

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ FARKLI z -FAKTÖRÜ KORELASYONU TÜREV DAVRANIŞLARININ
ARTIK VE TERMOFİZİKSEL BÜYÜKLÜKLER KULLANILARAK
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Eda AY DİLSİZ**

Anabilim Dalı : Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği

Programı : Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Şenol YAMANLAR

Ağustos, 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİ FARKLI z-FAKTÖRÜ KORELASYONU TÜREV DAVRANIŞLARININ
ARTIK VE TERMOFİZİKSEL BÜYÜKLÜKLER KULLANILARAK
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Eda AY DİLSİZ
(505061501)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 22 Eylül 2010

Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Ağustos 2010

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Şenol YAMANLAR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Selamet ERÇELEBİ(İTÜ)
Yrd. Doç. Dr. İ.Metin MIHÇAKAN(İTÜ)**

Ağustos 2010

Eşime ve aileme,

ÖNSÖZ

Bu tezde eşdeğer durumlar yasası tabanlı z faktörü korelasyonlarının sıcaklık ve basınca bağlı birinci ve ikinci dereceden türevlerinin artık ve termofiziksel özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu konuyu bana öneren, her konuda bana yardım eden ve yönlendiren danışmanım Yrd. Doç. Dr. Şenol Yamanlar'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Sayın Şenol Yamanlar'ın katkısı olmaksızın bu çalışma tamamlanamazdı.

Bu çalışma sırasında beni maddi ve manevi olarak desteleyen eşim Çetin Dilsiz'e ve benim bugüne gelmemi sağlayan her konuda desteklerini esirgemeyen, bu çalışma sırasında moral motivasyonunu üzerimden eksik etmeyen anneme, babama ve kardeşime sonsuz teşekkürler.

Ağustos 2010

Eda Ay Dilsiz

(Petrol ve Doğal Gaz Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
KISALTMALAR	xii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. EŞDEĞER DURUMLAR YASASI VE PARAMETRELERİ.....	3
2.1 Eşdeğer Durumlar Yasası	3
2.2 İndirgenmiş Parametreler.....	5
2.3 Asentrik Faktör.....	5
2.4 Aspherical Faktör	7
3. EDY TABANLI z FAKTÖRÜ KORELASYONLARI VE DURUM DENKLEMLERİ	9
3.1 İdeal Gaz Durum Denklemi	9
3.2 Gerçek Gaz Durum Denklemi.....	11
3.3 EDY Kökenli İki Parametrelili z Faktörü Korelasyonları	13
3.3.1 Papay korelasyonu.....	13
3.3.2 Hankinson-Thomas-Phillips (HTP) korelasyonu	13
3.3.3 Hall-Yarborough (HY) korelasyonu.....	14
3.3.4 Dranchuk-Abu Kassem (DAK) korelasyonu	15
3.3.5 Lee-Kessler üç parametrelili z faktörü korelasyonu	16
3.4 Durum Denklemleri.....	17
3.4.1 van der Waals durum denklemi.....	18
3.4.2 Redlich-Kwong durum denklemi	20
3.4.3 Peng Robinson durum denklemi	22

4. z FAKTÖRÜNÜN SICAKLIK VE BASINÇ TÜREVLERİNİN FONKSİYONU OLAN TERMOFİZİKSEL ÖZELLİKLER	25
4.1 Entalpi	25
4.2 Entropi	26
4.3 Isı Kapasitesi	27
4.4 Ses Yayılma Hızı	27
4.5 Sabit Sıcaklık Gaz Sıkıştırılabilirliği	29
4.6 Artık (Residual) Özellikler	29
4.6.1 Artık ısı kapasitesinin hesabı	32
4.7 Lee-Kessler Tabloları Kullanılarak Artık Özelliklerin Bulunması	33
4.8 Gazlar İçin Termofiziksel Özelliklerin İndirgenmiş Parametreleri Kullanılarak Genelleştirilmesi	34
4.9 z Faktörünün Analitik Türevleri	36
4.9.1 DAK korelasyonu kullanılarak z faktörü türevlerinin hesaplanması	37
4.9.1.1 DAK korelasyonu kullanılarak z faktörünün indirgenmiş sıcaklığa göre türevinin hesaplanması	37
4.9.1.2 DAK korelasyonu kullanılarak z faktörünün indirgenmiş basınca göre türevinin hesaplanması	40
4.9.2 HY korelasyonu kullanan z faktörünün türevleri	41
4.9.2.1 HY korelasyonu kullanılarak z faktörünün indirgenmiş sıcaklığa göre türevinin hesaplanması	41
5. ÇOK BİLEŞENLİ SİSTEMLER İÇİN KARIŞIM KURALLARI	45
5.1 Kay Karışım Kuralı	45
5.2 Stewart, Burkhardt ve Voo (SBV) Karışım Kuralı	46
5.3 Corredor, Piper ve McCain (CPC) Karışım Kuralı	48
5.4 Lee-Kessler (LKMIX) Karışım Kuralı	49
6. ARTIK ve TERMOFİZİKSEL ÖZELLİKLER KULLANILARAK TÜREV PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ	51
6.1 Tek Bileşenli Gazların Artık ve Termofiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması	52
6.1.1 Metan gazının artık entalpi değerlerinin karşılaştırılması	52
6.1.2 Metan gazının artık entropi değerlerinin karşılaştırılması	52
6.1.3 Metan gazının ısı kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması	57
6.1.4 Metan gazının ses yayılma hızı değerlerinin karşılaştırılması	59
6.2 Etan Gazının Artık ve Termofiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması	61
6.2.1 Etan gazının artık entalpi değerlerinin karşılaştırılması	61
6.2.2 Etan gazının artık entropi değerlerinin karşılaştırılması	63

6.2.3 Etan gazının ısı kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması.....	65
6.2.4 Etan gazının ses yayılma hızı değerlerinin karşılaştırılması.....	67
6.3 İki Bileşenli Gaz Karışımlarının Artık ve Termofiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması	69
6.3.1 Gaz#1 karışımının artık entalpi değerlerinin karşılaştırılması	70
6.3.2 Gaz#1 karışımının artık entropi değerlerinin karşılaştırılması	73
6.3.3 Gaz#1 karışımının ısı kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması	77
6.3.4 Gaz#1 karışımının ses yayılma hızı değerlerinin karşılaştırılması.....	80
6.4 C ₇₊ İçeren Gaz Karışımlarının Artık ve Termofiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması	84
6.4.1 Gaz#2 karışımının artık entalpi değerlerinin karşılaştırılması	84
6.4.2 Gaz#2 karışımının artık entropi değerlerinin karşılaştırılması	88
6.4.3 Gaz#2 karışımının ısı kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması	91
6.4.4 Gaz#2 karışımının ses yayılma hızı değerlerinin karşılaştırılması.....	94
7. SONUÇLAR.....	99
KAYNAKLAR.....	101

KISALTMALAR

A_{1..A₁₁}	: korelasyon katsayıları
a,b,Ψ	: düzeltme katsayıları
C	: ısı kapasitesi
CPC	: Corredor-Piper-McCain karışım kuralı
DAK	: Dranchuk-Abu Kasseem korelasyonu
EDY	: eşdeğer durumlar yasası (law of corresponding state)
f	: fugasite
G	: Gibbs enerjisi
H	: entalpi
HTP	: Hankinson-Thomas-Phillips korelasyonu
HY	: Hall-Yarborough
J	: karışım korelasyonu ara değeri
K	: karışım korelasyonu ara değeri
LKMIX	: Lee-Kessler karışım kuralı
LKT	: Lee-Kessler tabloları
M	: termofiziksel özellikler için genel sembol
n	: mol sayısı
P	: basınç
PR	: Peng-Robinson durum denklemi
R	: evrensel gaz sabiti
S	: entropi
SBV	: Stewart-Burkhart-Voo karışım kuralı
SBVS	: Stewart-Burkhart-Voo karışım kuralı modifikasyonu
T	: sıcaklık
U	: iç enerji
V	: hacim
y	: mol kesri
z	: gaz sapma (sıkıştırılabilirlik) faktörü

Greks Semboller

λ	: karakterizasyon parametresi
ω	: asentrik faktör
ρ	: gaz yoğunluğu
Q	: ısı
Φ	: fugasite katsayısı
α-β	: CPC korelasyon katsayıları
ε	: SBV düzeltme terimi
v	: ses yayılma hızı

Alt Semboller

c	: kritik nokta
C₇₊	: heptan ve daha ağır bileşenleri içine alan sanal bileşen

i-j : indis
pc : sanal kritik özellik
r : indirgenmiş özellik

Üst Semboller

id : ideal gaz
R : artık özellikler

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Hankinson-Thomas-Phillips korelasyonu katsayıları .	14
Çizelge 3.2 : Dranchuk ve Abu-Kassem korelasyonu katsayıları.	16
Çizelge 3.3 : Hidrokarbon gazlarının asenterik faktör değerleri.	17
Çizelge 5.1 : CPC korelasyonunun α ve β katsayıları.	49
Çizelge 6.1 : İki bileşenli Gaz#1 karışımı.	69
Çizelge 6.2 : Gaz#2 karışımının içeriği.	84

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 6.1 : Metan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği	52
Şekil 6.2 : Metan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği	53
Şekil 6.3 : Metan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği	54
Şekil 6.4 : Metan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.....	55
Şekil 6.5 : Metan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.....	55
Şekil 6.6 : Metan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.....	56
Şekil 6.7 : Metan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-ısı kapasitesi grafiği.....	57
Şekil 6.8 : Metan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-artık ısı kapasitesi grafiği	58
Şekil 6.9 : Metan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-artık ısı kapasitesi grafiği	58
Şekil 6.10 : Metan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	59
Şekil 6.11 : Metan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	60
Şekil 6.12 : Metan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	60
Şekil 6.13 : Etan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği	61
Şekil 6.14 : Etan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği	62
Şekil 6.15 : Etan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği	62
Şekil 6.16 : Etan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.....	63
Şekil 6.17 : Etan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.....	64
Şekil 6.18 : Etan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.....	64
Şekil 6.19 : Etan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-ısı kapasitesi grafiği	65
Şekil 6.20 : Etan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-ısı kapasitesi grafiği.....	66
Şekil 6.21 : Etan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-ısı kapasitesi grafiği.....	66
Şekil 6.22 : Etan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	67
Şekil 6.23 : Etan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği	68
Şekil 6.24 : Etan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	68
Şekil 6.25 : Gaz#1 karışımı için $T_r=1.2$ değerinde DAK ile basınç-artık entalpi grafiği	70
Şekil 6.26 : Gaz#1 karışımı için $T_r=1.2$ değerinde HY ile basınç-artık entalpi grafiği	70
Şekil 6.27 : Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde DAK ile basınç-artık entalpi grafiği	71
Şekil 6.28 : Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde HY ile basınç-artık entalpi grafiği...	71

Şekil 6.29 :	Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde DAK ile basınç-artık entalpi grafiği	72
Şekil 6.30 :	Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde HY ile basınç-artık entalpi grafiği ..	72
Şekil 6.31 :	Gaz#1 gazı için $T_r=1.2$ değerinde DAK ile basınç-artık entropi grafiği	73
Şekil 6.32 :	Gaz#1 gazı için $T_r=1.2$ değerinde HY ile basınç-artık entropi grafiği ..	74
Şekil 6.33 :	Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde DAK ile basınç-artık entropi grafiği	75
Şekil 6.34 :	Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde HY ile basınç-artık entropi grafiği ..	75
Şekil 6.35 :	Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde DAK ile basınç-artık entropi grafiği	76
Şekil 6.36 :	Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde HY ile basınç-artık entropi grafiği ..	76
Şekil 6.37 :	Gaz#1 gazı için $T_r=1.2$ DAK ile basınç-ısı kapasitesi grafiği	77
Şekil 6.38 :	Gaz#1 gazı için $T_r=1.2$ 'de HY ile basınç-ısı kapasitesi grafiği	77
Şekil 6.39 :	Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde DAK ile basınç-ısı kapasitesi grafiği	78
Şekil 6.40 :	Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde HY ile basınç-ısı kapasitesi grafiği ..	79
Şekil 6.41 :	Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde DAK ile basınç-ısı kapasitesi grafiği	79
Şekil 6.42 :	Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde HY ile basınç-ısı kapasitesi grafiği ..	80
Şekil 6.43 :	Gaz#1 gazı için $T_r=1.5$ DAK ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiği	81
Şekil 6.44 :	Gaz#1 gazı için $T_r=1.5$ HY ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiği ...	81
Şekil 6.45 :	Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ DAK ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiği	82
Şekil 6.46 :	Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ HY ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiği ...	82
Şekil 6.47 :	Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ DAK ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiği	83
Şekil 6.48 :	Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ HY ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiği ...	83
Şekil 6.49 :	Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ DAK ile basınç-gazın artık entalpi grafiği	85
Şekil 6.50 :	Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ HY ile basınç-gazın artık entalpi grafiği	85
Şekil 6.51 :	Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ DAK ile basınç-gazın artık entalpi grafiği	86
Şekil 6.52 :	Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ HY ile basınç-gazın artık entalpi grafiği	86
Şekil 6.53 :	Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ DAK ile basınç-gazın artık entalpi grafiği	87
Şekil 6.54 :	Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ HY ile basınç-gazın artık entalpi grafiği	87
Şekil 6.55 :	Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ DAK ile basınç-gazın artık entropi grafiği	88
Şekil 6.56 :	Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ HY ile basınç-gazın artık entropi grafiği	88
Şekil 6.57 :	Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ DAK ile basınç-gazın artık entropi grafiği	89
Şekil 6.58 :	Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ HY ile basınç-gazın artık entropi grafiği	89
Şekil 6.59 :	Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ DAK ile basınç-gazın artık entropi grafiği	90
Şekil 6.60 :	Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ HY ile basınç-gazın artık entropi grafiği	90

Şekil 6.61 : Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ DAK ile basınç-ısı kapasitesi grafiği.....	91
Şekil 6.62 : Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ HY ile basınç-ısı kapasitesi grafiği.....	92
Şekil 6.63 : Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ DAK ile basınç-ısı kapasitesi grafiği.....	92
Şekil 6.64 : Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ HY ile basınç-ısı kapasitesi grafiği.....	93
Şekil 6.65 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ DAK ile basınç-ısı kapasitesi grafiği.....	93
Şekil 6.66 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ HY ile basınç-ısı kapasitesi grafiği.....	94
Şekil 6.67 : Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ DAK ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	94
Şekil 6.68 : Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ HY ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	95
Şekil 6.69 : Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ DAK ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	95
Şekil 6.70 : Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ HY ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	96
Şekil 6.71 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ DAK ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	96
Şekil 6.72 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ HY ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.....	97

İKİ FARKLI z FAKTÖRÜ KORELASYONU TÜREV DAVRANIŞLARININ ARTIK VE TERMOFİZİKSEL BÜYÜKLÜKLER KULLANILARAK İNCELENMESİ

ÖZET

Doğal gazın tek fazlı basınç-hacim-sıcaklık (BHS) davranışlarının modellenmesinde basitliklerinden dolayı iki ve üç parametrelili z faktörü korelasyonları tercih edilmektedir. Petrol ve doğal gaz endüstrisinde çok bileşenli hidrokarbon sistemleri ile yaygın olarak karşılaşılır. Çok bileşenli hidrokarbon sistemlerinde z faktörü korelasyonlarının kullanılabilmesi için karışımın sanal kritik sıcaklık ve sanal kritik basıncının hesaplanması gerekmektedir. Hidrokarbon gaz karışımının sanal kritik basınç ve sanal kritik sıcaklık değerlerinin hesaplanması karışım kuralları kullanılarak mümkün olmaktadır.

Kay, Stewart-Burkhardt-Voo-Sutton (SBVS), Corredor-Piper-McCain (CPC) ve Lee-Kessler (LKMIX) olarak adlandırılan farklı karışım kuralları bulunmaktadır. Kay karışım kuralı kullanımı basit olmasına karşın yüksek graviteli hidrokarbon karışımları için hassas sonuçlar vermemektedir. Yüksek graviteli gaz karışımlarının sanal kritik özelliklerinin belirlenmesinde daha karmaşık algoritmalara sahip SBVS, CPC ve Lee-Kessler karışım kuralları daha duyarlı sonuçlar üretebilmektedir.

z faktörünü belirlemede kullanılan korelasyonların duyarlılığı literatürde yaygın olarak araştırılırken, z faktörünün ve z faktörünün kısmi türevlerinin fonksiyonu olan termofiziksel özelliklerin belirlenmesinde karışım kurallarının etkisi ile ilgili araştırma son derece azdır. Bu çalışmada, iki farklı z faktörü korelasyonunun türev davranışları artık ve termofiziksel özellikler kullanılarak incelenmiştir. Çalışmada üretilen artık entalpi, artık entropi, ısı kapasitesi, ses yayılma hızı gibi z faktörünün türevlerine bağlı özellikler Peng-Robinson durum denklemi, Lee-Kessler tabloları ve National Institute of Standards and Technology (NIST) tarafından geliştirilen referans programı sonuçları ile kıyaslanmıştır.

A STUDY OF DERIVATIVE BEHAVIOR OF TWO z FACTOR CORRELATIONS USING RESIDUAL AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES

SUMMARY

Two and three parameter z factor correlations are preferred to model single phase pressure-volume-temperature behavior of natural gas for their relative simplicity. In petroleum and natural gas industry complex hydrocarbon systems are frequently encountered. Applications of the z factor correlations to multi-component hydrocarbon systems require calculation of pseudo-reduced pressure and pseudo-reduced temperature. Calculation of the pseudo-reduced properties for complex hydrocarbon systems requires the use of mixing rules.

Several mixing rules namely Kay, SBVS, CPC, and Lee-Kessler may be used to model complex mixtures. Kay's mixing rule is easy to use but can not produce accurate results for high-gravity hydrocarbon mixtures. SBVS, CPC, and Lee-Kessler mixing rules produce better results especially in the presence of heavier fractions.

While there are large number of studies on the accuracy of z factor correlations in the literature, the data on the thermophysical properties computed from z factor correlations and their derivatives is very limited.

In this study, the derivative behavior of two z factor correlations are examined using residual and thermophysical properties. The calculated residual enthalpy, residual entropy, heat capacity, and speed of sound values from correlations, are compared to the values calculated from Peng-Robinson EOS, Lee-Kessler tables and National Institute of Standards and Technology (NIST) reference programs.

1. GİRİŞ

Petrol ve doğal gaz endüstrisinde entalpi, entropi, fugasite, ısı kapasitesi, iç enerji, Gibbs enerjisi gibi termodinamik özellikler yaygın olarak kullanılır. van der Waals tarafından Eşdeğer Durumlar Yasasının (EDY) ortaya atılması ile birlikte, tek bileşenli bir akışkan temeline dayanan bu yaklaşımın getirdiği kolaylıklar farklı mühendislik dallarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Orijinal haliyle yalnızca indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş basınç parametrelerine bağlı olarak tanımlanan Eşdeğer Durumlar Yasası, bu basit fakat oldukça duyarlı hali ile petrol ve doğal gaz endüstrisinde karmaşık sistemler için termodinamik büyüklüklerin bulunmasında kullanılmaktadır. EDY kökenli z faktörü korelasyonları farklı karışım kurallarını temel almaktadır. Korelasyonlar sayesinde bulunan z faktörü ve z faktörünün kısmi türevlerinin kullanılması ile hidrokarbon gazlarının termofiziksel özellikleri tahmin edilebilir. Karmaşık gaz sistemlerinde termofiziksel özellikler için deneysel verilerin çok sınırlı olması nedeniyle korelasyonların kullanılması çok önemli bir eksiği gidermektedir.

Bu tezin amacı iki farklı z faktörü korelasyonu türev davranışlarının, artık ve termofiziksel özellikler kullanılarak incelenmesidir. Bunun yanı sıra çok bileşenli sistemlerin modellenmesinde kullanılan karışım kurallarının etkinliği de araştırılmıştır. Bu çalışmada kullanılan karışım kuralları Kay, SBVS CPC ve Lee-Kessler'dir.

Termofiziksel özelliklerin hesaplanmasında kullanılan kısmi türevler analitik olarak hesaplanmış, basınca göre belirli integral ise adaptive quadrature tekniği kullanılarak sayısal olarak değerlendirilmiştir. Bulunan artık ve termofiziksel özellikler, PR durum denklemi, LK tabloları ve NIST referans programından elde edilen değer ile kıyaslanmaktadır. Bu çalışmada türevlerin değerlendirilmesinde kullanılan özellikler artık entalpi, artık entropi, sabit basınç ısı kapasitesi ve gazlar içindeki ses yayılma hızıdır.

2. EŞDEĞER DURUMLAR YASASI VE PARAMETRELERİ

Farklı mühendislik dallarında yaygın olarak kullanılan termofiziksel özelliklerin basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olarak hesaplanabilmesi, hidrokarbon sistemlerin davranışlarını belirlemek için gereklidir. Termofiziksel özellikler ile ilgili veriler tek ve iki bileşenli sistemler için bulunabilmekle birlikte; karmaşık sistemler için yeterli veri mevcut değildir. Basit sistemler için termofiziksel özelliklerin belirlenmesi deneysel olarak mümkün olmakla birlikte, deneysel yöntemler pahalı ve zaman alıcı olmaktadır. Termofiziksel özellikler saf bileşenlere ait parametrelerden yola çıkılarak tahmin edilebilmektedirler (Reid ve diğ., 1987). Bu hesaplamalar teoriyi, deneysel verilerin korelasyonlarını veya her iki yöntemi de temel alabilmektedirler. Bir çok mühendislik probleminin çözümünde, kullanımı pratik olan matematiksel modeller gerekmektedir. İdeal bir matematiksel model herhangi bir sıcaklık, basınç ve hacimde faz durumunu ve mevcut fazların termofiziksel özelliklerini güvenilir şekilde sağlayabilmelidir. Termofiziksel özellikleri veren bu ideal modelin ayrıca hesaplama süresi kısa olmalı ve az veri girişı ile problemi çözüme ulaştırmalıdır (Reid ve diğ., 1987). Akışkanların termofiziksel özelliklerinin tahmini, matematiksel temeli olan durum denklemleri, korelasyonlar ve eşdeğer durumlar yasası (EDY) kullanılarak yapılabilmektedir.

2.1 Eşdeğer Durumlar Yasası

Eşdeğer durumlar yasası çok sayıdaki termofiziksel özellik korelasyonuna önemli bir temel oluşturur. Eşdeğer durumlar yasası, kökensel olarak makroskopik parametreleri temel almaktadır, bununla birlikte modern korelasyonlarda moleküler düzeyde karakterizasyon parametrelerini de içermektedir (Xiang, 2005). Deneysel ve gözlemsel temeli olan eşdeğer durumlar prensibi van der Waals tarafından ilk kez 1873 yılında geliştirilmiştir. van der Waals iki sabitli durum denklemi ile bütün saf maddelerin

teoride basınç-hacim-sıcaklık (BHS) özelliklerinin açıklanabileceğini göstermiştir. Birbirinden farklı maddelerin nicel basınç-hacim ilişkisi sabit sıcaklıkta birbirleriyle aynı değildir. Fakat eşdeğer durumlar yasasına göre, tek bileşenli gazlarda basınç, hacim, sıcaklık ilişkisi indirgenmiş koşullarda incelendiğinde benzer davranışlar göstermektedir. Molekül yapıları birbirine benzeyen iki farklı gazın indirgenmiş değerlerini içeren termodinamik özellikler benzer değerlere sahiptir. Evrensel olarak eşdeğer durumlar yasası aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir (Xiang, 2005).

$$f\left(\frac{P}{P_c}, \frac{V}{V_c}, \frac{T}{T_c}\right) = f(P_r, V_r, T_r) \cong 0 \quad (2.1)$$

P_r : indirgenmiş basınç

P : sistem basıncı

P_c : kritik basınç

T_r : indirgenmiş sıcaklık

T : sistem sıcaklığı

T_c : kritik sıcaklık

V_r : indirgenmiş hacim

V : sistem hacim

V_c : kritik hacim

İndirgenmiş değerler, belirli bir özelliğin (P , T , V gibi) kendi kritik değerine oranından elde edilmektedir. Denklem (2.1) de görülen indirgenmiş basınç P_r , indirgenmiş hacim V_r ve indirgenmiş sıcaklık T_r kritik özelliklerin bir fonksiyonudur. Kritik nokta, tek bir bileşene sahip olan gazlar için, buhar basınç eğrisinin sonlandığı noktadır. Kritik noktadaki sıcaklık ve basınç o bileşenin kritik sıcaklığını ve kritik basıncını vermektedir.

2.2 İndirgenmiş Parametreler

Tek bileşenli hidrokarbon sistemlerde sıvı ve gaz dengesi literatürde detaylı olarak çalışılmıştır. Saf bileşenlere ait kritik parametreler literatürde mevcuttur. Bu parametrelerden kritik sıcaklık (T_c) ve kritik basınç (P_c) eşdeğer durumlar yasasında indirgenmiş büyüklükleri hesaplamak için gereklidir. İndirgenmiş büyüklükler (P_r, T_r), sistem basınç ve sıcaklığının (P, T), akışkanın kritik sıcaklık ve basıncına bölünmesi ile elde edilir.

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (2.2)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.3)$$

Burada basınç ve sıcaklıklar aynı birimler cinsinden olmalıdır. Bu şekilde elde edilen boyutsuz büyüklükler akışkanların termodinamik davranışlarını açıklayan grafiklerin oluşturulmasında ve çeşitli mühendislik hesaplamalarının yapılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3 Asentrik Faktör

DeneySEL sonuçlar iki parametrelili (T_r ve P_r) eşdeğer durumlar temelli denklemlerin yalnızca argon, kripton ve ksenon gibi gazların özelliklerinin duyarlı olarak tahmin edilebileceğini göstermektedir. Eşdeğer durumlar prensibini asal gazların dışındaki gazlar da uygulamak için yeni bir parametreye ihtiyaç duyulmuştur. T_r ve P_r dışında eklenen bu parametreler için çeşitli yaklaşımlar izlenmiştir (Sengers ve diğ., 2000). Parametreler hakkındaki yaklaşımlardan bir tanesi, sıkıştırılabilirlik faktörünün çok parametrelili birinci dereceden Taylor serisi açılımını ele almaktadır. Aşağıdaki denklemde verilmektedir (Sengers ve diğ., 2000).

$$z(V', T'; \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n) = z(V', T')|_{\lambda_i=0} + \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial z}{\partial \lambda_i} \right)_{\lambda_i=0} * \lambda_i \quad (2.4)$$

Bu denklemdeki λ_i karakterizasyon parametresidir. Yeni karakterizasyon parametresine en iyi örnek ise üç parametrelili eşdeğer durum denklemlerinde tanımlanan asenterik faktördür. 1955 yılında Pitzer küresel ve küresel olmayan moleküller arasındaki farkı incelemiş ve küresel yapıdan uzaklaştıkça iki molekülün birbirine yaklaşmasının giderek zorlaştığı sonucunu elde etmiştir (Pitzer, 1955). Küresel yapıdaki moleküllerin minimum potansiyelleri, küresel olmayan moleküllerin potansiyellerinden daha büyüktür. Sıvı durumda maddenin küresel moleküllerinin kümeleşme olasılığı, küresel olmayan moleküllerin kümeleşme olasılığından daha büyüktür. Kümeleşme olasılığı azaldıkça entropi de azalır, öyle ki küresel moleküllerin entropileri küresel olmayan moleküllerin entropilerine göre daha büyüktür (Xiang, 2005).

$$S_{küresel}^{SIVI} > S_{küresel\ olmayan}^{SIVI} \quad (2.5)$$

Bu denklemdeki $S_{küresel}^{SIVI}$ küresel molekülü sıvı fazdaki entropiyi, $S_{küresel\ olmayan}^{SIVI}$ ise küresel olmayan molekülü maddelerin entropilerini simgelemektedir. Fazlar arasındaki entropi farkı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta S = S^{gaz} - S^{SIVI} \quad (2.6)$$

Denklem (2.6) maddenin gaz fazındaki entropisi ile sıvı fazındaki entropisi arasındaki farktan doğan buharlaşma entropisini vermektedir. Buharlaşma entropisi küresel ve küresel olmayan moleküllerde farklılık göstermektedir (Xiang, 2005).

$$\Delta S_{küresel\ olmayan} > \Delta S_{küresel} \quad (2.7)$$

Buradan da anlaşılacağı üzere, küresel olmayan moleküllere sahip akışkanların buharlaşma entropisi küresel yapıdaki akışkanları buharlaşma entropisinden daha büyüktür. Buharlaşma entropisi ile buhar basıncı arasındaki ilişkiyi veren denklem ise aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\frac{\partial \ln P_r}{\partial (1/T_r)} = -\frac{T_r \Delta S}{R} \quad (2.8)$$

Burada “R” evrensel gaz sabitidir.

2.7 ve 2.8 numaralı denklemler birlikte değerlendirildiğinde aynı sıcaklıkta küresel moleküllü akışkanların buhar basıncı küresel olmayan akışkanların buhar basıncına göre daha düşüktür.

$$\left. \frac{\partial \ln P_r}{\partial(1/T_r)} \right|_{\text{küresel}} < \left. \frac{\partial \ln P_r}{\partial(1/T_r)} \right|_{\text{küresel olmayan}} \quad (2.9)$$

Buradan çıkartılacak bir diğer sonuç da küresel olmayan moleküler yapılar küresellikten ne kadar saparlar ise buhar basınç eğrilerinin eğimi de artar. Pitzer 1955 de argon, ksenon gibi akışkanların indirgenmiş buhar basıncı 0.7 iken, indirgenmiş sıcaklık değerini 0.1 olarak bulmuştur. Pitzer asenterik faktörü indirgenmiş buhar basıncı cinsinden tanımlamıştır:

$$\omega = -\log P_r^{sat} \Big|_{T_r=0.7} - 1 \quad (2.10)$$

Denklem (2.10) ile tanımlanan büyüklük asentrik faktör (ω) olarak adlandırılır ve eşdeğer durumlar prensibini temel olan korelasyonların parametrelerinden biridir. Asentrik faktör küresel moleküllerin buharlaşma entropisi olarak da yorumlanabilir. Asentrik faktör küresel moleküllerin çekirdek çaplarına bağlıdır (Xiang, 2005). Bu yeni parametre ile birlikte eşdeğer durumlar yasası indirgenmiş parametrelerin fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{P}{P_c} = f\left(\frac{T}{T_c}, \frac{V}{V_c}, \omega\right) \quad (2.11)$$

Üçüncü parametre olan asentrik faktör dışında daha fazla parametre tanımlanabilmektedir. Bu parametrelerden bir tanesi de aspherical faktördür.

2.4 Aspherical Faktör

Su ve amonyak gibi polar moleküllere sahip maddeler Pitzer’in eşdeğer durumlar yasasına uymadığından üçten daha fazla parametreye sahip modeller

geliştirilmiştir. Kritik özelliklerden olan kritik sıkıştırılabilirlik faktörü kritik yoğunluğun (ρ_c) bir işlevi olarak aşağıda verilmektedir.

$$Z_c = \left(\frac{P_c}{\rho_c RT_c} \right) \quad (2.12)$$

Bütün maddeler için van der Waals kritik sıkıştırılabilirlik faktörünün değerlerini belirli bir aralıkta tanımlamaktadır. Bu aralık kritik sıkıştırılabilirlik faktörü Z_c için 0.2 den 0.29 'a kadar değişmektedir (Xiang, 2005). Küresel moleküllerin kritik sıkıştırılabilirlik faktörü ile küresel olmayanların kritik sıkıştırılabilirlik faktörü karşılaştırıldığı zaman, küresel moleküllerin kritik sıkıştırılabilirlik faktörü küresel olmayan moleküllere göre daha büyüktür (Xiang, 2005).

$$Z_{c,küresel} > Z_{c,küresel olmayan} \quad (2.13)$$

Polar moleküller için kullanılabilen dördüncü parametre θ aspherical faktör olarak adlandırılır. Xiang tarafından ilk defa 1998 yılında fiziksel bir terim olan θ ile ilgili bir bağıntı yayınlanmıştır (Xiang, 2005). Bu bağıntı kritik sıkıştırılabilirlik faktörünün bir fonksiyonudur ve aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$\theta = (Z_c - 0.29)^2 \quad (2.14)$$

Daha fazla parametreye sahip olan modeller de bulunmaktadır. Bu modeller genişlik/şekil ve kutupluluk/ilişkilendirme etkilerinden dolayı iki parametreliliğe eşdeğer durum denklemlerinden geniş sapmalar göstermektedirler.

3. EDY TABANLI Z FAKTÖRÜ KORELASYONLARI VE DURUM DENKLEMLERİ

3.1 İdeal Gaz Durum Denklemi

Karmaşık yapıya sahip olan gerçek gazların davranışlarını açıklamak zor olduğu için aslında bir varsayım olan ideal gaz kavramı kullanılmaktadır. Gerçekte ideal gaz davranışlarını bire bir gösteren hiç bir gaz bulunmamaktadır. Gerçek gazlar, yüksek sıcaklıklarda ve düşük basınçlarda ideal gaz davranışına çok yakın bir davranış gösterirler. İdeal gaz kuramı aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır :

- I. Düşük basınçta ve yüksek sıcaklıkta gazların içerisindeki moleküller çok hızlı hareket etmekte ve aralarında büyük boşluklar bulunmaktadır. Gazın içinde bulunduğu kabın toplam hacmi yanında gaz moleküllerinin hacmi ihmal edilebilir.
- II. Gaz molekülleri ile içerisinde bulunduğu kabın duvarları arasında etkileşim olmamaktadır. Ayrıca gaz moleküllerinin birbirleri arasında da etkileşim yoktur.
- III. Moleküllerin tüm çarpışmaları esnekler, çarpışma sonucunda momentum ve enerji kaybı olmamaktadır.

İdeal gaz kuramının matematiksel ifadesi olarak ideal gaz durum denklemi tanımlanmaktadır. Durum denklemini oluşturabilmek için bir gaz kütlelerinin ilk hali olarak P_1 basıncına, T_1 sıcaklığına ve V_1 hacmine sahip olduğunu varsayalım. Bu gaz kütlelerinin son halinin P_2 basıncında, T_2 sıcaklığında ve V_2 hacminde olacağını düşünelim. Ele alınan gaz kütlelerinin basınç sıcaklık ve hacim değişimi iki adımda gerçekleşebilir. Birinci adımda gazın kütlesi ve T_1 sıcaklığı sabit tutulmakta, gaz kütlelerinin basıncı P_1 değerinden P_2 basınç değerine değiştirilmektedir. Basıncı meydana gelen bu değişim gaz kütlelerinin hacminin V_1 değerinden V değerine değişmesine sebep olmaktadır. İlk adımda verilen gaz kütlelerinin hacmi ve basıncı arasındaki ilişki Boyle yasası ile açıklanabilmektedir.

Boyle denklemin ifadesi aşağıda verilmektedir:

$$P_1 V_1 = P_2 V \quad (3.1)$$

Buradan V hacmi aşağıdaki gibi bulunur:

$$V = \frac{P_1 V_1}{P_2} \quad (3.2)$$

İkinci adımda ise V hacminde, P_2 basıncında ve T_1 sıcaklığında olan gaz kütlesinin P_2 basıncı sabit tutulmaktadır. Gaz kütlesi ve basınç sabit tutulduğu zaman, gazın hacmi V değerinden V_2 hacmine, sıcaklığı ise T_1 değerinden T_2 değerine değişmektedir. Hacim ve sıcaklık arasındaki ilişkiyi Charles yasası göstermektedir. Charles yasası aşağıda verilen ifade ile elde edilmektedir:

$$\frac{V}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (3.3)$$

Buradan V hacmi yazıldığında,

$$V = \frac{V_2 T_1}{T_2} \quad (3.4)$$

denklemini bulunur. 3.2 ve 3.4 numaralı denklemlerin birbirine eşit olması gereklidir:

$$V = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{V_2 T_1}{T_2} \quad (3.5)$$

3.5 numaralı denklem dzenlendiği zaman aşağıda verilen 3.6 numaralı denklem elde edilmektedir:

$$V = \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (3.6)$$

3.6 numaralı denklemden de gürldüğu üzere 1 mol ideal davranış gösteren gaz kütlesine ait hacim ve basıncın çarpımından elde edilen değerin sıcaklığa oranı sabittir. Gaz miktarı 1 mol alındığında sabit olan bu oran, evrensel gaz sabiti olarak bilinir. R sembolü ile gösterilen evrensel gaz sabiti aşağıdaki denklem ile verilmektedir.

$$R = \frac{PV_M}{T} \quad (3.7)$$

V_M : Molar hacim

Denklem 3.7 ele alındığında herhangi ideal davranış gösteren bir gazın 1 molü için aşağıdaki durum denklemi yazılabilmektedir:

$$PV_M = RT \quad (3.8)$$

Denklem 3.8 n mol gaz için uygulandığında şu şekilde verilebilir.

$$PV = nRT \quad (3.9)$$

3.9 numaralı denklem ideal gaz yasasını temsil eden durum denklemidir. Bu denklem çok düşük basınçlarda ve yüksek sıcaklıklarda doğru sonuçlar verir. İdeal gaz durum denklemi, gerçek gazların değişen basınçta, sıcaklıkta ve hacimdeki davranışlarını ifade eden diğer durum denklemlerinin başlangıç noktası olarak kabul edilmektedir.

3.2 Gerçek Gaz Durum Denklemi

İdeal gaz kuramının varsayımları basıncın artması ve sıcaklığı düşmesi ile geçerliliklerini yitirmektedir. Yüksek basınçlarda moleküllerin hacimleri ve birbirleri ile olan etkileşimleri ihmal edilemez. Basıncın yükselmesi ile beraber ideal gazdan sapma oranı da oldukça büyümektedir. Denklem 3.9'da belirtilen ideal gaz durum denklemi kullanılarak atmosferik koşullarda hesaplamalar yapıldığı takdirde, sonuçlarda % 2-3 hata olmaktadır (Tarek, 1993). İdeal gaz durum denklemi yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşullarında kullanıldığında ise % 500 mertebesine varan hatalar ortaya çıkabilmektedir (Tarek, 1993). Hata oranının % 500 gibi yüksek bir oran olmasının sebebi, yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşullarında gazların ideal davranıştan sapması ve gerçek gaz davranışları göstermeleridir. Gerçek gazlar, basınç ve sıcaklık değişimlerine oldukça duyarlıdır. Gerçek gazlar için 3.9 numaralı ideal gaz denkleminin kullanılabilmesi için düzeltme yapılması gerekmektedir. Bir gazın ideal gaz koşulundan ne kadar saptığının ölçüsü sıkıştırılabilirlik faktörü (gaz sapma faktörü) ile belirlenir. Sıkıştırılabilirlik faktörü korelasyonlardan ve durum denklemlerinden hesaplanabilir (McCain, 1990). Korelasyonlar ve durum denklemler-

leri genellikle bileşenin özel ampirik sabitlerini kullanırlar. Sıkıştırılabilirlik faktörü z ile gösterilmektedir. Aşağıdaki denklemde gaz sapma faktörü verilmektedir:

$$z = \frac{PV}{nRT} \quad (3.10)$$

Sıkıştırılabilirlik faktörü boyutsuz bir terimdir. İdeal gaz davranışının olduğu durumlarda bu oran 1.0 değerine eşittir. Sıkıştırılabilirlik faktörü gerçek gazların hacimsel davranışının ideal gaz davranışından ne kadar saptığının bir ölçütü olarak kabul edilmektedir. Aynı zamanda bir gazın gerçek gaz davranışı gösterdiği molar hacminin ideal gaz davranışı gösterdiği durumdaki hacmine oranı olarak da tanımlanmaktadır. Gaz moleküllerinin birbirleri arasındaki çekim kuvvetlerinin farklı olmasından dolayı z faktörü sabit bir değer değildir. z faktörü gazın bileşimine, sıcaklığına ve basıncına göre değişim göstermekte, deneysel yöntemlerle belirlenebilmektedir.

1942 yılında Standing-Katz tarafından indirgenmiş sıcaklığın ve indirgenmiş basıncın fonksiyonu olarak z faktörünün değerleri grafik halinde yayınlanmıştır (Standing ve Katz, 1942). Standing-Katz (SK) korelasyonları yalnızca gaz fazını temel almaktadır ve iki fazlı sistemler için geçerli değildir. SK korelasyonu molekül ağırlığı 40 değerine kadar olan hidrokarbon karışımlar için geliştirilmiştir. z faktörü değerinin bilinmesi kritik mühendislik uygulamaları için gereklidir (Standing ve Katz, 1942). Gaz ölçümlerinde, boru hatları tasarımında, yerinde gaz miktarının tahmin edilmesinde ve madde dengesinde z faktörünün doğru olarak bilinmesi gerekir. Bunlara ek olarak gaz formasyon hacim faktörü, gaz izotermal sıkıştırılabilirliği, viskozite, yoğunluk gibi gaz özelliklerinin hesabında da sıkıştırılabilirlik faktörü önemlidir.

SK gaz sıkıştırılabilirlik diyagramında da görüldüğü üzere, çok düşük basınçlarda ideal gaz kanununun tanımına uygun olarak gaz sapma faktörü 1.0 değerine yaklaşır. Daha yüksek basınçlarda ise moleküller arası çekim kuvvetlerinin artması sonucu gerçek hacim ideal hacimden daha küçük olur ve z faktörü değeri 1.0'in altında kalır. Çok yüksek basınçlarda ise gazlar sonsuz sıkıştırılamıyacağından dolayı çekim kuvvetinin yanında itici kuvvetler de devreye girmektedir. İtici kuvvetler nedeni ile gerçek hacim ideal hacimden daha büyük değer almakta ve z faktörü 1.0 değerinden daha büyük olmaktadır.

SK grafiksel korelasyonunu daha kolay ve hızlı olan bilgisayar ortamında kullanılabilmesi için sayısallaştırılması amacıyla yıllar içerisinde bazı denklemler türetilmiştir. z faktörünü sayısal olarak genelleştirmek için türetilen bu denklemler deneysel verileri kullanarak çeşitli durum denklemlerini temel almaktadır (Tarek, 1993).

3.3 EDY Kökenli İki Parametrelili z Faktörü Korelasyonları

Eşdeğer durumlar prensibini kullanan iki parametrelili (T_r , P_r) bu denklemler iteratif ya da iteratif olmayan yöntemleri kullanarak z faktörü hesaplanabilir. Bilgisayar ortamında farklı indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş basınç değerleri için z faktörü bu korelasyonlar yardımı ile belirli duyarlılık ile bulunabilir.

3.3.1 Papay korelasyonu

1968 yılında Papay tarafından z faktörünü hesaplamak için basitleştirilmiş bir denklem geliştirilmiştir (Papay, 1968 ve Tarek, 1993). İteratif olmayan bu denklem aşağıda verilmektedir.

$$z = 1 - \frac{P_r}{T_r} \left[0.36748758 - 0.04188423 \left(\frac{P_r}{T_r} \right) \right] \quad (3.11)$$

İndirgenmiş basınç ve sıcaklık bilindiğinde z faktörü direct olarak hesaplanabilmektedir. Papay korelasyonu kullanılarak sıkıştırılabilirlik faktörü ortalama olarak % 4.8 hata ile hesaplanabilir (Papay, 1968 ve Tarek, 1993).

3.3.2 Hankinson-Thomas-Phillips (HTP) korelasyonu

1969 yılında doğal gaz için indirgenmiş sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olarak Hankinson, Thomas ve Phillips tarafından geliştirilmiştir (Hankinson ve diğ., 1969). Benedict-Webb-Rubin durum denklemini kullanan bu korelasyon da sıkıştırılabilirlik faktörü aşağıdaki gibi verilmektedir:

$$-\frac{1}{z} = -1 + \left(A_4 T_{pr} - A_2 - \frac{A_6}{T_{pr}^2} \right) \left(\frac{P_{pr}}{z^2 T_{pr}^2} \right) + \left(A_3 T_{pr} - A_1 \right) \left(\frac{P_{pr}^2}{z^3 T_{pr}^3} \right) \quad (3.12)$$

$$+ \left(\frac{A_1 A_3 A_7 P_{pr}^5}{z^6 T_{pr}^6} \right) \left(1 + \frac{A_8 P_{pr}^2}{z^2 T_{pr}^2} \right) \left[\exp \left(- \frac{A_8 P_{pr}^2}{z^2 T_{pr}^2} \right) \right] \quad (3.12\text{'nin devamı})$$

HTP korelasyonu iteratif olarak çözülebilir. Newton-Raphson yöntemi bu denklemin iteratif olarak çözülmesinde kullanılabilir. HTP korelasyonunun katsayıları farklı indirgenmiş basınçlarda basıncın büyüklüğüne bağlı olarak değişim göstermektedir. Korelasyonun daha iyi sonuçlar vermesi için farklı indirgenmiş basınç değerlerinde kullanılacak katsayı değerleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Hankinson-Thomas-Phillips korelasyonu katsayıları.

Katsayılar	0.4 < P _{pr} < 5	5 < P _{pr} < 15
A ₁	0.001290236	0.0014507882
A ₂	0.38193005	0.37922269
A ₃	0.022199287	0.024181399
A ₄	0.12215481	0.11812287
A ₅	-0.015674794	0.037905663
A ₆	0.027271364	0.19845016
A ₇	0.023834219	0.048911693
A ₈	0.43617780	0.0631425417

3.3.3 Hall-Yarbrough (HY) korelasyonu

1973 yılında Standing-Katz z faktörü grafiğini tamamı ile gösteren Hall ve Yarborough tarafından bir durum denklemi yayınlanmıştır (Hall ve Yarborough, 1973). Denklem katsayıları SK grafiğindeki veriler kullanılarak oluşturulmuştur. Bu korelasyon Starling-Carnahan durum denklemini temel almaktadır. Hall ve Yarborough tarafından türetilen denklem aşağıdaki formdadır.

$$z = \left[\frac{0.06125 P_{pr} t}{Y} \right] \exp \left\{ -1.2(1-t)^2 \right\} \quad (3.13)$$

Denklem 3.13’deki ”t” indirgenmiş sıcaklık değerinin tersini simgelemekte,

$$t = \frac{T_{pc}}{T} \quad (3.13a)$$

”Y” ise indirgenmiş yoğunluğu temsil etmektedir. İndirgenmiş yoğunluk F(Y) fonksiyonu şeklinde verilmektedir.

$$F(Y) = -0.06125P_{pr}t \exp(-1.2(1-t)^2) + \frac{Y + Y^2 + Y^3 - Y^4}{(1-Y)^3} - (14.76t - 9.76t^2 + 4.58t^3)Y^2 + (90.7t - 242.2t^2 + 42.4t^3)Y^{(2.18+2.82t)} \quad (3.13b)$$

Lineer olmayan bu denklem Newton-Raphson iteratif yöntemi ile çözümlenerek indirgenmiş yoğunluk bulunabilmektedir. Eğer sistemin indirgenmiş sıcaklık değeri 1.0 değerinin altında ise Hall-Yarborough korelasyonu önerilmemektedir.

3.3.4 Dranchuk ve Abu-Kassem (DAK) korelasyonu

Dranchuk ve Abu-Kassem 1975 yılında sıkıştırılabilirlik faktörünü hesaplayabilmek için 11 sabitli bir durum denklemi geliştirmişlerdir (Dranchuk ve Abu-Kassem, 1975). Bu denklemde z faktörü indirgenmiş parametreler cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$z = \left[A_1 + \frac{A_2}{T_{pr}} + \frac{A_3}{T_{pr}^3} + \frac{A_4}{T_{pr}^4} + \frac{A_5}{T_{pr}^5} \right] \rho_r + \left[A_6 + \frac{A_7}{T_{pr}} + \frac{A_8}{T_{pr}^2} \right] \rho_r^2 - A_9 \left[\frac{A_7}{T_{pr}} + \frac{A_8}{T_{pr}^2} \right] + A_{10} (1 + A_{11} \rho_r^2) \frac{\rho_r^2}{T_{pr}^3} \exp(-A_{11} \rho_r^2) + 1 \quad (3.14)$$

Bu denklem içindeki ρ_r indirgenmiş gaz yoğunluğunu vermektedir:

$$\rho_r = \frac{0.27 P_{pr}}{z T_{pr}} \quad (3.14a)$$

Denklemin her iki yanında da z faktörü içerdiğinden dolayı ancak iteratif olarak çözülebilir. Denklem 3.14’de kullanılan sabit katsayılar lineer olmayan regresyon yöntemi kullanılarak ve SK grafiğinden 1500 veri noktası ile karşılaştırılarak hesaplanmıştır. İndirgenmiş basınç ve indirgenmiş sıcaklık parametrelerini kullanarak hesap yapan bu denklemin, indirgenmiş sıcaklık için $1.0 < T_{pr} < 3.0$ aralığında, indirgenmiş basınç için ise $0.2 \leq P_{pr} < 30.0$ aralığında % 0.585 hatayla hassas sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir. Kullanılan katsayılar ise Çizelge 3.2 verilmektedir .

Çizelge 3.2 : Dranchuk ve Abu-Kassem korelasyonu katsayıları.

Katsayılar	Katsayı değerleri
A ₁	0.3265
A ₂	-1.0700
A ₃	-0.5339
A ₄	0.01569
A ₅	-0.05165
A ₆	0.5475
A ₇	-0.7361
A ₈	0.1844
A ₉	0.1056
A ₁₀	0.6134
A ₁₁	0.7210

3.3.5 Lee-Kessler üç parametrelili z faktörü korelasyonu

Sıkıştırılabilirlik faktörünün uygulanabilirliğini ve duyarlılığını artırabilmek için üçüncü parametreyi de içeren bir korelasyon önerilmiştir. Asenterik faktörden (ω) bölüm 2.3 de bahsedilmektedir. Asenterik faktörü de içeren z faktörünün denklemi aşağıda verilmektedir. Lee-Kessler korelasyonları Benedict-Webb-Rubin durum denklemi esas alınarak geliştirilmiştir.

$$z = z^0 + \omega z^1 \quad (3.15)$$

z^0 = küresel yapıdaki moleküllerin z faktörünü içerir

z^1 = küresel yapıda olmayan moleküller için düzeltmeyi içerir

ω = asenterik faktör

z^0 ve z^1 parametreleri farklı indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş basınç için tablolar halinde verilmektedir. Lee-Kessler bu tabloları 1975 yılında yayınlamışlardır (Lee ve Kessler, 1975). Üçüncü parametre olan ω ise daha önceden bahsedildiği gibi hidrokarbonun molekül yapısına bağlı olarak farklı değerler almaktadır. Hidrokarbon gazların asenterik faktörü değerleri Çizelge 3.3'te verilmektedir.

Çizelge 3.3 : Hidrokarbon gazlarının asenterik faktör değerleri.

Gazlar	ω
Metan	0.011
Etan	0.099
Propan	0.152
n-Bütan	0.199
n-Pentan	0.249
n-Hekzan	0.304
n-Heptan	0.351
n-Oktan	0.394
n-Nonan	0.438
n-Dekan	0.487

3.4 Durum Denklemleri

Durum denklemleri basınç, sıcaklık ve hacim arasındaki ilişkiyi analitik olarak açıklayan ifadelerdir. Bir sistem içerisinde yer alan bir maddenin sıcaklığı, basıncı ve hacmi birbirinden bağımsız değildir. Sıcaklık, basınç ve hacim arasındaki ilişki genel formda aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$f(P, V, T) = 0 \quad (3.16)$$

Durum denklemlerinin en basit örneği ideal gaz denklemidir. İdeal gaz denklemi düşük basınçlarda ve yüksek sıcaklıklarda doğru sonuçlar vermektedir. Yüksek basınçta ve düşük sıcaklıkta yeni denklemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle sıvılar ve gazlar için bir çok durum denklemi geliştirilmiştir. Petrol ve gaz karışımlarının basınç, hacim ve sıcaklık (B-H-S) hesaplamalarında yaygın olarak kübik durum denklemleri kullanılır (Pedersen ve Christensen, 2007). Kübik durum denklemleri B-H-S verilerini içeren çeşitli termodinamik fonksiyonlarının hesaplanmasında kolaylık sağlamaktadır.

Bilgisayarların kullanılması ile birlikte geçtiğimiz 40 yılda kübik durum denklemlerinin kullanımı artmaktadır. Kübik durum denklemlerinin temeli van der Waals denklemine dayanmaktadır (Sengers ve diğ., 2000).

3.4.1 van der Waals durum denklemi

1873 yılında van der Waals tarafından geliştirilen ve gerçek gazların davranışlarını ifade eden van der Waals durum denklemi aşağıda verilmektedir (van der Waals, 1873).

$$\left(P + \frac{a}{V_M^2}\right)(V_M - b) = RT \quad (3.17)$$

a : moleküller arası etkileşim için düzeltme katsayısı

b : moleküllerin hacminden kaynaklanan düzeltme katsayısı

Gerçek gazların davranışını temsil eden denklem 3.17 ideal gaz denkleminin iki farklı yönü ile ayrılır:

1. Basınç terimine $\frac{a}{V_M^2}$ düzeltme katsayısı eklenmiştir. Düzeltme için ilave edilen bu basınç değeri gazın kapladığı hacmin karesi ile ters orantılıdır. Bu ifade moleküller arasındaki çekim kuvvetinden kaynaklanan basınçtaki bir düzeltmedir. Gerçek gazların bir kabın cidarına yaptığı basıncın, ideal gazların cidara yaptığı basınca göre daha az olduğunun matematiksel ifadesidir.
2. Molar hacimden b düzeltme katsayısı çıkarılmıştır. İdeal gaz kanununda tanecikler arası boşlukların yanında taneciğin hacmi yok sayılmaktadır. Bu sebepten dolayı ideal gaz şartlarından gerçek gaz şartlarına geçildiği zaman hacimsel değişimler orantılı olmamaktadır. Moleküllerin kapladığı hacmin molar hacim üzerindeki düzeltmesi b sabiti ile sağlanmaktadır.

Denklem 3.17'deki a ve b değerleri her bir gaz için karakteristik olup deneysel verilerden hareketle elde edilebilir. Denklem üç tane a, b ve R sabitlerini içermesine rağmen iki sabitli durum denklemi olarak ifade edilmektedir. van der Waals durum denkleminin hacimsel ifadesi aşağıda verilmektedir.

$$V_M^3 - \left(\frac{b - RT}{P}\right)V_M^2 + \left(\frac{a}{P}\right)V_M - \left(\frac{ab}{P}\right) = 0 \quad (3.18)$$

a ve b katsayılarının hesaplanabilmesi için basıncın hacme göre türevlerinin kullanılması gerekir. Basıncın molar hacme göre birinci ve ikinci dereceden türevi kritik noktada sıfıra eşittir ve mol başına kritik hacim, sıcaklık ve basınç sırasıyla V_c, T_c ve P_c olarak verilir. Kritik noktada van der Waals denklemi aşağıdaki forma dönüşmektedir:

$$\left(P_c + \frac{a}{V_{M_c}^2} \right) (V_{M_c} - b) = RT_c \quad (3.19)$$

Kritik nokta matematiksel olarak bir eyer noktası olduğundan (saddle point) basıncın hacme göre birinci ve ikinci dereceden türevi sıfıra eşit olacaktır:

$$\left(\frac{\partial P_c}{\partial V_M} \right)_{T_c} = 0 \quad \text{ve} \quad \left(\frac{\partial^2 P_c}{\partial V_{M_c}^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (3.20)$$

3.19 numaralı denkleme 3.20 numaralı denklem uygulandığı zaman aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$\left(\frac{\partial P_c}{\partial V_M} \right)_{T_c} = - \left(\frac{RT_c}{(V_{M_c} - b)^2} \right) + \frac{2a}{V_{M_c}^3} = 0 \quad (3.21)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P_c}{\partial V_{M_c}^2} \right)_{T_c} = \left(\frac{2RT_c}{(V_{M_c} - b)^2} \right) - \frac{6a}{V_{M_c}^4} = 0 \quad (3.22)$$

Denklem 3.21 ve 3.22 kullanıldığı zaman a ve b düzeltme katsayılarının kritik değerler cinsinden ifadeleri şu şekildedir.

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (3.23)$$

$$b = \frac{RT_c}{8 P_c} \quad (3.24)$$

van der Waals durum denklemi kritik noktada yazılabildiği gibi indirgenmiş değerler cinsinden de yazılabilmektedir. İndirgenmiş değerler cinsinden 3.19 numaralı

denklem tekrardan düzenlenerek, van der Waals eşitliğindeki a , b ve R sabitleri kritik değerlere bağlı olarak yeniden yazılarak, $P_r=P/P_c$, $V_r=V/V_c$, $T_r=T/T_c$ dönüşümü gerçekleştirildiğinde elde edilen denklem aşağıda verilmektedir.

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)\left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T_r \quad (3.25)$$

van der Waals denkleminin “ z ” gaz sapma (sıkıştırılabilirlik faktörü) cinsinden ifadesi ise aşağıda verilmektedir.

$$z = \frac{PV_M}{RT} = \frac{V_M}{V_M - b} - \frac{a}{RTV_M} \quad (3.26)$$

van der Waals durum denkleminde karışımlar için özel formları bulunmaktadır. van der Waals’ın karışım kuralının tanımladığı a ve b düzeltme katsayıları N bileşenli karışım için aşağıda verilmektedir:

$$a = \left[\sum_i^N x_i a_i^{0.5} \right]^2 \quad (3.27)$$

$$b = \sum_i^N x_i b_i \quad (3.28)$$

x_i : gazın karışım içerisindeki mol kesri

a_i, b_i : karışıma ait i . bileşenin a ve b düzeltme katsayıları

Düşük basınçlar için sınırlı olan van der Waals durum denklemi pek çok araştırmacı tarafından yeniden düzenlenmiş ve yorumlanmıştır.

3.4.2 Redlich-Kwong durum denklemi

“Redlich ve Kwong durum denklemi 1949 yılında yayınlanmış olup, van der Waals durum denkleminin ilk geliştirilmiş versiyonu olan gerçek gaz denklemidir“ (Pedersen ve Christensen, 2007). Bu durum denklemi van der Waals ve ideal gaz denklemlerinden daha hassas sonuçlar vermektedir. Redlich ve Kwong durum denklemi genel şekilde aşağıdaki formdadır.

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_M (V_M + b)} \quad (3.29)$$

Denklem 3.29 van der Waals denklemi olan denklem 3.17 ile karşılaştırıldığı zaman, etkileşim terimi daha karmaşıktır ve sıcaklığa bağlıdır. Hacimce kübik olan Redlich ve Kwong durum denkleminin ifadesi aşağıda verilmektedir.

$$V_M^3 - \left(\frac{b - RT}{P} \right) V_M^2 + \left(\frac{a}{P} \right) V_M - \left(\frac{ab}{P} \right) = 0 \quad (3.30)$$

3.30 numaralı denklem molar hacim yerine $V_M = zRT/P$ eşitliği ile düzenlendiğinde aşağıdaki denkleme dönüşür.

$$z^3 - z^2 + (A - B - B^2)z - AB = 0 \quad (3.31)$$

3.31 numaralı denklem sıkıştırılabilirlik faktörü cinsinden Redlich ve Kwong durum denkleminin ifadesidir. Bu denklem içerisindeki A ve B değerleri aşağıdaki denklemleri temsil etmektedir.

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (3.32a)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.32b)$$

Redlich-Kwong durum denkleminde karışımlar için özel formları bulunmaktadır. Redlich-Kwong'un karışım kuralının tanımladığı a ve b düzeltme katsayıları N bileşenli karışım için aşağıda verilmektedir:

$$a = \left[\sum_{i=1}^N x_i a_i^{0.5} \right]^2 \quad (3.33)$$

$$b = \sum_{i=1}^N z_i b_i \quad (3.34)$$

3.4.3 Peng-Robinson (PR) durum denklemi

Bu tez kapsamında farklı karışım kuralları kullanan iki z faktörü korelasyonu Peng-Robinson durum denklemi ile karşılaştırılmaktadır. Sıvı ve gaz fazındaki hidrokarbonları daha yüksek duyarlılıkta modelleyen PR durum denklemi 1976 yılında Peng ve Robinson tarafından yayınlanmıştır (Peng ve Robinson, 1976).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (3.35)$$

veya,

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+(2^{0.5}+1)b)(V-(2^{0.5}-1)b)} \quad (3.36)$$

Peng-Robinson durum denklemi molar hacim cinsinden yazıldığı takdirde aşağıdaki denklem elde edilir (Peng ve Robinson, 1976).

$$V_M^3 - \left(\frac{RT}{P} - b\right)V_M^2 + \left(\frac{a}{P} - \frac{2bRT}{P} - 3b^2\right)V_M - b\left(\frac{a}{P} - b - b^2\right) = 0 \quad (3.37)$$

Kritik noktada Peng-Robinson durum denklemine ait “a” ve “b” düzeltme katsayılarının ifadeleri şu şekildedir:

$$V_c = 0.307 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.38)$$

$$a = 0.457235 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (3.39)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.40)$$

3.37 numaralı denklem ele alındığı zaman molar hacim yerine $V_M = zRT/P$ eşitliği ile düzenleme yapıldığında aşağıdaki denklem elde edilir. Bu deklemler Peng-Robinson durum denklemini sıkıştırılabilirlik faktörü cinsinden ifade etmektedir (Peng ve Robinson, 1976).

$$z^3 - (1-B)z^2 + (A-2B-3B^2)z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (3.41)$$

3.41 numaralı denklem içerisinde kullanılan “A” ve “B” terimleri aşağıda verilmektedir,

$$A = 0.457235 \left(\frac{P_r}{T_r^2} \right) \alpha \quad (3.42)$$

$$B = 0.077796 \left(\frac{P_r}{T_r} \right) \quad (3.43)$$

$$\alpha^{0.5} = 1 + (0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2)(1 - T_r^{0.5}) \quad (3.44)$$

Kritik molar hacimde kullanılan 0.307 katsayısı Redlich-Kwong tarafından kullanılan 1/3 değerinden daha iyi sonuçlar vermektedir, Fakat helyum ve hidrojen hariç gerçek akışkanların gerçek kritik sıkıştırılabilirlik faktörü değerinden uzaktadır (Peng ve Robinson, 1976).

Peng -Robinson durum denkleminde karışımlar için özel formları bulunmaktadır. Peng-Robinson'un karışım kuralının tanımladığı a ve b düzeltme katsayıları N bileşenli karışım için aşağıda verilmektedir:

$$a = \sum_i^N \sum_j^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (3.45)$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad (3.46)$$

$$a_{ci} = 0.457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (3.47)$$

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5}) \quad (3.48)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (3.49)$$

ve b ise:

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (3.50)$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.51)$$

k_{ij} = İkili etkileşim parametresi

Bu tezde durum denklemleri içerisinde PR durum denklemi korelasyonlardan bulunan sonuçları kıyaslamak amacı ile kullanılacaktır.

4. z FAKTÖRÜNÜN SICAKLIK VE BASINÇ TÜREVLERİNİN FONKSİYONU OLAN TERMOFİZİKSEL ÖZELLİKLER

Termodinamik ısı ve enerji arasındaki ilişkiyi, yani enerji ve enerjinin şekil değiştirmesini, entropiyi ve maddenin fiziki özellikleri arasındaki bağıntıyı inceleyen bir koludur. Hatta günümüzde termodinamik “enerji ve entropi bilimi” olarak da adlandırılmaktadır. Bir sistemi analiz ederken veya proses tasarımı sırasında operasyon değişkenlerini tanımlamak için termofiziksel özelliklerin bilinmesi gerekir. Termofiziksel özellikler iç enerji, entalpi, fugasite, entropi, ısı kapasitesi, ses hızı gibi özelliklerdir. Gazların termofiziksel özelliklerinin hesaplanması için z faktörünü ve z faktörünün sıcaklık ve basınca göre birinci ve ikinci dereceden kısmi türevlerinin bilinmesi gereklidir.

4.1 Entalpi

Entalpi maddenin yapısında her türden topladığı iç enerji ile basınç enerjisinden kaynaklanan bütün enerjilerinin toplamıdır. Entalpi matematiksel olarak ifadesi aşağıdaki gibidir ve H ile simgelenir.

$$H = U + PV \quad (4.1)$$

H : entalpi

U : iç enerji

P : basınç

V : hacim

Entalpinin birimi enerji / mol (örneğin J / mol) cinsinden verilebilir. Entalpi sabit basınçta meydana gelen bir çok proseste hem enerjiyi hem de işlem sırasındaki

maksimum işi göz önüne alan bir termodinamik fonksiyondur. Hacim değiştiğinde sistem tarafından dış basınca karşı bir iş yapılmış olmaktadır. Böyle bir proseste iç enerji değişmesinde bu iş ile serbest hale geçen, alınan veya verilen enerji birbirinden farklı tutularak ele alınmaktadır. Maddelerin mutlak entalpilerinin hesaplanması çok zordur. İç enerjinin, hacmin ve basıncın durum fonksiyonu olmasından dolayı entalpi de bir durum fonksiyonudur. Diğer bir anlatımla farklı koşullarda sistemin entalpi farkı gidilen yola bağlı değildir. Entalpi diferansiyel formda aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$dH = dU + d(PV) \quad (4.2)$$

Sistemde herhangi bir değişim görüldüğü zaman denklem 4.2 kullanılmaktadır. Bu denklemin integrasyonu ile aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (4.3)$$

4.2 Entropi

Entropi ısı enerjisinin tamamının mekanik işe dönüştürülmesinin mümkün olmadığını ifade eden, termal enerjiyi temsil eden termodinamik bir büyüklüktür. Aynı zamanda izole bir sistem içerisindeki rastgelelik ve düzensizliği gösterir ve bir çok alanda yararlanılan bir terimdir. Entropinin değeri sistemin var olan şartları veya hali tarafından belirlenmektedir. Sabit enerjili bir sistemin entropisi sıfırdan pozitif yönde maksimum değere kadar değişmektedir ve entropi maksimumda ise aktarılacak iş sıfır değerindedir. Entropi enerji gibi korunan bir özellik değildir. Evrenin entropisi devamlı artmaktadır. Termodinamiğin ikinci yasasına göre entropi ile ilgili şu bağıntı verilmiştir (Smith ve diğ., 1996).

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (4.4)$$

Bu denklemde kullanılan “Q” değeri tersinir (reversible) sistemler içindir. Tersinir süreçlerde sistem çevresi ile dengededir.

4.3 Isı Kapasitesi

Isı kapasitesi sıcaklık değişimi sonucunda bir cisimden başka bir cisme aktarılan enerji olarak tarif edilmektedir. Başka bir ifade ile, ısının sıcaklığa göre türevidir ve aşağıdaki denklem ile verilmektedir (Smith ve diğ., 1996).

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (4.5)$$

Bu denklemde verilen C ısı kapasitesini temsil etmektedir. Akışkanlar için iki çeşit ısı kapasitesi tanımlanabilir. Isı kapasitesinin tanımlarından bir tanesi sabit hacimdeki enerji değişimini ele almaktadır, ve aşağıdaki denklemde verilmektedir.

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v \quad (4.6)$$

Isı kapasitesinin ikinci tanımı ise sabit basınçtaki enerji değişimini ele almaktadır ve aşağıdaki gibi gösterilmektedir. Isı kapasitesi bir durum fonksiyonudur.

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (4.7)$$

4.4 Ses Yayılma Hızı

Gazlar içerisindeki ses yayılma hızının doğal gaz mühendisliğinde önemli uygulama alanları bulunmaktadır. Doğal gaz gibi sıkıştırılabilir akışkanlar içerisinde sesin yayılma hızı sonsuz derecede küçük olduğu düşünülen ve gazın sıkışması sonucunu ortaya çıkaran bir izentropik proses varsayımı ile modellenebilir. Sesin yayılma hızı sabit entropide basıncın yoğunluğa göre kısmi türevinin fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$v_{acoustic} = \left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_s \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

Burada, “ $v_{acoustic}$ ” ses yayılma hızı, “ ρ ” ise gazın yoğunluğudur. 4.8 numaralı denklemde yoğunluk, özgül hacim cinsinden yazılabilir.

$$v_{acoustic} = \left[-v^2 \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

Yukarıda verilen denklemler sabit entropi kısıtlaması altında elde edilmektedir. Bu kısıtlama ile ilerlemek mümkün olmadığı için Maxwell bağıntıları kullanılarak ve sabit basınç ısı kapasitesi tanımı denklemlerde yerine konularak aşağıdaki bağıntı elde edilebilir (Yamanlar ve Moral, 2007).

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = \left(\frac{C_p}{C_v} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \quad (4.10)$$

$$\gamma = \left(\frac{C_p}{C_v} \right) \quad (4.11)$$

Sonuç olarak gerçek gazlar içerisindeki sesin yayılma hızı aşağıdaki bağıntı ile ifade edilebilir (Yamanlar ve Moral, 2007).

$$v_{acoustic} = \sqrt{\frac{\gamma z RT}{\left[1 - \frac{P}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial P} \right)_T \right]}} \quad (4.12)$$

Denklem 4.12’de dikkat edilmesi gereken sabit hacim ısı kapasitesi oranlarının γ hesaplanması için uygun bir bağıntının kullanılması gerekliliğidir. Isı kapasiteleri arasındaki fark aşağıdaki bağıntı kullanarak bulunabilir.

$$C_p - C_v = - \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad (4.13)$$

4.5 Sabit Sıcaklık Gaz Sıkıştırılabilirliği

Herhangi bir gazın sıkıştırılabilirliği belirli bir basınç değişiminden sonra hacimde meydana gelen değişimin ölçülmesidir. Aynı zamanda gazların sıkıştırılabilirliğinin ölçümü basınç ile yoğunluğun değişimi olarakta hesaba katılabilir. Gazlar yüksek sıkıştırılabilirlik göstermektedir. Her hangi bir gazın izotermal sıkıştırılabilirliğinin matematiksel olarak ifadesi aşağıda verilmektedir.

$$c_g = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4.14)$$

Hacim ve hacmin basınca göre türevi aşağıda verilmektedir:

$$V = \frac{zRT}{P} \quad (4.15)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P^2} \left[z - P \left(\frac{\partial z}{\partial P} \right) \right] \quad (4.16)$$

4.15 ve 4.16 numaralı denklemler, denklem 4.14'de yerine yerleştirildiği zaman aşağıdaki denklem elde edilir (Kumar, 1987).

$$c_g = \frac{1}{P} - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial P} \right) \quad (4.17)$$

4.6 Artık (Residual) Özellikler

Bu bölümün başından itibaren verilen entalpi, entropi gibi özelliklerin istenilen basınç ve sıcaklıkta mutlak büyüklüklerinin doğrudan ölçülmesi mümkün değildir. Entalpi ve entropinin belirli bir referans noktasına göre değerlerinin belirlenmesinde artık özelliklerden faydalanılır. Artık (residual) özellikler V, U, H, S, G gibi molar termodinamik büyüklüklerin, aynı basınç ve sıcaklık koşullarında gerçek ve ideal gaz

değerlerinin farkı olarak tanımlanır. Genel olarak bir artık özellik (M^R) aşağıdaki gibi yazılabilir (Smith ve diğ., 1996):

$$M^R(T, V, n) = M(T, V, n) - M^{ig}(T, V, n) \quad (4.18)$$

Burada M ve M^{ig} artık özelliği bulunacak termodinamik büyüklüğün gerçek ve ideal gaz durumlarındaki değerleridir. “ M “ kütle miktarına bağlı hacim, entalpi, iç enerji, entropi, Gibbs enerjisi gibi herhangi bir termodinamik özelliğin değeridir. Artık entalpi (H^R) ve artık entropi (S^R) büyüklükleri entalpi ve entropinin sıcaklık ve basınç ile değişimlerinin hesaplanmasında kullanılır. Değişimlerin hesaplanmasında artık büyüklüklerin doğru olarak tahmini sonuç değerlerin doğruluğunu doğrudan belirlediği için, kullanılan modelden bulunan kısmi türevlerin doğruya en yakın şekilde hesaplanması gerekir.

Kalorimetrik ölçümlerden artık entropi ve artık entalpi değerleri bulunabilmektedir. Ancak özellikle karmaşık hidrokarbon sistemler için bazı problemler çıkmaktadır ve deneysel veriler yeterli olmamaktadır.

Gerçek gazların termofiziksel özelliklerinin hesabında artık özelliklerin matematiksel ifadelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Artık özelliklerin matematiksel ifadeleri Gibbs enerjisinin tanımından yola çıkılarak hesaplanmaktadır (Smith ve diğ., 1996).

Gibbs enerjisi basınç ve sıcaklığın fonksiyonu olarak yazıldığında diğer termodinamik özelliklerin türetildiği temel bir fonksiyon görevi görür. Temel indirgenmiş özellik ilişkisi Gibbs enerjisi cinsinden aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT} dP - \frac{H^R}{RT^2} dT \quad (4.19)$$

Sabit bileşimdeki sistemler için geliştirilen bu denklem sabit sıcaklık ve sabit basınç kısıtlamaları altında aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R / RT)}{\partial P} \right]_T \quad (4.20)$$

$$\frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^R / RT)}{\partial T} \right]_P \quad (4.21)$$

Sabit sıcaklık kısıtı altında 4.21 numaralı denklem aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir:

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (\text{sabit } T) \quad (4.22)$$

Durum denklemi hacimsel formda verildiğinde artık entalpi için aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$H^R = - \int_0^P \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \right] dP \quad (4.23)$$

Eğer durum denklemi basınç formunda verilirse artık entalpi ifadesi aşağıdaki gibi olacaktır:

$$H^R = \int_\infty^V \left[V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV \quad (4.24)$$

Artık entalpi boyutsuz bir büyüklük olarak z faktörünün sıcaklık türevi olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (\text{sabit } T) \quad (4.25)$$

Artık Gibbs enerjisi $G^R = H^R - TS^R$ şeklinde yazıldığında boyutsuz artık entropi için aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT} \quad (4.26)$$

Bu denklemden hareketle, durum denklemi hacimsel formda verildiğinde aşağıdaki denklem yazılabilir:

$$S^R = - \int_0^P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - \frac{R}{P} \right] dP \quad (4.27)$$

Eğer durum denklemi basınç formunda verilmiş ise

$$S^R = -\int_{\infty}^V \left[\frac{R}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] dV - R \ln z \quad (4.28)$$

yazılabilir.

Sonuç olarak artık entropi boyutsuz ve z faktörünün sıcaklığa göre türevi olarak aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (z-1) \frac{dP}{P} \quad (\text{sabit } T) \quad (4.29)$$

4.6.1 Artık ısı kapasitesinin hesabı

Sabit basınçtaki ısı kapasitesinin matematiksel gösterimi daha önceki bölümlerde denklem 4.7'de verilmiştir. Temel tanımından gelen denklem 4.7 artık özellikler cinsinden yazıldığı zaman aşağıdaki denklem elde edilmektedir (Smith ve diğ., 1996).

$$C_P^R = \left(\frac{dH^R}{dT} \right)_P \quad (4.30)$$

Denklem 4.30'de artık entalpinin sabit basınçta sıcaklığa göre türevi alınmaktadır.

Artık entalpinin matematiksel gösterimi denklem 4.23'de verilmektedir. 4.23 numaralı denklemden gelen H^R denklem 4.30 'de yerine yazıldığı zaman aşağıdaki denklem bulunmaktadır:

$$C_P^R = \frac{d}{dT} \left[-RT^2 \int_0^P \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \right] \quad (4.31)$$

4.31 numaralı denklem içerisindeki türev alındığında aşağıdaki denklem elde edilmektedir:

$$\frac{C_P^R}{R} = \left[T \int_0^P 2 \left(\frac{\partial z}{\partial T} \right)_P + T \left(\frac{\partial^2 z}{\partial T^2} \right)_P \right] \frac{dP}{P} \quad (4.32)$$

Bu denklem ısı kapasitesini boyutsuz olarak artık özellikler cinsinden ifade etmektedir. Durum denklemi hacimsel formda verildiği zaman artık ısı kapasitesi için aşağıdaki denklem elde edilir:

$$C_P^R = -T \int_0^P \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (4.33)$$

Durum denklemi basınç formunda verildiği zaman artık ısı kapasitesi için aşağıdaki denklem elde edilir:

$$C_V^R = T \int_\infty^V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV \quad (4.34)$$

4.7 Lee Kessler Tabloları ile Artık Özelliklerin Belirlenmesi

Lee-Kessler tabloları kullanılarak z faktörü, artık entalpi, artık entropi, artık ısı kapasitesi ve fugasite katsayısı hesaplanabilir (Reid ve diğ., 1987). Lee-Kessler tabloları indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş basınç parametreleri kullanılarak oluşturulmuş EDY kökenli korelasyonlardır (Lee ve Kessler, 1976). Üçüncü parametre olan ω değeri basit ve gerçek gazlara ait verilerin birleştirilmesi sırasında kullanılır. Lee-Kessler tablolarından belirli T_r , ve P_r değerleri için okunan termofiziksel özelliklerin kullanıldığı formüller aşağıda verilmektedir. Termofiziksel özelliklerden ilk önce artık entalpi formülü verilecektir.

$$\frac{H^0 - H}{RT_c} = \left(\frac{H^0 - H}{RT_c} \right)^0 + \frac{\omega}{\omega^R} \left[\left(\frac{H^0 - H}{RT_c} \right)^R - \left(\frac{H^0 - H}{RT_c} \right)^0 \right] \quad (4.35)$$

Denklem 4.35 tekrar düzenlendiği zaman aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\frac{H^0 - H}{RT_c} = \left(\frac{H^0 - H}{RT_c} \right)^0 + \omega \left(\frac{H^0 - H}{RT_c} \right)^1 \quad (4.36)$$

$\left(\frac{H^0 - H}{RT_c} \right)^0$: Entalpinin basit akışkanlar için Lee-Kessler tablolarından okunan değeri.

$\left(\frac{H^0 - H}{RT_c}\right)^1$: Entalpinin gerçek akışkanlar için düzeltilmiş Lee-Kessler tablolarından okunan değeri.

ω : Asentrik faktör

Artık entalpide olduğu gibi artık entropinin, artık ısı kapasitesinin ve fugasite katsayısının, Lee-Kessler tablolarından okunan değerlerinin kullanılabildiği formüller sırasıyla aşağıda verilmektedir (Reid ve diğ., 1987).

$$\frac{S^0 - S}{R} = \left(\frac{S^0 - S}{R}\right)^0 + \omega \left(\frac{S^0 - S}{R}\right)^1 \quad (4.37)$$

$$\ln\left(\frac{C_p - C_p^0}{R}\right) = \left(\frac{C_p - C_p^0}{R}\right)^0 + \omega \left(\frac{C_p - C_p^0}{R}\right)^1 \quad (4.38)$$

$$\ln\left(\frac{f}{P}\right) = \left(\ln\left(\frac{f}{P}\right)\right)^0 + \omega \left(\ln\left(\frac{f}{P}\right)\right)^1 \quad (4.39)$$

4.8 Gazlar İçin Termofiziksel Özelliklerin İndirgenmiş Parametreleri Kullanılarak Genelleştirilmesi

Artık entalpiye, artık entropiye ve ısı kapasitesine ait derivasyonlar sabit basınçta z faktörünü, z faktörünün sıcaklığa göre birinci ve ikinci kısmi türevlerini içermektedirler. z faktörünün kısmi türevleri durum denklemleri kullanılarak bulunabilir. Durum denklemlerine alternatif olarak z faktörü korelasyonları da bu amaçla kullanılabilir. z faktörü korelasyonları gaz fazı için geliştirildiğinden ve durum denklemlerine göre göreceli olarak daha az karmaşık olduklarından programlanması daha kolay olacaktır. Bununla birlikte, z faktörü korelasyonlarının türev davranışlarının detaylı olarak incelenmesi ve durum denklemlerinin sonuçları ile kıyaslanması gerekmektedir. z faktörü korelasyonları indirgenmiş büyüklükler cinsinden verildiğinden önceki bölümlerde geliştirilen termofiziksel özelliklerin

indirgenmiş büyüklükler kullanılarak yeniden yazılması gerekir. Bunun için aşağıdaki ifadeler kullanılmaktadır:

$$P = P_c P_r \quad (4.40)$$

$$T = T_c T_r \quad (4.41)$$

$$dP = P_c dP_r \quad (4.42)$$

$$dT = T_c dT_r \quad (4.43)$$

Artık entalpiye, artık entropiye ve ısı kapasitesine ait derivasyonlarda kullanılan sıcaklık ve basınç değerleri yerlerine 4.40 ve 4.41 'deki basınç, sıcaklık ifadelerini, basınç ve sıcaklığın türevleri yerine de 4.42 ve 4.43 numaralı denklemlerdeki ifadeler yerleştirildiği takdirde gazlar için genelleştirilmiş özellik korelasyonları elde edilmektedir. İndirgenmiş özellikler kullanılarak artık entalpi, artık entropi, fugasite, artık ısı kapasitesi, ses yayılma hızı, ve gazların sıkıştırılabilirliği tekrardan aşağıdaki denklemlerde verilmektedir. Bu çalışmada fugasite katsayısı ve gaz sıkıştırılabilirliği dışındaki denklemler kullanılacaktır:

$$\frac{H^R}{RT_r} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \quad (4.44)$$

$$\frac{S^R}{R} = -T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \int_0^{P_r} (z-1) \frac{dP_r}{P_r} \quad (4.45)$$

$$\ln \phi = \int_0^{P_r} (z-1) \frac{dP_r}{P_r} \quad (4.46)$$

$$\frac{C_P^R}{R} = \left[T_r \int_0^{P_r} 2 \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right)_{P_r} + T_r \left(\frac{\partial^2 z}{\partial T_r^2} \right)_{P_r} \right] \frac{dP_r}{P_r} \quad (4.47)$$

$$v = \frac{\gamma z R T_r T_c}{\sqrt{1 - \frac{P_r}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial P_r} \right)}} \quad (4.48)$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (4.49)$$

$$c_g P_c = \frac{1}{P_r} - \frac{1}{z} \left(\frac{\partial z}{\partial P_r} \right) \quad (4.50)$$

4.9 z Faktörünün Analitik Olarak Kısmi Türevleri

Artık özelliklerin belirlenmesinde z faktörü korelasyonları ve durum denklemlerinin yalnızca sıkıştırılabilirlik faktörünü doğru olarak tahmin etmeleri yeterli değildir. Aynı zamanda birinci ve ikinci kısmi türevlerin davranışlarının da doğru olması gereklidir. 1976 yılında Takacs tarafından z faktörü korelasyonları karşılaştırılmıştır (Takacs, 1976). Bu yayındaki karşılaştırmaların sonuçları göz önüne alındığında, Dranchuk ve Abou-Kassem (DAK) korelasyonu ve Hall-Yarborough (HY) korelasyonu bu tez çalışmasında z faktörü korelasyonu olarak tercih edilmiştir. DAK ile HY korelasyonları yapısal olarak birbirlerinden farklıdırlar. DAK daha karmaşık bir yapıya sahiptir. DAK'da fazla sayıda katsayı ve ayrıca eksponansiyel bir terim bulunmaktadır. DAK'dan gelen z faktörünün birinci ve ikinci sıcaklık ve basınç kısmi türevlerini analitik olarak almak zordur. HY korelasyonu ise daha basit bir denkleme sahiptir. HY denklemi içerisinde katsayı azdır. HY'dan gelen z faktörünün birinci ve ikinci sıcaklık ve basınç kısmi türevlerini almak z faktörü denkleminin basitliğinden dolayı daha kolaydır. z faktörünün birinci ve ikinci dereceden sıcaklığa göre kısmi türevleri analitik olarak bu bölümde gösterilmektedirler. Bu iki korelasyon birbirinden farklı olmakla birlikte aynı z faktörü verisi üzerine bina edilmiştir.

4.9.1 DAK korelasyonu kullanılarak z faktörü türevlerinin hesaplanması

DAK korelasyonu denklem 3.15'de z faktörünün matematiksel tanımı ve denklem 3.15'de akışkanın yoğunluk ifadesi, Çizelge 3.2'de de katsayılar ile birlikte verilmektedir.

4.9.1.1 DAK korelasyonu kullanılarak z faktörünün indirgenmiş sıcaklığa göre türevinin hesaplanması

z faktörünün indirgenmiş sıcaklığa göre birinci dereceden türevini alırken, z faktörü formülünün her iki tarafında z'ye bağlı olmasından dolayı zincir kuralını kullanılması gerekmektedir.

Buna göre z faktörünün indirgenmiş sıcaklığa göre türevi çekildiği zaman aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir.

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T_r}\right)_f = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial T_r}\right)_z}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{T_r}} \quad (\text{sabit } P_r) \quad (4.51)$$

Bu denklemdeki "f" fonksiyonu şu şekilde tanımlanmaktadır,

$$f(z) = -1 + z - \left[A_1 + \frac{A_2}{T_r} + \frac{A_3}{T_r^3} + \frac{A_4}{T_r^4} + \frac{A_5}{T_r^5} \right] \rho_r - \left[A_6 + \frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2} \right] \rho_r^2 + A_9 \left[\frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2} \right] \rho_r^5 - A_{10} (1 + A_{11} \rho_r^2) \frac{\rho_r^2}{T_r^3} \exp(-A_{11} \rho_r^2) \quad (4.52)$$

Bu fonksiyonun indirgenmiş sıcaklığa ve z faktörüne göre alınan türevleri aşağıda

verilmektedir. Aşağıda verilen denklem $\left(\frac{\partial f}{\partial T_r}\right)_z$ 'in kısmi türevidir.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T_r}\right)_z = \rho_r \left[-\frac{A_2}{T_r^2} - \frac{3A_3}{T_r^4} - \frac{4A_4}{T_r^5} - \frac{5A_5}{T_r^6} \right] + \left[-A_1 - \frac{A_2}{T_r} - \frac{A_3}{T_r^3} - \frac{A_4}{T_r^4} - \frac{A_5}{T_r^5} \right] \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r}\right)_z - \left[\frac{A_7}{T_r^2} + \frac{2A_8}{T_r^3} \right] \rho_r^2 \quad (4.53)$$

$$\begin{aligned}
& -2 \left[A_6 + \frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2} \right] \rho_r \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r} \right)_z - A_9 \left[\frac{A_7}{T_r^2} + \frac{2 A_8}{T_r^3} \right] \rho_r^5 \\
& + 5 A_9 \left[\frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2} \right] \rho_r^4 \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r} \right)_z - 2 A_{10} \left[A_{11} \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r} \right)_z \frac{\rho_r^3}{T_r^3} \exp(-A_{11} \rho_r^2) \right] \\
& - 2 A_{10} \left[\left(1 + A_{11} \rho_r^2 \right) \frac{\left\{ T_r \rho_r \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r} \right)_z - 1.5 \rho_r^2 \right\}}{T_r^4} \exp(-A_{11} \rho_r^2) \right. \\
& \left. - \left(1 + A_{11} \rho_r^2 \right) \frac{\rho_r^2}{T_r^3} A_{11} \rho_r \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial T_r} \right)_z \exp(-A_{11} \rho_r^2) \right]
\end{aligned}$$

(4.53'ün devamı)

Aşağıda verilen denklem $\left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{T_r}$ 'in kısmi türevidir:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{T_r} &= 1 - \left[-A_1 - \frac{A_2}{T_r} - \frac{A_3}{T_r^3} - \frac{A_4}{T_r^4} - \frac{A_5}{T_r^5} \right] \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial z} \right)_{T_r} \\
& - 2 \left[A_6 + \frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2} \right] \rho_r \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial z} \right)_{T_r} + 5 A_9 \left[\frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2} \right] \rho_r^4 \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial z} \right)_{T_r} \\
& - \frac{A_{10}}{T_r^3} \left[2 \rho_r^2 \exp(-A_{11} \rho_r^2) A_{11} \rho_r \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial z} \right)_{T_r} \right. \\
& \left. - \left[2 \left(1 + A_{11} \rho_r^2 \right) \exp(-A_{11} \rho_r^2) \rho_r \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial z} \right)_{T_r} \right] \right] \\
& - \left(1 + A_{11} \rho_r^2 \right) \rho_r^2 - 2 A_{11} \rho_r \left(\frac{\partial \rho_r}{\partial z} \right)_{T_r} \exp(-A_{11} \rho_r^2)
\end{aligned} \tag{4.54}$$

4.53 ve 4.54 numaralı denklemler 4.51 numaralı denklemde yerleştirildiği zaman

$\left(\frac{\partial z}{\partial T_r}\right)_f$ matematiksel gösterimi elde edilmiş olmaktadır. Aynı zamanda

sıkıştırılabilirlik faktörünün ikinci dereceden indirgenmiş basınca göre türevi 4.51 numaralı denklemin ikinci dereceden türevinin alınması ile başlanmaktadır,

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial T_r^2}\right)_f = -\frac{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T_r^2}\right)_z \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{T_r} - \left(\frac{\partial f}{\partial T_r}\right)_z \left[\frac{\partial}{\partial T_r}\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)\right]_f}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{T_r}^2} \quad (\text{sabit } P_r) \quad (4.55)$$

İlk kısımdaki birinci dereceden denklemler kullanılarak ikinci dereceden türev denklemini 4.55 ile alınmaktadır.

Aşağıda verilen denklem $\left(\frac{\partial}{\partial T_r}\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)\right)_f$ ikinci dereceden türevinin denklemdir:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial T_r}\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)\right)_f &= -\frac{\rho_r \left(\frac{z}{T_r} + \frac{\partial z}{\partial T_r}\right)}{z^2} \left\{ \left(A_1 + \frac{A_2}{T_r} + \frac{A_3}{T_r^3} + \frac{A_4}{T_r^4} + \frac{A_5}{T_r^5} \right) \right. \\ &\quad - \left(2\rho_r \left[A_6 + \frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2} \right] - 5A_9 \left[\frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2} \right] \rho_r^4 \right) \\ &\quad - \left(2A_{10} \left(-A_{11}^2 \rho_r^5 \exp(-A_{11} \rho_r^2) \right) / T_r^3 \right) \\ &\quad \left. - \left(2A_{10} \left((1 + A_{11} \rho_r^2) \rho_r \exp(-A_{11} \rho_r^2) \right) / T_r^3 \right) \right\} \\ &\quad + (\rho_r / z) \left\{ - \left[\frac{A_2}{T_r^2} + \frac{3A_3}{T_r^4} + \frac{4A_4}{T_r^5} + \frac{5A_5}{T_r^6} \right] - 2\rho_r \left[\frac{A_6}{T_r} + \frac{2A_7}{T_r^2} + \frac{3A_8}{T_r^3} \right] \right\} \end{aligned} \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned}
& + \left(5 A_9 \rho_r^4 \left[\frac{5A_7}{T_r^2} + \frac{6A_8}{T_r^3} \right] \right) \\
& - \left(\frac{6A_{10}}{T_r^4} \left[-A_{11}^2 \rho_r^5 \exp(-A_{11}\rho_r^2) + (1 + A_{11}\rho_r^2) \rho_r \exp(-A_{11}\rho_r^2) \right] \right) \\
& + 2 A_{10} \left(\frac{\rho_r}{T_r} \right) \left(-A_{11}^2 \rho_r^4 (-5 + 2 A_{11}\rho_r^2) \right) \exp(-A_{11}\rho_r^2) \\
& + 2 A_{10} \left(\frac{\rho_r}{T_r} \right) \left((-2) A_{11}\rho_r^2 + 2A_{11}\rho_r^2 (1 + A_{11}\rho_r^2) \right) \exp(-A_{11}\rho_r^2) \left. \right\}
\end{aligned}$$

(4.56'in devamı)

Aşağıda verilen denklem $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T_r^2} \right)_z$ türevinin denklemdir:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T_r^2} \right)_z & = -\rho_r \left[2 \frac{A_1}{T_r} + 6 \frac{A_2}{T_r^3} + 20 \frac{A_3}{T_r^5} + 30 \frac{A_4}{T_r^6} + 42 \frac{A_5}{T_r^7} \right] \\
& - \rho_r^2 \left[6 \frac{A_6}{T_r^2} + 12 \frac{A_7}{T_r^3} + 20 \frac{A_8}{T_r^4} \right] + \rho_r^5 A_9 \left[42 \frac{A_7}{T_r^3} + 56 \frac{A_8}{T_r^4} \right] \\
& - \frac{2A_{10}}{T_r^5} \exp(-A_{11}\rho_r^2) \rho_r^2 \left\{ 6(A_{11}\rho_r^2 + 2.5(1 + A_{11}\rho_r^2)\rho_r^2) \right. \\
& \left. - (-2A_{11}\rho_r^2 (A_{11}\rho_r^2 + 2.5(1 + A_{11}\rho_r^2)\rho_r^2)) \right. \\
& \left. - (7A_{11}\rho_r^2 - A_{11}(4A_{11}\rho_r^4 + 2\rho_r^2)) \right\}
\end{aligned}$$

(4.57)

4.9.1.2 DAK korelasyonu kullanılarak z faktörünün indirgenmiş basınca göre türevinin hesaplanması

z faktörünün indirgenmiş basınca göre birinci dereceden türevini alırken, z faktörü

formülünün her iki tarafında z 'ye bağlı olmasından dolayı zincir kuralını kullanılması gerekmektedir.

Buna göre z faktörünün indirgenmiş basınca göre türevi için aşağıdaki denklem elde edilmektedir:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial P_r}\right)_f = -\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial P_r}\right)_z}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{P_r}} \quad (\text{sabit } T_r) \quad (4.58)$$

Aşağıda $\left(\frac{\partial f}{\partial P_r}\right)_z$ türevi aşağıda verilmektedir:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial P_r}\right)_z &= \left[-A_1 - \frac{A_2}{T_r} - \frac{A_3}{T_r^3} - \frac{A_4}{T_r^4} - \frac{A_5}{T_r^5}\right] \frac{\partial \rho_r}{\partial P_r} - \left[A_6 + \frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2}\right] 2\rho_r \frac{\partial \rho_r}{\partial P_r} \\ &+ A_9 \left[\frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2}\right] 5\rho_r^4 \frac{\partial \rho_r}{\partial P_r} - \frac{A_{10}}{T_r^3} \left(2\rho_r^3 A_{11} \frac{\partial \rho_r}{\partial P_r} \exp(-A_{11}\rho_r^2)\right) \\ &- \frac{A_{10}}{T_r^3} (1 + A_{11}\rho_r^2) \exp(-A_{11}\rho_r^2) \left\{2\rho_r \frac{\partial \rho_r}{\partial P_r} - \rho_r^2 [-A_{11}] 2\rho_r \frac{\partial \rho_r}{\partial P_r}\right\} \end{aligned} \quad (4.59)$$

4.9.2 HY korelasyonu kullanan z faktörünün türevleri

HY korelasyonu denklem 3.14 'te z faktörünün matematiksel ifadesi ve denklem 3.14'te akışkanın yoğunluk ifadesi, Çizelge 3.1 de de katsayılar ile birlikte verilmektedir.

4.9.2.1 HY korelasyonu kullanılarak z faktörünün indirgenmiş sıcaklığa göre türevinin hesaplanması

z faktörünün indirgenmiş sıcaklığa göre birinci dereceden türevi alındığı zaman,

$$\frac{1}{0.06125P_r} \left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right) = \frac{dt}{dT_r} \exp(-1.2(1-t)^2) \frac{1}{Y} + t \frac{d(\exp(-1.2(1-t)^2))}{dT_r} \frac{1}{Y} + t \exp(-1.2(1-t)^2) \frac{d\left(\frac{1}{Y}\right)}{dT_r} \quad (4.60)$$

Denklem 4.60 tekrar düzenlendiği zaman aşağıdaki denklem oluşmaktadır.

$$\left(\frac{\partial z}{\partial T_r} \right) = z \left(-\frac{1}{Y} \right) \frac{\partial Y}{\partial T_r} - z \frac{1}{T_r} - z \left(2.4 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \frac{1}{T_r^2} \right) \quad (4.61)$$

Denklem 4.61’ de görüldüğü gibi indirgenmiş yoğunluk teriminide indirgenmiş sıcaklığa göre türevi gelmektedir. İndirgenmiş yoğunluk değeri “Y” sembolü ile verilmektedir. İndirgenmiş yoğunluğun birinci dereceden kısmi türevi,

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial T_r} \right)_{P_r} = - \frac{\left(\frac{\partial F}{\partial T_r} \right)_{P_r}}{\left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_{P_r}} \quad (4.62)$$

olarak bulunmaktadır. Bu denklemde kullanılan Y’nin fonksiyonu “F(Y)” 3.14b numaralı denklem ile verilmektedir. Denklem 4.62’de verilen “F”in indirgenmiş sıcaklığa ve Y’ye göre türevi aşağıda detaylı gösterilmektedir. Aşağıda verilen denklem Y fonksiyonunun denklemdir:

$$Y = 0.06125 P_r \frac{1}{T_r} \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) / z \quad (4.63)$$

Aşağıda verilen denklem $\left(\frac{\partial F}{\partial T_r} \right)_z$ türevinin denklemdir.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T_r} \right)_z = 0.06125 P_r \frac{1}{T_r^2} \left(1 + 2.4 \frac{1}{T_r} \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \quad (4.64)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{T_r^2} \left(14.76 - 19.52 \frac{1}{T_r} + 13.74 \frac{1}{T_r^2} \right) Y^2 \\
& - \frac{1}{T_r^2} \left(90.7 - 484.4 \frac{1}{T_r} + 127.2 \frac{1}{T_r^2} \right) Y^{(2.18+2.82\frac{1}{T_r})} \\
& + \left(90.7 \frac{1}{T_r} - 242.2 \frac{1}{T_r^2} + 42.4 \frac{1}{T_r^3} \right) Y^{(2.18+2.82\frac{1}{T_r})} \left(-2.82 \frac{1}{T_r^2} \right) \text{Log}(Y)
\end{aligned}$$

(4.64'ün davamı)

Aşağıda verilen denklem $\left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_P$ türevinin denklemidir:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_P & = \frac{(1 + 4Y + 4Y^2 - 4Y^3 + Y^4)}{(1-Y)^4} - \left(29.52 \frac{1}{T_r} \right) Y \\
& - \left(19.52 \frac{1}{T_r^2} + 9.16 \frac{1}{T_r^3} \right) Y + \left(2.18 + 2.82 \frac{1}{T_r} \right) \left(90.7 \frac{1}{T_r} - 242.2 \frac{1}{T_r^2} \right) Y^{(1.18+2.82\frac{1}{T_r})} \\
& + \left(2.18 + 2.82 \frac{1}{T_r} \right) \left(42.2 \frac{1}{T_r^3} \right) Y^{(1.18+2.82\frac{1}{T_r})}
\end{aligned} \tag{4.65}$$

4.63, 4.64, 4.65 numaralı denklemler kullanılarak HY korelasyonundan gelen z faktörünün indirgenmiş sıcaklığa göre türevi elde edilmektedir. Termodinamik özelliklerin fonksiyonlarını kullanabilmek için z faktörünün ikinci dereceden türevinin de bilinmesi gerekmektedir. Aşağıdaki denklemde $\left(\frac{\partial^2 z}{\partial T_r^2} \right)$ 'nin matematiksel gösterimi bir sonraki sayfada verilmektedir.

$$\begin{aligned}
\frac{1}{Y^4} \left(\frac{\partial^2 z}{\partial T_r^2} \right) &= 0.147 P_r Y^3 \left\{ \frac{2}{T_r^3} \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \right. \\
&+ \left(\frac{1}{T_r^4} \right) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) - \left(-\frac{1}{T_r^4} \right) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \\
&- \left(\frac{1}{T_r^5} \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) - \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \left(-\frac{2}{T_r^4} \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \\
&- \left. \left. \left. \left. \left. 2.4 \left(-\frac{1}{T_r^5} \right) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \right) \right) \right) \right\} \\
&+ Y^2 \left\{ \left(-\frac{1}{T_r^2} \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \left(\frac{\partial Y}{\partial T_r} \right) \right. \\
&+ 2.4 \left(-\frac{1}{T_r^3} \right) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \left(\frac{\partial Y}{\partial T_r} \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \\
&- \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial T_r^2} \right) \left(\frac{1}{T_r} \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) Y^2 \\
&- \left. \left. \left. \left. \left. \left(\frac{\partial Y}{\partial T_r} \right) \left(-\frac{1}{T_r^2} \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \right) \right) \right) \right\} \\
&- \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \left\{ (2.4) \left(\frac{\partial Y}{\partial T_r} \right) \left(-\frac{1}{T_r^3} \right) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \right. \\
&+ \left. \left. \left. \left. \left. \left(\frac{1}{T_r^2} \right) 2Y^2 \left(\frac{\partial Y}{\partial T_r} \right) + (2.4) \left(-\frac{1}{T_r^3} \right) \left(1 - \frac{1}{T_r} \right) 2Y \left(\frac{\partial Y}{\partial T_r} \right) + \left(\frac{\partial Y}{\partial T_r} \right) 2Y \left(\frac{\partial Y}{\partial T_r} \right) \right) \right) \right) \right\}
\end{aligned} \tag{4.66}$$

Aynı zamanda sıkıştırılabilirlik faktörünün birinci dereceden indirgenmiş basınca göre türevi aşağıda verilmektedir.

$$\frac{\partial z}{\partial P_r} = \frac{0.06125}{Y^2} \left(\frac{1}{T_r} \right) \exp \left(-1.2 \left(1 - \frac{1}{T_r} \right)^2 \right) \left(Y - P_r \frac{\partial Y}{\partial P_r} \right) \tag{4.67}$$

5. ÇOK BİLEŞENLİ SİSTEMLER İÇİN KARIŞIM KURALLARI

Bir çok endüstriyel uygulamada tek bileşenden oluşan hidrokarbon gazlardan ziyade çok bileşimli karışım gazları ile karşılaşılır. Tek bileşenli gaz ile deneysel ve teorik çalışmalar çok sayıda yapılmış iken gaz karışımları ile yapılan çalışmalar çok azdır. Petrol mühendisliğinde bir çok problemin çözümü için çok bileşenli gazın basınç, sıcaklık ve hacim davranışının tanımlanması gerekmektedir.

Tek bileşenli akışkanların davranışlarını tanımlayan bir çok durum denklemi bulunmaktadır. Çok bileşenli sistemlerde ise gaz karışımlarını tanımlayan bir modele ihtiyaç vardır. Bir gaz karışımının kritik özelliklerinin belirlenmesi için, gazı oluşturan her bir bileşenin kritik özelliklerinden hareket ederek tüm karışımı temsil eden parametrelerin bulunması gerekir. Bu yaklaşımlar karışım kuralları olarak adlandırılmaktadır. Metan, etan gibi saf, tek bileşenli hidrokarbonların kritik sıcaklık ve kritik basıncı sabit değerler olarak bilinmektedirler. Fakat hidrokarbon gaz karışımlarına ait kritik değerlerin belirlenmesi oldukça zahmetli ve masraflıdır.

İndirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş basınç parametreleri cinsinden geliştirilmiş olan DAK ve HY korelasyonlarının da karışımlara uygulanabilmesi için karışım kurallarının tanımlanması gerekmektedir. Karışım kuralları kullanılarak farklı gaz bileşenlerinden oluşan gaz karışımlarının kritik sıcaklık ve kritik basınçlarını temsil eden sanal-kritik sıcaklık ve sanal-kritik basınç değerleri elde edilmektedir. Sanal-kritik basınç ve sıcaklık değerleri fiziksel anlam taşımamakla birlikte karışımların özellikleri ile eşdeğer durum prensibi arasında ilişkinin kurulmasını sağlamaktadırlar.

5.1 Kay Karışım Kuralı

Kay tarafından hidrokarbon gaz karışımlarının sanal kritik sıcaklık ve sanal kritik basıncının bulunması için 1936 yılında geliştirilmiştir (Kay, 1936). Kay karışım kuralı bileşenlerin mol kesirlerinin basit ortalama ilişkilerini kullanan doğrusal bir yapıdadır ve aşağıda denklemler ile verilir.

$$P_{pc} = \sum y_i P_{ci} \quad (5.1)$$

$$T_{pc} = \sum y_i T_{ci} \quad (5.2)$$

$$\omega_{karisim} = \sum y_i \omega_i \quad (5.3)$$

P_{ci} ve T_{ci} : bileşenin kritik basıncı ve sıcaklığı

P_{pc} ve T_{pc} : karışımın sanal kritik basıncı ve sanal kritik sıcaklığı

ω_i ve $\omega_{karisim}$: bileşene ve karışıma ait asentrik faktör

y_i : i. bileşenin mol kesri

Kay'e göre düşük moleküler ağırlığa sahip olan homolog gaz karışımları için doğrusal karışım kuralı kullanıldığında yapılan hata % 2 ile % 3 arasında değişmektedir (Kay, 1936). Fakat karmaşık yapıya sahip olan gaz karışımlarında Kay karışım kuralı doğru sonuçlar vermemektedir.

5.2 Stewart, Burkhardt ve Voo (SBV) Karışım Kuralı

Stewart, Burkhardt ve Voo (SBV) tarafından 1959 yılında yayımlanan bir karışım kuralıdır. SBV tarafından, sanal kritik sıcaklık ve basıncın hesaplanması için 21 farklı karışım kuralı seti kullanılmış ve karşılaştırılmıştır (Stewart ve diğ., 1959). Bütün bu çalışmaların üzerine Stewart, Burkhardt ve Voo sanal kritik değerlerin hesaplanması için en iyi yöntemi aşağıdaki matematiksel ifadelerle açıklamışlardır:

$$J = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^{nbileşen} y_i (T_c / P_c)_i + \frac{2}{3} \left[\sum_{i=1}^{nbileşen} y_i (T_c / P_c)_i^{0.5} \right]^2 \quad (5.4)$$

$$K = \sum_{i=1}^{nbileşen} y_i (T_c / P_c^{0.5})_i \quad (5.5)$$

$$T_{pc} = K^2 / J \quad (5.6)$$

$$P_{pc} = T_{pc} / J \quad (5.7)$$

SBV karışım kuralının ortalama hatası % 1.31 olarak verilmektedir (Corredor ve diğ., 1992). Bu mutlak hata, z faktörünün hesabı için karmaşık yapıya sahip olan, içerisinde C₇₊ sanal bileşenin bulunduğu karışımlarda daha da artmaktadır. Kay karışım kuralı ya da SBV karışım kuralının ikisinin de kullanımında ortak problemler vardır. Bunlardan birincisi gaz karışımında heptandan ağır hidrokarbon içeren kısımların sanal kritik özelliklerinin hesaplanmasında sorunlar vardır. İkinci eksiklikleri ise hidrokarbon olmayan gazlar karışıma dahil olduğunda eşdeğer durum prensibi etkinliğini yitirmektedir. Bu sebeplerden dolayı bu karışım kuralları üzerine çeşitli geliştirmeler ve düzeltmeler yapılmıştır. 1985 yılında Sutton tarafından SBV korelasyonundaki J ve K değerlerini yeniden değerlendirilmiş ve çeşitli düzeltmeler uygulanmıştır (Stewart ve diğ., 1959). Sutton aşağıdaki düzeltilmiş büyüklüklerin kullanılmasını önermektedir. J teriminin düzeltilmesi için aşağıdaki denklem verilir:

$$\varepsilon_j = 0.6081F_j + 1.1325F_j^2 - 14.004F_j y_{C_{7+}} + 64.434F_j y_{C_{7+}}^2 \quad (5.8)$$

Denklem 5.7 de kullanılan F_j ise aşağıda verilmektedir:

$$F_j = \frac{1}{3} [y(T_c / P_c)]_{C_{7+}} + \frac{2}{3} [y(T_c / P_c)^{0.5}]_{C_{7+}}^2 \quad (5.9)$$

J teriminde olduğu gibi K teriminin de üzerine düzeltme yapılmaktadır. Yapılan bu düzeltme aşağıda verilmektedir:

$$\varepsilon_K = \left(\frac{T_c}{P_c^{0.5}} \right)_{C_{7+}} [0.3129 y_{C_{7+}} - 4.8156 y_{C_{7+}}^2 + 27.3751 y_{C_{7+}}^3] \quad (5.10)$$

ε_j ve ε_K düzeltme terimlerinin içerdiği C₇₊ bileşenleri için bu çalışmada n-octana ait parametrelerin değerleri kullanılacaktır. 5.8 ve 5.10 numaralı denklemlerin J ve K üzerindeki düzeltmelerinin matematiksel gösterimi ise şu şekildedir.

$$J' = J - \varepsilon_j \quad (5.11)$$

$$K' = K - \varepsilon_K \quad (5.12)$$

Bu denklemler de kullanılan ε_j ve ε_K J ve K terimlerinin düzeltme parametreleri, $y_{C_{7+}}$ ise C_{7+} bileşenin mol kesridir. J' ve K' terimleride 5.6 ve 5.7 numaralı denklemlerde sanal kritik değerleri hesaplamak için J ve K terimleri yerine kullanılmaktadır. SBV karışım kuralı üzerinde yapılan bu düzeltmeler kullanılarak karışımın C_{7+} bileşenide artık göz önüne alınmaktadır. Stewart, Burkhardt ve Voo tarafından geliştirilen karışım kuralına Sutton'nın düzeltmeleride eklendiği için Stewart, Burkhardt, Voo ve Sutton (SBVS) karışım kuralı denilmektedir. Düzeltmeler, z faktörünün daha doğru sonuçlar ile bulunmasını sağlamaktadırlar, farklı bileşenlerden oluşan karışımların sıkıştırılabilirlik faktörü değerlerinin iki yöntemle karşılaştırılması sonucunda, geliştirilmiş SBV korelasyonu ile z faktörünün bulunmasındaki ortalama mutlak hatanın % 0.95 seviyesinde gerilediği gözlenmektedir (Corredor ve diğ., 1992).

5.3 Corredor, Piper ve McCain (CPC) Karışım Kuralı

Bu kısımda, hidrokarbon olmayan gazları ve C_{7+} bileşenini göz önüne alan Corredor, Piper ve McCain karışım kuralı ele alınacaktır. Corredor, Piper ve McCain tarafından geliştirilen bu karışım kuralı 1992 yılında yayınlanmıştır (Corredor ve diğ., 1992). 896 farklı laboratuvar deneyi kullanılarak çoklu regresyon teknikleri ile gözlemsel bir korelasyon elde edilmiştir ve bu korelasyonda J ve K parametrelerinin bulunması sağlanmaktadır.

$$J = \alpha_0 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i y_i \left(\frac{T_c}{P_c} \right)_i + \alpha_4 \sum_j y_j \left(\frac{T_c}{P_c} \right)_j + \alpha_5 \left[\sum_j y_j \left(\frac{T_c}{P_c} \right)_j \right]^2 + \alpha_6 y_{C_{7+}} M_{C_{7+}} + \alpha_7 (y_{C_{7+}} M_{C_{7+}})^2 \quad (5.12)$$

ve,

$$K = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i y_i \left(\frac{T_c}{\sqrt{P_c}} \right)_i + \beta_4 \sum_j y_j \left(\frac{T_c}{\sqrt{P_c}} \right)_j + \beta_5 \left[\sum_j y_j \left(\frac{T_c}{\sqrt{P_c}} \right)_j \right]^2 + \beta_6 y_{C_{7+}} M_{C_{7+}} + \beta_7 (y_{C_{7+}} M_{C_{7+}})^2 \quad (5.13)$$

5.12 ve 5.13 numaralı denklemlerde verilen $y_i \in \{y_{H_2S}, y_{CO_2}, y_{N_2}\}$ ve $y_j \in \{y_{C_1}, y_{C_2}, \dots, y_{C_6}\}$ bileşenlerinin mol kesirlerini temsil etmektedirler. SBVS karışım kuralında olduğu gibi C_{7+} ait kritik özellikler ve asentrik faktör için n-oktana (nC_8) ait özellikler kullanılacaktır.

Ayrıca denklemlerde kullanılan α_i ve β_i katsayıları Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu katsayılar bileşenlere göre kullanılmaktadır (Corredor ve diğ., 1992).

Çizelge 5.1 : CPC korelasyonunun α ve β katsayıları .

I	α	Standart hata	B	Standart hata
1	9.0991E-01	4.3523E-02	9.7778E-01	3.0426E-02
2	9.5869E-01	4.5310E-02	9.7607E-01	3.3689E-02
3	6.6612E-01	4.7498E-02	7.4161E-01	5.2179E-02
4	4.7920E-01	1.6434E-01	5.2672E-01	1.6035E-01
5	3.41198E-01	1.4566E-01	1.6886E-02	5.5670E-03
6	2.0370E-02	4.2400E-04	4.5333E-01	9.9300E-03
7	-8.4700E-05	2.5000E-05	-3.1884E-03	5.9100E-04

5.4 Lee-Kesler (LKMIX) Karışım Kuralı

Son olarak karışım kurallarından Lee-Kesler karışım kuralı verilecektir. Bu karışım kuralında diğer karışım kurallarından farklı bir yöntemdir. Bileşenlerin asentrik faktörü ve kritik molar hacimleri gibi farklı parametreler kullanılmaktadır (Reid ve diğ., 1987). Bu karışım kuralı Lee-Kessler tabloları ile kullanılmaktadır. Karışımların sanal kritik sıcaklığı aşağıda verilmektedir.

$$T_{ck} = \frac{1}{V_{ck}^{1/4}} \sum_i \sum_j y_i y_j V_{cij}^{1/4} T_{cij} \quad (5.14)$$

Bu denklemdeki T_{cij} ise şu şekildedir:

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{0.5} k'_{ij} \quad (5.15)$$

k'_{ij} karışımları etkileşim katsayısı olarak verilmektedir. 5.14 numaralı denklemde verilen V_{ck} ise karışımların molar kritik hacmidir ve,

$$V_{ck} = \sum_i \sum_j y_i y_j V_{cij} \quad (5.16)$$

$$V_{cij} = \frac{1}{8} (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3 \quad (5.17)$$

şeklinde gösterilmektedir. Sanal kritik basıncın matematiksel ifadesi ise,

$$P_{cm} = (0.2905 - 0.085\omega_m) RT_{ck} / V_{ck} \quad (5.18)$$

$$\omega_m = \sum_i y_i \omega_i \quad (5.19)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Bu tez kapsamında DAK ve HY z faktörü korelasyonları için Kay, SBVS LKMIX ve CPC karışım kuralları kullanılacaktır. Karışım kurallarından bulunan değerler referans veriler ile karşılaştırılarak karışım kurallarının termofiziksel özelliklerin hesaplanması üzerindeki etkileri de çalışılacaktır.

6. ARTIK ve TERMOFİZİKSEL ÖZELLİKLER KULLANILARAK TÜREV PERFORMANSININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Bundan önceki bölümlerde anlatılan artık ve termodinamik özelliklerin kısmi türevleri kullanılarak bulunması ve bulunan değerlerin referans değerler ile karşılaştırılması bu bölümde yapılmaktadır. Hidrokarbon gaz karışımlarında karışıma ait kritik değerlerin hesaplanabilmesi için karışım kuralları kullanılmaktadır. Karışım kuralları kullanılarak bulunan gaz karışımının kritik değerleri ile z faktörünün parametreleri olan indirgenmiş değerler elde edilir. Kay, SBVS, CPC, Lee-Kesler gibi karışım kuralları, farklı bileşimlerdeki gaz karışımları için uygulanmıştır.

DAK ve HY korelasyonlarından hesaplanan z faktörü ve kısmi türevleri kullanılarak artık entalpi, artık entropi, ısı kapasitesi ve gazın ses yayılma hızı farklı T_r ve P_r değerleri için hesaplanmıştır. bu bölümde anlatılmamak ile birlikte fugasite ve gaz sıkıştırılabilirliği de incelenmiştir. Artık özelliklerde yer alan basınç integralinin değeri ise adaptive quadrature tekniği kullanılarak sayısal olarak hesaplanmıştır. İntegralin değeri, kullanılan adım büyüklüğüne göre değişiklikler göstereceğinden, değişken adım sayılı adaptive quadrature yöntemi efektif sonuçlar vermektedir. Karmaşık hidrokarbon gaz karışımları için yeterli deneysel veri olmadığından artık ve termodinamik, Peng Robinson (PR) durum denklemi, Lee-Kesler tabloları (LKT) ve National Institute of Standards and Technology (NIST) kurumu tarafından yayınlanan referans program kullanılarak aynı sıcaklık ve basınç koşullarında hesaplanmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Artık özellikler ve C_{7+} içeren gaz karışımları için NIST programı, sadece C_{7+} içeren gaz karışımları için ise Lee-Kessler tabloları karşılaştırma amaçlı kullanılmamaktadır. Tez kapsamında, ikili etkileşim katsayıları, C_{7+} kritik özellikleri ve asentrik faktörü için C_8 bileşenin değerleri kullanılmıştır. Bu bölümde anlatılan bütün matematiksel işlemler FORTRAN programlama dilinde kodlanarak yapılmıştır. Bu tez kapsamında metan (CH_4), etan (C_2H_6), %70 metan - %30 etandan oluşan Gaz#1 karışımı ve yoğun gaz olan Gaz#2 karışımlarının termodinamik ve artık özellikleri incelenecektir. Bu gazlara ait tezde kullanılan özel-

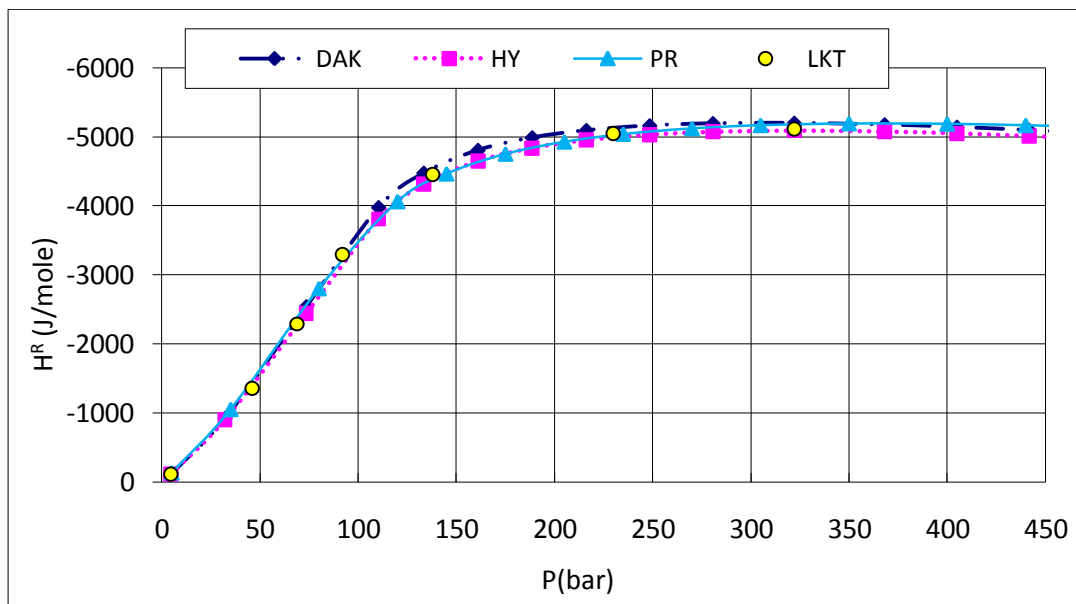
likler kritik sıcaklık, kritik basınç, kritik hacim, moleküler ağırlık, asentrik faktör, ve ideal gaz ısı kapasitesi katsayılarıdır. Artık entalpi, artık entropi, artık ısı kapasitesi ve gaz içerisindeki ses yayılma hızı değerlerinin verileri aşağı bölümde verilen grafiklerde gösterilmiştir. Gazların ayrıca gaz sıkıştırılabilirliği ve fugasite değerleride hesaplanmıştır.

6.1 Tek Bileşenli Gazların Artık ve Termofiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması

Bu bölümde hidrokarbon gazlarından tek bileşenli olan metan (CH_4) ve etan (C_2H_6) gazlarının artık ve termofiziksel özellikleri incelenecektir. Termofiziksel ve artık özelliklerin hesaplamaları 0-450 bar arasında yapılmıştır. İndirgenmiş sıcaklıklar 1.2 ve 4.0 aralığında seçilmiş ve bu aralığı kapsayacak şekilde farklı indirgenmiş sıcaklık değerleri ile çalışılmıştır. Tezin bu bölümünde $T_r = \{1.2, 2.0 \text{ ve } 4.0\}$ değerleri için bulunan sonuçlar gösterilecektir. Tek bileşene ait olan grafiklerde Dranchuk ve Abu-Kassem korelasyonu, Hall-Yarborough korelasyonu, Peng-Robinson durum denklemi, Lee-Kessler tabloları ve NIST programından gelen değerler karşılaştırılacaktır.

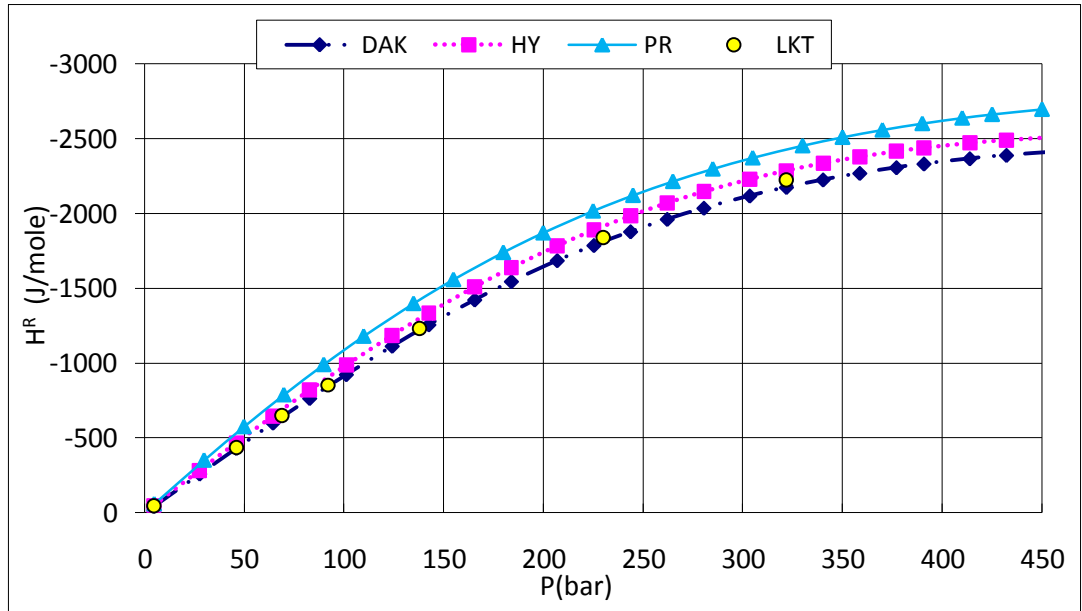
6.1.1 Metan gazının artık entalpi değerlerinin karşılaştırılması

Metan gazının artık entalpi değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir.



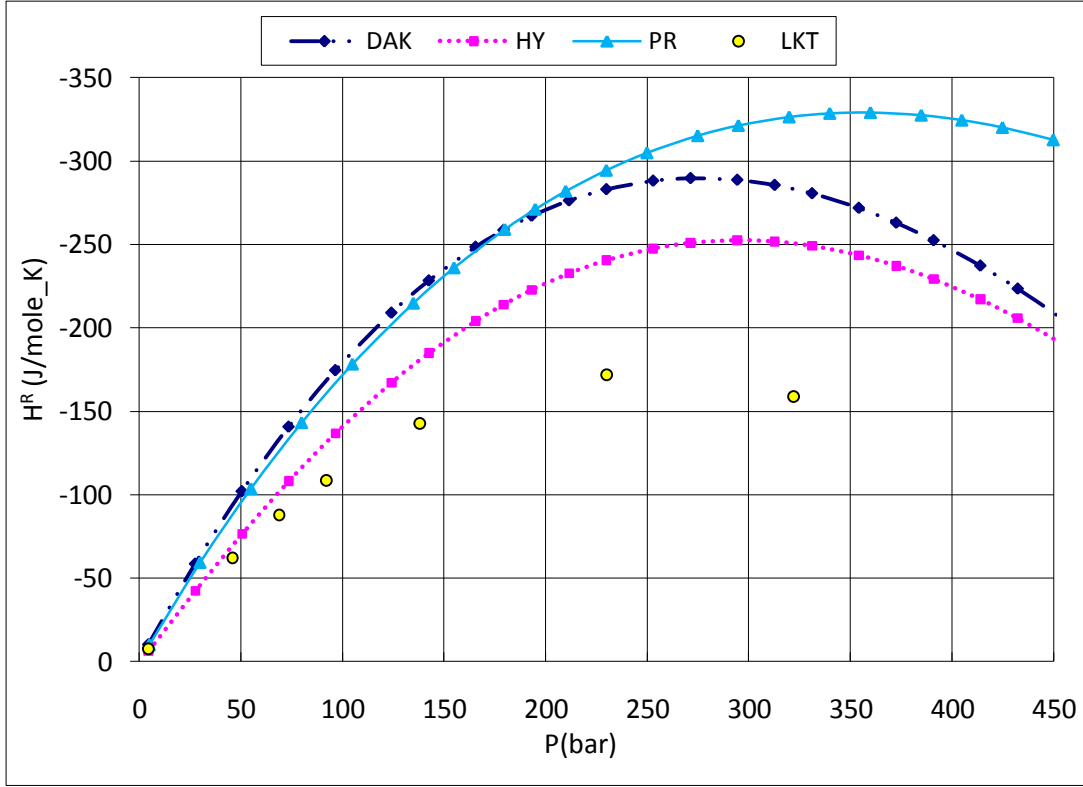
Şekil 6.1 : Metan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği.

Şekil 6.1’de görüldüğü gibi 100 bara kadar olan kısmında DAK, HY, LKT ve PR durum denklemlerinden hesaplanan değerler birbirine çok yakındır ve artık entalpi değeri negatif yönde artmaktadır. 100 bar ile 350 bar arasında DAK korelasyonu diğerlerinden daha yüksek değerler verirken HY, PR ve LKT denklemleri çok yakın sonuçlar vermektedir. DAK, HY, PR ve LKT davranış olarak birbiri ile uyum içerisindedir. Artık entalpi değeri z faktörünün birinci dereceden sıcaklık türevini içerir. Bu grafiğe göre düşük sıcaklıklarda z faktörünün birinci dereceden türevi HY ya da DAK için benzer sonuçlar vermektedir. 450 bar’da, PR durum denklemini baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 79 J/mol, bağıl hata ise % -1.5 ve HY’da mutlak hata 160 J/mol, bağıl hata ise % -3.0 olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6.2 : Metan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği.

Şekil 6.2 ‘de görüldüğü gibi T_r değeri 2.0 olduğunda 25 bar civarında saçılmalar başlamakta ve artan basınçla birlikte PR durum denklemlerinden hesaplanan değerlerden sapma artmaktadır. Bu sıcaklıkta PR en yüksek, DAK en düşük değerleri vermektedir. LKT ile DAK ise çok benzer sonuçlar vermektedir. DAK, HY, PR ve LKT’den gelen değerler 0-450 bar aralığında genel görünüm olarak birbirleri ile uyum içerisindedir. HY, PR denklemlerine daha yakın sonuçlar vermektedir. 450’bar da, PR durum denklemini baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 281 J/mol, bağıl hata ise % -10 ve HY’da mutlak hata 183 J/mol, bağıl hata ise % -6.0 olarak hesaplanmaktadır.

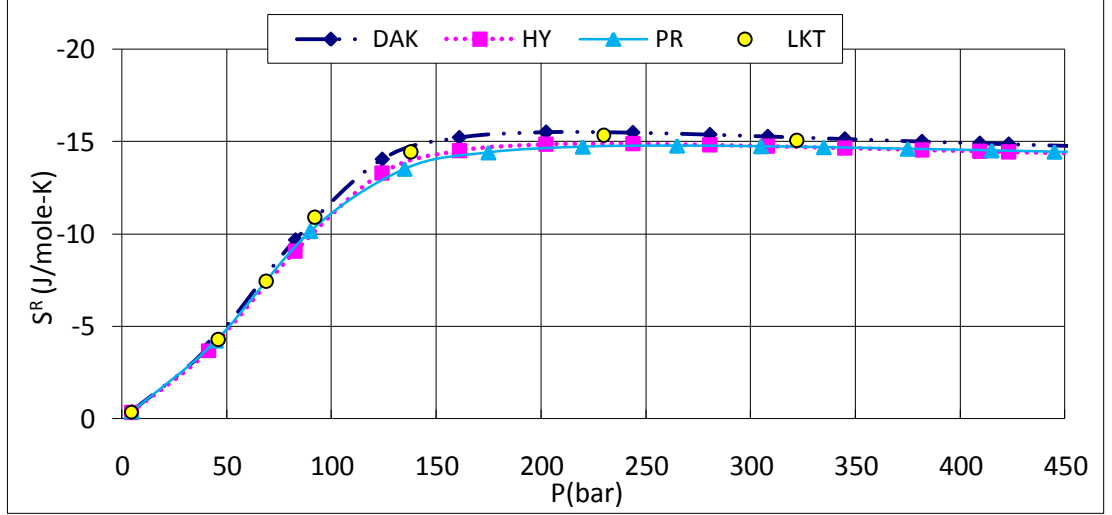


Şekil 6.3 : Metan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği.

Şekil 6.3 incelendiğinde indirgenmiş sıcaklık 4.0 olduğu zaman sıcaklık açısından ideal gaz şartlarına yaklaşılmakta ve korelasyonların sınırları zorlanmaya başlamaktadır. Korelasyonlar arası saçılmalar oldukça fazladır. DAK, HY, LKT ve PR'dan gelen değerler 200 bara kadar kullanılabilir, 200 bardan yüksek basınçlardaki değerlerde saçılma artmaktadır. Korelasyonlar arası uyum 200 bardan sonra kaybolmaktadır. DAK PR 'a en uygun davranan korelasyondur. LKT değerleri ise en düşük değerlerdir. Bu grafiğe göre yüksek sıcaklıklarda ve basınçlarda z faktörünün birinci dereceden türevi HY ya da DAK için doğru sonuçlar vermemektedir. 450 bar'da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 112 J/mol, bağıl hata ise % -35.0 ve HY'da mutlak hata 126 J/mol, bağıl hata ise % -40.0 olarak hesaplanmaktadır.

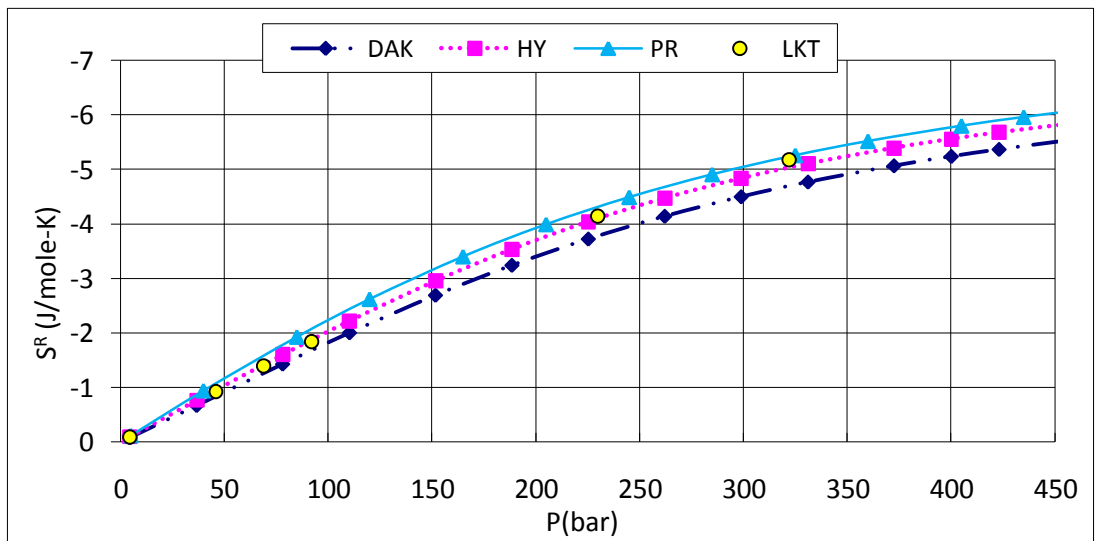
6.1.2 Metan gazının artık entropi değerlerinin karşılaştırılması

Metan gazının artık entropi değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:



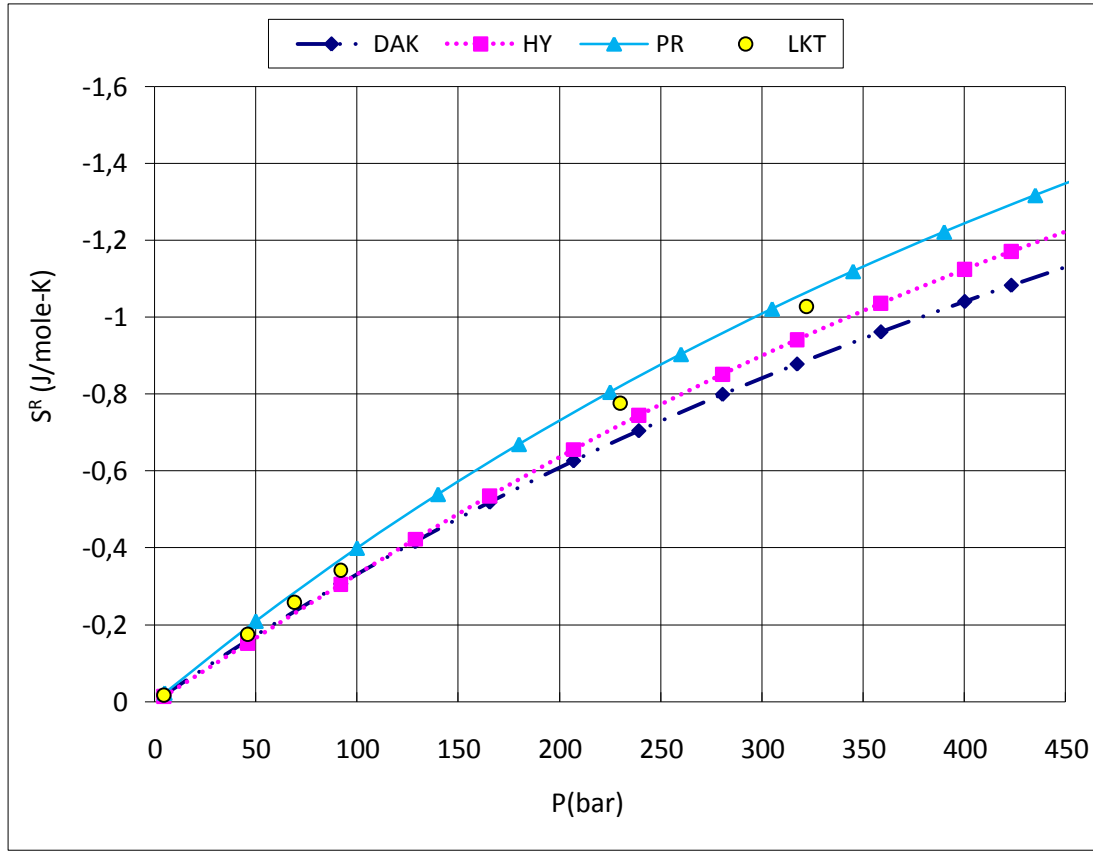
Şekil 6.4 : Metan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.

100 bar civarına kadar olan kısmında DAK, HY, LKT ve PR durum denkleminde gelen değerler birbirine çok yakındır. 100 bardan sonra çok az da olsa saçılma vardır. DAK korelasyonu en yüksek değeri vermekte iken PR en düşük değeri vermektedir. DAK, HY, PR ve LKT davranış olarak birbiri ile uyum içerisindedir. Artık entropi değeri z faktörünün birinci dereceden sıcaklık türevini ve kendisini içerir. Bu grafiğe göre düşük sıcaklıklarda z faktörünün birinci dereceden türevi HY ve DAK için birbirine yakın olmakla beraber HY daha iyi sonuçlar vermektedir. 450 bar'da, PR durum denklemini baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata -0.3 J/mol-K, bağıl hata ise % -2.0 ve HY'da mutlak hata 0.064 J/mol-K, bağıl hata ise % -4.4 olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6.5 : Metan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.

Şekil 6.5’de artan sıcaklıkla birlikte çok düşük basınçlardan itibaren korelasyonlar arası saçılmalar başlamakta ve artan basınçla birlikte PR ve korelasyonlar arasındaki fark artmaktadır. Bu sıcaklıkta PR en yüksek, DAK en düşük değerleri vermektedir. LKT ve HY benzer sonuçlar vermektedir. Bu grafiğe göre z faktörünün birinci dereceden türevi HY ve DAK için birbirine yakın olmakla beraber HY daha iyi sonuçlar vermektedir. 450 bar’da, PR durum denklemini baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 0.52 J/mol-K, bağıl hata ise % -9.0 ve HY’da mutlak hata 0.2 J/mol-K, bağıl hata ise % -4.0 olarak hesaplanmaktadır.



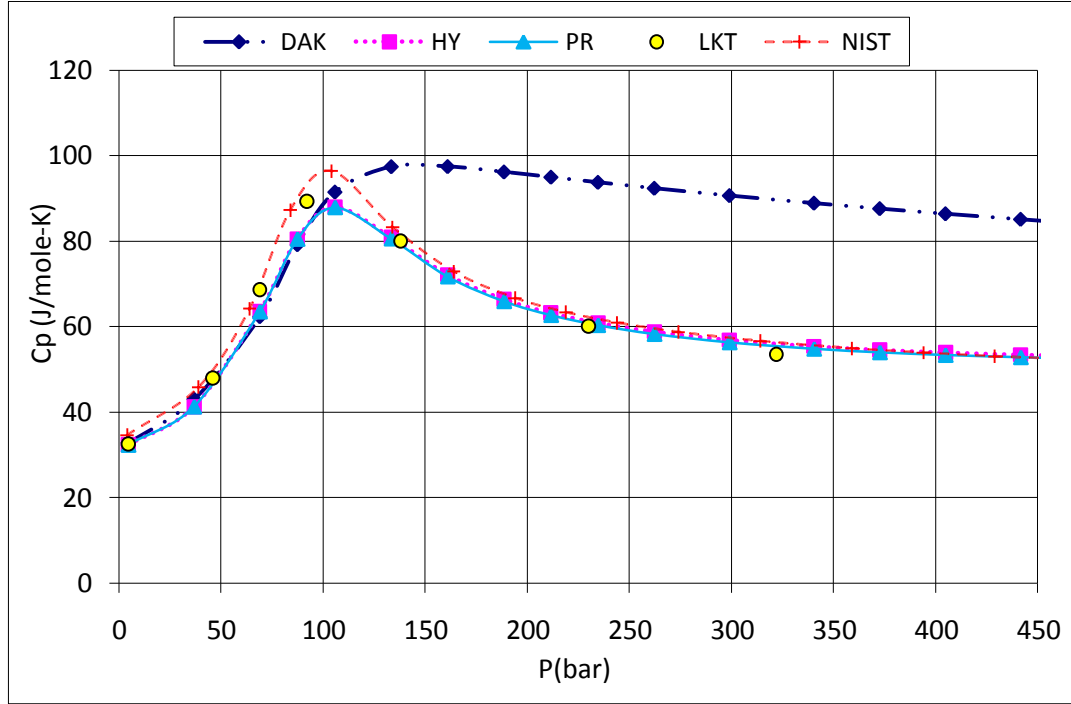
Şekil 6.6 : Metan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.

Şekil 6.6’da görüldüğü gibi artık entropi değerleri küçülmüştür. Artan basınçla birlikte artık değerler arasındaki fark açılmaktadır. PR tutarlılığı sürdürerek en yüksek, DAK ise en düşük değerleri vermektedir. Yine tutarlı bir şekilde LKT ve HY benzer sonuçlar vermektedir. DAK, HY, PR ve LKT’den gelen değerler şeklen birbirleri ile uyum içerisindedir. Bu grafiğe göre z faktörünün birinci dereceden türevi HY ve DAK için birbirine yakın olmakla beraber HY daha iyi sonuçlar vermektedir. 450 bar’da, PR durum denklemini baz alındığında DAK kullanılarak elde

edilen değerlerde mutlak hata 0.2 J/mol-K, bağıl hata ise % -16.0 ve HY'da mutlak hata 0.12 J/mol-K, bağıl hata ise % -9.0 olarak hesaplanmaktadır.

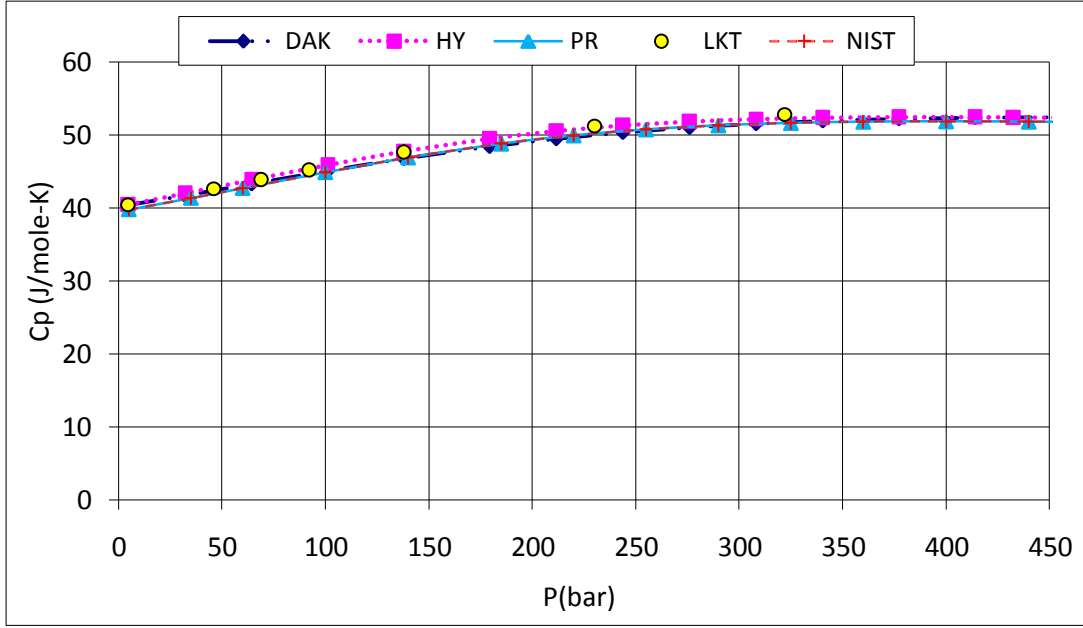
6.1.3 Metan gazının ısı kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması

Metan gazının ısı kapasitesi değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:



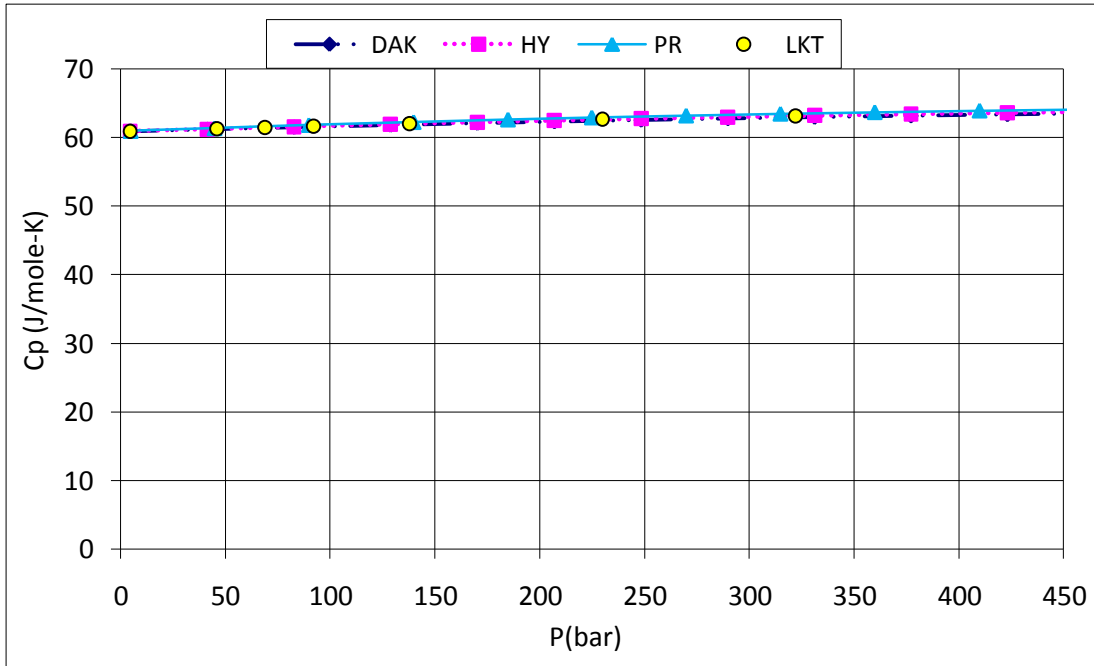
Şekil 6.7 : Metan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-ısı kapasitesi grafiği.

Şekil 6.7'nin 100 bara kadar olan kısmında DAK, HY, LKT, NIST ve PR değerleri birbirine çok yakındır. 100 ile 450 bar arasında ısı kapasitesi azalmaktadır. HY, PR, LKT ve NIST çok yakın sonuçlar vermekte ve birbiri ile uyum içerisindedir. Isı kapasitesi değeri z faktörünün ikinci dereceden sıcaklık türevini içerir. Bu grafiğe göre düşük sıcaklıklarda z faktörünün ikinci dereceden sıcaklık türevi HY için iyi sonuçlar vermektedir. Bunun yanında DAK için z faktörünün ikinci dereceden sıcaklık türevi 100 bardan sonra doğru sonuçlar vermemektedir. 450 bar'da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 32 J/mol-K, bağıl hata ise % 60 ve HY'da mutlak hata -0.54 J/mol-K, bağıl hata ise % 1.1 olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6.8 : Metan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç- ısı kapasitesi grafiği.

Şekil 6.8’de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla beraber korelasyonlar arası uyum artmaktadır. DAK, HY, LKT, NIST ve PR değerleri birbirine çok yakındır. Sıcaklık arttıkça z faktörünün ikinci dereceden sıcaklık türevini içeren DAK, HY, LKT, NIST ve PR iyi sonuçlar vermektedir. 450 bar’da, PR durum denklemini baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 0.18 J/mol-K, bağıl hata ise % 0.35 ve HY’da mutlak hata 0.13 J/mol-K, bağıl hata ise % 0.26 olarak hesaplanmaktadır.

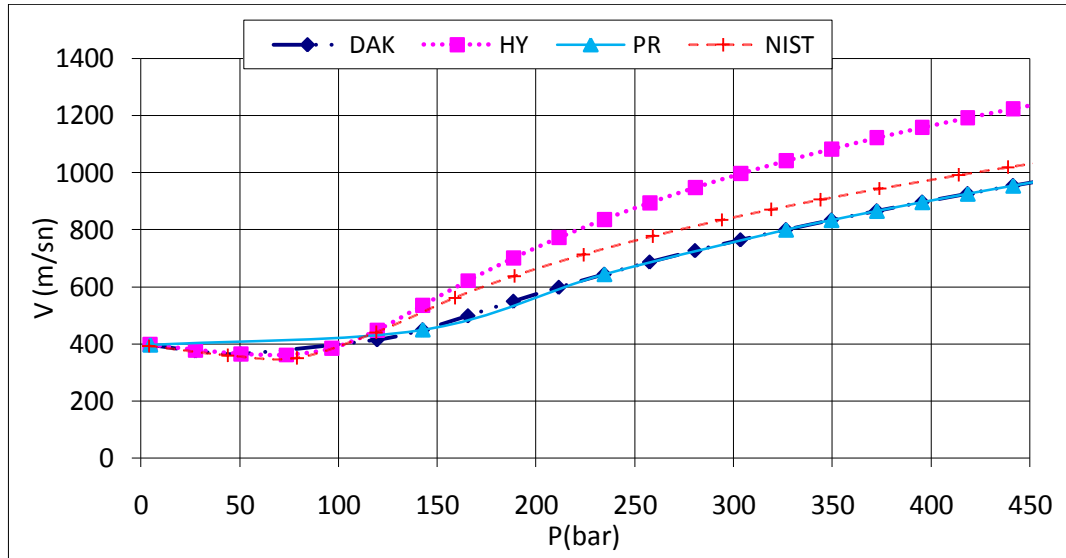


Şekil 6.9 : Metan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç- ısı kapasitesi grafiği.

Şekil 6.9'da indirgenmiş sıcaklığın 4'e yükselmesi ile birlikte korelasyonlar arası uyum daha da artmaktadır. DAK, HY, LKT, NIST ve PR değerleri birbirine daha çok yaklaşmaktadır. DAK için z faktörünün ikinci dereceden türevi artan sıcaklıkla birlikte daha doğru sonuçlar vermektedir. DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata -0.604 J/mol-K , bağıl hata ise $\% -0.9$ ve HY'da mutlak hata -0.322 J/mol-K , bağıl hata ise $\% -0.5$ olarak hesaplanmaktadır.

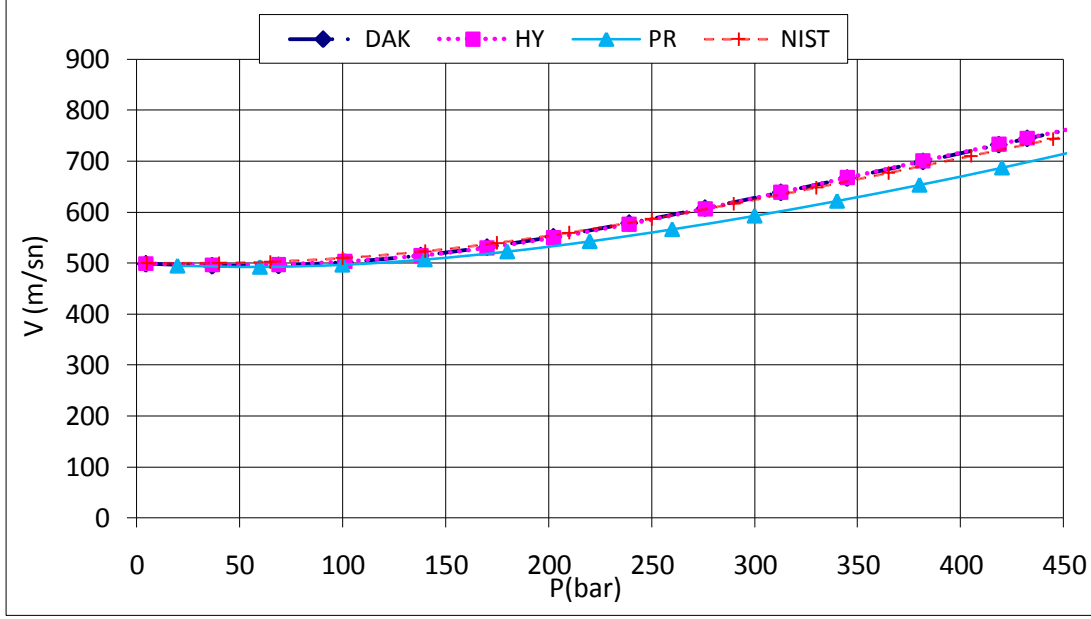
6.1.4 Metan gazının ses yayılma hızı değerlerinin karşılaştırılması

Metan gazının ses yayılma hızı değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:



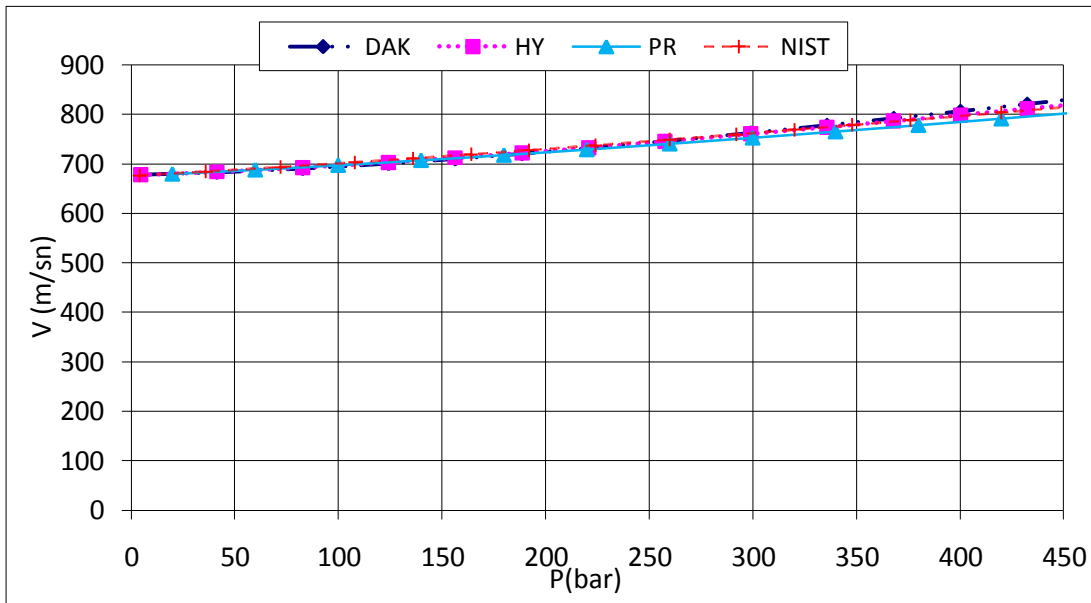
Şekil 6.10 : Metan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.

Şekil 6.10'da görüldüğü gibi 100 bara kadar olan kısmında DAK, HY, NIST ve PR değerleri birbirine çok yakındır ve uyum içindedir. 100 ile 450 bar arasında korelasyonlardan gelen değerler artmaktadır. Gazın ses yayılma hızı z faktörünün basınca göre birinci dereceden türevini içermektedir. Grafikten görüldüğü gibi DAK korelasyonunun basınca göre birinci türevi PR durum denklemlerinden gelen türev değerleri ile çok benzerdir. HY korelasyonu, NIST, DAK ve PR dan daha büyük değerler tahmin etmektedir. 450 bar'da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 0 m/sn , bağıl hata ise $\% 0$ ve HY'da mutlak hata 274 m/sn , bağıl hata ise $\% 27.0$ olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6.11 : Metan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.

Şekil 6.11’de sıcaklığın artmasıyla beraber HY daha iyi sonuçlar tahmin etmektedir. 150 bara kadar bütün korelasyonlar benzer değerler vermekte, 150 bardan daha yüksek basınçlarda PR diğer korelasyonlardan daha düşük değerler tahmin etmektedir. z faktörünün basınca göre birinci dereceden türevi HY için sıcaklık artmasıyla daha iyi sonuçlar vermekte, DAK için bir miktar bozulmaktadır. 450 bar’da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 46 m/sn, bağıl hata ise % 6.0 ve HY’da mutlak hata 45 m/sn, bağıl hata ise % 6.0 olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6.12 : Metan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.

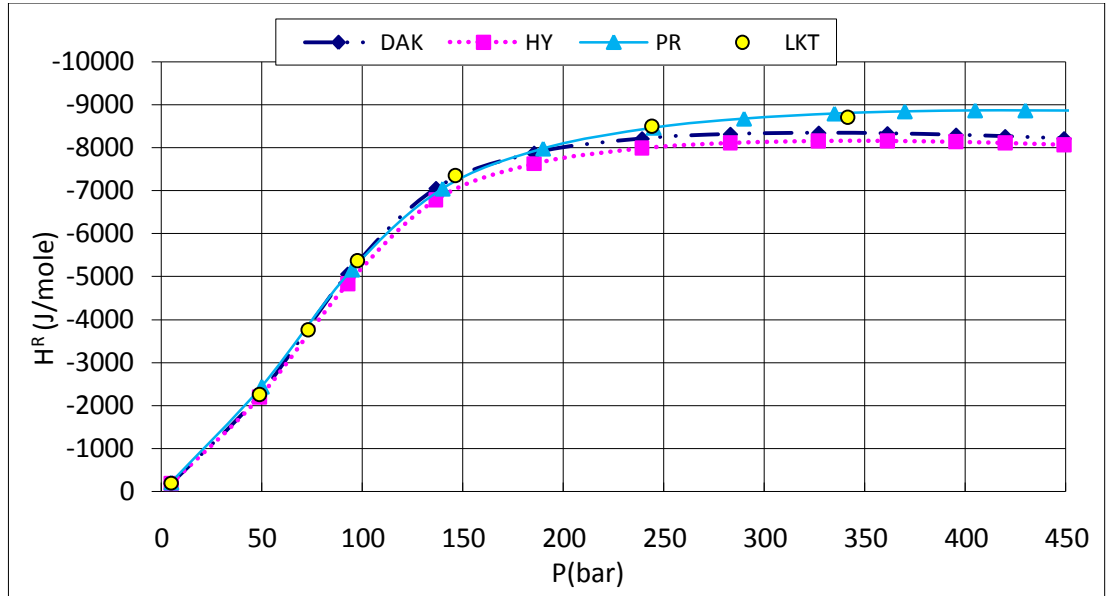
Şekil 6.12’de metan gazına ait ses yayılma hızı artan sıcaklıkla beraber yükselmektedir. HY, DAK, NIST ve PR den gelen tahmini değerler sıcaklığı artması ile tutarlı davranmakta ve birbirlerine çok yaklaşılmaktadırlar. 450 bar’da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 27 m/sn, bağıl hata ise % 3.0 ve HY’da mutlak hata 16 m/sn, bağıl hata ise % 2.0 olarak hesaplanmaktadır.

6.2 Etan Gazının Artık ve Termofiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması

Etan (C_2H_6) gazına ait grafikler sırasıyla artık entalpi, artık entropi, artık ısı kapasitesi, ses yayılma hızını veren grafiklerdir.

6.2.1 Etan gazının artık entalpi değerlerinin karşılaştırılması

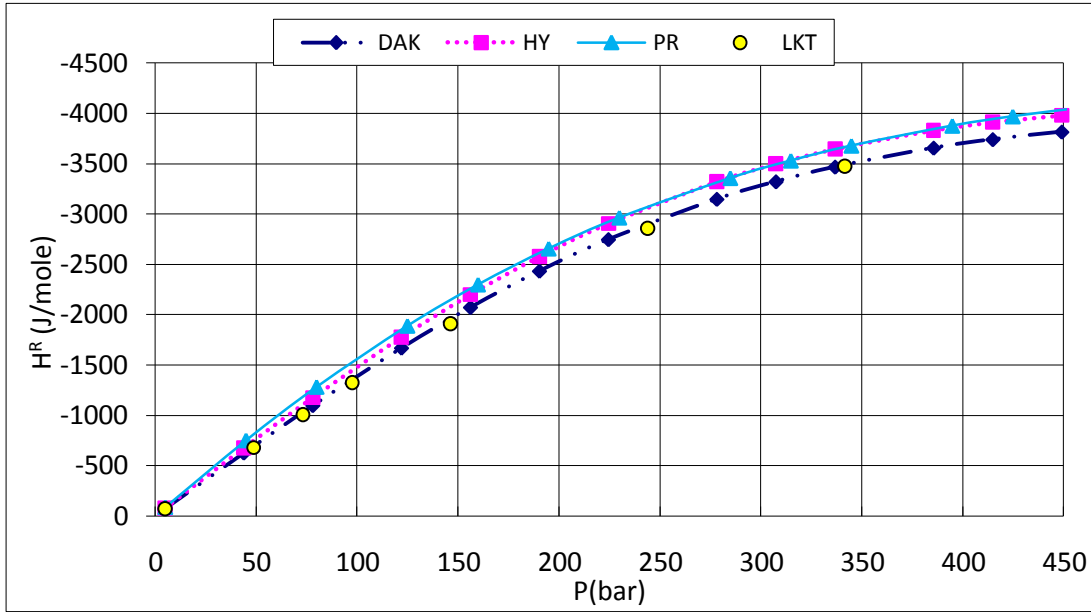
Etan gazının artık entalpi değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:



Şekil 6.13 : Etan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği.

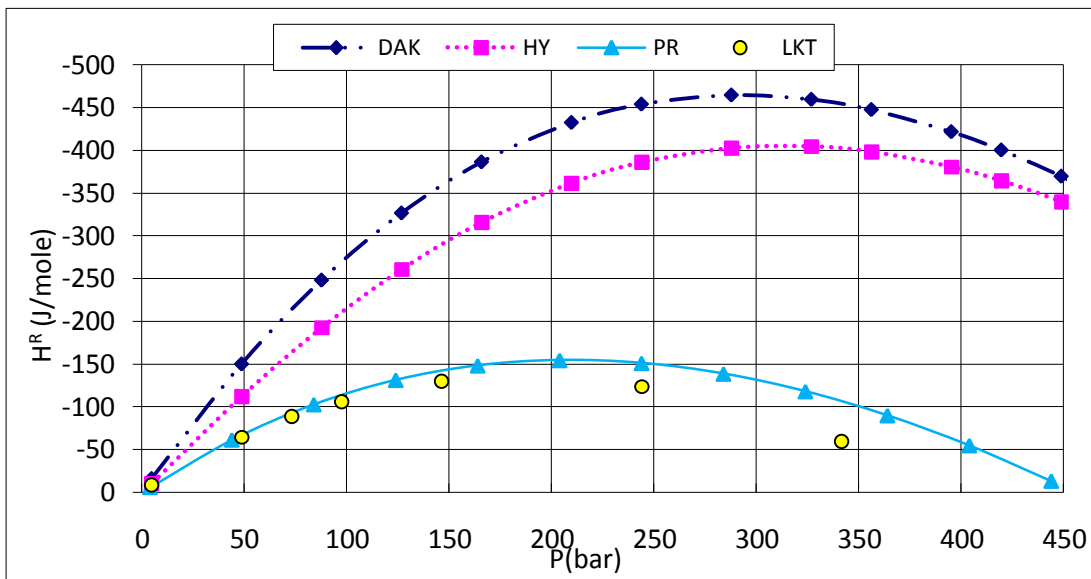
Şekil 6.13’de etan için $T_r = 1.2$ ’de 150 bara kadar bütün korelasyonlar uyum içerisindedir. Yüksek basınçlarda ise saçılım başlamaktadır. 150 ile 450 bar arasında PR en yüksek değeri verir iken DAK ve HY PR’den uzaklaşmaktadır. 450 bar’da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 675 m/sn, bağıl hata ise % -7.0 ve HY’da mutlak hata 811 m/sn, bağıl hata ise

% -9.0 olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6.14 : Etan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği.

Şekil 6.14'de görüldüğü gibi gazın artan moleküler ağırlığı ile birlikte saçılmalar azalmaktadır. HY dan gelen tahmini değerler PR'e daha yakın sonuçlar vermektedir. DAK ve LKT en düşük değerleri tahmin etmektedir. DAK, HY, PR ve LKT'dan gelen değerler birbirleri ile uyum içerisindedir. 450 bar'da, PR durum denklemini baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 281 J/mol, bağıl hata ise % -10.0 ve HY'da mutlak hata 56 J/mol, bağıl hata ise % -1.0 olarak hesaplanmaktadır.

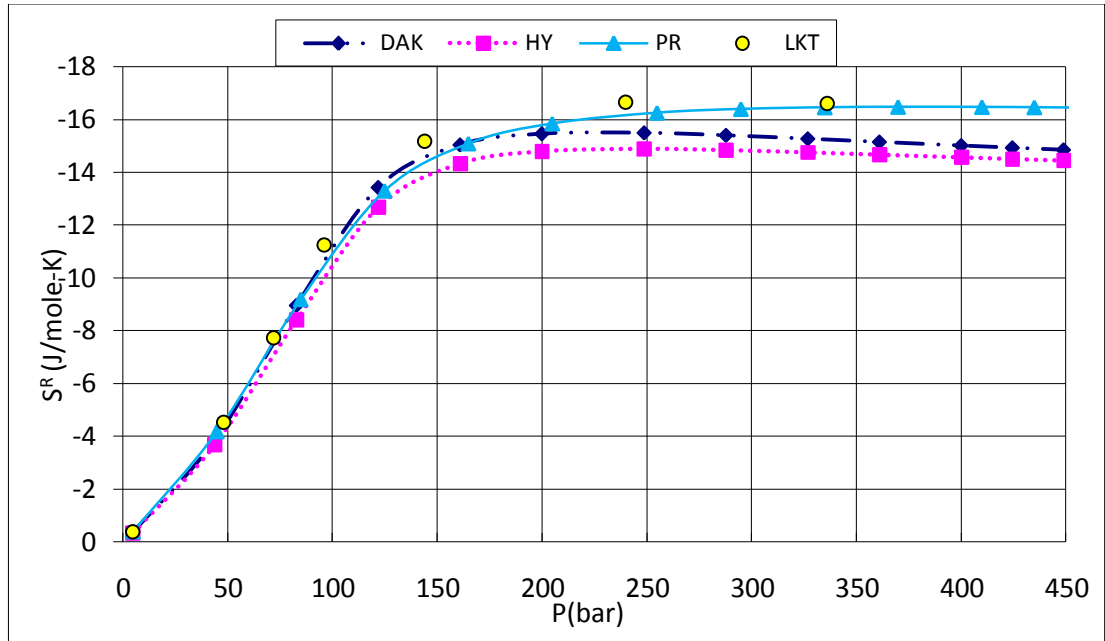


Şekil 6.15 : Etan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-artık entalpi grafiği.

Şekil 6.15’de açıkça görüldüğü gibi indirgenmiş sıcaklık 4 olduğu zaman ideal gaz şartlarına yaklaşılmakta, bununla birlikte korelasyonların sınırları zorlanmaya başlamaktadır. Düşük basınçlarda dahi DAK, HY, LKT ve PR’dan gelen tahmini değerler uyum içerisinde değildir. Yüksek sıcaklıklarda z faktörünün birinci dereceden sıcaklık türevi moleküler ağırlık arttıkça HY ya da DAK için daha kötü sonuçlar vermektedir. 450 bar’da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata -308 J/mol ve HY’da mutlak hata -285 J/mol olarak hesaplanmaktadır. Her iki korelasyonda da bağıl hata çok yüksektir.

6.2.2 Etan gazının artık entropi değerlerinin karşılaştırılması

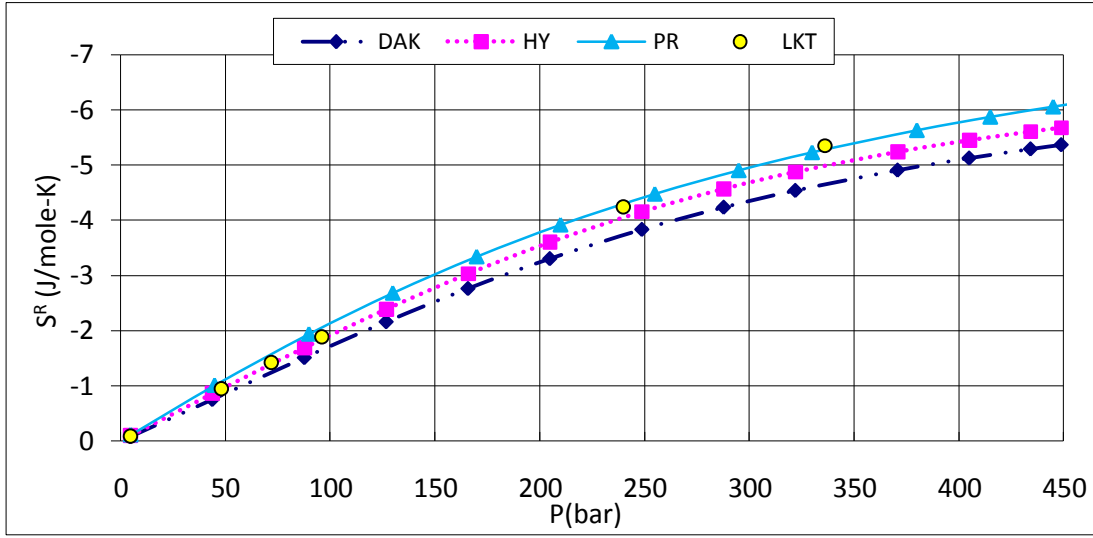
Etan gazının artık entropi değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:



Şekil 6.16 : Etan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.

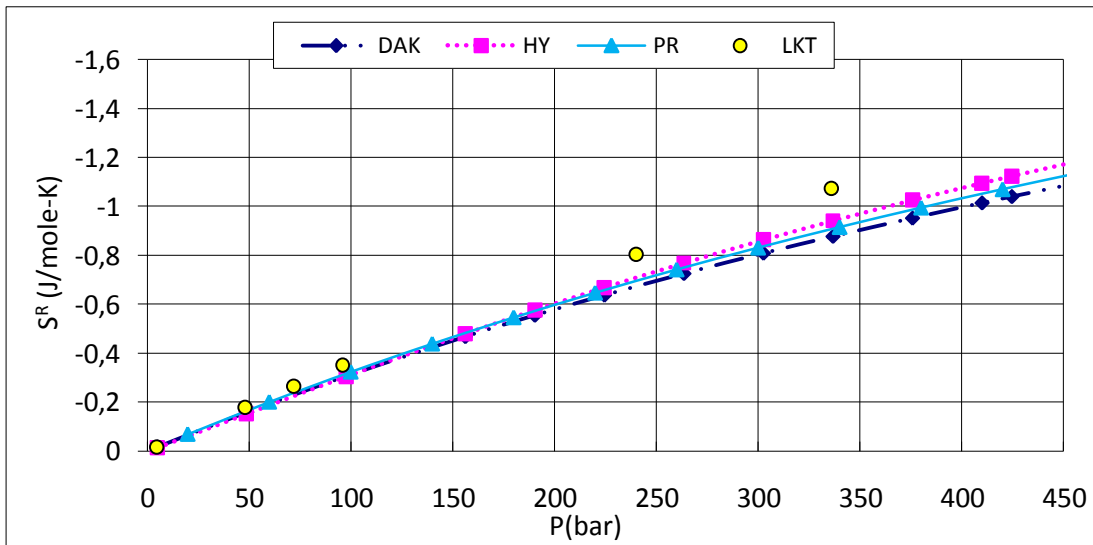
Şekil 6.16'nın 100 bar civarına kadar olan kısmında DAK, HY, LKT ve PR durum denkleminde gelen değerler birbirine çok yakındır. 100 bardan yüksek basınçlarda saçılmalar başlamaktadır. Moleküler ağırlığın artmasında dolayı bu saçılmalar daha geniş olmaktadır. DAK ve HY, PR ve LKT dan yüksek basınçlarda metana göre daha fazla uzaklaşmaktadırlar. DAK, HY'a göre daha iyi sonuçlar vermektedir. 450 bar'da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde

mutlak hata 1.6 J/mol-K, bağıl hata ise % -9.0 ve HY'da mutlak hata 2.0 J/mol-K, bağıl hata ise % -12.0 olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6.17 : Etan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.

İndirgenmiş sıcaklığın 2.0 değerinde (Şekil 6.17) PR en yüksek, DAK en düşük değerleri vermektedir. DAK, HY, PR ve LKT'dan gelen değerler birbirleri ile uyum içerisinde. Bu grafiğe göre z faktörünün birinci dereceden türevi HY ve DAK için birbirine yakın olmakla beraber HY daha iyi sonuçlar vermektedir. Moleküler ağırlığın artması bu sıcaklık değeri için çok etkilememektedir. 450 bar'da, PR durumu baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 0.59 J/mol-K, bağıl hata ise % -9.0 ve HY'da mutlak hata 0.3 J/mol-K, bağıl hata ise % -4.0 olarak hesaplanmaktadır.

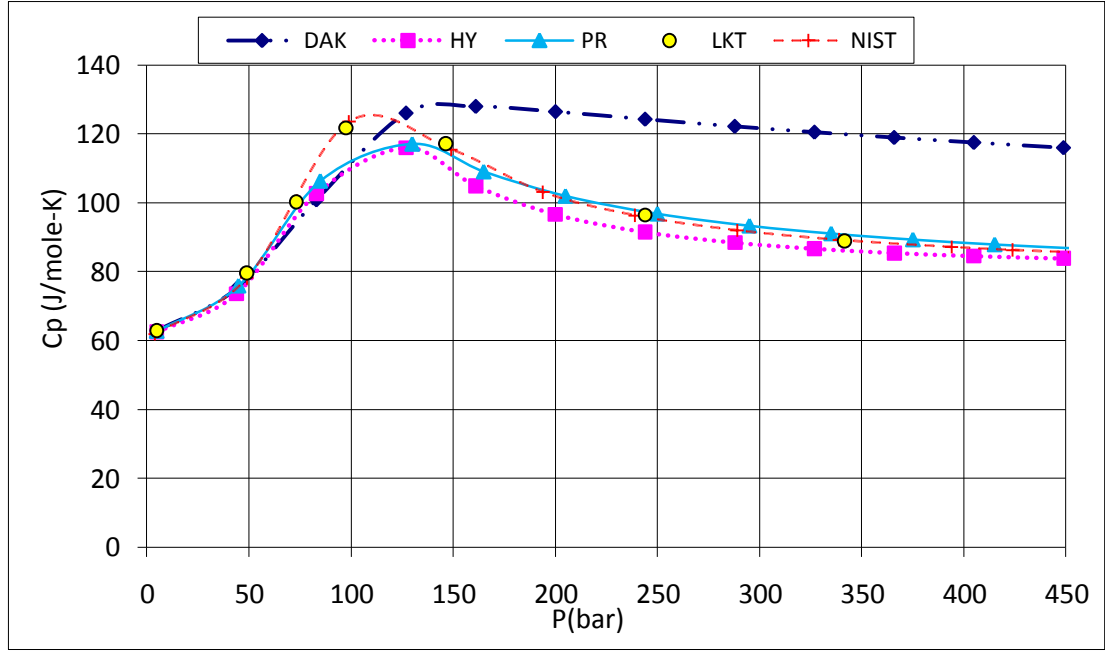


Şekil 6.18 : Etan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-artık entropi grafiği.

Şekil 6.18'de görüldüğü gibi moleküler ağırlığın artması ile yüksek sıcaklıklarda korelasyonlar yakınlaşmaktadır. PR, DAK ve HY birbirlerine çok yakın değerler vermektedir. Basınç arttıkça saçılma gözükmemektedir ama çok fazla değildir. Bu grafiğe göre z faktörünün birinci dereceden türevi HY ya da DAK için iyi sonuçlar vermektedir. 450 bar'da, PR durum denklemini baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata -0.007 J/mol-K , bağıl hata ise $\% -0.6$ ve HY'da mutlak hata 1.2 J/mol-K , bağıl hata ise $\% -108$ olarak hesaplanmaktadır.

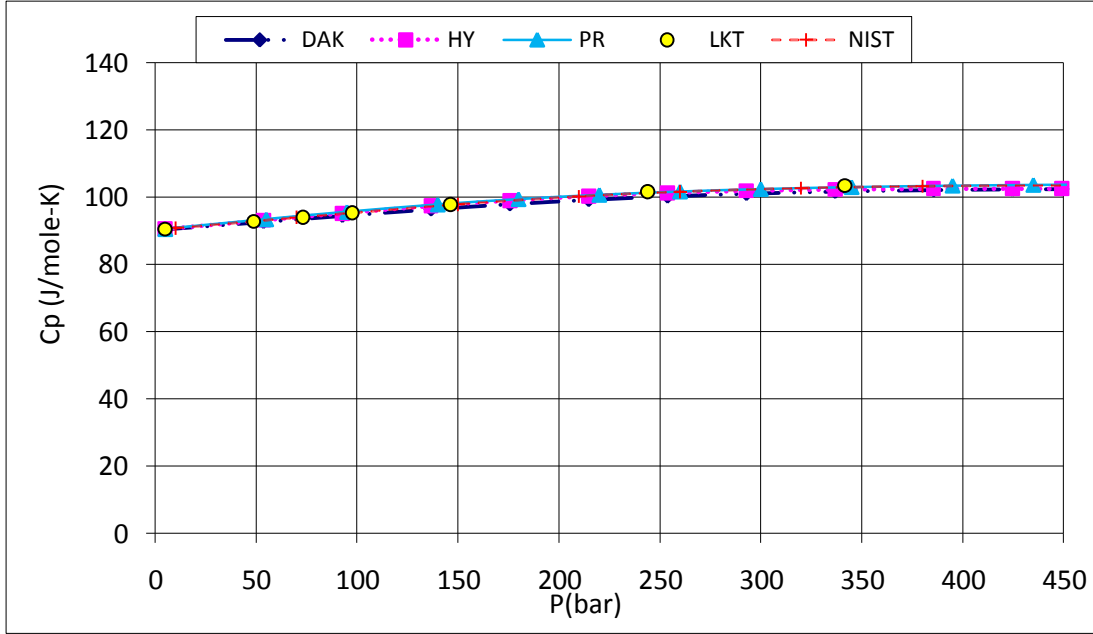
6.2.3 Etan Gazının Isı Kapasitesi Değerlerinin Karşılaştırılması

Etan gazının ısı kapasitesi değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:



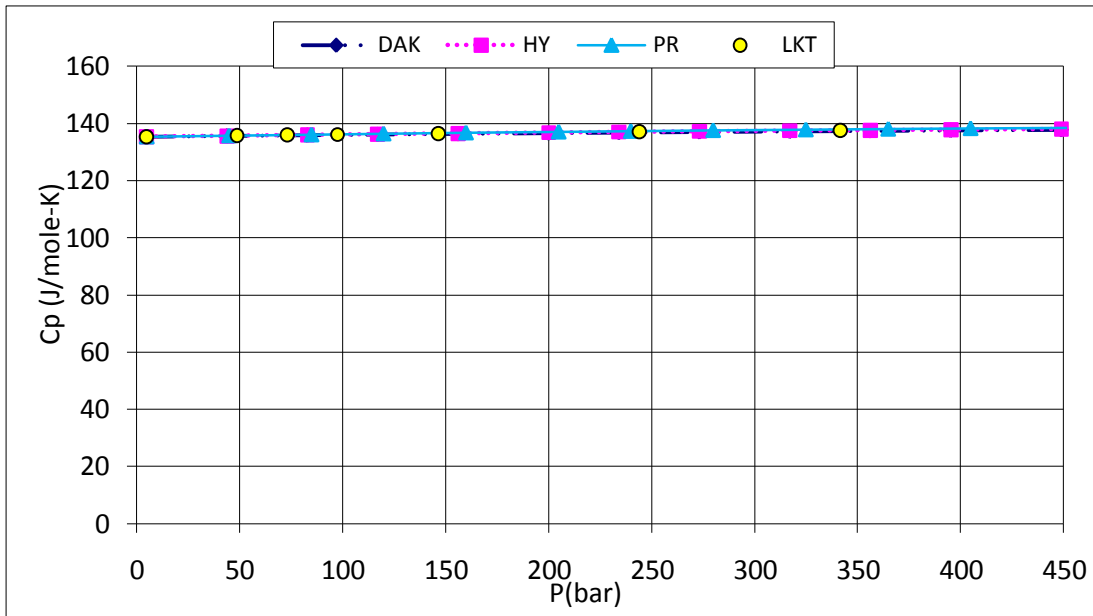
Şekil 6.19 : Etan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç- ısı kapasitesi grafiği.

Moleküler ağırlığın artmasından dolayı 50 bar'dan yüksek basınçlarda HY, PR, NIST ve LKT arasında az da olsa saçılma gözükmemektedir. Fakat tutarlı bir şekilde düşük sıcaklıklarda HY z faktörü korelasyonunun ikinci dereceden sıcaklık türevi daha iyi sonuçlar vermektedir. Bunun yanında DAK için z faktörünün ikinci dereceden sıcaklık türevi 100 bardan sonra doğru sonuçlar vermemektedir. 450 bar'da, PR durum denklemini baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 29 J/mol-K , bağıl hata ise $\% 33.0$ ve HY'da mutlak hata -2.9 J/mol-K , bağıl hata ise $\% -3.3$ olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6.20 : Etan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç- ısı kapasitesi grafiği.

Moleküler ağırlığın artması artık ısı kapasitesi değerlerini metan gazının değerlerine göre arttırmıştır. Şekil 6.20'de görüldüğü gibi PR, HY, DAK, LKT ve NIST davranışları değişmemiştir. 450 bar'da, PR durum denklemini baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata -1.27 J/mol-K , bağıl hata ise $\% 0.12$ ve HY'da mutlak hata -1.28 J/mol-K , bağıl hata ise $\% -0.12$ olarak hesaplanmaktadır.



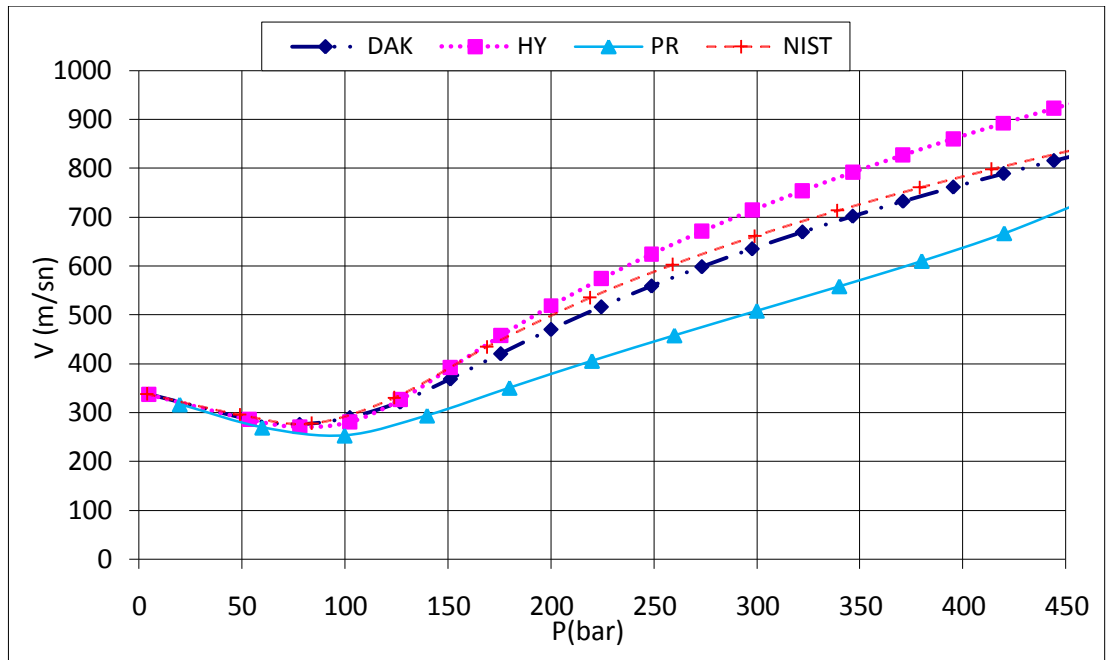
Şekil 6.21 : Etan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç- ısı kapasitesi grafiği.

Moleküler ağırlığın artması PR, HY, DAK ve LKT davranışlarını değiştirmemiştir

(Şekil 6.21). Nist programında ısı kapasitesinin indirgenmiş sıcaklığı 4 olarak alındığında programda verilen sıcaklık aralığının dışına çıkmaktadır. 450 bar'da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata -0.66 J/mol-K , bağıl hata ise $\% -0.47$ ve HY'da mutlak hata -0.38 J/mol-K , bağıl hata ise $\% -0.27$ olarak hesaplanmaktadır.

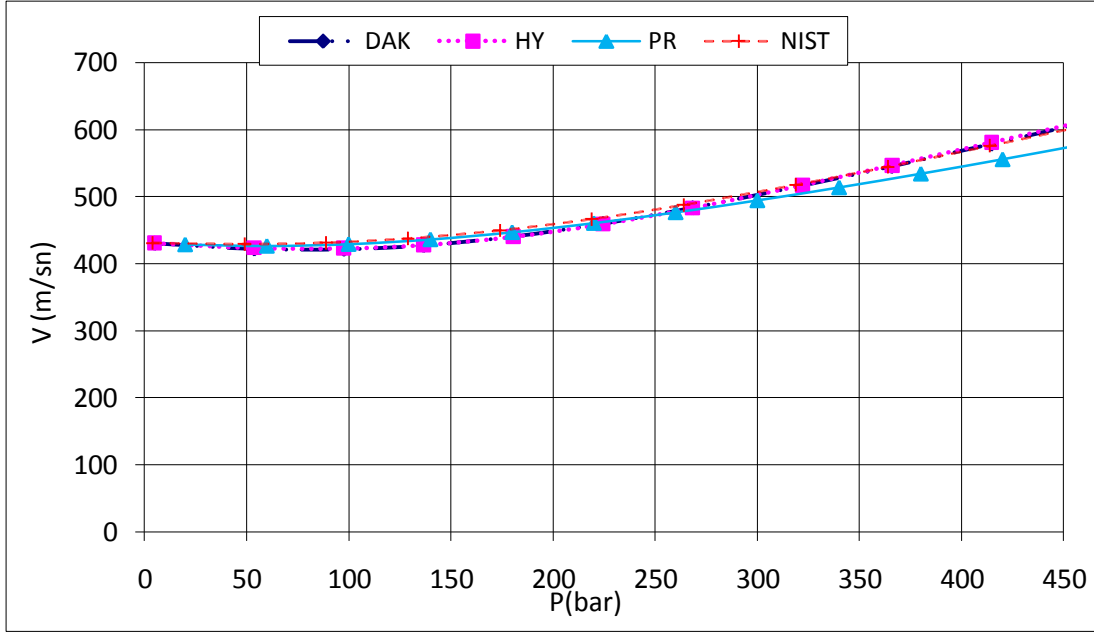
6.2.4 Etan Gazının Ses Yayılma Hızı Değerlerinin Karşılaştırılması

Etan gazının ses yayılma hızı değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:



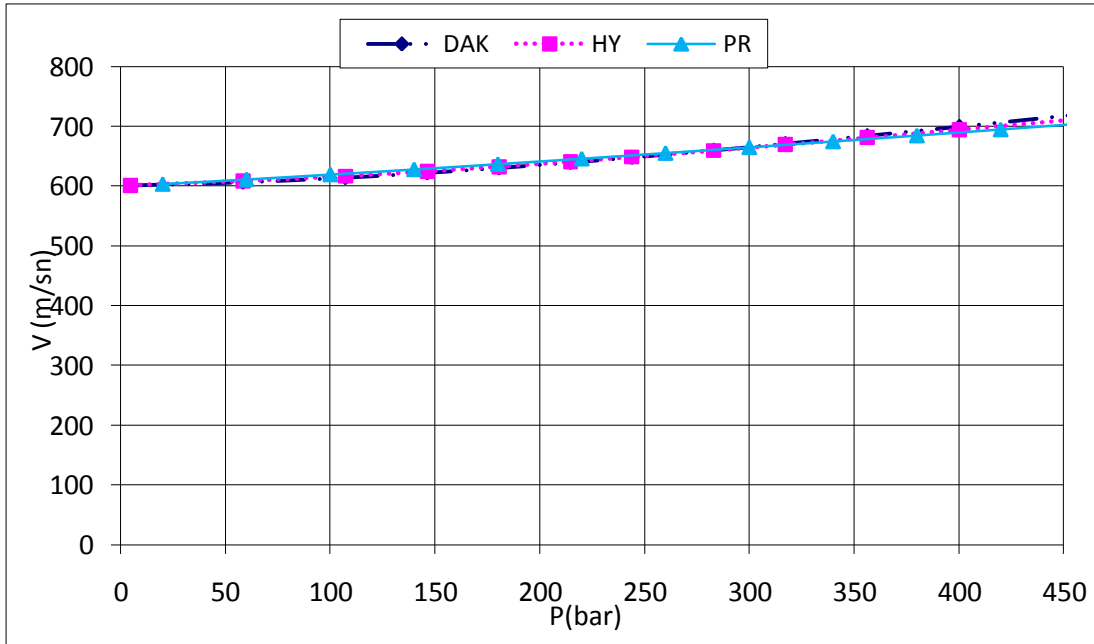
Şekil 6.22 : Etan gazı için $T_r=1.2$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.

Metan ve etan karşılaştırıldığında DAK ve NIST programından gelen değerler PR'dan daha da uzaklaşmaktadır (Şekil 6.22). Moleküler ağırlığın fazla olması saçılımı arttırmaktadır. PR durum denklemi en düşük değeri vermektedir. Korelasyonlar ve NIST sonuçları birbirine yakın fakat PR durum denklemi tahminlerinden uzak sonuçlar vermektedir. 450 bar'da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 198 m/sn , bağıl hata ise $\% 26.0$ ve HY'da mutlak hata 320 m/sn , bağıl hata ise $\% 44.0$ olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6.23 : Etan gazı için $T_r=2.0$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.

Etan gazı için PR durum denklemi sonuçları metan gazında olduğu gibi en düşük değerlere sahiptir (Şekil 6.23). Fakat saçılım azalmıştır. Sıcaklığın artması ile PR, DAK, NIST ve HY değerleri birbirlerine yaklaşmaktadır. 450 bar'da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 51 m/sn, bağıl hata ise % 0.8 ve HY'da mutlak hata 53 m/sn, bağıl hata ise % 0.9 olarak hesaplanmaktadır.



Şekil 6.24 : Etan gazı için $T_r=4.0$ değerinde basınç-ses yayılma hızı grafiği.

Şekil 6.24'de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda korelasyonlar ve PR durum denklemi uyum içerisindedir. DAK, HY ve PR kullanılarak bulunan etan gazının ses yayılma hızı ile metan gazına ait ses yayılma hızı birbirinin aynı davranışları göstermektedir. NIST programı etan gazı için bu sıcaklıkta çalışmamaktadır. 450 bar'da, PR durum denklemi baz alındığında DAK kullanılarak elde edilen değerlerde mutlak hata 26 m/sn, bağıl hata ise % 0.03 ve HY'da mutlak hata 17 m/sn, bağıl hata ise % 0.02 olarak hesaplanmaktadır.

6.3 İki bileşenli Gaz Karışımlarının Artık ve Termofiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması

Yapılan çalışmada doğal gazın içerisinde yaygın olarak kullanılan bileşenlerden metandan (CH_4), bütana (C_4H_{10}) kadar olan ikili gaz karışımları ele alınmıştır. Fakat bu bölümde sadece 0.7 metan - 0.3 etan karışımı gösterilmiştir. Daha önceden bahsedildiği gibi gaz karışımlarının kritik özelliklerini bulmak için farklı karışım kuralları uygulanmaktadır. Bu tezde Kay karışım kurallarından gelen kritik sıcaklık değeri, 1.2, 2 ve 4 değerindeki indirgenmiş sıcaklıkları sağlayan baz sıcaklığın bulunmasını sağlamaktadır. Bu sıcaklık değerinde DAK ve HY korelasyonu farklı karışım kuralları için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Diğer taraftan PR, LKT ve NIST karşılaştırma amacı ile kullanılacaktır.

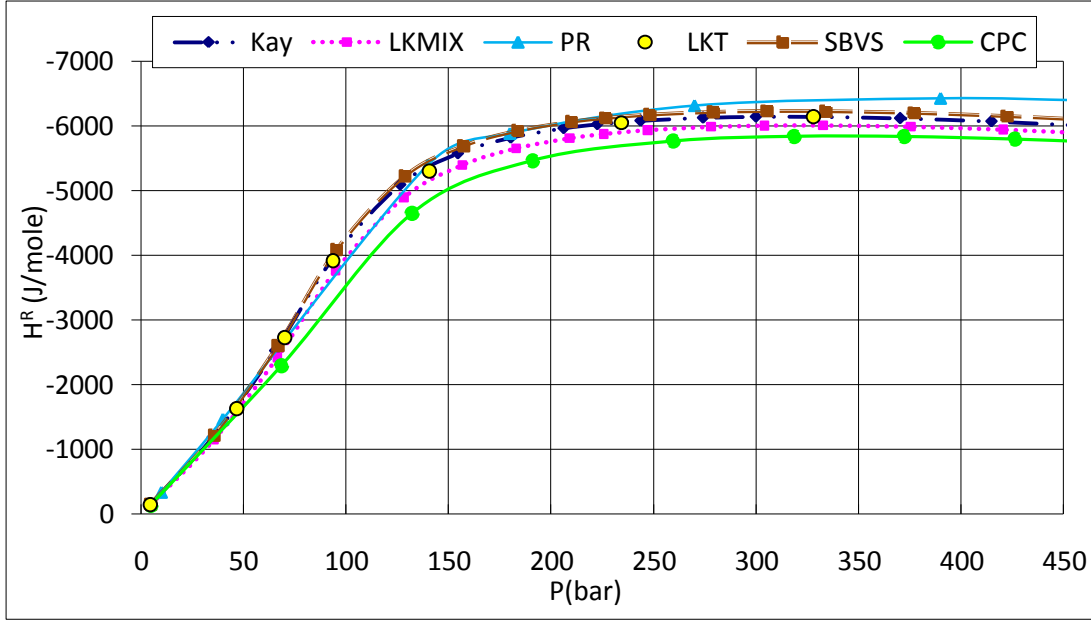
İkili karışımlardan metan ve etan karışımları ele alınacaktır. Gaz karışımının oranı %70 metan - %30 etan şeklindedir. Grafiklerin çizilmesinde yukarıda bahsedildiği gibi T_r için Kay karışım kuralı referans olarak alınmıştır. Lineer karışım kuralı referans alınarak hesaplanan bu T_r değerleri üç farklı durumda göz önüne alınmıştır. Grafiklerde karşılaştırma yapılan T_r değerleri 1.2; 2.0 ve 4.0 içindir. % 70 metan - %30 etan karışımını gösteren gaz karışımının ismi Gaz#1 olarak alınacaktır. Gaz#1 karışımının çizelgesi aşağıda verilmektedir:

Çizelge 6.1 : İki bileşenli Gaz#1 karışımı.

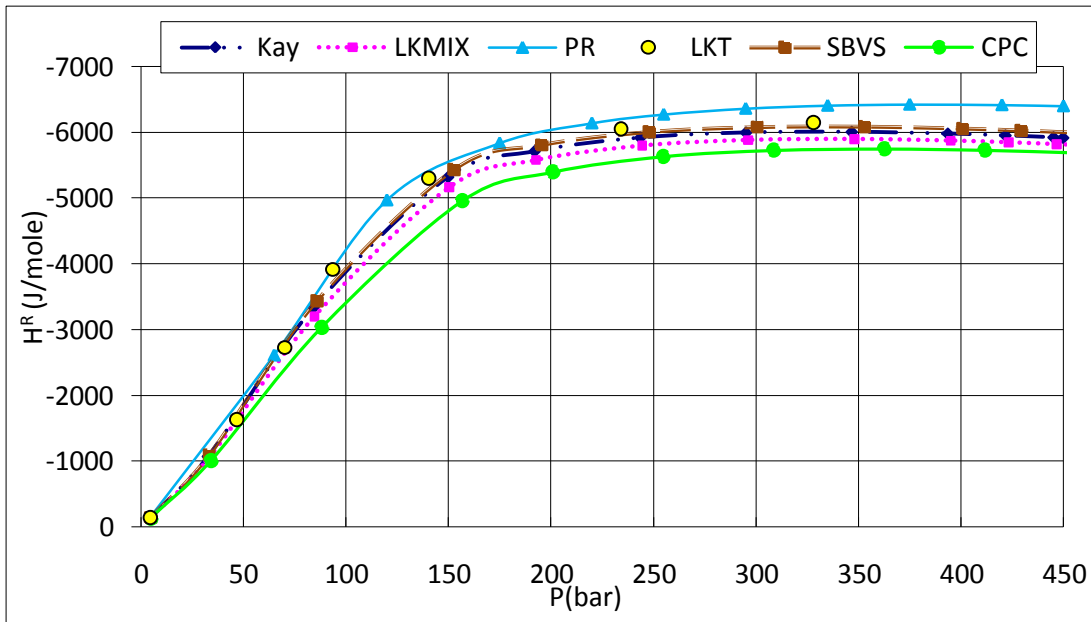
Bileşen	Mol Kesri
Metan	0.7
Etan	0.3

6.3.1 Gaz#1 karışımının artık entalpi değerlerinin karşılaştırılması

Gaz#1 karışımı için termodinamik özelliklerinden artık entalpi ele alınacaktır. Gaz#1 karışımının artık entalpi değerleri 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:



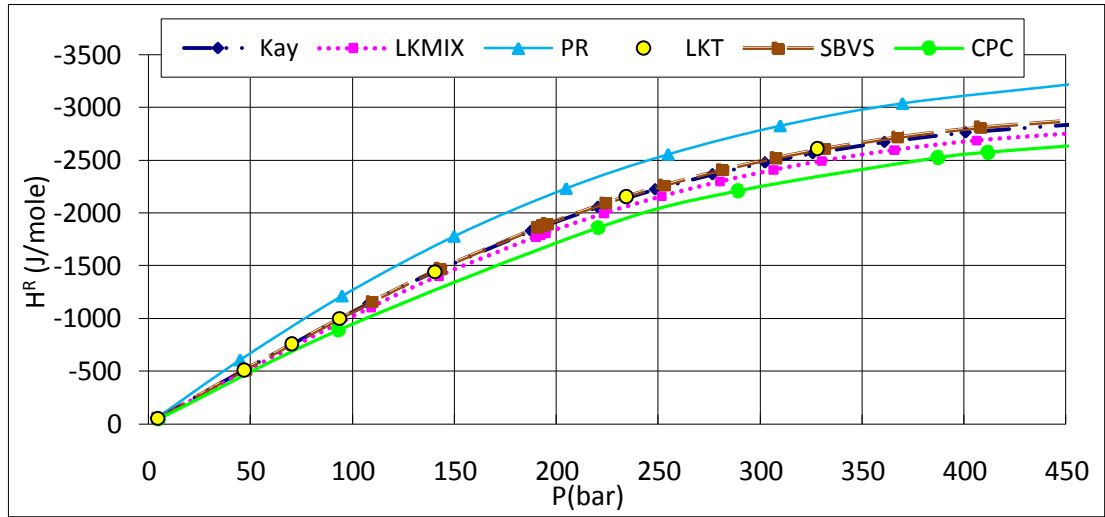
Şekil 6.25 : Gaz#1 karışımı için $T_r=1.2$ değerinde DAK ile basınç-artık entalpi grafiği.



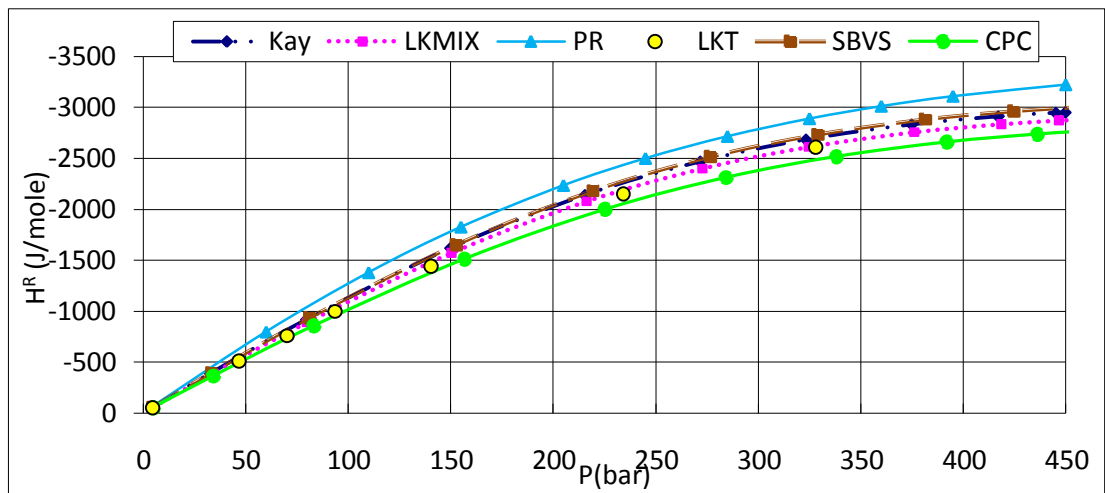
Şekil 6.26 : Gaz#1 karışımı için $T_r=1.2$ değerinde HY ile basınç-artık entalpi grafiği.

Şekilde basıncın çok düşük olduğu kısımlarda, 75 bar civarına kadar Kay, LKMIX,

SBVS, CPC, PR ve LKT dan gelen tahmini değerler birbirlerine benzerdir. 75 bar ve uzerinde saçılmalar başlamaktadır. Farklı karışım kurallarında artık entalpi değerlerinin değişimi birbirine çok yakındır ve uyum içerisinde. 100 bar ile 200 bar arasında SBVS korelasyonu diğerlerinden daha yüksek değerler vermektedir. PR 240 bardan sonra en yüksek değerleri verir iken CPC düşük basınçlardan itibaren en düşük değerleri vermektedir. Bu sıcaklıkta, SBVS en iyi sonuçlar veren karışım kuralıdır. SBVS baz alınarak yapılan hata hesaplamalarında, artık entalpi değişimi değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 293 J/mol olmaktadır. Bağıl hata % 4.5 olarak hesaplanmıştır. Gaz#1 için HY kullanılarak bu sıcaklıkta basınç-artık entalpi grafiği elde edilmiştir. HY DAK'a göre PR baz alındığında az da olsa daha kötü sonuçlar vermektedir.

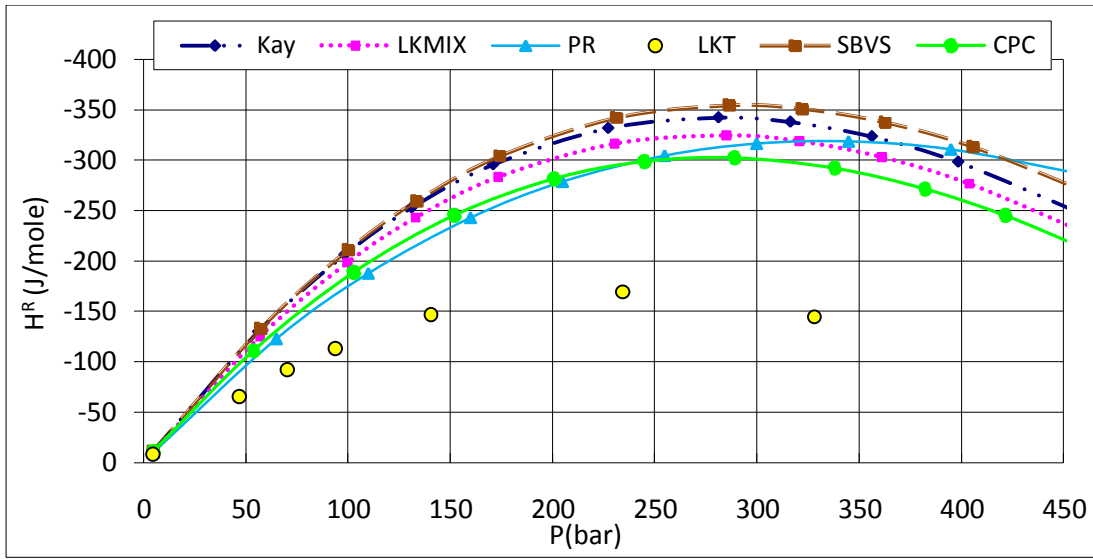


Şekil 6.27 : Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde DAK ile basınç-artık entalpi grafiği.

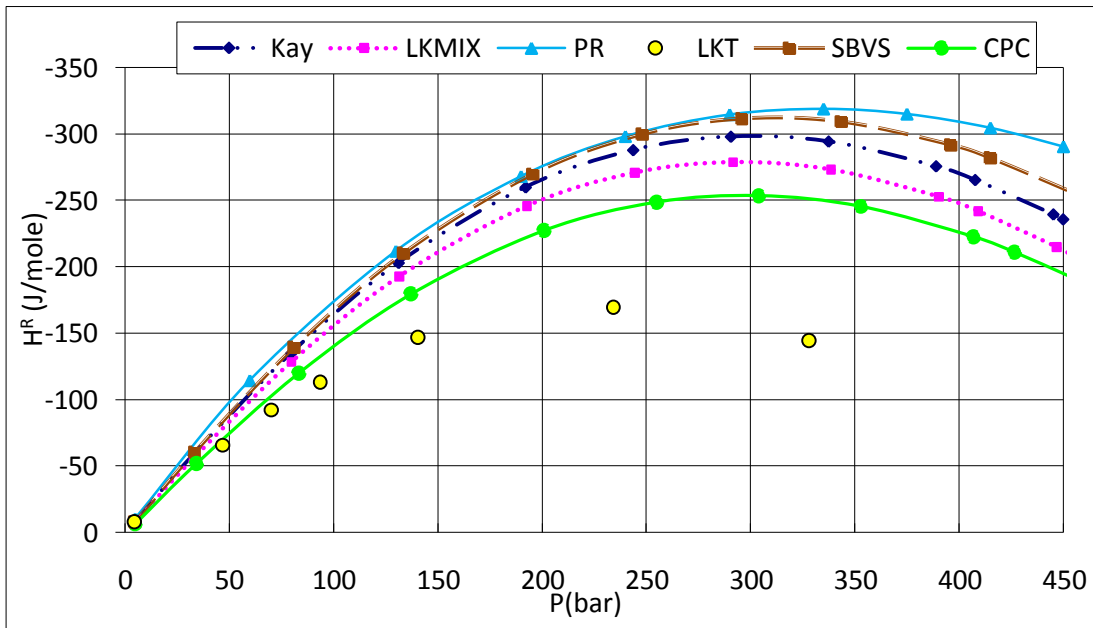


Şekil 6.28 : Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde HY ile basınç-artık entalpi grafiği.

Sıcaklığın artması ile beraber saçılmalar çok düşük basınçlarda başlamaktadır (Şekil 6.27 ve Şekil 6.28). PR haricinde diğer karışım kuralları birbirine yakın olmasına rağmen tutarlılığını sürdürerek CPC en düşük değerleri, SBVS ise en yüksek değerleri vermektedir. PR diğer karışım kurallarından düşük basınçlarda ayrılmaktadır. SBVS baz alınarak yapılan hata hesaplamalarında, artık entalpi değişimi değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 348 J/mol olmaktadır. Bağıl hata % 10.0 olarak hesaplanmıştır. Gaz#1 için HY kullanılarak bu sıcaklıkta basınç-artık entalpi grafiği elde edilmiştir. Bu grafiğe göre z faktörünün birinci dereceden türevi HY ve DAK için birbirine yakın olmakla beraber HY daha iyi sonuçlar vermektedir.



Şekil 6.29 : Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde DAK ile basınç-artık entalpi grafiği.

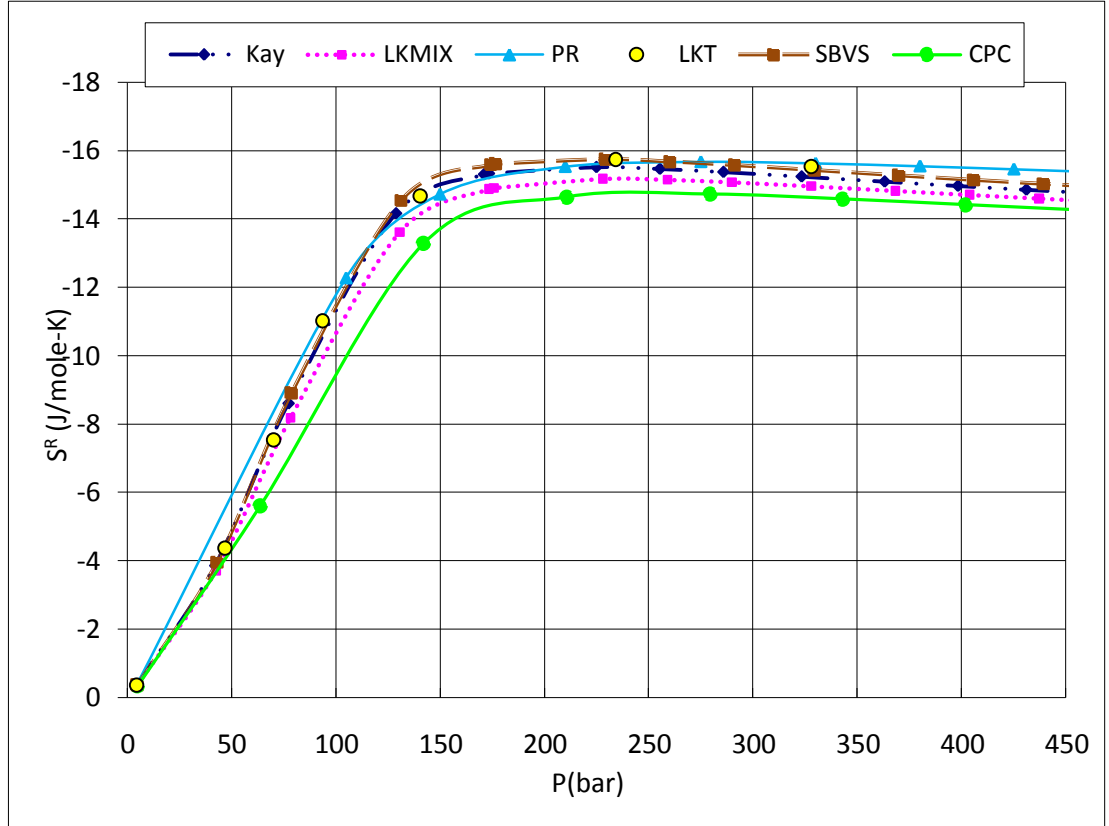


Şekil 6.30 : Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde HY ile basınç-artık entalpi grafiği.

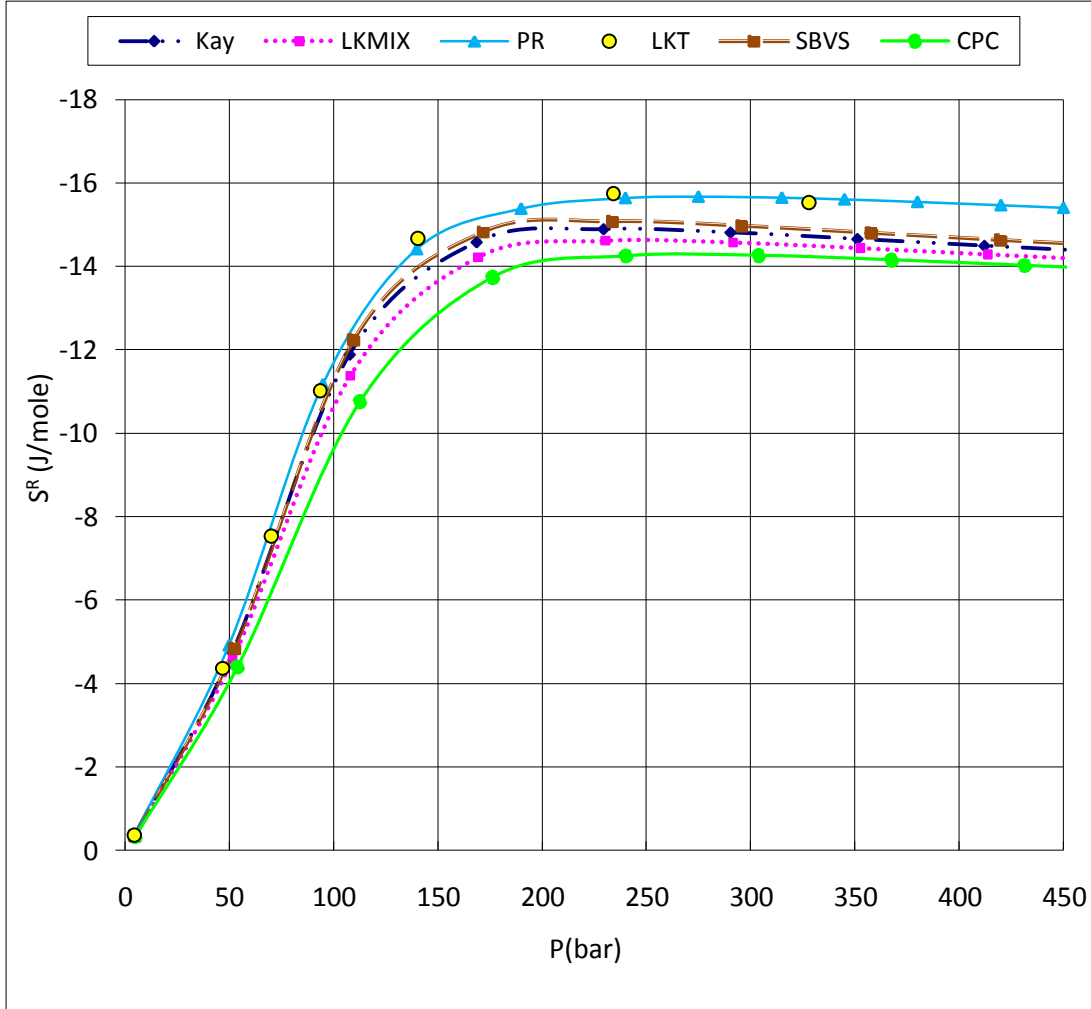
İndirgenmiş sıcaklık 4 olduğu zaman ideal gaz şartlarına yaklaşılmakta ve korelasyonların sınırları zorlanmaya başlamaktadır (Şekil 6.29). Karışım kuralları korelasyonları arasında saçılmalar oldukça fazladır. 240 bara kadar PR en düşük iken 440 bardan sonra en yüksek değere gelmektedir. SBVS ise tutarlılığını koruyarak en yüksek değeri vermektedir. Yüksek sıcaklıkta artık entalpi için karışım kuralları oldukça farklı sonuçlar üretmektedirler. SBVS baz alınarak yapılan hata hesaplamalarında, artık entalpi değişimi değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 16 J/mol olmaktadır. Bağıl hata % -5.0 olarak hesaplanmıştır. Gaz#1 için HY kullanılarak bu sıcaklıkta basınç-artık entalpi grafiği elde edilmiştir. Şekil 6.30'a göre z faktörünün birinci dereceden türevi HY ve DAK için birbirine yakın olmakla beraber DAK daha iyi sonuçlar vermektedir.

6.3.2 Gaz#1 karışımının artık entropi değerlerinin karşılaştırılması

Gaz#1 karışımının artık entropi değerleri 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:

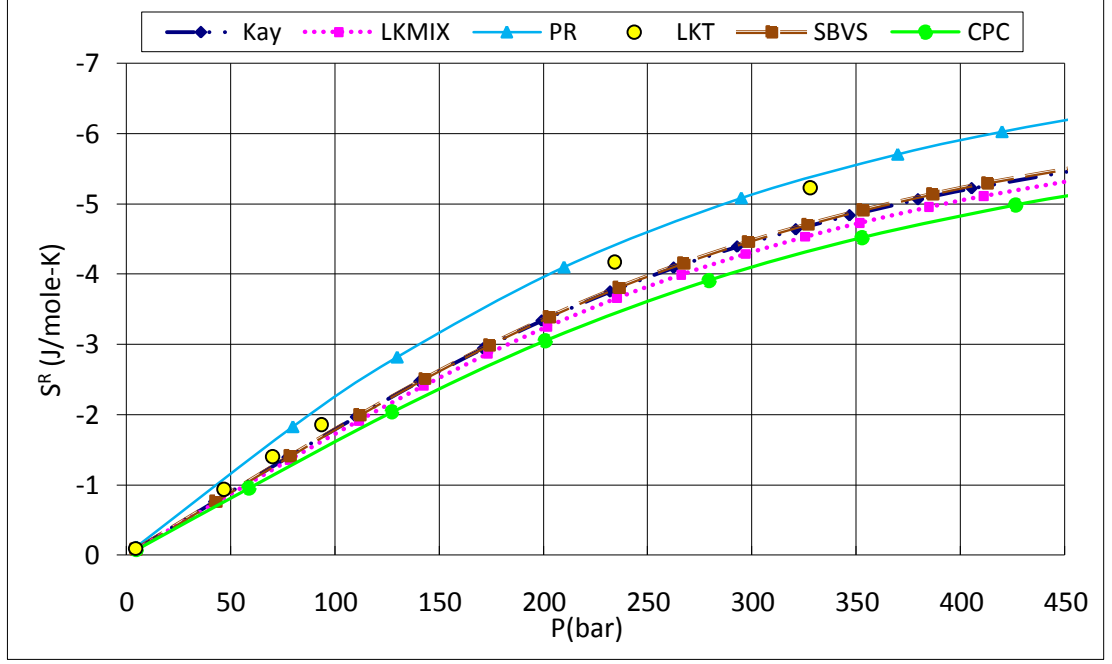


Şekil 6.31 : Gaz#1 gazı için $T_r=1.2$ değerinde DAK ile basınç-artık entropi grafiği.

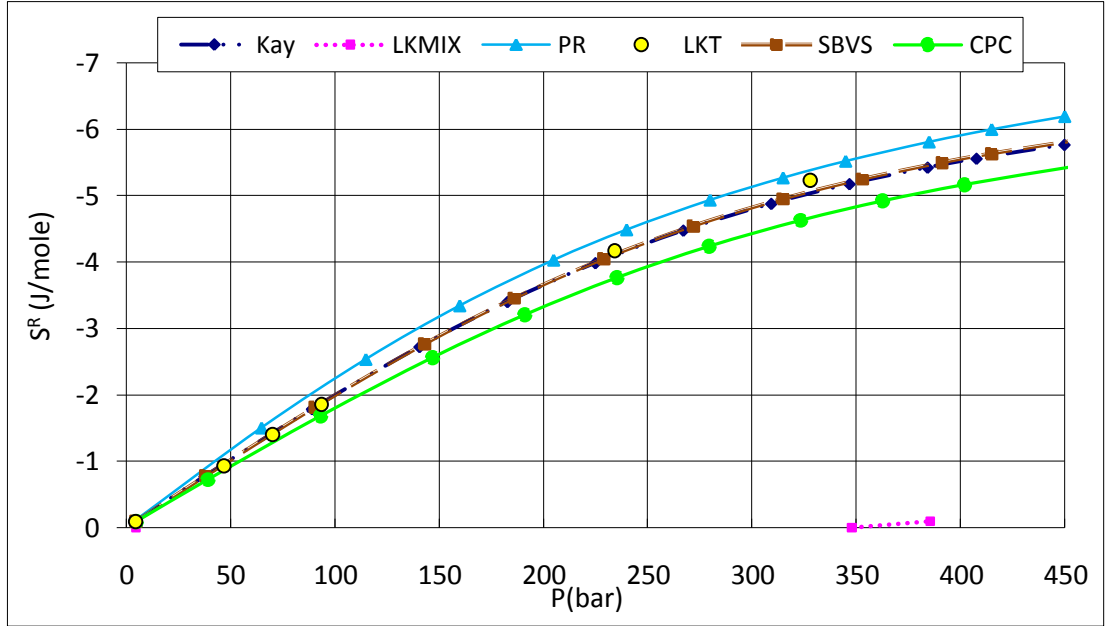


Şekil 6.32 : Gaz#1 gazı için $T_r=1.2$ değerinde HY ile basınç-artık entropi grafiği.

Şekil 6.31’de basıncın çok düşük olduğu kısımlarda 40 bar civarına kadar Kay, LKMIX, SBVS, CPC, PR ve LKT dan gelen tahmini değerler birbirlerine çok yakındır. 40 bar ve üzerinde saçılmalar başlamaktadır. Farklı karışım kurallarında artık entropi değerlerinin değişimi birbirine çok yakındır ve uyum içerisindedir. CPC artık entropi için de en düşük değerleri vermektedir. diğer karışım kuralları birbirine çok yakın olması ile beraber SBVS en iyi sonucu vermektedir. SBVS baz alınarak yapılan hata hesaplamalarında, artık entalpi değişimi değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 0.43 J/mol-K olmaktadır. Bağıl hata % 2.7 olarak hesaplanmıştır. Gaz#1 için HY kullanılarak bu sıcaklıkta basınç-artık entropi grafiği elde edilmiştir. HY DAK’a göre PR baz alındığında az da olsa daha kötü sonuçlar vermektedir.



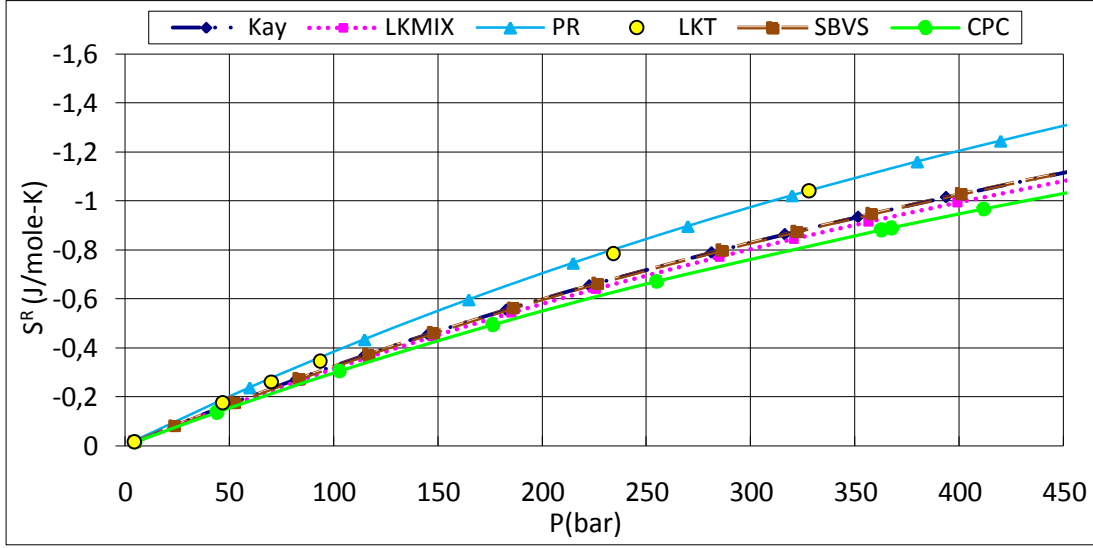
Şekil 6.33 : Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde DAK ile basınç-artık entropi grafiği.



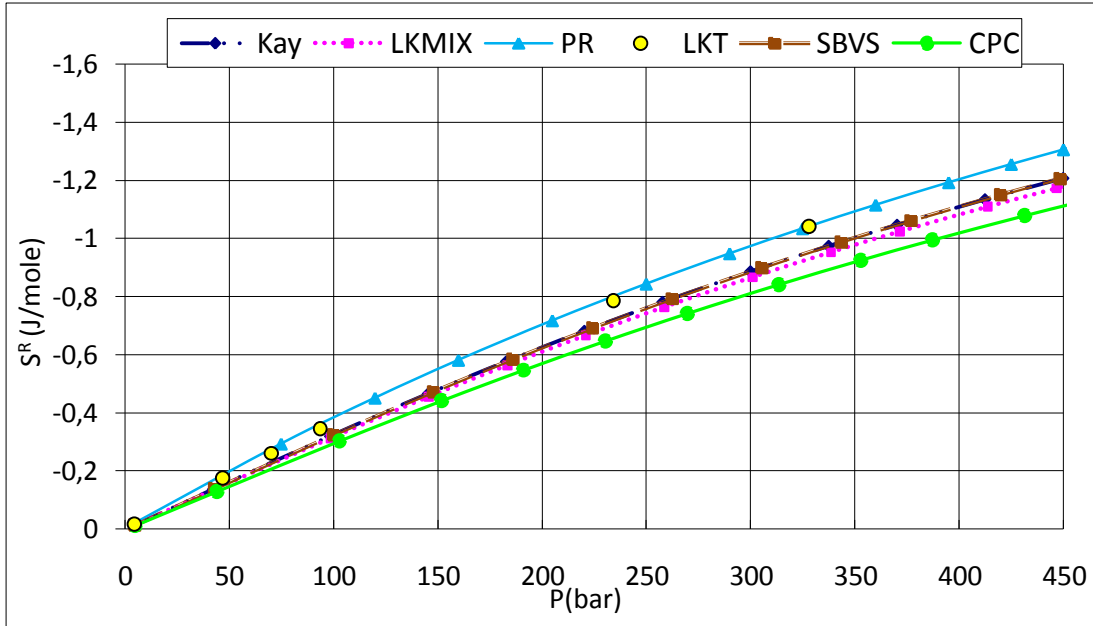
Şekil 6.34 : Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde HY ile basınç-artık entropi grafiği.

Artık entropide sıcaklığın artması ile beraber saçılmalar çok düşük basınçlarda başlamaktadır (Şekil 6.33 ve 6.34). PR en yüksek değeri, CPC ise en düşük değeri vermektedir. Karışım kuralları içinde SBVS en doğru sonuçları vermektedir. PR durum denklemi tahminleri düşük basınçlarda DAK tahminlerinden ayrılmaktadır. SBVS baz alınarak yapılan hata hesaplamalarında, artık entropi değişimi değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 0.69 J/mol-K olmaktadır. Bağlı hata % 0.11 olarak hesaplanmıştır. Gaz#1 için HY kullanılarak da bu sıcaklıkta basınç-artık entropi

grafığı elde edilmiştir. Bu grafiğe göre z faktörünün birinci dereceden türevi HY ve DAK için birbirine yakın olmakla beraber HY daha iyi sonuçlar vermektedir.



Şekil 6.35 : Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde DAK ile basınç-artık entropi grafiği.

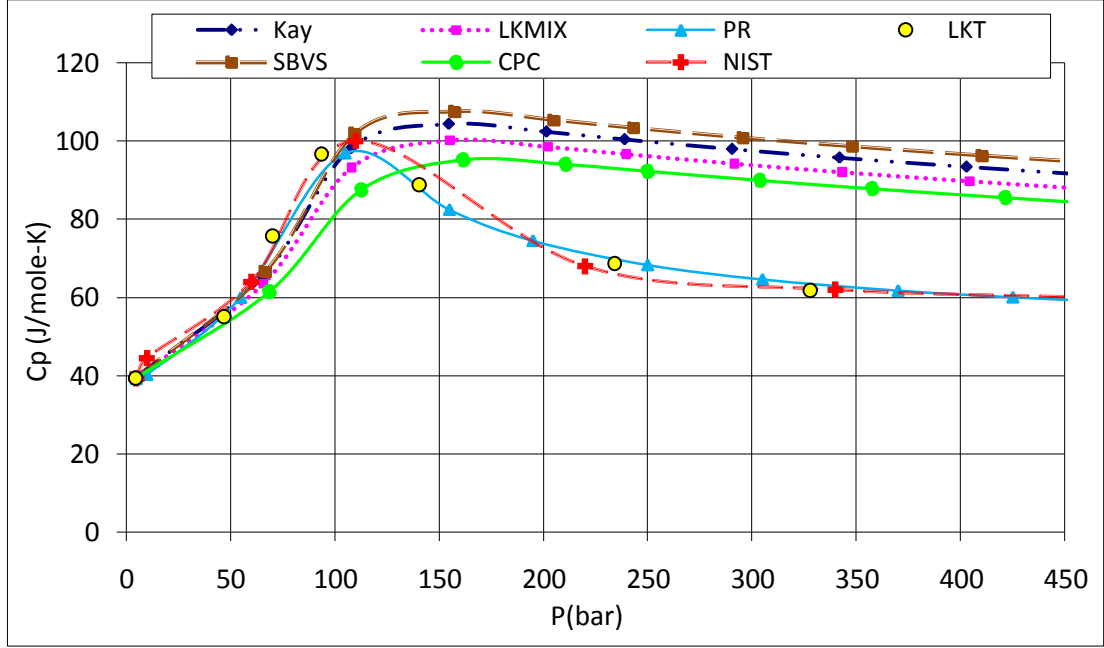


Şekil 6.36 : Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde HY ile basınç-artık entropi grafiği.

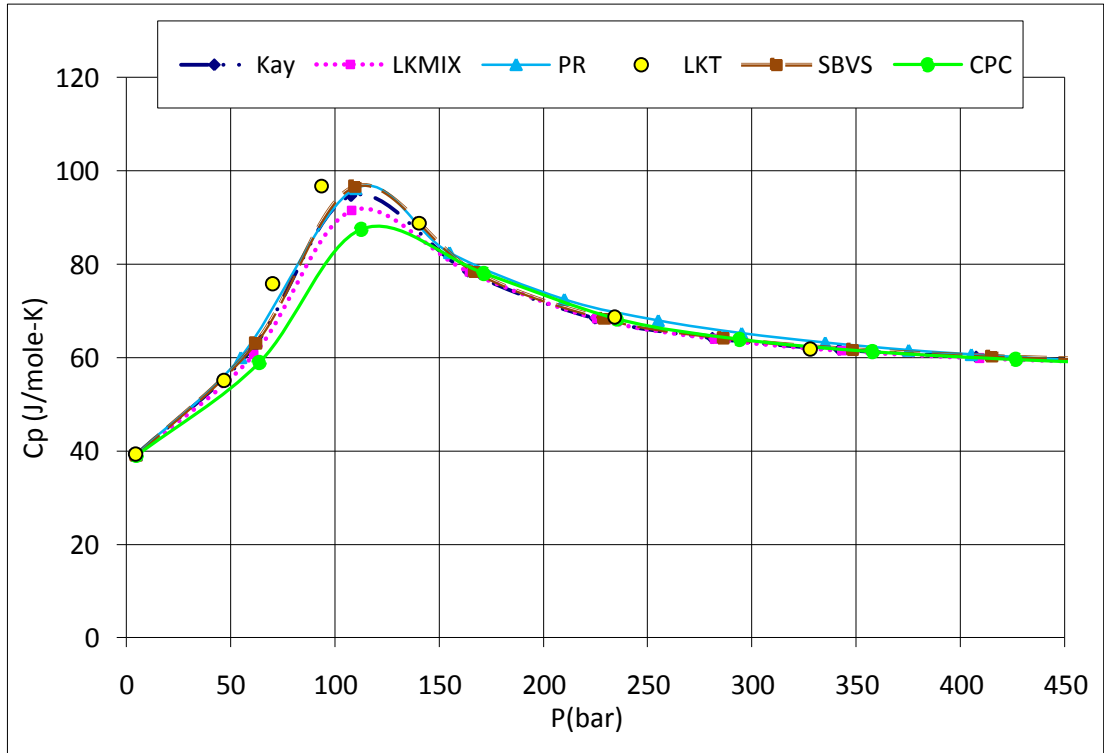
İndirgenmiş sıcaklığın 2.0 den 4.0'e çıkması ile korelasyonların davranışları değişmemektedir (Şekil.6.35 ve Şekil 6.36) PR ayrışarak en yüksek değeri, CPC ise tutarlılığını devam ettirerek en düşük değeri vermektedir. PR'a en yakın davranan karışım kuralı ise tutarlı bir şekilde SBVS dir. SBVS baz alınarak yapılan hata hesaplamalarında, artık entropi değişimi değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 0.07 J/mol-K olmaktadır. Bağlı hata % -0.6 olarak hesaplanmıştır.

6.3.3 Gaz#1 karışımının ısı kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması

Gaz#1 karışımının ısı kapasitesi değerleri 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2 ve 4 olan grafikler aşağıda verilmektedir:

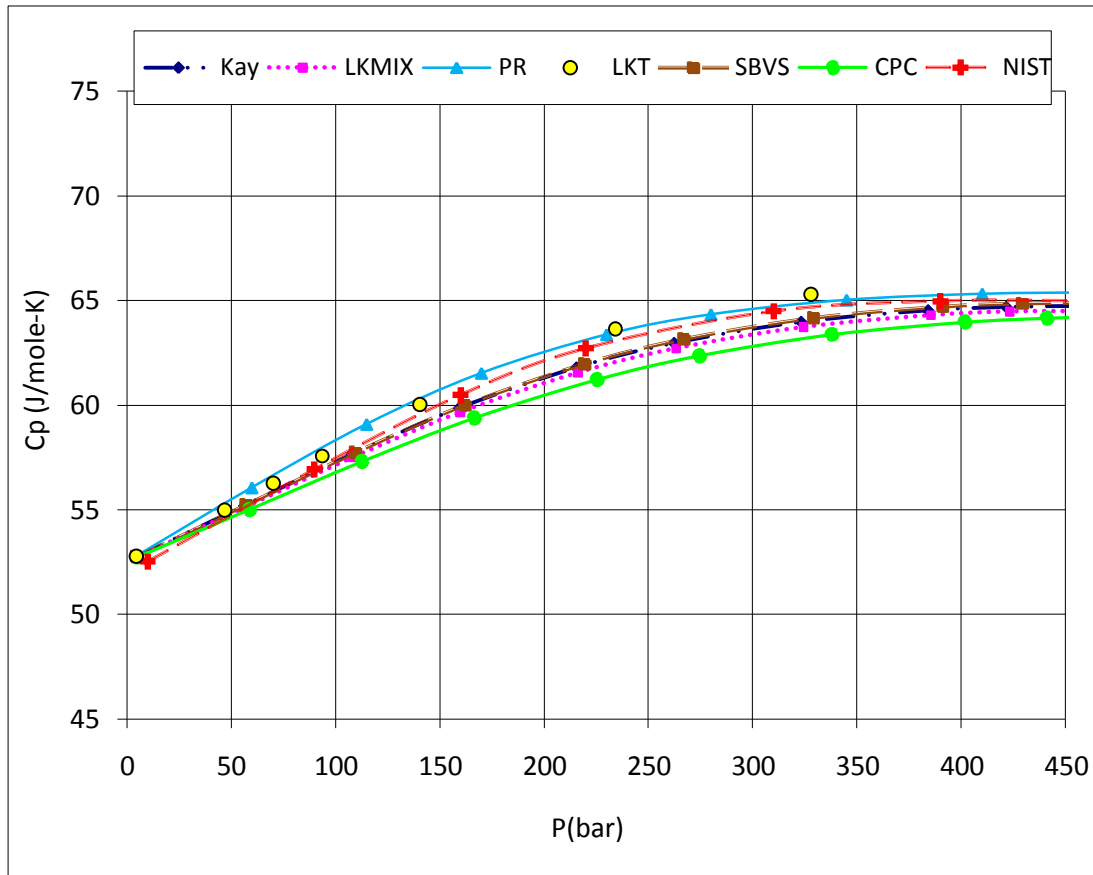


Şekil 6.37 : Gaz#1 gazı için $T_r=1.2$ 'de DAK ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

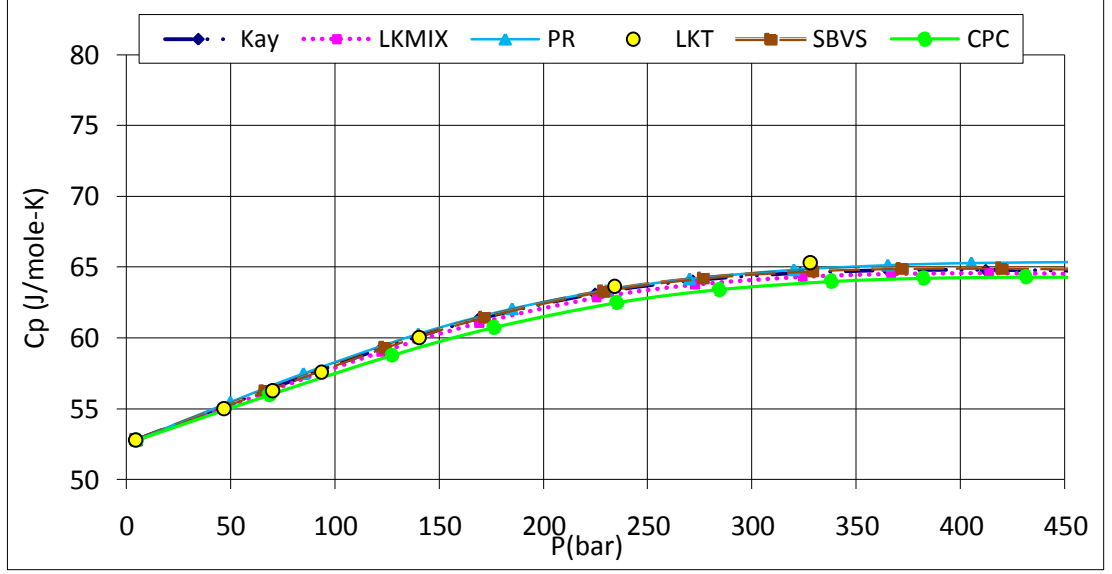


Şekil 6.38 : Gaz#1 gazı için $T_r=1.2$ ' de HY ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

Şekil 6.37 DAK ile ısı kapasitesinin değerlerini, Şekil 6.38 ise HY ile ısı kapasitesinin değerlerini vermektedir. z faktörünün sıcaklığa göre ikinci türevinde kullanılan z faktörü korelasyonunun hangisinin seçildiği önemlidir. HY bütün karışım kuralları için ısı kapasitesinde düşük sıcaklıklarda daha iyi tahminler yapmaktadır. HY da SBVS, CPC, LKMIX, KAY, LKT, ve PR birbirleri ile uyumludurlar. DAK ise 100 bardan yüksek basınçlarda PR den uzaklaşmakta ve kötü sonuçlar vermektedir. DAK korelasyonu tahminleri PR, LKT ve NIST ile uyumlu değildir. DAK'da CPC en düşük, SBVS ise en yüksek değerleri vermektedir. DAK kullanılıp SBVS baz alınarak yapılan hata hesaplamalarında, artık ısı kapasitesi değişimi değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 35 J/mol-K olmaktadır. Bağıl hata % 50.0 olarak hesaplanmıştır. HY kullanıldığında SBVS karışım kuralı için yapılan hata hesaplamalarında ise, artık ısı kapasitesi değişimi değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 0.1 J/mol-K olmaktadır. Bağıl hata % 0.16 olarak hesaplanmıştır.

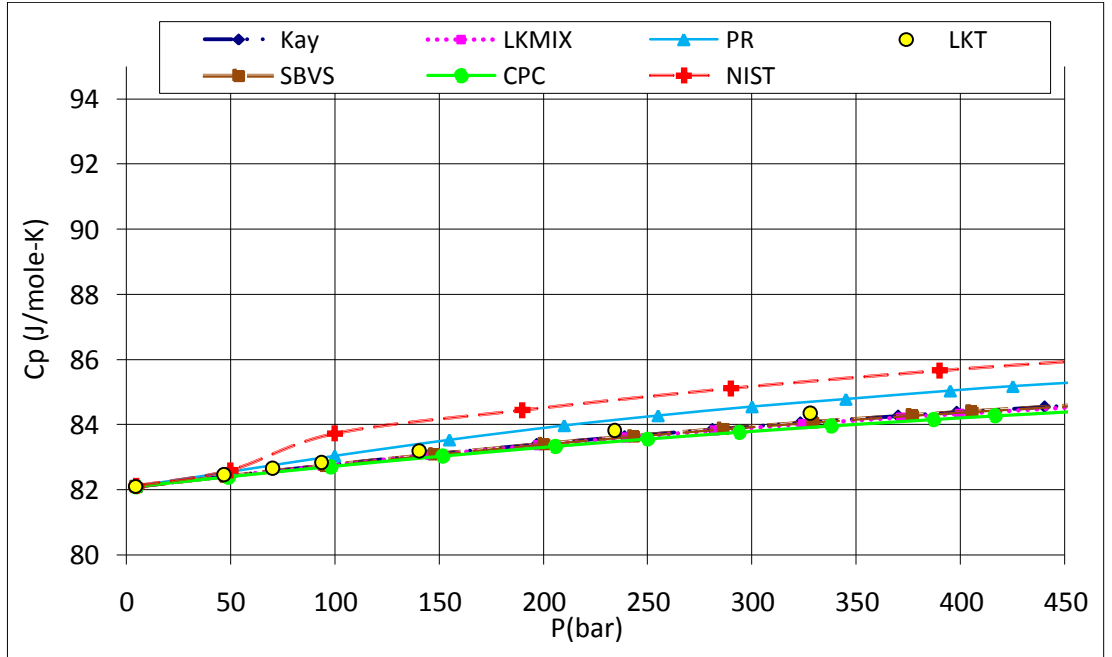


Şekil 6.39 : Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde DAK ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

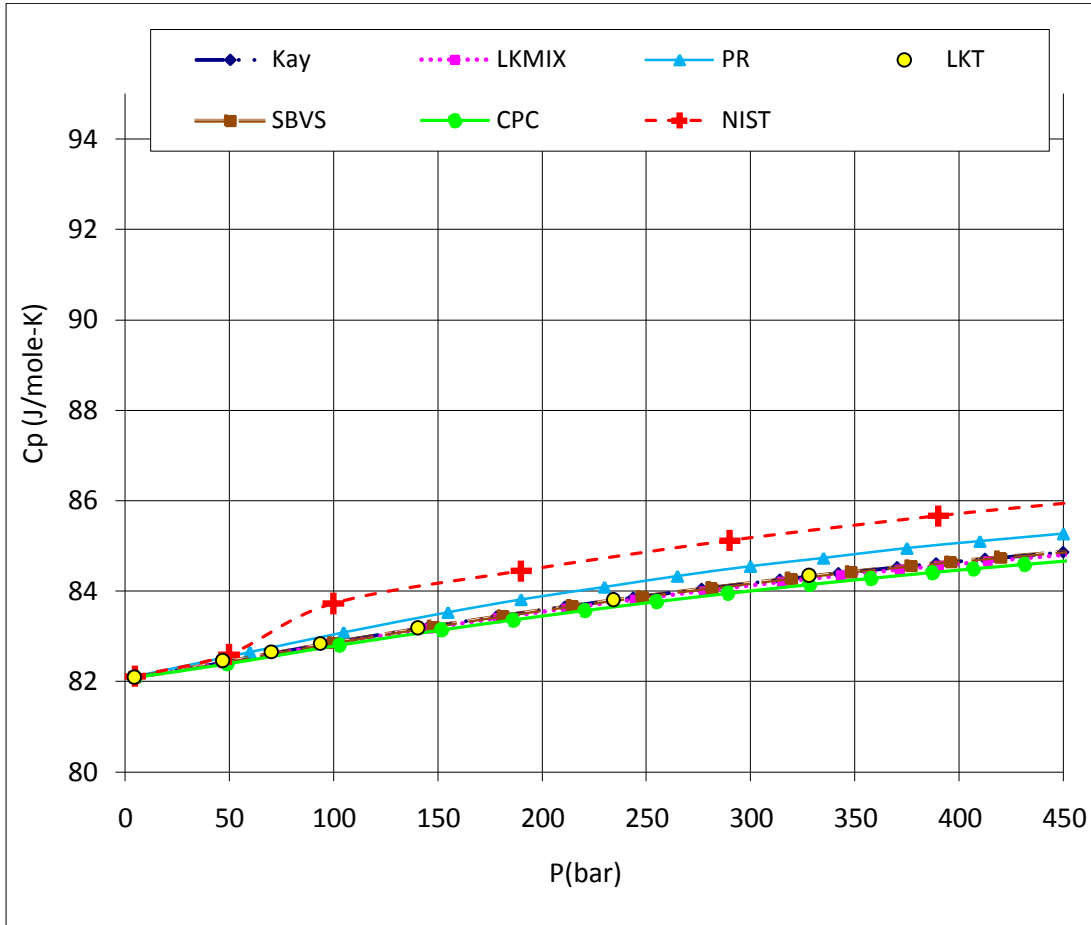


Şekil 6.40 : Gaz#1 gazı için $T_r=2.0$ değerinde HY ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

Artan sıcaklıkla beraber korelasyon sonuçları birbirine yaklaşmaktadır (Şekil 6.39 ve Şekil 6.40). SBVS, CPC, LKMIX, KAY, LKT, ve PR değerleri birbirine çok yakındır. Gaz#1 için HY kullanılarak bu sıcaklıkta basınç-ısı kapasitesi grafiği elde edilmiştir. Bu grafiğe göre z faktörünün ikinci dereceden sıcaklık türevi HY ve DAK için birbirine yakın olmakla beraber HY korelasyonu ile daha iyi sonuçlar vermektedir. DAK kullanılıp SBVS baz alınarak yapılan hata hesaplamalarında, artık ısı kapasitesi değişimi değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata -0.4 J/mol-K olmaktadır. Bağıl hata $\% -0.007$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.41 : Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde DAK ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

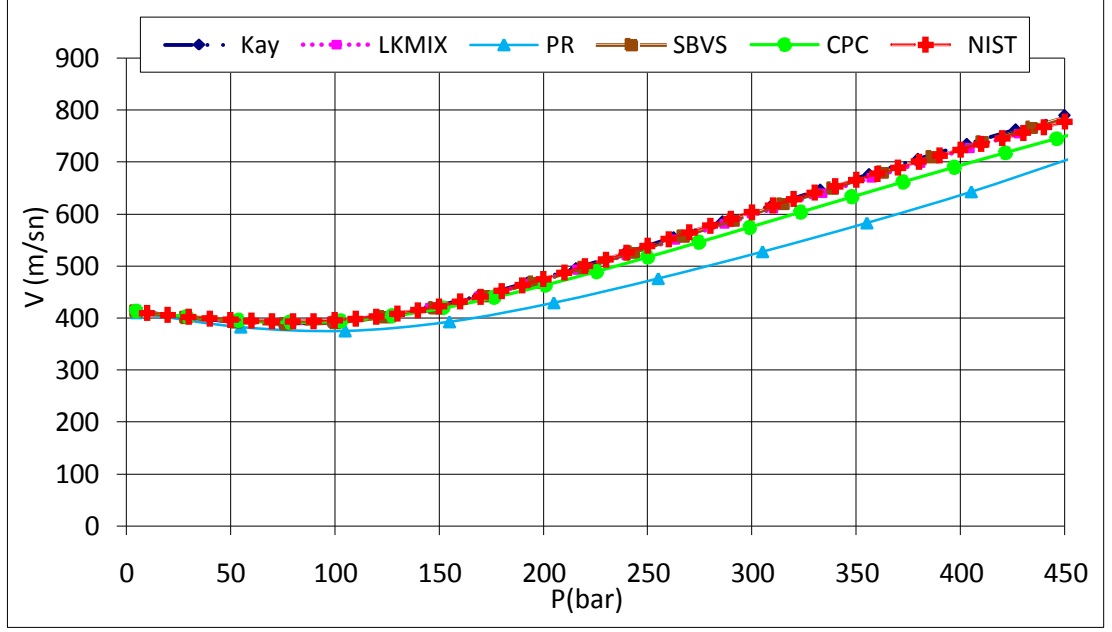


Şekil 6.42 : Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ değerinde HY ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

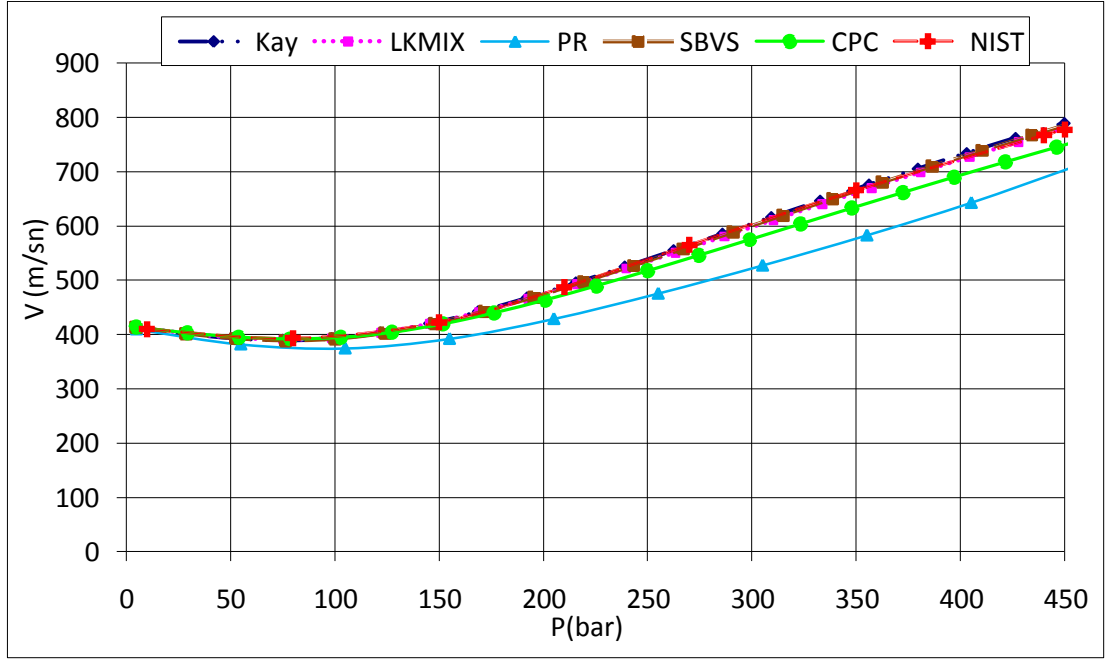
Gaz#1 karışımı bütün karışım kuralları, PR, LKT ve NIST ile uyumludur (Şekil 6.41 ve Şekil 6.42). Korelasyonların değerleri birbirine çok yakındır. Yüksek sıcaklıklarda HY ya da DAK kullanımı sonuçlar bakımından önemli değildir. DAK kullanılıp SBVS baz alınarak yapılan hata hesaplamalarında, artık ısı kapasitesi değişimi değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata -0.65 J/mol-K olmaktadır. Bağıl hata % -0.7 olarak hesaplanmıştır.

6.3.4 Gaz#1 karışımının ses yayılma hızı değerlerinin karşılaştırılması

Gaz#1 karışımının ses yayılma hızı değerleri 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.5, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:



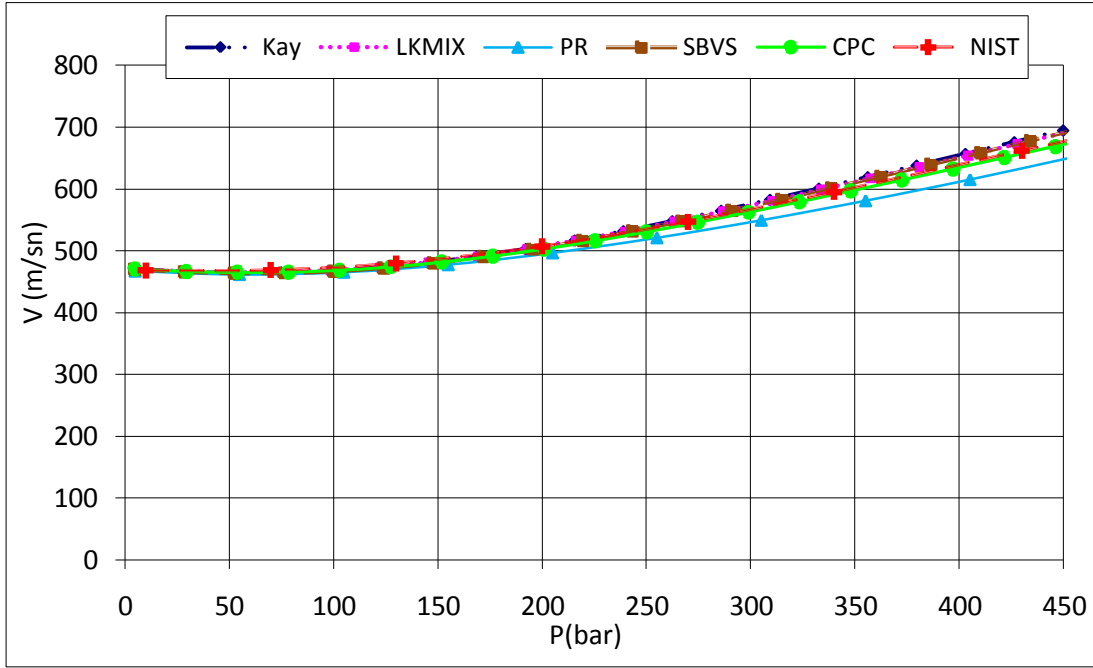
Şekil 6.43 : Gaz#1 gazı için $T_r=1.5'$ de DAK ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiği.



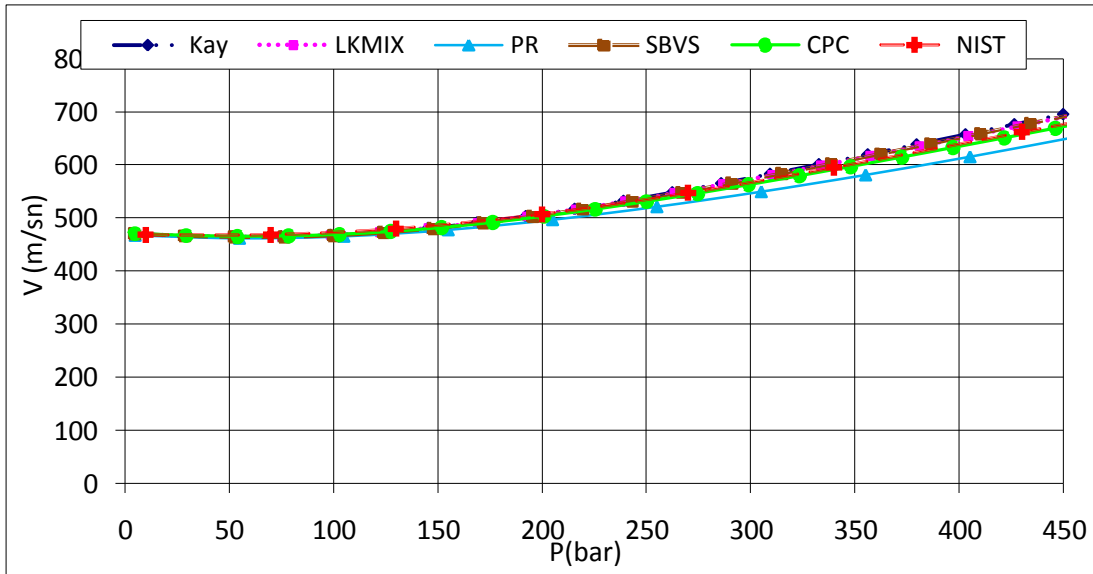
Şekil 6.44 : Gaz#1 gazı için $T_r=1.5'$ de HY ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiği.

Şekil 6.43'ün 80 bara kadar olan kısmında SBVS, CPC, LKMIX, KAY, LKT, ve PR değerleri birbirine çok yakındır ve uyum içindedir. Şekil 6.43 ve Şekil 6.44 birbirine yakın değerler içermektedir. 100 ile 450 bar arasında korelasyonlardan gelen değerler PR değerlerinden daha yüksektir. Gaz#1 karışımında PR durum denklemi en düşük sonuçları vermektedir. DAK kullanılıp SBVS baz alınarak yapılan hata

hesaplamalarında, ses yayılma hızı değışim değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 7 m/sn olmaktadır. Bağıl hata % 0.8 olarak hesaplanmıştır.



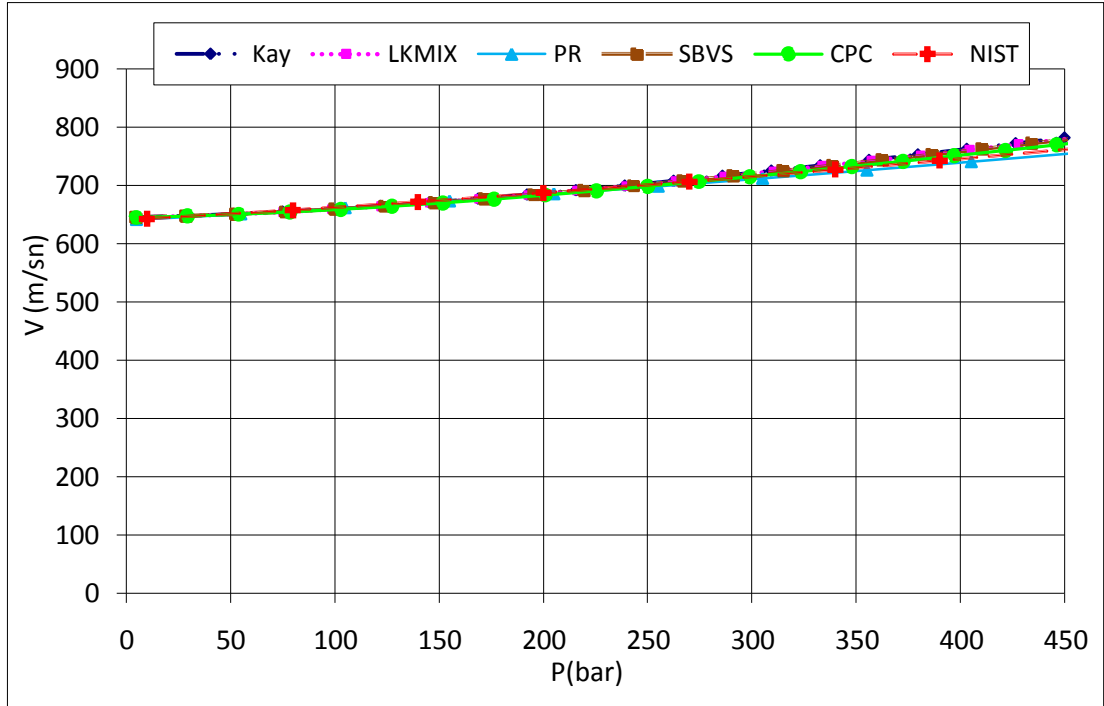
Şekil 6.45 : Gaz#1 gazı için $T_r=2.0'$ de DAK ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiğı.



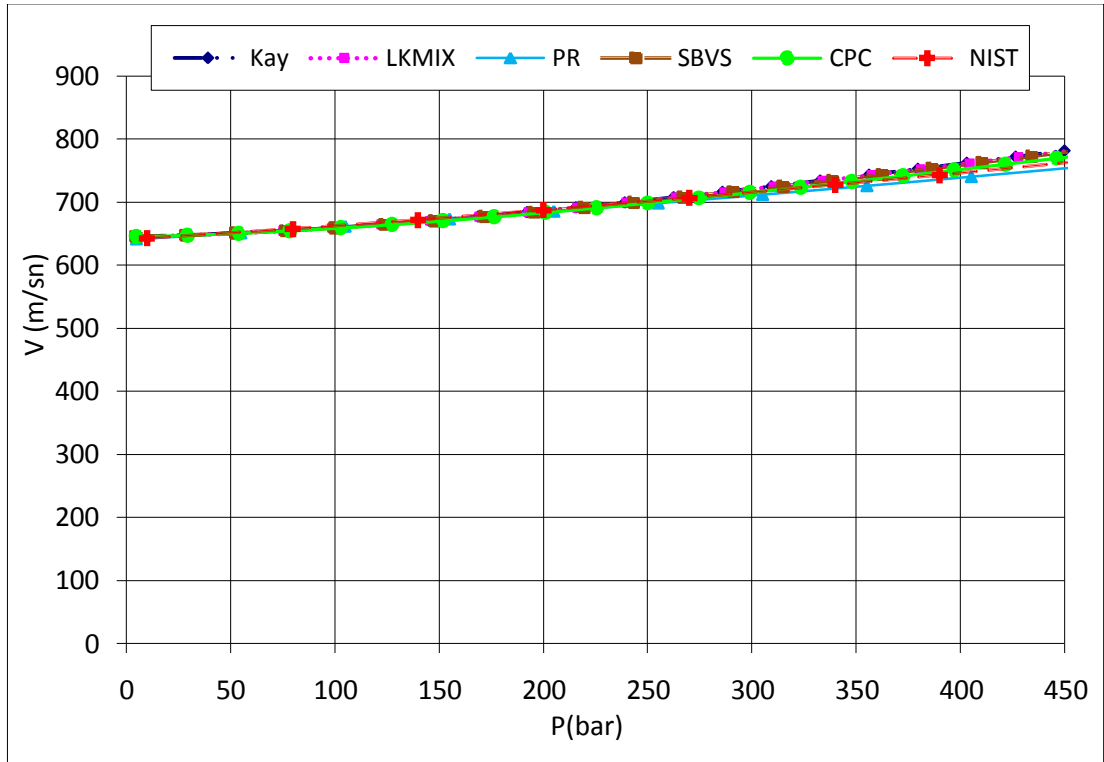
Şekil 6.46 : Gaz#1 gazı için $T_r=2.0'$ de HY ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiğı.

Karışım kuralları, PR, NIST ve PR den gelen değerler uyum içerisindedir (Şekil 6.45). İndirgenmiş sıcaklık 2'ye yükseldiğı zaman PR durum denklemi ve CPC diğerkarışım kurallarına daha çok yaklaşmaktadır. CPC tutarlı bir şekilde daha iyi sonuçlar vermektedir. DAK kullanılıp SBVS baz alınarak yapılan hata

hesaplamalarında, ses yayılma hızı değişim değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 45 m/sn olmaktadır. Bağıl hata % 7.0 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.47 : Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ 'de DAK ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiği.



Şekil 6.48 : Gaz#1 gazı için $T_r=4.0$ 'de HY ile basınç-gazın ses yayılma hızı grafiği.

İndirgenmiş sıcaklık 4 olduğunda ise değerler birbirine çok yakın durumdadır (Şekil 6.47 ve Şekil 6.48). CPC tutarlı bir şekilde az da olsa daha düşük sonuçlar vermektedir. DAK kullanılıp SBVS baz alınarak yapılan hata hesaplamalarında, ses yayılma hızı değişim değeri için, 450 bar basınçta mutlak hata 26 m/sn olmaktadır. Bağlı hata % 0.03 olarak hesaplanmıştır

6.4 C₇₊ İçeren Gaz Karışımlarının Artık ve Termofiziksel Özelliklerinin Karşılaştırılması

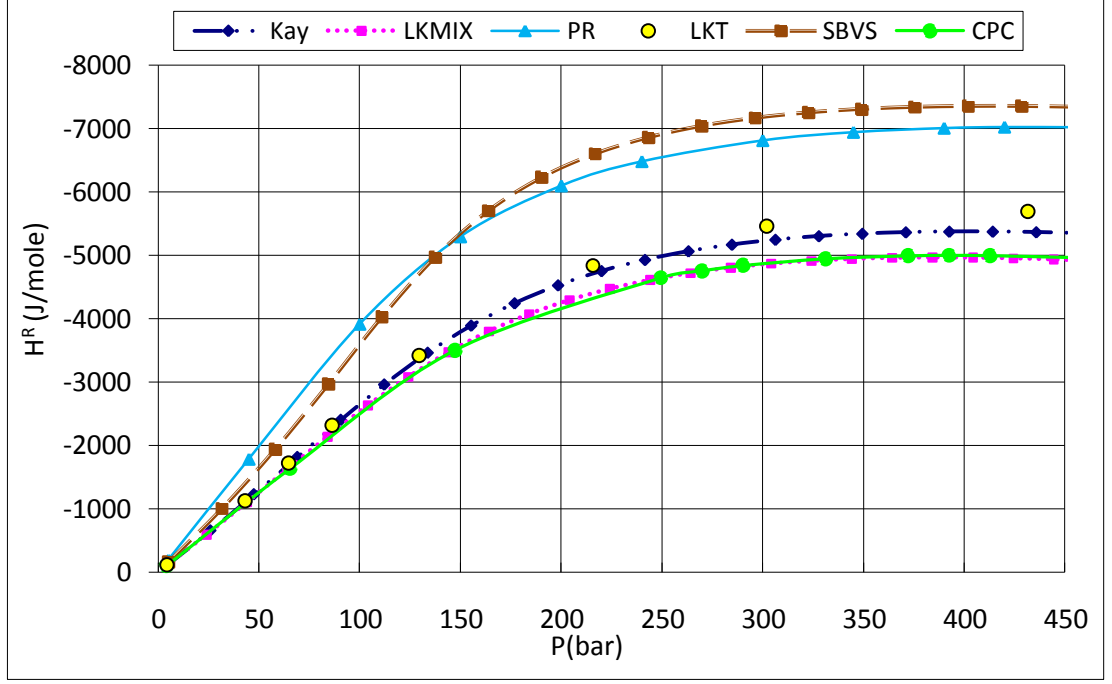
Bu bölümde alınan gaz karışımının içerisinde ağır kısımlarda bulunmaktadır ve gaz yoğunluk davranışı göstermektedir. Gaz#2 karışımı içerisinde bulunan C₇₊ bileşeni n-octan kritik parametreleri kullanılarak modellenmektedir. Gaz#2 olarak adlandırılan karışım gazının bileşenleri aşağıda verilmektedir:

Çizelge 6.2 : Gaz#2 karışımının içeriği.

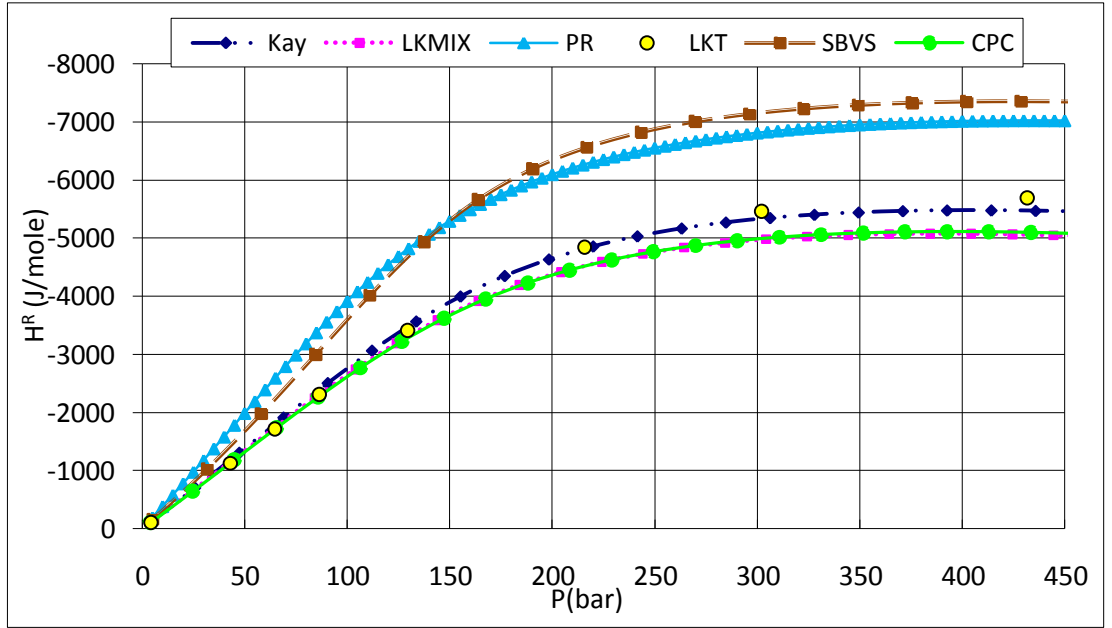
Bileşen	Gaz#2
Metan	0.69
Etan	0.0867
Propan	0.0534
i-bütan	0.0115
n-bütan	0.0233
n-pentan	0.0178
n-hekzan	0.0173
C ₇₊	0.1000

6.4.1 Gaz#2 karışımının artık entalpi değerlerinin karşılaştırılması

Gaz#2 gazının artık entalpi değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.5, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:



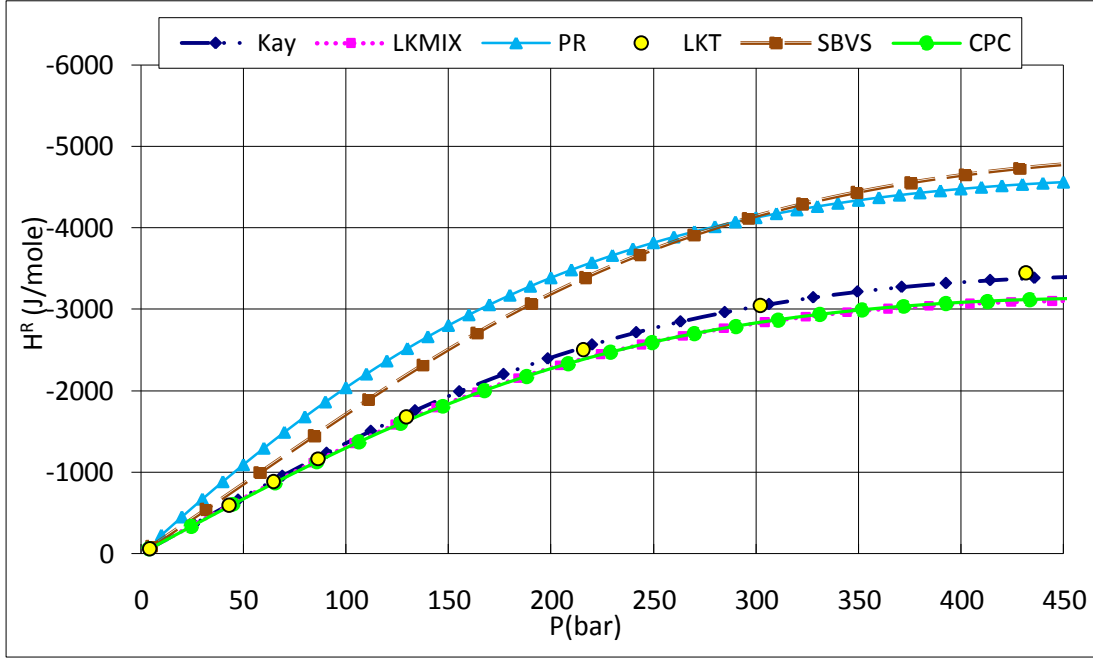
Şekil 6.49 : Gaz#2 gazı için $T_1=1.5$ DAK ile basınç-gazın artık entalpi grafiği.



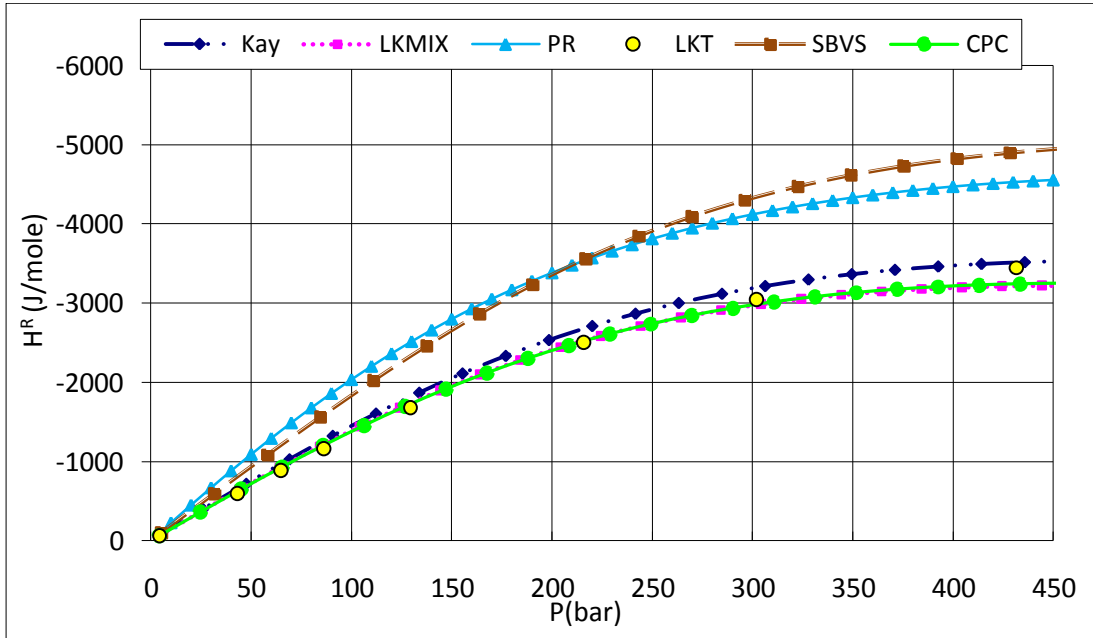
Şekil 6.50 : Gaz#2 gazı için $T_1=1.5$ HY ile basınç-gazın artık entalpi grafiği.

Şekil 6.49 ve Şekil 6.50 grafiklerinde verilen Gaz#2 içerisinde %10 kadar ağır kısım bulunmaktadır. CPC tutarlılığını sürdürerek daha düşük sonuçlar verirken, SBVS kuralı düşük basınçlardan itibaren diğer karışım kurallarından ayrılarak PR durum

denkleminin taminlerinin de üzerine çıkmaktadır. DAK ile artık entalpi değışim değeri için 450 bar'da elde edilen değerde mutlak hata -322 joule/mole , bağıl hata ise % 4.0 olarak hesaplanmıştır.



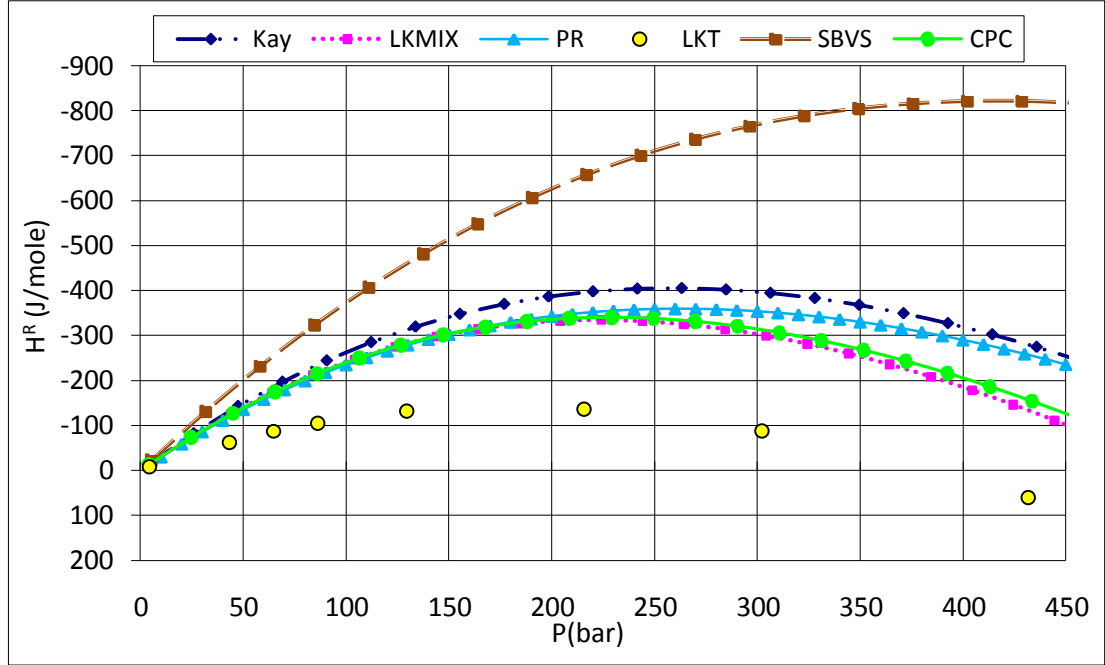
Şekil 6.51 : Gaz#2 gazı için $T_1=2.0$ DAK ile basınç-gazın artık entalpi grafiği.



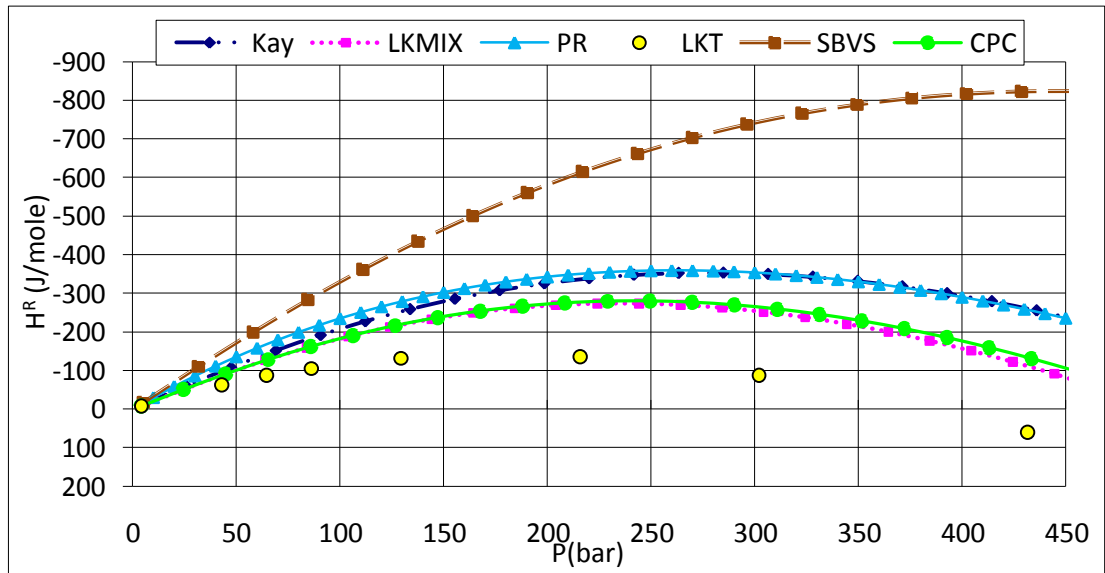
Şekil 6.52 : Gaz#2 gazı için $T_1=2.0$ HY ile basınç-gazın artık entalpi grafiği.

Şekil 6.51 ve Şekil 6.52'de sıcaklığın artması durumunda da CPC tutarlılığını sürdürerek daha düşük sonuçlar verir iken SBVS kuralı düşük basınçlardan itibaren diğer karışım kurallarından ayrışarak PR durum denkleminin taminlerinin de üzerine

çıkılmaktadır. HY ve DAK'tan hesaplanan sonuçlar birbirlerine yakın değerlerdir. DAK kullanılarak artık entalpi değişim değeri için 450 bar'da elde edilen değerlerde mutlak hata -220 joule/mole , bağıl hata ise % 4.0 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.53 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ DAK ile basınç-gazın artık entalpi grafiği.



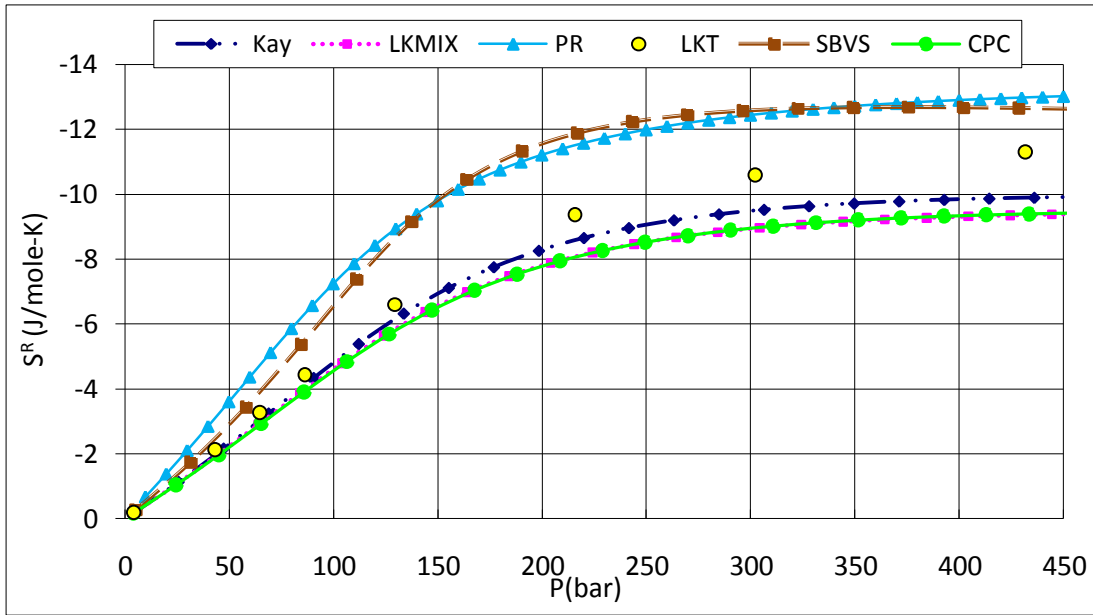
Şekil 6.54 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ HY ile basınç-gazın artık entalpi grafiği.

İndirgenmiş sıcaklığın 4 olması durumunda (Şekil 6.53 ve Şekil 6.54) SBVS, PR durum denklemi ile kıyaslandığında hatalı sonuçlar üretmektedir. LK tablolarından gelen değerler CPC karışım kuralından gelen değerlerden daha düşük sonuçlar

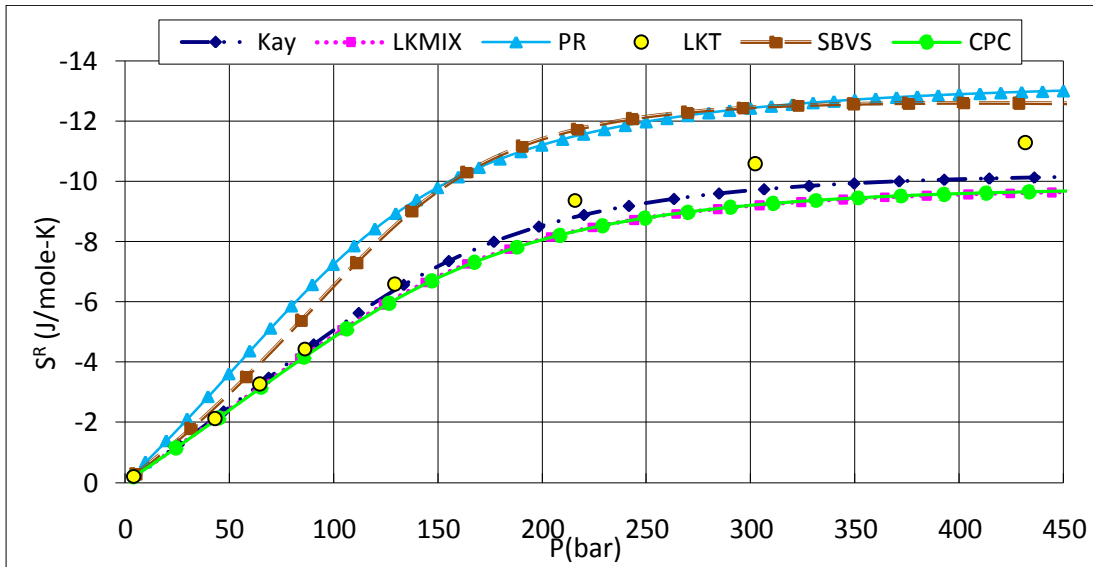
vermektedir. SBVS kuralı düşük basınçlardan itibaren diğer karışım kurallarından çok daha yüksek sonuçlar vererek PR durum denkleminin taminlerinin de çok üzerine çıkmaktadır. Artık entalpi değişim değeri için 450 bar'da elde edilen değerlerde mutlak hata -593 joule/mole, bağıl hata ise % 266 olarak hesaplanmıştır.

6.4.2 Gaz#2 karışımının artık entropi değerlerinin karşılaştırılması

Gaz#2 gazının artık entropi değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.5, 2 ve 4 olan grafikler aşağıda verilmektedir:

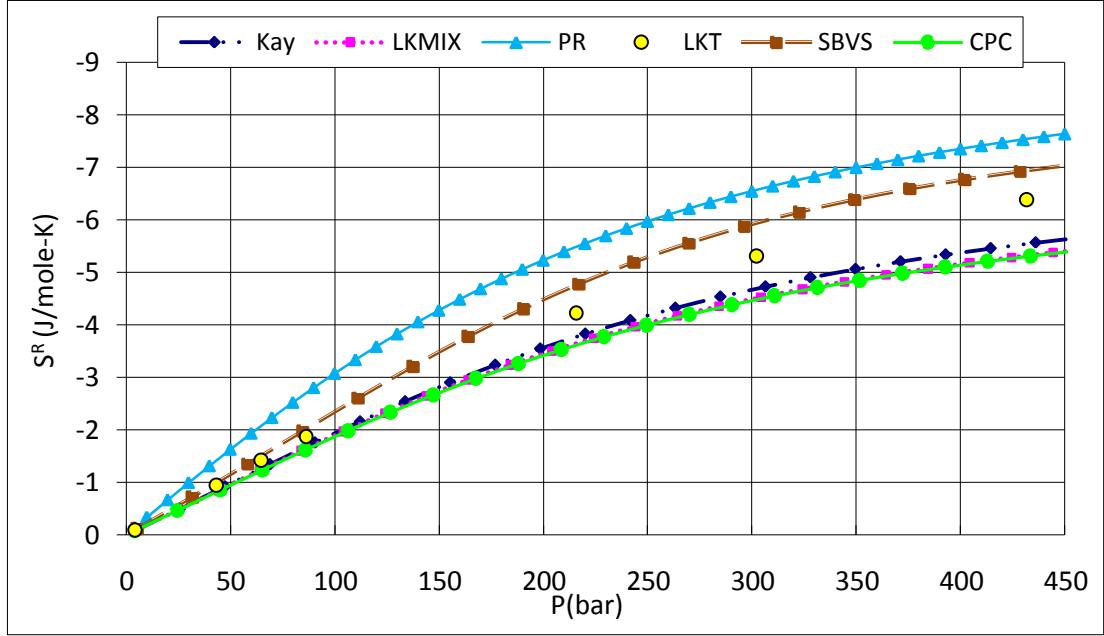


Şekil 6.55 : Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ DAK ile basınç-gazın artık entropi grafiği.

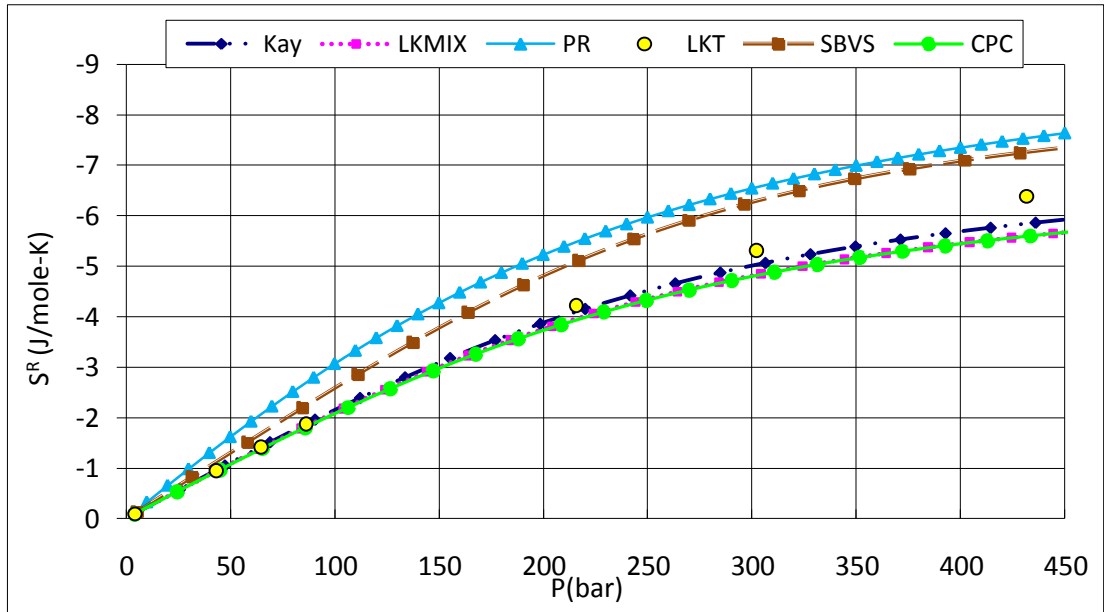


Şekil 6.56 : Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ HY ile basınç-gazın artık entropi grafiği.

Artık entropi değerlerinde de CPC tutarlılığını sürdürerek daha düşük sonuçlar verirken SBVS kuralı düşük basınçlardan itibaren diğer karışım kurallarından ayrılarak PR durum denkleminin bazı basınçlarda daha yüksek bazı basınçlarda daha düşük tahminler yapmaktadır (Şekil 6.55 ve şekil 6.56). DAK kullanılarak artık entropi değişim değeri için 450 bar'da elde edilen değerlerde mutlak hata -322 joule/mole-K, bağıl hata ise % 4.0 olarak hesaplanmıştır.

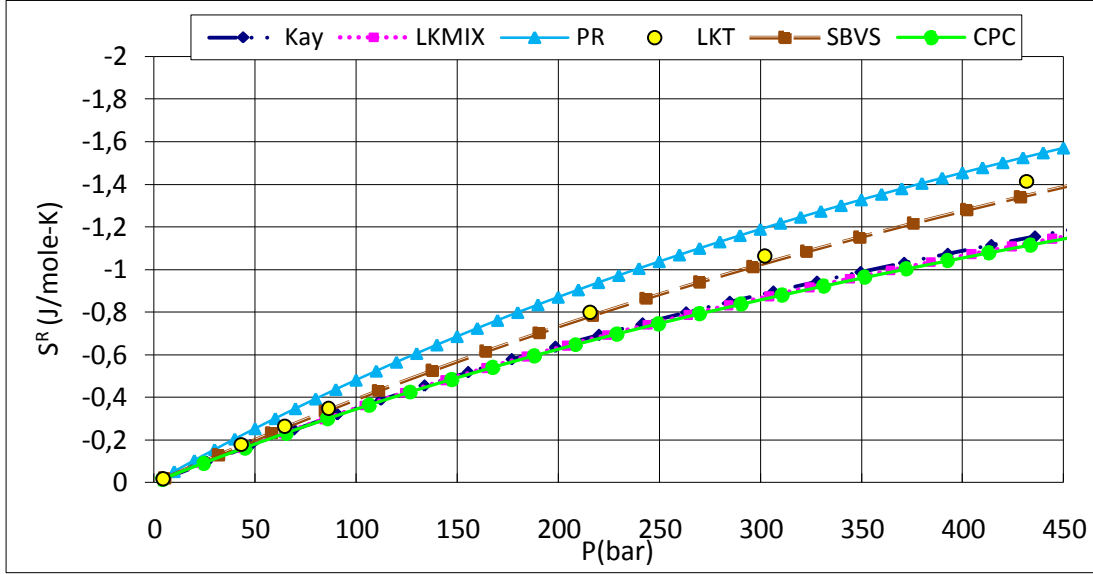


Şekil 6.57 : Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ değerinde DAK basınç-gazın artık entropi grafiği.

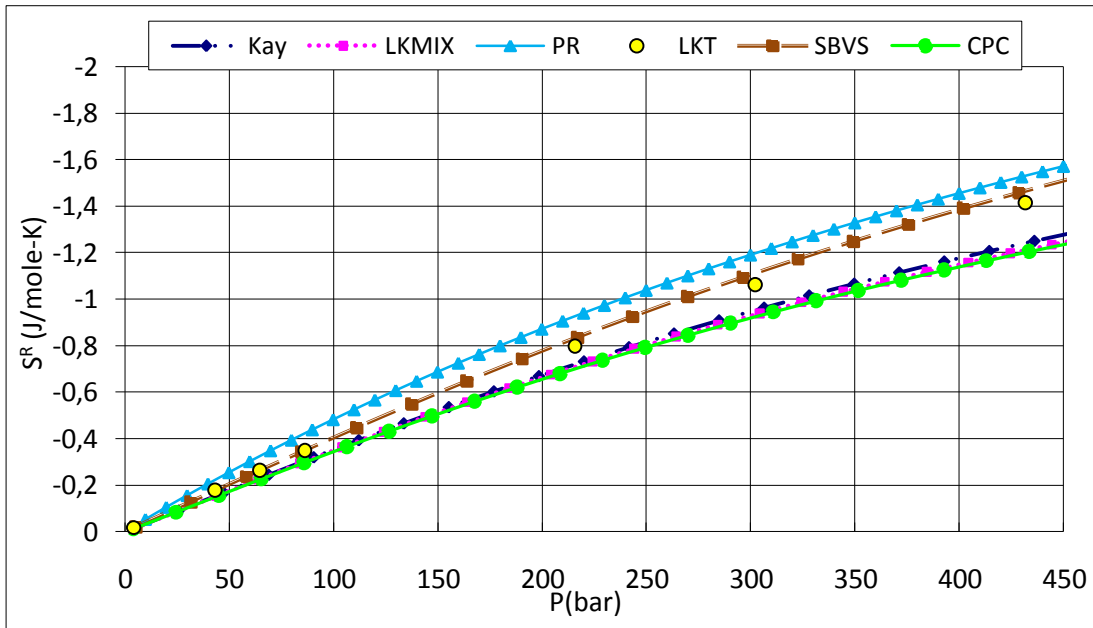


Şekil 6.58 : Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ değerinde HY basınç-gazın artık entropi grafiği.

Şekil 6.57 ve 6.58’de sıcaklığın yükselmesi ile artık entropi değerlerinde de CPC tutarlılığını sürdürerek daha düşük sonuçlar verirken SBVS kuralı düşük basınçlardan itibaren diğer karışım kurallarından ayrılarak PR durum denkleminin tahminlerine yaklaşmıştır. DAK kullanılarak artık entropi değişim değeri için 450 bar’da elde edilen değerlerde mutlak hata -0.39 joule/mole-K , bağıl hata ise % 3.0 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.59 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ değerinde DAK ile basınç-gazın artık entropi grafiği.

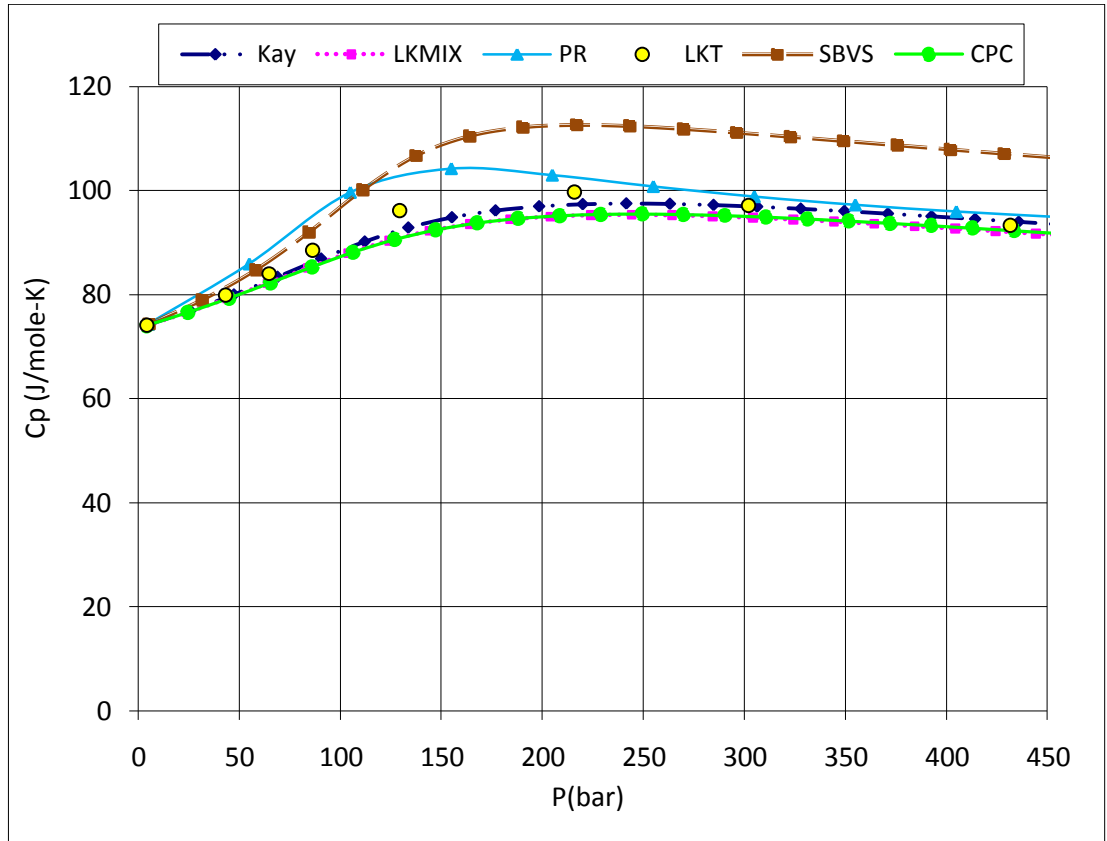


Şekil 6.60 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ değerinde HY ile basınç-gazın artık entropi grafiği.

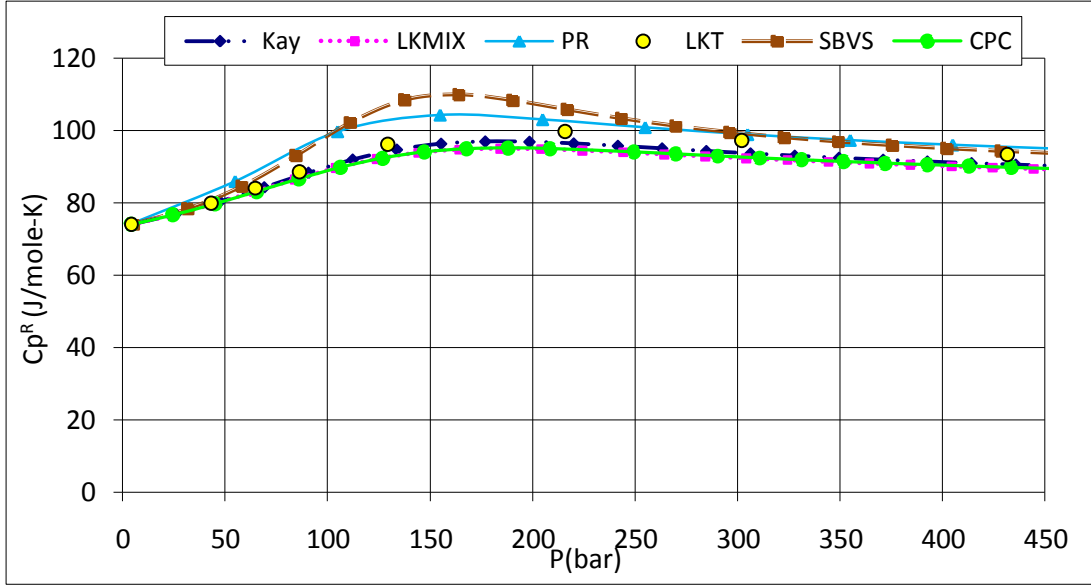
Şekil 6.59 ve 6.60'de yüksek sıcaklıklarda artık entropi değerlerinde CPC tutarlılığını sürdürerek daha düşük sonuçlar verir iken SBVS kuralı ve Lee-Kessler tablolarından gelen tahminler düşük basınçlardan itibaren diğer karışım kurallarından ayrılarak PR durum denkleminin tahminlerine yaklaşmıştır. Artık entropi değişim değeri için 450 bar'da elde edilen değerlerde mutlak hata -0.19 joule/mole-K, bağıl hata ise % 12.0 olarak hesaplanmıştır.

6.4.3 Gaz#2 karışımının ısı kapasitesi değerlerinin karşılaştırılması

Gaz#2 gazının ısı kapasitesi değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.5, 2 ve 4 olan grafikler aşağıda verilmektedir:

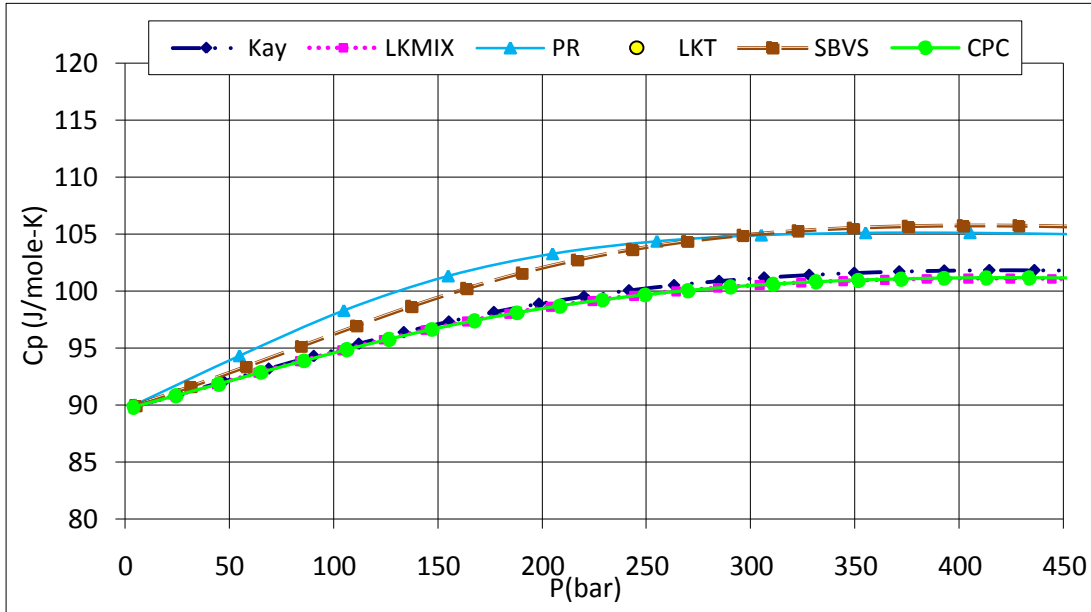


Şekil 6.61 : Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ değerinde DAK ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

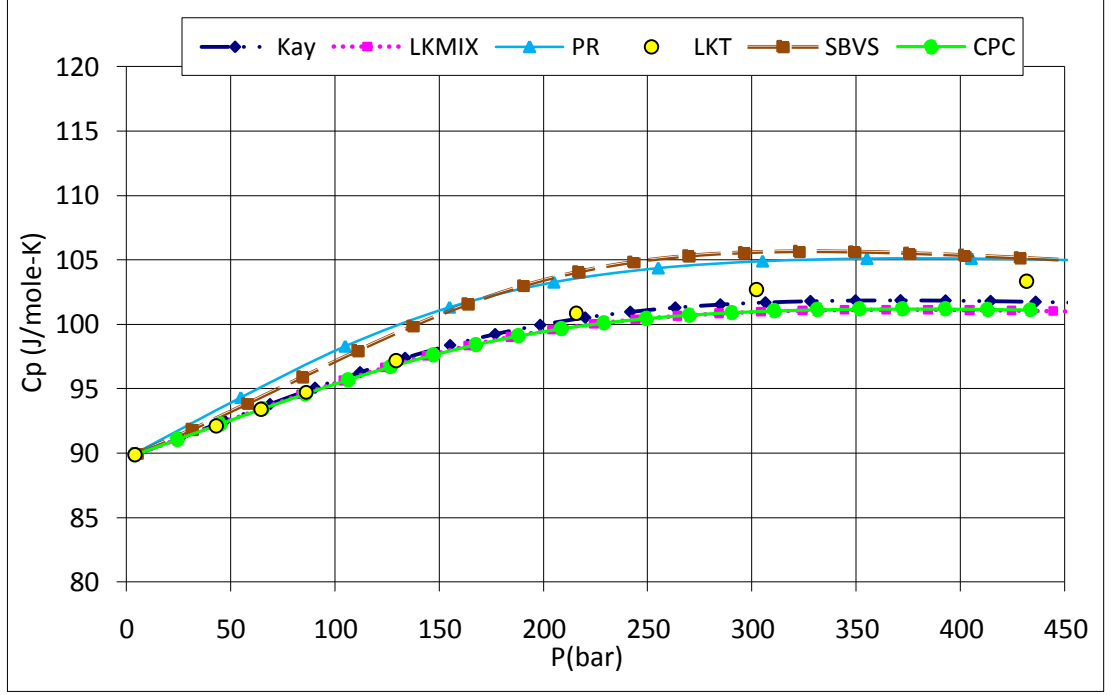


Şekil 6.62 : Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ değerinde HY ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

Şekil 6.61 görüldüğü gibi ısı kapasitesi değerlerinde CPC tutarlılığını sürdürerek daha düşük sonuçlar verirken SBVS kuralından gelen tahminler düşük basınçlardan itibaren diğer karışım kurallarından ayrışarak PR durum denkleminin tahminlerinin de üzerine çıkmaktadır. Şekil 6.62’de ise SBVS, diğer karışım kurallarına yüksek basınçlarda daha yakın sonuçlar vermektedir. Artan C_{7+} mol kesri ile SBVS hariç farklı karışım kurallarından gelen tahminler yaklaşmaktadır. DAK kullanılarak ısı kapasitesi değişim değeri için 450 bar’da elde edilen değerlerde mutlak hata 11 joule/mole-K , bağıl hata ise % 12.0 olarak hesaplanmıştır.

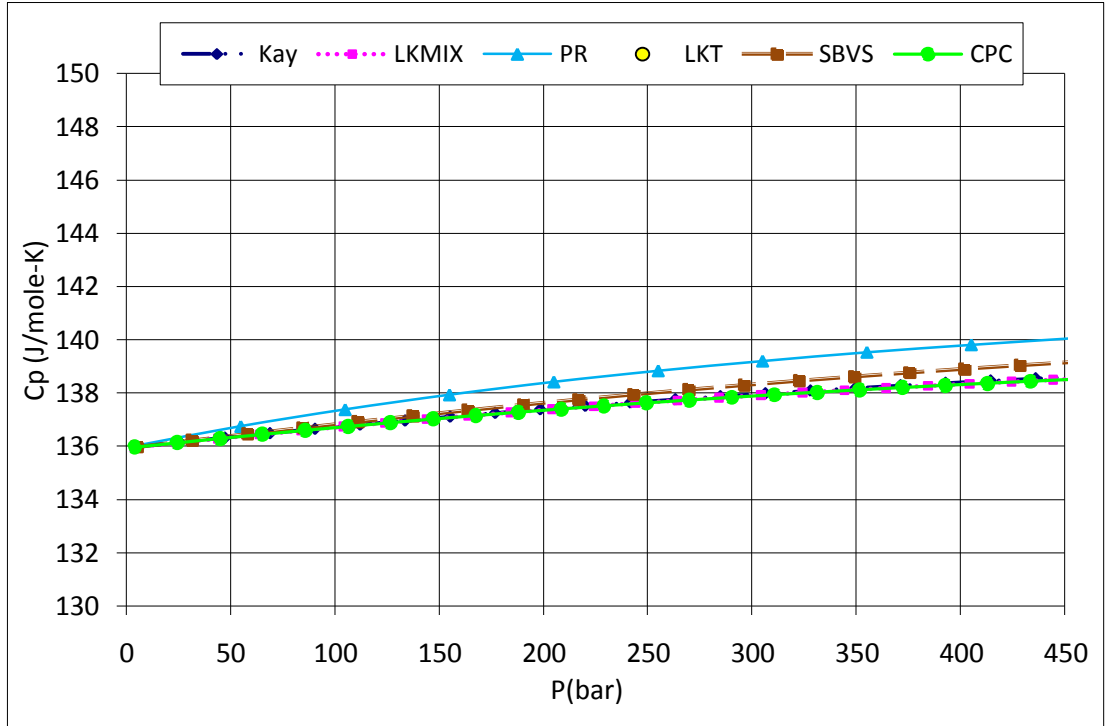


Şekil 6.63 : Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ değerinde DAK ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

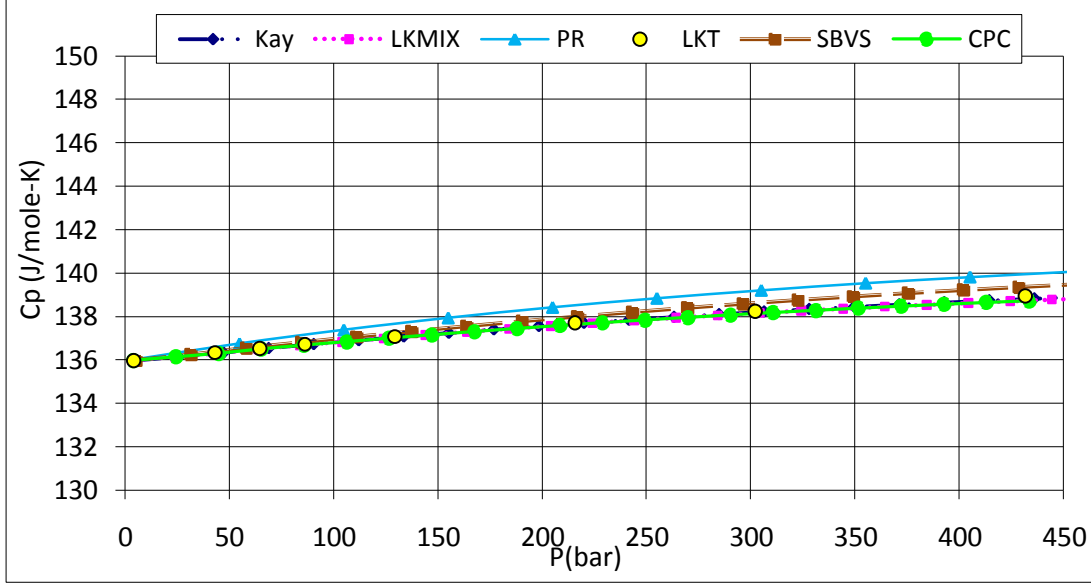


Şekil 6.64 : Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ değerinde HY ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

Şekil 6.63 ve 6.64'de T_r 'nin 2 olduğu durumlarda DAK'tan ve HY'dan hesaplanan bütün sonuçlar birbirine çok yakındır. DAK kullanılarak ısı kapasitesi değişim değeri için 450 bar'da elde edilen değerlerde mutlak hata 0.66 joule/mole-K , bağıl hata ise % 00.6 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.65 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ değerinde DAK ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

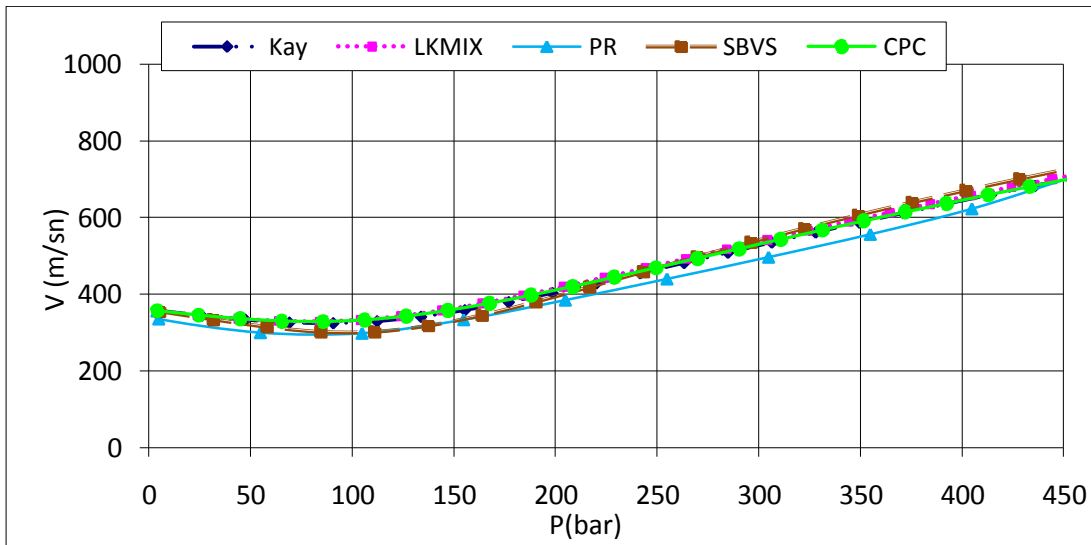


Şekil 6.66 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ değerinde HY ile basınç- ısı kapasitesi grafiği.

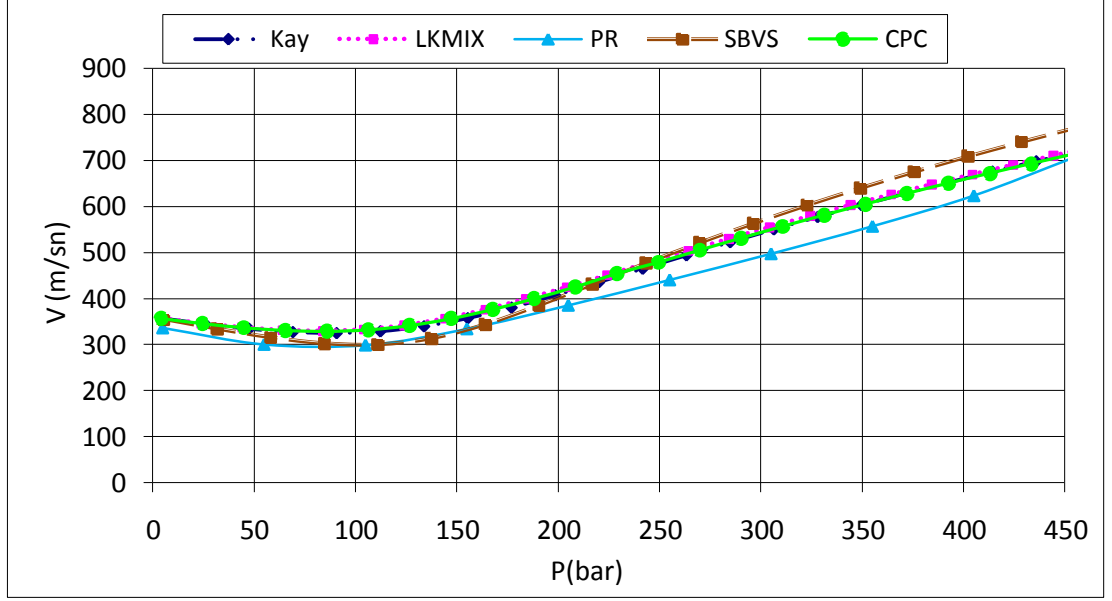
Şekil 6.65 ve 6.66'de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda PR durum denklemi ve diğer karışım kuralları tahmin edilen değerler arasında farklılık gözükmemektedir. DAK ile ısı kapasitesi değişim değeri için 450 bar'da elde edilen değerlerde mutlak hata -0.9 joule/mole-K, bağıl hata ise % 0.6 olarak hesaplanmıştır.

6.4.4 Gaz#2 karışımının ses yayılma hızı değerlerinin karşılaştırılması

Gaz#2 gazının ses yayılma hızı değerleri yukarıda belirtildiği gibi 3 farklı sıcaklıkta ele alınmaktadır. İndirgenmiş sıcaklıkları 1.2, 2.0 ve 4.0 olan grafikler aşağıda verilmektedir:

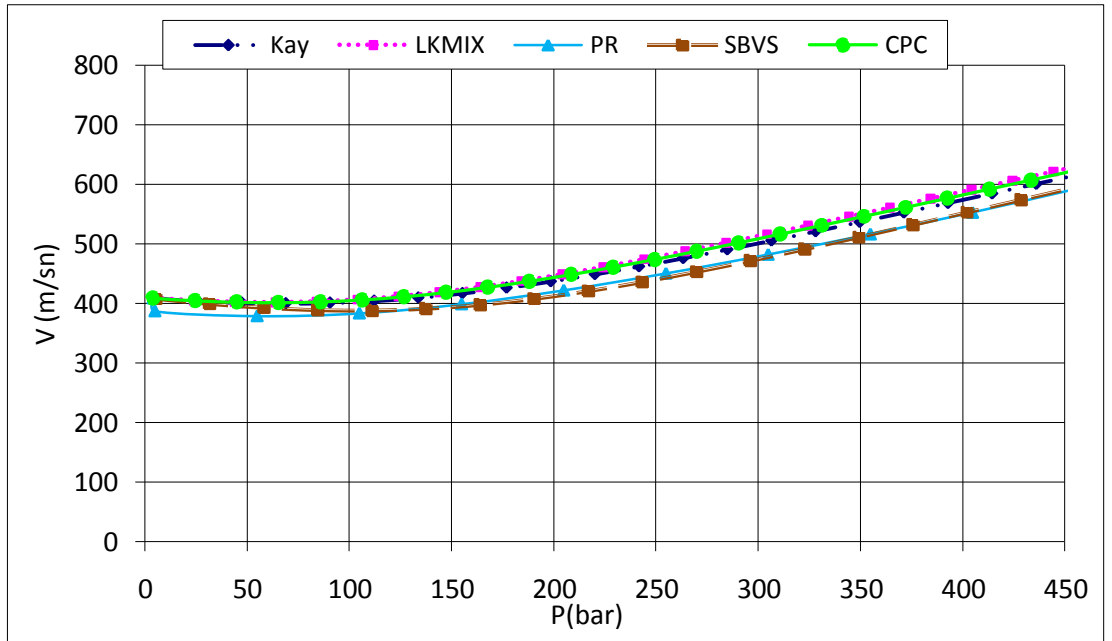


Şekil 6.67 : Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ değerinde DAK ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.

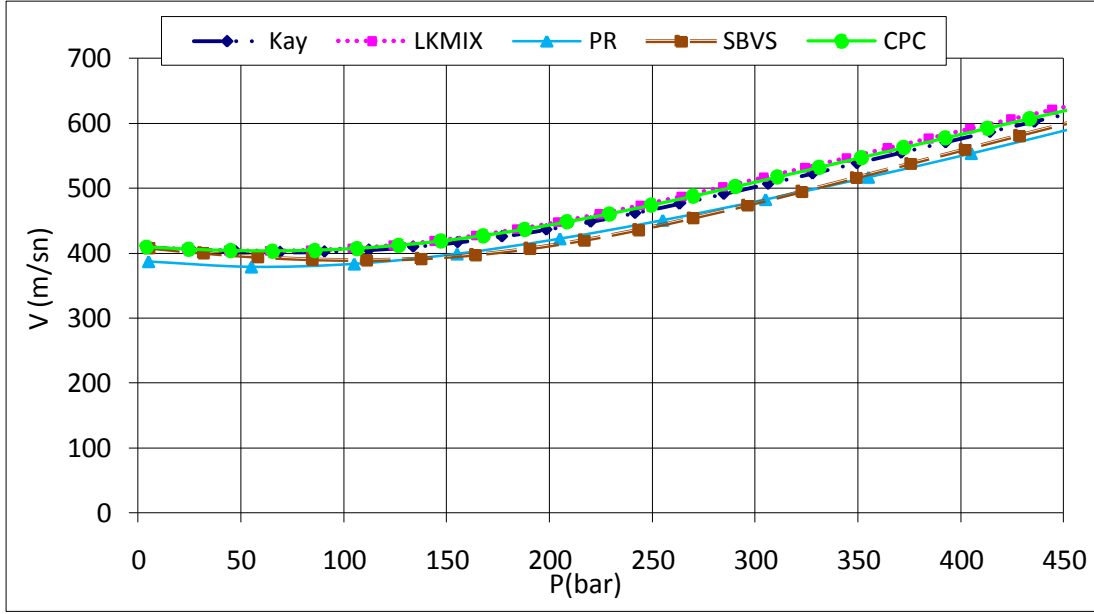


Şekil 6.68 : Gaz#2 gazı için $T_r=1.5$ değerinde HY ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.

Grafiklerde görüldüğü gibi 200 bara kadar olan kısımda karışım kurallarından ve durum denkleminde hesaplanan sonuçlar birbirine yakındır. Şekil 6.67 ve Şekil 6.68'da SBVS ve diğer karışım kuralları 200 bar üzerinde benzer tahminlerde bulunurken PR durum denkleminde hesaplanan sonuçlar daha düşük kalmaktadır. DAK ile ses yayılma hızı değişim değeri için 450 bar'da elde edilen değerlerde mutlak hata 22 m/sn , bağıl hata ise % 3.0 olarak hesaplanmıştır.

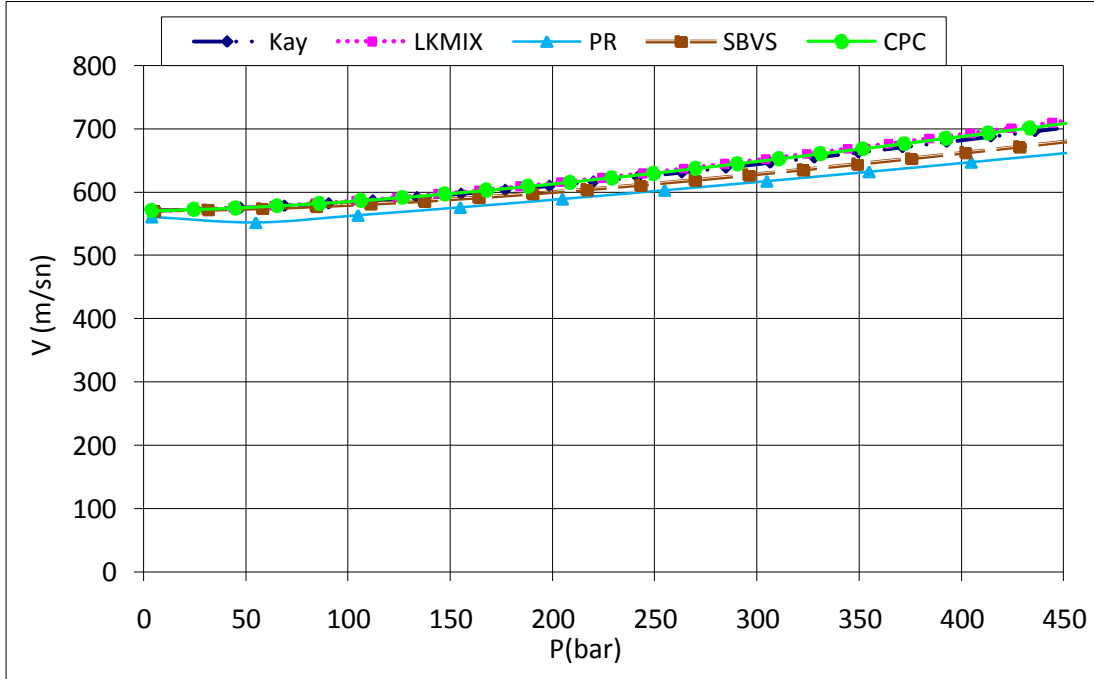


Şekil 6.69 : Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ değerinde DAK ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.

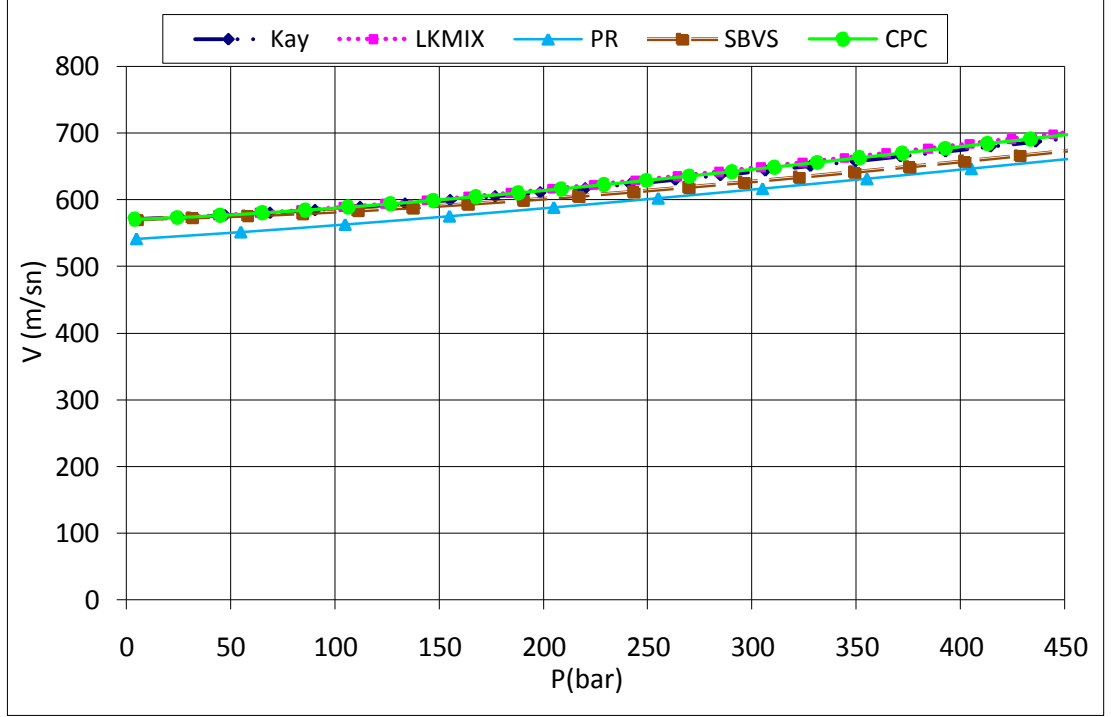


Şekil 6.70 : Gaz#2 gazı için $T_r=2.0$ değerinde HY ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.

Yukarıdaki şekillerden de (Şekil 6.69 ve Şekil 6.70) görüldüğü gibi ses yayılma hızı sıcaklığın artması ile tahminler birbirine daha çok yaklaşmaktadır. Özellikle SBVS PR durum denklemine yaklaşmaktadır. DAK kullanılarak ses yayılma hızı değişim değeri için 450 bar'da elde edilen değerlerde mutlak hata 3.12 m/sn , bağıl hata ise % 0.5 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.71 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ değerinde DAK ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.



Şekil 6.72 : Gaz#2 gazı için $T_r=4.0$ değerinde HY ile basınç-ses yayılma hızı grafiği.

Şekil 6.71 ve 6.72'te sıcaklığın artması ile birlikte SBVS PR durum denkleminde bir miktar uzaklaşmaktadır. DAK kullanılarak ses yayılma hızı değişim değeri için 450 bar'da elde edilen değerlerde mutlak hata 18 m/sn , bağıl hata ise % 2.0 olarak hesaplanmıştır.

7. SONUÇLAR

Bu çalışmada Dranchuk ve Abu-Kassem ve Hall–Yarborough z faktörü korelasyonlarının kısmi türevleri kullanılarak gazların artık ve termofiziksel özellikleri hesaplanmıştır. hesaplanan bu değerler, referans programlar ve tablolar ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca artık ve termofiziksel özelliklerin tahmininde karışım kurallarının etkisinde araştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. DAK ve HY z faktörü korelasyonlarından hesaplanan birinci dereceden sıcaklık türevlerinden elde edilen termofiziksel özellikler birbirlerine çok yakındır. Yüksek indirgenmiş sıcaklıklarda ise artık entalpi ve artık entropi değerleri için HY korelasyonu sonuçları genel olarak PR durum denkleminde elde edilen değerlere daha yakındır.
2. İkinci dereceden sıcaklık kısmi türevinin kullanıldığı C_p hesaplarında HY denklemi düşük indirgenmiş sıcaklıklarda DAK'a göre çok daha iyi sonuçlar vermektedir. Yüksek indirgenmiş sıcaklıklarda ise sonuçlar birbirlerine benzerdir.
3. z faktörünün basınca göre birinci türevinin kullanıldığı ses yayılma hızı incelendiğinde, $T_r=1.2$ değerinde 100 bar civarında saçılma başlamaktadır. Artan indirgenmiş sıcaklık değeri ile birlikte tahminler birbirine yaklaşmaktadır. Genel olarak düşük indirgenmiş sıcaklıklarda ($T_r=1.2$ civarında) DAK korelasyonu PR durum denkleminde daha yakın sonuçlar üretmektedir.
4. Çok bileşenli sistemlerde farklı karışım kurallarından elde edilen değerler ancak düşük basınçlarda PR baz alındığında birbirine yakın değerler vermektedir. Artan basınç ile birlikte referans durumdan uzaklaşmalar artmaktadır.

5. Gaz karışımlarını modellemek için kullanılan karmaşık karışım kuralları, korelasyon sonuçlarını referans denklem olan PR durum denklemine yaklaştırmakta başarılı olmamaktadır.
6. SBVS karışım kuralı artık entalpi ve artık entropi, ısı kapasitesi ve gaz içerisindeki ses yayılma hızı değerlerinde diğer karışım kurallarına göre daha büyük sonuçlar üretmektedir.
7. SBVS karışım kuralı kullanılarak elde edilen artık entalpi, artık entropi ve ısı kapasitesi değerleri PR durum denklemine daha yakın sonuçlar verirken gaz içerisindeki ses yayılma hızı değerlerinin hesaplanmasında CPC karışım kuralı daha başarılıdır.
8. SBVS C_{7+} miktarına diğer karışım kurallarından daha duyarlıdır. Artan indirgenmiş sıcaklıkla birlikte bu etki daha belirgin hale gelmektedir.
9. Gazın moleküler ağırlığının artması ile birlikte, indirgenmiş sıcaklık değeri arttıkça karışım kurallarının davranışında belirgin farklılıklar ortaya çıkmaktadır.
10. DAK ve HY korelasyonları sonuçları PR durum denkleminin sonuçları ile karşılaştırıldığında, artık ve termodinamik özelliklerin bulunmasında duyarlı sonuçlar üretmemektedir. Her iki korelasyon da dar bir aralıkta kullanılabilir sonuçlar üretebilmektedir.

KAYNAKLAR

- Adel M. Elsharkawy, Yousef S. Kh. S. Hashem ve Abbas A. Alikhan**, 2000: Compressibility Factors for Gas Condensate, *SPE* 59702, presented at the SPE 2000 Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference held in Midland, Texas, USA.
- Corredor J. H., Piper L. D. ve McCain W. D.**, 1992: Compressibility Factors for Naturally Occuring Petroleum Gases, *SPE* 24864, presented at the 1985 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Washington, DC.
- Dranchuk P. M. ve Abu-Kassem J. H.**, 1975: Calculation of z Factors for Natural Gases Using Equation of State, *JPT*, July-September, 34-36.
- Hall K. R. ve Yarbrough L.**, 1973: A New Equation of State z Factor Calculations. *Oil and Gas Journal* , Vol. 8 June 18, 82-92.
- Hankinson, R. W., Thomas, L.,K., and Phillips, K. A.**, 1969: Predict Natural Gas Properties, *Hydrocarbon Processing*, sayfa 106-108.
- Kay W. B.**, 1936: Density of Hydrocarbon Gases and Vapors at the High Temperature and Pressure, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 28, sayfa 1014-1019.
- Kumar S.**, 1987: Gas Production Engineering, Vol. 4, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, USA.
- Lee, B. J., Kessler, M. G.**, 1975: A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States, *AIChE J.*, Vol. 3., sayfa 510-527.
- Lee, B. J., Kessler, M. G.**, 1976: Improved Prediction of Enthalpy of Fractions, *Hydrocarbon Processing*.
- McCain W. D.**, 1990: The Properties of Petroleum Fluids, 2nd ed., PennWell Books, Tulsa, Oklahoma, USA.
- Papay, J.**, 1968: A Termelstechnologiai Parameterek Valtozasa a Gazlelepki Muvelese Soran, *OGIL MUZS*, Tud, Kuzl., Budapest, sayfa 267-268
- Pedersen K. S., Christensen P. L.**, 2007: Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids, CRC Press, Taylor and Francis Group, NW, USA.
- Pekin, B.**, 1967: Fizikokimya Dersleri Gazlar ve Kimyasal Termodinamik, *Ders Kitabı Cilt 1*, Ege Üniversitesi Matbaası, Bornova, İzmir.
- Peng, D., Robinson, D. B.**, 1976: A New Two-Constant Equation of State, *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, Vol. 15, No. 1, 59-64.

- Pitzer, K. S.**, 1955: The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. I. Theoretical Basis and Virial Coefficients, *Journal of The American Chemical Society*, Vol. **77**, sayfa 3427-3433
- Reid R. C., Prausnitz J. M. ve Poling B. E.**, 1987: The Properties of Gases & Liquids, **4th** ed, McGraw-Hill, Inc. Newyork, USA.
- Sengers J. V., Kayser R. F., Peters C. J. ve White H. J.**, 2000: Equations of state for Fluids and Fluids Mixtures, Vol. **5** , *Part 1*, Elsevier B.V., Amsterdam, Netherlands.
- Smith J. M., Van Ness H. C. ve Abbott M. M.**, 1996: Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, **5th** ed., The McGraw-Hill Companies, Inc., USA.
- Standing M. B. ve Katz D. L.**, 1942: Density of Crude Oils Saturated with Natural Gas, *Tran. AIME*, Vol. 146, sayfa 140-149.
- Stewart, W. F., Burkhardt, S. F., Voo, D.**,1959: Prediction of Pseudocritical Parameters for Mixtures, Presented at the AIChE meeting, Kansas City, USA.
- Takacs, G.**, 1976: Comparisons Made for Computer z-factor Calculation, *Oil and Gas Journal*, sayfa 64-66
- Tarek A.**, 1993: Hydrocarbon Phase Behavior, Vol. **7**, Gulf Publishing Company, Houston, Texas, USA.
- van der Waals J. D.**, 1873: Over de Continuïteit van den Gas en Vloeïstoftoestand, Presented at the Leiden University, doctoral thesis, Dutch.
- Wayne C. E. ve Byung I. L.**, 1984: Applied Hydrocarbon Thermodynamics, Vol. **1**, Houston, Texas, USA.
- Whitson C. H. ve Brule M. R.**, 2000: Phase Behavior. *SPE*. Monograph Vol. **20**, Henry L. Doherty Series, Texas, USA.
- Xiang H. W.**, 2005: The Corresponding State Principle and Its Practice Thermodynamic, Transport and Surface Properties of Fluids, Elsevier B.V., Amsterdam, Netherlands.
- Yamanlar Ş., Moral Ç.**, 2007: İki Parametrelili Bir z Faktörü Korelasyonunun Gazların Termofiziksel Özelliklerini Belirlemedeki Duyarlılığı, *15nd International Petroleum and Natural Gas Congress and Exhibition of Turkey*, Ankara.
- Yamanlar Ş. Ay E.**, 2009: İki parametrelili z Faktörü Korelasyonu Karışım Kurallarının Çok Bileşenli Gazların Artık (Residual) Büyüklükleri Üzerindeki Etkisi. *17nd International Petroleum and Natural Gas Congress and Exhibition of Turkey*, May 13-15, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Eda Ay Dilsiz

Doğum Yeri ve Tarihi: Adana 16.03.1981

Adres: İTÜ Maden Fakültesi Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği

Sarıyer/İSTANBUL

Lisans Üniversitesi: Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Bölümü / İstanbul Teknik Üniversitesi

Yayımlar: Yamanlar Ş., Ay E., 2009, İki Parametreliz Faktörü Korelasyonu Karışım Kurallarının Çok Bileşenli Gazların Artık (Residual) Büyüklükleri Üzerindeki Etkisi, *International Congress, İpetgaz*, May 13-1, Ankara, Türkiye