώμενης διόρθωσης όγκου που επικεντρώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι 533 K) και υψηλές πιέσεις (70-2760 bar) που προσομοιώνουν τις συνθήκες που επικρατούν σε βαθιές δεξαμενές πετρελαίου και φυσικού αερίου. Η διόρθωση όγκου που χρησιμοποιεί ο Baled είναι γραμμική εξάρτησή της θερμοκρασίας και αποτελείται από δύο παραμέτρους A,B. Σε αντίθεση με άλλες ΚΚΕ, ο Baled δε συσχέτισε τη διόρθωση με δεδομένα πυκνοτήτων κορεσμένης υγρής φάσης, αλλά με δεδομένα πυκνοτήτων μονοφασικής περιοχής καθαρών ενώσεων για μεγάλο εύρος πίεσης και θερμοκρασίας. Με τον τρόπο αυτό κατέληξε στις βέλτιστες παραμέτρους για 17 ενώσεις που απαρτίζονται κυρίως από κανονικά αλκάνια χαμηλού μοριακού βάρους (CH_4) και υψηλού (nC_{40}), κυκλοαλκάνια όπως το κυκλοεξάνιο και δύο αρωματικές ενώσεις (βενζόλιο, τολουόλιο). Στη συνέχεια, βασισμένος στις βέλτιστες αυτές παραμέτρους, κατασκεύασε μια γενικευμένη εξίσωση για τα A,B που να βρίσκει εφαρμογή και σε υδρογονάνθρακες που δεν περιλαμβάνονται στη μελέτη του. Η εξίσωση αυτή συσχετίζει τα A,B με το μοριακό βάρος και τον ακεντρικό παράγοντα κάθε ένωσης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται το αντίστροφο γινόμενο ($1/MW * \omega$). Για καθεμιά από τις δύο παραμέτρους, η εξίσωση περιλαμβάνει 7 σταθερές k_0 έως k_6 .

Η εξίσωση που χρησιμοποιείται για την εύρεση του όρου διόρθωσης της μεθόδου Baled είναι :

$$c = A + B * T_r \quad (40)$$

δηλαδή είναι γραμμική συνάρτηση της ανηγμένης θερμοκρασίας.

Η πρώτη παράγωγος της διόρθωσης δίνεται από την εξίσωση (41) :

$$\frac{dc}{dt} = B/T_c \quad (41)$$

Και η γενίκευση του Baled για τις παραμέτρους A,B δίνεται από τη σχέση (42) :

$$A, B = f(M, \omega) = k_0 + k_1 * \exp\left(-\frac{1}{k_2 * MW * \omega}\right) + k_3 * \exp\left(-\frac{1}{k_4 * MW * \omega}\right) + k_5 * \exp\left(-\frac{1}{k_6 * MW * \omega}\right) \quad (42)$$

Για την PR τα A, B εκφράζονται σε (cm³/mol) και οι σταθερές k₀, k₁, k₂, k₃, k₄, k₅ και k₆ δίνονται στον πίνακα (3) :

Πίνακας 3: Σταθερές k₀ έως k₆ της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Baled

A (cm ³ /mol)						
K ₀	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆
-4.1034	31.723	0.0531	188.68	0.0057	20.196	0.0003
B (cm ³ /mol)						
K ₀	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆
-0.3489	-28.547	0.0687	-817.73	0.0007	-65.067	0.0076

Η μέθοδος που ανέπτυξε ο Baled ονομάζεται HTHP (High Temperature High Pressure) VT PR EoS.

1.2.6. ΜΙΓΜΑΤΑ

Η πρόβλεψη θερμοφυσικών ιδιοτήτων για καθαρές ενώσεις με τη χρήση ΚΚΕ έχει αναπτυχθεί σε σημαντικό βαθμό. Ωστόσο, το φυσικό αέριο αποτελεί ένα πολυσυστατικό μίγμα υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων σε διάφορες περιεκτικότητες. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να επεκταθούν οι ΚΚΕ και στα μίγματα ενώσεων. Αυτό πραγματοποιείται με απλούς τρόπους όπως είναι οι κλασσικοί κανόνες ανάμιξης Van der Waals, αλλά και με πιο προχωρημένους όπως οι UMR, που αποτελεί συνδυασμό Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων με μοντέλα περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G^E. Τα μοντέλα αυτά αποκαλούνται EoS/G^E μοντέλα.

Οι κλασσικοί κανόνες ανάμιξης Van der Waals εφαρμόζονται σε μη πολικά ή ελαφρώς πολικά μίγματα.

Τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας ή περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs είναι πολύ σημαντικά στη μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού. Τα μοντέλα αυτά εφαρμόζονται με επιτυχία σε μίγματα που βρίσκονται σε χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες.

Ωστόσο, δυσχεραίνει η εφαρμογή τους σε υψηλές P,T και σε μίγματα που περιέχουν υπερκρίσιμα ρευστά[17].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον σε πρακτικές εφαρμογές συνιστούν και τα μοντέλα πρόρρησης, δηλαδή εκείνα που δεν απαιτούν τη γνώση πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για την εφαρμογή τους. Από αυτά ιδιαίτερα δημοφιλές είναι το μοντέλο UNIFAC, που στηρίζεται στη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων για την πρόρρηση του συντελεστή ενεργότητας υγρής φάσης.

1.2.6.1. ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ VAN DER WAALS

Οι γενικοί κανόνες ανάμειξης van der Waals[18] δίνονται από τις ακόλουθες απλές εξισώσεις :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (43)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (44)$$

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{0,5} \quad (45)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \quad (46)$$

Ο συγκεκριμένος τρόπος υπολογισμού των παραμέτρων a και b των καταστατικών εξισώσεων βρίσκει εφαρμογή σε μη πολικά μίγματα υδρογονανθράκων παρόμοιου μεγέθους. Για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων και την εφαρμογή σε μίγματα που διαφέρουν σημαντικά ως προς το είδος των αλληλεπιδράσεων και το μέγεθος των μορίων χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις (43) και (44), για τις οποίες σε αυτή την περίπτωση:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0,5} \quad (47)$$

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

1.2.6.2. UNIVERSAL MIXING RULES - UMR

Η βασική ιδέα των μοντέλων συντελεστή ενεργότητας σε συνδυασμό με ΚΚΕ είναι να εξισώσουν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs που υπολογίζεται από μια καταστατική εξίσωση με αυτήν που υπολογίζεται από ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας σε ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και σύστασης. Η παράμετρος του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης, που αποτελεί το νέο κανόνα ανάμειξης για αυτήν την παράμετρο, υπολογίζεται από τη λύση της εξίσωσης (48) :

$$G_{\text{EOS}}^E(x_i, T, P^{\text{REF}}) = G_M^E(x_i, T, P) \quad (48)$$

Όπου G_{EOS}^E είναι η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs που υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση και G_M^E η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας που υπολογίζεται από το μοντέλο του συντελεστή ενεργότητας. Καθώς μεταβάλλονται οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, το G^E που υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση μεταβάλλεται.

Η παραπάνω εξίσωση απαιτεί μια προσέγγιση σχετικά με την πίεση για να λυθεί. Οι επικρατέστερες είναι η προσέγγιση της άπειρης πίεσης αναφοράς των Huron και Vidal, και εκείνη της μηδενικής πίεσης αναφοράς που εφαρμόστηκε από τον Michelsen. Η προσέγγιση της μηδενικής πίεσης αναφοράς εμφανίζει δύο μειονεκτήματα. Το πρώτο είναι ότι σε $P^{\text{REF}}=0$, η παράμετρος για τον ελκτικό όρο της ΚΚΕ δε λαμβάνεται αναλυτικά, αλλά μέσω επαναληπτικής διαδικασίας. Το δεύτερο μειονέκτημα έγκειται στο ότι η μέθοδος δεν εφαρμόζεται σε μίγματα στα οποία η παράμετρος a είναι μικρότερη από μια τιμή a_{lm} που εξαρτάται από την ΚΚΕ.

Στην παρούσα διπλωματική θα εξεταστεί το Universal Mixing Rule (UMR) σε μηδενική πίεση αναφοράς ($P^{\text{REF}}=0$).

Ο κανόνας ανάμειξης UMR[19] προτείνει τη χρήση μόνο του όρου $G_{\text{AC}}^{\text{E,SG}}$ στον υπολογισμό του συνδυαστικού όρου της UNIFAC για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και εκφράζεται από τις εξής εξισώσεις :

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{A} \frac{G_{\text{AC}}^{\text{E,SG}} + G_{\text{AC}}^{\text{E,res}}}{RT} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (49)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (50)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{\frac{1}{b_{ii}^s} + \frac{1}{b_{jj}^s}}{2} \right)^s \quad (51)$$

Όπου

x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα 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

s σταθερά που υποδεικνύει τον κανόνα ανάμειξης και λαμβάνει την τιμή 1 ή 2.

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων

A μία παράμετρος που αναφέρεται στην εκάστοτε καταστατική εξίσωση (-0.53 για την Peng-Robinson)

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

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{\theta_i}{\Phi_i}\right) \quad (52)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (53)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (54)$$

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.

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_k x_i v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (55)$$

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

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_n \frac{\theta_n \Psi_{nk}}{\sum_m \theta_m \Psi_{nm}} \right) \quad (56)$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (57)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (58)$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{A_{nm} + B_{nm}(T - 298,15) + C_{nm}(T - 298,15)^2}{T} \right) \quad (59)$$

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 .

1.2.7. ΠΑΡΑΓΩΓΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

Έχει αναλυθεί η επίδραση μιας θερμοκρασιακά εξαρτώμενης ή ανεξάρτητης διόρθωσης όγκου στην πρόρρηση του όγκου και συνεπώς, της πυκνότητας μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης. Η εξίσωση που περιγράφει τη διόρθωση είναι η (60):

$$V_{tr} = V_{EoS} + c \quad (60)$$

Συνεπώς, η μοριακή πυκνότητα υπολογίζεται συναρτήσει του διορθωμένου όγκου από την εξίσωση (58) :

$$\rho_{tr} = 1/V_{tr} \quad (61)$$

Όμως, για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού ενός μίγματος φυσικού αερίου, δεν επαρκεί μόνο η πρόρρηση του όγκου, αλλά είναι αναγκαίο να εισαχθεί η διόρθωση και στις υπόλοιπες θερμοφυσικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες. Αυτό αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης του Jaubert[20].

Οι επόμενες ιδιότητες που μεταβάλλονται είναι οι θερμοχωρητικότητες C_p (υπό σταθερή πίεση) και C_v (υπό σταθερό όγκο). Η μεταβολή τους επεξηγείται ικανοποιητικά στην έρευνα του Jaubert, στην οποία αποδεικνύεται η εξής σχέση:

$$\Delta C_p = T * P * c''(T) \quad (62)$$

Παρατηρείται ότι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση εξαρτάται από τη δεύτερη παράγωγο του όρου της διόρθωσης ως προς τη θερμοκρασία. Συνεπώς, σε περίπτωση θερμοκρασιακά ανεξάρτητης διόρθωσης ή σε θερμοκρασιακά εξαρτώμενη μέθοδο διόρθωσης όγκου στην οποία το c έχει μηδενική δεύτερη παράγωγο, το C_p δε μεταβάλλεται. Στην παρούσα διπλωματική, από τις ΚΚΕ που αναλύονται, οι PR, Peneloux και Baled υπολογίζουν το ίδιο C_p , αλλά η μέθοδος Shi διαφορετικό, καθώς η δεύτερη παράγωγος του όρου διόρθωσής της είναι μη μηδενική.

Όσον αφορά τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$C_v = C_p - \frac{(\alpha * V)^2}{\kappa_T * V} \quad (63)$$

Όπου
$$\kappa_T = - \left(\frac{1}{V} \right) * \left(\frac{dV}{dP} \right)_T \quad (64)$$

η ισόθερμη συμπιεστότητα

Και
$$\alpha = \left(\frac{1}{V} \right) * \left(\frac{dV}{dT} \right)_p \quad (65)$$

η ογκομετρική διαχυτότητα.

Οι παραπάνω ιδιότητες επηρεάζονται από την εφαρμογή μιας θερμοκρασιακά εξαρτώμενης διόρθωσης όγκου ως εξής :

$$\Delta\kappa_T = 0 \quad (66)$$

$$\Delta(\alpha * V) = -c'(T) \quad (67)$$

Προκύπτει η ακόλουθη σχέση για το C_v :

$$\Delta C_v = T * P * c''(T) + \frac{T * c'(T)}{\kappa_T * V} * (2 * (\alpha * V)_o - c'(T)) \quad (68)$$

Η ταχύτητα του ήχου (speed of sound) υπολογίζεται από την εξίσωση (69) :

$$w = v_{tr} * \sqrt{\left(\frac{\gamma}{MW * (\kappa_T * V)}\right)} \quad (69)$$

Όπου
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (70)$$

Στην περίπτωση θερμοκρασιακά ανεξάρτητης διόρθωσης, το γ και το γινόμενο ($\kappa_T * V$) δε μεταβάλλονται, αλλά η διορθωμένη μέθοδος και η αρχική δίνουν διαφορετική τιμή για την ταχύτητα του ήχου.

Τέλος, ο συντελεστής Joule-Thomson (μ_{JT}) υπολογίζεται από την εξίσωση (68):

$$\mu_{JT} = \frac{V_{tr}}{C_p} * (\alpha * T - 1) \quad (71)$$

Στην περίπτωση θερμοκρασιακά ανεξάρτητης διόρθωσης όγκου, τα α και C_p διατηρούν την αρχική τιμή τους, αλλά μεταβάλλεται ο γραμμομοριακός όγκος.

1.2.8. ΠΑΡΑΓΩΓΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΙΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Για τις ιδιότητες που αναλύθηκαν το προηγούμενο κεφάλαιο για τα καθαρά συστατικά, οι ίδιες εξισώσεις ισχύουν και για τα μίγματα, είτε χρησιμοποιούνται κλασικοί κανόνες ανάμιξης van der Waals, είτε χρησιμοποιούνται οι προηγμένοι κανόνες ανάμιξης Universal Mixing Rules.

Στην παρούσα διπλωματική, έχει επιλεγθεί ο γραμμικός κανόνας ανάμιξης (linear mixing rule), σύμφωνα με τον οποίο ο όρος διόρθωσης όγκου $c(T,z)$ του μίγματος προκύπτει από το άθροισμα των όρων διόρθωσης $c_i(T)$ των επιμέρους συστατικών που αποτελούν το μίγμα επί τη μοριακή σύσταση του καθενός.

$$c(T, z) = \sum_i z_i c_i(T) \quad (72)$$

Σύμφωνα με τους Jaubert και Privat[21] (2016), οι ιδιότητες που υπολογίζονται από μια εξίσωση τροποποιημένη ως προς τον όγκο, προκύπτουν ως εξής.

Η ενέργεια Gibbs του μίγματος:

$$G_t^M(T, P, z) = G_0^M(T, P, z) - c^M(T, z) * P \quad (73)$$

Η ενθαλπία του μίγματος:

$$H_t^M(T, P, z) = H_0^M(T, P, z) + [c^M(T, z)]' * P * T - c^M(T, z) * P \quad (74)$$

Η εντροπία του μίγματος :

$$S_t^M(T, P, z) = S_0(T, P, z) + P * c'(T, z) \quad (75)$$

Όπου

$$c^M(T, z) = c(T, z) - \sum z_i * c_i \quad (76)$$

Επομένως, όταν χρησιμοποιείται ένας γραμμικός κανόνας ανάμιξης, από τις σχέσεις (72) και (76) λαμβάνεται:

$$c^M(T, z) = 0 \quad (77)$$

Και $(c^M)' = \frac{dc^M}{dT} = 0 \quad (78)$

$$(c^M)'' = \frac{d^2c^M}{dT^2} = 0 \quad (79)$$

Όπου

$$c^M(T, z) = c(T, z) - \sum_i z_i c_i(T) \quad (80)$$

η παράμετρος αλλαγής της διόρθωσης όγκου στην ανάμιξη, σύμφωνα με τη μελέτη των Jaubert και Privat (2016) και $(c^M)'$, $(c^M)''$ η πρώτη και δεύτερη παράγωγός της.

Ουσιαστικά, ο όρος διόρθωσης της ανάμιξης, η πρώτη και δεύτερη παράγωγός του ως προς τη θερμοκρασία είναι μηδενικές, συνεπώς οι παραγόμενες ιδιότητες που περιέχουν τους όρους αυτούς δε μεταβάλλονται. Προκύπτει ότι η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο σε ένα μίγμα στο οποίο εφαρμόζεται γραμμικός κανόνας ανάμιξης δε μεταβάλλονται. Αυτό ισχύει ανεξάρτητα από το αν η διόρθωση όγκου που εφαρμόζεται είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενη ή ανεξάρτητη.

Δηλαδή, ισχύει :

$$C_{P,t}^M(T, P, z) = C_{P,o}^M(T, P, z) \quad (81)$$

Το C_v που εξαρτάται από το C_p και τη παγκόσμια σταθερά των αερίων επίσης παραμένει αμετάβλητο. Σε αντίθεση με τις θερμοχωρητικότητες, η ταχύτητα του ήχου και ο συντελεστής Joule-Thomson μεταβάλλονται όταν εφαρμόζεται ένας γραμμικός κανόνας ανάμιξης. Αυτό συμβαίνει καθώς ισχύουν ακριβώς οι ίδιες εξισώσεις με τις καθαρές ουσίες, στις οποίες περιέχεται ο διορθωμένος όγκος. Εφόσον ο όρος διόρθωσης της ανάμιξης και οι παράγωγοι του είναι μηδενικά για ένα μίγμα, αλλά ο γραμμομοριακός όγκος αλλάζει, οι δυο αυτές ιδιότητες μεταβάλλονται εξαιτίας της ύπαρξης του διορθωμένου όγκου στις εξισώσεις που τις περιγράφουν.

$$w = V_{tr} * \sqrt{\left(\frac{\gamma}{MW * (\kappa_T * V)}\right)} \quad (82)$$

$$\mu_{JT} = \frac{V_{tr}}{C_p} * (\alpha * T - 1) \quad (83)$$

Ο Jaubert ουσιαστικά συμπεραίνει ότι η χρήση ενός γραμμικού κανόνα ανάμιξης για τον όρο διόρθωσης της ανάμιξης $c(T,z)$ οδηγεί στα ίδια ισόθερμα Pxy και ισοβαρή Txy διαγράμματα φάσης με την αδιόρθωτη και διορθωμένη μορφή μιας ΚΚΕ. Οι ιδιότητες της ανάμιξης (G^M , S^M , H^M , C_p^M , C_v^M) παραμένουν ίδιες, ανεξάρτητα αν χρησιμοποιείται μια ΚΚΕ στην αρχική της μορφή ή εφαρμόζεται διόρθωση όγκου (με θερμοκρασιακή ή μη εξάρτηση).

ΚΕΦ. 2. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

2.1. ΚΡΙΤΗΡΙΟ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Κεντρικός σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη μιας ΚΚΕ διορθωμένης ως προς τον όγκο που να προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια τον γραμμομοριακό όγκο και άλλες θερμοφυσικές ιδιότητες σε μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο σε μεγάλο εύρος πίεσης και θερμοκρασίας. Το πρώτο βήμα είναι η κατασκευή της μεθόδου με κριτήριο σύγκρισης τα αποτελέσματα της πρόρρησης στις καθαρές ενώσεις σε δύο περιοχές : στη μονοφασική και πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού για κάθε ένωση.

Προκειμένου να αποφασιστεί ποια διόρθωση όγκου θα χρησιμοποιηθεί ως βάση για την ανάπτυξη του μοντέλου, πραγματοποιείται, αρχικά, σύγκριση μεταξύ της ΚΚΕ Peng-Robinson χωρίς διόρθωση και διαφόρων μεθόδων διόρθωσης του όγκου, όπως των Peneloux, Shi και Baled.

2.2. ΑΡΧΙΚΗ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Για την αρχική αξιολόγηση των μεθόδων διόρθωσης του όγκου σχηματίστηκε μια βάση πειραματικών δεδομένων γραμμομοριακού όγκου για 18 ενώσεις. Πρόκειται για υδρογονάνθρακες και περιλαμβάνονται κανονικά αλκάνια, αλκάνια με διακλαδισμένη αλυσίδα, κυκλοαλκάνια και αρωματικές ενώσεις. Συγκεκριμένα, μελετώνται οι ακόλουθες ενώσεις:

- Κανονικά αλκάνια : CH₄, C₂H₆, nC₃, nC₄, nC₅, nC₆, nC₇, nC₈, nC₉, nC₁₀, nC₁₂
- Κυκλοαλκάνια: cy-C₆
- Αρωματικές ενώσεις : Βενζόλιο (Benzene), Τολουόλιο (Toluene)
- Διακλαδισμένα αλκάνια: 2-M-C₄, iC₄, 2-M-C₅ και 2,2-DM-C₃

Οι ενώσεις περιέχουν μέχρι και 12 άτομα άνθρακα στην ανθρακική τους αλυσίδα. Οι ιδιότητες των ενώσεων όπως η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) και πίεση (P_c), το τριπλό σημείο (T_{tr}), ο ακεντρικός παράγοντας (ω) και οι σταθερές για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων κορεσμένης υγρής φάσης λαμβάνονται από τη βάση δεδομένων του Design Institute for Physical Properties[22] (DIPPR).

Οι πειραματικές τιμές γραμμομοριακού όγκου μονοφασικής περιοχής που συγκρίνονται με τους όγκους που υπολογίζονται από την ΚΚΕ PR και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου για να προκύψει η απόκλιση έχουν ληφθεί από τη βάση δεδομένων του National Institute of Standards and Technology[23] (NIST).

2.3. ΣΦΑΛΜΑ

Η απόκλιση στην πρόρρηση των ιδιοτήτων υπολογίζεται ως

$$\text{error}\% = \frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{calc}}}{X_{\text{exp}}} * 100\% \quad (84)$$

Όπου X_{exp}, X_{calc} η πειραματική και υπολογισμένη τιμή αντίστοιχα. Αφού στη συγκεκριμένη περίπτωση εξετάζονται οι γραμμομοριακοί όγκοι, θα χρησιμοποιούνται οι όροι V_{exp} και V_{calc}. Στη μονοφασική περιοχή εξετάζεται η απόκλιση των ιδιοτήτων πάνω στις ισόθερμες καμπύλες των T=200-600 K για εύρος πίεσης από 10 έως 800 bar. Στην καμπύλη κορεσμού του υγρού εξετάζονται 30 σημεία με τη θερμοκρασία να κυμαίνεται από το τριπλό μέχρι το κρίσιμο σημείο για κάθε ένωση.

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

$$\% \text{AAD} = \frac{1}{\text{NDP}} \sum_{i=1}^{\text{NDP}} \left| \frac{X_{\text{exp},i} - X_{\text{calc},i}}{X_{\text{exp},i}} \right| * 100 \% \quad (85)$$

2.4. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ

2.4.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στη μονοφασική περιοχή, τα αποτελέσματα του σφάλματος στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου για τις 18 ενώσεις του NIST αποτυπώνονται στον πίνακα (4) :

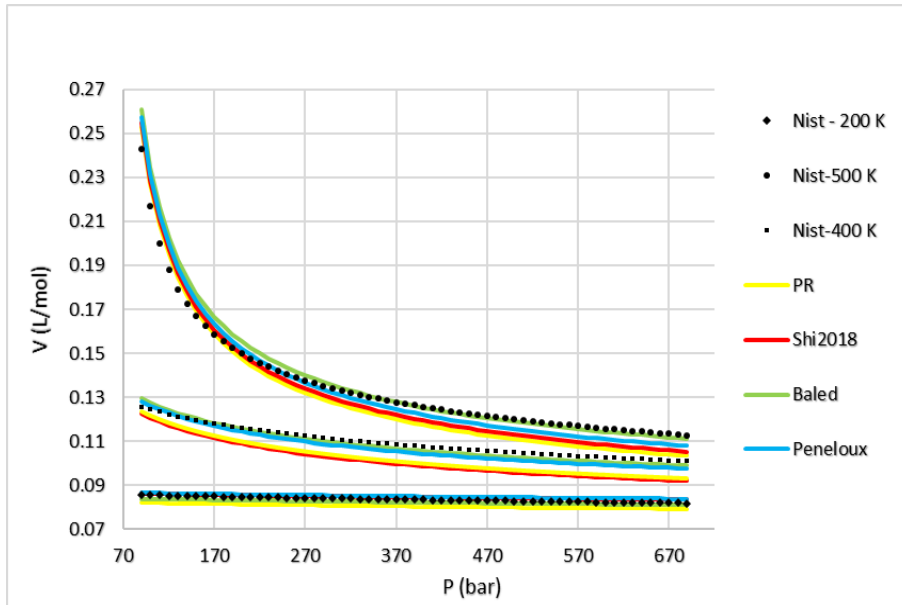
Πίνακας 4: Σφάλμα στην πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στη μονοφασική περιοχή με την ΚΚΕ PR και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου Peneloux, Shi και Baled για 18 ενώσεις. (Βιβλ. πηγή : NIST)

Compound	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *			
				PR	Shi	Baled	Peneloux
CH ₄	200-600	10-800	400	4.8	1.3	0.9	0.6
C ₂ H ₆	200-600	10-800	400	5.1	1.9	1.2	1.1
nC ₃	200-500	10-800	320	6.2	3.1	1.4	1.9
nC ₄	200-500	10-690	276	5.3	3.6	1.9	2.2
nC ₅	200-600	10-800	400	3.9	4.1	2.2	2.7
nC ₆	200-600	10-800	360	3.2	4.4	2.0	2.8
nC ₇	300-600	10-800	320	2.5	4.6	1.9	2.8
nC ₈	300-600	10-800	320	2.4	4.5	1.4	2.8
nC ₉	300-500	10-800	240	2.8	3.5	1.9	2.6
nC ₁₀	300-600	10-800	313	4.0	5.0	2.1	3.8
nC ₁₂	300-600	10-800	283	6.6	5.1	3.1	5.4
Benzene	300-600	10-800	270	4.5	3.6	1.8	1.7
Toluene	200-600	10-800	372	2.5	3.7	1.6	2.7
cy-C ₆	300-600	10-800	279	5.3	4.6	3.5	2.3
iC ₄	200-500	10-350	140	5.1	2.7	2.4	1.8
2-M-C ₄	200-600	10-800	400	5.5	4.4	3.1	2.9
2-M-C ₅	200-500	10-800	320	3.4	4.3	2.8	2.7
2,2-DM-C ₃	300-500	10-800	195	8.0	7.1	4.3	4.3
TOTAL	-	-	5608	4.4	3.9	2.1	2.6

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

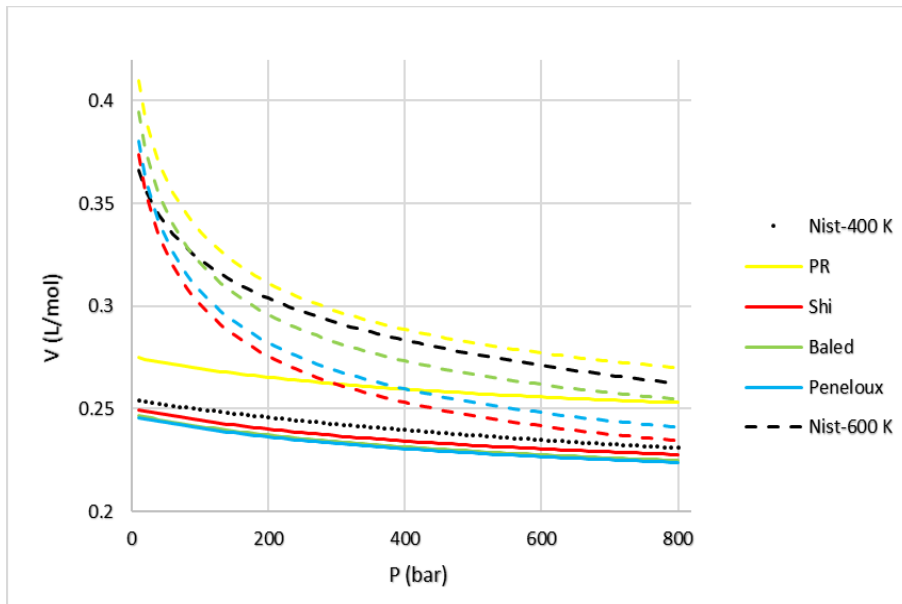
Από τη μελέτη του πίνακα (4), διαπιστώνεται ότι η κλασική Peng-Robinson οδηγεί στη μεγαλύτερη απόκλιση στη μονοφασική περιοχή, που φτάνει το 4.4% κατά μέσο όρο. Το σφάλμα που λαμβάνεται από τη μέθοδο Shi είναι μικρότερο από αυτό της PR, αλλά τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα επιτυγχάνονται με τη μέθοδο του Baled για όλες τις ενώσεις που μελετώνται. Η μέθοδος Peneloux υπολογίζει τους όγκους με παρόμοια ακρίβεια με εκείνη του Baled, αλλά διαφαίνεται μια τάση να μεγαλώνει το σφάλμα όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος της ένωσης, αφού στο δωδεκάνιο η απόκλιση του από τους πειραματικούς όγκους είναι 5.4%, δηλαδή αρκετά μεγαλύτερη από το σφάλμα που δίνει ο Baled (+2.3%).

Ακολουθούν τα διαγράμματα V-P για το βουτάνιο και το δωδεκάνιο τα οποία απεικονίζουν τους όγκους που υπολογίζονται από τις τέσσερις μεθόδους συγκριτικά με τα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 2: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων μονοφασικής περιοχής για το nC_4 με χρήση της ΚΚΕ PR και διαφορετικών μεθόδων διόρθωσης ως προς τον όγκο (Βιβλ. Πηγή: NIST)

Από το διάγραμμα (2) για το βουτάνιο, γίνεται αντιληπτό ότι οι μέθοδοι διόρθωσης όγκου των Baled και Peneloux έχουν τη μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα για τις τρεις ισόθερμες που απεικονίζονται. Ο Shi και η αδιόρθωτη PR υποεκτιμούν τους όγκους στις υψηλότερες ισόθερμες.



Διάγραμμα 3: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων μονοφασικής περιοχής για το nC_{12} με την ΚΚΕ PR και διάφορες μεθόδους διόρθωσης όγκου (Βιβλ. Πηγή: NIST)

Για το δωδεκάνιο (διάγραμμα 3), στην ισόθερμη των 400 K, όλες οι μέθοδοι διόρθωσης παρουσιάζουν μικρή υποεκτίμηση του όγκου, εκτός από την αδιόρθωτη Peng – Robinson, που υπερεκτιμά σημαντικά τον όγκο σε ολόκληρο το εύρος των πιέσεων. Η μικρότερη απόκλιση λαμβάνεται με τη μέθοδο Shi. Στην ισόθερμη καμπύλη των 600 K, οι μέθοδοι Shi

και Peneloux υποεκτιμούν τον όγκο σε μεγαλύτερο βαθμό από εκείνη του Baled, ιδιαίτερα σε υψηλότερες πιέσεις κατά μήκος της ισόθερμης. Η PR παρουσιάζει μικρή υπερεκτίμηση και εμφανίζει τη μικρότερη απόκλιση, ειδικά σε πιέσεις μεγαλύτερες των 200 bar.

2.4.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στην καμπύλη κορεσμού του υγρού, η απόκλιση στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου με την ΚΚΕ PR και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου Shi, Baled και Peneloux παρουσιάζεται στον πίνακα (5).

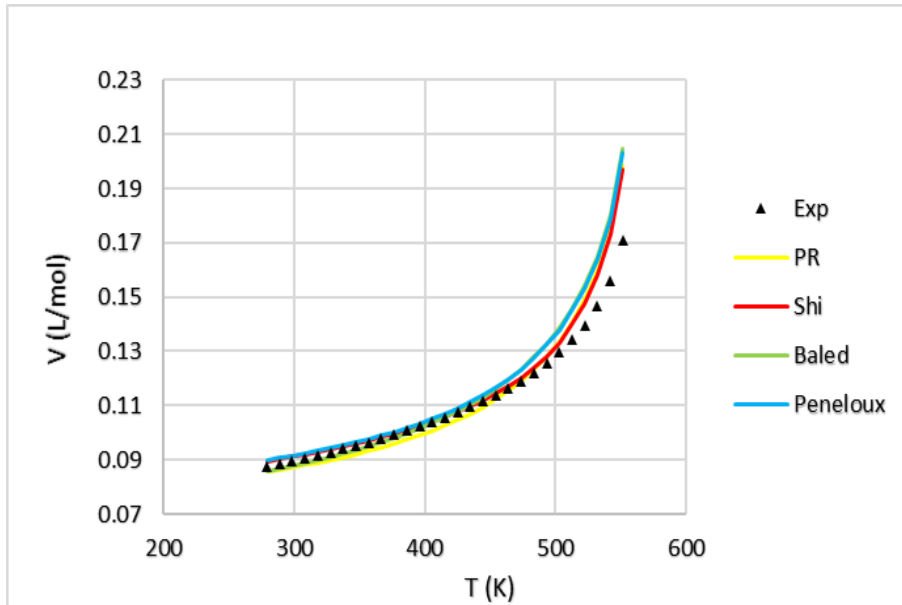
Πίνακας 5: Σφάλμα στην πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων κορεσμένου υγρού για 18 ενώσεις με PR, Shi, Baled και Peneloux (Βιβλ. πηγή : NIST)

Compound	Εύρος T (K)	NDP	AAD% *			
			PR	Shi	Baled	Peneloux
CH ₄	90.78 - 190.37	30	9.2	2.1	3.7	3.4
C ₂ H ₆	90.44 - 305.01	30	6.7	2.4	3.2	3.5
nC ₃	85.47-365.43	30	5.3	2.7	3.1	3.7
nC ₄	113.54-408.14	30	4.4	2.2	3.5	3.0
nC ₅	143.42-469.70	30	3.6	2.8	4.4	3.7
nC ₆	177.83-507.6	30	3.3	2.8	4.3	3.6
nC ₇	182.57-540.20	30	4.3	2.8	4.3	3.6
nC ₈	216.38-568.7	30	6.1	2.9	4.7	3.7
nC ₉	219.66-594..60	30	6.3	2.5	3.9	2.9
nC ₁₀	243.51-647.70	30	8.6	3.1	4.8	3.7
nC ₁₂	263.57-658	30	11.4	3.6	5.3	4.3
Benzene	278.68-562.16	30	3.7	2.3	4.0	4.0
Toluene	178.18-591.79	30	3.5	4.2	4.3	5.5
cy-C ₆	279.69-553.54	30	5.0	2.6	5.0	3.3
iC ₄	113.54-408.14	30	4.7	2.1	3.2	2.8
2-M-C ₄	113.25-460.43	30	4.4	3.0	4.8	3.6
2-M-C ₅	119.55-497.50	30	3.5	3.1	4.4	3.9
2,2-DM-C ₃	256.58-433.78	30	5.7	3.4	5.0	4.0
TOTAL		540	5.5	2.8	4.2	3.7

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100*$$

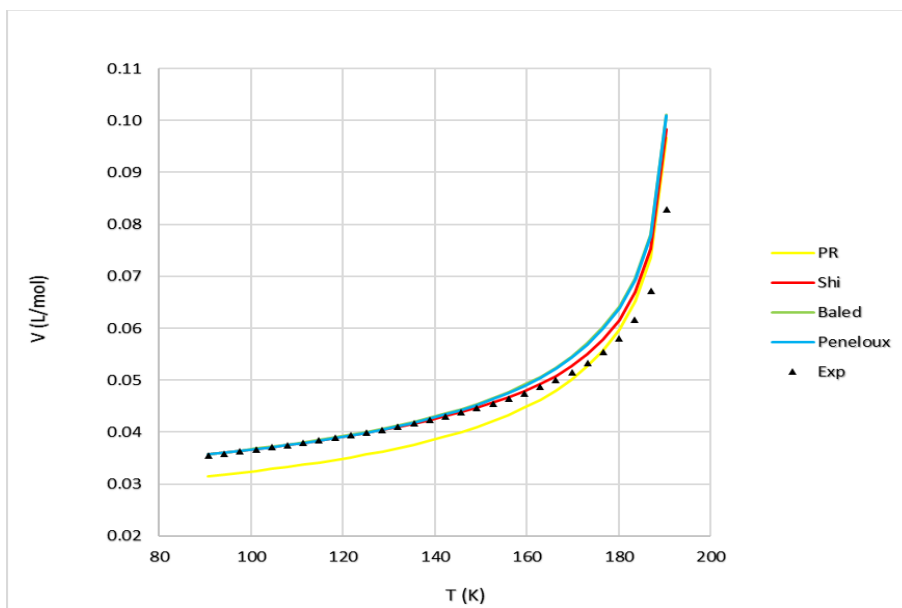
Από τη μελέτη του πίνακα (5) , διαφαίνεται ότι τη μικρότερη απόκλιση στην πρόρρηση των κορεσμένων υγρών όγκων δίνει η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Shi. Το μέσο σφάλμα της είναι μικρότερο του 3% και βελτιώνει σημαντικά τις υπόλοιπες μεθόδους. Οι μέθοδοι Peneloux και Baled οδηγούν σε σφάλμα της τάξεως του 4%, ενώ η αδιόρθωτη Peng-Robinson παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόκλιση σε όλες τις ενώσεις που εξετάζονται (5.5%).

Ακολουθούν τυπικά διαγράμματα V-T για το βενζόλιο και το μεθάνιο :



Διάγραμμα 4: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου στην κορεσμένη υγρή περιοχή για το βενζόλιο με PR, Shi, Baled και Peneloux (Βιβλ. πηγή : NIST)

Στην περίπτωση του βενζολίου (διάγραμμα 4), όλες οι μέθοδοι παρουσιάζουν μικρή απόκλιση από τους πειραματικούς όγκους μέχρι περίπου τα 450 K. Έπειτα, υπερεκτιμούν την τιμή του όγκου με το μικρότερο σφάλμα να λαμβάνεται με χρήση της διόρθωσης του Shi. Οι μέθοδοι Baled και Peneloux αποδίδουν κατά μέσο όρο το ίδιο σφάλμα.



Διάγραμμα 5: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου στην κορεσμένη υγρή περιοχή για το CH₄ με PR, Shi, Baled και Peneloux

Για το μεθάνιο (διάγραμμα 5), παρατηρείται ότι η PR εμφανίζει σημαντικό σφάλμα, αφού κοντά στο τριπλό σημείο υποεκτιμά τους γραμμομοριακούς όγκους και σε υψηλές θερμοκρασίες, τους υπερεκτιμά. Οι υπόλοιπες μέθοδοι παρουσιάζουν μικρή απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα σε χαμηλές θερμοκρασίες και με την αύξηση της T, εμφανίζεται μια μικρή υπερεκτίμηση των γραμμομοριακών όγκων που στην περίπτωση του Shi διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα σφάλματος.

2.5. ΕΠΙΛΟΓΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΟΓΚΟΥ ΓΙΑ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ

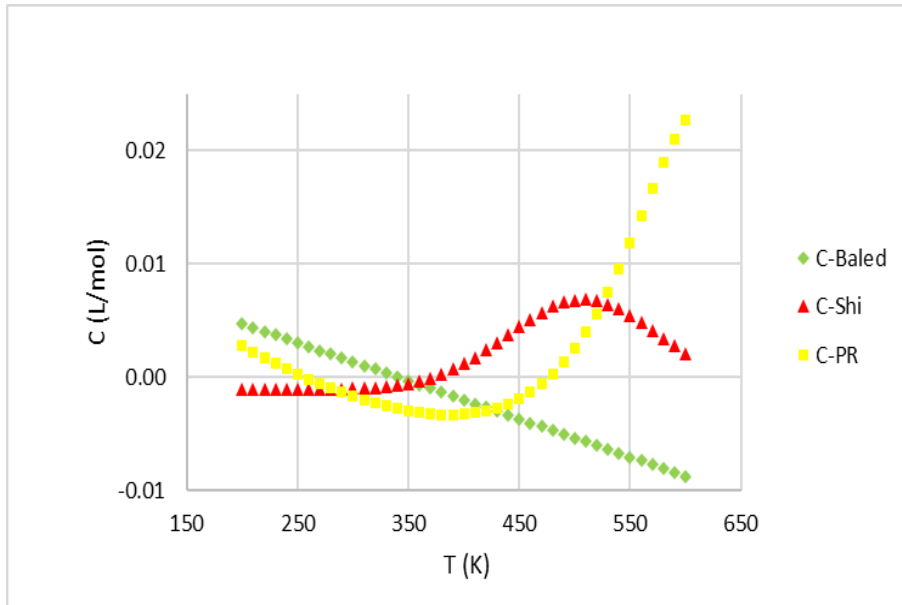
Συνολικά, εφόσον ληφθούν υπόψιν και οι δύο περιοχές δεδομένων, η μέθοδος του Baled οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα στη μονοφασική περιοχή και εκείνη του Shi στην καμπύλη κορεσμού του υγρού. Η μέθοδος του Peneloux δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα και στις δύο περιοχές, χωρίς όμως να υπερτερεί σε κάποια από τις δύο περιοχές σε σχέση με τις άλλες δύο μεθόδους. Επιπλέον, η τάση της να αποδίδει όλο και μεγαλύτερη απόκλιση όσο αυξάνεται το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας την καθιστά ακατάλληλη για χρήση ως καλούπι για την ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου για το φυσικό αέριο. Αφού το φυσικό αέριο (και τα μίγματα που το προσομοιώνουν) μπορεί να περιέχει μικρές ποσότητες από βαρείς υδρογονάνθρακες, πρέπει η μέθοδος που θα αναπτυχθεί να δίνει εξίσου μικρό σφάλμα και για ενώσεις με πολύ υψηλό μοριακό βάρος.

Αφού εξαιρείται η μέθοδος του Peneloux, η επιλογή για την μέθοδο διόρθωσης του όγκου που θα χρησιμοποιηθεί ως βάση για την ανάπτυξη μιας νέας μεθόδου περιορίζεται στις μεθόδους Baled και Shi. Ο όρος διόρθωσης του Baled είναι γραμμικός και περιέχει δύο παραμέτρους. Αντίθετα, ο όρος διόρθωσης του Shi είναι περίπλοκη σχέση που αποτελείται από τρεις παραμέτρους. Για να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος, θα εξεταστεί η συμπεριφορά του όρου διόρθωσης της καθεμιάς μεθόδου σε σχέση με τον όρο διόρθωσης (δηλαδή τη διαφορά πειραματικού και υπολογισμένου γραμμομοριακού όγκου) της αδιόρθωτης PR για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασίας πάνω σε ισοβαρείς καμπύλες που κυμαίνονται ανάμεσα στα 100 και στα 700 bar.

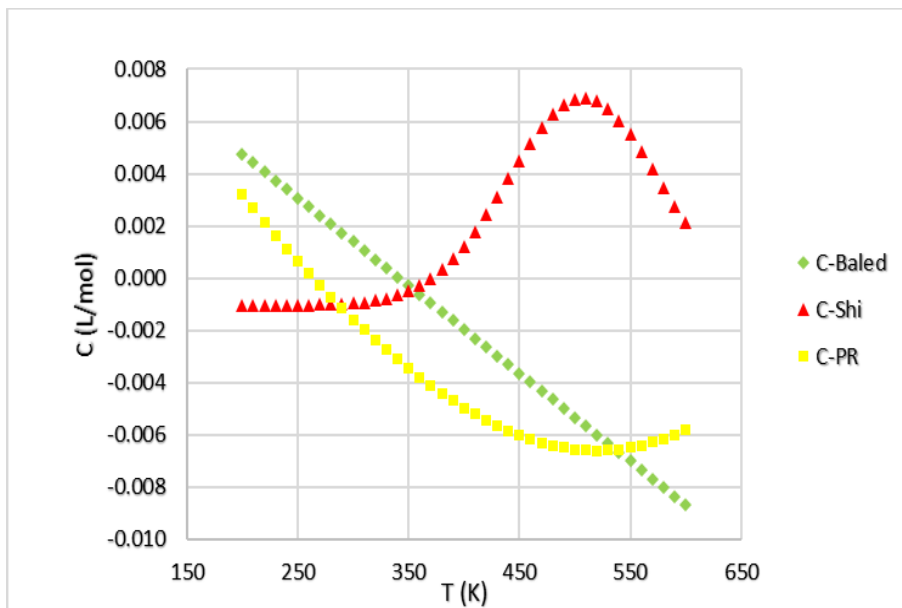
2.6. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΟΡΟΥ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ BALED ΚΑΙ SHI

2.6.1 ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

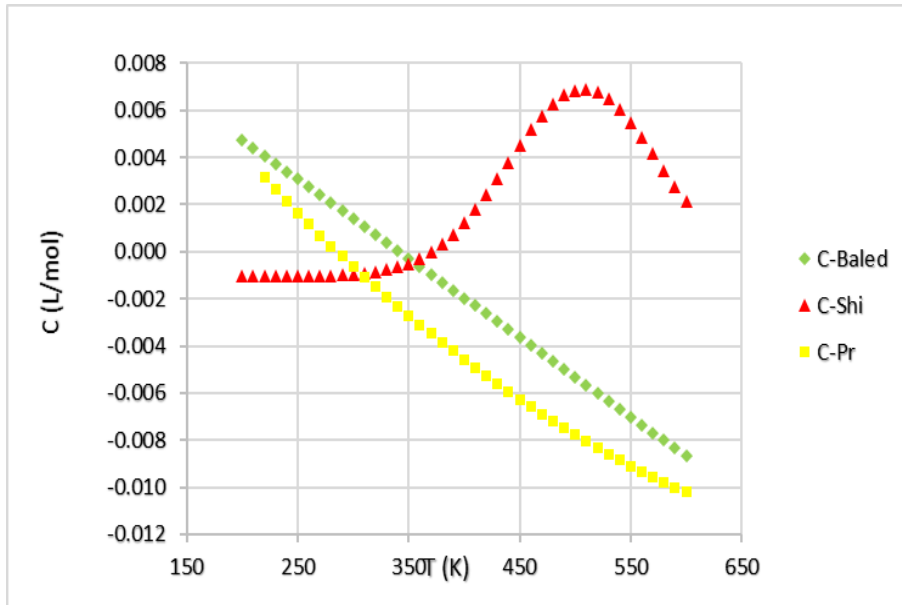
Αρχικά, θα εξεταστούν αντιπροσωπευτικά διαγράμματα c-T στη μονοφασική περιοχή για το εξάνιο και το βενζόλιο, δηλαδή δύο από τις ενώσεις για τις οποίες λαμβάνονται πειραματικά δεδομένα γραμμομοριακού όγκου από τη βάση δεδομένων του NIST. Ο όρος διόρθωσης ως προς τον όγκο c δίνεται από την εξίσωση (40) και είναι γραμμικός στην περίπτωση της μεθόδου Baled, δίνεται από την εξίσωση (33) και έχει εκθετική μορφή στη μέθοδο του Shi, ενώ η PR δεν έχει όρο διόρθωσης οπότε χρησιμοποιείται ως c η διαφορά πειραματικής και υπολογισμένης τιμής γραμμομοριακού όγκου.



Διάγραμμα 6: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 100 bar για το nC_6

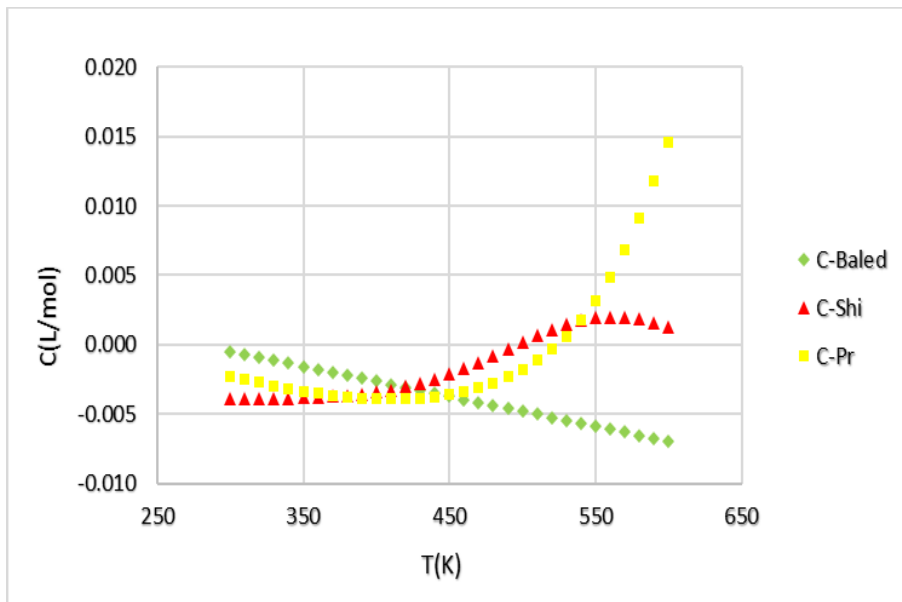


Διάγραμμα 7: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 300 bar για το nC_6

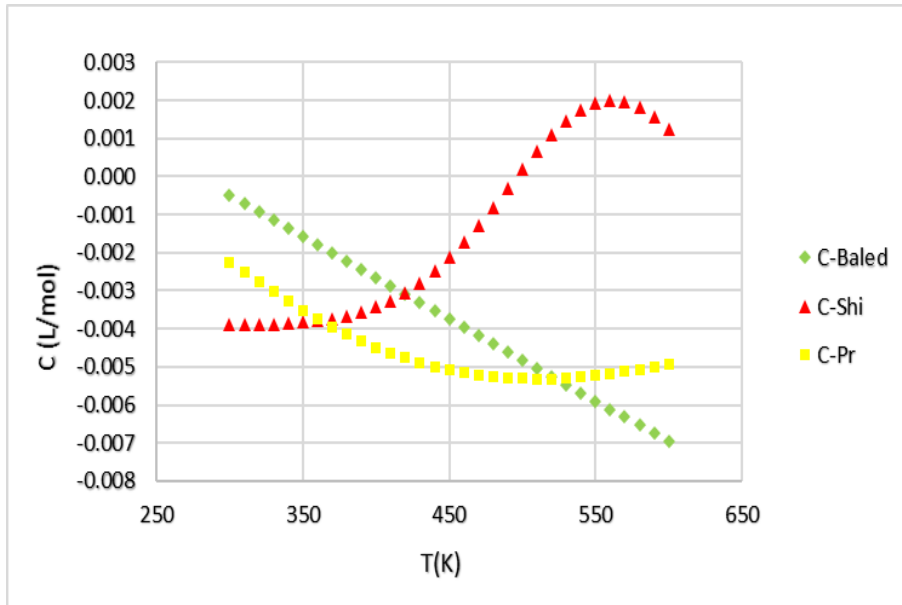


Διάγραμμα 8: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 700 bar για το nC_6

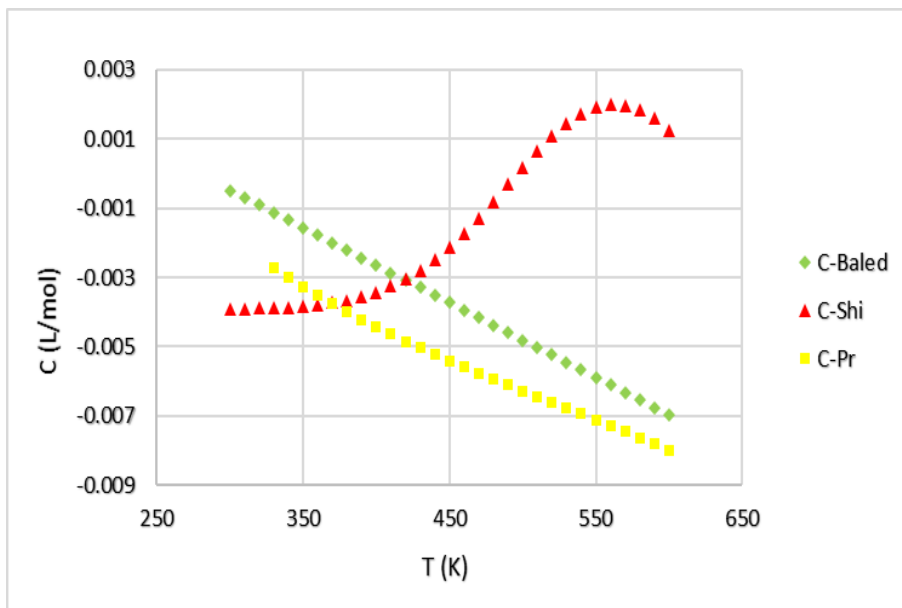
Για το εξάνιο (διαγράμματα 6,7,8), διαπιστώνεται ότι όσο αυξάνεται η πίεση, ο όρος διόρθωσης c της PR αποκτά γραμμική συμπεριφορά, η οποία παρουσιάζει ομοιότητα με εκείνη της μεθόδου Baled. Η συμπεριφορά του όρου διόρθωσης του Shi απέχει σημαντικά από εκείνη των άλλων δύο μεθόδων, αφού σε χαμηλές θερμοκρασίες, η τιμή του διατηρείται στα ίδια επίπεδα και στη συνέχεια, αυξάνεται εκθετικά μέχρι που φτάνει τα 500 K. Από την υψηλή αυτή θερμοκρασία, αρχίζει να μειώνεται.



Διάγραμμα 9: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 100 bar για το βενζόλιο



Διάγραμμα 10: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 300 bar για το βενζόλιο



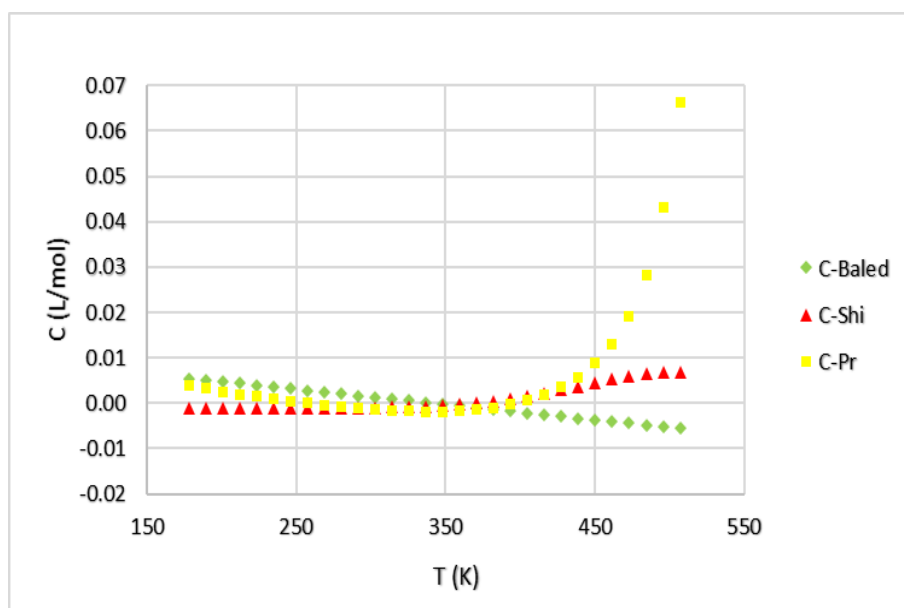
Διάγραμμα 11 : Σύγκριση όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην ισοβαρή καμπύλη των 700 bar για το βενζόλιο

Από τα τρία διαγράμματα (9,10,11) με τις ισοβαρείς των $P=100, 300$ και 700 bar για το βενζόλιο, διαπιστώνεται ότι το c-PR αποκτά όλο και πιο γραμμική συμπεριφορά με την αύξηση της πίεσης. Η συμπεριφορά αυτή παρουσιάζει ομοιότητα με το c-Baled και διαφέρει σημαντικά από τη διόρθωση του Shi, η οποία αυξάνεται εκθετικά μέχρι τα 500 K.

Ήταν αναμενόμενο η διόρθωση του Baled να πλησιάζει εκείνη της PR στη μονοφασική περιοχή για το μεγάλο εύρος πίεσης που εξετάστηκε, αφού έχει αναπτυχθεί με συσχέτιση σε πειραματικά δεδομένα πυκνότητας μονοφασικής περιοχής προκειμένου να προβλέπει θερμοφυσικές ιδιότητες ενώσεων στις ακραίες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας που συναντώνται στη βιομηχανία πετρελαίου.

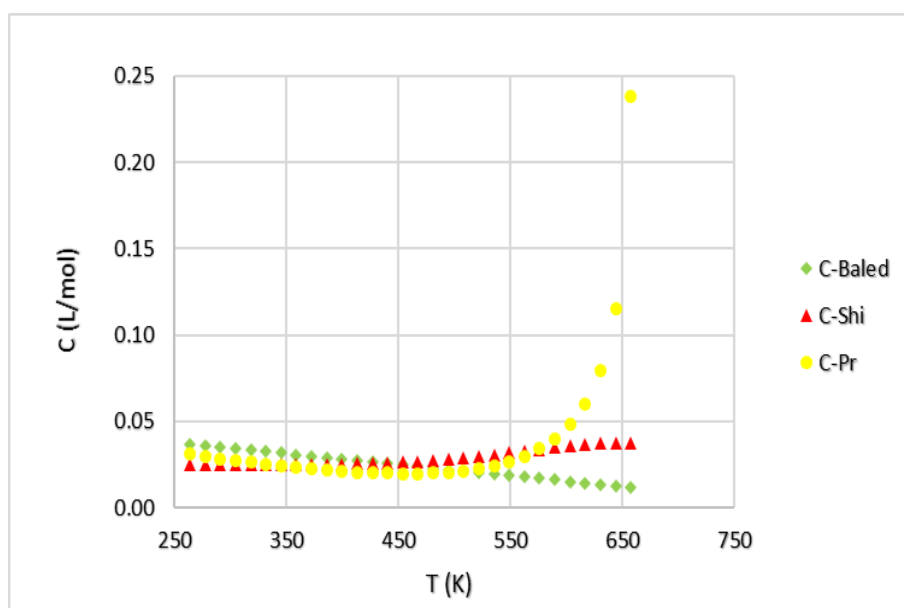
2.6.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στην κορεσμένη υγρή περιοχή, θα εξεταστούν τα διαγράμματα c-T για το εξάνιο, δωδεκάνιο και βενζόλιο σε θερμοκρασίες ανάμεσα στο τριπλό και κρίσιμο σημείο κάθε ένωσης.



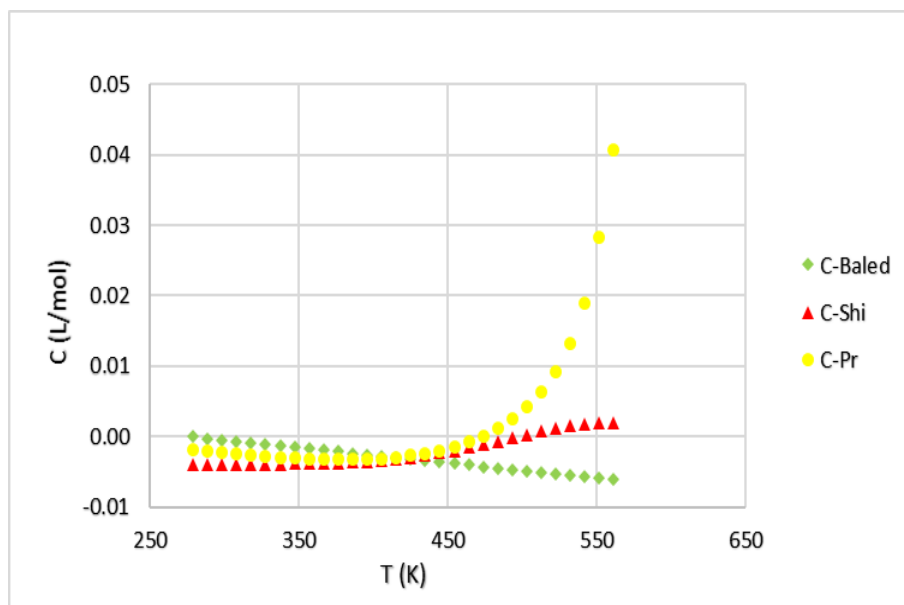
Διάγραμμα 12: Σύγκριση όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled την κορεσμένη υγρή περιοχή για το nC_6

Παρατηρείται ότι για το εξάνιο (διάγραμμα 12), ανάμεσα στα 200 και 400 K, η c-PR αρχικά ακολουθεί μειωτική γραμμική τάση όμοια με του Baled, αλλά στην πορεία ταυτίζεται σε μεγάλο βαθμό με τη c-Shi. Σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από τα 400 K, η μειωτική συμπεριφορά του Baled συνεχίζει και λαμβάνει αρνητικές τιμές. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις PR και Shi, οι οποίες εμφανίζουν αυξητική τάση. Βέβαια, η PR αυξάνεται εκθετικά κοντά στο κρίσιμο σημείο, ενώ η Shi αυξάνεται σχεδόν γραμμικά.



Διάγραμμα 13: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Baled στην κορεσμένη υγρή περιοχή για το nC_2

Για το δωδεκάνιο (διάγραμμα 13), οι τρεις όροι διόρθωσης εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά μέχρι τα 550 K περίπου και λαμβάνουν μόνο θετικές τιμές. Ωστόσο, η c-baled συνεχίζει να μειώνεται και κοντά στο κρίσιμο σημείο, ενώ οι PR και Shi διατηρούν αυξητική τάση.



Διάγραμμα 14: Σύγκριση του όρου διόρθωσης των PR, Shi και Peneloux στην κορεσμένη υγρή περιοχή για το βενζόλιο

Η ίδια συμπεριφορά των όρων διόρθωσης που παρατηρείται στο εξάνιο και στο δωδεκάνιο εμφανίζεται και στην περίπτωση του βενζολίου (διάγραμμα 14). Η PR παρουσιάζει σημαντική αύξηση στην τιμή του c κοντά στο κρίσιμο σημείο συγκριτικά με τις άλλες δύο μεθόδους. Σε περιοχή κοντά στο τριπλό σημείο, η συμπεριφορά του c-PR μοιάζει με εκείνη του c-Baled, αλλά συνολικά, ο όρος διόρθωσης του Shi ακολουθεί παρόμοια τάση με την PR για μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος και ειδικά στο κρίσιμο σημείο, όπου ο Baled εξακολουθεί να μειώνεται. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς ο όρος διόρθωσης όγκου της ΚΚΕ του Shi είναι εκθετικής μορφής.

Από την παραπάνω ανάλυση, διαφαίνεται ότι ο όρος διόρθωσης που εμφανίζει την πιο αξιόπιστη συμπεριφορά στο εύρος πίεσης και θερμοκρασίας που μελετήθηκε είναι εκείνος του Baled. Το συμπέρασμα αυτό εκπορεύεται τόσο από τη μονοφασική περιοχή στην οποία ο όρος διόρθωσης του Baled προσεγγίζει ικανοποιητικά εκείνον της Peng-Robinson, όσο και από την περιοχή κορεσμού του υγρού στην οποία παρουσιάζει μικρή απόκλιση από την PR. Αντίθετα, το μοντέλο του Shi, το οποίο χρησιμοποιεί τρεις παραμέτρους (μια παραπάνω από το μοντέλο του Baled), και συνεπώς εμφανίζει μεγαλύτερες επιπλοκές στην εφαρμογή, αποκλίνει σημαντικά στη συμπεριφορά του όρου διόρθωσης από τον όρο της PR στη μονοφασική περιοχή. Το μειονέκτημα αυτό δεν ισοσταθμίζεται από τη σαφώς καλύτερη συμπεριφορά του στην καμπύλη κορεσμού του υγρού, αφού συνολικά η μέθοδος του Baled κρίνεται πιο αξιόπιστη για τη μελέτη των δύο περιοχών.

2.7. ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ

Στην προηγούμενη ενότητα αναδείχθηκαν τα πλεονεκτήματα της χρήσης της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Baled για την κατασκευή μιας νέας ΚΚΕ με θερμοκρασιακά εξαρτώμενη

διόρθωση όγκου. Αυτό πραγματοποιείται με μια διαδικασία που ονομάζεται *προσαρμογή ή regression*.

Η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Baled οδηγεί σε μικρή απόκλιση στην πρόρρηση του όγκου στη μονοφασική περιοχή σε μεγάλο εύρος πίεσης και θερμοκρασίας. Όμως, τα σφάλματα είναι σαφώς μεγαλύτερα στην καμπύλη κορεσμού του υγρού κάθε ένωσης. Συνεπώς, προτείνεται η νέα μέθοδος που θα αναπτυχθεί στην παρούσα διπλωματική εργασία να στοχεύει στη διατήρηση (αν δεν αποδειχθεί δυνατή η βελτίωση) του σφάλματος στην πρόρρηση του όγκου στη μονοφασική περιοχή, και παράλληλα, στη μείωση του σφάλματος στην κορεσμένη υγρή περιοχή σε σχέση με τη μέθοδο του Baled.

Regression, λοιπόν, καλείται η διαδικασία προσαρμογής των παραμέτρων A,B της HTHP VT-PR για κάθε ένωση της βάσης δεδομένων ώστε να μειωθεί το σφάλμα στην πρόρρηση του όγκου και στις δύο περιοχές . Οι προσαρμοσμένες πλέον (regressed) παράμετροι υπολογίζουν για κάθε ένωση έναν βέλτιστο όρο διόρθωσης $c(T)$, με τον οποίο λαμβάνεται το μικρότερο δυνατό σφάλμα . Ταυτόχρονα με τη μείωση του σφάλματος και στις δύο περιοχές πίεσης και θερμοκρασίας, είναι απαραίτητο να διατηρείται η θερμοδυναμική συνέπεια του μοντέλου, δηλαδή οι νέες βέλτιστες παράμετροι να μην εμφανίζουν φαινόμενα «crossover» σε θερμοκρασίες κοντά στο κρίσιμο σημείο. Η ελαχιστοποίηση του σφάλματος στη μονοφασική και στην κορεσμένη υγρή περιοχή πραγματοποιείται με την εξίσωση :

$$AAD_{total}\% = F_1 * \frac{1}{M} * \left(\frac{V_{exp,l} - V_l}{V_{exp,l}} \right) * 100\% + F_2 * \frac{1}{N} * \frac{V_{exp} - V}{V_{exp}} * 100\% \quad (86)$$

Όπου F_1 , F_2 συντελεστές βαρύτητας, M , N : αριθμός πειραματικών σημείων όγκων κορεσμένης υγρής και μονοφασικής περιοχής αντίστοιχα, V_l : γραμμομοριακοί όγκοι κορεσμένης υγρής περιοχής και V : γραμμομοριακοί όγκοι μονοφασικής περιοχής.

Στην προσαρμογή της υγρής φάσης χρησιμοποιούνται 30 σημεία θερμοκρασίας και πίεσης για κάθε ένωση από το τριπλό μέχρι το κρίσιμο σημείο. Οι τιμές των υγρών πυκνοτήτων υπολογίζονται με δεδομένα από τη βάση του DIPPR. Στη μονοφασική περιοχή, επιλέγονται περίπου 30 σημεία για κάθε ένωση κατανομημένα στις ισόθερμες των 300 έως 600 K και σε πιέσεις που κυμαίνονται από 1 έως 2500 bar.

2.8. ΤΕΛΙΚΗ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Ένα βασικό μειονέκτημα της μεθόδου του Baled αποτελεί η περιορισμένη βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε και περιλαμβάνει 17 ενώσεις, στις οποίες περιέχονται μόνο δύο αρωματικές και δύο κυκλοαλκάνια, ενώ οι υπόλοιπες είναι κανονικά αλκάνια. Και τα δύο είδη υδρογονανθράκων, αρωματικοί και κυκλικοί, ενδέχεται να αποτελούν συστατικά κάποιου τύπου φυσικού αερίου που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία, οπότε είναι αναγκαίο να συμπεριληφθούν περισσότερες ενώσεις από τις δύο αυτές ομάδες στη βάση δεδομένων της παρούσας εργασίας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, συνεπώς, χρησιμοποιείται μια βάση δεδομένων που να περιλαμβάνει ικανοποιητική ποικιλία από κανονικά αλκάνια χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους, αρωματικές ενώσεις, κυκλοαλκάνια και διακλαδισμένα αλκάνια.

Ιδιότητες των ενώσεων που απαρτίζουν τη βάση δεδομένων όπως η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση, το τριπλό σημείο, ο ακεντρικός παράγοντας και οι σταθερές για τον υπολογισμό των υγρών πυκνοτήτων λαμβάνονται από τη βάση δεδομένων του Design Institute for

Physical Properties (DIPPR). Τα T_c , P_c , ω των ενώσεων που αποτελούν τη βάση δεδομένων δίνονται στον πίνακα (49) στο παράρτημα.

Η βάση δεδομένων παρουσιάζεται στον πίνακα (6):

Πίνακας 6 : Βάση δεδομένων 95 ενώσεων

Κανονικά	Κυκλικά	Αρωματικά	Διακλαδισμένα
CH ₄	cy-C ₃	Benzene	iC ₄
C ₂ H ₆	cy-C ₄	Toluene	22-DM-C ₃
nC ₃	cy-C ₅	E-benzene	iC ₅
nC ₄	cy-C ₆	Indene	22-DM-C ₄
nC ₅	M-cy-C ₅	m-methylstyrene	23-DM-C ₄
nC ₆	M-cy-C ₆	Indane	3-M-C ₅
nC ₇	cy-C ₇	i-p-Benzene	2-M-C ₅
nC ₈	e-cy-C ₆	n-propylBenzene	33-DM-C ₅
nC ₉	p-cy-C ₆	124-TM-Benzene	22-DM-C ₅
nC ₁₀	n-p-cy-C ₅	135-TM-Benzene	23-DM-C ₅
nC ₁₁	i-p-cy-C ₅	Napthalene	24-DM-C ₅
nC ₁₂	i-p-cy-C ₆	Tetralin	3-E-C ₅
nC ₁₃	1-M-1-E-cy-C ₅	1235-TM-Benzene	3-M-C ₆
nC ₁₅	n-butyl-cy-C ₅	2-MethylNaphthalene	2-M-C ₆
nC ₁₆		1-MethylNaphthalene	2233-TM-C ₄
nC ₁₇		n-PentylBenzene	224-TM-C ₅
nC ₁₈		Diphenyl	3-M-3-E-C ₅
nC ₁₉			234-TM-C ₅
nC ₂₀			33-DM-C ₆
nC ₂₃			22-DM-C ₆
nC ₂₄			34-DM-C ₆
nC ₂₈			24-DM-C ₆
nC ₃₀			23-DM-C ₆
			25-DM-C ₆
			3-E-C ₆
			4-M-C ₇
			3-M-C ₇
			2-M-C ₇
			2233-TM-C ₅
			22-DM-3-E-C ₅
			33-DE-C ₅
			24-DM-3-E-C ₅
			2,2,5-TM-C ₆
			22-DM-C ₇
			26-DM-C ₇
			3-M-C ₈
			2-M-C ₈
			3-E-C ₇
			22-DM-C ₈
			2,7-DM-C ₈
			2-M-C ₉

Συγκεκριμένα, η βάση δεδομένων περιλαμβάνει 23 κανονικά αλκάνια, 14 κυκλοαλκάνια, 17 αρωματικά και 41 διακλαδισμένα. Συνολικά, στη βάση περιέχονται 95 ενώσεις.

Στο παράρτημα βρίσκονται οι αναλυτικές εκφράσεις των ενώσεων που περιέχονται στη βάση δεδομένων.

Από τις 95 ενώσεις της βάσης δεδομένων, η προσαρμογή πραγματοποιείται σε ορισμένες από αυτές και στη μονοφασική και στη κορεσμένη υγρή περιοχή. Στις περισσότερες, όμως, πραγματοποιείται μόνο στην κορεσμένη υγρή περιοχή, εξαιτίας έλλειψης πειραματικών δεδομένων γραμμομοριακού όγκου στη μονοφασική. Συγκεκριμένα, το *regression* λαμβάνει χώρα και στις δύο περιοχές σε 40 ενώσεις, ενώ πραγματοποιείται αποκλειστικά στην καμπύλη κορεσμού του υγρού για 55 ενώσεις.

Υπάρχουν και περιπτώσεις στις οποίες η προσαρμογή δεν πετυχαίνει να μειώσει το σφάλμα και στις δυο περιοχές σε ικανοποιητικό επίπεδο. Αυτό μπορεί να συμβαίνει λόγω έλλειψης δεδομένων ή μικρού εύρους θερμοκρασίας και πίεσης, με συνέπεια ελάχιστη μείωση των παραμέτρων A,B που δεν επαρκεί για να μειωθεί συνδυαστικά το σφάλμα στο εύρος T,P που εξετάζεται. Στις περιπτώσεις αυτές, χρησιμοποιούνται ως βέλτιστες παράμετροι A,B οι αρχικές παράμετροι που υπολογίζονται από τη γενίκευση της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Baled.

Είναι απαραίτητο να αναφερθεί ότι οι αρχικές τιμές A,B λαμβάνονται από τη γενικευμένη σχέση που παρουσιάζει ο Baled στην ερευνά του. Ωστόσο, για τις 17 ενώσεις που εξετάζει στη μελέτη του, για τις οποίες δίνονται βέλτιστες παράμετροι, κρίθηκε σωστό να χρησιμοποιηθούν οι βέλτιστες αυτές παράμετροι ως αρχικές στην προσαρμογή.

2.9. ΝΕΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ A,B

Από την προσαρμογή προκύπτουν οι βέλτιστες παράμετροι A_{opt}, B_{opt} εκφρασμένες σε cm^3/mol . Στο παράρτημα (πίνακας 50) παρουσιάζονται συγκριτικά οι τιμές των αρχικών και βέλτιστων παραμέτρων A,B, μαζί με τις παραμέτρους που προκύπτουν από τη γενικευμένη μέθοδο που αναλύεται στην επόμενη ενότητα και χαρακτηρίζονται ως A_{new}, B_{new} . Το βέλτιστο B λαμβάνει μόνο αρνητικές τιμές για όλες τις ενώσεις, γεγονός που εξασφαλίζει τη θερμοδυναμική συνέπεια του μοντέλου μέσω του κριτηρίου του Shi. Στο σημείο αυτό, κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί ότι για τέσσερις ενώσεις της βάσης δεδομένων : CH_4 , C_2H_6 , N_2 , CO_2 , οι νέες παράμετροι δεν προκύπτουν από τη γενικευμένη μέθοδο της ενότητας (2.10), αλλά χρησιμοποιούνται ως νέες παράμετροι οι βέλτιστες A_{opt}, B_{opt} . Οι ενώσεις αυτές έχουν πολύ χαμηλές τιμές κρίσιμων ιδιοτήτων και συνεπώς, διαφορετική συμπεριφορά από υδρογονάνθρακες με υψηλό μοριακό βάρος ή υψηλές τιμές κρίσιμων ιδιοτήτων. Για το λόγο αυτό, ο υπολογισμός των παραμέτρων τους δεν κρίνεται αξιόπιστος με τη γενικευμένη μέθοδο που παρουσιάζεται στην ενότητα (2.10).

2.10. ΓΕΝΙΚΕΥΜΕΝΗ ΜΕΘΟΔΟΣ «THIS WORK»

Παρά το εύρος της βάσης δεδομένων, οι νέες βέλτιστες παράμετροι που προκύπτουν από την προσαρμογή δεν είναι εφικτό να χρησιμοποιούνται ξεχωριστά για κάθε ένωση, αλλά συμφέρει να κατασκευαστεί μια γενική μέθοδος που να μπορεί να εφαρμοστεί στη βιομηχανία ή από άλλους ερευνητές σε ενώσεις εκτός της βάσης δεδομένων με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Πραγματοποιείται, λοιπόν, συσχέτιση των παραμέτρων A,B με το γινόμενο MW*ω, το αντίστροφο του οποίου χρησιμοποιήθηκε από τον Baled. Η συσχέτιση αυτή διευκολύνεται από την κατάταξη των ενώσεων κατά αύξον μοριακό βάρος. Επειδή η βαρύτερη ένωση που χρησιμοποιήθηκε στο regression είναι το nC₃₀, κρίθηκε σημαντικό να συμπεριληφθούν στη γενίκευση του μοντέλου και οι τιμές των παραμέτρων A,B για το nC₃₆ και το nC₄₀. Με τον τρόπο αυτό, το μοντέλο που κατασκευάζεται στην παρούσα διπλωματική θα έχει την ικανότητα να προβλέπει ικανοποιητικά τους γραμμομοριακούς όγκους και άλλες θερμοφυσικές ιδιότητες σε ενώσεις με βαριά ανθρακική αλυσίδα που να περιέχει 40 άτομα άνθρακα και περισσότερα. Για το nC₄₀ ελήφθησαν οι βέλτιστες παράμετροι A,B που παρουσιάζει ο Baled στη μελέτη του, ενώ για το nC₃₆, οι τιμές προέκυψαν με extrapolation ανάμεσα στο nC₃₀ και στο nC₄₀. Το τελευταίο ήταν αναγκαίο, καθώς στη βιβλιογραφία υπάρχουν πειραματικά δεδομένα πυκνότητας στη μονοφασική περιοχή για το nC₃₆, αλλά η βάση του DIPPR δεν περιέχει δεδομένα κορεσμένων υγρών πυκνοτήτων για την ένωση αυτή.

Από τη γενίκευση των βέλτιστων παραμέτρων A,B προκύπτουν οι ακόλουθες εξισώσεις :

$$A = f(MW, \omega) = k_1 * \omega^3 + k_2 * (MW * \omega)^2 + k_3 * (MW * \omega) + k_4 * MW * \omega^{k_5} + k_6 \quad (87)$$

$$B = f(MW, \omega) = k_1 * \omega + k_2 * MW * \omega + k_3 * \omega^2 + k_4 * MW^2 * \omega + k_5 * MW * \omega^2 + k_6 * \omega^3 \quad (88)$$

Για τις οποίες οι σταθερές k₁ έως k₆ δίνονται στον πίνακα (7):

Πίνακας 7: Σταθερές k₁ έως k₆ της γενικής μεθόδου που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική

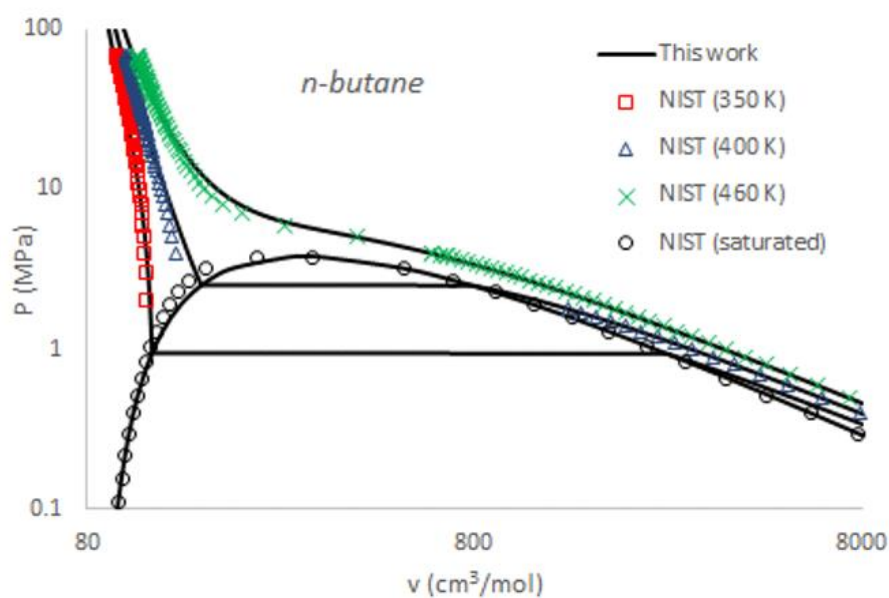
A (cm ³ /mol)					
K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆
-208.272473	0.003246	0.643597	-0.542981	3.753058	-6.003148
B (cm ³ /mol)					
K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆
-28.563614	-1.133748	304.698975	0.001577	-0.715505	65.468558

Στη μέθοδο που αναπτύχθηκε χρησιμοποιούνται 6 σταθερές για κάθε παράμετρο, δηλαδή μια λιγότερη για κάθε παράμετρο από τις 7 που χρησιμοποιεί στη γενίκευσή του ο Baled. Ο όρος της διόρθωσης (c) είναι γραμμική συνάρτηση των παραμέτρων A,B και δίνεται από την εξίσωση (40).

Για να εξασφαλιστεί η θερμοδυναμική συνέπεια και να παρεμποδιστεί η εμφάνιση φαινομένων «crossover» στη μέθοδο που κατασκευάστηκε, λαμβάνεται το ανισοτικό κριτήριο του Shi, το οποίο διατυπώθηκε στην εξίσωση (34). Στο συγκεκριμένο μοντέλο, το κριτήριο γράφεται ως

$$\frac{dc}{dT} = c'(T) = \frac{B}{T_c} < 0 \quad (89)$$

Δεδομένου ότι οι νέες παράμετροι B_{new} για όλες τις ενώσεις της βάσης δεδομένων λαμβάνουν αρνητική τιμή (πίνακας 50 του παραρτήματος), και η κρίσιμη θερμοκρασία έχει πάντα θετική τιμή, η πρώτη παράγωγος του όρου διόρθωσης είναι πάντα μικρότερη από το μηδέν. Κατά συνέπεια, η θερμοδυναμική συνέπεια του μοντέλου είναι εξασφαλισμένη. Ακολουθεί το αντιπροσωπευτικό διάγραμμα P-V για το βουτάνιο, στο οποίο διαφαίνεται η θερμοδυναμική συνέπεια των γραμμομοριακών όγκων που υπολογίζονται από τη γενικευμένη μέθοδο, αφού δεν παρατηρείται φαινόμενο διασταύρωσης των ισόθερμων κοντά στο κρίσιμο σημείο της ένωσης.



Διάγραμμα 15: Πειραματικοί και υπολογισμένοι γραμμομοριακοί όγκοι για το nC_4 με χρήση της γενικευμένης μεθόδου σε ισόθερμες κοντά στο κρίσιμο σημείο και στην καμπύλη κορεσμού υγρού και ατμού

Για την παρούσα διπλωματική, στο εξής θα αναφέρεται η γενικευμένη μέθοδος που αναπτύχθηκε ως «This work».

ΚΕΦ. 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΚΑΘΑΡΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

3.1. ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης γραμμομοριακών όγκων με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία συγκριτικά με την ΚΚΕ PR και τις μεθόδους διόρθωσης Shi, Baled και Peneloux. Το σφάλμα συγκρίνεται ξεχωριστά στη μονοφασική περιοχή και πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού.

3.1.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στον πίνακα (8) παρουσιάζεται το σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου για 16 ενώσεις της βάσης δεδομένων του NIST. Η πρόρρηση πραγματοποιήθηκε στις ισόθερμες των 200 έως 600 K για πιέσεις που κυμαίνονται από 10 έως 800 bar.

Πίνακας 8: Σφάλμα την πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου στη μονοφασική περιοχή για 16 ενώσεις (βιβλ. πηγή : NIST)

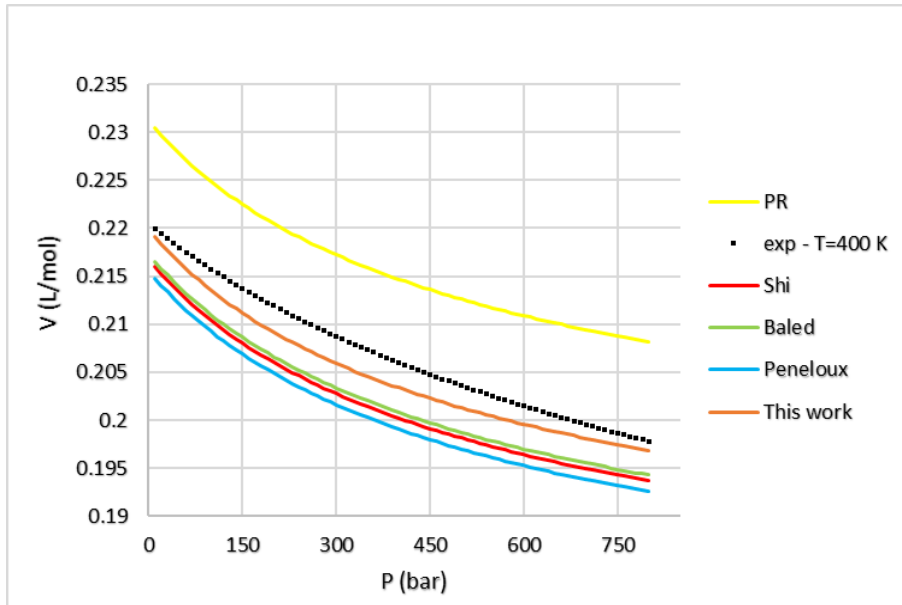
Compound	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *					
				PR	Shi	Baled	Peneloux	This work	

nC ₃	200-500	10-800	320	6.2	3.1	1.4	1.9	1.43
nC ₄	200-500	10-690	276	5.3	3.6	1.9	2.2	1.38
nC ₅	200-600	10-800	400	3.9	4.1	2.2	2.7	1.79
nC ₆	200-600	10-800	360	3.2	4.4	2.0	2.8	2.01
nC ₇	300-600	10-800	320	2.5	4.6	1.9	2.8	2.19
nC ₈	300-600	10-800	320	2.4	4.5	1.4	2.8	1.72
nC ₉	300-500	10-800	240	2.8	3.5	1.9	2.6	1.33
nC ₁₀	300-600	10-800	313	4.0	5.0	2.1	3.8	1.6
nC ₁₂	300-600	10-800	283	6.6	5.1	3.1	5.4	1.15
Benzene	300-600	10-800	270	4.5	3.6	1.8	1.7	1.25
Toluene	200-600	10-800	372	2.5	3.7	1.6	2.7	1.03
cy-C ₆	300-600	10-800	279	5.3	4.6	3.5	2.3	2.64
iC ₄	200-500	10-350	140	5.1	2.7	2.4	1.8	1.83
2-M-C ₄	200-600	10-800	400	5.5	4.4	3.1	2.9	2.32
2-M-C ₅	200-500	10-800	320	3.4	4.3	2.8	2.7	2.05
2,2-DM-C ₃	300-500	10-800	195	8.0	7.1	4.3	4.3	3.38
TOTAL			4808	4.3	4.3	2.3	2.8	1.8

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

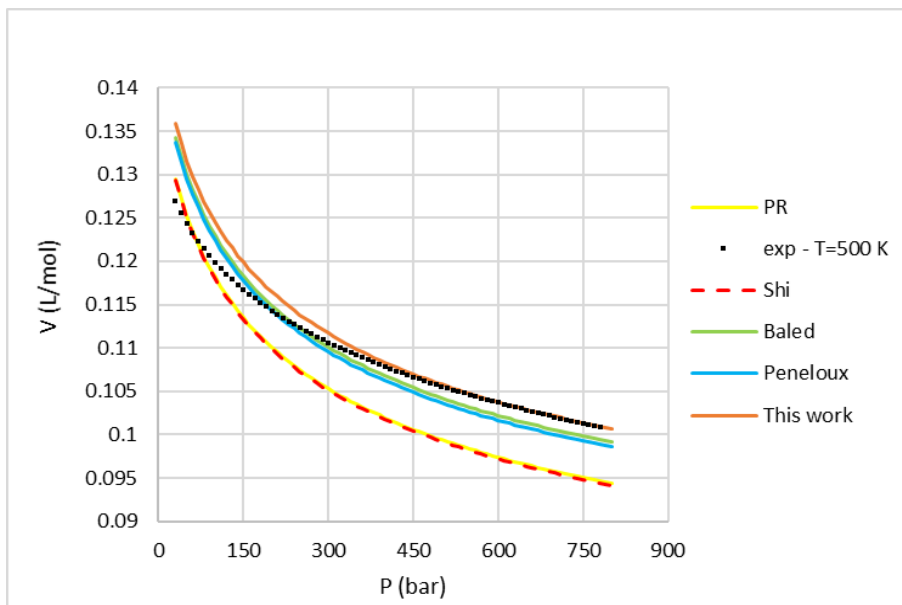
Διαπιστώνεται ότι η μέθοδος «This work» οδηγεί συνολικά στη μικρότερη απόκλιση στην πρόρρηση του όγκου, αφού είναι η μοναδική μέθοδος στην οποία το σφάλμα είναι μικρότερο του 2%. Η ΚΚΕ PR, καθώς και η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Shi, παρουσιάζουν σημαντικά σφάλματα σε όλες τις ενώσεις που φτάνουν μέχρι το 8 και 7% αντίστοιχα στο 2,2-διμεθυλοπροπάνιο. Η απόκλιση της Peneloux αυξάνεται στα κανονικά αλκάνια με την αύξηση του μοριακού βάρους, όπως φαίνεται από το δωδεκάνιο στο οποίο το σφάλμα με Peneloux λαμβάνει τιμή ίση με 5.4%. Ο Baled οδηγεί σε μικρό σφάλμα για όλες τις ενώσεις που εξετάζονται, αλλά η μέθοδος που αναπτύχθηκε σε αυτή την εργασία επιτυγχάνει περαιτέρω μείωση του σφάλματος αυτού.

Για να μελετηθεί πιο αναλυτικά η συμπεριφορά της νέας μεθόδου συγκριτικά με τις υπόλοιπες, ακολουθούν τα διαγράμματα V-P για το nC₁₀ και το βενζόλιο.



Διάγραμμα 16: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην ισόθερμη καμπύλη των 400 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC_{10}

Στο διάγραμμα (16), από τη μελέτη της ισόθερμης των 400 K, παρατηρείται ότι η γενικευμένη μέθοδος προσεγγίζει ικανοποιητικά τη συμπεριφορά των πειραματικών όγκων, αφού παρουσιάζει μικρή υποεκτίμηση σε αντίθεση με τις μεθόδους των Shi, Baled και Peneloux οι οποίες υποεκτιμούν σημαντικά τους όγκους. Όσον αφορά την ΚΚΕ Peng-Robinson, αυτή υπερεκτιμά την τιμή των όγκων σε όλο το εύρος των πιέσεων.



Διάγραμμα 17: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το βενζόλιο

Στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K για το βενζόλιο (διάγραμμα 17), η αδιόρθωτη PR και η μέθοδος του Shi προσεγγίζουν ικανοποιητικά τους πειραματικούς όγκους σε χαμηλές πιέσεις μέχρι τα 100 bar, αλλά υποεκτιμούν σημαντικά τις τιμές των γραμμομοριακών όγκων σε υψηλότερες πιέσεις. Οι Baled και Peneloux σχεδόν ταυτίζονται στο μεγαλύτερο εύρος

πίεσης. Αρχικά υπερεκτιμούν σε μικρό βαθμό την τιμή του όγκου, αλλά σε πίεση μεγαλύτερη από τα 250 bar περίπου, παρουσιάζουν μικρή υποεκτίμηση. Συνολικά, η γενικευμένη μέθοδος παρουσιάζει την πιο κοντινή συμπεριφορά στα πειραματικά σημεία, αφού σε πίεση μεγαλύτερη των 350 bar, οι πειραματικοί όγκοι και αυτοί που υπολογίζονται από το «This work» έχουν τη μικρότερη απόκλιση από όλες τις μεθόδους,

Ωστόσο, η πρόρρηση του όγκου στις 16 ενώσεις της βάσης δεδομένων του NIST δεν κρίνεται αρκετή για να σχηματιστεί ολοκληρωμένη εικόνα των πλεονεκτημάτων της γενικευμένης μεθόδου που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική, αφού η πρόρρηση πραγματοποιείται σε συγκεκριμένο εύρος πιέσεων που δεν ξεπερνάει τα 800 bar και η βάση δεδομένων δεν περιέχει μεγάλη ποικιλία ενώσεων. Ακολουθεί, λοιπόν, η πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στη μονοφασική περιοχή για ένα πλήθος ενώσεων στις οποίες περιλαμβάνονται περισσότερες αρωματικές και κυκλοαλκάνια, καθώς και υδρογονάνθρακες με βαριά ανθρακική αλυσίδα (μέχρι και το nC₄₀) σε υψηλές πιέσεις (μέχρι και 5880 bar) με την ΚΚΕ PR καθώς και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου των Peneloux, Baled και «This work».

Πίνακας 9: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στη μονοφασική περιοχή με PR, Peneloux, Baled και This work

Compound	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *				Ref.
				PR	PENELOUX	BALED	This Work	
nC ₁₃	303.15-573.15	50-5000	70	15.6	4.1	3.6	6.0	[24]
nC ₁₇	323.15-573.15	50-5000	60	19.7	5.6	3.7	4.6	[24]
nC ₁₈	313.15-383.15	1-1500	121	21.2	4.7	0.9	3.3	[25]
nC ₁₉	313.15-383.15	1-1500	117	22.4	6.0	1.0	3.1	[25]
nC ₂₀	373.15-573.15	50-5000	50	21.3	10.9	3.4	4.1	[24]
nC ₂₃	333.15-393.15	1-1500	107	25.4	13.3	3.6	1.4	[26]
nC ₂₄	333.15-393.15	1-1500	92	29.0	16.9	5.3	1.8	[26]
nC ₂₈	353.15-403.15	1-1500	88	31.3	11.2	26.4	1.8	[27]
nC ₃₀	373.15-573.15	50-5000	48	31.1	29.6	15.3	4.2	[24]
nC ₃₆	248.15 - 403.15	1-1500	74	34.4	43.6	20.5	6.1	[27]
nC ₄₀	423.15 - 573.15	50-5000	40	85.9	19.0	79.1	3.2	[24]
o-xylene	298.15-363.15	1-400	45	0.9	1.3	1.3	1.8	[28]
p-xylene	313.15-363.15	1-400	36	2.6	2.6	0.7	0.1	[28]
m-xylene	298.15-473.15	1-1600	44	2.3	2.3	1.1	0.4	[29]
E-benzene	293.1-353.1	50-400	18	1.3	2.3	2.1	1.0	[30]
Hexyl-benzene	293.1-353.1	1-400	36	8.9	1.4	3.6	1.9	[30]
Octyl-benzene	293.1-353.1	1-400	36	12.2	0.8	5.9	2.7	[30]
cy-C ₈	324.45-523.85	140-2757	29	2.9	2.3	3.3	2.4	[31]
M-cy-C ₅	293.15-373.15	100-1500	135	4.7	1.0	4.0	2.3	[32]
M-cy-C ₆	298.15-363.15	1-400	45	4.1	0.6	4.7	3.0	[28]
Butyl-cy-C ₆	293.15-373.15	1-1500	128	6.3	8.8	2.6	3.0	[32]
cy-C ₅	268.01-298.03	1 - 3792	99	3.6	2.4	2.4	2.0	[33]
3-M-C ₅	368.15	98-5880	7	12.8	10.7	11.7	11.0	[34]
iC ₈	324.05-520.25	42-2811	41	4.1	3.3	4.4	3.0	[31]
TOTAL			1566	17.5	8.9	7.5	2.9	

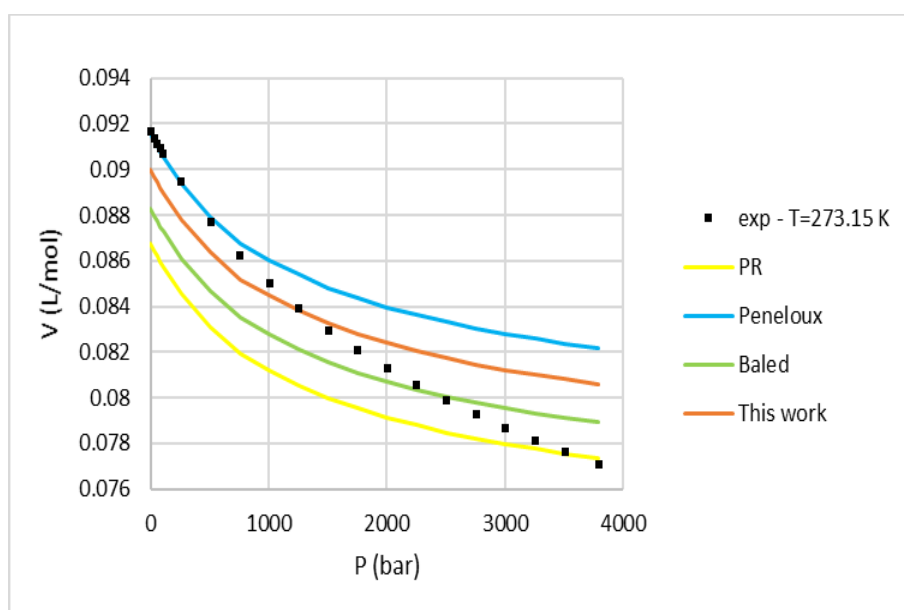
$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Από τη μελέτη του πίνακα (9), διαπιστώνεται ότι στα κανονικά αλκάνια, οι PR και Peneloux οδηγούν σε υψηλά σφάλματα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου, τα οποία αυξάνονται όσο μεγαλώνει η ανθρακική αλυσίδα της ένωσης που εξετάζεται. Εξάιρεση για τη μέθοδο του Peneloux αποτελεί το nC_{40} , στο οποίο δίνει ικανοποιητικά μικρό σφάλμα συγκριτικά με τις PR και Baled. Η γενικευμένη μέθοδος «This work» υπερτερεί των PR και Peneloux, αλλά παρουσιάζει μεγαλύτερη απόκλιση από τον Baled μέχρι το nC_{20} . Ωστόσο, σε αλκάνια με εξαιρετικά βαριά ανθρακική αλυσίδα (από 23 μέχρι 40 άτομα άνθρακα), η γενικευμένη μέθοδος δίνει τη μικρότερη απόκλιση με σημαντική διαφορά από όλες τις μεθόδους, αφού για καμιά από τις ενώσεις που εξετάζονται, το σφάλμα αυτής της μεθόδου δεν ξεπερνά το 10%.

Στις αρωματικές ενώσεις, στα κυκλοαλκάνια και στα διακλαδισμένα αλκάνια, η μέθοδος «this work» υπερτερεί των PR και Baled σε όλες τις ενώσεις που εξετάζονται, ενώ ακόμα και σε ενώσεις στις οποίες ο Peneloux παρουσιάζει μικρότερο σφάλμα στην πρόρρηση του όγκου, το σφάλμα της γενικευμένης μεθόδου είναι ικανοποιητικό και κοντινό σε αυτό του Peneloux.

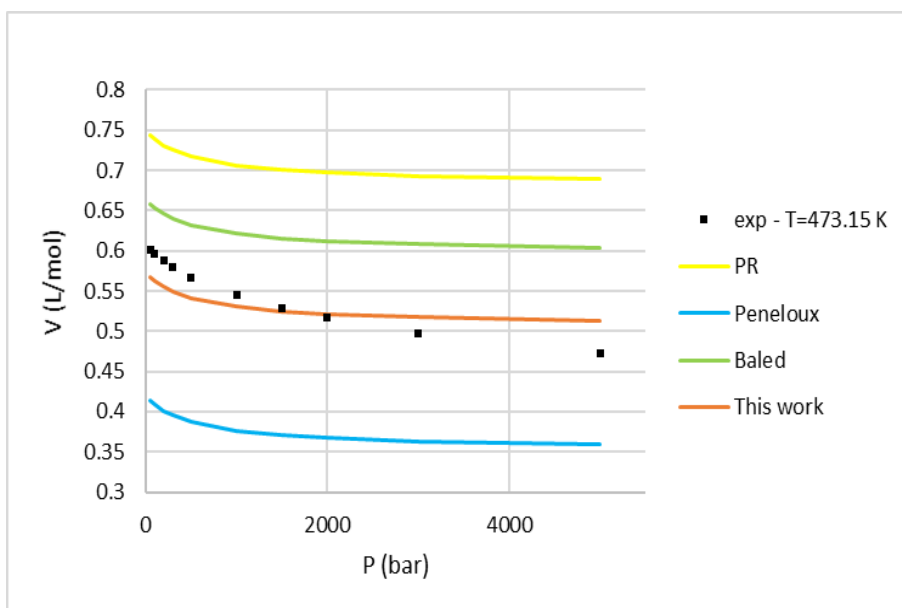
Συνολικά, η γενικευμένη μέθοδος προβλέπει τις τιμές του γραμμομοριακού όγκου με μεγαλύτερη ακρίβεια από τις υπόλοιπες μεθόδους για τις ενώσεις που εξετάζονται στους πίνακες (8) και (9).

Ακολουθούν αντιπροσωπευτικά διαγράμματα V-P για το nC_{30} , το nC_{28} και το $cy-C_5$, ώστε να εξεταστεί και γραφικά η συμπεριφορά των υπολογισμένων όγκων.



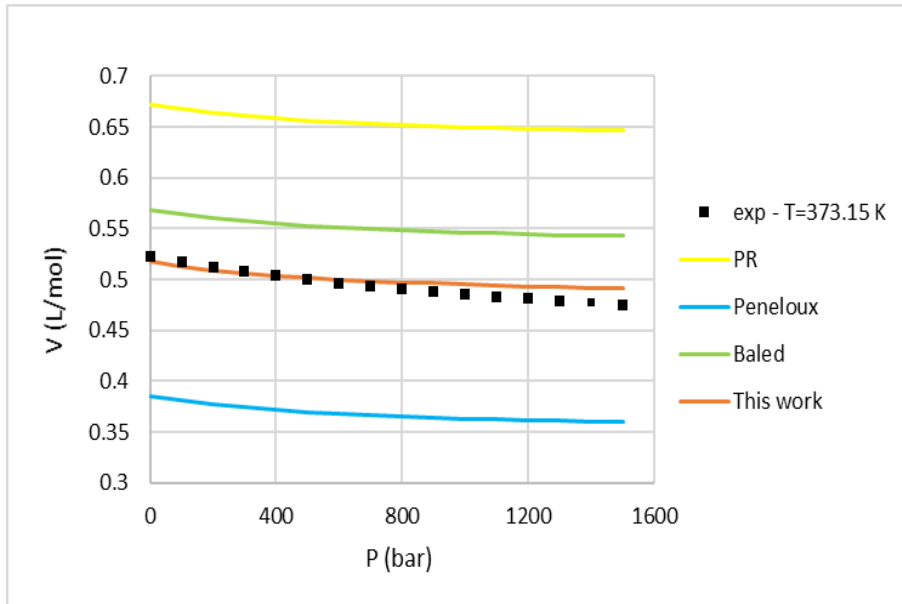
Διάγραμμα 18: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην ισόθερμη καμπύλη των 273 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το $cy-C_5$

Σύμφωνα με το διάγραμμά (18) για το κυκλο-πεντάνιο, διαπιστώνεται ότι η γενικευμένη μέθοδος παρουσιάζει τη μικρότερη απόκλιση από τους πειραματικούς όγκους, αφού αρχικά υποεκτιμά ελάχιστα τους γραμμομοριακούς όγκους και περίπου στα 1500 bar, αρχίζει να υπερεκτιμά την τιμή τους σε σχέση με τους πειραματικούς. Η μέθοδος του Peneloux υπερεκτιμά σημαντικά τους όγκους σε πιέσεις μεγαλύτερες των 1000 bar, η ΚΚΕ PR υποεκτιμά την τιμή του όγκου σχεδόν σε ολόκληρο το εύρος της πίεσης και η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Baled υπολογίζει τους όγκους μικρότερους από τους πειραματικούς για πιέσεις μέχρι τα 2000 bar.



Διάγραμμα 19: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην ισόθερμη καμπύλη των 473 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC_{30}

Στην περίπτωση του nC_{30} (διάγραμμα 19), παρατηρείται ότι οι γραμμομοριακοί όγκοι που υπολογίζονται από το «This work» εμφανίζουν ελάχιστη απόκλιση από τους πειραματικούς σε ολόκληρο το εύρος της πίεσης. Η ΚΚΕ PR υπερεκτιμά σε μεγάλο βαθμό τους όγκους, η μέθοδος διόρθωσης του Baled υπερεκτιμά την τιμή των όγκων σε μικρότερο βαθμό από την PR και ο Peneloux εμφανίζει σημαντική υποεκτίμηση την πρόρρηση.



Διάγραμμα 20: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην ισόθερμη καμπύλη των 373 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC_{28}

Η συμπεριφορά των γραμμομοριακών όγκων που υπολογίζονται από τη γενικευμένη μέθοδο για το nC_{28} (διάγραμμα 20) σχεδόν ταυτίζεται με τη συμπεριφορά των πειραματικών σημείων. Όπως και στην περίπτωση του nC_{30} , οι PR και Baled υπερεκτιμούν τις τιμές του όγκου σε μεγάλο και μικρό βαθμό αντίστοιχα, ενώ ο Peneloux υπολογίζει τους γραμμομοριακούς όγκους πολύ μικρότερους από την πειραματική τους τιμή.

3.1.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στον πίνακα (10) παρουσιάζεται το σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στην κορεσμένη υγρή περιοχή με την ΚΚΕ PR και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου Shi, Baled, Peneloux και «This work». Η πρόρρηση πραγματοποιήθηκε πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού ανάμεσα στο τριπλό και στο κρίσιμο σημείο κάθε ένωσης. Τα πειραματικά δεδομένα γραμμομοριακού όγκου λαμβάνονται από τη βάση δεδομένων του NIST, εκτός από τις ενώσεις nC₂₀, nC₂₄, nC₂₈ και nC₃₀, στις οποίες λαμβάνονται δεδομένα από τη βάση του DIPPR.

Πίνακας 10: Σφάλμα στην πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην κορεσμένη υγρή περιοχή για 20 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (βιβλ. πηγή : NIST και DIPPR)

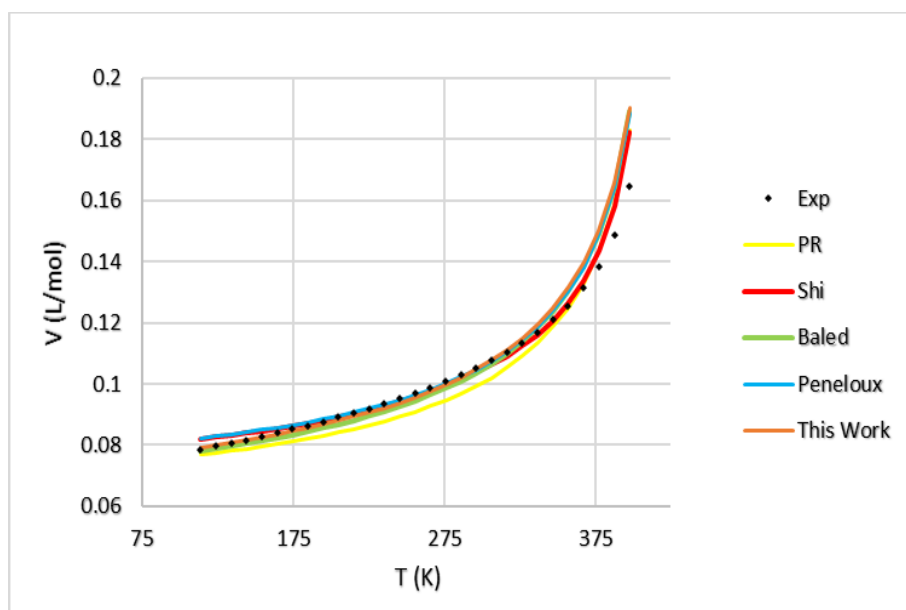
Compound	Εύρος T (K)	NDP	AAD% *				
			PR	Shi	Baled	Peneloux	This Work
nC ₃	85.47-365.43	30	5.28	2.7	3.1	3.7	3.9
nC ₄	113.54-408.14	30	4.42	2.2	3.5	3.0	3.0
nC ₅	143.42-469.70	30	3.59	2.8	4.4	3.7	3.5
nC ₆	177.83-507.6	30	3.33	2.8	4.3	3.6	3.6
nC ₇	182.57-540.20	30	4.25	2.8	4.3	3.6	3.6
nC ₈	216.38-568.7	30	6.08	2.9	4.7	3.7	4.0
nC ₉	219.66-594.60	30	6.25	2.5	3.9	2.9	3.3
nC ₁₀	243.51-647.70	30	8.59	3.1	4.8	3.7	4.1
nC ₁₂	263.57-658	30	11.37	3.6	5.3	4.3	5.0
nC ₂₀	309.89-767.23	30	19.02	6.1	4.9	11.3	5.4
nC ₂₄	324.07-803.19	30	20.16	8.4	5.6	17.2	4.4
nC ₂₈	334.68-831.16	30	22.33	10.2	10.6	23.7	5.0
nC ₃₀	338.98-843.15	30	23.89	10.2	13.8	25.8	6.6
Benzene	278.68-562.16	30	3.67	2.3	4.0	4.0	4.8
Toluene	178.18-591.79	30	3.45	4.2	4.3	5.5	3.9
cy-C ₆	279.69-553.54	30	5.04	2.6	5.0	3.3	4.4
iC ₄	113.54-408.14	30	4.69	2.1	3.2	2.8	2.7
2-M-C ₄	113.25-460.43	30	4.39	3.0	4.8	3.6	3.8
2-M-C ₅	119.55-497.50	30	3.51	3.1	4.4	3.9	3.6
2,2-DM-C ₃	256.58-433.78	30	5.72	3.4	5.0	4.0	4.7
TOTAL		600	8.45	4.0	5.2	6.9	4.2

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 *$$

Από τη μελέτη του πίνακα (10), γίνεται αντιληπτό ότι στις 16 ενώσεις του NIST, στις οποίες περιλαμβάνονται υδρογονάνθρακες χαμηλού μοριακού βάρους (μέχρι 12 άτομα άνθρακα), η γενικευμένη μέθοδος δίνει μικρότερη απόκλιση από PR και Baled. Το σφάλμα που λαμβάνεται είναι ελάχιστα μεγαλύτερο από εκείνο του Peneloux (μέχρι +1% στο κυκλοεξάνιο) και σημαντικά μεγαλύτερο από εκείνο του Shi. Εξαιρέση αποτελεί το τολουόλιο στο οποίο το σφάλμα που επιτυγχάνεται με Shi και «This work» είναι της τάξεως του 4%. Στα κανονικά αλκάνια υψηλού μοριακού βάρους (nC₂₀, nC₂₄, nC₂₈, nC₃₀), η γενικευμένη μέθοδος δίνει σημαντικά μικρότερη απόκλιση από τις υπόλοιπες μεθόδους. Το σφάλμα των PR και Peneloux σε αυτές τις ενώσεις προσεγγίζει εξαιρετικά υψηλά επίπεδα (μέχρι 24 και 26%

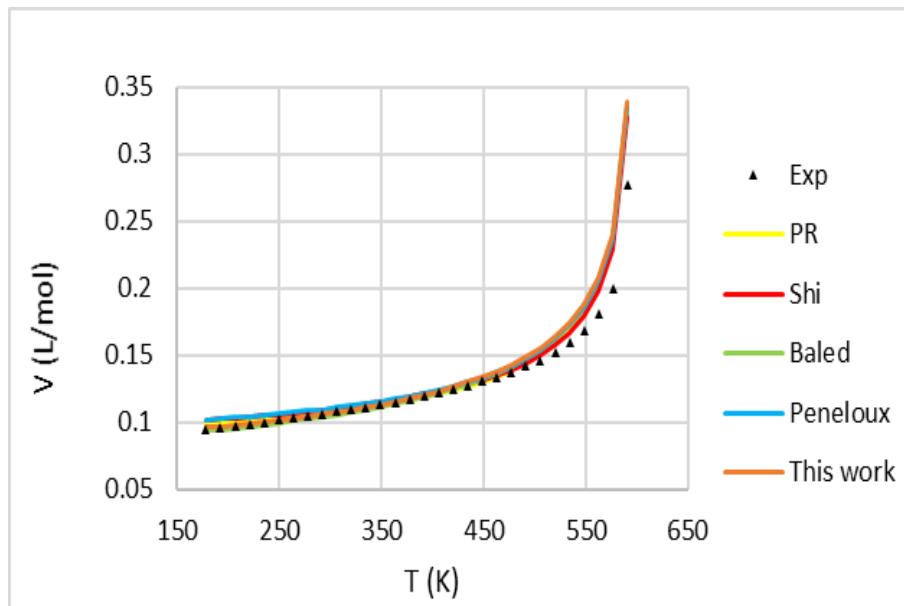
αντίστοιχα) και αυξάνεται όσο μεγαλώνει η ανθρακική αλυσίδα, ενώ οι Shi και Baled οδηγούν σε σφάλμα της τάξεως του 10 και 14% αντίστοιχα στο nC_{30} . Η γενικευμένη μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία υπερέρχει στα ενώσεις αυτές, αφού παρουσιάζει απόκλιση μικρότερη του 7% στη πρόρρηση του κορεσμένου υγρού όγκου. Συνολικά, εφόσον λαμβάνονται υπόψιν όλες οι ενώσεις (χαμηλού και υψηλού μοριακού βάρους) του πίνακα (10), διαπιστώνεται ότι η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Shi προβλέπει την τιμή του κορεσμένου υγρού όγκου με τη μεγαλύτερη ακρίβεια, ειδικά όταν εξετάζονται ενώσεις με μικρή ανθρακική αλυσίδα. Η γενικευμένη μέθοδος εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα από τον Shi στα βαριά κανονικά αλκάνια, αλλά η χρήση της έναντι του Shi μειονεκτεί στις υπόλοιπες ενώσεις.

Ακολουθούν αντιπροσωπευτικά διαγράμματα V-T για το ισοβουτάνιο και το τολουόλιο :



Διάγραμμα 21: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το iC_4

Στο διάγραμμα (21) για το iC_4 , διακρίνεται ότι όλες οι μέθοδοι αποδίδουν παρόμοια απόκλιση στην πρόρρηση του όγκου με εκείνη του Shi να υπερτερεί, ειδικά όσο προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο. Η PR υποεκτιμά τους όγκους για το μεγαλύτερο εύρος της καμπύλης κορεσμού του υγρού και εμφανίζει το μεγαλύτερο σφάλμα. Η γενικευμένη μέθοδος που αναπτύχθηκε στην εργασία αυτή ελαχιστοποιεί το σφάλμα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, αλλά αρχίζει να υπερεκτιμά σε μεγάλο βαθμό τον όγκο κοντά στο κρίσιμο σημείο.



Διάγραμμα 22: Πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το τολουόλιο

Η ίδια τάση που εμφανίζουν οι μέθοδοι στο ισοβουτάνιο παρατηρείται και το τολουόλιο (Διάγραμμα 22), αφού όλες οι μέθοδοι αρχίζουν να υπερεκτιμούν την τιμή του κορεσμένου υγρού γραμμομοριακού όγκου όσο προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο. Στην περίπτωση του τολουόλιου, όμως, οι Peneloux και Shi εμφανίζουν μεγάλο σφάλμα σε θερμοκρασίες κοντά στο τριπλό σημείο, όπου η γενικευμένη μέθοδος, ο Baled και η αδιόρθωτη PR πραγματοποιούν πολύ καλύτερη πρόρρηση της τιμής του όγκου.

Συνολικά, συμπεραίνεται ότι η γενικευμένη μέθοδος εμφανίζει μεγάλα πλεονεκτήματα στην πρόρρηση των γραμμομοριακών όγκων στη μονοφασική περιοχή συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους. Ειδικά σε υδρογονάνθρακες με μακριά ανθρακική αλυσίδα (περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα) μειώνεται σημαντικά το σφάλμα στην πρόρρηση του όγκου, ενώ το εύρος θερμοκρασίας και πίεσης που χρησιμοποιείται για προβλέψεις είναι μεγαλύτερο από αυτό που περιέχεται ακόμα και στην μελέτη του Baled. Η υπεροχή της μεθόδου του Shi στην κορεσμένη υγρή φάση έναντι της γενικευμένη μεθόδου δεν αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα, αφού εξακολουθεί να εμφανίζει σχετικά μικρή απόκλιση (εφάμιλλη εκείνης του Peneloux) σε ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους, και οδηγεί στο μικρότερο σφάλμα από όλες τις μεθόδους όταν εξετάζονται αλκάνια με βαριά ανθρακική αλυσίδα.

3.2. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΙΕΣΗ

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση με τις μεθόδους διόρθωσης όγκου Shi και «This work» (αφού οι PR, Peneloux και Baled υπολογίζουν ίδια C_p με τη γενική μέθοδο). Η πρόρρηση πραγματοποιείται στη μονοφασική περιοχή σε εύρος θερμοκρασίας 200 έως 600 K και σε εύρος πίεσης 10 έως 800 bar, και πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού ανάμεσα στο τριπλό και στο κρίσιμο σημείο κάθε ένωσης. Εξετάζονται 16 ενώσεις της βάσης δεδομένων του NIST.

3.2.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στον πίνακα (11) αποτυπώνεται το σφάλμα στην πρόρρηση του C_p στη μονοφασική περιοχή.

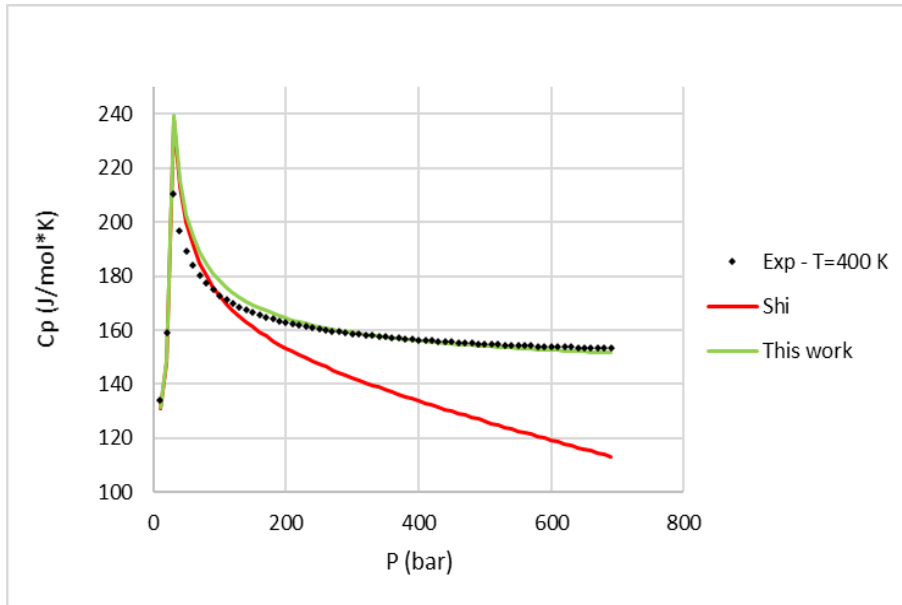
Πίνακας 11: Σφάλμα στην πρόρρηση του C_p στη μονοφασική περιοχή για 16 ενώσεις με Shi και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)

Compound	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *	
				Shi	This work
nC ₃	200-500	10-800	320	8.4	3.1
nC ₄	200-500	10-690	276	7.4	3.3
nC ₅	200-600	10-800	400	6.3	3.3
nC ₆	200-600	10-800	360	6.9	2.8
nC ₇	300-600	10-800	320	4.9	2.7
nC ₈	300-600	10-800	320	4.7	2.8
nC ₉	300-500	10-800	240	2.6	3.6
nC ₁₀	300-600	10-800	313	4.1	3.0
nC ₁₂	300-600	10-800	283	3.7	3.5
Benzene	300-600	10-800	270	4.8	3.2
Toluene	300-600	10-800	320	5.7	3.7
cy-C ₆	300-600	10-800	279	5.0	3.4
iC ₄	200-500	10-350	140	5.9	3.7
2-M-C ₄	200-600	10-800	400	5.4	3.4
2-M-C ₅	200-500	10-800	320	8.4	4.6
2,2-DM-C ₃	300-500	10-800	195	6.9	1.5
TOTAL			4756	5.7	3.2

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

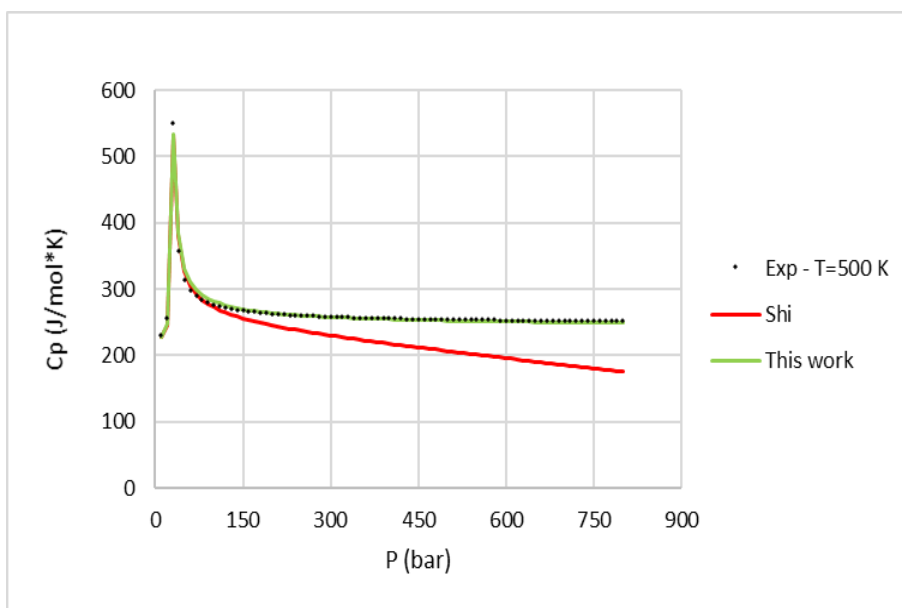
Όπως έχει αποδειχθεί στο υποκεφάλαιο 1.2.7, στην εξίσωση (62), το C_p μεταβάλλεται μόνο στην περίπτωση διόρθωσης όγκου με θερμοκρασιακή εξάρτηση, στην οποία ο όρος διόρθωσης έχει μη μηδενική δεύτερη παράγωγο. Η Peng-Robinson δεν περιλαμβάνει διόρθωση όγκου. Ο όρος διόρθωσης του Peneloux είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία, ενώ ο όρος διόρθωσης στις Baled και «This work» είναι γραμμική εξάρτηση της θερμοκρασίας, αλλά η δεύτερη παράγωγος ως προς το T είναι μηδενική. Συνεπώς, στον πίνακα (13) περιλαμβάνεται το σφάλμα μόνο για τις μεθόδους Shi και «This work», αφού οι PR, Baled και Peneloux δίνουν το ίδιο μέσο σφάλμα με τη γενικευμένη μέθοδο για όλες τις ενώσεις. Ο όρος διόρθωσης του Shi έχει μη μηδενική δεύτερη παράγωγο ως προς τη θερμοκρασία, η οποία είναι εκθετικού χαρακτήρα. Στο εύρος θερμοκρασίας και πίεσης που εξετάζεται, το σφάλμα που λαμβάνεται από το Shi είναι σημαντικά μεγαλύτερο από της μεθόδου «This work» (της τάξεως του 2.5% κατά μέσο όρο).

Ακολουθούν τα διαγράμματα C_p συναρτήσεως της πίεσης για το βουτάνιο και το 2-μεθυλοπεντάνιο.



Διάγραμμα 23: Πρόρρηση C_p στην ισόθερμη καμπύλη των 400 K με Shi και «This work» για το nC_4

Στο διάγραμμα (23) για το nC_4 , παρατηρείται ότι οι δύο καμπύλες ταυτίζονται στις πολύ χαμηλές πιέσεις μέχρι που η θερμοχωρητικότητα λαμβάνει τη μέγιστη τιμή της. Στη συνέχεια, ο Shi εμφανίζει μειωτική τάση και υποεκτιμά σημαντικά τις τιμές του C_p , ενώ η μέθοδος «This work» ταυτίζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό με τα πειραματικά δεδομένα για το μεγαλύτερο εύρος πίεσης. Οι καμπύλες των PR, Baled και Peneloux δεν κρίθηκε απαραίτητο να σχεδιαστούν, αφού είναι ίδιες με την ισόθερμη καμπύλη της γενικευμένης μεθόδου. Από τη μελέτη του διαγράμματος σε συνδυασμό με την εξίσωση (62) διαπιστώνεται ότι η απόκλιση του Shi από τα πειραματικά σημεία μεγαλώνει με την αύξηση της πίεσης εξαιτίας της αύξησής του γινομένου $T^*P^*c''(T)$.



Διάγραμμα 24: Πρόρρηση C_p στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K με Shi και «This work» για το 2-M-C₅

Από τη μελέτη του διαγράμματος (24), διαπιστώνεται ότι στην υψηλή θερμοκρασία των 500 K, οι τιμές θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση που υπολογίζει η γενικευμένη μέθοδος ταυτίζονται σχεδόν με τις πειραματικές τιμές σε ολόκληρο το εύρος των πιέσεων. Αντίθετα, η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Shi παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια στην πρόρρηση του C_p σε χαμηλή πίεση (μέχρι τα 150 bar), αλλά αποκτά μειωτική τάση και υποεκτιμά όλο και περισσότερο τη θερμοχωρητικότητα με την αύξηση της πίεσης κατά μήκος της ισόθερμης.

3.2.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στον πίνακα (12) αποτυπώνεται το σφάλμα στην πρόρρηση του C_p πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού.

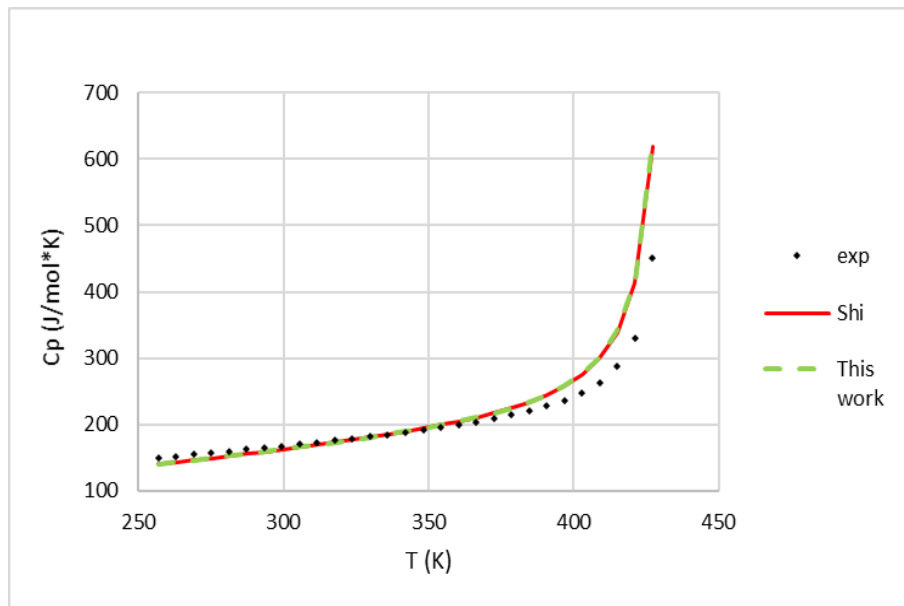
Πίνακας 12: Σφάλμα στην πρόρρηση του C_p στην κορεσμένη υγρή περιοχή για 16 ενώσεις με Shi και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)

Compound	T(K)	NDP	AAD% *	
			Shi	This work
nC ₃	85.47-365.43	30	9.9	10.0
nC ₄	113.54-408.14	30	9.5	9.6
nC ₅	143.42-469.70	30	9.5	9.5
nC ₆	177.83-507.6	30	6.6	6.6
nC ₇	182.57-540.20	30	11.0	11.1
nC ₈	216.38-568.7	30	6.3	6.4
nC ₉	219.66-594.60	30	5.4	5.5
nC ₁₀	243.51-647.70	30	4.6	4.6
nC _{11,12}	263.57-658	30	9.4	9.4
Benzene	278.68-562.16	30	9.3	9.4
Toluene	178.18-591.79	30	8.2	8.3
cy-C ₆	279.69-553.54	30	7.5	7.5
iC ₄	113.54-408.14	30	6.1	6.1
2-M-C ₄	113.25-460.43	30	11.5	11.5
2-M-C ₅	119.55-497.50	30	7.6	7.7
2,2-DM-C ₃	256.58-433.78	30	8.9	9.1
TOTAL		480	8.2	8.3

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Σε αντίθεση με την απόκλιση στη μονοφασική περιοχή, το σφάλμα του Shi και αυτό που λαμβάνεται από τη γενικευμένη μέθοδο είναι στο ίδιο επίπεδο για όλες τις ενώσεις που εξετάζονται. Στην καμπύλη κορεσμού του υγρού, καμιά από τις δύο μεθόδους δεν αποδίδει σφάλμα μικρότερο του 5%.

Ακολουθεί ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα C_p συναρτήσεως της θερμοκρασίας για το 2,2-διμεθυλο-προπάνιο.



Διάγραμμα 25: Πρόρρηση C_p στην κορεσμένη υγρή περιοχή με Shi και «This work» για το 2,2-DM-C₃

Στο διάγραμμα (25) για το διμεθυλο-προπάνιο, παρατηρείται ότι τα C_p που υπολογίζονται με Shi και τη γενικευμένη μέθοδο σχεδόν ταυτίζονται για ολόκληρο το εύρος της θερμοκρασίας. Οι δύο μέθοδοι διόρθωσης όγκου αρχίζουν να υπερεκτιμούν την τιμή του C_p στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο.

3.3. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΟΓΚΟ

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο με την ΚΚΕ Peng – Robinson και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου Shi, Peneloux, Baled και «This work». Η πρόρρηση πραγματοποιείται στη μονοφασική περιοχή σε θερμοκρασιακό εύρος 200 έως 600 K και σε εύρος πίεσης 10 έως 800 bar, και πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού ανάμεσα στο τριπλό και στο κρίσιμο σημείο κάθε ένωσης. Εξετάζονται οι 16 ενώσεις της βάσης δεδομένων του NIST.

3.3.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στον πίνακα (13) αποτυπώνεται το σφάλμα της πρόρρησης των C_v στη μονοφασική περιοχή.

Πίνακας 13: Σφάλμα στην πρόρρηση του C_v στη μονοφασική περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)

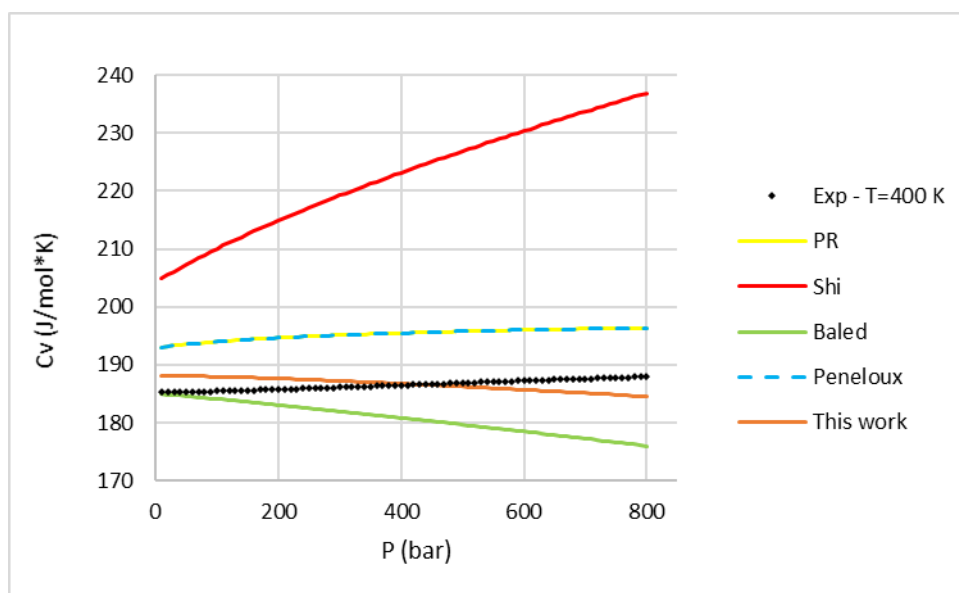
Compound	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *				
				PR	Shi	Baled	Peneloux	This work
nC ₃	200-500	10-800	320	3.9	21.4	1.8	3.9	3.2
nC ₄	200-500	10-690	276	4.5	7.5	3.9	4.5	2.4
nC ₅	200-600	10-800	400	4.0	12.0	5.0	4.0	2.1
nC ₆	200-600	10-800	360	4.3	9.3	4.1	4.3	1.1
nC ₇	300-600	10-800	320	3.5	8.0	3.9	3.5	1.3
nC ₈	300-600	10-800	320	3.1	8.4	4.3	3.1	1.5
nC ₉	300-500	10-800	240	4.6	8.6	4.3	4.6	1.5
nC ₁₀	300-600	10-800	313	4.3	7.5	3.4	4.3	1.0
nC ₁₂	300-600	10-800	283	3.4	5.6	3.6	3.4	1.1
Benzene	300-600	10-800	270	5.3	13.4	4.5	5.3	4.0
Toluene	300-600	10-800	320	3.9	11.6	6.7	3.9	4.8

cy-C ₆	300-600	10-800	279	3.2	10.2	3.4	3.2	3.0
iC ₄	200-500	10-350	140	3.9	8.3	2.2	3.9	2.2
2-M-C ₄	200-600	10-800	400	3.1	10.6	5.4	3.1	3.4
2-M-C ₅	200-500	10-800	320	4.3	11.3	6.2	4.3	3.4
2,2-DM-C ₃	300-500	10-800	195	3.7	5.7	1.5	3.7	1.2
TOTAL			4756	3.9	10.2	4.2	3.9	2.4

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Η μέθοδος «This work» οδηγεί συνολικά στη μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα και το σφάλμα της για κάποιες από τις ενώσεις είναι μικρότερο από 1%. Οι μέθοδοι των Baled, PR και Peneloux οδηγούν σε μέτρια απόκλιση της τάξεως του 4%. Το σφάλμα που λαμβάνεται από τις PR και Peneloux είναι ακριβώς το ίδιο, αφού σύμφωνα με την εξίσωση (68), η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο είναι συνάρτηση του C_p (που είναι ίδιο για τις δύο μεθόδους) και της πρώτης παραγώγου του όρου διόρθωσης ως προς την θερμοκρασία. Αφού η PR δεν έχει όρο διόρθωσης και ο όρος διόρθωσης της Peneloux είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία, οι δύο μέθοδοι υπολογίζουν ίδιες τιμές θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο. Η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Shi παρουσιάζει μέσο σφάλμα της τάξεως του 10%, και η απόκλιση γίνεται μεγαλύτερη από 20% για το προπάνιο. Η αιτία για τις υψηλές αυτές τιμές σφαλμάτων που λαμβάνεται με το Shi είναι ο εκθετικός χαρακτήρας της διόρθωσης του μοντέλου. Το κριτήριο που περιλαμβάνει στη μελέτη του ο Shi εξασφαλίζει τη θερμοδυναμική συνέπεια, αλλά οι θερμοχωρητικότητες υπό σταθερό όγκο που υπολογίζει διαφέρουν σημαντικά από τις πειραματικές.

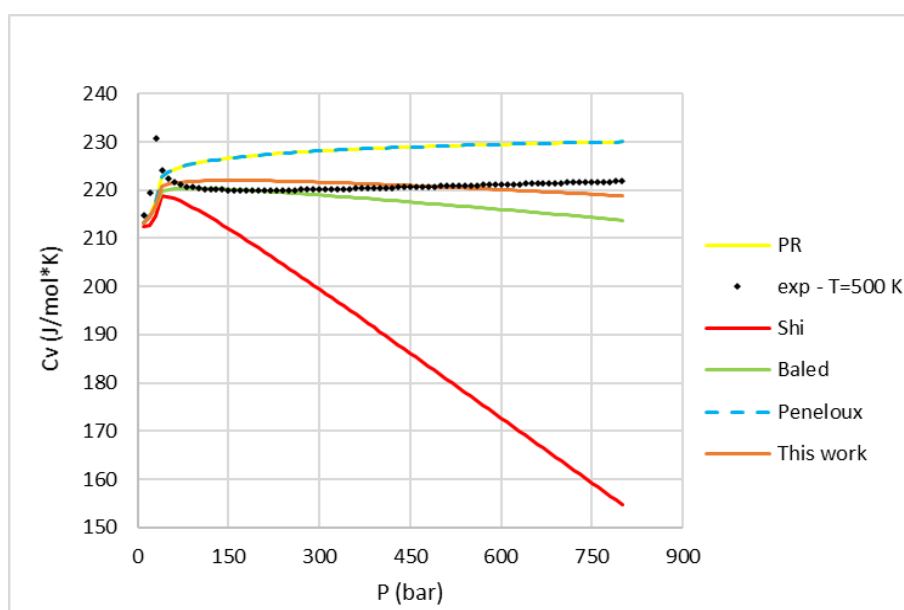
Ακολουθούν κάποια αντιπροσωπευτικά διαγράμματα C_v συναρτήσει της πίεσης για το εξάνιο και το 2-μεθυλο-πεντάνιο.



Διάγραμμα 26: Πρόρρηση C_v στην ισόθερμη καμπύλη των 400 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «this work» για το nC₆

Από τη μελέτη του διαγράμματος (26), γίνεται αντιληπτό ότι η ΚΚΕ PR και η μέθοδος του Peneloux (οι οποίες ταυτίζονται) υπερεκτιμούν τις τιμές του C_v (αλλά έχουν ίδια τάση) για ολόκληρο το εύρος των πιέσεων. Οι θερμοχωρητικότητες που υπολογίζει ο Shi είναι πολύ μεγαλύτερες από τις πειραματικές και εμφανίζουν μεγάλη αυξητική τάση με τη μεταπήδηση

σε υψηλότερη πίεση. Η μέθοδος του Baled εμφανίζει μικρό σφάλμα στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας σε χαμηλή πίεση, αλλά όσο μεγαλώνει η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης, υποεκτιμά σημαντικά τις τιμές των C_v και εμφανίζει μειωτική τάση, η οποία έρχεται σε αντίθεση με τη συμπεριφορά των πειραματικών τιμών C_v που παρουσιάζουν μικρή αύξηση. Η γενικευμένη μέθοδος δίνει το μικρότερο μέσο σφάλμα από όλες τις μεθόδους. Στα 10 έως 450 bar υπερεκτιμά τις τιμές των C_v και στα 450 έως 800 bar, παρουσιάζει μικρή υποεκτίμηση. Η συμπεριφορά θερμοχωρητικοτήτων που υπολογίζει η μέθοδος «This work» είναι όμοια με εκείνη του Baled, δηλαδή έρχεται σε αντίθεση με την αυξητική κλίση των πειραματικών σημείων C_v . Η διαφορά αυτή οφείλεται στην εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο από την πρώτη παράγωγο του όρου διόρθωσης του όγκου (εξίσωση 68). Αφού οι μέθοδοι Baled και This work έχουν μη μηδενική πρώτη παράγωγο του όρου διόρθωσης, τα C_v που υπολογίζουν έχουν διαφορετική συμπεριφορά από εκείνα των μεθόδων PR και Peneloux. Η ΚΚΕ PR δεν περιλαμβάνει διόρθωση του όγκου, ενώ ο όρος διόρθωσης του Peneloux είναι ανεξάρτητος από τη θερμοκρασία.



Διάγραμμα 27: Πρόρρηση C_v στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το 2-M-C₅

Στο διάγραμμα (27) γίνεται αντιληπτό ότι μόνο η μέθοδος διόρθωσης όγκου που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία εμφανίζει μικρή απόκλιση στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας του 2-M-C₅ από τα πειραματικά σημεία, με μικρή υπερεκτίμηση των τιμών του C_v στις χαμηλές πιέσεις και ελαφριά υποεκτίμηση στις υψηλές. Οι Peneloux και PR υπολογίζουν τιμές θερμοχωρητικότητας μεγαλύτερες από τις πειραματικές για το μεγαλύτερο εύρος πιέσεων, ενώ οι C_v που υπολογίζονται με την μέθοδο του Baled ταυτίζονται σχεδόν με τα πειραματικά σημεία σε χαμηλές πιέσεις, και εμφανίζουν μικρή απόκλιση όσο εξετάζονται τα σημεία υψηλότερης πίεσης της ισόθερμης. Ο Shi παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία, η οποία αυξάνεται με μεγάλη κλίση όσο μεγαλώνει η πίεση. Στη συγκεκριμένη υψηλή θερμοκρασία (500 K) που εξετάζεται, ο Shi παρουσιάζει μειωτική τάση και υποεκτιμά σημαντικά τις τιμές των C_v . Μόνο η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Peneloux ακολουθεί την τάση των πειραματικών σημείων, αφού οι υπόλοιπες μέθοδοι παρουσιάζουν μειωτική τάση στο εύρος πιέσεων που εξετάζεται.

3.3.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στον πίνακα (14) αποτυπώνεται το σφάλμα της πρόρρησης της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού.

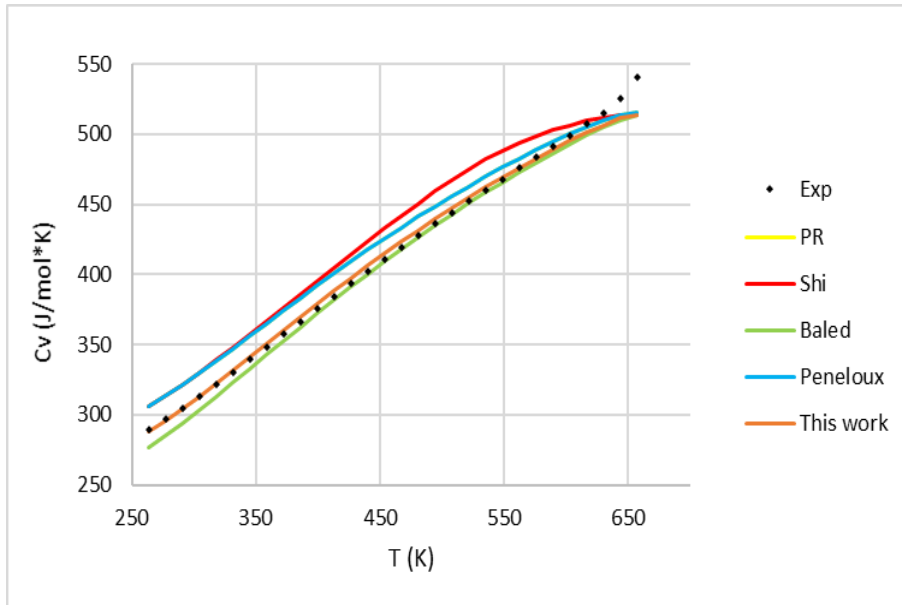
Πίνακας 14: Σφάλμα στην πρόρρηση του C_v στην κορεσμένη υγρή περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)

Compound	Εύρος T (K)	NDP	AAD% *				
			PR	Shi	Baled	Peneloux	This work
nC ₃	85.47-365.43	30	8.7	13.1	3.0	8.7	2.9
nC ₄	113.54-408.14	30	5.8	6.0	3.1	5.8	2.1
nC ₅	143.42-469.70	30	5.3	8.0	3.7	5.3	1.7
nC ₆	177.83-507.6	30	5.2	7.6	2.6	5.2	1.2
nC ₇	182.57-540.20	30	3.8	5.7	3.3	3.8	1.7
nC ₈	216.38-568.7	30	3.1	4.8	3.1	3.1	1.5
nC ₉	219.66-594..60	30	4.3	5.8	2.1	4.3	1.5
nC ₁₀	243.51-647.70	30	4.4	5.7	1.4	4.4	1.5
nC ₁₂	263.57-658	30	3.4	4.4	1.6	3.4	0.9
Benzene	278.68-562.16	30	3.8	7.6	5.8	3.8	5.0
Toluene	178.18-591.79	30	3.6	5.9	7.8	3.6	6.0
cy-C ₆	279.69-553.54	30	3.5	6.6	3.0	3.5	2.8
iC ₄	113.54-408.14	30	7.4	10.8	2.3	7.4	2.3
2-M-C ₄	113.25-460.43	30	4.4	6.9	5.1	4.4	3.2
2-M-C ₅	119.55-497.50	30	5.6	7.6	3.7	5.6	1.9
2,2-DM-C ₃	256.58-433.78	30	3.3	7.9	1.8	3.3	1.7
TOTAL		480	4.7	7.1	3.3	4.7	2.4

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

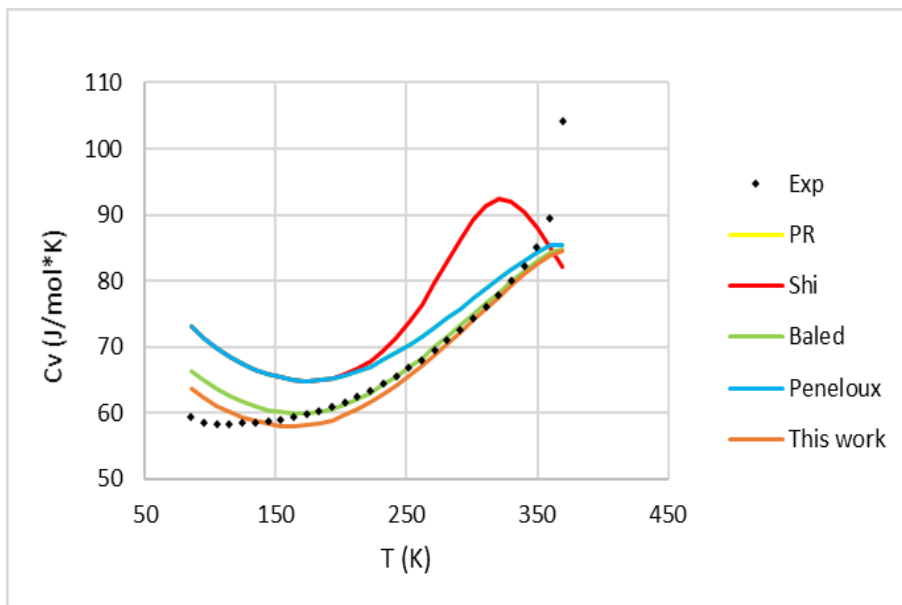
Στην κορεσμένη υγρή φάση, η μέθοδος «This work» παρουσιάζει το μικρότερο σφάλμα στην πρόρρηση του C_v συγκριτικά με τις υπόλοιπες ΚΚΕ για όλες τις ενώσεις εκτός από τις αρωματικές βενζόλιο και τολουόλιο. Η μέθοδος Baled αποδίδει μέτρια απόκλιση κατά μέσο όρο (της τάξεως του 3.3%), αλλά όπως και στη γενικευμένη μέθοδο, το σφάλμα των αρωματικών υδρογονανθράκων που εξετάζονται πλησιάζει το 6 και 8% αντίστοιχα. Οι PR και Peneloux υπολογίζουν τις τιμές του C_v με 5% απόκλιση κατά μέσο όρο. Το σφάλμα που λαμβάνεται με αυτές τις δύο μεθόδους είναι υψηλότερο στα κανονικά και διακλαδισμένα αλκάνια και χαμηλότερο στις αρωματικές ενώσεις. Όσον αφορά τη μέθοδο του Shi, η απόκλιση του στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας είναι η υψηλότερη από όλες τις μεθόδους και σε αυτή την περιοχή. Ξεπερνάει το 10% για το προπάνιο και το ισοβουτάνιο, ενώ συνολικά δίνει μέσο σφάλμα κατά πολύ μεγαλύτερο (7%) από εκείνο της γενικευμένης μεθόδου.

Ακολουθούν τα αντιπροσωπευτικά διαγράμματα θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει της θερμοκρασίας κορεσμού για το δωδεκάνιο και το προπάνιο.



Διάγραμμα 28: Πρόρρηση C_v στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC_{12}

Στο διάγραμμα (28) για το nC_{12} , οι υπολογισμένες τιμές C_v που λαμβάνονται με τη γενικευμένη μέθοδο σχεδόν ταυτίζονται με τις πειραματικές. Στην κρίσιμη περιοχή μόνο, το “This work” υποεκτιμά ελαφρώς τις τιμές της θερμοχωρητικότητας. Η μέθοδος Baled εμφανίζει μικρή απόκλιση σε όλο το εύρος της καμπύλης κορεσμού, ενώ οι PR, Peneloux και Shi υπερεκτιμούν τις τιμές της θερμοχωρητικότητας. Συνολικά, η μεγαλύτερη απόκλιση στην πρόρρηση του C_v λαμβάνεται με χρήση του Shi.



Διάγραμμα 29: Πρόρρηση C_v στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC_3

Για το προπάνιο (διάγραμμα 27), που αποτελεί υδρογονάνθρακα χαμηλού μοριακού βάρους, οι PR και Peneloux υπερεκτιμούν τις τιμές του C_v και εμφανίζουν μέτρια απόκλιση από τις πειραματικές τιμές, ιδιαίτερα σε σημεία που προσεγγίζουν το τριπλό σημείο της ένωσης. Την καλύτερη συμπεριφορά στην πρόρρηση των C_v παρουσιάζει η μέθοδος «This work» και

ακολουθείται από την μέθοδο του Baled. Οι τιμές θερμοχωρητικότητας που λαμβάνονται από το Shi αυξάνονται με εκθετικό ρυθμό κατά μήκος της καμπύλης κορεσμού και είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις πειραματικές. Όλες οι μέθοδοι εμφανίζουν δυσκολία στην πρόρρηση της τιμής του C_v στην κρίσιμη περιοχή.

Συνολικά, η γενικευμένη μέθοδος «This work» αποδίδει τα καλύτερα αποτελέσματα στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο τόσο στη μονοφασική όσο και στην κορεσμένη υγρή περιοχή.

3.4. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης της ταχύτητας του ήχου (w) με την ΚΚΕ Peng – Robinson και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου Shi, Baled, Peneloux και «This work». Η πρόρρηση πραγματοποιείται στη μονοφασική περιοχή σε εύρος θερμοκρασίας 200 έως 600 K και σε εύρος πίεσης 10 έως 800 bar, και πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού ανάμεσα στο τριπλό και στο κρίσιμο σημείο κάθε ένωσης. Εξετάζονται οι 16 ενώσεις της βάσης δεδομένων του NIST.

3.4.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στον πίνακα (15) αποτυπώνεται το σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στη μονοφασική περιοχή.

Πίνακας 15: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στη μονοφασική περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)

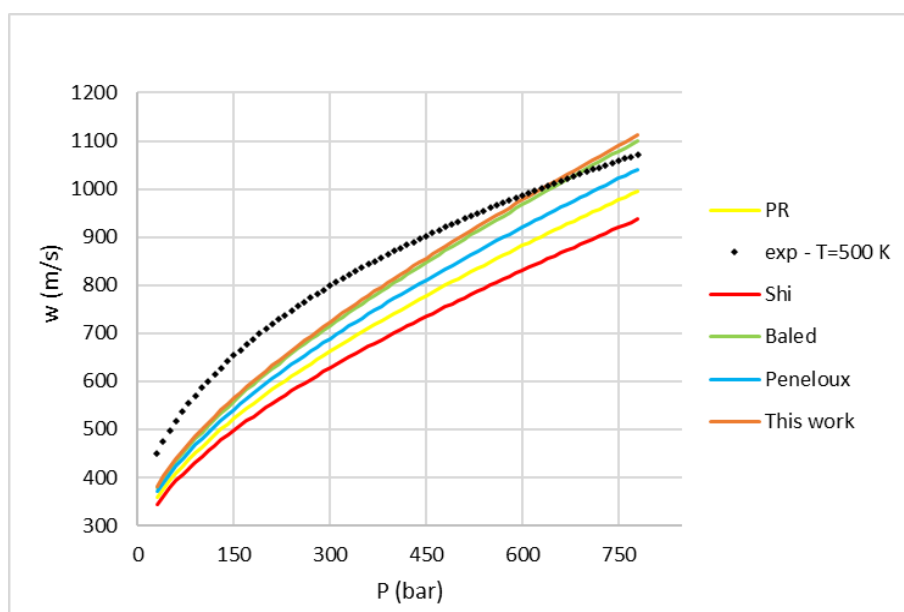
Compound	T(K)	P(bar)	NDP	AAD% *				
				PR	Shi	Baled	Peneloux	This work
nC ₃	200-500	10-800	320	10.3	10.2	7.0	7.7	6.9
nC ₄	200-500	10-690	276	10.5	11.0	8.5	9.1	8.5
nC ₅	200-600	10-800	400	10.6	11.0	9.4	10.0	9.3
nC ₆	200-600	10-800	360	9.5	11.3	8.2	9.3	8.5
nC ₇	300-600	10-800	320	9.0	11.1	8.1	9.3	7.4
nC ₈	300-600	10-800	320	9.0	11.1	9.0	9.3	8.7
nC ₉	300-500	10-800	240	10.3	11.0	10.6	9.5	10.0
nC ₁₀	300-600	10-800	313	10.1	11.5	9.6	9.8	9.4
nC ₁₂	300-600	10-800	283	11.4	10.1	9.1	9.0	9.4
Benzene	300-600	10-800	270	12.5	11.9	6.5	9.1	6.1
Toluene	300-600	10-800	320	9.4	11.0	7.8	8.5	7.7
cy-C ₆	300-600	10-800	279	12.9	12.2	7.6	9.4	6.7
iC ₄	200-500	10-350	140	12.0	11.0	8.3	9.0	7.7
2-M-C ₄	200-600	10-800	400	10.5	10.7	9.2	9.7	9.1
2-M-C ₅	200-500	10-800	320	10.9	12.8	11.5	10.9	11.1
2,2-DM-C ₃	300-500	10-800	195	13.6	12.5	7.9	9.9	7.3
TOTAL			4756	10.6	11.3	8.7	9.4	8.4

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Όλες οι μέθοδοι δίνουν υψηλό μέσο σφάλμα στην πρόρρηση του w μεταξύ του 8 και 11%. Η γενικευμένη μέθοδος επιτυγχάνει τη μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα στις περισσότερες ενώσεις, και ακολουθείται από τη μέθοδο Baled που δίνει παραπλήσιο

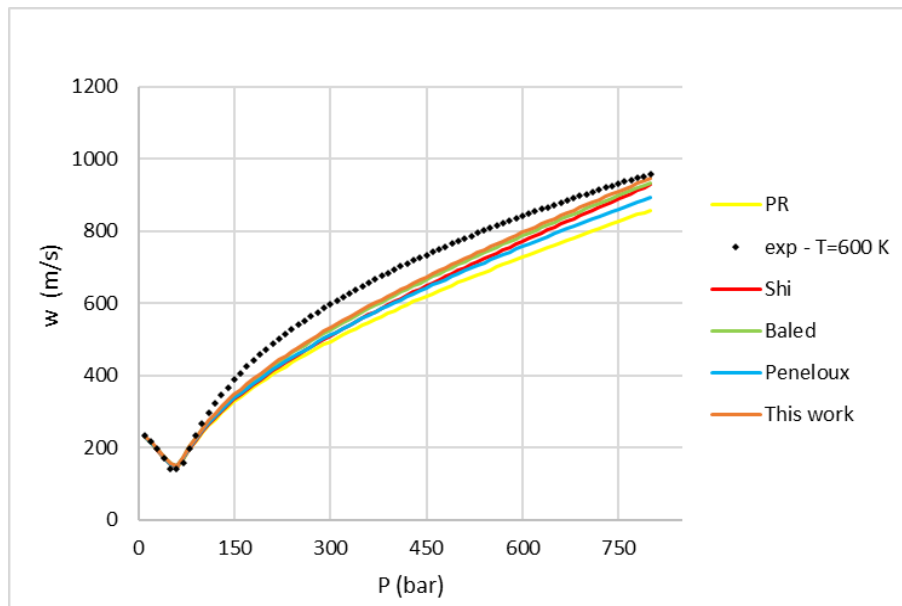
σφάλμα. Η μέθοδος του Shi υπολογίζει την ταχύτητα του ήχου με σφάλμα που ξεπερνάει το 10 % σχεδόν για όλες τις ενώσεις που εξετάζονται, και είναι μεγαλύτερο και από το σφάλμα που λαμβάνεται με χρήση της Peng Robinson χωρίς διόρθωση του ογκού. Αυτό εξηγείται με τη μελέτη της εξίσωσης (69). Αφού στον υπολογισμό της ταχύτητας του ήχου περιλαμβάνεται και η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο, την οποία ο Shi υπολογίζει με μεγάλη απόκλιση συγκριτικά με τις υπόλοιπες ΚΚΕ που μελετώνται στη μονοφασική περιοχή, είναι αναμενόμενο να παρατηρείται μεγαλύτερη απόκλιση κατά την πρόρρηση του w με το μοντέλο αυτό.

Ακολουθούν κάποια αντιπροσωπευτικά διαγράμματα της w συναρτήσει της πίεσης για το βενζόλιο και το κυκλοεξάνιο.



Διάγραμμα 30: Πρόρρηση ταχύτητας του ήχου στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το βενζόλιο

Διαπιστώνεται από τη μελέτη του διαγράμματος (30) ότι στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K για το βενζόλιο, η ταχύτητα του ήχου που υπολογίζεται από όλες τις μεθόδους έχει παρόμοια συμπεριφορά. Τη μεγαλύτερη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία παρουσιάζουν οι ταχύτητες του ήχου που υπολογίζονται με το Shi, και ακολουθεί η PR και ο Peneloux. Οι τρεις αυτές μέθοδοι υποεκτιμούν την ταχύτητα του ήχου σε ολόκληρο το μήκος της ισόθερμης. Η γενικευμένη μέθοδος και ο Baled αποδίδουν μικρό σφάλμα και υπερεκτιμούν ελαφρώς το w σε υψηλές πιέσεις της τάξεως των 650 έως 800 bar.



Διάγραμμα 31: Πρόρρηση ταχύτητας του ήχου στην ισόθερμη καμπύλη των 600 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το C_6H_{12}

Για το κυκλοεξάνιο (διάγραμμα 31), πάνω στην ισόθερμη καμπύλη των 600 K, όλες οι μέθοδοι υποεκτιμούν την ταχύτητα του ήχου και εμφανίζουν μέτρια απόκλιση από τα πειραματικά σημεία. Το μικρότερο σφάλμα επιτυγχάνεται με τη γενικευμένη μέθοδο που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία και το μεγαλύτερο σφάλμα λαμβάνεται με χρήση της Peng - Robinson. Όλες οι μέθοδοι παρουσιάζουν ελάχιστη απόκλιση (σχεδόν ταυτίζονται) με τις πειραματικές τιμές ταχύτητας σε χαμηλές πιέσεις όπου το w λαμβάνει τη μικρότερη τιμή του και στη συνέχεια, αυξάνεται με τη μεταπήδηση σε μεγαλύτερες πιέσεις κατά μήκος της ισόθερμης. Η συμπεριφορά αυτή των πειραματικών τιμών ταχύτητας οφείλεται στις θερμοχωρητικότητες C_p και C_v . Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση μειώνεται σταθερά κατά μήκος της ισόθερμης, ενώ η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο λαμβάνει μια ελάχιστη τιμή σε χαμηλή πίεση και έπειτα, παρουσιάζει μικρή αύξηση. Η ταχύτητα του ήχου είναι ανάλογη της ρίζας του γινομένου C_p/C_v , σύμφωνα με την εξίσωση (69). Συνεπώς, το σημείο στο οποίο παρατηρείται η αναστροφή της συμπεριφοράς της ισόθερμης στο διάγραμμα (31), είναι το σημείο στο οποίο η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο εμφανίζει αυξητική τάση. Σε πολύ υψηλές πιέσεις, η γενικευμένη μέθοδος και ο Baled υπολογίζουν ταχύτητες του ήχου που προσεγγίζουν σημαντικά τα πειραματικά σημεία.

3.4.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στον πίνακα (16) απεικονίζεται το σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού.

Πίνακας 16 : Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στην κορεσμένη υγρή περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)

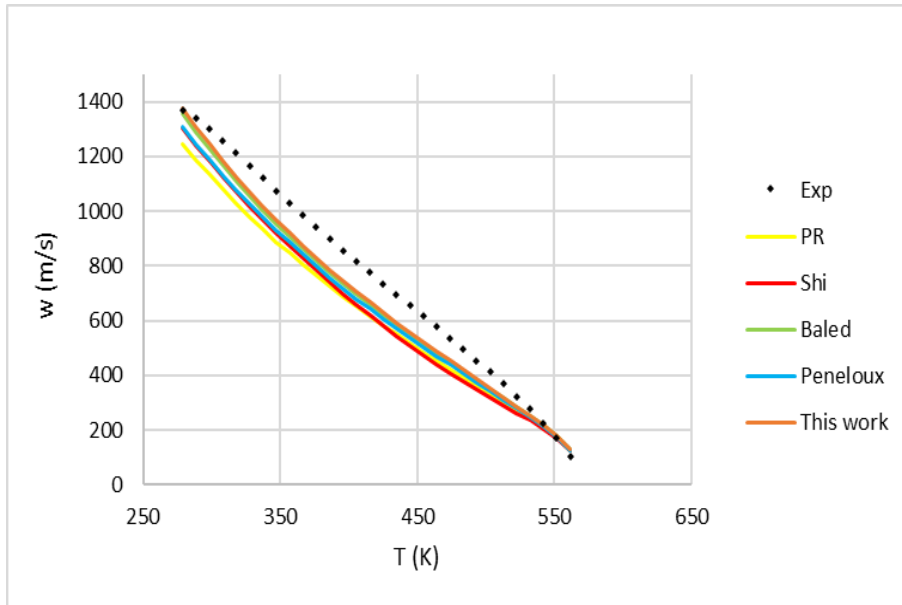
Compound	Εύρος T (K)	NDP	AAD% *				
			PR	Shi	Baled	Peneloux	This work
nC_3	85.47-365.43	30	16.2	17.1	14.6	14.9	14.6
nC_4	113.54-408.14	30	15.5	14.3	12.7	13.5	12.6
nC_5	143.42-469.70	30	15.7	16.3	13.7	14.6	13.9
nC_6	177.83-507.6	30	15.1	16.2	13.5	14.6	13.9

nC ₇	182.57-540.20	30	14.8	16.6	13.7	15.2	14.3
nC ₈	216.38-568.7	30	13.7	16.4	13.3	15.1	14.1
nC ₉	219.66-594.60	30	15.8	19.4	16.3	18.5	16.8
nC ₁₀	243.51-647.70	30	13.9	18.8	15.7	18.1	15.7
nC ₁₂	263.57-658	30	13.2	20.0	17.6	20.0	16.1
Benzene	278.68-562.16	30	17.1	16.7	12.2	14.1	11.3
Toluene	178.18-591.79	30	14.5	15.2	13.3	13.6	13.0
cy-C ₆	279.69-553.54	30	20.7	20.1	17.5	17.9	16.4
iC ₄	113.54-408.14	30	15.9	15.4	12.7	13.3	12.4
2-M-C ₄	113.25-460.43	30	15.8	16.4	14.5	14.9	14.4
2-M-C ₅	119.55-497.50	30	16.6	17.4	15.6	16.1	15.6
2,2-DM-C ₃	256.58-433.78	30	22.6	22.5	19.1	19.6	18.3
TOTAL		480	16.1	17.4	14.8	15.9	14.6

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

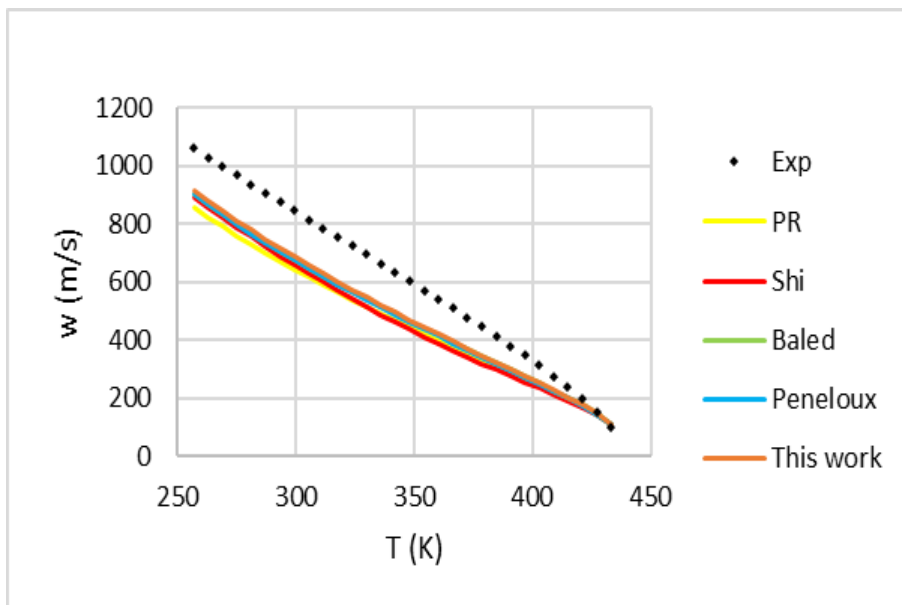
Από τη μελέτη του πίνακα (16), διαπιστώνεται ότι το σφάλμα στην πρόρρηση του w στην κορεσμένη υγρή περιοχή είναι μεγάλο (της τάξεως του 15%) για όλες τις μεθόδους. Η μικρότερη απόκλιση στην πρόρρηση των υπολογισμένων ταχυτήτων από τα πειραματικά σημεία λαμβάνεται από τη γενικευμένη μέθοδο και τον Baled, που παρουσιάζουν παραπλήσιο σφάλμα. Η μέθοδος Baled υπερέχει ελάχιστα του «This work» σε κανονικά αλκάνια χαμηλού μοριακού βάρους, αλλά η γενικευμένη μέθοδος δίνει μικρότερο σφάλμα από το ΗΤΗΡ VT-PR σε όλα τα διακλαδισμένα και αρωματικά αλκάνια, καθώς και στο κυκλοεξάνιο. Ο Peneloux και η Peng-Robinson χωρίς διόρθωση αποδίδουν παρόμοια απόκλιση της τάξεως του 16%, ενώ το μεγαλύτερο σφάλμα στον υπολογισμό του κορεσμένου υγρού w εμφανίζει ο Shi με 17.4%. Κρίνεται απαραίτητο να αναφερθεί ότι η PR δίνει μικρή συγκριτικά απόκλιση από τις υπόλοιπες μεθόδους σε υδρογονάνθρακες υψηλού μοριακού βάρους όπως το nC₈, nC₁₀ και nC₁₂.

Ακολουθούν αντιπροσωπευτικά διαγράμματα της ταχύτητας του ήχου συναρτήσει της θερμοκρασίας κορεσμού για το βενζόλιο και το 2,2-διμεθυλοπροπάνιο.



Διάγραμμα 32: Πρόρρηση ταχύτητας του ήχου στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και "This work" για το βενζόλιο

Από το διάγραμμα (32) για το βενζόλιο, γίνεται αντιληπτό ότι όλες οι μέθοδοι υποεκτιμούν τις τιμές της ταχύτητας του ήχου κατά μήκος της καμπύλης κορεσμού. Εμφανίζουν τη μεγαλύτερη ακρίβεια κοντά στο τριπλό σημείο και σε μια περιοχή πίεσης και θερμοκρασίας ακριβώς πριν το κρίσιμο. Η γενικευμένη μέθοδος "This work» παρουσιάζει το μικρότερο σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στην κορεσμένη υγρή φάση, και ακολουθείται από τη μέθοδο Baled. Η Peng Robinson εμφανίζει το μεγαλύτερο σφάλμα από όλες τις μεθόδους, το οποίο μειώνεται όσο προσεγγίζεται η κρίσιμη περιοχή.



Διάγραμμα 33: Πρόρρηση ταχύτητας του ήχου στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το 2,2-DM-C₃

Στην καμπύλη κορεσμού του υγρού για το 2,2-DM-C₃ (διάγραμμα 33), οι ταχύτητες του ήχου που υπολογίζονται με χρήση των μεθόδων είναι μικρότερες από τις πειραματικές. Το σφάλμα στην πρόρρηση είναι μεγαλύτερο κοντά στο τριπλό σημείο για όλες τις μεθόδους και

ελαχιστοποιείται κατά μήκος της καμπύλης κορεσμού όσο προσεγγίζεται η κρίσιμη περιοχή. Όπως και στην περίπτωση του βενζολίου, η γενικευμένη μέθοδος παρουσιάζει τη μικρότερη απόκλιση και η αδιόρθωτη Peng-Robinson τη μεγαλύτερη.

Συνολικά, η μέθοδος «This work» που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζει τη μικρότερη απόκλιση στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου και στις δύο περιοχές πίεσης και θερμοκρασίας συγκριτικά με τις PR, Shi, Baled και Peneloux.

3.5. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE – THOMSON

Ακολουθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης των συντελεστών Joule - Thomson με τη μέθοδο «This work», την ΚΚΕ PR και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου των Shi, Baled και Peneloux. Η πρόρρηση πραγματοποιείται στη μονοφασική περιοχή σε εύρος θερμοκρασίας 200 έως 600 K και σε εύρος πίεσης 10 έως 800 bar, και πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού ανάμεσα στο τριπλό και στο κρίσιμο σημείο κάθε ένωσης. Εξετάζονται οι 16 ενώσεις της βάσης δεδομένων του NIST.

3.5.1. ΜΟΝΟΦΑΣΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στον πίνακα (17) αποτυπώνεται το σφάλμα την πρόρρηση του μ_{JT} στη μονοφασική περιοχή.

Πίνακας 17: Σφάλμα στην πρόρρηση του μ_{JT} στη μονοφασική περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)

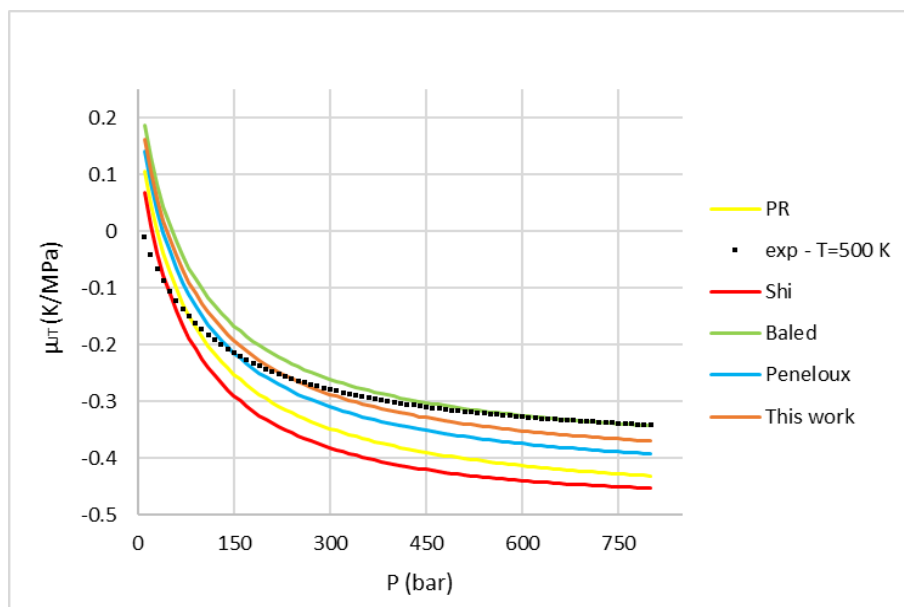
Compound	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *				
				PR	Shi	Baled	Peneloux	This work
nC ₃	200-500	10-800	318	27.0	48.8	23.9	21.1	23.7
nC ₄	200-500	10-690	272	20.5	43.2	22.3	18.8	24.0
nC ₅	200-600	10-800	396	23.1	46.7	27.7	22.9	24.4
nC ₆	200-600	10-800	356	23.8	45.7	28.7	24.1	24.4
nC ₇	300-600	10-800	316	22.7	47.4	24.0	22.2	21.7
nC ₈	300-600	10-800	316	25.0	38.0	22.4	22.6	21.0
nC ₉	300-500	10-800	236	28.0	28.3	14.0	21.4	16.5
nC ₁₀	300-600	10-800	309	29.9	29.3	17.3	21.5	17.9
nC ₁₂	300-600	10-800	279	37.6	32.1	12.2	20.0	16.2
Benzene	300-600	10-800	266	23.8	59.3	32.3	25.1	27.3
Toluene	300-600	10-800	316	27.3	38.9	31.5	28.4	29.0
cy-C ₆	300-600	10-800	275	25.6	57.5	32.0	24.2	29.1
iC ₄	200-500	10-350	136	33.0	42.6	34.3	27.2	32.7
2-M-C ₄	200-600	10-800	396	22.7	46.9	27.6	21.7	24.6
2-M-C ₅	200-500	10-800	316	19.3	28.7	17.5	21.0	16.9
2,2-DM-C ₃	300-500	10-800	191	22.3	66.9	30.0	17.7	25.8
TOTAL			4694	25.4	43.4	24.7	22.5	23.2

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Οι μέθοδοι των PR, Baled και Peneloux, καθώς και η γενικευμένη μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία οδηγούν σε παρόμοια επίπεδα σφάλματος της τάξεως του 22 έως 26%. Οι συντελεστές Joule-Thomson που υπολογίζονται από τη μέθοδο «This work» παρουσιάζουν μικρότερη απόκλιση από τους πειραματικούς συγκριτικά με εκείνους που υπολογίζει η μέθοδος Baled για όλα τα διακλαδισμένα αλκάνια, τις αρωματικές ενώσεις

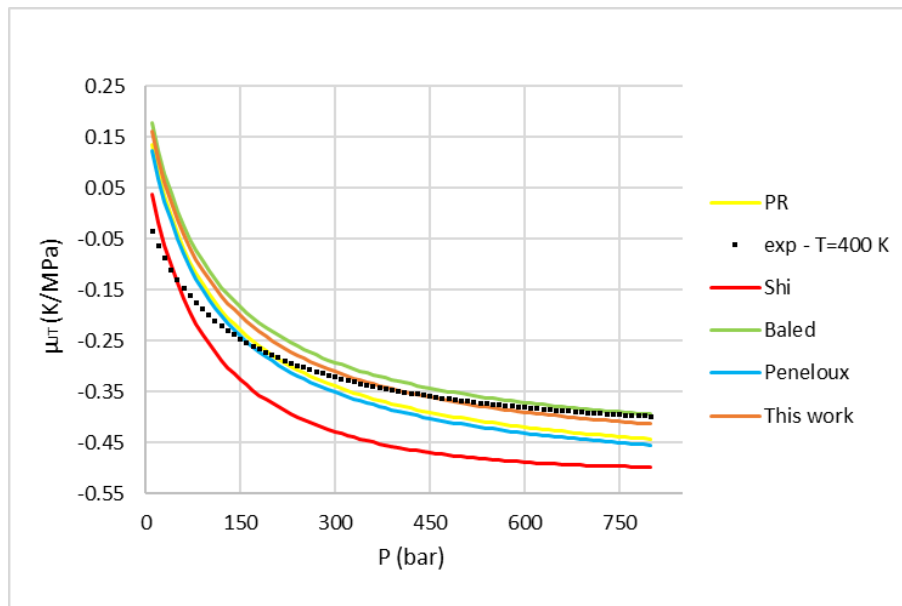
και το κυκλοεξάνιο. Η γενικευμένη μέθοδος οδηγεί σε σημαντικά μικρότερο σφάλμα στην πρόρρηση των μ_{JT} συγκριτικά με την Peng-Robinson στα κανονικά αλκάνια με μακριά ανθρακική αλυσίδα (nC_8 έως nC_{12}) οπότε διαπιστώνεται ότι η μοναδική ΚΚΕ που υπερτερεί του «This work» στη μονοφασική περιοχή είναι η ΚΚΕ του Peneloux. Η μέθοδος του Shi αποδίδει μέση απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα μεγαλύτερη κατά 20% από τις υπόλοιπες μεθόδους που εξετάζονται.

Ακολουθούν αντιπροσωπευτικά διαγράμματα συντελεστών Joule-Thomson συναρτήσει της πίεσης για το δεκάνιο και το 2-μεθυλο-πεντάνιο.



Διάγραμμα 34: Πρόρρηση μ_{JT} στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC_{10}

Για το nC_{10} (διάγραμμα 34), στην ισόθερμη καμπύλη των 500 K, σε πολύ χαμηλές πιέσεις, όλες οι μέθοδοι υπολογίζουν θετική την τιμή των συντελεστών Joule-Thomson, ενώ οι πειραματικές τιμές είναι αρνητικές. Με την αύξηση της πίεσης, οι Shi, Peneloux και PR σταδιακά υποεκτιμούν τους μ_{JT} . Η μεγαλύτερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνεται από τη μέθοδο διόρθωσης όγκου του Shi, και ακολουθεί η Peng-Robinson και ο Peneloux. Η γενικευμένη μέθοδος παρουσιάζει το μικρότερο σφάλμα στην πρόρρηση του μ_{JT} , αφού υπερεκτιμά την τιμή του συντελεστή σε πιέσεις μέχρι τα 200 bar περίπου, και υπολογίζει τους συντελεστές Joule-Thomson μικρότερους από τους πειραματικούς σε πιέσεις 200 έως 800 bar. Η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Baled αποδίδει το μικρότερο σφάλμα από όλες τις μεθόδους σε πίεση μεγαλύτερη από τα 450 bar, αφού οι συντελεστές που υπολογίζει ταυτίζονται σχεδόν με τους πειραματικούς σε αυτή την περιοχή. Ωστόσο, σε χαμηλές πιέσεις, υπερεκτιμά σημαντικά την τιμή του μ_{JT} , και ειδικά μέχρι τα 100 bar, παρουσιάζει το μεγαλύτερο σφάλμα από όλες τις μεθόδους που εξετάζονται.



Διάγραμμα 35: Πρόρρησηση μ_{JT} στην ισόθερμη καμπύλη των 400 K με PR, Shi, Baled, Peneloux και "This work" για το 2-M-C₅

Στην ισόθερμη καμπύλη των 400 K για το 2-μεθυλο-πεντάνιο (διάγραμμα 35), το μεγαλύτερο σφάλμα στην πρόρρησηση του συντελεστή Joule-Thomson παρουσιάζεται σε πολύ χαμηλή πίεση (μέχρι τα 100 bar), όπου όλες οι μέθοδοι υπολογίζουν θετικές τιμές για το συντελεστή, ενώ οι πειραματικές τιμές του μ_{JT} είναι αρνητικές. Ο Shi υποεκτιμά σημαντικά τις τιμές του μ_{JT} για το μεγαλύτερο εύρος πίεσης. Οι PR και Peneloux εμφανίζουν παρόμοια συμπεριφορά, αφού υπερεκτιμούν τις τιμές του συντελεστή σε πίεση μέχρι τα 150 bar και υπολογίζουν τους μ_{JT} μικρότερους από τους πειραματικούς σε υψηλότερη πίεση. Το μικρότερο σφάλμα λαμβάνεται από τη μέθοδο «This work», που σε χαμηλές πιέσεις παρουσιάζει μια μικρή υπερεκτίμηση των μ_{JT} αλλά οι συντελεστές που υπολογίζει προσεγγίζουν όλο και περισσότερο τους πειραματικούς όσο μεγαλώνει η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στους μ_{JT} που υπολογίζει η μέθοδος Baled, με τη διαφορά ότι εμφανίζει τη μεγαλύτερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα σε χαμηλή πίεση, ενώ σε πίεση μεγαλύτερη των 650 bar, ελαχιστοποιεί το σφάλμα στην πρόρρησηση του μ_{JT} .

3.5.2. ΚΟΡΕΣΜΕΝΗ ΥΓΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ

Στον πίνακα (18) αποτυπώνεται το σφάλμα στην πρόρρησηση του συντελεστή Joule-Thomson πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού.

Πίνακας 18: Σφάλμα στην πρόρρησηση του μ_{JT} στην κορεσμένη υγρή περιοχή για 16 ενώσεις με PR, Shi, Baled, Peneloux και This work (Βιβλ. πηγή : NIST)

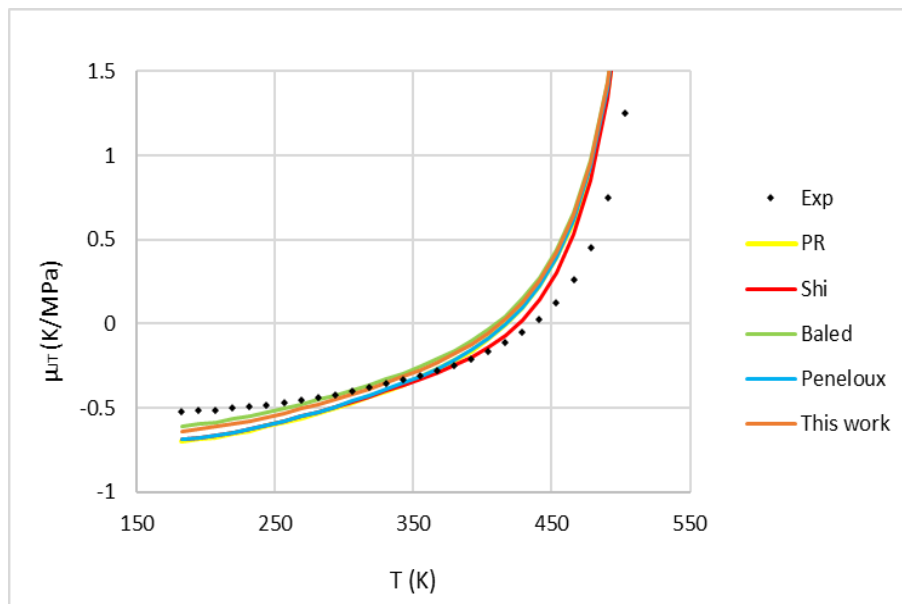
Compound	Εύρος T (K)	NDP	AAD% *				
			PR	Shi	Baled	Peneloux	This work
nC ₃	85.47-365.43	29	36.1	24.5	35.4	35.3	35.4
nC ₄	113.54-408.14	29	43.7	44.1	45.0	42.3	43.8
nC ₅	143.42-469.70	29	45.3	32.9	48.4	44.7	46.4
nC ₆	177.83-507.6	29	55.7	39.8	62.1	55.3	58.8
nC ₇	182.57-540.20	29	49.9	37.1	55.2	50.1	52.7
nC ₈	216.38-568.7	29	49.3	37.3	55.9	50.1	53.1
nC ₉	219.66-594..60	29	58.0	45.9	65.6	59.3	62.8

nC ₁₀	243.51-647.70	29	51.5	40.2	61.0	53.4	56.1
nC ₁₂	263.57-658	29	53.7	43.0	62.6	54.5	56.3
Benzene	278.68-562.16	29	58.9	36.3	66.8	55.1	63.0
Toluene	178.18-591.79	29	47.1	35.7	50.7	47.0	49.0
cy-C ₆	279.69-553.54	29	61.9	36.6	71.5	57.2	67.5
iC ₄	113.54-408.14	29	39.3	26.6	39.6	38.4	39.2
2-M-C ₄	113.25-460.43	29	42.9	30.9	45.2	42.3	43.8
2-M-C ₅	119.55-497.50	29	44.0	33.3	46.3	43.9	44.9
2,2-DM-C ₃	256.58-433.78	29	84.5	45.6	93.7	74.3	88.9
TOTAL		464	51.4	36.9	56.6	50.2	53.8

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Το σφάλμα στην πρόρρηση των συντελεστών Joule-Thomson πάνω στην καμπύλη κορεσμού του υγρού είναι υψηλό (μεγαλύτερο από 50%) για τις PR, Baled, Peneloux και τη γενικευμένη μέθοδο. Η μέθοδος «this work» δίνει μικρότερη απόκλιση από το Baled κατά 2% συνολικά, αφού υπολογίζει τους μ_{JT} με μεγαλύτερη ακρίβεια για όλες τις ενώσεις που εξετάζονται. Ωστόσο, οι μέθοδοι PR και Baled οδηγούν σε μικρότερο σφάλμα από τη γενικευμένη μέθοδο (-2 και -3 % αντίστοιχα), ενώ η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Shi πραγματοποιεί πρόρρηση των συντελεστών με σφάλμα της τάξεως του 36.85 % κατά μέσο, που είναι σημαντικά μικρότερο από εκείνο που επιτυγχάνεται με τις υπόλοιπες μεθόδους.

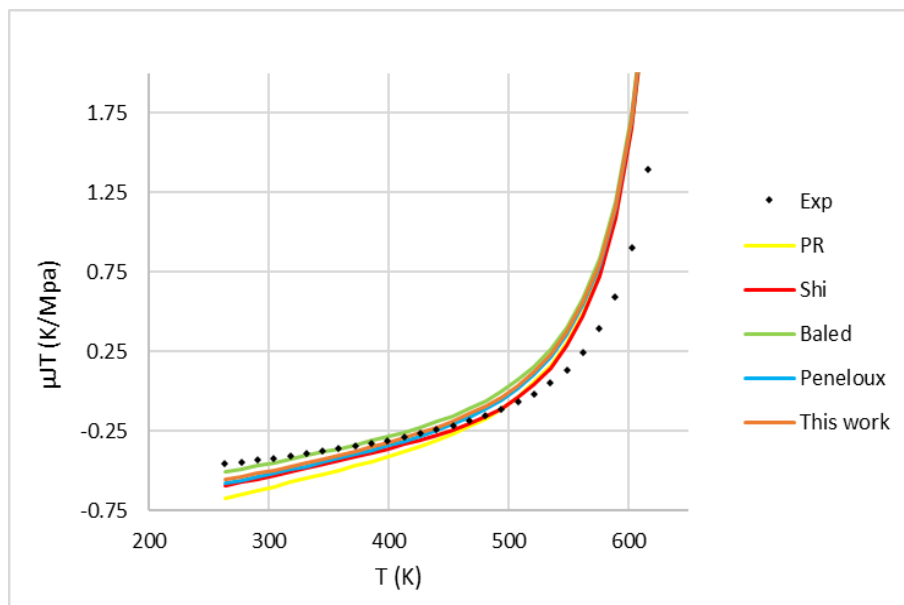
Ακολουθούν κάποια αντιπροσωπευτικά διαγράμματα μ_{JT} συναρτήσει της θερμοκρασίας κορεσμού για το επτάνιο και το δωδεκάνιο.



Διάγραμμα 36: Πρόρρηση μ_{JT} στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC₇

Στη καμπύλη κορεσμού του υγρού για το επτάνιο (διάγραμμα 36), παρατηρείται ότι ο Shi υπολογίζει τους μ_{JT} με τη μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία. Κοντά στο τριπλό σημείο, όλες οι μέθοδοι υποεκτιμούν τις τιμές των συντελεστών, ενώ όσο μεγαλώνει η θερμοκρασία και προσεγγίζεται η κρίσιμη περιοχή, οι PR, Baled, Peneloux και «This work» υπερεκτιμούν τους μ_{JT} σε μεγαλύτερο βαθμό από τον Shi. Οι καμπύλες των PR και Peneloux

εμφανίζουν σχεδόν πανομοιότυπη συμπεριφορά, ενώ η μέθοδος Baled και η γενικευμένη μέθοδος πλεονεκτούν έναντι των υπόλοιπων μόνο στο τριπλό σημείο της ένωσης και σε θερμοκρασία μέχρι 300 K.



Διάγραμμα 37: Πρόρρησηση μ_{JT} στην κορεσμένη υγρή περιοχή με PR, Shi, Baled, Peneloux και «This work» για το nC_{12}

Στην περίπτωση της καμπύλης κορεσμού του υγρού για το δωδεκάνιο (διάγραμμα 37), το μικρότερο σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule-Thomson συγκριτικά με τα πειραματικά σημεία λαμβάνεται από την μέθοδο του Shi. Η μέθοδος Baled υπολογίζει με μεγάλη ακρίβεια τις τιμές των συντελεστών κοντά στο τριπλό σημείο, ενώ όλες οι μέθοδοι εμφανίζουν την τάση να υπερεκτιμούν την τιμή του συντελεστή όσο προσεγγίζεται η κρίσιμη περιοχή. Η αδιόρθωτη Peng-Robinson παρουσιάζει τη μεγαλύτερη υποεκτίμηση των τιμών του μ_{JT} σε χαμηλές θερμοκρασίες, αλλά κοντά στη κρίσιμη περιοχή, η καμπύλη κορεσμού της έχει όμοια συμπεριφορά με την καμπύλη του Shi. Η γενικευμένη μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία υπερτερεί των PR, Peneloux και Shi κοντά στο τριπλό σημείο και περίπου μέχρι τα 400 K, αλλά το σφάλμα των συντελεστών που υπολογίζει αυξάνεται σημαντικά όσο προσεγγίζονται μεγαλύτερες θερμοκρασίες κατά μήκος της καμπύλης κορεσμού.

ΚΕΦ. 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στο προηγούμενο κεφάλαιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αναλύθηκαν τα αποτελέσματα της πρόρρησης θερμοφυσικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων του φυσικού αερίου με τη γενικευμένη μέθοδο συγκριτικά με την ΚΚΕ Peng-Robinson και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου των Peneloux, Shi και Baled για καθαρές ενώσεις υδρογονανθράκων. Ωστόσο, το φυσικό αέριο είναι ένα πολυσυστατικό μίγμα και δεν αρκεί να αποδειχθεί ότι η μέθοδος αποδίδει ικανοποιητικά αποτελέσματα στο καθένα από τα συστατικά του ξεχωριστά, αλλά πρέπει να μελετηθεί και η ικανότητα της να πραγματοποιεί πρόρρηση και σε δυαδικά, τριαδικά και πολυσυστατικά μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία. Στην ενότητα αυτή θα αναλυθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης του γραμμομοριακού όγκου, της ταχύτητας του ήχου και του συντελεστή Joule-Thomson σε μίγματα με την αδιόρθωτη ΚΚΕ Peng-Robinson και τις μεθόδους διόρθωσης

όγκου Peneloux και «This work». Η ανάλυση των αποτελεσμάτων στα μίγματα διακρίνεται σε υπολογισμούς με τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης Van der Waals (VdW) και με τους προηγμένους κανόνες ανάμιξης Universal Mixing Rules (UMR). Στο τέλος της ενότητας, θα πραγματοποιηθεί σύγκριση της πρόρρησης των ιδιοτήτων με τη γενικευμένη μέθοδο όταν χρησιμοποιούνται κανόνες ανάμιξης VdW και UMR.

4.1. ΠΡΟΡΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ VdW

Στην συγκεκριμένη ενότητα θα αναλυθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης ιδιοτήτων για μίγματα στα οποία χρησιμοποιούνται οι κλασσικοί κανόνες ανάμιξης Van der Waals .

4.1.1. ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ

Τα μίγματα στα οποία θα υπολογιστεί το μέσο απόλυτο σφάλμα χωρίζονται σε δυαδικά, σε τριαδικά και σε πολυσυστατικά που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο.

4.1.1.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (19) αποτυπώνεται το σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε δυαδικά μίγματα υδρογονανθράκων με τις PR, Peneloux και τη γενικευμένη μέθοδο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

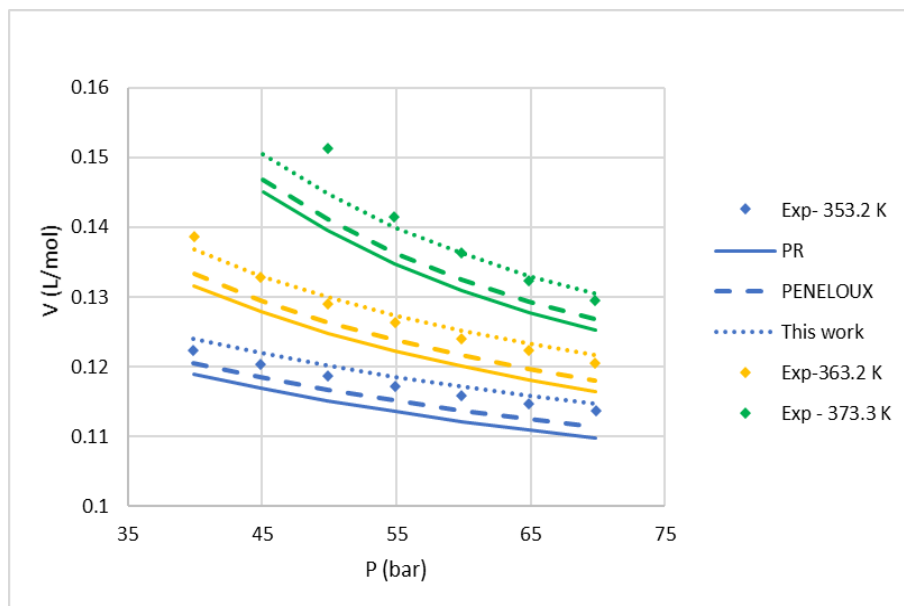
Πίνακας 19: Σφάλμα στη πρόρρηση γραμμομοριακών όγκων για δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, This work και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW.

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	X ₁	NDP	AAD% *			Ref.
					PR	PENELOUX	THIS WORK	
Toluene(1) + nC ₁₆ (2)	293.15-373.15	1	0-1	99	13.9	1.5	3.3	[35]
P-xylene(1) + cy-C ₆ (2)	293.15-333.15	1	0-1	55	2.6	1.2	1.6	[36]
M-cy-C ₆ (1) + nC ₁₂ (2)	298.15-308.15	1	0-1	33	6.6	0.4	1.2	[37]
M-cy-C ₆ (1)+iC ₈ (2)	298.15-308.15	1	0-1	33	3.2	1.1	4.0	[37]
E-Benzene(1) + nC ₁₆ (2)	298.15-308.15	1	1	36	17.8	6.2	6.9	[38]
cy-C ₆ (1)+nC ₆ (2)	298.15-308.15	1	0-1	33	2.9	0.2	2.0	[39]
nC ₃ (1) + nC ₃₀ (2)	353.2-373.2	39.89-69.86	0.9794-0.9902	60	8.3	9.2	6.1	[40]
nC ₃ (1) + nC ₃₆ (2)	353.2-373.3	39.9-69.8	0.9681-0.9773	57	11.7	19.5	13.7	[40]
nC ₃ (1) + nC ₄₀ (2)	353.2-373.3	39.9-69.8	0.9682-0.9904	57	4.5	4.2	3.8	[40]
Toluene(1) + 1-M-naphthalene(2)	298.15 - 363.15	1-400	0.2784-0.8224	135	2.4	3.2	2.6	[28]
TOTAL				598	7.2	4.7	4.4	

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

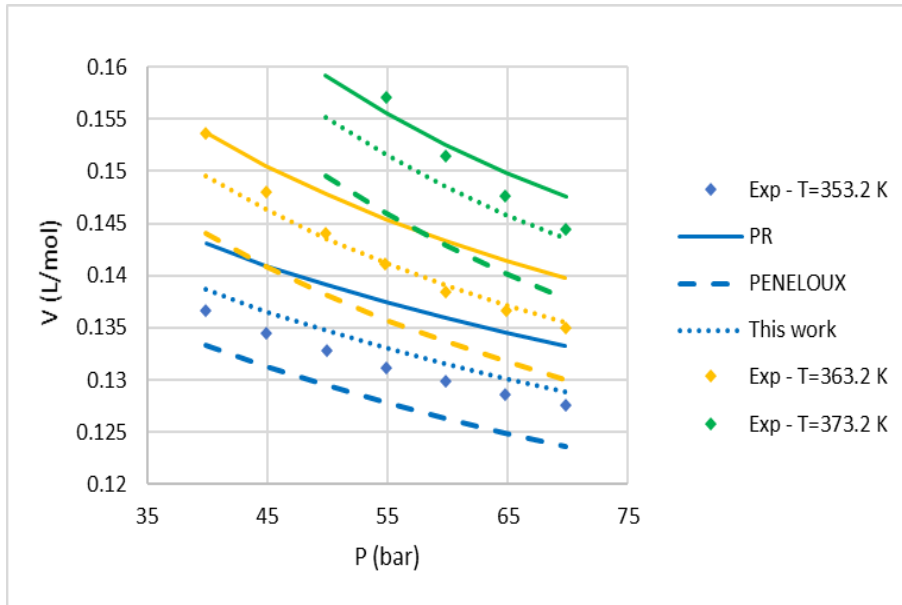
Από τη μελέτη του πίνακα (19) παρατηρείται ότι η γενικευμένη μέθοδος οδηγεί συνολικά στη μικρότερη απόκλιση στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου συγκριτικά με τις άλλες δύο μεθόδους. Ο Peneloux υπερτερεί σε μίγματα αρωματικών και κυκλοαλκανίων, αλλά η μέθοδος «This work» δίνει σημαντικά μικρότερο σφάλμα στα δυαδικά που περιέχουν υδρογονάνθρακες πολύ υψηλού μοριακού βάρους (nC_{30} , nC_{36} , nC_{40}).

Ακολουθούν αντιπροσωπευτικά διαγράμματα γραμμομοριακού όγκου συναρτήσει της πίεσης σε σταθερή σύσταση για τα δυαδικά μίγματα $nC_3 + nC_{30}$ και $nC_3 + nC_{40}$.



Διάγραμμα 38: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου σε τρεις ισόθερμες καμπύλες στο δυαδικό μίγμα « $nC_3(1) + nC_{30}(2)$ » για σύσταση $x_1=0.9902$ με PR, Peneloux, This work και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

Από τη μελέτη του διαγράμματος (38) για το μίγμα « $nC_3 + nC_{30}$ », διαπιστώνεται ότι και στις τρεις ισόθερμες καμπύλες, οι PR και Peneloux υποεκτιμούν την τιμή του γραμμομοριακού όγκου, με τον Peneloux να παρουσιάζει το μικρότερο σφάλμα από τις δύο μεθόδους. Η μέθοδος «This work» υπερεκτιμά ελάχιστα την τιμή του όγκου στη μικρότερη θερμοκρασιακά ισόθερμη, αλλά συνολικά οδηγεί στη μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία. Και οι τρεις μέθοδοι που εξετάζονται ακολουθούν την τάση των πειραματικών σημείων.



Διάγραμμα 39: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου σε τρεις ισόθερμες καμπύλες στο δυαδικό μίγμα «nC₃(1) + nC₄₀(2)» για σύσταση x₁=0.981 με PR, Peneloux και «This work» και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

Από τη μελέτη του διαγράμματος (39), γίνεται αντιληπτό ότι η γενικευμένη μέθοδος δίνει το μικρότερο σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους. Στις ισόθερμες των 353 και 363 K, η PR υπερεκτιμά σε μεγάλο βαθμό τον όγκο, ενώ στην ισόθερμη καμπύλη των 373 K, η ΚΚΕ αυτή προσεγγίζει τα πειραματικά σημεία με μεγαλύτερη ακρίβεια από τη γενικευμένη μέθοδο. Ωστόσο, εμφανίζει μια αυξητική τάση που προμηνύει υψηλότερο σφάλμα όσο αυξάνεται η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης. Οι όγκοι που υπολογίζει η γενικευμένη μέθοδος είναι ελάχιστα μεγαλύτεροι από τους πειραματικούς στην ισόθερμη των 353 K, ταυτίζονται σχεδόν με τους V_{exp} στην ισόθερμη των 363 K και εμφανίζουν μικρή υποεκτίμηση στην υψηλότερη ισόθερμη. Η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Peneloux υποεκτιμά σημαντικά την τιμή του όγκου σε όλες τις ισόθερμες, και διαφαίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μεγαλώνει την απόκλιση των υπολογισμένων όγκων του Peneloux από τους πειραματικούς.

4.1.1.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (20) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στη πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε τριαδικά μίγματα υδρογονανθράκων.

Πίνακας 20: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε τριαδικά μίγματα με PR, Peneloux και «This work» και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

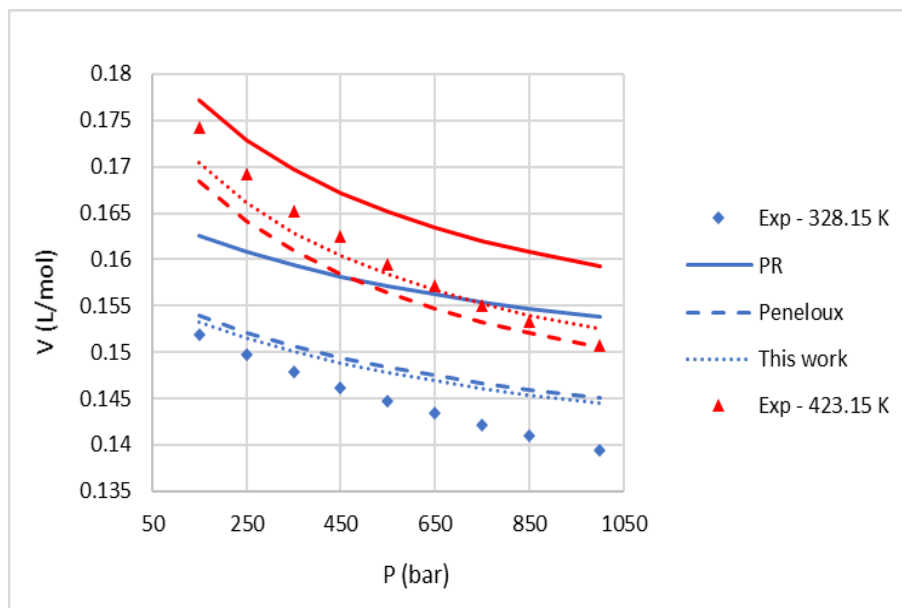
Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	X ₁	X ₂	NDP	AAD% *			Ref.
						PR	PENELOUX	THIS WORK	
nC ₅ (1) + nC ₆ (2) + nC ₇ (3)	298.15-348.16	1-400	0.136	0.125	120	4.1	3.9	4.7	[41]
			0.125	0.254					
			0.123	0.374					
			0.126	0.499					
			0.245	0.393					
			0.374	0.267					

nC ₇ (1) + M-cy-C ₆ (2) + 1-M-Napthalene (3)	303.15-343.15	1-1000	0.125	0.125	54	2.4	2.4	2.4	[42]
			0.125	0.5					
			0.5	0.125					
CO ₂ (1)+nC ₁₀ (2)+Napthalene(3)	328.15-423.15	150-1000	0.2061	0.5956	162	3.4	1.1	1.6	[43]
			0.5839	0.2091					
			0.3331	0.3306					
			0.2102	0.1969					
TOTAL					336	3.5	2.3	2.9	

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Από τη μελέτη του πίνακα (20), διαπιστώνεται ότι στα τριαδικά μίγματα που εξετάζονται, η γενικευμένη μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία οδηγεί σε μεγαλύτερο σφάλμα από τη μέθοδο Peneloux. Αυτό συμβαίνει γιατί τα μίγματα αυτά αποτελούνται από υδρογονάνθρακες (με εξαίρεση το διοξείδιο του άνθρακα) με χαμηλό μοριακό βάρος (λιγότερα από 16 άτομα άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα) στα οποία ο Peneloux εμφανίζει και για καθαρές ενώσεις πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Στο δεύτερο μίγμα, όλες οι μέθοδοι δίνουν παρόμοια απόκλιση, ενώ στο μίγμα που περιέχει και δεκάνιο, η PR οδηγεί σε υψηλό σφάλμα στην πρόρρηση του όγκου (της τάξεως του 3.5%) συγκριτικά με το σφάλμα των Peneloux και «This work» που προσεγγίζει το 1.5%.

Ακολουθεί αντιπροσωπευτικό διάγραμμα γραμμομοριακού όγκου συναρτήσεως της πίεσης για το τριαδικό μίγμα «CO₂(1) + nC₁₀(2) + Napthalene(3)» για δεδομένη σύσταση των ενώσεων που το απαρτίζουν πάνω στις ισόθερμες καμπύλες των 328 και 423 K.



Διάγραμμα 40: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου σε δύο ισόθερμες καμπύλες στο τριαδικό μίγμα «CO₂(1) + nC₁₀(2) + Napthalene(3)» για σύσταση $x_1=0.2061$, $x_2=0.5956$ με PR, Peneloux, This work" και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

Από τη μελέτη του διαγράμματος (40), διαπιστώνεται ότι στην ισόθερμη καμπύλη των 328 K, όλες οι μέθοδοι υπερεκτιμούν την τιμή των όγκων, με τις Peneloux και «This work» να οδηγούν σε συγκρίσιμη μικρή απόκλιση, ενώ η PR αποδίδει υψηλότερο σφάλμα. Στην ισόθερμη των 423 K, οι γραμμομοριακοί όγκοι που υπολογίζει η γενικευμένη μέθοδος

εμφανίζουν ελάχιστη απόκλιση από τους πειραματικούς. Η μέθοδος Peneloux υποεκτιμά την τιμή του όγκου σε μικρές πιέσεις, αλλά η απόκλιση των υπολογισμένων με Peneloux όγκων από τους πειραματικούς ελαχιστοποιείται όσο μεγαλώνει η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης. Η PR, όπως και στη χαμηλότερη θερμοκρασιακά ισόθερμη, παρουσιάζει σημαντική υπερεκτίμηση της τιμής του όγκου σε ολόκληρο το εύρος των πιέσεων.

4.1.1.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Εκτός από τα δυαδικά και τα τριαδικά μίγματα που μελετήθηκαν στις προηγούμενες ενότητες, εξαιρετική σημασία παρουσιάζουν τα πολυσυστατικά μίγματα και ιδιαίτερα εκείνα που περιέχουν μεθάνιο, αιθάνιο, άζωτο και άλλες ενώσεις σε συστάσεις που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία. Η γενικευμένη μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία πρέπει να παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα και σε αυτήν την κατηγορία μιγμάτων.

Στον πίνακα (21) αποδίδονται οι ονομασίες και οι συστάσεις των ενώσεων για τα πολυσυστατικά (multicomponent) μίγματα στα οποία θα εξεταστεί η πρόρρηση των γραμμομοριακών όγκων.

Πίνακας 21: Συστάσεις πολυσυστατικών μιγμάτων για την πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου

Mixture Composition						
Compound	GU ₁	GU ₂	RG	NIST ₁	NIST ₂	HEAVY
CH ₄	0.81299	0.81203	0.85898	0.96580	0.90064	0.69690
C ₂ H ₆	0.03294	0.04306	0.08450	0.01815	0.04553	-
nC ₃	0.00637	0.00894	0.02296	0.00405	0.00833	-
nC ₄	0.00101	0.00155	0.00347	0.00405	0.00156	0.12130
iC ₄	0.00101	0.00148	0.00351	0.00099	0.00100	-
nC ₅	-	-	0.00053	0.00032	0.00045	-
iC ₅	-	-	0.00051	0.00047	0.00030	-
nC ₆	-	-	-	0.00063	0.00040	-
N ₂	0.13575	0.05703	0.01007	0.00269	0.03134	-
CO ₂	0.00994	0.07592	0.01498	0.00589	0.00466	-
nC ₈	-	-	-	-	-	0.07080
nC ₁₂	-	-	-	-	-	0.01990
nC ₁₆	-	-	-	-	-	0.01500
nC ₂₀	-	-	-	-	-	0.00500

Τα μίγματα GU₁, GU₂, RG, NIST₁, NIST₂ αποτελούνται από ενώσεις που περιέχει ένα τυπικό μίγμα φυσικού αερίου. Το μίγμα HEAVY περιέχει και βαρύτερους υδρογονάνθρακες (μέχρι και 20 άτομα άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα), καθώς στη βιομηχανία το φυσικό αέριο που υπόκειται επεξεργασία δεν έχει συγκεκριμένη σύσταση, αλλά ανάλογα με την προέλευση του, υπάρχει πιθανότητα να περιέχει και ίχνη υδρογονανθράκων με εξαιρετικά υψηλό μοριακό βάρος.

Ακολουθεί ο πίνακας (22), στον οποίο αποτυπώνεται το σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου για τα μίγματα του πίνακα (21) με την ΚΚΕ Peng-Robinson και τις μεθόδους διόρθωσης όγκου Peneloux και «This work».

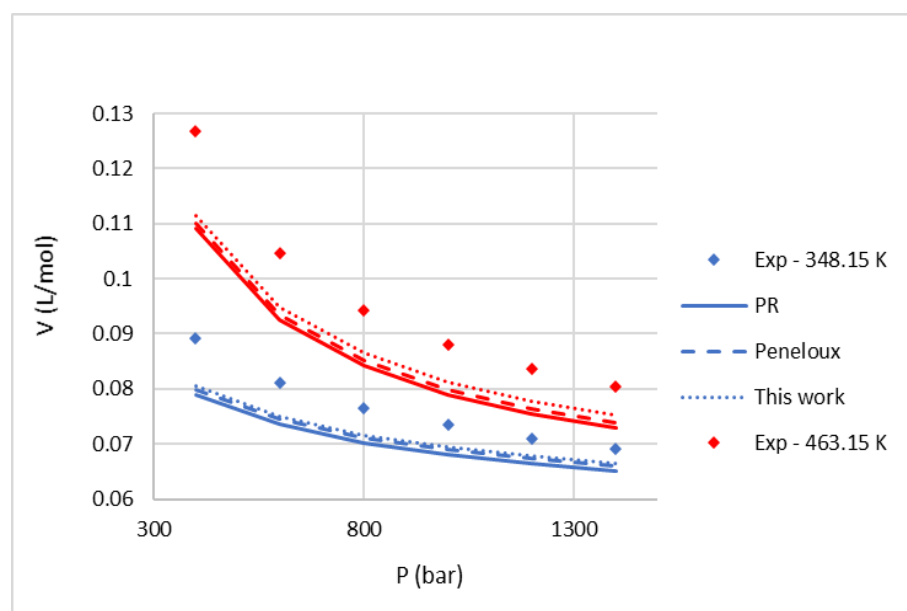
Πίνακας 22: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου για πολυσυστατικά μίγματα με PR, Peneloux και "This work" και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *			Ref.
				PR	PENELOUX	THIS WORK	
GU1	250-325	1.9264-104.069	78	1.0	0.5	0.5	[44]
GU2	250-325	1.8557-112.067	85	1.1	0.6	0.6	[44]
RG	275-325	1.93-102.308	61	1.1	0.6	0.6	[44]
NIST1	250-325	1.9377-102.85	77	1.2	0.7	0.7	[44]
NIST2	250-325	1.8828-95.5633	77	1.0	0.6	0.6	[44]
HEAVY	278.15-463.15	400-1400	36	8.7	7.6	6.8	[45]
TOTAL			414	1.8	1.2	1.1	

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Από τη μελέτη του πίνακα (22) διαπιστώνεται ότι στα μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο (εκτός από το HEAVY), η γενικευμένη μέθοδος και ο Peneloux οδηγούν σε παρόμοιο σφάλμα (μικρότερο του 1%), ενώ η Peng – Robinson παρουσιάζει μεγαλύτερη απόκλιση συγκριτικά με τις άλλες δύο μεθόδους. Στο μίγμα «HEAVY» που περιέχει βαρύτερα κανονικά αλκάνια, όλες οι μέθοδοι δίνουν απόκλιση μεγαλύτερη του 6%. Η γενικευμένη μέθοδος οδηγεί στο μικρότερο σφάλμα και ακολουθείται από τον Peneloux (+1%) και την PR (+2%). Η μελέτη του συγκεκριμένου μίγματος είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς μελετώνται σημεία υψηλής πίεσης (μέχρι 1400 bar) και θερμοκρασίας (ισόθερμη καμπύλη των 463 K).

Ακολουθεί το αντιπροσωπευτικό διάγραμμα γραμμομοριακού όγκου συναρτήσεως της πίεσης για το μίγμα HEAVY.



Διάγραμμα 41: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου στο μίγμα HEAVY στις ισόθερμες καμπύλες των 348 και 463 K με PR, Peneloux, This Work και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

Από τη μελέτη του διαγράμματος (41), διαπιστώνεται ότι και στις δύο ισόθερμες καμπύλες, οι τρεις μέθοδοι υποεκτιμούν την τιμή του όγκου, με τη γενικευμένη μέθοδο να παρουσιάζει

τη μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία. Όσο αυξάνεται η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης, παρατηρείται μείωση του σφάλματος και στις τρεις μεθόδους.

4.1.2. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ

Τα μίγματα στα οποία θα εξεταστεί το σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου με τις PR, Peneloux, «This work» και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης Van der Waals χωρίζονται σε πέντε δυαδικά, ένα τριαδικό και τέσσερα πολυσυστατικά.

4.1.2.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (23) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου για πέντε δυαδικά μίγματα.

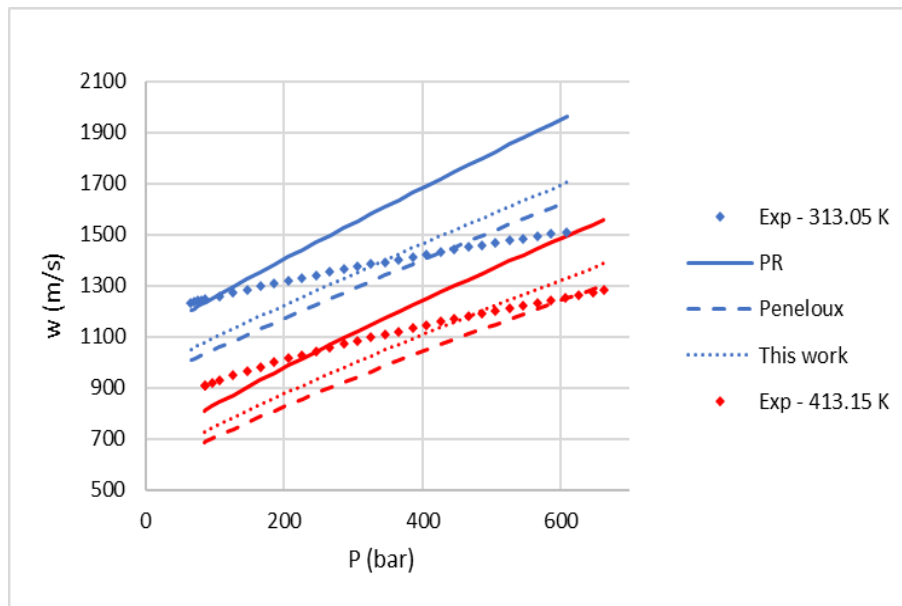
Πίνακας 23: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, "This work" και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	X ₁	NDP	AAD% *			Ref.
					PR	PENELOUX	THIS WORK	
CH ₄ (1) + N ₂ (2)	250-350	0.85 - 104.69	0.713-0.951	253	0.6	0.4	0.4	[46]
CH ₄ (1) + CO ₂ (2)	250-350	4.47 - 107.72	0.699 - 0.949	239	0.8	0.9	0.9	[46]
CO ₂ (1) + N ₂ (2)	250-350	8.36 - 103.34	0.504	65	0.4	0.8	0.8	[46]
CH ₄ (1) + nC ₁₆ (2)	292.15 - 413.15	330 - 606	0.323 - 0.679	276	7.7	9.1	6.8	[47]
CO ₂ (1) + nC ₃ (2)	248.88 - 373.12	82.1 - 2000.3	0.937	51	10.8	8.2	8.5	[48]
TOTAL				884	3.5	3.7	3.0	

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Από τη μελέτη του πίνακα (23), διαπιστώνεται ότι στα πρώτα τρία μίγματα, όλες οι μέθοδοι που εξετάζονται οδηγούν σε μικρή απόκλιση (μικρότερη του 1%). Στο μίγμα «CH₄ + nC₁₆», στο οποίο εξετάζονται υψηλότερες θερμοκρασίες (μέχρι και 413 K) και πιέσεις (μέχρι 606 bar), το σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου είναι υψηλότερο για όλες τις μεθόδους. Η γενικευμένη μέθοδος εμφανίζει τη μικρότερη απόκλιση στην πρόρρηση του w και ο Peneloux τη μεγαλύτερη, αφού πλησιάζει στο 10%. Στο μίγμα «CO₂+nC₃», στο οποίο εξετάζονται πειραματικά σημεία εξαιρετικά υψηλής πίεσης που φτάνει τα 2000 bar, οι «This work» και Peneloux αποδίδουν παρόμοιο σφάλμα (8.2 και 8.5% αντίστοιχα), ενώ το σφάλμα που λαμβάνεται με χρήση της ΚΚΕ Peng- Robinson ξεπερνάει το 10%.

Ακολουθεί το διάγραμμα ταχύτητας του ήχου συναρτήσεως της πίεσης για το δυαδικό μίγμα «CH₄ + nC₁₆» σε συγκεκριμένη σύσταση.



Διάγραμμα 42: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο δυαδικό μίγμα «CH₄(1) + nC₁₆(2)» για σύσταση x₁=0.323 με PR, Peneloux, This work και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW στις ισόθερμες των 313 και 413 K

Από το διάγραμμα (42), διαπιστώνεται ότι οι ταχύτητες του ήχου που υπολογίζονται από τις μεθόδους εμφανίζουν αυξητική τάση μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των πειραματικών και για τις δύο ισόθερμες. Στην ισόθερμη των 313 K, η PR οδηγεί σε μικρή απόκλιση από τα πειραματικά w σε πίεση μέχρι τα 200 bar περίπου, αλλά υπερεκτιμά τις τιμές της ταχύτητας του ήχου στο υπόλοιπο εύρος πιέσεων. Οι Peneloux και «This work» υποεκτιμούν τις τιμές του w σε χαμηλές πιέσεις, αλλά το σφάλμα που δίνουν μειώνεται όσο μεγαλώνει η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης. Στην ισόθερμη των 413 K, η PR υπερεκτιμά σημαντικά την τιμή του w στο μεγαλύτερο εύρος της πίεσης (με εξαίρεση την περιοχή πίεσης χαμηλότερη από 200 bar, όπου το σφάλμα είναι μικρό), ενώ ο Peneloux και η γενικευμένη μέθοδος υπολογίζουν τις τιμές της ταχύτητας του ήχου με μικρότερη απόκλιση (θετική σε υψηλές πιέσεις και αρνητική σε χαμηλές) από τις πειραματικές.

4.1.2.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (24) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου για ένα τριαδικό μίγμα[49].

Πίνακας 24: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε τριαδικό μίγμα με PR, Peneloux, «This work» και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

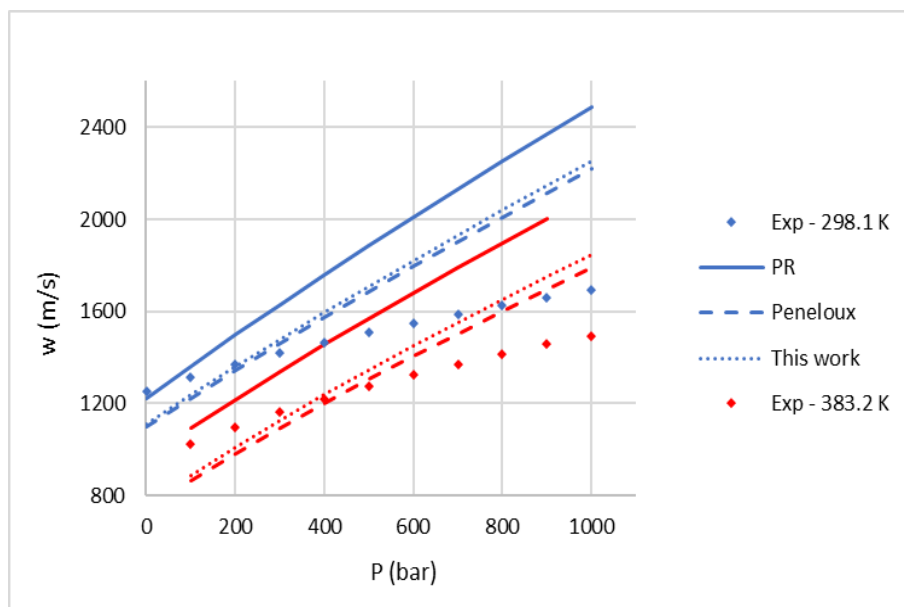
Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	X ₁	X ₂	NDP	AAD% *			Ref.
						PR	PENELOUX	This work	
nC ₈ (1) + nC ₁₀ (2) + nC ₁₆ (3)	298.1-383.2	1-1000	0.382	0.371	51	20.6	12.0	13.3	[49]

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Το μίγμα που εξετάζεται αποτελείται από τρία γραμμικά αλκάνια με μετρίου μήκους ανθρακική αλυσίδα (μέχρι 16 άτομα άνθρακα), εκ των οποίων το οκτάνιο και το δεκάνιο βρίσκονται στο μίγμα σε παρόμοια σύσταση. Οι Peneloux και «This work» υπολογίζουν την ταχύτητα του ήχου με σφάλμα που φτάνει το 12 και 13 % αντίστοιχα, ενώ η PR παρουσιάζει

πολύ μεγάλη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα, αφού το μέσο απόλυτο σφάλμα που λαμβάνεται με χρήση της ΚΚΕ αυτής φτάνει το 20%.

Ακολουθεί το διάγραμμα (43), στο οποίο αναπαρίσταται γραφικά η ταχύτητα του ήχου συναρτήσει της πίεσης για το τριαδικό μίγμα του πίνακα (24).



Διάγραμμα 43: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο τριαδικό μίγμα « $nC_8(1) + nC_{10}(2) + nC_{16}(3)$ » για σύσταση $x_1=0.382$, $x_2=0.371$ στις ισόθερμες των 298 και 383 K με PR, Peneloux, This work και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

Στο διάγραμμα (43) παρατηρείται ότι οι τρεις μέθοδοι εμφανίζουν αυξητική τάση που δεν ταιριάζει με τη συμπεριφορά των πειραματικών σημείων στις δύο ισόθερμες, αφού οι πειραματικές ταχύτητες αυξάνονται με μικρότερη κλίση. Η ΚΚΕ PR υπολογίζει τις ταχύτητες του ήχου σημαντικά μεγαλύτερες από τις πειραματικές και στις δύο ισόθερμες, ενώ οι μέθοδοι διόρθωσης όγκου Peneloux και «This work» υποεκτιμούν ελάχιστα την τιμή του w σε χαμηλή πίεση και την υπερεκτιμούν σε μικρότερο βαθμό από την Peng- Robinson σε υψηλότερες πιέσεις. Συνολικά, η μέθοδος Peneloux αποδίδει μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία αλλά κοντινή με εκείνη της γενικευμένης μεθόδου.

4.1.2.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Όπως και στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου, είναι σημαντικό να πραγματοποιείται ακριβής υπολογισμός της ταχύτητας του ήχου σε μίγματα με περισσότερα από τρία συστατικά και ειδικότερα, σε μίγματα των οποίων τα συστατικά συναντώνται και στο φυσικό αέριο.

Στον πίνακα (25) αποτυπώνονται οι συστάσεις για τέσσερα πολυσυστατικά μίγματα που θα χρησιμοποιηθούν για τη σύγκριση του σφάλματος στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου.

Πίνακας 25: Σύσταση τω πολυσυστατικών μιγμάτων MIX_1 έως MIX_4

Composition				
	MIX_1	MIX_2	MIX_3	MIX_4
CH_4	0.879427	0.96561	0.90708	0.74348
C_2H_6	0.06	0.01829	0.04491	0.12005

nC ₃	0.02043	0.0041	0.00815	0.08251
nC ₄	0.002998	0.00098	0.00141	0.03026
iC ₄	0.001995	0.00098	0.00106	-
nC ₅	-	0.00032	0.00065	0.00575
iC ₅	-	0.00046	0.00027	-
nC ₆	-	0.00067	0.00034	0.0023
N ₂	0.01502	0.00062	0.03113	0.00537
CO ₂	0.02013	0.000597	0.005	0.01028

Ακολουθεί ο πίνακας (26), στον οποίο αποτυπώνεται το σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου για τα πολυσυστατικά μίγματα του πίνακα (25).

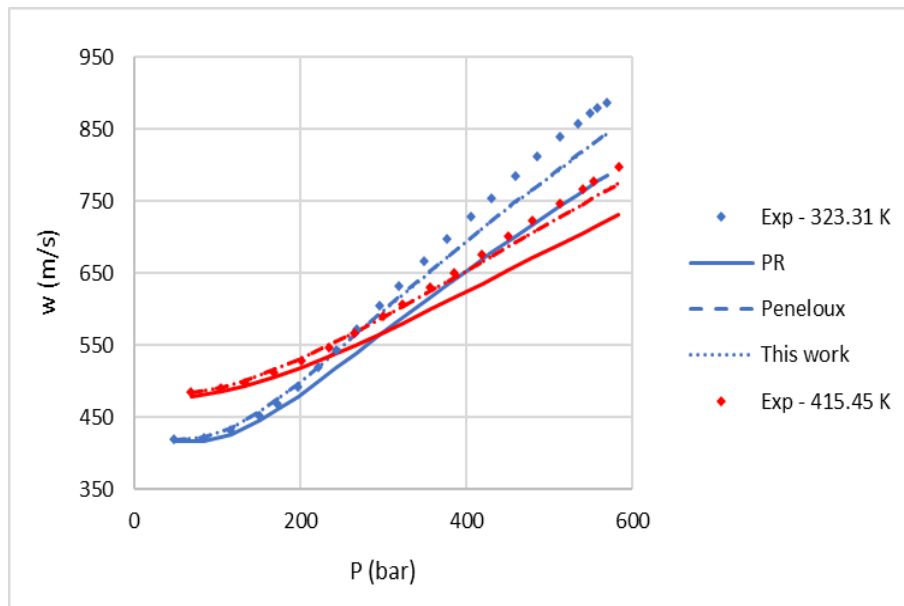
Πίνακας 26: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου για τέσσερα πολυσυστατικά μίγματα με PR, Peneloux, This work και κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *			Ref.
				PR	PENELOUX	THIS WORK	
MIX ₁	323.31-415.45	47.94-583.74	104	2.8	0.9	0.9	[50]
MIX ₂	250-350	4.68-103.95	77	0.5	1.8	1.7	[46]
MIX ₃	250-350	6.5-239.9	75	0.7	0.7	0.7	[46]
MIX ₄	300-350	4.21-103.78	39	0.8	1.1	1.1	[46]
TOTAL			295	1.4	1.1	1.1	

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_{exp,i} - x_{calc,i}}{x_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Συνολικά, το μικρότερο σφάλμα λαμβάνεται με χρήση των Peneloux και «This work». Η Peng-Robinson παρουσιάζει μεγαλύτερο σφάλμα (σχεδόν 3%) στο MIX₁, στο οποίο εξετάζονται υψηλότερες θερμοκρασίες (μέχρι 415 K) και πιέσεις (μέχρι 583 bar).

Ακολουθεί το διάγραμμα (42), στο οποίο αναπαρίσταται γραφικά η ταχύτητα του ήχου συναρτήσει της πίεσης για το μίγμα MIX₁.



Διάγραμμα 44: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο μίγμα CH_4 στις ισόθερμες των 323 και 415 K με PR, Peneloux, This work και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

Από τη μελέτη του διαγράμματος (44) για το πολυσυστατικό μίγμα CH_4 , προκύπτει ότι οι ταχύτητες του ήχου που υπολογίζουν οι Peneloux και «This work» σχεδόν ταυτίζονται και στις δύο ισόθερμες καμπύλες. Στην ισόθερμη των 323 K, εμφανίζουν ελάχιστη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία σε χαμηλή πίεση, αλλά υποεκτιμούν τις τιμές του w όσο μεγαλώνει η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης. Στην ισόθερμη των 415 K, η απόκλιση των Peneloux και της γενικευμένης μεθόδου από τις πειραματικές τιμές w είναι σταθερά μικρή σε όλο το εύρος της πίεσης. Η Peng- Robinson εμφανίζει μεγαλύτερο σφάλμα συγκριτικά με τις άλλες δύο μεθόδους διόρθωσης, και η ταχύτητα του ήχου που υπολογίζεται με χρήση της PR είναι σημαντικά μικρότερη από την πειραματική και στις δύο ισόθερμες (ειδικά σε υψηλές πιέσεις).

4.1.3. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE-THOMSON

Η χρήση των κανόνων ανάμιξης Van der Waals για την πρόρρηση θερμοδυναμικών ιδιοτήτων στα μίγματα με τις PR, Peneloux και τη γενικευμένη μέθοδο ολοκληρώνεται με τη μελέτη του σφάλματος στην πρόρρηση του συντελεστή Joule -Thomson. Η πρόρρηση πραγματοποιείται σε δυαδικά και πολυσυστατικά μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο

4.1.3.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (27) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule – Thomson με τις PR, Peneloux, «This work» και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης Van der Waals.

Πίνακας 27: Σφάλμα στην πρόρρηση του μ_{JT} σε δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, "This work" και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

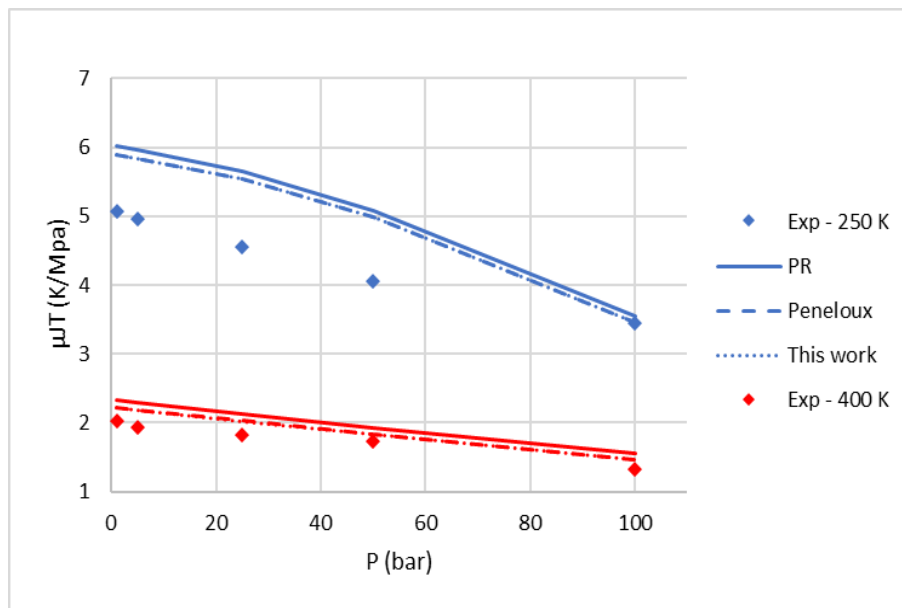
Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	X_1	NDP	AAD% *			Ref.
					PR	PENELOUX	This work	
$CH_4(1) + C_2H_6(2)$	250-350(4)	5-300	0.85	56	8.6	5.5	5.6	[51]
$CH_4(1) + N_2(2)$	200-400	1-100	0.25-0.75	75	16.4	12.7	12.4	[52]
$C_2H_6(1) + N_2(2)$	289.64 - 370.12	1.54 - 40.12	0.256-0.754	49	9.4	8.0	8.0	[53]

CH ₄ (1) + nC ₃	258.1-359.97	1.71-40.06	0.489	20	3.3	3.5	3.6	[53]
TOTAL				200	11.2	8.6	8.5	

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Στον πίνακα (27) παρατηρείται ότι οι Peneloux και «This work» οδηγούν συνολικά σε παρόμοιο σφάλμα για τα μίγματα που εξετάζονται, ενώ το σφάλμα που λαμβάνεται με χρήση της PR είναι μεγαλύτερο(+2%).

Ακολουθεί το διάγραμμα (45), όπου απεικονίζεται η τιμή του συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσεως της πίεσης για το μίγμα CH₄ + N₂ με τις τρεις μεθόδους και τους κανόνες ανάμιξης Van der Waals.



Διάγραμμα 45: Πρόρρησηση του συντελεστή Joule-Thomson στο μίγμα «CH₄(1) + N₂(2)» για σύσταση x₁=0.75 στις ισόθερμες καμπύλες των 250 και 400 K με τις PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης VdW

Για το μίγμα «CH₄ + N₂» (διάγραμμα 45), γίνεται αντιληπτό ότι στην ισόθερμη καμπύλη των 400 K, όλες οι μέθοδοι εμφανίζουν παρόμοια απόκλιση από τα πειραματικά σημεία και η συμπεριφορά των υπολογισμένων μ_{JT} είναι συγκρίσιμη με εκείνη των πειραματικών. Στην ισόθερμη των 250 K, το σφάλμα που λαμβάνεται από τη χρήση των τριών μεθόδων είναι μεγαλύτερο σε χαμηλές πιέσεις και γίνεται σημαντικά μικρότερο όσο μεγαλώνει η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης.

4.1.3.2. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Θα μελετηθεί ένα πολυσυστατικό μίγμα, το οποίο θα ονομαστεί SNG (Simulated Natural Gas) και η σύστασή του δίνεται στον πίνακα (28) :

Πίνακας 28: Σύσταση του μίγματος SNG

SNG - Composition	
CH ₄	0.79942
C ₂ H ₆	0.05029
nC ₃	0.03

CO ₂	0.0209
N ₂	0.09939

Το σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule-Thomson για το συγκεκριμένο μίγμα παρουσιάζεται στον πίνακα (29):

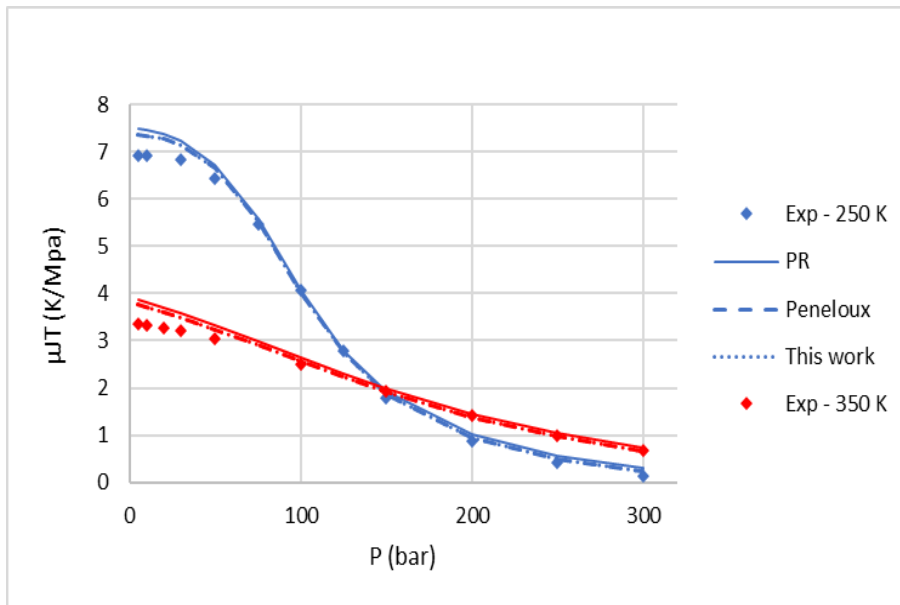
Πίνακας 29: Σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule - Thomson για το μίγμα SNG με τις PR, Peneloux, «This work» και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW.

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *			Ref.
				PR	PENELOUX	This work	
SNG	250-350	5-300	48	8.6	5.7	5.7	[51]

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Στο SNG (πίνακας 29), ο Peneloux και η γενικευμένη μέθοδος οδηγούν σχεδόν στην ίδια τιμή σφάλματος, ενώ το σφάλμα που λαμβάνεται με χρήση της Peng-Robinson είναι σημαντικά μεγαλύτερο (+3%).

Στο διάγραμμα (46) που ακολουθεί παριστάνεται γραφικά η συμπεριφορά των υπολογισμένων μ_T για το πολυσυστατικό μίγμα SNG πάνω σε δύο ισόθερμες.



Διάγραμμα 46: Πρόρρηση μ_T στο μίγμα SNG στις ισόθερμες των 250 και 350 K με PR, Peneloux, This work και τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW

Παρατηρείται ότι οι υπολογισμένοι συντελεστές Joule-Thomson ακολουθούν τη συμπεριφορά των πειραματικών για όλες τις μεθόδους και είναι μεγαλύτεροι από τους πειραματικούς, ειδικά σε χαμηλές πιέσεις. Οι μ_T που υπολογίζονται από την ΚΚΕ PR εμφανίζουν μεγαλύτερη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία σε σχέση με τη μέθοδο του Peneloux και τη γενικευμένη μέθοδο.

4.2. ΠΡΟΡΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΜΕ UNIVERSAL MIXING RULES

Στη συγκεκριμένη ενότητα θα αναλυθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης του γραμμομοριακού όγκου, της ταχύτητας του ήχου και του συντελεστή Joule-Thomson στα

δυναμικά, τριαδικά και πολυσυστατικά μίγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την ανάλυση αποτελεσμάτων στο υποκεφάλαιο (4.1), αλλά αντί για τους κανόνες ανάμιξης VdW, θα χρησιμοποιηθούν οι Universal Mixing Rules. Στην εξίσωση (51), χρησιμοποιείται τιμή $s=1$ για τους υπολογισμούς που πραγματοποιούνται στο κεφάλαιο αυτό, καθώς για διαφορετική τιμή της σταθεράς s (για παράδειγμα $s=2$, για το οποίο έχουν υπολογιστεί οι παράμετροι αλληλεπίδρασης της UNIFAC), τα αποτελέσματα της πρόρρησης των ιδιοτήτων των μιγμάτων με UMR παρουσιάζουν μεγαλύτερο σφάλμα από τα αντίστοιχα που λαμβάνονται με τους κανόνες ανάμιξης Van der Waals.

4.2.1. ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ

Η πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου πραγματοποιείται, όπως και στην περίπτωση των κανόνων ανάμιξης VdW, σε δυαδικά, τριαδικά και πολυσυστατικά μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο.

4.2.1.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Τα δυαδικά μίγματα στα οποία θα μελετηθεί το σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου είναι τα ίδια που εξετάζονται στον πίνακα (19), δηλαδή εξετάζεται το ίδιο πλήθος σημείων πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης των ενώσεων που απαρτίζουν τα μίγματα. Για τη διευκόλυνση της μελέτης του σφάλματος, στον πίνακα (30) δεν καταγράφονται οι συστάσεις των μιγμάτων.

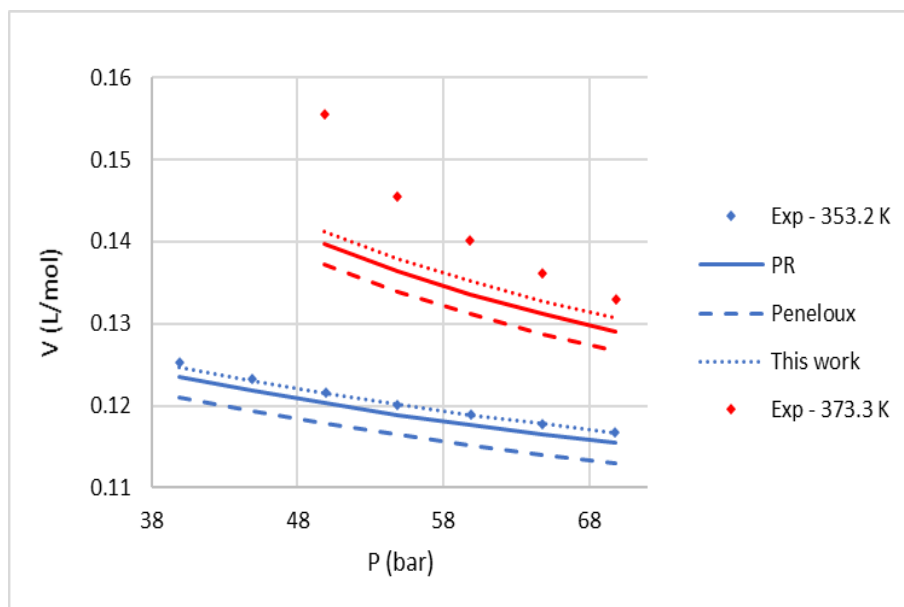
Πίνακας 30: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, "This work" και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *		
				PR	PENELOUX	THIS WORK
Toluene(1) + nC ₁₆ (2)	293.15-373.15	1	99	13.7	1.3	3.0
P-xylene(1) + cy-C ₆ (2)	293.15-333.15	1	55	2.5	1.3	1.5
M-cy-C ₆ (1) + nC ₁₂ (2)	298.15-308.15	1	33	6.6	0.3	1.2
M-cy-C ₆ (1) + iC ₈ (2)	298.15-308.15	1	33	3.3	1.1	4.0
E-Benzene(1) + nC ₁₆ (2)	298.15-308.15	1	36	17.7	6.2	6.8
cy-C ₆ (1) + nC ₆ (2)	298.15-308.15	1	33	3.0	0.3	2.1
Toluene(1) + 1-M-Napthalene(2)	298.15 - 363.15	1-400	135	2.3	3.2	2.6
nC ₃ (1) + nC ₃₀ (2)	353.2-373.2	39.89-69.88	60	11.1	12.0	8.4
nC ₃ (1) + nC ₃₆ (2)	353.2-373.3	39.9-69.9	57	2.9	14.5	9.8
nC ₃ (1) + nC ₄₀ (2)	353.2-373.3	39.9-69.9	57	4.1	9.4	5.7
TOTAL			598	6.6	5.0	4.4

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Το μικρότερο μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου επιτυγχάνεται με χρήση της γενικευμένης μεθόδου. Το «This work» οδηγεί σε μεγαλύτερο σφάλμα από τον Peneloux σε δυαδικά μίγματα αρωματικών και κυκλικών υδρογονανθράκων, αλλά στα δυαδικά που περιέχουν κανονικά αλκάνια με πολύ βαριά ανθρακική αλυσίδα, παρουσιάζει σημαντικά μικρότερο σφάλμα από τη μέθοδο του Peneloux. Η Peng – Robinson εμφανίζει υψηλό σφάλμα στα μίγματα του nC₁₂ και του nC₁₆, αλλά δίνει μικρότερη απόκλιση από τη γενικευμένη μέθοδο και τον Peneloux στα μίγματα που περιέχουν υδρογονάνθρακες με εξαιρετικά βαριά ανθρακική αλυσίδα (nC₃₆, nC₄₀).

Ακολουθεί το αντιπροσωπευτικό διάγραμμα γραμμομοριακού όγκου συναρτήσεως της πίεσης για το μίγμα «nC₃ + nC₄₀» με τις τρεις μεθόδους και τους κανόνες UMR.



Διάγραμμα 47: Πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στο μίγμα «nC₃(1) + nC₄₀(2)» για σύσταση $x_1=0.9904$ στις ισόθερμες των 353 και 373 K με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Από τη μελέτη του διαγράμματος (47), γίνεται αντιληπτό ότι οι όγκοι που υπολογίζουν οι τρεις μέθοδοι ακολουθούν την τάση των πειραματικών δεδομένων. Στην ισόθερμη καμπύλη των 353 K, όλα τα μοντέλα υποεκτιμούν την τιμή του όγκου σε χαμηλότερες πιέσεις, ενώ η απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα ελαχιστοποιείται όσο μεγαλώνει η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης. Τη μικρότερη απόκλιση παρουσιάζει η γενικευμένη μέθοδος και ακολουθείται από την ΚΚΕ Peng-Robinson. Στην ισόθερμη καμπύλη των 373 K, οι γραμμομοριακοί όγκοι που υπολογίζει τη μέθοδος «This work» σχεδόν ταυτίζονται με τους πειραματικούς, ενώ η Peng-Robinson αποδίδει μια μικρή υποεκτίμηση της τιμής του όγκου σε ολόκληρο το εύρος των πιέσεων. Η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Peneloux παρουσιάζει μεγαλύτερο σφάλμα στην ισόθερμη αυτή.

4.2.1.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (31) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε τριαδικά μίγματα υδρογονανθράκων. Η σύσταση των μιγμάτων που εξετάζονται καταγράφεται στον πίνακα (20).

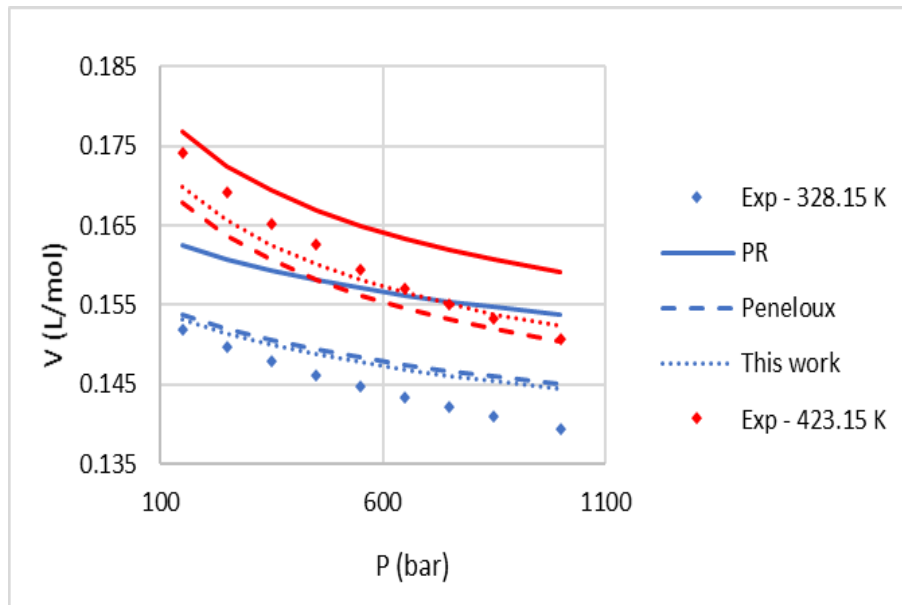
Πίνακας 31: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε τριαδικά μίγματα με PR, Peneloux, This work σε συνδυασμό και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *		
				PR	PENELOUX	THIS WORK
nC ₅ (1) + nC ₆ (2) + nC ₇ (3)	298.15-348.16	1-400	120	4.1	3.9	4.8
nC ₇ (1) + M-cy-C ₆ (2) + 1-M-Napthalene(3)	303.15-343.15	1-1000	54	2.4	2.5	2.3
CO ₂ (1) + nC ₁₀ (2) + Napthalene(3)	328.15-423.15	150-1000	162	3.2	1.2	1.7
TOTAL			336	3.4	2.4	2.9

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Στα τριαδικά μίγματα που μελετώνται στον πίνακα (31), το σφάλμα που λαμβάνεται με Peneloux είναι ελάχιστα μικρότερο από το σφάλμα του «This work» (-0.6%). Η ΚΚΕ Peng-Robinson οδηγεί στη μεγαλύτερη μέση απόκλιση, αφού στο μίγμα «CO₂ + nC₁₀ + Naphthalene» δίνει σημαντικά μεγαλύτερο σφάλμα από τις Peneloux και «This work» (+2 και 1.5 % αντίστοιχα).

Ακολουθεί το διάγραμμα γραμμομοριακού όγκου συναρτήσεως της πίεσης για το τριαδικό μίγμα «CO₂ + nC₁₀ + Naphthalene».



Διάγραμμα 48: Πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στο τριαδικό μίγμα «CO₂(1) + nC₁₀(2) + Naphthalene(3)» για σύσταση $x_1=0.2061$, $x_2=0.5956$ στις ισόθερμες των 328 και 423 K με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Από τη μελέτη του διαγράμματος (48), συμπεραίνεται ότι η PR υπερεκτιμά την τιμή του όγκου και στις δύο ισόθερμες καμπύλες. Στην ισόθερμη των 328 K, οι Peneloux και «This work» εμφανίζουν παρόμοια επίπεδα σφάλματος και υπερεκτιμούν την τιμή του όγκου σε μικρότερο βαθμό από την PR. Στην υψηλότερη θερμοκρασιακά ισόθερμη, η μέθοδος Peneloux παρουσιάζει μικρή υποεκτίμηση σε ολόκληρο το εύρος των πιέσεων, ενώ η γενικευμένη μέθοδος αρχικά υποεκτιμά την τιμή του όγκου, αλλά η απόκλιση του μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της πίεσης κατά μήκος της ισόθερμης.

4.2.1.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Οι συστάσεις των πολυσυστατικών μιγμάτων που εξετάζονται δίνονται στον πίνακα (21). Ακολουθεί ο πίνακας (32), στον οποίο αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου με τους Universal Mixing Rules.

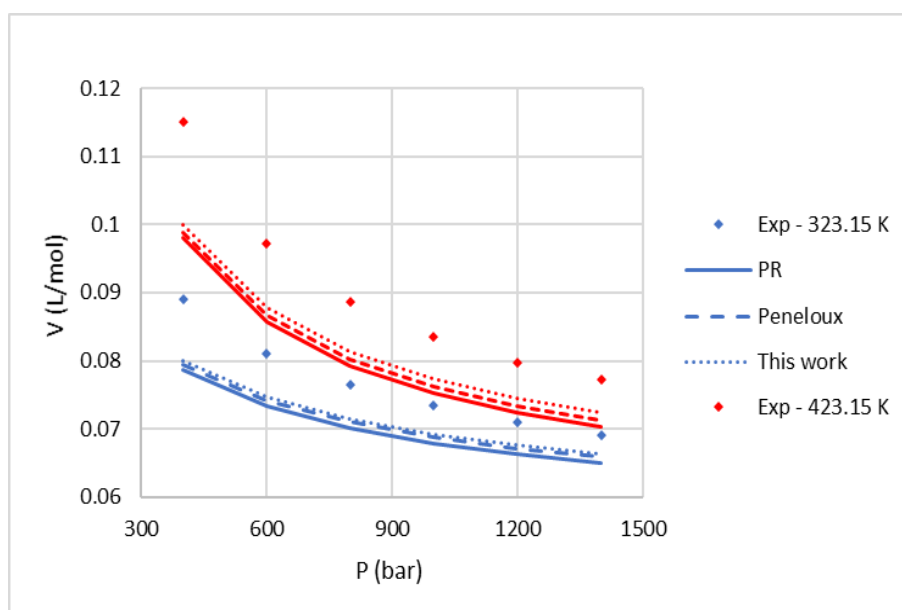
Πίνακας 32: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου για μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	PR	AAD% *	
					PENELOUX	THIS WORK
GU ₁	250-325	1.9264-104.069	78	1.1	0.6	0.6

GU ₂	250-325	1.8557-112.067	85	1.2	0.6	0.6
RG	275-325	1.93-102.308	61	1.1	0.6	0.6
NIST ₁	250-325	1.9377-102.85	77	1.2	0.7	0.7
NIST ₂	250-325	1.8828-95.5633	77	1.0	0.6	0.6
HEAVY	278.15-423.15	400-1400	36	8.7	7.5	6.8
TOTAL			414	1.8	1.2	1.2

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Οι μέθοδοι διόρθωσης όγκου Peneloux και «This work» δίνουν παρόμοια απόκλιση σε όλα τα μίγματα με εξαίρεση το HEAVY, στο οποίο η γενικευμένη μέθοδος υπολογίζει τους όγκους με μικρότερο σφάλμα (-0.7%). Η Peng-Robinson δίνει σφάλμα μεγαλύτερο του 1% στα πρώτα πέντε μίγματα και πλησιάζει το 9% στο HEAVY, που περιέχει βαρύτερους υδρογονάνθρακες.



Διάγραμμα 49: Πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου στο πολυσυστατικό μίγμα HEAVY στις ισόθερμες των 323 και 423 K με PR, Peneloux, This Work και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Στο πολυσυστατικό μίγμα «HEAVY» (διάγραμμα 49), οι όγκοι που υπολογίζονται από τις τρεις μεθόδους εμφανίζουν ίδια συμπεριφορά με τους πειραματικούς και στις δύο ισόθερμες. Τη μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία παρουσιάζει η γενικευμένη μέθοδος και ακολουθεί η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Peneloux. Και οι τρεις μέθοδοι υποεκτιμούν την τιμή του όγκου, ενώ παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόκλιση σε χαμηλές πιέσεις και μικρότερη όσο μεγαλώνει η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης.

4.2.2. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ

Η πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου με τους Universal Mixing Rules πραγματοποιείται σε δυαδικά, τριαδικά και πολυσυστατικά μίγματα.

4.2.2.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Οι συστάσεις των δυαδικών μιγμάτων στα οποία πραγματοποιείται πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου είναι καταγεγραμμένες στον πίνακα (23) της ενότητας 4.1.2.1. Στον πίνακα (33) που ακολουθεί αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου με UMR.

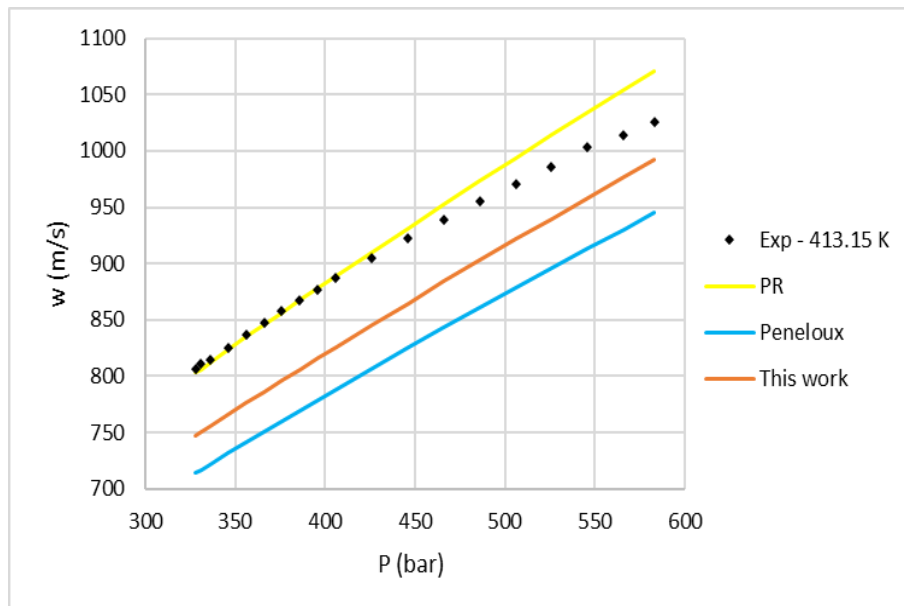
Πίνακας 33: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *		
				PR	PENELOUX	THIS WORK
CH ₄ (1)+N ₂ (2)	250-350	0.85 - 106.52	253	0.8	0.3	0.9
CH ₄ (1)+CO ₂ (2)	250-350	4.47 - 107.72	239	0.8	0.9	0.3
CO ₂ (1)+N ₂ (2)	250-350	8.36 - 103.34	65	1.0	0.6	0.6
CH ₄ (1)+nC ₁₆ (2)	292.15-413.15	63 -662	276	8.0	8.7	6.4
CO ₂ (1)+nC ₃ (2)	248.88-373.12	82.1-2000.3	39	10.0	7.4	7.7
TOTAL			872	3.5	3.5	2.7

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

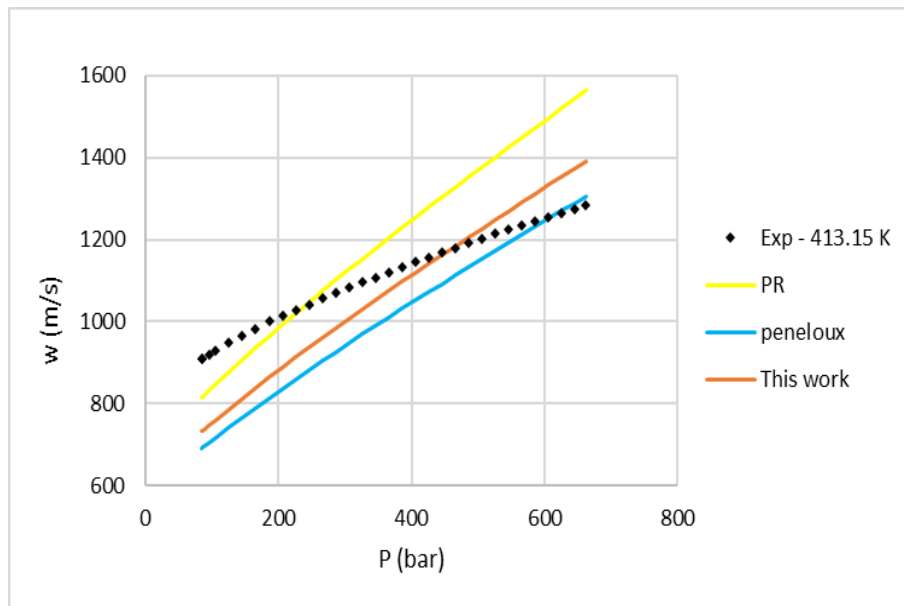
Από τη μελέτη του πίνακα (33) διαπιστώνεται ότι η γενικευμένη μέθοδος παρουσιάζει το μικρότερο σφάλμα για τα μίγματα αυτά. Ειδικά στο μίγμα «CO₂ + nC₃», στο οποίο εξετάζονται πειραματικά σημεία εξαιρετικά υψηλής πίεσης (μέχρι και 2000 bar), η γενικευμένη μέθοδος και εκείνη του Peneloux οδηγούν σε μικρότερο σφάλμα (-2%) από την PR, η οποία υπολογίζει το w με απόκλιση που προσεγγίζει το 10%. Στο τέταρτο μίγμα, που περιέχει το nC₁₆, δηλαδή μια ένωση με υψηλό μοριακό βάρος και εξετάζεται υψηλή θερμοκρασία (μέχρι τα 413 K), η μέθοδος «This work» εμφανίζει μέσο απόλυτο σφάλμα μικρότερο από την PR (-1.6%) και από τον Peneloux (-2.3%).

Ακολουθούν τα διαγράμματα (50) και (51) της ταχύτητας του ήχου συναρτήσει της πίεσης για το μίγμα «CH₄ + nC₁₆» στην ισόθερμη καμπύλη των 413 K για διαφορετικές συστάσεις των ενώσεων. Σκοπός είναι να εξεταστεί η συμπεριφορά των υπολογισμένων όγκων με τις τρεις μεθόδους όταν το μίγμα έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο και όταν ο βαρύτερος υδρογονάνθρακας nC₁₆ βρίσκεται σε πείραση.



Διάγραμμα 50: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο μίγμα «CH₄(1) + nC₁₆(2)» στην ισόθερμη των 413 K με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR όταν το μεθάνιο βρίσκεται σε περίσσεια (x₁=0.679)

Στο διάγραμμα (50) διαφαίνεται ότι όταν το μίγμα έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο, το μικρότερο σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου επιτυγχάνεται με την ΚΚΕ PR. Οι ταχύτητες του ήχου που υπολογίζει η PR σχεδόν ταυτίζονται με τις πειραματικές σε χαμηλές πιέσεις, ενώ υπερεκτιμά σε μικρό βαθμό την τιμή του w σε πίεση μεγαλύτερη από 450 bar. Η μέθοδος Peneloux υποεκτιμά σημαντικά την τιμή του w και οι ταχύτητες που υπολογίζονται από τη γενικευμένη μέθοδο είναι μικρότερες από τις πειραματικές σε ολόκληρο το εύρος της πίεσης, αν και εμφανίζουν μικρότερη απόκλιση συγκριτικά με τη μέθοδο του Peneloux.



Διάγραμμα 51: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο μίγμα «CH₄(1) + nC₁₆(2)» στην ισόθερμη των 413 K με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR όταν το nC₁₆ βρίσκεται σε περίσσεια (x₁=0.323)

Στο διάγραμμα (51) για το δυαδικό μίγμα «CH₄ + nC₁₆», οι ταχύτητες του ήχου -πειραματικές και υπολογισμένες – είναι μεγαλύτερες από εκείνες του διαγράμματος (50), στο οποίο το μίγμα αποτελείται σε μεγαλύτερο ποσοστό από μεθάνιο. Σε χαμηλές πιέσεις, η PR παρουσιάζει τη μικρότερη απόκλιση από τις άλλες μεθόδους, αλλά όσο μεγαλώνει η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης, οι μέθοδοι διόρθωσης του όγκου Peneloux και «This work» προσεγγίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τις πειραματικές τιμές ταχύτητας.

4.2.2.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

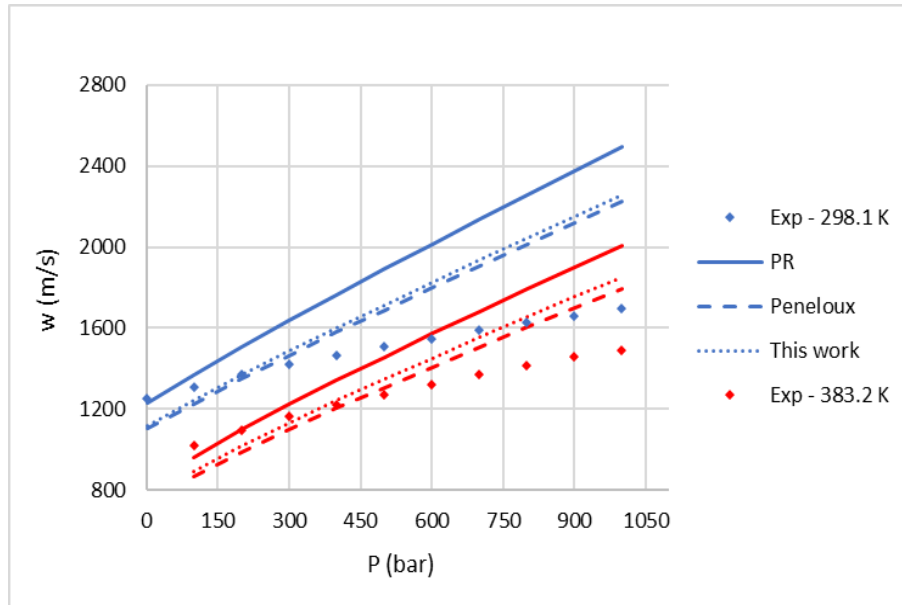
Στον πίνακα (34) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα για ένα τριαδικό μίγμα με τις τρεις μεθόδους και τους Universal Mixing Rules.

Πίνακας 34: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε τριαδικό μίγμα με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	X ₁	X ₂	NDP	AAD% *		
						PR	PENELOUX	This work
nC ₈ (1) + nC ₁₀ (2) + nC ₁₆ (3)	298.1-383.2	1-1000	0.382	0.371	51	20.9	12.1	13.4

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Από τον πίνακα (34) διαπιστώνεται ότι οι Peneloux και «This work» οδηγούν σε σφάλμα παρόμοιου επιπέδου (12 και 13 % αντίστοιχα), ενώ η Peng-Robinson υπολογίζει την ταχύτητα του ήχου με απόκλιση που φτάνει το 20%.



Διάγραμμα 52: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο τριαδικό μίγμα «nC₈(1) + nC₁₀(2) + nC₁₆(3)» για σύσταση $x_1=0.382$, $x_2=0.371$ στις ισόθερμες των 298 και 383 K με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Στο διάγραμμα (52), στην ισόθερμη καμπύλη των 298 K, όλες οι μέθοδοι υπερεκτιμούν τις τιμές του w σε υψηλές πιέσεις (μεγαλύτερες από 300 bar). Η μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα παρατηρείται στις ταχύτητες που υπολογίζει η μέθοδος του Peneloux και η μεγαλύτερη στην πρόρρηση με PR. Η απόκλιση της γενικευμένης μεθόδου είναι παρόμοια με εκείνη του Peneloux. Στην ισόθερμη των 383 K, οι ταχύτητες που υπολογίζονται με τις τρεις μεθόδους εμφανίζουν ίδια συμπεριφορά με εκείνες της χαμηλότερης ισόθερμης, με τη διαφορά ότι οι Peneloux και «This work» υποεκτιμούν την τιμή του w μέχρι τα 500 bar και υπερεκτιμούν σημαντικά τις ταχύτητες σε υψηλή πίεση (μεγαλύτερη από 500 bar).

4.2.2.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Οι συστάσεις των μιγμάτων MIX₁ έως MIX₄ που περιέχουν υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις σε περιεκτικότητες που συναντώνται σε τυπικό μίγμα φυσικού αερίου έχουν καταγραφεί στον πίνακα (25) της ενότητας 4.1.2.3.

Ακολουθεί ο πίνακας (35) στον οποίο αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου με τους Universal Mixing Rules για τα μίγματα αυτά.

Πίνακας 35: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε πολυσυστατικά μίγματα με PR, Peneloux, "This work" και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *		
				PR	PENELOUX	This work
MIX ₁	323.31-415.45	47.94-583.74	104	3.1	1.2	1.2
MIX ₂	250-350	4.68-103.95	77	0.5	1.8	1.7
MIX ₃	250-350	6.5-239.9	75	0.5	1.8	1.7
MIX ₄	300-350	4.21-103.78	39	1.4	0.8	0.8
TOTAL			295	1.6	1.2	1.1

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_{exp,i} - x_{calc,i}}{x_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Μελετώντας τον πίνακα (35), γίνεται αντιληπτό ότι το μέσο σφάλμα είναι μικρό με όλες τις μεθόδους. Ειδικά στο MIX₁, όπου εξετάζονται υψηλές πιέσεις (μέχρι τα 600 bar περίπου) και υψηλές θερμοκρασίες (ισόθερμη καμπύλη των 415 K), το σφάλμα που λαμβάνεται με PR ξεπερνάει το 3%. Ωστόσο, στα MIX₂ και MIX₃, η PR δίνει σφάλμα μικρότερο του 0.5% σε αντίθεση με τις μεθόδους Peneloux και «This work», στις οποίες το σφάλμα προσεγγίζει το 2%.

4.2.3. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE-THOMSON

Η πρόρρηση των συντελεστών Joule- Thomson με τους Universal Mixing Rules πραγματοποιείται σε δυαδικά και πολυσυστατικά μίγματα.

4.2.3.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

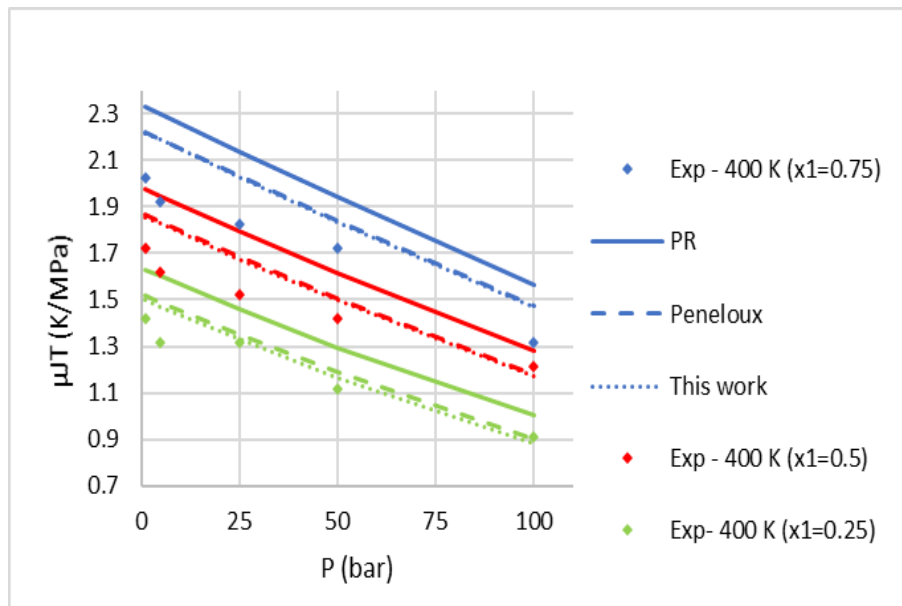
Ακολουθεί ο πίνακας (36), στον οποίο αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση των μ_{JT} με τους Universal Mixing Rules. Οι συστάσεις των μιγμάτων του πίνακα (36) δίνονται στον πίνακα (27) της ενότητας 4.1.3.1.

Πίνακας 36: Σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule-Thomson σε δυαδικά μίγματα με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD%		
				PR	PENELOUX	THIS WORK
CH ₄ (1)+C ₂ H ₆ (2)	250-350	5-300	56	8.8	5.5	5.7
CH ₄ (1)+N ₂ (2)	200-400	1-100	75	17.0	13.0	12.7
C ₂ H ₆ (1)+N ₂ (2)	289.64-370.12	1.54 - 40.12	49	9.6	8.1	8.1
CH ₄ (1)+nC ₃ (2)	258.1-359.97	1.71 - 40.06	20	3.2	3.5	3.5
TOTAL			200	11.5	8.8	8.7

Στον πίνακα (36) παρατηρείται ότι οι «This work» και Peneloux παρουσιάζουν παρόμοια επίπεδα σφάλματος, ενώ το σφάλμα της PR στην πρόρρηση του μ_{JT} είναι μεγαλύτερο (+3%).

Ακολουθεί το διάγραμμα (53) του μ_{JT} συναρτήσεως της πίεσης για το δυαδικό μίγμα «CH₄+N₂». Στην ισόθερμη των 400 K, θα παρασταθεί γραφικά η τιμή του μ_{JT} που υπολογίζεται από τις PR, Peneloux και τη γενικευμένη μέθοδο για τρεις διαφορετικές συστάσεις : ισομοριακή, περίσσεια μεθανίου και περίσσεια αζώτου.



Διάγραμμα 53: Πρόρρηση του συντελεστή Joule-Thomson για το μίγμα «CH₄(1) + N₂(2)» με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR στην ισόθερμη των 400 K και για σύσταση μεθανίου ίση με 0.25, 0.5 και 0.75.

Από τη μελέτη του διαγράμματος (53), παρατηρείται ότι όσο μειώνεται η περιεκτικότητα του μίγματος σε μεθάνιο, οι μ_{JT} που υπολογίζονται με Peneloux και «This work» προσεγγίζουν τους πειραματικούς, των οποίων η τιμή μειώνεται. Όλες οι μέθοδοι υπολογίζουν συντελεστές που εμφανίζουν μειωτική τάση με την αύξηση της πίεσης.

4.2.3.2. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στην ενότητα αυτή θα αναλυθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης των συντελεστών Joule-Thomson με τους Universal Mixing Rules στο μίγμα SNG (Synthetic Natural Gas). Η σύσταση του δίνεται στον πίνακα (28) στην ενότητα 4.1.3.2.

Πίνακας 37: Σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule-Thomson στο πολυσυστατικό μίγμα SNG με PR, Peneloux, This work και τους κανόνες ανάμιξης UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *		
				PR	PENELOUX	This work
SNG	250-350	5-300	48	7.3	5.4	5.4

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100$$

Όπως παρατηρείται στον πίνακα (37), η Peng – Robinson υπολογίζει τους μ_{JT} με σφάλμα μεγαλύτερο από τον Peneloux και το γενικό μοντέλο (+2%).

4.3. ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΡΡΗΣΗΣ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΟΥΣ ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ

Στις προηγούμενες ενότητες πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων της πρόρρησης ιδιοτήτων στα μίγματα με τις PR, Peneloux και «This work», όταν εφαρμόζονται οι κανόνες ανάμιξης VdW και οι UMR. Ωστόσο, κρίνεται απαραίτητο να εξεταστεί εάν η γενικευμένη μέθοδος δίνει καλύτερα αποτελέσματα με τους VdW ή με τους UMR στην πρόρρηση των ιδιοτήτων. Για το σκοπό αυτό θα μελετηθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης της θερμοχωρητικότητας (υπό σταθερή πίεση και όγκο), του γραμμομοριακού

όγκου, της ταχύτητας του ήχου και του συντελεστή Joule-Thomson με τις μεθόδους διόρθωσης όγκου «This work -VdW» και «This work – UMR».

4.3.1. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Οι θερμοχωρητικότητες – υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο- δε μεταβάλλονται αν εφαρμοστεί γραμμικός κανόνας ανάμιξης στον όρο διόρθωσης όγκου (linear mixing rule). Αυτό ισχύει ανεξάρτητα από τη θερμοκρασιακή ή μη εξάρτηση της διόρθωσης όγκου, όπως έχει αποδειχθεί στην ενότητα 1.2.8. Συνεπώς, η ΚΚΕ Peng-Robinson και οι μέθοδοι διόρθωσης όγκου Peneloux και «This work» υπολογίζουν τις ίδιες τιμές C_p και C_v σε μίγματα που εφαρμόζεται γραμμικός κανόνας ανάμιξης στη διόρθωση.

Ωστόσο, ο συνδυασμός των ΚΚΕ με τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης Van der Waals οδηγεί σε διαφορετικές τιμές θερμοχωρητικότητας από αυτές που προκύπτουν από τη χρήση των Universal Mixing Rules. Στη συγκεκριμένη ενότητα, θα συγκριθεί το σφάλμα στην πρόρρηση των C_p , C_v με τη μέθοδο διόρθωσης όγκου «This work», όταν εφαρμόζονται οι κλασσικοί κανόνες ανάμιξης Van der Waals και οι προηγμένοι κανόνες ανάμιξης UMR. Η πρόρρηση θα πραγματοποιηθεί σε πολυσυστατικό μίγμα που θα ονομαστεί «SNG₂» και προσομοιάζει το φυσικό αέριο. Η σύσταση του μίγματος δίνεται στον πίνακα (38).

Πίνακας 38: Σύσταση του μίγματος SNG₂

SNG ₂ Composition	
CH ₄	0.8794
C ₂ H ₆	0.0600
nC ₃	0.0204
nC ₄	0.0030
iC ₄	0.0020
CO ₂	0.0201
N ₂	0.0150

4.3.1.1. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΗ ΠΙΕΣΗ

Στον πίνακα (39) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση στο μίγμα SNG₂ με τη γενική μέθοδο που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία όταν εφαρμόζονται κανόνες ανάμιξης VdW και UMR.

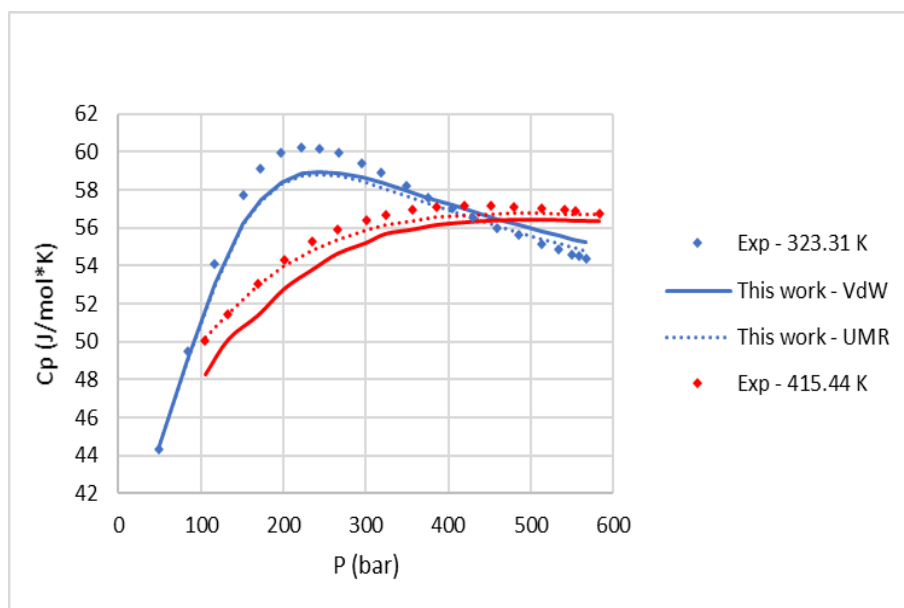
Πίνακας 39: Σφάλμα στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση για πολυσυστατικό μίγμα SNG₂ με τη μέθοδο διόρθωσης όγκου This work και κανόνες ανάμιξης VdW και UMR

Μίγμα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *		Ref.
				This work - VdW	This work - UMR	
SNG ₂	323.31-415.44	47.9-583.7	103	1.3	1.0	[50]

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Από τη μελέτη του πίνακα (39), διαπιστώνεται ότι η εφαρμογή των Universal Mixing Rules υπολογίζει C_p με σφάλμα μικρότερο του 1%, ενώ η γενικευμένη μέθοδος με τους κανόνες VdW δίνει μεγαλύτερο σφάλμα (+0.25%). Και τα δύο σφάλματα βρίσκονται σε χαμηλό επίπεδο.

Ακολουθεί το διάγραμμα (54) της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει της πίεσης για το μίγμα αυτό.



Διάγραμμα 54: Πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση στο μίγμα SNG₂ στις ισόθερμες των 323 και 415 K με τη μέθοδο *This work* και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR

Από το διάγραμμα (54), γίνεται αντιληπτό ότι η συμπεριφορά των υπολογισμένων C_p είναι όμοια με εκείνη που εμφανίζουν τα πειραματικά σημεία, είτε εφαρμόζονται οι κανόνες ανάμιξης VdW είτε οι UMR. Στην ισόθερμη των 323 K, τα C_p που υπολογίζονται από τις δύο μεθόδους ταυτίζονται με τα πειραματικά σε χαμηλή πίεση (μέχρι τα 100 bar), είναι μικρότερα σε ενδιάμεσες πιέσεις (150 έως 350 bar) και υπάρχει μια μικρή υπερεκτίμηση σε υψηλή πίεση. Το σφάλμα που εμφανίζουν οι δύο μέθοδοι στην ισόθερμη αυτή έχει πολύ μικρή διαφορά. Στην ισόθερμη των 415 K, η μέθοδος «*This work-VdW*» υποεκτιμά την τιμή του C_p σε ολόκληρο το εύρος της πίεσης, αλλά το σφάλμα είναι μεγαλύτερο σε χαμηλές πιέσεις. Η «*This work-UMR*» ταυτίζεται με τα πειραματικά δεδομένα σε πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές πιέσεις και συνολικά, δίνει μικρότερο σφάλμα από τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης VdW.

Συνεπάγεται ότι για το συγκεκριμένο πολυσυστατικό μίγμα, η μέθοδος «*This work-UMR*» αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα στην πρόρρηση του C_p από τη «*This work-VdW*».

4.3.1.2. ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΥΠΟ ΣΤΑΘΕΡΟ ΟΓΚΟ

Στον πίνακα (40) αποτυπώνεται το σφάλμα στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο για το μίγμα SNG₂ με τις μεθόδους «*This work- VdW*» και «*This work- UMR*».

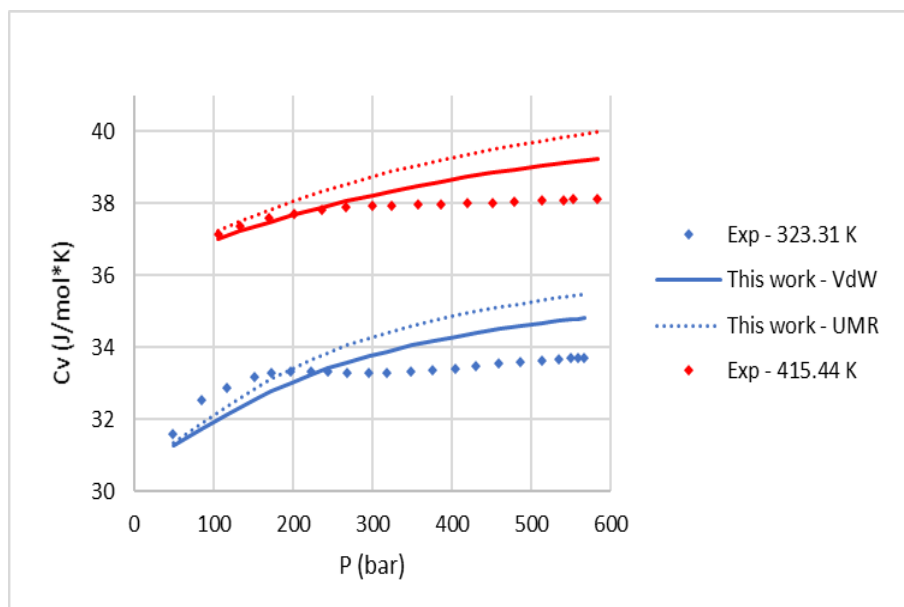
Πίνακας 40: Σφάλμα στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο για το μίγμα SNG₂ με τη μέθοδο διόρθωσης όγκου *This work* και κανόνες ανάμιξης VdW και UMR

Μίγμα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *		Ref.
				<i>This work - VdW</i>	<i>This work - UMR</i>	
SNG2	323.31-415.44	47.9-583.7	103	1.7	2.6	[50]

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Στον πίνακα (40) παρατηρείται ότι πρόρρηση του C_v με τους κανόνες UMR αποδίδει μεγαλύτερο σφάλμα (+1%) από το «*This work- VdW*».

Ακολουθεί το διάγραμμα (55) του C_v συναρτήσει της πίεσης με τη μέθοδο «This work» και τους δύο κανόνες ανάμιξης για το μίγμα SNG_2 .



Διάγραμμα 55: Πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο στο μίγμα SNG_2 στις ισόθερμες των 323 και 415 K με τη μέθοδο *This work* και τους κανόνες ανάμιξης *VdW* και *UMR*.

Από τη μελέτη του διαγράμματος (55) διαπιστώνεται ότι η μέθοδος «This work – VdW» οδηγεί σε μικρότερο σφάλμα από το συνδυασμό της γενικευμένης μεθόδου με τους UMR και στις δυο ισόθερμες. Στην ισόθερμη των 323 K, και οι δύο μέθοδοι υποεκτιμούν τις τιμές του C_v σε χαμηλές πιέσεις και υπολογίζουν τα C_v μεγαλύτερα από τα πειραματικά σε πίεση μεγαλύτερη των 250 bar. Στην ισόθερμη των 415 K, το σφάλμα στην πρόρρηση του C_v ελαχιστοποιείται και για τις δύο μεθόδους σε χαμηλή πίεση, όπου υπολογισμένες και πειραματικές τιμές θερμοχωρητικότητας έχουν ελάχιστη διαφορά. Η απόκλιση από τα πειραματικά σημεία αυξάνεται όσο μεγαλώνει η πίεση κατά μήκος της ισόθερμης.

Συνολικά, οι κλασσικοί κανόνες ανάμιξης Van der Waals αποδίδουν μικρότερο σφάλμα στην πρόρρηση του C_v για το πολυσυστατικό μίγμα που μελετάται συγκριτικά με τους UMR.

4.3.2. ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ

Η πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου με «This work – VdW» και «This work – UMR» πραγματοποιείται σε δυαδικά, τριαδικά και σε μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο.

4.3.2.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (41) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση του όγκου με τις δύο μεθόδους σε δυαδικά μίγματα. Οι συστάσεις των μιγμάτων δίνονται στον πίνακα (19) της ενότητας (4.1.1.1).

Πίνακας 41: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε δυαδικά μίγματα με *This work-VdW* και *This work-UMR*

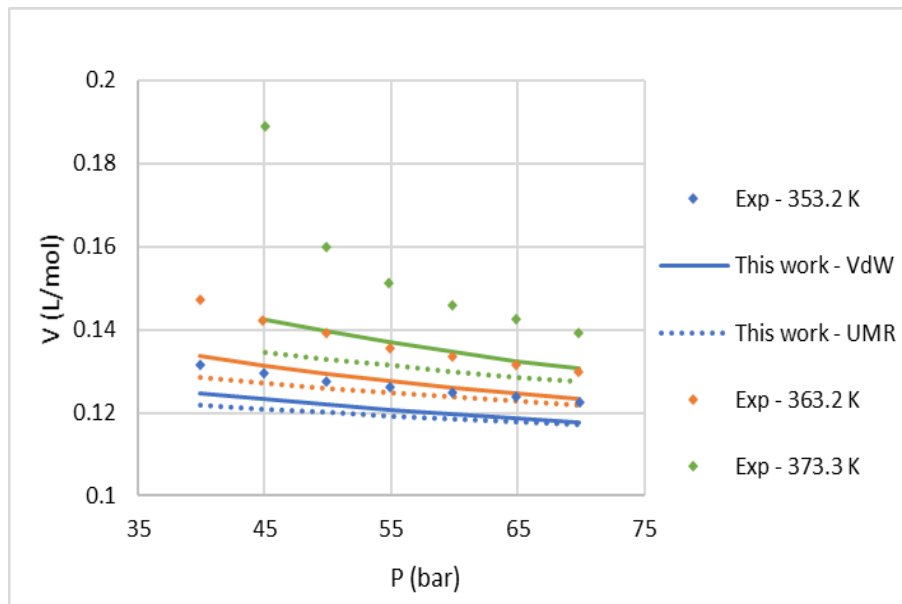
Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *	
				THIS WORK - VDOW	THIS WORK - UMR
Toluene(1) + nC ₁₆ (2)	293.15-373.15	1	99	3.3	3.0
P-xylene(1) + cy-C ₆ (2)	293.15-333.15	1	55	1.6	1.5

M-cy-C ₆ (1) + nC ₁₂ (2)	298.15-308.15	1	33	1.2	1.2
M-cy-C ₆ (1) + iC ₈ (2)	298.15-308.15	1	33	4.0	4.0
E-Benzene(1) + nC ₁₆ (2)	298.15-308.15	1	36	6.9	6.8
cy-C ₆ (1) + nC ₆ (2)	298.15-308.15	1	33	2.0	2.1
Toluene(1) + 1-M-Napthalene(2)	298.15 - 363.15	1-400	135	2.6	2.6
nC ₃ (1) + nC ₃₀ (2)	353.2-373.2	39.89-69.88	60	6.1	8.4
nC ₃ (1) + nC ₃₆ (2)	353.2-373.3	39.9-69.9	57	13.7	9.8
nC ₃ (1) + nC ₄₀ (2)	353.2-373.3	39.9-69.9	57	3.8	5.7
TOTAL			598	4.4	4.4

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Από τη μελέτη του πίνακα (41), διαπιστώνεται ότι η γενικευμένη μέθοδος με τους δύο κανόνες ανάμιξης οδηγεί στο ίδιο μέσο σφάλμα. Η απόκλιση που λαμβάνεται και με τους δυο κανόνες ανάμιξης είναι παρόμοια για μίγματα που περιέχουν κυκλικά και αρωματικά αλκάνια. Ωστόσο, στα μίγματα του προπανίου με υδρογονάνθρακες με μακριά ανθρακική αλυσίδα (περισσότερα από 30 άτομα άνθρακα), το σφάλμα παρουσιάζει διαφορές. Στα δυαδικά μίγματα «nC₃+nC₃₀» και «nC₃+nC₄₀», η μέθοδος «This work – VdW» δίνει μικρότερο σφάλμα από τη «This work – UMR» (-2% και τις δύο περιπτώσεις), ενώ στο μίγμα «nC₃ + nC₃₆», η γενικευμένη μέθοδος με τους VdW οδηγεί σε μεγαλύτερο σφάλμα (+4%) από τους UMR και ξεπερνάει το 10%.

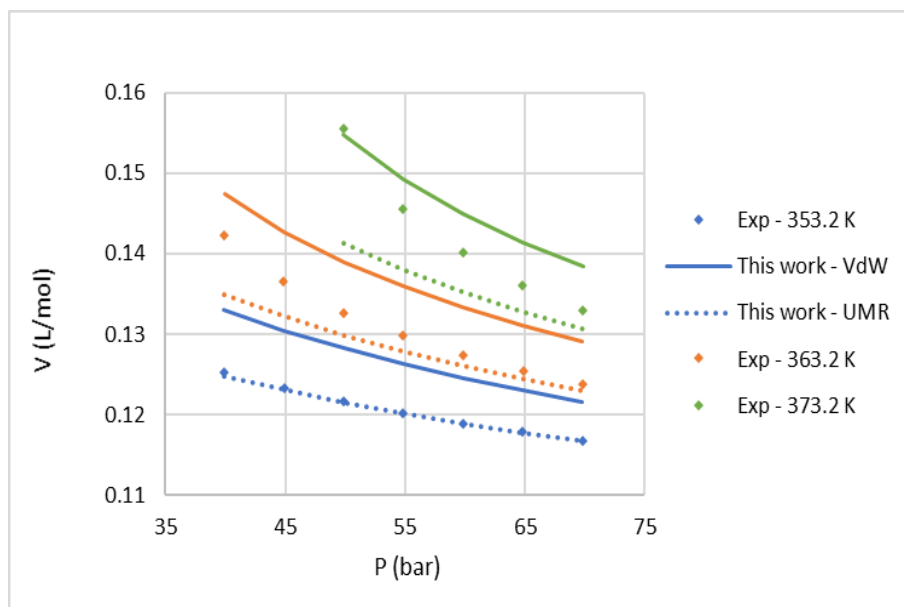
Ακολουθούν αντιπροσωπευτικά διαγράμματα γραμμομοριακού όγκου συναρτήσει της πίεσης για τα μίγματα «nC₃+nC₃₀» και «nC₃+nC₄₀».



Διάγραμμα 56: Πρόρρησηση του γραμμομοριακού όγκου στο δυαδικό μίγμα «nC₃(1) + nC₃₀(2)» για σύσταση x₁=0.9711 στις ισόθερμες καμπύλες των 353, 363 και 373 K με τη μέθοδο This work και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR

Από τη μελέτη του διαγράμματος (56), συνεπάγεται ότι και στις τρεις ισόθερμες καμπύλες που μελετώνται, η γενικευμένη μέθοδος με τους κανόνες VdW υπολογίζει τον όγκο με μικρότερη απόκλιση σε σχέση με τη «This work – UMR». Όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, οι όγκοι που υπολογίζονται με τις δύο μεθόδους εμφανίζουν μεγαλύτερη απόκλιση από τους

πειραματικούς. Ειδικά στην ισόθερμη καμπύλη των 373 K, το σφάλμα μεγιστοποιείται σε χαμηλή πίεση και για τους δύο κανόνες ανάμιξης.



Διάγραμμα 57: Πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στο μίγμα «nC₃(1) + nC₄₀(2)» για σύσταση x₁=0.9904 στις ισόθερμες των 353 και 373 K με τη μέθοδο This work και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR

Για το μίγμα «nC₃ + nC₄₀» (διάγραμμα 57), σε δεδομένη σύσταση, η απόκλιση στην πρόρρηση του όγκου με This work – VdW είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τη μέθοδο This work – UMR σε όλες τις ισόθερμες. Οι γραμμομοριακοί όγκοι που υπολογίζουν οι δύο μέθοδοι έχουν ίδια συμπεριφορά, αφού μειώνονται με σταθερή κλίση και προσεγγίζουν τη συμπεριφορά των πειραματικών σημείων. Στην ισόθερμη των 353 K, οι γραμμομοριακοί όγκοι που υπολογίζει η μέθοδος This work – VdW σχεδόν ταυτίζονται με τους πειραματικούς, ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η μέθοδος αυτή παρουσιάζει υποεκτίμηση της τιμής του όγκου. Αντίθετα, η μέθοδος This work – VdW παρουσιάζει υπερεκτίμηση των όγκων σε όλες τις ισόθερμες. Στην ισόθερμη των 373 K (δηλαδή στην υψηλότερη θερμοκρασία που εξετάζεται), η υπερεκτίμηση αυτή είναι μικρότερη συγκριτικά με τις άλλες ισόθερμες και σε χαμηλή πίεση, η πειραματική τιμή του γραμμομοριακού όγκου προσεγγίζεται ικανοποιητικά.

4.3.2.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

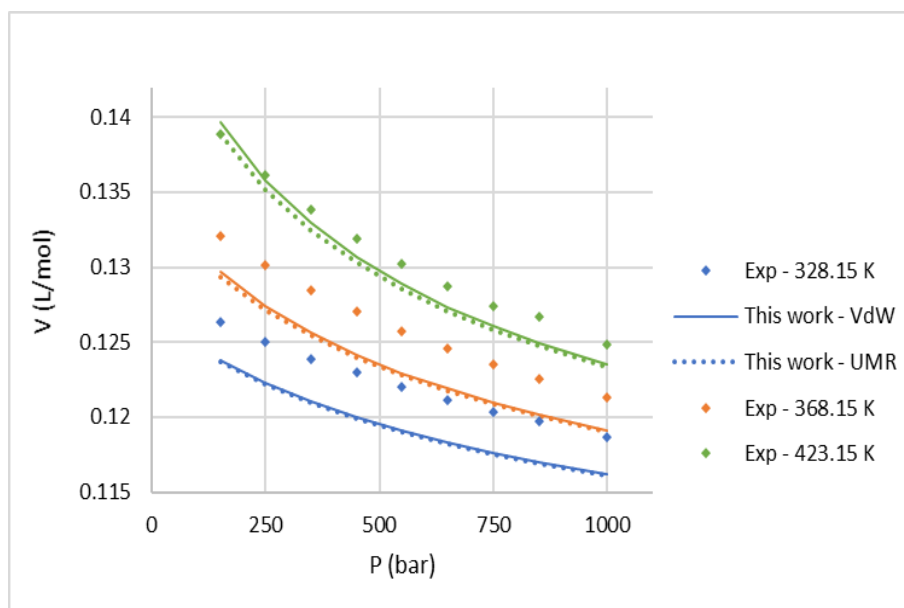
Στον πίνακα (42) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση του όγκου σε τριαδικά μίγματα με τις μεθόδους This work – VdW και This work – UMR. Οι συστάσεις των μιγμάτων δίνονται στον πίνακα (33) του υποκεφαλαίου 2.1.1.2.

Πίνακας 42: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε τριαδικά μίγματα με This work - VdW και This work – UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *	
				This work - VdW	This work - UMR
nC ₅ (1)+nC ₆ (2)+nC ₇ (3)	298.15-348.16	1-400	120	4.7	4.8
nC ₇ (1)+M-cy-C ₆ (2)+1-M-Napthalene(3)	303.15-343.15	1-1000	54	2.4	2.3
CO ₂ (1)+nC ₁₀ (2)+Napthalene(3)	328.15-423.15	150-1000	162	1.6	1.7
TOTAL			336	2.8	2.9

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Από τον πίνακα (42) εξάγεται το συμπέρασμα ότι οι δύο μέθοδοι αποδίδουν παρόμοιο χαμηλό μέσο σφάλμα στα τριαδικά μίγματα που εξετάζονται.



Διάγραμμα 58: Πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου στο τριαδικό μίγμα «CO₂(1) + nC₁₀(2) + Naphthalene(3)» για σύσταση x₁=0.331, x₂=0.3306 στις ισόθερμες των 328, 368 και 423 K με τη μέθοδο This Work και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR

Το διάγραμμα (58) επαληθεύει τον πίνακα (42) όσον αφορά το σφάλμα στην πρόρρηση του όγκου για το τριαδικό μίγμα «CO₂+nC₁₀+Naphthalene» (για σχεδόν ισομοριακή σύσταση των τριών ενώσεων), αφού οι This work – VdW και This work- UMR παρουσιάζουν σχεδόν ίδια απόκλιση από τα πειραματικά σημεία. Οι γραμμομοριακοί όγκοι που υπολογίζονται από τις μεθόδους αυτές εμφανίζουν ίδια συμπεριφορά με τους πειραματικούς σε ολόκληρο το εύρος των πιέσεων.

4.3.2.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (43) αποτυπώνεται το σφάλμα σε πέντε πολυσυστατικά μίγματα που περιέχουν υδρογονάνθρακες και άλλες ενώσεις σε περιεκτικότητες όμοιες με διάφορα είδη φυσικού αερίου που συναντώνται σε βιομηχανικές διεργασίες. Οι συστάσεις των μιγμάτων δίνονται στον πίνακα (21) της ενότητας 4.1.1.3.

Πίνακας 43: Σφάλμα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου σε πολυσυστατικά μίγματα με This work-VdW και This work – UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *	
				This work - VdW	This work - UMR
GU ₁	250-325	1.9264-104.069	78	0.5	0.6
GU ₂	250-325	1.8557-112.067	85	0.6	0.6
RG	275-325	1.93-102.308	61	0.6	0.6
NIST ₁	250-325	1.9377-102.85	77	0.7	0.7
NIST ₂	250-325	1.8828-95.5633	77	0.6	0.6
HEAVY	278.15-423.15	400-1400	36	6.8	6.8

TOTAL			414	1.1	1.2
-------	--	--	-----	-----	-----

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Από τον πίνακα (43) γίνεται αντιληπτό ότι η πρόρρηση του όγκου στα πολυσυστατικά μίγματα με τα δυο μοντέλα οδηγεί στο ίδιο επίπεδο σφάλματος. Το σφάλμα είναι ιδιαίτερα χαμηλό (μικρότερο του 1%) στα μίγματα GU₁ έως NIST₁ που έχουν σύσταση τυπικών φυσικών αερίων, ενώ στο μίγμα HEAVY, που περιέχει ενώσεις με υψηλό μοριακό βάρος (μέχρι 20 άτομα άνθρακα), το σφάλμα είναι μεγαλύτερο (κοντά στο 7%).

4.3.3. ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΤΟΥ ΗΧΟΥ

Αφού πραγματοποιήθηκε σύγκριση της γενικευμένης μεθόδου με τους δύο κανόνες ανάμιξης στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας και του γραμμομοριακού όγκου η επόμενη ιδιότητα στην οποία θα συγκριθεί το σφάλμα των This work – VdW και This work – UMR είναι η ταχύτητα του ήχου σε δυαδικά, τριαδικά και πολυσυστατικά μίγματα.

4.3.3.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (44) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε δυαδικά μίγματα, των οποίων οι συστάσεις δίνονται στον πίνακα (23) της ενότητας 4.1.2.1.

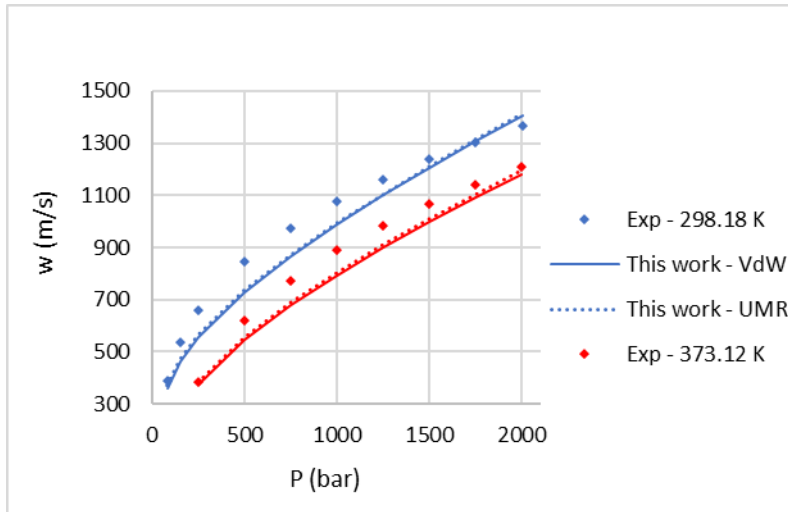
Πίνακας 44: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε δυαδικά μίγματα με This work - VdW και This work – UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *	
				THIS WORK - VdW	THIS WORK - UMR
CH ₄ (1)+N ₂ (2)	250-350	0.85 - 106.52	253	0.4	0.9
CH ₄ (1)+CO ₂ (2)	250-350	4.47 - 107.72	239	0.9	0.3
CO ₂ (1)+N ₂ (2)	250-350	8.36 - 103.34	65	0.8	0.6
CH ₄ (1)+nC ₁₆ (2)	292.15-413.15	63 -662	276	6.8	6.4
CO ₂ (1)+nC ₃ (2)	248.88-373.12	82.1-2000.3	39	8.5	7.7
TOTAL			892	2.7	2.9

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Από τη μελέτη του πίνακα (44), διαπιστώνεται ότι η μέθοδος This work- VdW οδηγεί σε μεγαλύτερο μέσο σφάλμα (+0.3%) από την This work – UMR. Σε όλα τα δυαδικά μίγματα που εξετάζονται, η απόκλιση που λαμβάνεται από τους δύο κανόνες ανάμιξης βρίσκεται στα ίδια επίπεδα σφάλματος, εκτός από το δυαδικό μίγμα «CO₂+nC₃» (εξετάζονται σημεία υψηλής πίεσης μέχρι τα 2000 bar), στο οποίο το σφάλμα με This work – VdW είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του This work – UMR (+0.8%).

Ακολουθεί το διάγραμμα (59) της ταχύτητας του ήχου συναρτήσει της πίεσης με τις δύο μεθόδους για το μίγμα «CO₂+nC₃».



Διάγραμμα 59: Πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο δυαδικό μίγμα «CO₂(1) + nC₃(2)» για σύσταση x₁=0.9375 στις ισόθερμες καμπύλες των 298 και 373 K με τη μέθοδο This work και τους κανόνες ανάμιξης VdW και UMR

Για το μίγμα «CO₂+nC₃» (διάγραμμα 59), οι δυο μέθοδοι υποεκτιμούν τις τιμές της παχύτητας του ήχου και στις δυο ισόθερμες που εξετάζονται, με τη This work – UMR να εμφανίζει μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά σημεία. Οι υπολογισμένες ταχύτητες ακολουθούν τη συμπεριφορά των πειραματικών σε ολόκληρο το εύρος των πιέσεων. Σε πολύ χαμηλή πίεση (50 έως 200 bar) και σε υψηλές πιέσεις (κοντά στα 2000 bar), η απόκλιση από τα πειραματικά σημεία γίνεται σημαντικά μικρότερη κα με τις δύο μεθόδους συγκριτικά με τις ενδιάμεσες πιέσεις που αναπαρίστανται στο διάγραμμα.

4.3.3.2. ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Εξετάζεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στο τριαδικό μίγμα «nC₈+nC₁₀+nC₁₆» με τη μέθοδο διόρθωσης όγκου This work όταν χρησιμοποιούνται οι κανόνες VdW και οι Universal Mixing Rules.

Πίνακας 45: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου στο τριαδικό μίγμα "nC₈+nC₁₀+nC₁₆" με This work - VdW και This work – UMR

Μίγμα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	X ₁	X ₂	NDP	AAD% *	
						THIS WORK - VdW	THIS WORK - UMR
nC ₈ (1)+nC ₁₀ (2)+nC ₁₆ (3)	298-383.2	1-1000	0.382	0.371	51	13.3	13.4

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100 \%$$

Από τη μελέτη του πίνακα (45), παρατηρείται ότι η γενικευμένη μέθοδος με τους δύο κανόνες ανάμιξης δίνει ίδιο επίπεδο μέσου σφάλματος στο μίγμα που περιέχει τα τρία κανονικά αλκάνια.

4.3.3.3. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (46) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα σε τέσσερα μίγματα που περιέχουν ενώσεις ενός τυπικού μίγματος φυσικού αερίου που συναντάται στη βιομηχανία με τη μέθοδο διόρθωσης όγκου THIS WORK όταν εφαρμόζονται κλασικοί κανόνες ανάμιξης VdW και Universal Mixing Rules. Η σύσταση των MIX₁ έως MIX₄ δίνεται στον πίνακα (25) της ενότητας 4.1.2.3.

Πίνακας 46: Σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου για τα πολυσυστατικά μίγματα MIX₁ έως MIX₄ με THIS WORK - VdW και THIS WORK – UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *	
				THIS WORK - VDW	THIS WORK- UMR
MIX ₁	323.31-415.45	47.94-583.74	104	0.9	1.2
MIX ₂	250-350	4.68-103.95	77	1.7	1.7
MIX ₃	250-350	6.5-239.9	75	0.7	0.7
MIX ₄	300-350	4.21-103.78	39	1.1	0.8
TOTAL			295	1.1	1.1

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Από τη μελέτη του πίνακα (46), διαπιστώνεται ότι η πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου οδηγεί σε ίδια επίπεδα μέσου σφάλματος για τη γενικευμένη μέθοδο και με τους δύο κανόνες ανάμιξης. Η απόκλιση είναι χαμηλή (της τάξεως του 1%) σε όλα τα μίγματα που εξετάζονται.

4.3.4. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ JOULE – THOMSON

Αφού πραγματοποιήθηκε σύγκριση των This work – VdW και This work – UMR στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου, της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο και στον υπολογισμό της ταχύτητας του ήχου, κρίνεται απαραίτητο να συγκριθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης του συντελεστή Joule – Thomson. Η πρόρρηση πραγματοποιείται σε τέσσερα δυαδικά και σε ένα πολυσυστατικό μίγμα που προσομοιάζει το φυσικό αέριο.

4.3.4.1. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Στον πίνακα (47) αποτυπώνεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση των συντελεστών Joule – Thomson με τη μέθοδο διόρθωσης όγκου που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία και τους κανόνες VdW και UMR. Οι συστάσεις των δυαδικών μιγμάτων δίνονται στον πίνακα (28) της ενότητας 4.1.3.1.

Πίνακας 47: Σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule - Thomson σε δυαδικά μίγματα με This work - VdW και This work – UMR

Μίγματα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *	
				THIS WORK - VDW	THIS WORK - UMR
CH ₄ (1) + C ₂ H ₆ (2)	250-350	5-300	56	5.6	5.7
CH ₄ (1) + N ₂ (2)	200-400	1-100	75	12.4	12.7
C ₂ H ₆ (1) + N ₂ (2)	289.64-370.12	1.54 - 40.12	49	8.0	8.1
CH ₄ (1) + nC ₃ (2)	258.1-359.97	1.71 - 40.06	20	3.6	3.5
TOTAL			200	8.5	8.7

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Από τη μελέτη του πίνακα (47) διαπιστώνεται ότι είτε με τους κανόνες ανάμιξης VdW είτε με τους UMR, το μέσο σφάλμα στα μίγματα που εξετάζονται είναι σε παρόμοιο επίπεδο.

4.3.4.2. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ

Συγκρίνεται η πρόρρηση του συντελεστή Joule – Thomson στο μίγμα SNG (Simulated Natural Gas) με τη μέθοδο THIS WORK – VdW και με τη THIS WORK – UMR. Η σύσταση του μίγματος δίνεται στον πίνακα (29) της ενότητας 4.1.3.2.

Πίνακας 48: Σφάλμα στην πρόρρηση του συντελεστή Joule - Thomson για το πολυσυστατικό μίγμα SNG με This work - VdW και This work – UMR

Μίγμα	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NDP	AAD% *	
				THIS WORK - VdW	THIS WORK - UMR
SNG	250-350	5-300	48	5.7	5.4

$$* \%AAD = \frac{1}{NDP} \sum_{i=1}^N \left| \frac{X_{exp,i} - X_{calc,i}}{X_{exp,i}} \right| * 100\%$$

Όπως και στην περίπτωση των δυαδικών μιγμάτων της προηγούμενης ενότητας, η μελέτη του πίνακα (48) οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος διόρθωσης όγκου This work παρουσιάζει σφάλμα της τάξεως του 5.5% είτε χρησιμοποιούνται οι κανόνες van der Waals είτε οι Universal Mixing Rules.

ΚΕΦ. 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε μια μέθοδος θερμοκρασιακά εξαρτώμενης διόρθωσης όγκου που βασίζεται στην ΚΚΕ Peng – Robinson με σκοπό την πρόρρηση θερμοδυναμικών και θερμοφυσικών ιδιοτήτων του φυσικού αερίου. Για την ανάπτυξη της μεθόδου, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή στις παραμέτρους A,B της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Baled. Έπειτα, οι προσαρμοσμένες παράμετροι συσχετίστηκαν με το μοριακό βάρος και τον ακεντρικό παράγοντα κάθε ένωσης προκειμένου να προκύψει μια γενικευμένη μέθοδος. Πραγματοποιήθηκε πρόρρηση ιδιοτήτων όπως ο γραμμομοριακός όγκος, η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση και υπό σταθερό όγκο, η ταχύτητα του ήχου και ο συντελεστής Joule – Thomson για μια βάση δεδομένων ενώσεων που περιλαμβάνει κανονικά, αρωματικά, κυκλικά και διακλαδισμένα αλκάνια. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορούσε τα αποτελέσματα της πρόρρησης των ιδιοτήτων με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε σε καθαρές ενώσεις στη μονοφασική και στην κορεσμένη υγρή περιοχή τα οποία και συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με χρήση της αδιόρθωτης PR και άλλων μεθόδων διόρθωσης όγκου όπως Peneloux, Shi και Baled. Στο δεύτερο στάδιο, εξετάστηκε η πρόρρηση των ιδιοτήτων σε μίγματα υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων (δυαδικά, τριαδικά και πολυσυστατικά που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο) με τη γενικευμένη μέθοδο, με την ΚΚΕ Peng – Robinson χωρίς διόρθωση και με τη μέθοδο διόρθωσης όγκου του Peneloux όταν χρησιμοποιούνται κλασσικοί κανόνες ανάμιξης van der Waals ή οι προηγμένοι κανόνες ανάμιξης Universal Mixing Rules. Συγκεκριμένα, συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα της γενικευμένης μεθόδου με εκείνα που λαμβάνονται από PR και Peneloux στα μίγματα για κάθε κανόνα ανάμιξης χωριστά, και τέλος πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων της πρόρρησης των ιδιοτήτων με τη γενικευμένη μέθοδο όταν εφαρμόζονται οι κανόνες VdW και οι UMR.

Στις καθαρές ενώσεις, όσο αφορά την πρόρρηση του όγκου, η γενικευμένη μέθοδος οδηγεί σε μικρότερο σφάλμα στη μονοφασική περιοχή από όλες τις μεθόδους που μελετώνται, ειδικά σε υδρογονάνθρακες με βαριά ανθρακική αλυσίδα (περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα). Επίσης, το σφάλμα της μεθόδου διατηρείται σε χαμηλό επίπεδο σε πολύ υψηλές

πίεσεις και θερμοκρασίες, αφού στην διαδικασία ανάπτυξης της μεθόδου συμπεριλήφθηκαν σημεία της περιοχής αυτής. Στην κορεσμένη υγρή περιοχή, σε ενώσεις με μικρή ανθρακική αλυσίδα, δεν επιτυγχάνει να φτάσει τα μικρά επίπεδα σφάλματος που λαμβάνονται με τη μέθοδο του Shi, αλλά οδηγεί σε χαμηλό μέσο απόλυτο σφάλμα πανομοιότυπο με τη μέθοδο του Peneloux και μικρότερο από εκείνο των Baled και PR. Σε ενώσεις με υψηλό μοριακό βάρος, προβλέπει τον κορεσμένο υγρό γραμμομοριακό όγκο με μεγαλύτερη ακρίβεια από όλες τις μεθόδους. Συνεπώς, για την πρόρρηση γραμμομοριακού όγκου σε υδρογονάνθρακες με εξαιρετικά υψηλό μοριακό βάρος και σε ακραίες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας που συναντώνται σε δεξαμενές αποθήκευσης φυσικού αερίου στη βιομηχανία, η γενικευμένη μέθοδος παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Στην πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση σε καθαρές ενώσεις, οι PR, Peneloux και η γενικευμένη μέθοδος υπολογίζουν τις ίδιες τιμές C_p οπότε συγκρίνεται το σφάλμα της γενικευμένης μεθόδου με αυτό που λαμβάνεται από τη μέθοδο διόρθωσης όγκου του Shi. Στη μονοφασική περιοχή, η απόκλιση της μεθόδου είναι σημαντικά μικρότερη από του Shi για όλες τις ενώσεις. Στην καμπύλη κορεσμού του υγρού, οι δύο μέθοδοι οδηγούν σε ίδιο επίπεδο μέσου απόλυτου σφάλματος. Κατά συνέπεια, η γενικευμένη μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στις δύο περιοχές πίεσης και θερμοκρασίας χωρίς να μειονεκτεί σε σχέση με τη μέθοδο του Shi.

Σχετικά με την πρόρρηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο σε καθαρές ενώσεις, η μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία οδηγεί σε μικρότερο σφάλμα από τις υπόλοιπες μεθόδους τόσο στη μονοφασική όσο και στην κορεσμένη υγρή περιοχή. Στη μονοφασική περιοχή, το σφάλμα είναι ακόμα μικρότερο από εκείνο που λαμβάνεται με PR, Peneloux και Baled (που βρίσκεται ήδη σε χαμηλό επίπεδο) και πολύ μικρότερο από την απόκλιση που υπολογίζει ο Shi. Στην καμπύλη κορεσμού του υγρού, η γενικευμένη μέθοδος διατηρεί το σφάλμα στα ίδια χαμηλά επίπεδα με τη μονοφασική περιοχή, οπότε η χρήση της στην πρόρρηση του C_v κρίνεται συμφέρουσα και στις δύο περιοχές που μελετώνται.

Η ταχύτητα του ήχου των καθαρών ενώσεων στη μονοφασική περιοχή υπολογίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια όταν χρησιμοποιείται η μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία. Η μέθοδος του Baled οδηγεί σε ελάχιστα μεγαλύτερο σφάλμα, ενώ οι PR, Shi και Peneloux εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερη απόκλιση. Στην κορεσμένη υγρή περιοχή, το σφάλμα στην πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου εμφανίζει ίδια συμπεριφορά με τη μονοφασική, αφού η γενικευμένη μέθοδος οδηγεί στη μικρότερη απόκλιση και ακολουθεί ο Baled, με βασική διαφορά ότι το σφάλμα στην καμπύλη κορεσμού του υγρού φτάνει σε υψηλότερο επίπεδο για όλες τις μεθόδους συγκριτικά με τη μονοφασική περιοχή. Συνολικά, η γενικευμένη μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική κρίνεται πιο αξιόπιστη για την πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου και στις δύο περιοχές.

Όσον αφορά την πρόρρηση του συντελεστή Joule – Thomson για καθαρές ενώσεις, στη μονοφασική περιοχή, η γενικευμένη μέθοδος οδηγεί σε σφάλμα μικρότερο από αυτό που λαμβάνεται με Baled, PR και Shi, αλλά μεγαλύτερο από εκείνο της μεθόδου Peneloux. Στην κορεσμένη υγρή περιοχή, τη μικρότερη απόκλιση με διαφορά από τις υπόλοιπες μεθόδους παρουσιάζει η μέθοδος του Shi, ενώ η ΚΚΕ PR και η μέθοδος του Peneloux υπολογίζουν τους συντελεστές Joule – Thomson με μεγαλύτερη ακρίβεια από τη γενικευμένη μέθοδο. Η μέθοδος αυτή δίνει μέσο απόλυτο σφάλμα ελάχιστα μικρότερο από εκείνο της μεθόδου Baled. Συμπεραίνεται ότι η γενικευμένη μέθοδος δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην πρόρρηση των μ_T στη μονοφασική περιοχή, αφού η διαφορά της απόκλισης της από

πειραματικά δεδομένα είναι ελάχιστα μεγαλύτερη από εκείνη της μεθόδου του Peneloux. Ωστόσο, στην καμπύλη κορεσμού του υγρού, η μέθοδος διόρθωσης όγκου του Shi παρουσιάζει σημαντικά μικρότερο σφάλμα από τις υπόλοιπες μεθόδους και συνεπώς, κρίνεται πιο αξιόπιστη στο εύρος θερμοκρασίας και πιέσεων που μελετήθηκε.

Στα μίγματα που χρησιμοποιούνται οι κανόνες ανάμιξης van der Waals, διαπιστώνεται ότι η πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου με τη γενικευμένη μέθοδο δίνει χαμηλά επίπεδα απόκλισης σε τριαδικά και πολυσυστατικά μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο. Η απόκλιση που λαμβάνεται με τη μέθοδο αυτή είναι συγκρίσιμη με εκείνη της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Peneloux και μικρότερη από το σφάλμα που παρουσιάζει η ΚΚΕ PR στην πρόρρηση του όγκου. Σε δυαδικά μίγματα, η μέθοδος της παρούσας εργασίας δίνει σφάλμα παρόμοιο με της μεθόδου του Peneloux και μικρότερο από την PR σε μίγματα που περιέχουν αρωματικά, κυκλικά και διακλαδισμένα αλκάνια. Σε δυαδικά μίγματα κανονικών αλκανίων με εξαιρετικά υψηλό μοριακό βάρος, η γενικευμένη μέθοδος επιτυγχάνει απόκλιση σημαντικά μικρότερη από εκείνη που λαμβάνεται με χρήση των PR και Peneloux.

Η πρόρρηση της ταχύτητας του ήχου σε μίγματα που εφαρμόζονται οι κλασικοί κανόνες ανάμιξης Van der Waals πραγματοποιείται με μεγάλη ακρίβεια όταν χρησιμοποιείται η γενικευμένη μέθοδος σε δυαδικά, τριαδικά και πολυσυστατικά μίγματα. Το σφάλμα της γενικευμένης μεθόδου είναι ελάχιστα μικρότερο από εκείνο του Peneloux και σημαντικά μικρότερο από την απόκλιση που λαμβάνεται με την αδιόρθωτη ΚΚΕ Peng – Robinson.

Όσον αφορά την πρόρρηση του συντελεστή Joule-Thomson σε μίγματα που χρησιμοποιούνται οι κανόνες VdW, η γενικευμένη μέθοδος και η μέθοδος Peneloux οδηγούν σε πανομοιότυπο σφάλμα που είναι σημαντικά μικρότερο από εκείνο της PR τόσο σε δυαδικά όσο και στο πολυσυστατικό μίγμα που μελετήθηκε.

Σε μίγματα στα οποία εφαρμόζονται οι Universal Mixing Rules, διαπιστώνεται ότι τα αποτελέσματα της πρόρρησης των γραμμομοριακών όγκων, της ταχύτητας του ήχου και των συντελεστών Joule-Thomson ακολουθούν την ίδια τάση με τα μίγματα που εφαρμόζονται οι κανόνες VdW. Η πρόρρηση των ιδιοτήτων εμφανίζει μικρότερο σφάλμα όταν χρησιμοποιείται η γενικευμένη μέθοδος σε σχέση με Peneloux και PR για δυαδικά, τριαδικά και μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο. Βέβαια, η απόκλιση της μεθόδου διόρθωσης όγκου του Peneloux από τα πειραματικά δεδομένα είναι κοντινή με εκείνη που λαμβάνεται με χρήση της γενικευμένης.

Εξάγεται το συμπέρασμα ότι η γενικευμένη μέθοδος δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε όλα τα είδη μιγμάτων συγκριτικά με την ΚΚΕ PR και τη μέθοδο διόρθωσης όγκου του Peneloux, είτε χρησιμοποιούνται οι κλασικοί κανόνες ανάμιξης van der Waals είτε οι προηγμένοι κανόνες ανάμιξης Universal Mixing Rules.

Από τη σύγκριση της γενικευμένης μεθόδου με τους κανόνες VdW και τους UMR, συμπεραίνεται ότι η πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου, της ταχύτητας του ήχου και του συντελεστή Joule – Thomson οδηγεί σε ίδια επίπεδα απόκλισης και με τους δυο κανόνες ανάμιξης σε δυαδικά, τριαδικά και πολυσυστατικά μίγματα. Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση δίνει μικρότερο σφάλμα με τους UMR συγκριτικά με τους VdW σε ένα πολυσυστατικό μίγμα, αλλά και εκείνο που επιτυγχάνεται από το συνδυασμό της μεθόδου με τους κανόνες VdW βρίσκεται σε αντίστοιχα χαμηλό επίπεδο. Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο υπολογίζεται με μικρότερη απόκλιση από τη μέθοδο και τους κανόνες VdW σε σχέση με τους κανόνες UMR στο ίδιο μίγμα που προσομοιάζει το φυσικό αέριο που

χρησιμοποιήθηκε και για τους υπολογισμούς στο C_p . Συμπερασματικά, τόσο οι κανόνες ανάμιξης Van der Waals όσο και οι Universal Mixing Rules εφαρμόζονται σε συνδυασμό με τη γενικευμένη μέθοδο που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία για την πρόρρηση θερμοφυσικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων στα μίγματα με ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Επιγραμματικά, η μέθοδος διόρθωσης όγκου με θερμοκρασιακή εξάρτηση που αναπτύχθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία οδηγεί σε ικανοποιητικά αποτελέσματα πρόρρησης θερμοδυναμικών και θερμοφυσικών ιδιοτήτων τόσο σε καθαρές ενώσεις όσο και σε δυαδικά, τριαδικά και πολυσυστατικά μίγματα υδρογονανθράκων με τους κλασσικούς κανόνες ανάμιξης van der Waals και τους Universal Mixing Rules. Τα αποτελέσματα αυτά λαμβάνονται σε εξαιρετικά μεγάλο εύρος πιέσεων και σε χαμηλές έως πολύ υψηλές θερμοκρασίες, οπότε καλύπτεται μεγάλο μέρος των συνθηκών στις οποίες υφίσταται επεξεργασία ένα μίγμα φυσικού αερίου σε βιομηχανικό πλαίσιο. Παράλληλα, η μέθοδος έχει εξασφαλισμένη θερμοδυναμική συνέπεια στις συνθήκες αυτές, εξαιτίας του κριτηρίου αρνητικής πρώτης παραγωγού του όρου διόρθωσης της και παρέχει δυνατότητα αξιόπιστης πρόρρησης όχι μόνο στη μονοφασική περιοχή αλλά και στην κορεσμένη υγρή φάση για όλες τις ιδιότητες των ενώσεων του φυσικού αερίου.

ΚΕΦ. 6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε μια μέθοδος διόρθωσης όγκου με θερμοκρασιακή εξάρτηση. Η μέθοδος αυτή βρίσκει εφαρμογή σε ευρεία βάση δεδομένων και αποδίδει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην πρόρρηση ιδιοτήτων του φυσικού αερίου σε καθαρές ενώσεις και μίγματα για μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασίας.

Για μελλοντική εργασία πάνω στην πρόρρηση θερμοφυσικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων στο φυσικό αέριο προτείνεται η επέκταση της βάσης δεδομένων. Η τωρινή βάση περιλαμβάνει κανονικά, κυκλικά, αρωματικά και διακλαδισμένα αλκάνια, οπότε παρουσιάζει ενδιαφέρον να μελετηθούν τα αποτελέσματα της πρόρρησης σε ενώσεις που περιέχουν διπλό ή τριπλό δεσμό στην ανθρακική τους αλυσίδα, αφού σε βιομηχανικές διεργασίες δε χρησιμοποιούνται μόνο αλκάνια.

Επίσης, έχει ενδιαφέρον η δυνατότητα ανάπτυξης μεθόδου διόρθωσης όγκου με προσαρμογή των παραμέτρων A και B του Baled όχι συνδυαστικά, αλλά ξεχωριστά για κάθε παράμετρο. Η ταυτόχρονη προσαρμογή των παραμέτρων A,B οδηγεί σε βέλτιστες παραμέτρους που επιτυγχάνουν τη μείωση του σφάλματος στην πρόρρηση τόσο στη μονοφασική όσο και στην κορεσμένη υγρή περιοχή για τις περισσότερες ιδιότητες του φυσικού αερίου. Με παρόμοιο τρόπο, μπορεί να προσαρμοστεί η κάθε παράμετρος ξεχωριστά, ώστε να ελαχιστοποιεί το σφάλμα στις δύο περιοχές χωρίς τη χρήση της δεύτερης παραμέτρου οπότε να λαμβάνεται ακόμα μικρότερο σφάλμα όταν συνδυαστούν αυτές οι νέες βέλτιστες παράμετροι για τον υπολογισμό του όρου της διόρθωσης.

Ακόμα, συνίσταται η μελέτη για ενδεχόμενη βελτίωση της πρόρρησης των ιδιοτήτων στα μίγματα με τη χρήση τετραγωνικού κανόνα ανάμιξης (quadratic mixing rule) για τον όρο διόρθωσης αντί για τον γραμμικό κανόνα ανάμιξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία. Εφόσον αλλάξει ο κανόνας ανάμιξης, μεταβάλλονται χαρακτηριστικές ιδιότητες ανάμιξης όπως η ελεύθερη ενέργεια Gibbs, η ενθαλπία και η εντροπία και συνεπώς, υπολογίζονται διαφορετικές θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση και όγκο, ταχύτητες

του ήχου και τον συντελεστής Joule – Thomson για τα μίγματα σε σχέση με την περίπτωση που χρησιμοποιείται linear mixing rule για την ανάμιξη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ι. Ι. ΓΕΓΕΛΕΝΗΣ and Π. Ι. ΑΞΑΟΠΟΥΛΟΣ, *ΠΗΓΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ . Συμβατικές και ανανεώσιμες*. 2005.
- [2] S. Mokhatab, W. A. Poe, and J. Y. Mak, *Handbook of natural gas transmission and processing: Principles and practices*. Elsevier, 2018.
- [3] J. G. Speight, *Natural gas: A basic handbook*. 2018.
- [4] R. C. Whiting, W. B. & Akerberg, "Prediction of Acoustic Velocities in Nonideal Gaseous Mixtures," *AIChE J.*, vol. 24, no. 2, pp. 341–343, 1978.
- [5] R. Abbas, C. Ihmels, S. Enders, and J. Gmehling, "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 Equilib.*, vol. 306, no. 2, pp. 181–189, 2011, doi: 10.1016/j.fluid.2011.03.028.
- [6] Δ. Π. Τασιος, *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. 2001.
- [7] H. Sugie and B. C. Y. Lu, "A new equation of state.," *Equations State Eng. Res. K.C. Chao; R.L. Robinson (Eds.), Washington, D.C., U.S.A., Am. Chem. Soc.*, vol. 182), no. 1, pp. 163–184, 1979, doi: 10.1021/ba-1979-0182.ch009.
- [8] G. Soave, "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 27, no. 6, pp. 1197–1203, 1972, doi: 10.1016/0009-2509(72)80096-4.
- [9] D. Y. P. D.B. Robinson, "The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng–Robinson programs," 1978.
- [10] A. M. Abudour, S. A. Mohammad, R. L. Robinson, and K. A. M. Gasem, "Volume-translated Peng-Robinson equation of state for saturated and single-phase liquid densities," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 335, pp. 74–87, 2012, doi: 10.1016/j.fluid.2012.08.013.
- [11] A. F. Young, F. L. P. Pessoa, and V. R. R. Ahón, "Comparison of volume translation and co-volume functions applied in the Peng-Robinson EoS for volumetric corrections," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 435, pp. 73–87, 2017, doi: 10.1016/j.fluid.2016.12.016.
- [12] J. Shi, H. A. Li, and W. Pang, "An improved volume translation strategy for PR EOS without crossover issue," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 470, pp. 164–175, 2018, doi: 10.1016/j.fluid.2018.01.034.
- [13] A. Péneloux, E. Rauzy, and R. Fréze, "A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 8, no. 1, pp. 7–23, 1982, doi: 10.1016/0378-3812(82)80002-2.
- [14] J. Shi and H. A. Li, "Criterion for determining crossover phenomenon in volume-translated equation of states," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 430, pp. 1–12, 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2016.09.017.
- [15] J. Shi, H. A. Li, and W. Pang, "An improved volume translation strategy for PR EOS

- without crossover issue," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 470, pp. 164–175, 2018, doi: 10.1016/j.fluid.2018.01.034.
- [16] H. Baled *et al.*, "Prediction of hydrocarbon densities at extreme conditions using volume-translated SRK and PR equations of state fit to high temperature, high pressure PVT data," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 317, pp. 65–76, 2012, doi: 10.1016/j.fluid.2011.12.027.
- [17] K. M. Επαμεινώνδας Βουτσάς, *ΕΙΔΙΚΑ ΚΕΦΑΛΑΙΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ*. 2007.
- [18] T. Y. Kwak and G. a Mansoori, "Rules for Cubic Equations," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 5, pp. 1303–1986, 1986.
- [19] V. Louli *et al.*, "Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 334, pp. 1–9, 2012, doi: 10.1016/j.fluid.2012.07.028.
- [20] J. N. Jaubert, R. Privat, Y. Le Guennec, and L. Coniglio, "Note on the properties altered by application of a Pénélox-type volume translation to an equation of state," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 419, pp. 88–95, 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2016.03.012.
- [21] R. Privat, J. N. Jaubert, and Y. Le Guennec, "Incorporation of a volume translation in an equation of state for fluid mixtures: which combining rule? which effect on properties of mixing?," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 427, pp. 414–420, 2016, doi: 10.1016/j.fluid.2016.07.035.
- [22] Design Institute for Physical Property Data (U.S.), *DIPPR Chemical Database*. 1998.
- [23] E. P. J. L. and W. G. Mallard, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. .
- [24] A. K. Doolittle, "Specific Volumes of n-Alkanes," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 9, no. 2, pp. 275–279, 1964, doi: 10.1021/je60021a048.
- [25] S. Dutour, J. L. Daridon, and B. Lagourette, "Pressure and temperature dependence of the speed of sound and related properties in normal octadecane and nonadecane," *Int. J. Thermophys.*, vol. 21, no. 1, pp. 173–184, 2000, doi: 10.1023/A:1006665006643.
- [26] S. Dutour, B. Lagourette, and J. L. Daridon, "High-pressure speed of sound and compressibilities in heavy normal hydrocarbons: n-C₂₃H₄₈ and n-C₂₄H₅₀," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 33, no. 7, pp. 765–774, 2001, doi: 10.1006/jcht.2000.0793.
- [27] S. Dutour, B. Lagourette, and J. L. Daridon, "High-pressure speed of sound, density and compressibility of heavy normal paraffins: C₂₈H₅₈ and C₃₆H₇₄," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 34, no. 4, pp. 475–484, 2002, doi: 10.1006/jcht.2001.0922.
- [28] A. Et-Tahir, C. Boned, B. Lagourette, and P. Xans, "Determination of the viscosity of various hydrocarbons and mixtures of hydrocarbons versus temperature and pressure," *Int. J. Thermophys.*, vol. 16, no. 6, pp. 1309–1334, 1995, doi: 10.1007/BF02083543.
- [29] D. R. Caudwell, J. P. M. Trusler, V. Vesovic, and W. A. Wakeham, "Erratum: Viscosity and density of five hydrocarbon liquids at pressures up to 200 MPa and temperatures up to 473 K (Journal of Chemical & Engineering Data (2009) 54 (359-366))," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 11, p. 5396, 2010, doi: 10.1021/je1008137.
- [30] H. Zhou, B. Lagourette, J. Alliez, P. Xans, and F. Montel, "Extension of the application of the Simha equation of state to the calculation of the density of n-alkanes-benzene

- and alkylbenzenes mixtures," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 59, no. 3, pp. 309–328, 1990, doi: 10.1016/0378-3812(90)80006-W.
- [31] K. Liu, Y. Wu, M. A. McHugh, H. Baled, R. M. Enick, and B. D. Morreale, "Equation of state modeling of high-pressure, high-temperature hydrocarbon density data," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 55, no. 2, pp. 701–711, 2010, doi: 10.1016/j.supflu.2010.10.004.
- [32] J. L. Daridon, F. Plantier, and B. Lagourette, "Speed of Sound and Some Thermodynamic Properties of Liquid Methylcyclopentane and Butylcyclohexane in a Wide Range of Pressure," *Int. J. Thermophys.*, vol. 24, no. 3, pp. 639–649, 2003, doi: 10.1023/A:1024075930004.
- [33] K. R. Harris, P. J. Newitt, and L. A. Woolf, "Temperature and density dependence of the viscosity of cyclopentane," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, no. 1, pp. 138–142, 2004, doi: 10.1021/je034142v.
- [34] A. Academy, A. Academy, and A. Academy, "The Volume of Eighteen Liquids as a Function of Pressure and Temperature Author (s): P . W . Bridgman Source : Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences , Vol . 66 , No . 5 (Feb . , Published by : American Academy of Arts & Sciences Stabl," vol. 66, no. 5, pp. 185–233, 2014.
- [35] T. Ethylbenzene, "Density-Composition Data for Eight Binary Systems Containing," pp. 192–198, 1990.
- [36] C. Yang, W. Xu, and P. Ma, "Thermodynamic properties of binary mixtures of p-xylene with cyclohexane, heptane, octane, and N-methyl-2-pyrrolidone at several temperatures," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 49, no. 6, pp. 1794–1801, 2004, doi: 10.1021/je049776w.
- [37] J. G. Baragi, M. I. Aralaguppi, M. Y. Kariduraganavar, S. S. Kulkarni, A. S. Kittur, and T. M. Aminabhavi, "Excess properties of the binary mixtures of methylcyclohexane + alkanes (C6 to C12) at T = 298.15 K to T = 308.15 K," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 1, pp. 75–83, 2006, doi: 10.1016/j.jct.2005.03.024.
- [38] D. J. L. Prak, S. M. Alexandre, J. S. Cowart, and P. C. Trulove, "Density , Viscosity , Speed of Sound , Bulk Modulus , Surface Tension , and Flash Point of Binary Mixtures of n - Dodecane with 2 , 2 , 4 , 6 , 6-," *J. Chem. Eng. Data*, pp. 2–10, 2013.
- [39] T. M. Aminabhavi, V. B. Patil, M. L. Aralaguppi, and H. T. S. Phayde, "Density, viscosity, and refractive index of the binary mixtures of cyclohexane with hexane, heptane, octane, nonane, and decane at (298.15, 303.15, and 308.15) K," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, no. 3, pp. 521–525, 1996, doi: 10.1021/je950279c.
- [40] M. Aalto and S. Liukkonen, "Bubble point pressures and densities for the binary systems of propane with triacontane, hexatriacontane, tetracontane, pentacontane, and squalane at 353-373 K and 4.00-7.00 MPa," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 41, no. 1, pp. 79–83, 1996, doi: 10.1021/je9501393.
- [41] D. Pečar and V. Doleček, "Isothermal compressibilities and isobaric expansibilities of pentane, hexane, heptane and their binary and ternary mixtures from density measurements," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 211, no. 1, pp. 109–127, 2003, doi: 10.1016/S0378-3812(03)00154-7.
- [42] A. Baylaucq, P. Daugé, and C. Boned, "Viscosity and density of the ternary mixture heptane + methylcyclohexane + 1-methylnaphthalene," *Int. J. Thermophys.*, vol. 18,

- no. 5, pp. 1089–1107, 1997, doi: 10.1007/BF02575251.
- [43] A. M. Chacon Valero, F. X. Feitosa, and H. Batista De Sant’ana, “Density and Volumetric Behavior of Binary CO₂+ n-Decane and Ternary CO₂+ n-Decane + Naphthalene Systems at High Pressure and High Temperature,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 65, no. 7, pp. 3499–3509, 2020, doi: 10.1021/acs.jced.0c00090.
- [44] C. A. Hwang, P. P. Simon, H. Hou, K. R. Hall, J. C. Holste, and K. N. Marsh, “Burnett and pycnometric (p, V_m, T) measurements for natural gas mixtures,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 29, no. 12, pp. 1455–1472, 1997, doi: 10.1006/jcht.1997.0258.
- [45] T. Regueira, M. L. Glykioti, E. H. Stenby, and W. Yan, “Density and Compressibility of Multicomponent n -Alkane Mixtures up to 463 K and 140 MPa,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 63, no. 4, pp. 1072–1080, 2018, doi: 10.1021/acs.jced.7b00803.
- [46] B. A. Younglove, N. V Frederick, and R. D. McCarty, *Speed of sound data and related models for mixtures of natural gas constituents*. 1993.
- [47] D. L. Bradley, “Speed of sound in n-amyl alcohol as a function of temperature and pressure,” *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 39, no. 1, pp. 169–170, 1966, doi: 10.1121/1.1909865.
- [48] C. W. Lin and J. P. M. Trusler, “Speed of sound in (carbon dioxide + propane) and derived sound speed of pure carbon dioxide at temperatures between (248 and 373) K and at pressures up to 200 MPa,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 59, no. 12, pp. 4099–4109, 2014, doi: 10.1021/je5007407.
- [49] H. H. Dashti and M. R. Riazi, “Acoustic velocities in petroleum fluids: Measurement and prediction,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 124, pp. 94–104, 2014, doi: 10.1016/j.petrol.2014.10.013.
- [50] P. Ahmadi, A. Chapoy, and B. Tohidi, “Density, speed of sound and derived thermodynamic properties of a synthetic natural gas,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 40, pp. 249–266, 2017, doi: 10.1016/j.jngse.2017.02.009.
- [51] G. Ernst, H. Wirbser, B. Keil, and M. Jaeschke, “Flow-calorimetric results for the massic heat capacity *c_p* and the Joule-Thomson coefficient of CH₄, of (0.85 CH₄ + 0.15 C₂H₆), and of a mixture similar to natural gas,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 33, no. 6, pp. 601–613, 2001, doi: 10.1006/jcht.2000.0740.
- [52] J. H. Perry and C. V Herrmann, “THE JOULE THOMSON EFFECT OF METHANE, NITROGEN AND MIXTURE OF THESE GASES,” pp. 1189–1196, 1934.
- [53] J. F. Head., “THE JOULE THOMSON EXPANSION FOR MIXTURES,” 1967.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Π1) Συμβολισμοί των ενώσεων της βάσης δεδομένων του πίνακα (6)

- Κανονικά αλκάνια :

CH₄ : μεθάνιο

C₂H₆ : αιθάνιο

nC_3 : προπάνιο

nC_4 : βουτάνιο

nC_5 : πεντάνιο

nC_6 : εξάνιο

nC_7 : επτάνιο

nC_8 : οκτάνιο

nC_9 : νονάνιο

nC_{10} : δεκάνιο

nC_{11} : ενδεκάνιο

nC_{12} : δωδεκάνιο

nC_{13} : τριδεκάνιο

nC_{14} : τετραδεκάνιο

nC_{15} : πενταδεκάνιο

nC_{16} : εξαδεκάνιο

nC_{17} : επταδεκάνιο

nC_{18} : οχταδεκάνιο

nC_{19} : νοναδεκάνιο

nC_{20} : εικοσάνιο

nC_{23} : τρικοσάνιο

nC_{24} : τετρακοσάνιο

nC_{28} : οχτακοσάνιο

nC_{30} : τριαντάνιο

- Κυκλοαλκάνια

$cy-C_3$: κυκλοπροπάνιο

$cy-C_4$: κυκλοβουτάνιο

$cy-C_5$: κυκλοπεντάνιο

$cy-C_6$: κυκλοεξάνιο

$M-cy-C_5$: μεθυλο-κυκλοπεντάνιο

$M-cy-C_6$: μεθυλο-κυκλοεξάνιο

$cy-C_7$: κυκλοεπτάνιο

E-cy-C₆ : αιθυλο-κυκλοεξάνιο
p-cy-C₆ : προπυλο-κυκλοεξάνιο
n-p-cy-C₅ : προπυλο-κυκλοπεντάνιο
i-p-cy-C₅ : ισοπροπυλο-κυκλοπεντάνιο
i-p-cy-C₆ : ισοπροπυλο-κυκλοεξάνιο
1-M-1-E-cy-C₅ : 1-μεθυλο-1-αιθυλο-κυκλοπεντάνιο
n-butyl-cy-C₅ : βουτυλο-κυκλοπεντάνιο

- Αρωματικές ενώσεις

Benzene: βενζόλιο
Toluene: Τολουόλιο
E-Benzene : αιθυλο-βενζόλιο
Indene : ινδένιο
m-methylstyrene : μεθυλο-στυρένιο
indane : ινδάνιο
n-p-benzene : προπυλο-βενζόλιο
i-p-benzene : ισοπροπυλο-βενζόλιο
124-TM-Benzene : 1,2,4-τριμεθυλο-βενζόλιο
135-TM-benzene : 1,3,5-τριμεθυλο-βενζόλιο
Naphthalene : ναφθαλένιο
Tetralin : τετραλίνιο
1235-TM-Benzene : 1,2,3,5-τετραμεθυλο-βενζόλιο
1-M-Naphthalene : 1-μεθυλο-ναφθαλένιο
2-M-Naphthalene : 2-μεθυλο-ναφθαλένιο
n-pentylBenzene : πεντυλο-βενζόλιο
diphenyl : διφαινύλιο

- Διακλαδισμένα Αλκάνια

iC₄ : ισοβουτάνιο
22-DM-C₃ : 2,2-διμεθυλο-προπάνιο
iC₅ : ισοπεντάνιο

22-DM-C₄ : 2,2-διμεθυλο-βουτάνιο
23-DM-C₄ : 2,3-διμεθυλο-βουτάνιο
3-M-C₅ : 3-μεθυλο-πεντάνιο
2-M-C₅ : 2-μεθυλο-πεντάνιο
33-DM-C₅ : 3,3-διμεθυλο-πεντάνιο
22-DM-C₅ : 2,2-διμεθυλο-πεντάνιο
23-DM-C₅ : 2,3-διμεθυλο-πεντάνιο
24-DM-C₅ : 2,4-διμεθυλο-πεντάνιο
3-E-C₅ : 3-αιθυλο-πεντάνιο
3-M-C₆ : 3-μεθυλο-εξάνιο
2-M-C₆ : 2-μεθυλο-εξάνιο
2233-TM-C₄ : 2,2,3,3-τετραμεθυλο-βουτάνιο
224-TM-C₅ : 2,2,4-τριμεθυλο-πεντάνιο
3-M-3-E-C₅ : 3-μεθυλο-3-αιθυλο-πεντάνιο
234-TM-C₅ : 2,3,4-τριμεθυλο-πεντάνιο
33-DM-C₆ : 3,3-διμεθυλο-εξάνιο
22-DM-C₆ : 2,2-διμεθυλο-εξάνιο
34-DM-C₆ : 3,4-διμεθυλοεξάνιο
24-DM-C₆ : 2,4-διμεθυλο-εξάνιο
23-DM-C₆ : 2,3-διμεθυλο-εξάνιο
25-DM-C₆ : 2,5-διμεθυλο-εξάνιο
3-E-C₆ : 3-αιθυλο-εξάνιο
4-M-C₇ : 4-μεθυλο-επτάνιο
3-M-C₇ : 3-μεθυλο-επτάνιο
2-M-C₇ : 2-μεθυλο-επτάνιο
2233-TM-C₅ : 2,2,3,3-τετραμεθυλο-πεντάνιο
22-DM-3-E-C₅ : 2,2-διμεθυλο-3-αιθυλο-πεντάνιο
33-DE-C₅ : 3,3-διδαιθυλο-πεντάνιο
24-DM-3-E-C₅ : 2,4-διμεθυλο-αιθυλο-πεντάνιο
225-3-M-C₆ : 2,2,5-τριμεθυλο-εξάνιο
22-DM-C₇ : 2,2-διμεθυλο-επτάνιο

26-DM-C₇ : 2,6-διμεθυλο-επτάνιο

3-M-C₈ : 3-μεθυλο-οκτάνιο

2-M-C₈ : 2-μεθυλο-οκτάνιο

3-E-C₇ : 3-αιθυλο-επτάνιο

22-DM-C₉ : 2,2-διμεθυλο-οκτάνιο

2,7-DM-C₉: 2,7-διμεθυλο-οκτάνιο

2-M-C₉ : 2-μεθυλο-νονάνιο

Π2) Ακολουθεί ο πίνακας με την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) , κρίσιμη πίεση (P_c), το μοριακό βάρος (MW) και ακεντρικό παράγοντα (ω) για τη βάση δεδομένων (πίνακας 6) της παρούσας διπλωματικής εργασίας .

Πίνακας 49 : Κρίσιμη θερμοκρασία, κρίσιμη πίεση, μοριακό βάρος και ακεντρικός παράγοντας για ενώσεις της βάσης δεδομένων της εργασίας

Compound	T _c (K)	P _c (bar)	MW (g/mol)	ω
N ₂	126.10	33.94	28.01	0.0403
CH ₄	190.56	45.99	16.04	0.0115
C ₂ H ₆	305.32	48.72	30.07	0.0994
CO ₂	304.19	73.82	44.01	0.2276
nC ₃	369.83	42.48	44.10	0.1523
cy-C ₃	397.91	55.75	42.08	0.1339
iC ₄	408.14	36.48	58.12	0.1770
nC ₄	425.12	37.96	58.12	0.2002
22-DM-C ₃	433.78	31.99	72.15	0.1964
cy-C ₄	459.93	49.85	56.11	0.1866
iC ₅	460.43	33.81	72.15	0.2275
nC ₅	469.70	33.70	72.15	0.2515
22-DM-C ₄	488.78	30.81	86.18	0.2339
2-M-C ₅	497.50	30.10	86.18	0.2781
23-DM-C ₄	499.98	31.27	86.18	0.2475
3-M-C ₅	504.43	31.24	86.18	0.2737
nC ₆	507.60	30.25	86.18	0.3013
cy-C ₅	511.76	45.02	70.13	0.1943
24-DM-C ₅	519.79	27.37	100.20	0.3018
22-DM-C ₅	522.50	27.73	100.20	0.2879
2-M-C ₆	530.37	27.34	100.20	0.3282
M-cy-C ₅	532.79	37.85	84.16	0.2302
3-M-C ₆	535.25	28.14	100.20	0.3216
33-DM-C ₅	536.40	29.46	100.20	0.2672
23-DM-C ₅	537.35	29.08	100.20	0.2923
nC ₇	540.20	27.40	100.20	0.3495
3-E-C ₅	540.64	28.91	100.20	0.3094

Compound	Tc (K)	Pc (bar)	MW (g/mol)	ω
224-TM-C ₅	543.96	25.68	114.23	0.3031
22-DM-C ₆	549.80	25.30	114.23	0.3378
25-DM-C ₆	550.00	24.90	114.23	0.3576
24-DM-C ₆	553.50	25.60	114.23	0.3436
cy-C ₆	553.54	40.75	84.16	0.2118
2-M-C ₇	559.64	24.85	114.23	0.3769
4-M-C ₇	561.74	25.42	114.23	0.3711
33-DM-C ₆	562.00	26.50	114.23	0.3202
Benzene	562.16	49.98	78.11	0.2108
23-DM-C ₆	563.40	26.30	114.23	0.3472
3-M-C ₇	563.67	25.46	114.23	0.3716
3-E-C ₆	565.40	26.10	114.23	0.3628
234-TM-C ₅	566.30	27.30	114.23	0.3161
2233-TM-C ₄	568.00	28.70	114.23	0.2450
2,2,5-TM-C ₆	568.05	23.31	128.26	0.3567
nC ₈	568.70	24.90	114.23	0.3996
34-DM-C ₆	568.80	26.90	114.23	0.3381
M-cy-C ₆	572.19	34.71	98.19	0.2350
3-M-3-E-C ₅	576.50	28.10	114.23	0.3050
22-DM-C ₇	576.80	23.50	128.26	0.3899
26-DM-C ₇	579.00	23.00	128.26	0.3927
1-M-1-E-cy-C ₅	582.00	30.20	112.22	0.3298
2-M-C ₈	586.75	22.90	128.26	0.4217
22-DM-3-E-C ₅	590.00	25.70	128.26	0.3353
3-E-C ₇	590.00	23.90	128.26	0.4080
3-M-C ₈	590.15	23.41	128.26	0.4125
24-DM-3-E-C ₅	591.00	25.30	128.26	0.3530
Toluene	591.79	41.09	92.14	0.2641
i-p-cy-C ₅	593.00	30.40	112.22	0.3030
nC ₉	594.60	22.90	128.26	0.4435
22-DM-C ₈	602.00	21.60	142.29	0.4288
n-p-cy-C ₅	603.00	30.00	112.22	0.2719
2,7-DM-C ₈	604.00	21.30	142.29	0.4420
cy-C ₇	604.30	38.40	98.19	0.2430
e-cy-C ₆	609.15	30.40	112.22	0.2455
2-M-C ₉	610.00	21.20	142.29	0.4723
33-DE-C ₅	610.05	26.75	128.26	0.3381
2233-TM-C ₅	610.85	27.36	128.26	0.2800
E-benzene	617.15	36.09	106.17	0.3035
nC ₁₀	617.70	21.10	142.29	0.4923
n-butyl-cy-C ₅	621.00	27.20	126.24	0.3719
i-p-cy-C ₆	627.00	28.50	112.22	0.3295
i-p-Benzene	631.15	32.09	120.19	0.3377
135-TrimethylBenzene	637.37	31.27	120.19	0.3977
n-propylBenzene	638.38	32.00	120.19	0.3462

Compound	Tc (K)	Pc (bar)	MW (g/mol)	ω
nC ₁₁	639.00	19.50	156.31	0.5303
p-cy-C ₆	639.15	28.07	112.22	0.2595
124-TM-Benzene	649.13	32.32	120.19	0.3792
m-methylstyrene	657.00	32.90	118.18	0.3487
nC ₁₂	658.00	18.20	170.34	0.5764
nC ₁₃	675.00	16.80	184.37	0.6174
1235-TM-Benzene	679.00	29.70	134.22	0.4242
n-PentylBenzene	679.90	26.04	148.25	0.4388
indane	684.90	39.50	118.18	0.3091
indene	687.00	38.20	116.16	0.3352
nC ₁₅	708.00	14.80	212.42	0.6863
Tetralin	720.15	36.20	132.21	0.3278
nC ₁₆	723.00	14.00	226.45	0.7174
nC ₁₇	736.00	13.40	240.47	0.7697
nC ₁₈	747.00	12.80	254.50	0.8114
Napthalene	748.35	40.51	128.17	0.3019
nC ₁₉	758.00	12.10	268.53	0.8522
2-MethylNaphthalene	761.00	32.50	142.20	0.3459
nC ₂₀	768.00	11.60	282.55	0.9069
1-MethylNaphthalene	772.04	36.60	142.20	0.3478
Diphenyl	789.26	38.47	154.21	0.3659
nC ₂₃	796.00	10.20	324.63	1.0262
nC ₂₄	804.00	9.80	338.66	1.0710
nC ₂₈	832.00	8.50	394.77	1.2375
nC ₃₀	844.00	8.00	422.81	1.2986
nC ₄₀	882.83	4.13	563.08	1.5373

Π3) Ακολουθεί ο πίνακας (50) των παραμέτρων A,B για όλες τις ενώσεις της βάσης δεδομένων (πίνακας 6).

Ορίζονται ως

A_{old}, B_{old} : οι παράμετροι που υπολογίζονται από την αρχική γενίκευση της μελέτης του Baled και χρησιμοποιούνται ως καλούπι στο regression,

A_{opt}, B_{opt} : οι βέλτιστες παράμετροι που προκύπτουν από την προσαρμογή.

A_{new}, B_{new} : οι παράμετροι που υπολογίζονται από το γενικό μοντέλο «This work» της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Πίνακας 50: Παλιές, βέλτιστες και νέες παράμετροι A,B

Compound	Old Parameters		Optimum Parameters		New Parameters	
	A _{old} (cm ³ /mol)	B _{old} (cm ³ /mol)	A _{opt} (cm ³ /mol)	B _{opt} (cm ³ /mol)	A _{new} (cm ³ /mol)	B _{new} (cm ³ /mol)
N ₂	-4.10	-0.35	-3.67	-0.21	-3.67	-0.21
CH ₄	-3.05	-0.61	-3.83	-0.15	-3.83	-0.15
C ₂ H ₆	-4.05	-0.57	-3.56	-0.56	-3.56	-0.56
CO ₂	0.74	-7.02	-0.04	-0.91	-0.04	-0.91
nC ₃	-3.33	-3.19	-0.96	-5.34	-2.29	-4.93
cy-C ₃	1.15	-7.46	1.15	-7.46	-2.79	-4.76
iC ₄	0.98	-7.28	-2.12	-4.89	-0.24	-7.17
nC ₄	2.18	-8.52	-1.51	-3.67	0.18	-6.77
22-DM-C ₃	3.86	-10.16	1.66	-10.56	2.10	-9.80
cy-C ₄	4.30	-10.57	-5.71	-2.30	-0.32	-6.64
iC ₅	5.97	-12.13	2.53	-12.52	2.83	-9.37
nC ₅	7.18	-13.89	3.70	-10.96	3.21	-8.64
22-DM-C ₄	2.07	-8.23	2.07	-8.23	5.42	-12.66
2-M-C ₅	3.86	-15.02	0.31	-9.42	6.42	-11.65
23-DM-C ₄	7.92	-13.89	0.60	-8.68	5.80	-12.47
3-M-C ₅	8.39	-14.31	6.78	-20.58	6.35	-11.80
nC ₆	9.07	-14.91	6.93	-19.25	6.68	-10.66
cy-C ₅	10.28	-16.00	7.35	-20.43	1.76	-9.40
24-DM-C ₅	10.48	-16.17	5.24	-11.63	10.10	-15.10
22-DM-C ₅	11.48	-17.06	2.48	-4.30	9.79	-15.49
2-M-C ₆	12.17	-15.37	4.99	-8.26	10.48	-14.05
M-cy-C ₅	10.02	-15.76	1.22	-9.06	4.96	-12.21
3-M-C ₆	10.42	-16.12	9.06	-21.90	10.41	-14.35
33-DM-C ₅	11.87	-17.40	3.68	-18.61	9.20	-15.87
23-DM-C ₅	12.84	-18.26	11.92	-25.26	9.89	-15.38
nC ₇	13.05	-18.44	-0.58	-4.89	10.57	-12.90
3-E-C ₅	13.49	-18.83	12.06	-22.63	10.24	-14.84
224-TM-C ₅	13.84	-19.13	12.48	-24.47	13.67	-19.37
22-DM-C ₆	14.40	-19.62	13.86	-21.80	14.58	-18.48
25-DM-C ₆	14.70	-19.88	12.42	-23.26	14.87	-17.66
24-DM-C ₆	11.24	-14.57	10.70	-14.57	14.69	-18.26
cy-C ₆	14.39	-19.61	4.68	-7.50	4.39	-12.30
2-M-C ₇	12.23	-17.73	15.09	-15.34	14.98	-16.64
4-M-C ₇	12.97	-18.38	15.75	-15.50	14.97	-16.97
33-DM-C ₆	13.61	-18.94	13.61	-18.94	14.18	-19.01
Benzene	7.82	-19.51	3.20	-9.71	3.40	-10.99
23-DM-C ₆	15.21	-20.31	13.88	-24.05	14.74	-18.12
3-M-C ₇	16.60	-21.46	14.41	-24.74	14.97	-16.94
3-E-C ₆	16.62	-21.47	12.89	-28.30	14.92	-17.41
234-TM-C ₅	12.44	-17.91	9.75	-22.70	14.07	-19.11
2233-TM-C ₄	15.50	-20.55	5.68	-17.97	11.17	-19.34
2,2,5-TM-C ₆	15.60	-20.64	4.88	-10.69	19.33	-22.74
nC ₈	16.19	-21.13	13.06	-30.40	14.87	-15.16

Compound	Old Parameters		Optimum Parameters		New Parameters	
	A _{old} (cm ³ /mol)	B _{old} (cm ³ /mol)	A _{opt} (cm ³ /mol)	B _{opt} (cm ³ /mol)	A _{new} (cm ³ /mol)	B _{new} (cm ³ /mol)
34-DM-C ₆	16.41	-21.31	12.63	-27.58	14.59	-18.47
M-cy-C ₆	17.37	-22.08	16.03	-27.85	7.64	-15.50
3-M-3-E-C ₅	17.39	-22.09	16.65	-24.02	13.73	-19.33
22-DM-C ₇	17.69	-22.33	15.80	-26.05	19.93	-21.46
26-DM-C ₇	17.89	-22.48	17.14	-24.43	19.95	-21.33
1-M-1-E-cy-C ₅	18.48	-22.94	8.56	-11.62	13.84	-18.07
2-M-C ₈	18.77	-23.16	18.77	-23.16	19.96	-19.65
22-DM-3-E-C ₅	19.25	-23.52	18.78	-26.43	18.68	-23.23
3-E-C ₇	19.28	-23.54	18.74	-25.82	20.01	-20.50
3-M-C ₈	19.59	-23.77	18.04	-25.81	20.01	-20.23
24-DM-3-E-C ₅	20.70	-23.73	15.20	-15.13	19.23	-22.84
Toluene	17.54	-22.21	17.63	-12.96	7.41	-13.74
i-p-cy-C ₅	18.66	-23.07	23.21	-19.89	13.15	-18.76
nC ₉	16.39	-21.29	13.46	-25.54	19.65	-18.06
22-DM-C ₈	18.35	-22.84	16.34	-25.98	25.71	-25.26
n-p-cy-C ₅	18.86	-23.22	17.82	-26.56	12.01	-19.05
2,7-DM-C ₈	20.90	-24.72	14.55	-13.83	25.72	-24.52
cy-C ₇	22.10	-25.55	15.82	-16.53	7.95	-15.51
e-cy-C ₆	21.63	-25.23	13.06	-16.17	10.80	-18.87
2-M-C ₉	17.42	-22.12	17.42	-22.12	25.34	-22.44
33-DE-C ₅	16.10	-21.05	11.26	-30.24	18.77	-23.18
2233-TM-C ₅	19.56	-23.75	12.47	-34.39	16.14	-23.32
E-benzene	19.75	-23.89	15.72	-33.53	11.63	-16.90
nC ₁₀	20.74	-24.61	17.79	-34.04	24.75	-20.77
n-butyl-cy-C ₅	20.99	-24.78	16.54	-31.64	18.98	-21.48
i-p-cy-C ₆	23.32	-26.37	18.35	-34.38	13.84	-18.08
i-p-Benzene	23.52	-26.50	20.67	-30.74	16.34	-20.51
135-TrimethylBenzene	24.97	-27.44	24.42	-29.64	17.03	-17.78
n-propylBenzene	25.65	-27.87	25.16	-29.51	16.54	-20.25
nC ₁₁	24.63	-27.23	17.43	-24.00	30.75	-24.69
p-cy-C ₆	27.31	-28.89	16.97	-12.17	11.47	-19.02
124-TM-Benzene	19.73	-23.88	15.87	-24.42	17.00	-18.84
m-methylstyrene	27.35	-28.91	24.15	-28.76	15.97	-19.45
nC ₁₂	22.86	-26.07	32.55	-14.55	36.90	-28.12
nC ₁₃	23.01	-26.17	13.82	-12.75	43.92	-32.31
1235-TM-Benzene	29.83	-30.37	27.68	-35.88	22.35	-22.07
n-PentylBenzene	31.00	-31.03	22.67	-24.00	28.35	-27.29
indane	33.73	-32.52	32.04	-36.69	14.91	-20.47
indene	33.71	-30.91	26.78	-22.33	15.09	-19.22
nC ₁₅	32.36	-31.78	30.61	-37.16	61.42	-42.94
Tetralin	27.04	-28.72	17.45	-47.49	19.56	-24.57
nC ₁₆	43.90	-37.60	32.02	-22.24	71.99	-49.03
nC ₁₇	53.68	-42.00	39.76	-26.92	80.49	-53.18
nC ₁₈	62.23	-45.95	44.96	-22.39	91.02	-58.69

Compound	Old Parameters		Optimum Parameters		New Parameters	
	A _{old} (cm ³ /mol)	B _{old} (cm ³ /mol)	A _{opt} (cm ³ /mol)	B _{opt} (cm ³ /mol)	A _{new} (cm ³ /mol)	B _{new} (cm ³ /mol)
Napthalene	80.41	-45.39	62.50	-23.14	17.25	-23.46
nC ₁₉	88.55	-55.34	80.11	-44.38	102.40	-64.57
2-M-Napthalene	97.68	-59.06	72.82	-26.40	23.45	-27.62
nC ₂₀	109.00	-72.80	83.32	-26.67	110.44	-69.03
1-M-Napthalene	112.77	-65.34	111.76	-66.06	23.54	-27.61
Diphenyl	116.50	-60.70	113.90	-63.69	28.52	-31.47
nC ₂₃	137.31	-82.74	144.81	-80.62	149.41	-89.36
nC ₂₄	142.34	-88.97	160.58	-96.04	160.83	-96.03
nC ₂₈	158.20	-121.68	201.19	-114.66	211.66	-126.82
nC ₃₀	250.30	-150.60	187.51	-69.50	258.01	-146.29
nC ₄₀	750.50	-246.90	750.50	-246.90	691.69	-250.51