



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ &  
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΓΕΩΦΥΣΙΚΗΣ**

**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΥΤΟΜΑΤΗΣ ΡΥΘΜΙΣΗΣ  
ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΚΥΒΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΓΙΑ  
ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΑ ΡΕΥΣΤΑ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΚΑΝΑΚΑΚΗ ΕΙΡΗΝΗ-ΜΑΡΙΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΓΑΓΑΝΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.**

**Αθήνα, Ιούλιος 2020**





**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ &  
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ ΓΕΩΦΥΣΙΚΗΣ**

**ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΑΥΤΟΜΑΤΗΣ ΡΥΘΜΙΣΗΣ  
ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΚΥΒΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ ΓΙΑ  
ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΑ ΡΕΥΣΤΑ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΚΑΝΑΚΑΚΗ ΕΙΡΗΝΗ-ΜΑΡΙΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΓΑΓΑΝΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.**

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις \_\_\_/\_\_\_/2020

Γαγάνης Βασίλειος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΜΠ,.....(υπογραφή)

Σταματάκη Σοφία, Καθηγήτρια ΕΜΠ,.....(υπογραφή)

Μαγουλάς Κωνσταντίνος, Καθηγητής ΕΜΠ,.....(υπογραφή)

*Στους γονείς μου και στον αδερφό μου*

## Ευχαριστίες

Στοιχειώδης υποχρέωση πολιτισμού είναι να αναγνωρίζουμε και να εκτιμούμε την αξία των ανθρώπων που στάθηκαν εμπνευστές και αρωγοί των νέων στο δρόμο της αρετής.

Και δική μου ανάγκη είναι να απευθύνω τη βαθύτατη ευγνωμοσύνη μου στον Επίκουρο Καθηγητή του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου τον κύριο Βασίλειο Γαγάνη, καθοδηγητή μου στη διεκπεραίωση της διπλωματικής μου εργασίας. Ακόμη, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στην κυρία Ευαγγελία Κόφφα της οποίας η βοήθεια υπήρξε ανεκτίμητη.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ και στην κυρία Σοφία Σταματάκη, Καθηγήτρια του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, η οποία αποτέλεσε και αποτελεί για εμένα πρότυπο γυναίκας με δυναμική προσωπικότητα, γυναίκας - Μηχανικού που κατέρριψε το στερεότυπο του άνδρα Μηχανικού.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω τους δικούς μου ανθρώπους, την οικογένειά μου, για την ηθική στήριξη στην προσπάθειά μου καθ' όλη τη διάρκεια των μαθητικών και φοιτητικών μου χρόνων.

## Περίληψη

Η διαδικασία της δειγματοληψίας πετρελαϊκού ρευστού αποτελεί θεμελιώδες βήμα για την ανάπτυξη ενός κοιτάσματος καθώς η ακόλουθη εργαστηριακή ανάλυση PVT παρέχει πληθώρα πληροφοριών σχετικά με τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του ρευστού. Δεδομένου ότι λόγω του υψηλού τους κόστους οι εργαστηριακές μετρήσεις πραγματοποιούνται σε περιορισμένο εύρος συνθηκών του ταμειυτήρα, απαιτείται η χρήση ενός μαθηματικού εργαλείου το οποίο θα μπορεί να προβλέψει υπολογιστικά τις τιμές των απαιτούμενων ιδιοτήτων σε διάφορες συνθήκες οι οποίες αναμένεται να απαντηθούν κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσης του ταμειυτήρα τόσο στο πορώδες μέσο όσο και στις σωληνώσεις των γεωτρήσεων παραγωγής. Η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος είναι αυτή των κυβικών καταστατικών εξισώσεων η ακρίβεια των οποίων όταν εφαρμόζονται σε πετρελαϊκά μίγματα είναι ανεπαρκής και βελτιστοποιείται μόνο εφόσον αυτές ρυθμιστούν προκειμένου οι προβλέψεις τους να προσαρμοστούν στα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Δεδομένου ότι η συγκεκριμένη διαδικασία δεν είναι εύκολη και επαφίεται κατά κύριο λόγο στην εμπειρία του χρήστη, έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις που αποσκοπούν στο να «αυτοματοποιήσουν» τη διαδικασία ρύθμισης. Ωστόσο, η ποιότητα των αποτελεσμάτων τους δεν έχει ελεγχθεί διεξοδικά. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία πραγματοποιείται εφαρμογή, έλεγχος και αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας τριών από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων πάνω σε μία ποικιλία πετρελαϊκών ρευστών.

## **Abstract**

The sampling process of petroleum fluids is a fundamental step in the development of a reservoir, as the subsequent laboratory PVT analysis provides a plethora of information regarding the thermodynamic behavior of a fluid. Due to the high cost of laboratory experiments, these are usually performed within a specific range of conditions (pressure and temperature), imposed by the reservoir itself. For this reason, a mathematical tool is required that can computationally predict the values of the required properties under a wide range of conditions expected to be encountered during the exploitation of the field both in the reservoir as well as in the wells. The most commonly used mathematical tool are the cubic Equations of State (EoS), the accuracy of which when applied to petroleum fluids is limited and can be optimized only if the equations are adjusted so that their predictions can adequately match the available measured PVT study values. Since this process is not easy and depends primarily on the user's experience, several methods have been proposed that aim to "automate" the tuning process. However, the quality of the results yielded using these methods has not been thoroughly examined. In the current Diploma Thesis, three of the most common methods of automatic tuning of Equations of State were thoroughly examined and evaluated on a variety of petroleum fluids.

## Περιεχόμενα

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	1
1.1 Ανάγκη μελέτης ροής εντός των ταμιευτήρων και βελτιστοποίηση παραγωγής .....	1
1.2 Παραδοσιακές προσεγγίσεις μοντελοποίησης (Traditional modeling approaches) ...	3
1.3 Προσομοίωση ταμιευτήρα (Reservoir simulation) .....	3
1.3.1 Κύριες αρχές που διέπουν τα αριθμητικά μοντέλα προσομοίωσης .....	4
1.3.2 Αναγκαιότητα προσομοίωσης θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ρευστών .....	6
1.3.3 Μοντέλα προσομοίωσης ταμιευτήρων .....	6
1.3.4 Αναλυτική μέθοδος (Analytical method) .....	7
1.3.5 Αριθμητικά μοντέλα επίλυσης .....	8
1.4 Σύντομη περιγραφή καταστατικών εξισώσεων (EoS) και ανάγκης για ρύθμιση .....	9
1.5 Σκοπός και περιεχόμενο διπλωματικής .....	10
<b>2. ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΑ ΡΕΥΣΤΑ</b> .....	12
2.1 Σύσταση πετρελαϊκών ρευστών .....	12
2.2 Ταξινόμηση πετρελαϊκών ρευστών .....	13
2.3 Συστήματα φυσικού αερίου (Natural gas reservoirs) .....	16
2.3.1 Ξηρό φυσικό αέριο (Dry Gas) .....	17
2.3.2 Υγρό φυσικό αέριο (Wet Gas) .....	17
2.3.3 Αέριο συμπύκνωμα (Gas Condensate) .....	18
2.4 Συστήματα πετρελαίου (Oil reservoirs) .....	18
2.4.1 Πτητικό πετρέλαιο (Volatile Oil) .....	19
2.4.2 Μαύρο πετρέλαιο (Black Oil) .....	19
<b>3. ΑΝΑΛΥΣΗ PVT</b> .....	21
3.1 Δειγματοληψία πετρελαϊκών ρευστών .....	23
3.2 Εξοπλισμός ενός εργαστηρίου PVT .....	24
3.3 Καθορισμός σύστασης πετρελαϊκών δειγμάτων .....	25
3.4 Εργαστηριακές δοκιμές PVT .....	25
3.4.1 Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (Constant Composition Expansion, CCE) .....	26
3.4.2 Διαφορική εκτόνωση (Differential Liberation, DLE) .....	28
3.4.3 Δοκιμή διαχωρισμού (Separator Test) .....	30
<b>4. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΕΣΑ</b> .....	32
4.1 Δοκιμή θερμοδυναμικής σταθερότητας φάσεων (Stability test) .....	33
4.1.1 Γραφική επίλυση θερμοδυναμικής σταθερότητας φάσεων κατά Michelsen	34



4.1.2	Αλγόριθμος επίλυσης θερμοδυναμικής σταθερότητας φάσεων του Michelsen	36
4.2	Υπολογισμός εκτόνωσης .....	37
4.2.1	Μαθηματική προσέγγιση του προβλήματος εκτόνωσης .....	38
4.2.2	Επίλυση συστήματος που αποτελείται από $2N+1$ εξισώσεις και $2N+1$ αγνώστους.....	39
4.3	Προσομοίωση μελετών PVT .....	40
4.3.1	Αλγόριθμος προσομοίωσης ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE) .....	40
4.3.2	Αλγόριθμος προσομοίωσης διαφορικής εκτόνωσης (DLE).....	43
4.3.3	Αλγόριθμος προσομοίωσης δοκιμής διαχωρισμού (ST).....	46
<b>5.</b>	<b>ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ</b> .....	<b>47</b>
5.1	Ιδανικά αέρια .....	48
5.2	Πραγματικά αέρια.....	49
5.3	Κυβικές καταστατικές εξισώσεις (cubic Equations of State, cEoS).....	50
5.3.1	Κυβική καταστατική εξίσωση van der Waals (vdW cEoS) .....	50
5.3.2	Κυβική καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK cEoS).....	53
5.3.3	Κυβική καταστατική Εξίσωση Peng-Robinson (PR cEoS).....	54
5.4	Κρίσιμες ιδιότητες και ακεντρικός παράγοντας .....	55
5.5	Κανόνες ανάμιξης (mixing rules) και δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (binary interaction coefficients).....	58
5.6	Συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (volume shift or volume translation factor).....	59
5.7	Χαρακτηρισμός βαρέος κλάσματος $C_{7+}$ (plus fraction).....	61
5.7.1	Κατάτμηση (splitting).....	62
5.7.2	Ομαδοποίηση (lumping).....	64
<b>6.</b>	<b>ΡΥΘΜΙΣΗ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ</b> .....	<b>66</b>
6.1	Ρύθμιση (tuning) καταστατικών εξισώσεων.....	66
6.2	Ανάλυση Παλινδρόμησης (Regression Analysis) .....	68
6.3	Μεθοδολογίες ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων για πετρελαϊκά ρευστά.....	69
6.3.1	Μεθοδολογία ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων (Coats & Smart, 1986) .	72
6.3.2	Μεθοδολογία ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων της (Pedersen, 1989) ....	73
6.3.3	Μεθοδολογία ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων του Whitson (Whitson, 2000)	75
6.4	Μειονεκτήματα και κίνδυνοι ρύθμισης παραμέτρων μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης .....	78

<b>7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....</b>	<b>80</b>
7.1 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 1.....	82
7.2 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 2.....	93
7.3 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 3.....	104
7.4 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 4.....	114
7.5 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 5.....	123
7.6 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 6.....	132
7.7 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 7.....	142
7.8 Ποιοτική κριτική μεθόδων αυτόματης ρύθμισης κυβικών καταστατικών εξισώσεων 151	
7.8.1 Ποιοτική κριτική μεθόδων αυτόματης ρύθμισης κυβικών καταστατικών εξισώσεων για μίγματα υδρογονανθράκων.....	151
7.8.2 Ποιοτική κριτική μεθόδων αυτόματης ρύθμισης κυβικών καταστατικών εξισώσεων για πετρελαϊκά ρευστά με ανόργανα συστατικά.....	154
<b>8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>156</b>
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>159</b>

## Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1.1: Απεικόνιση της Αρχής Διατήρησης Μάζας της ροής ( <a href="http://www.forestjiang.wordpress.com">www.forestjiang.wordpress.com</a> , 2015) .....	4
Σχήμα 2.1: Δομικοί τύποι διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων με έξι άτομα άνθρακα (Danesh, 1998) .....	13
Σχήμα 2.2: Διάγραμμα φάσεων ενός πολυσυστατικού μίγματος υδρογονανθράκων (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004).....	16
Σχήμα 2.3: Διάγραμμα φάσεων για ξηρό αέριο (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004).....	17
Σχήμα 2.4: Διάγραμμα φάσεων για υγρό αέριο (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004).....	17
Σχήμα 2.5: Διάγραμμα φάσεων για αέριο συμπύκνωμα (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004).....	18
Σχήμα 2.6: Διάγραμμα φάσεων για πτητικό πετρέλαιο (Danesh, 1998).....	19
Σχήμα 2.7: Διάγραμμα φάσεων για μαύρο πετρέλαιο (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004) ..	20
Σχήμα 3.1: Η τυπική διαδρομή που ακολουθεί ένα πετρελαϊκό ρευστό από τον ταμιευτήρα στην επιφάνεια (Pedersen & Christensen, 2007).....	21
Σχήμα 3.2: Σύγχρονο PVT κελί ( <a href="http://www.behandishanco.com">www.behandishanco.com</a> ).....	24
Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση πειράματος ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης πετρελαίου υπό σταθερή σύσταση (Constant Composition Expansion, CCE) .....	27
Σχήμα 3.4: Διάγραμμα σχετικού όγκου ( $V_r$ ) – πίεσης από την ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004).....	28
Σχήμα 3.5: Σχηματική απεικόνιση πειράματος διαφορικής εκτόνωσης (Differential Liberation Expansion, DLE) (Pedersen & Christensen, 2007) .....	29
Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση δοκιμής διαχωρισμού (Pedersen & Christensen, 2007).....	30
Σχήμα 4.1: Γεωμετρική ερμηνεία της προσέγγισης Michelsen (Γαγάνης, 2020) .....	35
Σχήμα 4.2: Κριτήριο σύγκρισης των δύο παράλληλων επιπέδων κατά Michelsen (Whitson, 2000).....	36
Σχήμα 4.3: Σχηματική απεικόνιση ενός flash κελιού (Pedersen, 1989).....	38
Σχήμα 5.1: Εξιδανικευμένο διάγραμμα Πίεσης-Όγκου (PVT) για ένα καθαρό συστατικό (Ahmed, 2016).....	52
Σχήμα 5.2: Συνοπτική παρουσίαση της πορείας για εκτίμηση του γραμμομοριακού όγκου κάθε συστατικού (Γαγάνης, 2020) .....	56
Σχήμα 5.3: Κατανομή $\Gamma$ για το $C_{7+}$ (Ahmed, 2016) .....	63
Σχήμα 6.1: Μειονεκτήματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων (Pedersen, Thomassen, & Fredenslund, 1989) .....	78
Σχήμα 6.2: Διαφορετικές προρρήσεις φακέλων φάσεων όπως προκύπτουν έπειτα από την ρύθμιση των παραμέτρων καταστατικών εξισώσεων μετά την εφαρμογή των μεθόδων αυτόματης ρύθμισης των Coats και Smart, και της Pedersen για το ίδιο πετρελαϊκό ρευστό .....	79

## Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1.1: Από το Reservoir Management στη ρύθμιση των EoS .....	10
Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα ρύθμισης κυβικών καταστατικών εξισώσεων .....	32
Διάγραμμα 4.2: Διάγραμμα ροής εκτέλεσης CCE με χρήση EoS.....	42
Διάγραμμα 4.3: Διάγραμμα ροής εκτέλεσης DLE με χρήση EoS.....	45
Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα ροής εκτέλεσης ST με χρήση EoS.....	46
Διάγραμμα 7.1: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.....	84
Διάγραμμα 7.2: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης.....	85
Διάγραμμα 7.3: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	86
Διάγραμμα 7.4: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	87
Διάγραμμα 7.5: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης .....	88
Διάγραμμα 7.6: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.....	88
Διάγραμμα 7.7: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου (Gas $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	89
Διάγραμμα 7.8: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.....	95
Διάγραμμα 7.9: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης.....	96
Διάγραμμα 7.10: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	97
Διάγραμμα 7.11: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	98
Διάγραμμα 7.12: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	99
Διάγραμμα 7.13: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου ( Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.....	100
Διάγραμμα 7.14: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου (Gas $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης .....	101
Διάγραμμα 7.15: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.....	106
Διάγραμμα 7.16: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης.....	107
Διάγραμμα 7.17: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	108
Διάγραμμα 7.18: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	109
Διάγραμμα 7.19: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	109
Διάγραμμα 7.20: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου ( Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.....	110

Διάγραμμα 7.21: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου ( $G_s S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης .....	111
Διάγραμμα 7.22: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.....	116
Διάγραμμα 7.23: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης.....	116
Διάγραμμα 7.24: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	117
Διάγραμμα 7.25: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο (GOR) συναρτήσει της πίεσης .....	118
Διάγραμμα 7.26: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου ( $O_s S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	119
Διάγραμμα 7.27: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.....	120
Διάγραμμα 7.28: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου ( $G_s S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης .....	120
Διάγραμμα 7.29: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.....	125
Διάγραμμα 7.30: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης.....	125
Διάγραμμα 7.31: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	126
Διάγραμμα 7.32: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	127
Διάγραμμα 7.33: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου ( $O_s S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	127
Διάγραμμα 7.34: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.....	128
Διάγραμμα 7.35: Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου ( $G_s S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	129
Διάγραμμα 7.36: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.....	134
Διάγραμμα 7.37: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης.....	135
Διάγραμμα 7.38: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	136
Διάγραμμα 7.39: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	136
Διάγραμμα 7.40: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου ( $O_s S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	137
Διάγραμμα 7.41: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.....	138
Διάγραμμα 7.42: Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου ( $G_s S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	139
Διάγραμμα 7.43: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.....	144

Διάγραμμα 7.44: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης.....	144
Διάγραμμα 7.45: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	145
Διάγραμμα 7.46: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	146
Διάγραμμα 7.47: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου ( $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	147
Διάγραμμα 7.48: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor $Z$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	147
Διάγραμμα 7.49: Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου ( $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης.....	148

## Λίστα Πινάκων

Πίνακας 2.1: Τυπική σύσταση των διαφόρων τύπων πετρελαίου.....	14
Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά πετρελαϊκών ρευστών (Smith, 2013).....	15
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα που προκύπτουν από τον αλγόριθμο του Michelsen .....	37
Πίνακας 6.1: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ HC/non HC στη βιβλιοθήκη του WinProp.....	73
Πίνακας 6.2: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ HC/non HC που προτείνονται στην μεθοδολογία της Pedersen (Pedersen, 1989).....	75
Πίνακας 6.3: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ HC/non HC που προτείνονται στην μεθοδολογία του Whitson (Whitson, Phase Behavior, 2000).....	77
Πίνακας 6.4: Συνοπτική περιγραφή μεθόδων αυτόματης ρύθμισης που χρησιμοποιήθηκαν στη διπλωματική εργασία.....	77
Πίνακας 7.1: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 1.....	82
Πίνακας 7.2: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού .....	83
Πίνακας 7.3: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	90
Πίνακας 7.4: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	91
Πίνακας 7.5: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος.....	92
Πίνακας 7.6: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 2.....	93
Πίνακας 7.7: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού .....	94
Πίνακας 7.8: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	102
Πίνακας 7.9: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	102
Πίνακας 7.10: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος.....	103
Πίνακας 7.11: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 3.....	104
Πίνακας 7.12: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού .....	105
Πίνακας 7.13: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	112
Πίνακας 7.14: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	113

Πίνακας 7.15: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος .....	113
Πίνακας 7.16: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 4.....	114
Πίνακας 7.17: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού .....	115
Πίνακας 7.18: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	121
Πίνακας 7.19: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωριστή.....	122
Πίνακας 7.20: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος .....	122
Πίνακας 7.21: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 5.....	123
Πίνακας 7.22: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού .....	124
Πίνακας 7.23: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	130
Πίνακας 7.24: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	130
Πίνακας 7.25: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος .....	131
Πίνακας 7.26: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 6.....	132
Πίνακας 7.27: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού .....	133
Πίνακας 7.28: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	140
Πίνακας 7.29: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	141
Πίνακας 7.30: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα για διαφορετικές πειραματικές παρατηρήσεις.....	141
Πίνακας 7.31: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 7.....	142
Πίνακας 7.32: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού .....	143
Πίνακας 7.33: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	149
Πίνακας 7.34: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού .....	149
Πίνακας 7.35: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος .....	150
Πίνακας 7.36: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 1.....	152
Πίνακας 7.37: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 2.....	152
Πίνακας 7.38: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 3.....	153
Πίνακας 7.39: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 4.....	153
Πίνακας 7.40: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 5.....	154
Πίνακας 7.41: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 6.....	155
Πίνακας 7.42: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 7.....	155

## **Λίστα Εικόνων**

Εικόνα 7.1: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού .....	82
Εικόνα 7.2: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού .....	93
Εικόνα 7.3: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού .....	104
Εικόνα 7.4: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού .....	114
Εικόνα 7.5: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού .....	123
Εικόνα 7.6: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού .....	132
Εικόνα 7.7: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού .....	142





# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Μηχανική των Πετρελαίων είναι ο κλάδος της μηχανικής που ασχολείται με την εξόρυξη υδρογονανθράκων και τη βελτιστοποίηση της ανάκτησής τους από υπόγειους ταμιευτήρες (reservoirs). Η βελτιστοποίηση επιτυγχάνεται μέσω της μελέτης ροής των πετρελαϊκών ρευστών στο εσωτερικό των υπογείων ταμιευτήρων που τα φιλοξενούν, σε μεγάλο βάθος από την επιφάνεια της γης. Καθόσον ένας Μηχανικός δε θα μπορέσει ποτέ να προσεγγίσει φυσικά τον ταμιευτήρα και να παρακολουθήσει από κοντά όλες τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε αυτόν ώστε να συλλέξει πληροφορία και τελικά να κατευθύνει τη διαδικασία ανάκτησης, λύση σε αυτό το ζήτημα έρχεται να δώσει η προσομοίωση των διεργασιών σε έναν ενεργό ταμιευτήρα υδρογονανθράκων.

Το παρόν κεφάλαιο αποσκοπεί στην ανάδειξη της αναγκαιότητας της μελέτης ροής των πετρελαϊκών ρευστών μέσα στους ταμιευτήρες με τη χρήση των μοντέλων προσομοίωσης και ειδικότερα αυτών πλήρους σύστασης. Οικοδομείται σταδιακά η λογική που οδηγεί στην ανάγκη δημιουργίας και ρύθμισης μοντέλων καταστατικών εξισώσεων (Equations of State, EoS) μέσω των οποίων θα γίνεται η πρόρρηση των ογκομετρικών ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς των φάσεων των ρευστών ταμιευτήρα κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης ταμιευτήρων.

## 1.1 Ανάγκη μελέτης ροής εντός των ταμιευτήρων και βελτιστοποίηση παραγωγής

Ως ταμιευτήρας ορίζεται μια συγκέντρωση υδρογονανθράκων σε πορώδη, περατά, ιζηματογενή πετρώματα, η εκμετάλλευση των οποίων κρίνεται συμφέρουσα σύμφωνα με τις τρέχουσες οικονομοτεχνικές συνθήκες.

Ο βαθμός εκμεταλλευσιμότητας ενός ταμιευτήρα υδρογονανθράκων και κατ' επέκταση η οικονομική του απόδοση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, εκ των οποίων υψίστης σημασίας θεωρούνται ο συνολικός όγκος των αποθεμάτων καθώς επίσης και η ταχύτητα ροής των ρευστών στο εσωτερικό του ταμιευτήρα κατά την παραγωγή, αφού υπάρχει άρρηκτη σύνδεση αυτής με τον ογκομετρικό και μαζικό ρυθμό ροής (παροχής) που εντοπίζεται σε κάθε σημείο του ταμιευτήρα, στις γεωτρήσεις και εν τέλει στις παραγόμενες

ποσότητες στην επιφάνεια. Ρυθμός ροής ή παροχή καλείται η ογκομετρική ή η μαζική ροή ρευστών σε ταμιευτήρες, που διέρχονται από μια διατομή κάθετη στην κατεύθυνση ροής, στην μονάδα του χρόνου. Ο ρυθμός ροής των ρευστών του ταμιευτήρα αποτελεί πολύτιμη πληροφορία επειδή σχετίζεται άμεσα με την ποσότητα που είναι δυνατόν να παράγει ο ταμιευτήρας στην επιφάνεια ανά μονάδα χρόνου κι επομένως με το οικονομικό αποτέλεσμα της δραστηριότητας.

Στην πετρελαϊκή βιομηχανία, η διαχείριση ενός ταμιευτήρα υδρογονανθράκων γίνεται με βάση τις αρχές που διέπουν το Reservoir Management, δηλαδή τον κλάδο που ασχολείται με τη βελτιστοποίηση της ανάκτησης των υδρογονανθράκων από έναν ταμιευτήρα με ταυτόχρονη όμως μείωση των κεφαλαιουχικών επενδύσεων και των λειτουργικών εξόδων (Fanchi, 2006). Σύμφωνα με τον Fanchi (2006), ο κύριος αντικειμενικός στόχος του Reservoir Management είναι ο καθορισμός των βέλτιστων συνθηκών που απαιτούνται για τη μεγιστοποίηση της οικονομικής ανάκτησης των υδρογονανθράκων από ένα ενεργό πεδίο υδρογονανθράκων. Ο πιο εκλεπτυσμένος τρόπος επίτευξης του στόχου αυτού είναι με τη μελέτη ροής σε ταμιευτήρες υδρογονανθράκων μέσω της μοντελοποίησής της.

Στόχος της μοντελοποίησης είναι οι δύο κύριες μεταβλητές ενδιαφέροντος, των οποίων οι τιμές πρέπει να εκτιμηθούν μέσω μοντελοποίησης σε κάθε χρονική στιγμή και σε οποιαδήποτε θέση μέσα στον ταμιευτήρα: η πίεση και ο κορεσμός των πόρων σε ρευστά. Η πίεση αποτελεί συνάρτηση του χώρου και του χρόνου  $P = P(x, y, z, t)$ , είναι βαθμωτή για κάθε φάση και αποτελεί το λόγο για τον οποίο τα πετρελαϊκά ρευστά μπορούν να ρέουν. Ο κορεσμός της κάθε ρέουσας φάσης είναι επίσης συνάρτηση του χώρου και του χρόνου  $S = S(x, y, z, t)$  και αποτελεί δείκτη της ποσότητας της κάθε ρέουσας φάσης που υπάρχει μέσα στον πορώδες σχηματισμό. Ορίζεται ως το κλάσμα όγκου του πετρελαίου/νερού/αερίου στον ταμιευτήρα.

Η μοντελοποίηση της ροής και γενικότερα των σημαντικών φυσικών διεργασιών που λαμβάνουν χώρα εντός ενός ταμιευτήρα μπορεί να επιτευχθεί είτε με τις παραδοσιακές προσεγγίσεις μοντελοποίησης (traditional modeling approaches) είτε με την προσομοίωση ταμιευτήρων (reservoir simulation). Στη συνέχεια του κεφαλαίου ακολουθεί λεπτομερής περιγραφή των προσεγγίσεων αυτών.

## 1.2 Παραδοσιακές προσεγγίσεις μοντελοποίησης (Traditional modeling approaches)

Σε γενικές γραμμές, οι παραδοσιακές μέθοδοι πρόβλεψης της απόδοσης ενός ταμιευτήρα μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις κατηγορίες: στις αναλογικές μεθόδους (analogical methods), στις πειραματικές μεθόδους (experimental methods) και στις μαθηματικές μεθόδους (mathematical methods). Οι αναλογικές μέθοδοι χρησιμοποιούν τις ιδιότητες «ώριμων» ταμιευτήρων που είναι από άποψη γεωγραφίας και πετροφυσικής παρόμοιοι με τον ταμιευτήρα ενδιαφέροντος. Οι πειραματικές μέθοδοι εκτιμούν τις μεταβλητές ενδιαφέροντος της Μηχανικής Πετρελαίου (δηλαδή παροχές, πίεση και κορεσμό) στο εργαστήριο και στη συνέχεια τις ανάγουν στην κλίμακα του ταμιευτήρα υδρογονανθράκων. Τέλος, οι μαθηματικές μέθοδοι χρησιμοποιούν εξισώσεις για την πρόβλεψη της απόδοσης ενός ταμιευτήρα υδρογονανθράκων. Τα μαθηματικά μοντέλα είναι η παραδοσιακή προσέγγιση μοντελοποίησης που χρησιμοποιείται περισσότερο από τους Μηχανικούς. Οι παραδοσιακές μαθηματικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη μέθοδο ισορροπίας μάζας (material balance method) και τη στατιστική μέθοδο (statistical method).

## 1.3 Προσομοίωση ταμιευτήρα (Reservoir simulation)

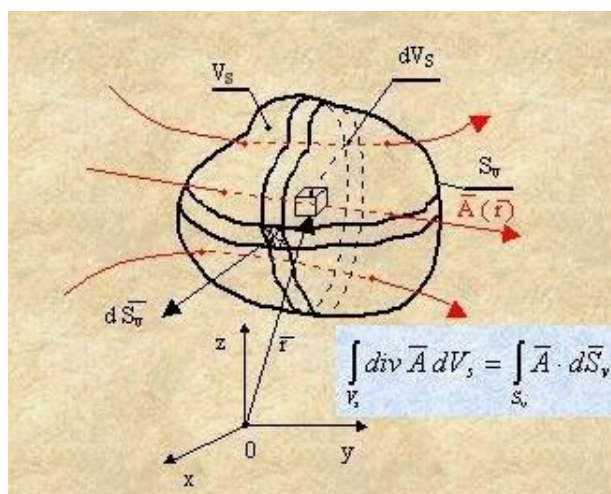
Η χρήση της προσομοίωσης ταμιευτήρα ως εργαλείο πρόβλεψης αποτελεί κοινή πρακτική στη βιομηχανία πετρελαίου. Τα μοντέλα προσομοίωσης συνιστούν την πιο αξιόπιστη προσέγγιση για την περιγραφή της κατάστασης στο εσωτερικό του ταμιευτήρα κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσής του.

Ουσιαστικά, ένα μοντέλο προσομοίωσης αποτελεί μαθηματικό αντίγραφο του υπόγειου ταμιευτήρα. Η εκτεταμένη χρήση της προσομοίωσης ταμιευτήρα οφείλεται στην πρόοδο των υπολογιστικών εγκαταστάσεων καθώς επίσης και των αριθμητικών τεχνικών επίλυσης μερικών διαφορικών εξισώσεων (ΜΔΕ) που εμπλέκονται στην ανάπτυξη του μοντέλου προσομοίωσης. Το σύνολο μερικών διαφορικών εξισώσεων με κατάλληλες αρχικές και συνοριακές συνθήκες ενσωματώνουν τις πιο σημαντικές φυσικές διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα εντός του συστήματος του ταμιευτήρα, όπως είναι η ροή των ρευστών του ταμιευτήρα και η επίλυσή τους καθιστά εφαρμόσιμη την προσομοίωση του ταμιευτήρα. Η επίλυση οδηγεί στον προσδιορισμό όλων των μεγεθών που επιτρέπουν την αξιολόγηση του τρόπου παραγωγής ενός ταμιευτήρα (πίεση, κορεσμός, ρυθμός παροχής κ.λπ.).

### 1.3.1 Κύριες αρχές που διέπουν τα αριθμητικά μοντέλα προσομοίωσης

Οι διαφορικές εξισώσεις είναι μαθηματικές εξισώσεις οι οποίες έχουν προεξάρχοντα ρόλο στην μαθηματική περιγραφή διαφόρων φυσικών φαινομένων. Οι λύσεις των διαφορικών εξισώσεων είναι οι συναρτήσεις του χώρου ή/και του χρόνου όπως, για παράδειγμα, η θερμοκρασία σε διάφορα σημεία γύρω από μία εστία θερμότητας, η πίεση ενός ρεόντος ρευστού ή η ορθή και η διατμητική τάση μίας δυναμικά φορτιζόμενης δοκού.

Οι βασικές αρχές που διέπουν τη λειτουργία του μοντέλου προσομοίωσης και κατ' επέκταση τη διαδικασία παραγωγής είναι οι συνήθεις τρεις που διέπουν τα περισσότερα μηχανικά συστήματα: η Αρχή Διατήρησης Μάζας (Σχήμα 1.1), η Αρχή Διατήρησης της Ενέργειας και η Αρχή Διατήρησης της Ορμής, η οποία στην περίπτωση της ροής σε πορώδες μέσο εκφράζεται με το νόμο του Darcy. Ωστόσο, στη μοντελοποίηση ταμιευτήρων, η Αρχή Διατήρησης της Ενέργειας συχνά δεν λαμβάνεται υπόψη λόγω της τεράστιας έκτασης των επιφανειών συναλλαγής θερμότητας μεταξύ του ρευστού και του πετρώματος εντός του ταμιευτήρα καθώς και της μεγάλης θερμοχωρητικότητας των ίδιων των πετρωμάτων. Αυτοί είναι και οι λόγοι για τους οποίους συχνά θεωρείται ότι η θερμοκρασία μέσα στον ταμιευτήρα κατά τη διάρκεια της παραγωγής παραμένει πρακτικά σταθερή. Επίσης, λόγω της αργής ταχύτητας της κίνησης των ρευστών σε πορώδες μέσο, θεωρείται πως υπάρχει πάντα θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των φάσεων (Ahmed, 2016) επιτρέποντας τη χρήση καταστατικών νόμων (θερμοδυναμικών μοντέλων) για την περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών.



Σχήμα 1.1: Απεικόνιση της Αρχής Διατήρησης Μάζας της ροής (www.forestjiang.wordpress.com, 2015)

Οι τρεις προαναφερθείσες αρχές διέπονται από ισχυρά μη γραμμικές διαφορικές εξισώσεις, οι λύσεις των οποίων δίνουν τις συναρτήσεις της πίεσης και του κορεσμού ενώ οι εμπλεκόμενοι καταστατικοί νόμοι διέπονται από συνοδευτικές αλγεβρικές εξισώσεις.

Σύμφωνα με την Αρχή Διατήρησης της Μάζας, η συνολική ύλη σε ένα κλειστό σύστημα διατηρείται. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι το πετρέλαιο το οποίο παράγεται στην επιφάνεια δεν προέκυψε από το πουθενά και κατά συνέπεια όσο μετακινήθηκε από ένα σημείο συγκεντρώθηκε σε κάποιο άλλο σημείο του ταμιευτήρα. Η μείωση ή η αύξηση της μάζας σε έναν ελεγχόμενο όγκο λόγω της απομάκρυνσης ή της συγκέντρωσης ρευστού λόγω της κίνησής του στον ταμιευτήρα συνεπάγεται τη μείωση ή την αύξηση της πίεσης. Η τελευταία προσδιορίζεται συσχετίζοντας τη μεταβολή της μάζας σε κάθε ελεγχόμενο όγκο με τη συμπίεστικότητα των περιεχομένων ρευστών.

Σε ό,τι αφορά τη διατήρηση της ορμής, ο νόμος του Darcy εκφράζει μαθηματικά τη σχέση μεταξύ της μεταβολής της πίεσης και της ροής ρευστών. Έστω ότι η ροή ενός ρευστού γίνεται μέσω ενός πορώδους μέσου στοιχειώδους μήκους  $dx$  και τμηματικής τομής επιφάνειας  $A$ . Ο νόμος του Darcy μπορεί να απεικονιστεί ως σχέση μεταξύ του ρυθμού ροής  $Q$ , του μήκους  $dx$ , της τμηματικής τομής  $A$ , της πτώσης πίεσης  $dP$  καθώς και του ιξώδους  $\mu$  του ρευστού και της διαπερατότητας  $k$  των πετρωμάτων, δηλαδή:

$$Q = -A \cdot \frac{k}{\mu} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (1.1)$$

όπου,

$\frac{dP}{dx}$  (pascal/m ή atm/cm): η βαθμίδα της πίεσης, που αποτελεί την κινητήριο δύναμη ώθησης ροής του ρευστού στο πορώδες μέσο

$k$  ( $m^2$  ή darcys): η ειδική ή απόλυτη διαπερατότητα (specific or absolute permeability), η οποία είναι ανεξάρτητη του ρευστού που έχει χρησιμοποιηθεί και αναφέρεται στη διεύθυνση ροής κατά την οποία μελετάται η ροή

$\mu$  (pascal · sec ή cP): το ιξώδες που είναι ένα μέτρο της αντίστασης του ρευστού που αυτό παρουσιάζει στη σταδιακή παραμόρφωσή του μετά από διατμητική ή εντατική τάση, που εκφράζεται επίσης και με την αντίσταση που προβάλλει κατά τη ροή του

$A$  ( $m^2$  ή  $cm^2$ ): το εμβαδόν της επιφάνειας της διατομής από την οποία διέρχονται τα ρευστά του ταμιευτήρα

### 1.3.2 Αναγκαιότητα προσομοίωσης θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ρευστών

Ένα σύστημα ταμιευτήρων – ρευστών χαρακτηρίζεται από ιδιαίτερα μεγάλη πολυπλοκότητα. Κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσης των υπόγειων ταμιευτήρων υδρογονανθράκων, δηλαδή κατά τη διάρκεια της παραγωγής, πραγματοποιείται άντληση πετρελαϊκών ρευστών μέσα από τον ταμιευτήρα υδρογονανθράκων. Λόγω της άντλησης των πετρελαϊκών ρευστών, οι συνθήκες πίεσης μέσα στον ταμιευτήρα σε κάθε στάδιο της παραγωγής συνεχώς μεταβάλλονται, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται αλλαγές στη θερμοδυναμική κατάσταση των εναπομείναντων, εντός του ταμιευτήρα υδρογονανθράκων, πετρελαϊκών ρευστών. Επομένως, τα θερμοδυναμικά φαινόμενα αυξάνουν περαιτέρω τη δυσκολία της προσομοίωσης.

Στην πετρελαϊκή βιομηχανία, ο στόχος των Μηχανικών, όπως έχει ήδη αναφερθεί, είναι η βελτιστοποίηση της εκμετάλλευσης των υπόγειων ταμιευτήρων υδρογονανθράκων. Επειδή η παραγωγή καθορίζεται κυρίως από τις θερμοφυσικές ιδιότητες και τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των μιγμάτων υδρογονανθράκων μέσα στον ταμιευτήρα, είναι αναγκαίος και απαραίτητος ο προσδιορισμός της θερμοδυναμικής κατάστασης του πετρελαϊκού μίγματος εντός του ταμιευτήρα κάθε χρονική στιγμή και σε κάθε θέση σε οποιοσδήποτε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Εφόσον η μέτρηση και η φυσική παρατήρηση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων μέσα σε έναν ταμιευτήρα δεν είναι δυνατή απαιτείται ένας τρόπος εκτίμησής τους που δεν είναι άλλος από τη χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων στην προσομοίωση ταμιευτήρων.

### 1.3.3 Μοντέλα προσομοίωσης ταμιευτήρων

Ο πιο βασικός, ίσως, διαχωρισμός των μοντέλων προσομοίωσης ροής σε ταμιευτήρες πετρελαίου βασίζεται στον τρόπο μοντελοποίησης της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των πετρελαϊκών ρευστών. Έτσι, αναγνωρίζονται μοντέλα με τη χρήση απλών αριθμητικών μοντέλων (black oil models) που περιγράφουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των πετρελαϊκών ρευστών και βασίζονται στην Αρχή του Μαύρου Πετρελαίου (Black Oil) καθώς και συνθετότερα μοντέλα τα οποία αξιοποιούν την πλήρη σύσταση των πετρελαϊκών ρευστών (fully compositional models).

Σύμφωνα με την Αρχή του Black Oil, το πετρελαϊκό ρευστό σε κάθε σημείο και σε κάθε χρονική στιγμή μέσα στον ταμιευτήρα αποτελείται από δύο μόνο ψευδοσυστατικά (pseudo-components), εκ των οποίων το ένα είναι το πετρέλαιο του τανκ (tank oil) και το άλλο το παραγόμενο στην επιφάνεια αέριο (tank gas). Η αρχή αυτή είναι ικανοποιητικά ακριβής

όταν το περιεχόμενο πετρελαϊκό ρευστό του υπόγειου ταμιευτήρα είναι πετρέλαιο χαμηλής ή μέσης πτητικότητας. Η εισαγωγή της Αρχής στο μοντέλο ροής του ταμιευτήρα επιτρέπει στο πρόβλημα ισορροπίας φάσεων να επιλυθεί εύκολα με τη χρήση των λεγόμενων Black Oil Tables και πιο συγκεκριμένα των τριών συναρτήσεων, του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού αέριας φάσης  $B_g(P)$ , του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης  $B_o(P)$ , του λόγου αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου  $R_s(P)$ . Ακόμη, στα μοντέλα black oil γίνεται χρήση και δύο αριθμών, των πυκνοτήτων  $\rho_{STO}$  και  $\rho_{STG}$ , όπου οι δείκτες STO και STG αναφέρονται σε πετρέλαιο και αέριο αντίστοιχα, σε συνθήκες επιφάνειας (standard conditions: 60 °F, 14.7 psia).

Από την άλλη πλευρά, τα μοντέλα σύστασης χρησιμοποιούνται σε ταμιευτήρες ρευστών υψηλής πτητικότητας όπως πολύ πτητικά πετρέλαια και αέρια συμυκνώματα. Όταν η πίεση του ταμιευτήρα είναι χαμηλότερη από την πίεση φυσαλίδας του εκάστοτε ρευστού, απαιτείται μία πληρέστερη περιγραφή του ρευστού η οποία να περιλαμβάνει ένα μεγαλύτερο αριθμό συστατικών και κατάλληλες καταστατικές εξισώσεις (Equations of State, EoS). Τα μοντέλα σύστασης χειρίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του πετρελαϊκού ρευστού, όταν αυτό αποτελείται από  $n$  αριθμό συστατικών, τα οποία υπάρχουν σε υγρή ή αέρια μορφή. Με αυτόν τον τρόπο, τα μοντέλα σύστασης λαμβάνουν υπ' όψη την πιθανή αλλαγή φάσης του κάθε συστατικού κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσης του ταμιευτήρα. Κατά αυτό τον τρόπο αποτελούν τη μόνη διαθέσιμη λύση ικανούς ακρίβειας για την προσομοίωση ταμιευτήρων όπου λαμβάνουν χώρα έντονες μεταβολές σύστασης, όπως οι περιπτώσεις εισπίεσης CO<sub>2</sub> σε ταμιευτήρες πετρελαίου και επανεισαγωγής ξηρού αερίου σε ταμιευτήρες αερίων συμυκνωμάτων.

#### 1.3.4 Αναλυτική μέθοδος (Analytical method)

Τα μοντέλα των αναλυτικών μεθόδων επίλυσης διατηρούν τη φυσική περιγραφή της διαδικασίας που λαμβάνει χώρα εντός του ταμιευτήρα αλλά συχνά οδηγούν σε πολύ περίπλοκες εξισώσεις που δεν έχουν μοναδική λύση. Για την αναλυτική επίλυση των εξισώσεων αυτών, πρέπει να εφαρμοστούν απλοποιημένες συνοριακές συνθήκες για τη μείωση της πολυπλοκότητας του μοντέλου. Συνεπώς, οι αναλυτικές μέθοδοι αντιπροσωπεύουν ακριβείς λύσεις σε προβλήματα που έχουν απλοποιηθεί. Παρόλο που οι απλοποιήσεις πρέπει να εφαρμοστούν για μαθηματικές λύσεις, η φυσική του προβλήματος διατηρείται, οπότε οι αναλυτικές μέθοδοι συχνά χρησιμοποιούνται για να καθορίσουν πώς οι διάφορες μεταβλητές επηρεάζουν την απόδοση ενός ταμιευτήρα. Επιπλέον, αυτές οι



μέθοδοι παρέχουν πολλά από τα απαραίτητα δεδομένα τα οποία απαιτούνται στις μελέτες προσομοίωσης.

### 1.3.5 Αριθμητικά μοντέλα επίλυσης

Εάν οι εξισώσεις που διέπουν τη ροή σε ταμειυτήρες υδρογονανθράκων επιλύονταν με τη χρήση αναλυτικών μοντέλων επίλυσης, τότε η πίεση, ο κορεσμός και οι ρυθμοί παραγωγής θα δίνονταν ως αναλυτικές, συνεχείς συναρτήσεις του χρόνου και της θέσης. Ωστόσο, λόγω της μη γραμμικής φύσης των εξισώσεων, τα αναλυτικά μοντέλα επίλυσης δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν και κατ' επέκταση η επίλυση των μη γραμμικών εξισώσεων πρέπει να γίνει με την εφαρμογή αριθμητικών μεθόδων. Σε αντίθεση με τις αναλυτικές λύσεις, τα αριθμητικά μοντέλα κάνουν χρήση υπολογιστών υψηλών επιδόσεων για την επίλυση των εξισώσεων που περιγράφουν τη φυσική συμπεριφορά των διεργασιών μέσα σε έναν ταμειυτήρα και οι αριθμητικές λύσεις τους παρέχουν τις τιμές της πίεσης και του κορεσμού μόνο σε διακριτά σημεία μέσα στο ταμειυτήρα. Πιο συγκεκριμένα, ο χώρος και ο χρόνος «κόβονται» σε μικρά μπλοκ και με αυτόν τον τρόπο οι μη δυνάμενες να επιλυθούν αναλυτικά διαφορικές εξισώσεις μετατρέπονται σε σύνολο πολλών αλγεβρικών εξισώσεων όπου σε κάθε χωρικό μπλοκ αντιστοιχεί μία εξίσωση. Στη συνέχεια και για κάθε χρονικό βήμα χρησιμοποιείται η μέθοδος Newton-Raphson η οποία μετατρέπει την επίλυση του συστήματος μη γραμμικών εξισώσεων σε επανειλημμένες επιλύσεις γραμμικών συστημάτων. Έτσι, η προσομοίωση καθίσταται δυνατή με μεγάλο όμως κόστος σε πολυπλοκότητα και σε υπολογιστικό χρόνο.

Σε γενικές γραμμές, οι αναλυτικές μέθοδοι παρέχουν ακριβείς λύσεις σε προβλήματα τα οποία έχουν απλοποιηθεί, ενώ οι αριθμητικές μέθοδοι δίνουν προσεγγιστικές λύσεις σε προβλήματα που δεν έχουν απλοποιηθεί. Κατά συνέπεια, οι αναλυτικές λύσεις χρησιμοποιούνται αποκλειστικά για τη μελέτη απλών τοπικών συστημάτων ροής γύρω από γεωτρήσεις ενώ οι αριθμητικές επιτρέπουν τη μελέτη πραγματικών ταμειυτήρων.

## 1.4 Σύντομη περιγραφή καταστατικών εξισώσεων (EoS) και ανάγκης για ρύθμιση

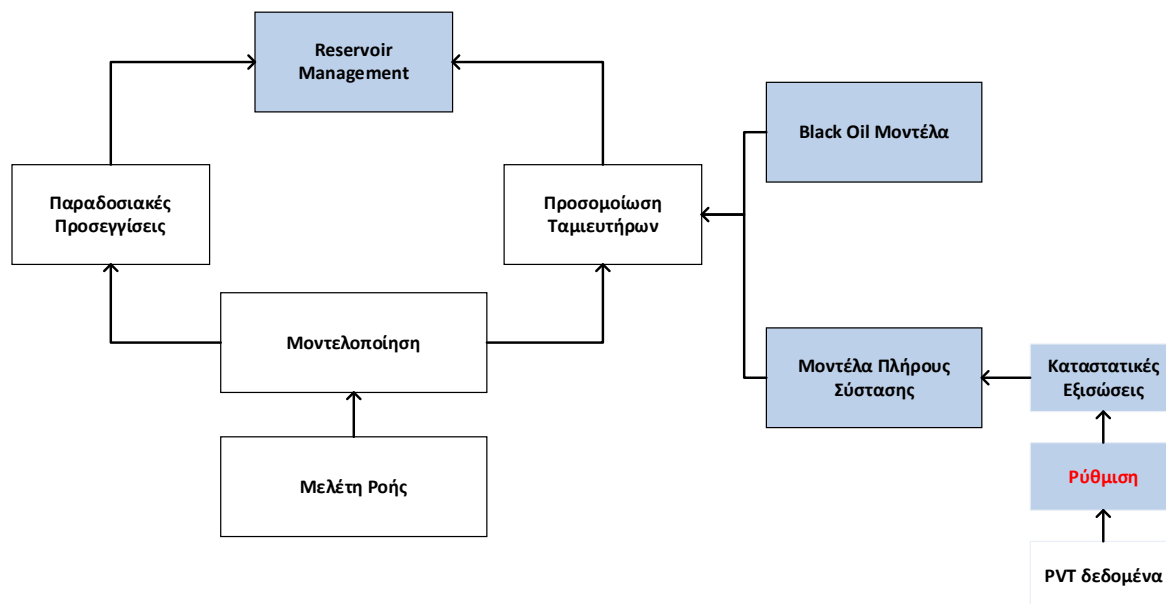
Στη Μηχανική Πετρελαίων, οι καταστατικές εξισώσεις (Equations of State, EoS) αποτελούν αριθμητικά υπολογιστικά μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούνται όταν η προσομοίωση ενός ταμιευτήρα γίνεται με μοντέλα πλήρους σύστασης. Πιο συγκεκριμένα, οι καταστατικές εξισώσεις είναι εξισώσεις που συσχετίζουν την πίεση, με τον όγκο και τη θερμοκρασία (PVT) των ρευστών του ταμιευτήρα. Απορρέουν από τη θεωρία των ιδανικών αερίων και χρησιμοποιούν πειραματικά δεδομένα σύστασης και χαρακτηρισμού των ρευστών για την ανάπτυξή τους. Ο προσδιοριζόμενος όγκος ως συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό συνθετότερων θερμοφυσικών ιδιοτήτων καθώς επίσης και για τον προσδιορισμό της θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Στην πετρελαϊκή βιομηχανία γίνεται χρήση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων (cubic Equations of State, cEoS). Ωστόσο, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως predictive μοντέλα, καθώς η σχετικά απλοϊκή αντιμετώπιση των φυσικών φαινομένων που συμπεριλαμβάνουν και η αδυναμία γνώσης της πλήρους και λεπτομερούς σύστασης των πολύπλοκων πετρελαϊκών μιγμάτων δεν αρκούν για την ακριβή προσομοίωση της ογκομετρικής συμπεριφοράς και της ισορροπίας φάσεων αυτού. Η ρύθμιση της επιλεγμένης καταστατικής εξίσωσης αποτελεί, επομένως, μια σημαντική προϋπόθεση για την παροχή αξιόπιστων αποτελεσμάτων. Η ρύθμιση μιας καταστατικής εξίσωσης αποτελεί ουσιαστικά μια διαδικασία προσαρμογής των παραμέτρων της επιλεγμένης καταστατικής εξίσωσης για την επίτευξη μιας ικανοποιητικής αντιστοιχίας μεταξύ των δεδομένων που προκύπτουν από τις εργαστηριακές διαδικασίες και των αποτελεσμάτων από τις καταστατικές εξισώσεις. Η ακριβής αναπαραγωγή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του πετρελαϊκού ρευστού στις συνθήκες των εργαστηριακών μελετών αποτελεί την καλύτερη δυνατή ελπίδα ότι η ρυθμισμένη καταστατική εξίσωση θα προβλέπει με ακρίβεια τη θερμοδυναμική συμπεριφορά σε οποιοσδήποτε άλλες συνθήκες κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι στην παρούσα διπλωματική εργασία δεν έγινε πρόρρηση του ιξώδους των πετρελαϊκών ρευστών καθώς αυτή επιτυγχάνεται με τη χρήση συσχετίσεων και όχι με τη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων. Άλλωστε, το ιξώδες δεν μπορεί να υπολογιστεί με μια καταστατική εξίσωση η οποία

αποσκοπεί στη μοντελοποίηση της ογκομετρικής, όχι της κινητικής, συμπεριφοράς των πετρελαϊκών μιγμάτων.

Στο Διάγραμμα 1.1 απεικονίζεται πώς από το Reservoir Management προκύπτει η ανάγκη ρύθμισης των παραμέτρων των κυβικών καταστατικών εξισώσεων.



Διάγραμμα 1.1: Από το Reservoir Management στη ρύθμιση των EoS

## 1.5 Σκοπός και περιεχόμενο διπλωματικής

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η λεπτομερής αξιολόγηση της ποιότητας των αποτελεσμάτων τριών από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους αυτόματης ρύθμισης κυβικών καταστατικών εξισώσεων για πετρέλαια και η παραγωγή συμπερασμάτων σχετικά με το ποια από αυτές τις μεθόδους οδηγεί σε κυβικές καταστατικές εξισώσεις που παράγουν τα πιο αξιόπιστα θερμοδυναμικά αποτελέσματα. Για το σκοπό αυτό, έγινε χρήση πραγματικών PVT δεδομένων επτά πετρελαϊκών ρευστών και εφαρμογή τριών από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους αυτόματης ρύθμισης σε καθένα από αυτά. Στη συνέχεια, έγινε αξιολόγηση του βαθμού επιτυχίας κάθε προσέγγισης με βάση την ακρίβεια των παραγόμενων μοντέλων ως προς τις πειραματικές μετρήσεις. Για την παραγωγή προβλέψεων με χρήση καταστατικών εξισώσεων έγινε χρήση του λογισμικού WinProp © της CMG.

Το περιεχόμενο της εργασίας αναπτύσσεται ως εξής. Το Κεφάλαιο 2 αναφέρεται στη σύσταση των πετρελαϊκών ρευστών και στις πέντε κύριες κατηγορίες πετρελαϊκών ρευστών οι οποίες προκύπτουν με βάση την ογκομετρική συμπεριφορά και την

ισορροπία φάσεων τους. Στο Κεφάλαιο 3 γίνεται συνοπτική περιγραφή δύο μεθόδων δειγματοληψίας και στη συνέχεια αναπτύσσονται τρεις βασικές εργαστηριακές δοκιμές PVT που περιλαμβάνονται σε μια κλασική ανάλυση PVT. Το Κεφάλαιο 4 πραγματεύεται την προσομοίωση των PVT εργαστηριακών δοκιμών με υπολογιστικά μέσα. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται αναφορά στη δοκιμή σταθερότητας φάσεων (stability test) καθώς επίσης και στο πρόβλημα εκτόνωσης του εκάστοτε υπό μελέτη ρευστού. Το Κεφάλαιο 5 αναφέρεται στις καταστατικές εξισώσεις καθώς επίσης και στα θέματα – απαιτήσεις που τίθενται από αυτές προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα πετρελαϊκών ρευστών. Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζεται το αντικείμενο της ρύθμισης (tuning) και της ανάλυσης παλινδρόμησης (regression analysis) των καταστατικών εξισώσεων προκειμένου να επιτυγχάνουν τη βέλτιστη πρόρρηση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του πετρελαϊκού ρευστού. Επίσης πραγματοποιείται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθοδολογιών ρύθμισης και παρουσιάζονται πιο εκτενώς οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Στο Κεφάλαιο 7 γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων της ρύθμισης έπειτα από την εφαρμογή των μεθόδων ρύθμισης των Coats και Smart, της Pedersen, και του Whitson σε επτά διαφορετικά πετρελαϊκά ρευστά. Τέλος, στο Κεφάλαιο 8 παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την παραπάνω μελέτη.

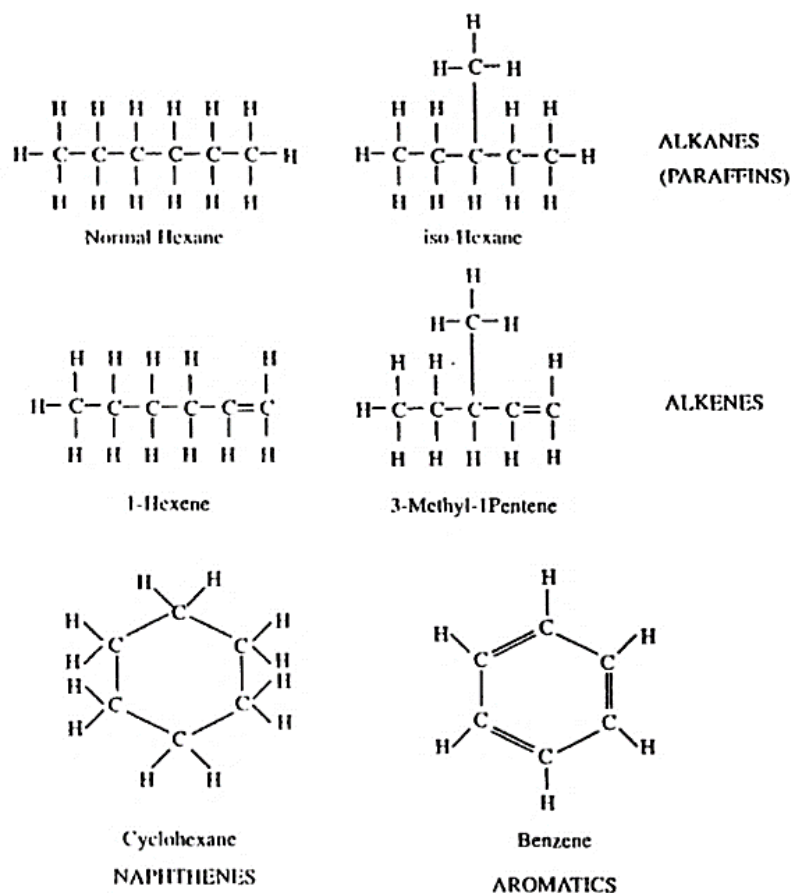
## 2. ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΑ ΡΕΥΣΤΑ

Σε πορώδη, περατά, ιζηματογενή πετρώματα εντοπίζονται μίγματα υδρογονανθράκων ή αλλιώς πετρελαϊκά ρευστά, τα οποία χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα μεγάλη πολυπλοκότητα. Η πολυπλοκότητα αυτή οφείλεται κυρίως στο μεγάλο αριθμό συστατικών που περιέχουν. Ήδη από τα αρχικά στάδια της παραγωγικής ζωής ενός ταμιευτήρα, ο Μηχανικός οφείλει να γνωρίζει τον τύπο του πετρελαϊκού ρευστού καθώς αυτός είναι καθοριστικής σημασίας για την ανάπτυξη ενός κοιτάσματος και την εκτίμηση της δυναμικής συμπεριφοράς ενός ταμιευτήρα.

Αρχικά, στο παρόν κεφάλαιο, γίνεται αναφορά στη σύσταση των πετρελαϊκών ρευστών και στη συνέχεια αναπτύσσονται συνοπτικά οι πέντε κύριες κατηγορίες πετρελαϊκών ρευστών οι οποίες προκύπτουν με βάση την ογκομετρική συμπεριφορά και την ισορροπία φάσεων τους.

### 2.1 Σύσταση πετρελαϊκών ρευστών

Στους ταμιευτήρες υδρογονανθράκων, τα πετρελαϊκά ρευστά απαντώνται ως σύνθετα, πολυσυστατικά μίγματα ενώσεων που περιέχουν κυρίως υδρογονάνθρακες, οι οποίοι ανήκουν είτε στη σειρά των αλκανίων (παραφινών), είτε στη σειρά των κυκλοαλκανίων (ναφθινών), είτε στις αρωματικές ενώσεις (αρένια ή «βενζολιοειδή»), όπως παρουσιάζονται ενδεικτικά στο Σχήμα 2.1. Εκτός από τους εκατοντάδες ή χιλιάδες υδρογονάνθρακες τους οποίους συμπεριλαμβάνει η σύσταση των τυπικών πετρελαϊκών ρευστών σε ταμιευτήρες υδρογονανθράκων, περιέχονται επιπλέον σε αυτά τα πολυσυστατικά μίγματα ως δευτερεύοντα συστατικά και ανόργανες χημικές ενώσεις, όπως είναι το άζωτο ( $N_2$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και το υδρόθειο ( $H_2S$ ). Σε ορισμένες περιπτώσεις συνυπάρχουν και στοιχεία μετάλλων όπως είναι το νικέλιο (Ni), το βανάδιο (V), ο σίδηρος (Fe) και ο χαλκός (Cu).



Σχήμα 2.1: Δομικοί τύποι διαφόρων ομάδων υδρογονανθράκων με έξι άτομα άνθρακα (Danesh, 1998)

## 2.2 Ταξινόμηση πετρελαϊκών ρευστών

Η πολυπλοκότητα των πετρελαϊκών ρευστών είναι ανάλογη με το μοριακό βάρος (MW) των χημικών ενώσεων από τις οποίες συνίστανται. Στην πράξη αυτό σημαίνει ότι όσο μεγαλύτερο είναι το άθροισμα των μοριακών βαρών των χημικών ενώσεων που απαντώνται σε ένα πετρελαϊκό ρευστό, τόσο περισσότερο αυξάνεται η πολυπλοκότητα του ρευστού.

Ένας τρόπος ταξινόμησης των πετρελαϊκών ρευστών επιτυγχάνεται με βάση την ογκομετρική συμπεριφορά και την ισορροπία φάσεων του ρευστού (phase behavior). Οι κύριες κατηγορίες στις οποίες χωρίζονται τα πετρελαϊκά ρευστά ταμιευτήρων υδρογονανθράκων βάσει αυτής της ταξινόμησης είναι πέντε. Οι πέντε αυτές κατηγορίες αναφέρονται παρακάτω κατά αύξουσα σειρά χημικής πολυπλοκότητας και είναι οι εξής:

- ξηρό φυσικό αέριο (dry gas)
- υγρό φυσικό αέριο (wet gas)
- αέριο συμπύκνωμα (gas condensate)
- πτητικό πετρέλαιο (volatile oil)

- μαύρο πετρέλαιο (black oil)

Η ογκομετρική συμπεριφορά και η ισορροπία φάσεων του ρευστού στον ταμιευτήρα και στην επιφάνεια εξαρτάται από τη σύσταση του πετρελαϊκού ρευστού, τις συνθήκες του ταμιευτήρα που εμπεριέχονται, αλλά και τις συνθήκες διαχωρισμού στην επιφάνεια. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι τυπικές συστάσεις των διαφόρων τύπων πετρελαίου.

Πίνακας 2.1: Τυπική σύσταση των διαφόρων τύπων πετρελαίου

Σύσταση (% mol)	Dry Gas	Wet Gas	Gas Condensate	Volatile Oil	Black Oil
N <sub>2</sub>		0.25	0.31	0.21	0.34
CO <sub>2</sub>		1.41	2.37	0.93	0.02
C <sub>1</sub>	97.17	92.46	73.19	58.77	34.62
C <sub>2</sub>	1.89	3.18	7.80	7.57	4.11
C <sub>3</sub>	0.29	1.01	3.55	4.09	1.01
i-C <sub>4</sub>	0.13	0.28	0.71	0.91	0.76
n-C <sub>4</sub>	0.12	0.24	1.45	2.09	0.49
i-C <sub>5</sub>	0.07	0.13	0.64	0.77	0.43
n-C <sub>5</sub>	0.05	0.08	0.68	1.15	0.21
C <sub>6</sub>	0.04	0.14	1.09	1.75	1.61
C <sub>7+</sub>	0.24	0.82	8.21	21.76	56.40

Ο ακριβής χαρακτηρισμός πετρελαϊκών ρευστών επιτυγχάνεται εργαστηριακά. Ωστόσο, οι ιδιότητες πετρελαϊκών ρευστών που γίνονται διαθέσιμες κατά την διάρκεια της παραγωγής δίνουν πληροφορίες για το χαρακτηρισμό των διάφορων πετρελαϊκών ρευστών που εντοπίζονται στους πόρους. Τέτοιες ιδιότητες είναι ο όγκος αερίου που σχετίζεται με τη μονάδα όγκου αργού (stock tank) πετρελαίου που μετράται στην επιφάνεια και εκφράζεται ως ο λόγος αερίου-πετρελαίου GOR (Gas-Oil Ratio, GOR), η πυκνότητα πετρελαίου εκφρασμένη σε όρους API και το χρώμα του πετρελαϊκού ρευστού. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι ο λόγος διαλελυμένου αερίου-πετρελαίου ( $R_s$ ) είναι ο όγκος του αερίου ( $V_{g\ scf}$ ) που θα διαλυθεί σε ένα βαρέλι (stb) πετρελαίου ( $V_{o\ scf}$ ) όταν αυτά μεταφερθούν στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του ταμιευτήρα και εκφράζεται από τη σχέση (2.1):

$$R_s = \frac{V_{g\ sc}}{V_{o\ sc}} \left( \frac{scf}{stb} \right) \quad (2.1)$$

Η σχέση της πυκνότητας API και της ειδικής πυκνότητας του πετρελαίου stock tank ως προς το νερό στους 60 °F ( $S_{g,oil}$ ) είναι η ακόλουθη:

$$API = \frac{141.5}{S_{g,oil}} - 131.5 \quad (2.2)$$

Στον Πίνακα 2.2 φαίνονται τα συνήθη εύρη του λόγου αερίου-πετρελαίου και της πυκνότητας πετρελαίου εκφρασμένη σε όρους API καθώς επίσης και το χρώμα για τις διάφορες κατηγορίες πετρελαϊκών ρευστών.

Πίνακας 2.2: Χαρακτηριστικά πετρελαϊκών ρευστών (Smith, 2013)

	<b>Wet and Dry Gas</b>	<b>Gas Condensate</b>	<b>Volatile Oil</b>	<b>Black Oil</b>
<b>Initial dissolved GOR, scf/stb</b>	30,000+	3,500-30,000	900-3,500	200-900
<b>Stock-tank oil gravity °API</b>	45+	45-60	42-55	15-45
<b>Stock-tank oil color</b>	clear	orange to clear	greenish to orange	brown to black

Την ταυτότητα ενός πετρελαϊκού ρευστού αποτελεί το διάγραμμα ισορροπίας φάσεων πίεσης-θερμοκρασίας (P-T phase diagram), το οποίο συνήθως προκύπτει από την εργαστηριακή ανάλυση του ρευστού. Σε αυτό σχηματίζεται συνήθως ένας φάκελος φάσεων (phase envelope), ο οποίος οριοθετεί τη διφασική (αέρια και υγρή φάση) από τη μονοφασική (αέρια ή υγρή φάση) περιοχή του ρευστού. Η περιοχή δύο φάσεων αποτελείται από μια καμπύλη σημείων φυσαλίδας (bubble point curve) και μια καμπύλη σημείων δρόσου (dew point curve). Το κρίσιμο σημείο του μίγματος εντοπίζεται στο σημείο όπου οι καμπύλες σημείων φυσαλίδας και σημείων δρόσου τέμνονται και στο οποίο οι ιδιότητες των δύο φάσεων (υγρής και αέριας φάσης) είναι ίσες. Στο διάγραμμα αυτό μπορεί να εντοπιστεί μια μέγιστη τιμή πίεσης (cricondenbar) αλλά και μία μέγιστη τιμή θερμοκρασίας (cricondentherm), όπου οι δύο φάσεις μπορούν να συνυπάρχουν σε ισορροπία (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004).

Το τυπικό διάγραμμα πίεσης - θερμοκρασίας (P-T) σε συνδυασμό με τα παρακάτω προσδιορίζουν τα είδη των πετρελαϊκών ρευστών καθώς και την ισορροπία φάσεων του ρευστού κατά τη διάρκεια της πρωτογενούς παραγωγής.

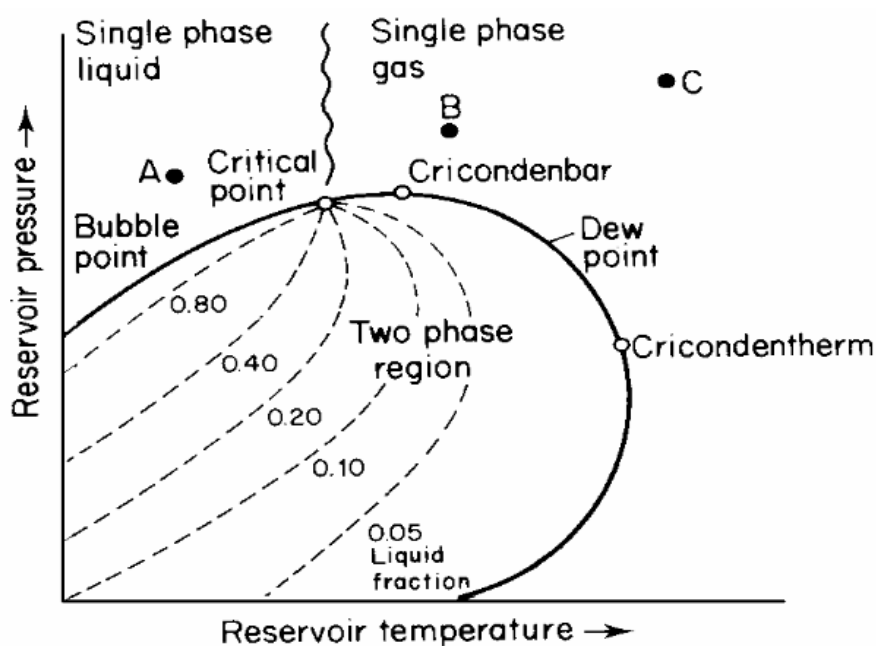
- 1) Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του ταμειυτήρα. Η θέση της θερμοκρασίας ταμειυτήρα ( $T_{res}$ ) σε σχέση με την κρίσιμη θερμοκρασία ( $T_{cr}$ ) του πετρελαϊκού ρευστού



(εκτός της διφασικής περιοχής) καθορίζει αν το ρευστό είναι υγρό ή αέριο (άρα αφορά σε ταμειυτήρα πετρελαίου ή ταμειυτήρα αερίου, αντίστοιχα), ενώ η θέση της πίεσης του ταμειυτήρα ( $P_{res}$ ) αν το ρευστό είναι σε μονοφασική ή διφασική περιοχή.

- 2) Οι συνθήκες διαχωρισμού στην επιφάνεια. Η θέση της πίεσης και της θερμοκρασίας των επιφανειακών συνθηκών διαχωρισμού στον φάκελο φάσεων του ρευστού (αν είναι εντός ή εκτός της διφασικής περιοχής) καθορίζει τις φάσεις του ρευστού στην επιφάνεια.

Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζεται το διάγραμμα φάσεων ενός πολυσυστατικού ρευστού.



Σχήμα 2.2: Διάγραμμα φάσεων ενός πολυσυστατικού μίγματος υδρογονανθράκων (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004)

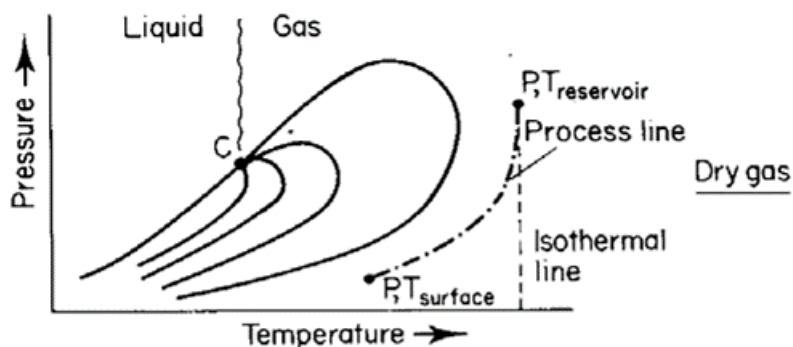
Με βάση τα παραπάνω, ακολουθεί η παρακάτω κατηγοριοποίηση των πετρελαϊκών ρευστών σε συστήματα φυσικού αερίου και πετρελαίου.

### 2.3 Συστήματα φυσικού αερίου (Natural gas reservoirs)

Όπως προαναφέρθηκε, αν η θερμοκρασία του ταμειυτήρα υδρογονανθράκων είναι μεγαλύτερη της κρίσιμης θερμοκρασίας του ρευστού, τότε πρόκειται για ταμειυτήρα φυσικού αερίου. Τα συστήματα φυσικού αερίου που συναντώνται είναι το ξηρό φυσικό αέριο (Dry gas), το υγρό φυσικό αέριο (Wet gas) και το αέριο συμπύκνωμα (Gas condensate).

### 2.3.1 Ξηρό φυσικό αέριο (Dry Gas)

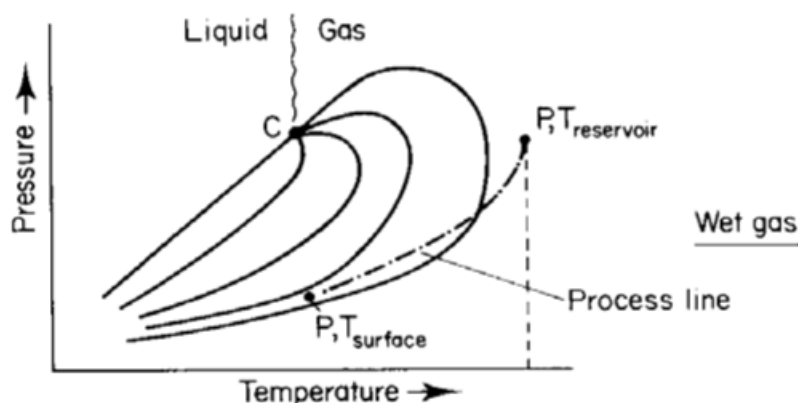
Η θερμοκρασία σε έναν ταμιευτήρα ξηρού αερίου ( $T_{res}$ ) είναι πιο υψηλή από τη θερμοκρασία cricondentherm. Συνεπώς, πτώση της πίεσης δεν θα οδηγήσει στο σχηματισμό υγρής φάσης στον ταμιευτήρα και το ξηρό αέριο απαντάται ως αέριο τόσο στον ταμιευτήρα όσο και στις επιφανειακές συνθήκες. Ένα τυπικό P-T διάγραμμα ξηρού αερίου και ο αντίστοιχος φάκελος φάσεων του παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Διάγραμμα φάσεων για ξηρό αέριο (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004)

### 2.3.2 Υγρό φυσικό αέριο (Wet Gas)

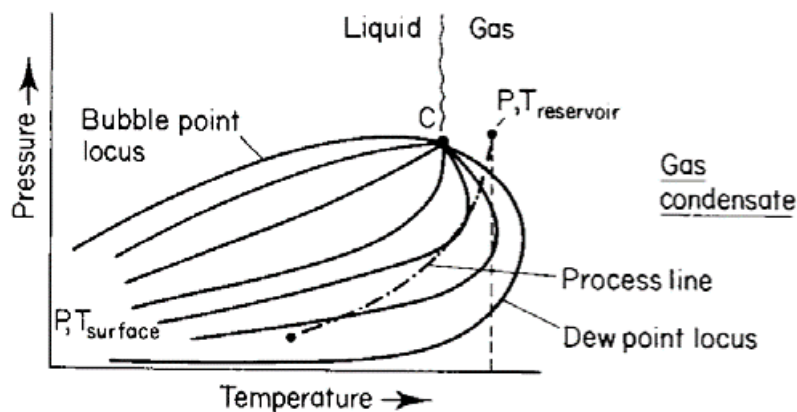
Στους ταμιευτήρες υγρού φυσικού αερίου η θερμοκρασία του ταμιευτήρα ( $T_{res}$ ) είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία cricondentherm. Οι υδρογονάνθρακες, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.4 όπου παρουσιάζεται ένα τυπικό P-T διάγραμμα και ο αντίστοιχος φάκελος φάσεων, απαντώνται με τη μορφή αερίου μέσα στον ταμιευτήρα. Ωστόσο, οι επιφανειακές συνθήκες βρίσκονται εντός του φακέλου φάσεων και έτσι σχηματίζεται και υγρή φάση στην επιφάνεια. Ένα τυπικό P-T διάγραμμα υγρού φυσικού αερίου και ο αντίστοιχος φάκελος φάσεων του παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα φάσεων για υγρό αέριο (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004)

### 2.3.3 Αέριο συμπύκνωμα (Gas Condensate)

Το αέριο συμπύκνωμα είναι μία μορφή αερίου το οποίο χαρακτηρίζεται από ένα τυπικό διάγραμμα φάσεων του Σχήματος 2.5 όπου παρατηρείται ότι η θερμοκρασία του ταμιευτήρα ( $T_{res}$ ) είναι μεταξύ της θερμοκρασίας cricondentherm και της κρίσιμης θερμοκρασίας.



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα φάσεων για αέριο συμπύκνωμα (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004)

Χαρακτηριστικό των ταμιευτήρων αερίου συμπυκνώματος είναι το γεγονός ότι αρχικά μέσα στον ταμιευτήρα απαντάται αέριο, αλλά όσο προχωράει η παραγωγή με την πτώση της πίεσης σχηματίζονται δύο φάσεις μέσα στον ταμιευτήρα καθώς συναντάται η καμπύλη των σημείων δρόσου με αποτέλεσμα τον συνεχώς αυξανόμενο σχηματισμό υγρής φάσης λόγω συμπύκνωσης. Αν υπήρχε η δυνατότητα ελάττωσης της πίεσης μέχρι κάποια αρκετά χαμηλή τιμή, η υγρή φάση θα επανεξατμιζόταν. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται φαινόμενο ισόθερμης οπισθοδρομικής συμπύκνωσης (retrograde condensation) και το οποίο δεν είναι εύκολα πραγματοποιήσιμο σε συστήματα ταμιευτήρων.

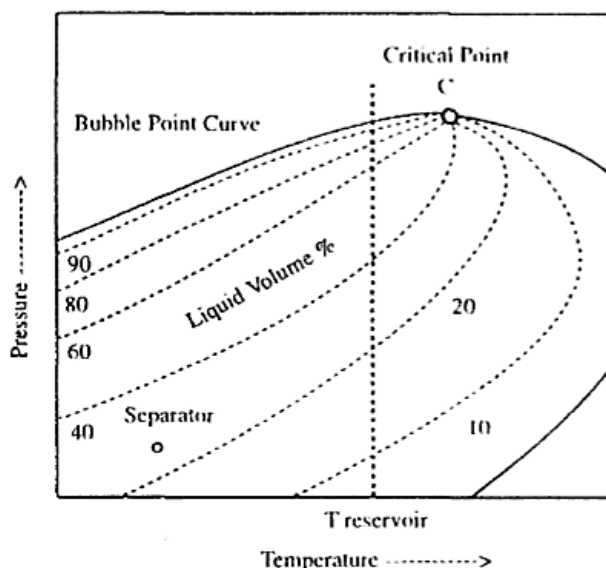
## 2.4 Συστήματα πετρελαίου (Oil reservoirs)

Με βάση τα παραπάνω αν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα υδρογονανθράκων είναι μικρότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας του ρευστού, τότε πρόκειται για ταμιευτήρα πετρελαίου. Στα συστήματα πετρελαίου επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει αν η πίεση στην οποία ευρίσκεται ο ταμιευτήρας είναι κάτω ή πάνω από το σημείο φυσαλίδας (bubble point) το οποίο υποδεικνύει την ύπαρξη ή μη και αερίου μέσα σε αυτόν. Τα βασικά συστήματα πετρελαίου που συναντώνται συνήθως είναι πτητικού πετρελαίου (volatile oil) και μαύρου πετρελαίου (black oil). Στο σημείο αυτό αξίζει να αναφερθεί ότι ένα ακόμα σύστημα πετρελαίου είναι το σύστημα βαρύ πετρελαίου (heavy oil). Τα συστήματα αυτά

χαρκτηρίζονται από τιμές GOR που κυμαίνονται μεταξύ του 0 και του 200 scf/stb, τιμές API μεταξύ 5 και 15, ενώ το χρώμα των πετρελαϊκών αυτών ρευστών είναι μαύρο.

#### 2.4.1 Πτητικό πετρέλαιο (Volatile Oil)

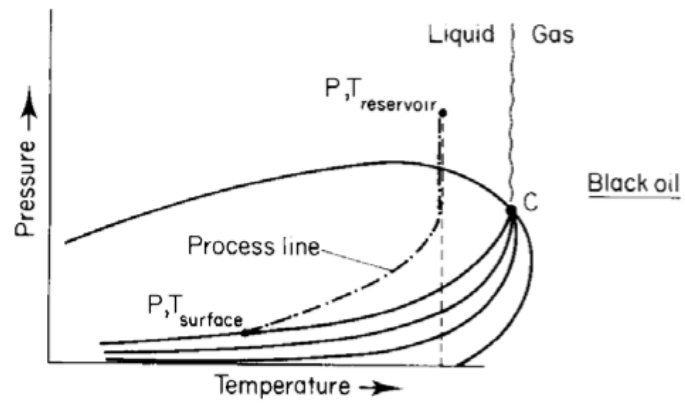
Στους ταμιευτήρες πτητικού πετρελαίου η θερμοκρασία του ταμιευτήρα ( $T_{res}$ ) βρίσκεται κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία. Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 2.6, η κατακόρυφος η οποία απεικονίζει το ισοθερμοκρασιακό «μονοπάτι» πρωτογενούς παραγωγής του ταμιευτήρα τέμνει πολλές ποιοτικές γραμμές για μικρή πτώση της πίεσης και ειδικά αμέσως κάτω από το σημείο φυσαλίδας. Επειδή το πτητικό πετρέλαιο περιέχει σημαντικό ποσοστό ελαφρών συστατικών, μέσα στον ταμιευτήρα ο ρυθμός αύξησης του όγκου της αέριας φάσης σε σχέση με την πίεση είναι μεγάλος.



Σχήμα 2.6: Διάγραμμα φάσεων για πτητικό πετρέλαιο (Danesh, 1998)

#### 2.4.2 Μαύρο πετρέλαιο (Black Oil)

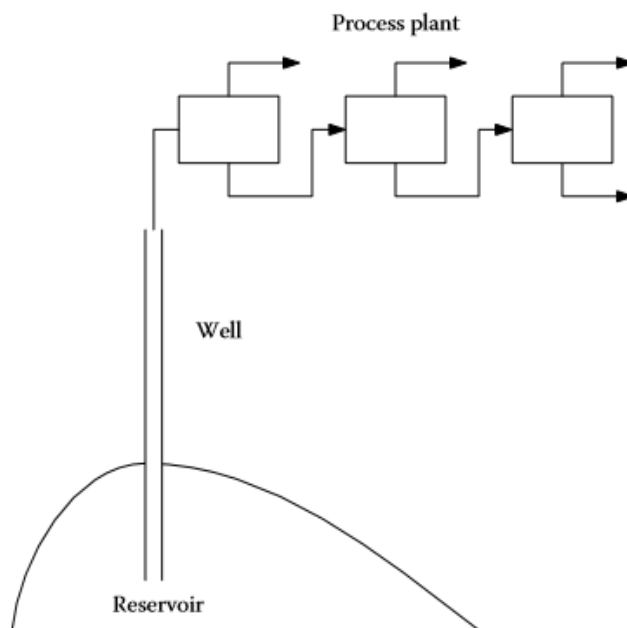
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.7, η θερμοκρασία σε έναν ταμιευτήρα μαύρου πετρελαίου ( $T_{res}$ ) απέχει από το κρίσιμο σημείο. Ισόθερμη εκτόνωση της υγρής φάσης οδηγεί στο σχηματισμό αερίου στο σημείο φυσαλίδας, ενώ περαιτέρω μείωση της πίεσης οδηγεί στο σχηματισμό συνεχώς αυξανόμενων ποσοτήτων αερίου. Στην περίπτωση που η πίεση μειωθεί αρκετά ώστε να σχηματιστεί και αέρια φάση, το GOR μειώνεται μέχρις ότου να σχηματιστεί αρκετό αέριο ώστε να επιτευχθεί ο ελάχιστος βαθμός κορεσμού και να αρχίσει να ρέει η αέρια φάση.



Σχήμα 2.7: Διάγραμμα φάσεων για μαύρο πετρέλαιο (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004)

### 3. ΑΝΑΛΥΣΗ PVT

Για τη βελτιστοποίηση της παραγωγής υδρογονανθράκων από έναν ταμιευτήρα, τα ακριβή και αξιόπιστα δεδομένα για τις ογκομετρικές ιδιότητες και την ισορροπία φάσεων του ρευστού είναι απαραίτητα. Οι πληροφορίες αυτές απαιτούνται για την εκτίμηση των αποθεμάτων, το σχεδιασμό του βέλτιστου σχεδίου ανάπτυξης του ταμιευτήρα καθώς επίσης και τον καθορισμό της ποιότητας και της ποσότητας των παραγόμενων ρευστών. Κατά την παραγωγή, η πίεση των ταμιευτήρων μειώνεται σταδιακά με την άντληση των ρευστών, ενώ η θερμοκρασία θεωρείται ότι παραμένει ουσιαστικά αμετάβλητη εφόσον δεν εφαρμόζονται εξειδικευμένες θερμικές τεχνικές ανάκτησης. Ως εκ τούτου, η πίεση του ταμιευτήρα αποτελεί την κύρια παράμετρο που καθορίζει τη συμπεριφορά των ρευστών, σε συνθήκες ταμιευτήρα, κατά τη διάρκεια της παραγωγής. Η μεταβολή των ογκομετρικών ιδιοτήτων και της ισορροπίας φάσεων του ρευστού κατά την κίνησή του (Σχήμα 3.1) από τον ταμιευτήρα στις γεωτρήσεις και εν τέλει στην επιφάνεια στις πρότυπες συνθήκες (60 °F, 14.7 psia) μπορεί να μελετηθεί με την ανάλυση ρουτίνας επί δείγματος των υδρογονανθράκων του ταμιευτήρα.



Σχήμα 3.1: Η τυπική διαδρομή που ακολουθεί ένα πετρελαϊκό ρευστό από τον ταμιευτήρα στην επιφάνεια (Pedersen & Christensen, 2007)

Η ανάλυση ρουτίνας υδρογονανθράκων γνωστή ως και ανάλυση PVT αποτελεί μία σειρά εργαστηριακών δοκιμών προκειμένου να χαρακτηριστεί επαρκώς το περιεχόμενο ρευστό και ειδικά κατά τα πρώτα στάδια ανάπτυξης και παραγωγής. Υπάρχουν πιο ειδικές μελέτες PVT που μπορούν να πραγματοποιηθούν σε επόμενη φάση της παραγωγής όπως κατά τη δευτερογενή και ειδικά την τριτογενή παραγωγή που αποσκοπούν στη μελέτη του ρευστού και στις δυνατότητες επαύξησης απόληψης πετρελαίου.

Μια κλασική ανάλυση PVT περιλαμβάνει τις παρακάτω εργαστηριακές μετρήσεις και δοκιμές ανάλογα και με τη φύση του ρευστού και πραγματοποιούνται/αναλύονται συνδυαστικά.

- Ανάλυση σύστασης (*Compositional Analysis*)
- Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (*Constant Composition Expansion, CCE*)
- Διαφορική εκτόνωση (*Differential Liberation Expansion, DLE*) για ταμιευτήρες πετρελαίου
- Εκτόνωση σταθερού όγκου (*Constant Volume Depletion, CVD*) για ταμιευτήρες αερίου συμπυκνώματος
- Δοκιμή διαχωρισμού (*Separator Test, ST*)
- Μετρήσεις ιξώδους (*Viscosity Study, VS*)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα εξής τρία εργαστηριακά πειράματα PVT τα οποία ήταν διαθέσιμα για τη ρύθμιση μοντέλων καταστατικών εξισώσεων:

- Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (*Constant Composition Expansion, CCE*)
- Διαφορική εκτόνωση (*Differential Liberation Expansion, DLE*)
- Δοκιμή διαχωρισμού (*Separator Test, ST*)

Τα τρία αυτά πειράματα περιγράφονται αναλυτικά στη συνέχεια του κεφαλαίου, αφού πρώτα παρουσιαστούν συνοπτικά το θέμα της δειγματοληψίας, το οποίο αποτελεί το πρώτο και κρίσιμης σημασίας στάδιο προκειμένου να φτάσει ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα ρευστών στο εργαστήριο και να αναλυθεί, ο εργαστηριακός εξοπλισμός που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των εργαστηριακών δοκιμών PVT και ο καθορισμός σύστασης των πετρελαϊκών δειγμάτων.

Υπενθυμίζεται ότι οι αναλύσεις ρουτίνας PVT και ειδικότερα τα τρία προαναφερθέντα πειράματα θα χρησιμοποιηθούν στα επόμενα κεφάλαια για τη διαδικασία ρύθμισης των καταστατικών εξισώσεων η οποία αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

### **3.1 Δειγματοληψία πετρελαϊκών ρευστών**

Βασική απαίτηση και προϋπόθεση για την εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων από τα πειράματα PVT είναι η ύπαρξη ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος ρευστού του σχηματισμού (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004).

Η συλλογή των δειγμάτων ρευστού πραγματοποιείται συνήθως στα πρώτα στάδια της παραγωγικής ζωής του ταμιευτήρα. Η εξασφάλιση αντιπροσωπευτικού δείγματος από το ρευστό του ταμιευτήρα προϋποθέτει ότι η δειγματοληψία διεξάγεται με ιδιαίτερη προσοχή. Υπάρχουν δύο, κυρίως, μέθοδοι δειγματοληψίας, η απευθείας συλλογή δείγματος από τον πυθμένα κλειστής γεώτρησης (downhole fluid sampling ή bottomhole sampling) και η συλλογή δείγματος (πετρελαίου και αερίου) από επιφανειακό διαχωριστή (separator) πετρελαίου, αερίου και νερού. Έπειτα από τη συλλογή δείγματος από διαχωριστή ακολουθεί ο ανασυνδυασμός (recombination) πετρελαίου και αερίου προκειμένου να αναπαραχθεί το πετρελαϊκό ρευστό όπως ήταν σε συνθήκες ταμιευτήρα (live oil).

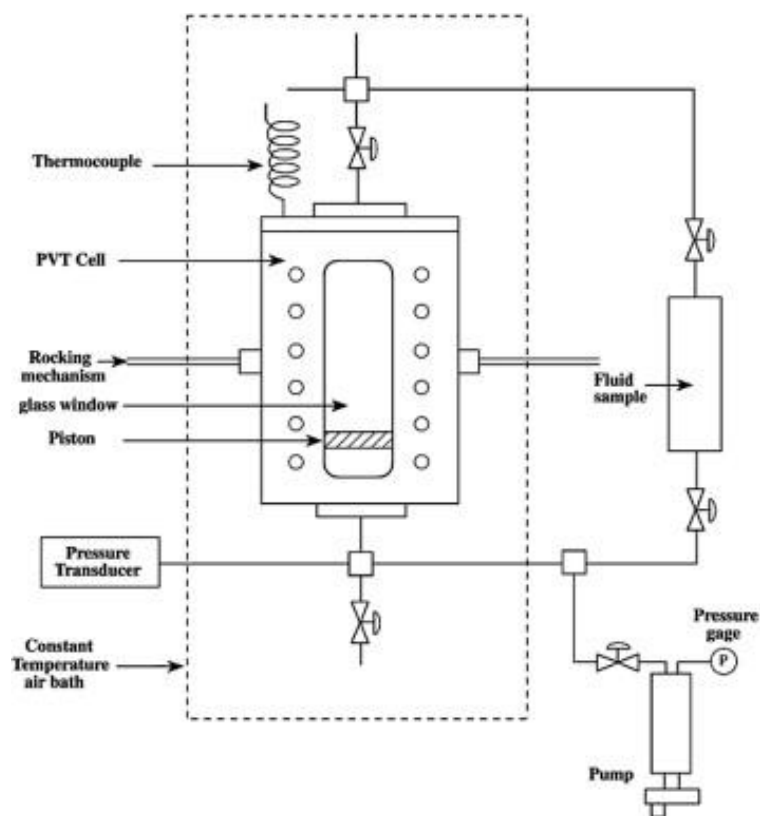
Σε γενικές γραμμές, η δειγματοληψία με ανασυνδυασμό, είναι λιγότερο ακριβής από την απευθείας συλλογή δείγματος από τον πυθμένα κλειστής γεώτρησης, με εξαίρεση την περίπτωση των αερίων συμπυκνωμάτων. Κατά την απευθείας συλλογή δείγματος από τον πυθμένα κλειστής γεώτρησης, ένα δείγμα θα μπορούσε να είναι αντιπροσωπευτικό αν η δειγματοληψία έγινε όταν η πίεση ροής στον πυθμένα της γεώτρησης ήταν υψηλότερη από την πίεση σημείου κορεσμού (γεγονός που συνεπάγεται ότι το ρευστό που λαμβάνεται είναι μονοφασικό) και αν δεν υπήρξαν διαρροές κατά τη δειγματοληψία ή κατά τη μεταφορά του από το δοχείο δειγματοληψίας στην πειραματική διάταξη του εργαστηρίου PVT. Κατά τη δειγματοληψία με ανασυνδυασμό, το βασικό πρόβλημα που εμφανίζεται κατά τη λήψη δειγμάτων αερίου και υγρού από τον διαχωριστή είναι η εκτίμηση της αναλογίας με την οποία θα πρέπει να ανασυνδυαστούν (GOR) για να προκύψει ρευστό με σύσταση όμοια με αυτή του ταμιευτήρα. Ο ανασυνδυασμός θα μπορούσε να χαρακτηριστεί έγκυρος στην περίπτωση που η γεώτρηση παράγει με σταθεροποιημένη ροή, η πίεση στον πυθμένα είναι υψηλότερη της πίεσης σημείου κορεσμού και ο λόγος αερίου-πετρελαίου στο διαχωριστή είναι σταθερός για διάστημα αρκετών ωρών πριν από τη λήψη του δείγματος.



### 3.2 Εξοπλισμός ενός εργαστηρίου PVT

Η πραγματοποίηση των PVT πειραμάτων γίνεται σε ειδικές διατάξεις που χαρακτηρίζονται από υψηλές προδιαγραφές και αυστηρές πιστοποιήσεις, έτσι ώστε τα αποτελέσματα που παράγονται από τη διεξαγωγή των εργαστηριακών δοκιμών να χαρακτηρίζονται από μεγάλη ακρίβεια και να γίνονται αποδεκτά από την πετρελαϊκή βιομηχανία.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για τη διεξαγωγή των πειραμάτων PVT, καλείται PVT κελί (PVT cell) και παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.2. Κατά τη διεξαγωγή των εργαστηριακών διαδικασιών PVT η θερμοκρασία είναι άμεσα ελεγχόμενη. Ο όγκος του νερού που προστίθεται/αφαιρείται ελέγχεται στην αντλία στο κάτω μέρος του κελιού ώστε η πίεση να έχει την επιθυμητή τιμή. Έτσι, η πίεση ελέγχεται έμμεσα.



Σχήμα 3.2: Σύγχρονο PVT κελί ([www.behandishanco.com](http://www.behandishanco.com))

Η θερμοκρασία του πειραματικού κελιού διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων σταθερή και είναι ίση με την επιθυμητή θερμοκρασία η οποία ισούται με αυτή του ταμιευτήρα για τα πειράματα CCE, DLE, CVD και VS ή με την καθορισμένη από τον διαχειριστή του πεδίου για τη μελέτη ST. Η επιθυμητή θερμοκρασία εξασφαλίζεται με την τοποθέτηση του κελιού σε αερόλουτρο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας. Στο παρελθόν, η πίεση

ρυθμιζόταν από μια αντλία υδραργύρου θετικής εκτόπισης. Ωστόσο, στα κελιά που χρησιμοποιούνται σήμερα στις περισσότερες χώρες έχει καταργηθεί η χρήση του υδραργύρου για περιβαλλοντικούς λόγους, χρησιμοποιείται πλέον νερό και είναι δυνατόν να επιτύχουν λειτουργικές τιμές πίεσης και θερμοκρασίας που αγγίζουν τα 25,000 psi και 200 °C, αντίστοιχα.

### 3.3 Καθορισμός σύστασης πετρελαϊκών δειγμάτων

Για τον καθορισμό της σύστασης των πετρελαϊκών ρευστών χρειάζεται να πραγματοποιηθεί εκτόνωση (flash) των δειγμάτων σε επιφανειακές συνθήκες, να αναλυθούν τα αποτελέσματα της εκτόνωσης και να ανασυνδυαστούν τα αποτελέσματα. Την ανάγκη ανάλυσης αυτών των πολύπλοκων οργανικών μιγμάτων έρχονται να καλύψουν οι χρωματογραφικές τεχνικές και πιο συγκεκριμένα, η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC), στην οποία η κινητή φάση είναι αέρια.

Όταν το δείγμα είναι μονοφασικό πρέπει να εκτονωθεί σε επιφανειακές συνθήκες, ενώ όταν το δείγμα είναι επιφανειακό τότε τα επιφανειακά προϊόντα είναι ήδη διαθέσιμα. Το stock tank πετρέλαιο και το stock tank αέριο αναλύονται για τη λήψη της σύστασης της υγρής και της αέριας φάσης ( $x_i$ ,  $y_i$  αντίστοιχα). Το GOR μετρείται και μετατρέπεται σε γραμμομοριακή αναλογία. Στην περίπτωση του single tank ισχύει η σχέση:

$$\text{GOR} \left( \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} \right) = 23.69 \frac{n_g}{1-n_g} \frac{\rho_{\text{STO}} \left( \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)}{\text{MW}_{\text{STO}} \left( \frac{\text{g}}{\text{mole}} \right)} \quad (3.1)$$

Οι συστάσεις των φάσεων ανασυνδυάζονται στη σύσταση που έχει το ρευστό του ταμειυτήρα σύμφωνα με τη σχέση:

$$z_i = n_g y_i + (1 - n_g) x_i \quad (3.2)$$

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι η σύσταση που προκύπτει χρησιμοποιείται αυτούσια στις καταστατικές εξισώσεις (Equations of State, EoS) και δεν μπορεί να ρυθμιστεί.

### 3.4 Εργαστηριακές δοκιμές PVT

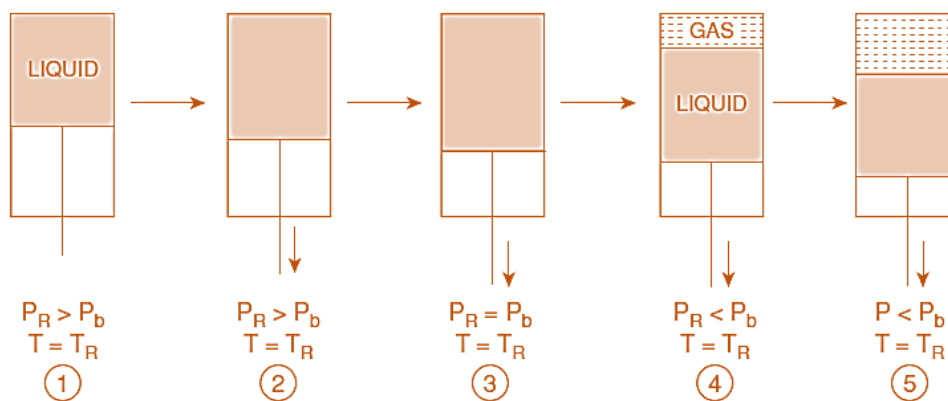
Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα εργαστηριακών μελετών PVT ρευστών πετρελαίου. Οι συνηθέστερες εργαστηριακές δοκιμές που πραγματοποιούνται σε δείγματα πετρελαίου παρουσιάζονται παρακάτω.

### 3.4.1 Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (Constant Composition Expansion, CCE)

Η πίεση κορεσμού (saturation pressure), δηλαδή η πίεση στην οποία εμφανίζεται η δεύτερη φάση του ρευστού σε θερμοκρασία ταμιευτήρα, προσδιορίζεται μέσω της εργαστηριακής δοκιμής της ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (Constant Composition Expansion, CCE). Αυτή μπορεί να αντιστοιχεί σε πίεση σημείου φυσαλίδας (bubble point,  $P_b$ ) ή πίεση σημείου δρόσου (dew point,  $P_d$ ) ανάλογα με τη φύση του ρευστού που αναλύεται. Επίσης, μέσω της ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ογκομετρικής συμπεριφοράς των δύο φάσεων του ρευστού σε πιέσεις οι οποίες είναι χαμηλότερες από την πίεση κορεσμού. Στο σημείο αυτό πρέπει να τονιστεί ότι το πείραμα της ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση διενεργείται χωρίς να πραγματοποιείται οποιαδήποτε απομάκρυνση αέριας ή υγρής φάσης από το κελί, εξ ου και ο όρος «σταθερή σύσταση».

Αρχικά, το δείγμα τοποθετείται σε κελί υψηλής πίεσης (PVT κελί) και θερμαίνεται μέχρις ότου η θερμοκρασία στο PVT κελί γίνει ίση με τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα. Καθ' όλη τη διάρκεια του συγκεκριμένου πειράματος, η θερμοκρασία παραμένει σταθερή. Στη συνέχεια, το δείγμα με τη βοήθεια αντλίας αρχικά συμπιέζεται στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα  $P_i$  (ή και σε υψηλότερη αυτής), η οποία είναι συνήθως υψηλότερη από την πίεση κορεσμού. Ακολούθως, η πίεση μειώνεται σταδιακά έως μία προκαθορισμένη τιμή της ή έως ότου επιτευχθεί η μέγιστη χωρητικότητα του κελιού. Σε κάθε στάδιο πίεσης καταγράφεται ο συνολικός όγκος του πετρελαϊκού ρευστού καθώς και οι όγκοι των επιμέρους φάσεων. Η πίεση κορεσμού εντοπίζεται είτε με την εμφάνιση της πρώτης φυσαλίδας (bubble point) που υποδεικνύει την αρχή εμφάνισης της αέριας φάσης ή της πρώτης σταγόνας (dew point) για την υγρή φάση αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 3.3 απεικονίζεται σχηματικά η εξέλιξη του πειράματος αυτού, όπως περιγράφηκε παραπάνω.



Σχήμα 3.3: Σχηματική απεικόνιση πειράματος ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης πετρελαίου υπό σταθερή σύσταση (Constant Composition Expansion, CCE)

Οι ιδιότητες οι οποίες καθορίζονται από την ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση σε κάθε πίεση είναι ο σχετικός όγκος (Relative Oil Volume, ROV) και η ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα (isothermal compressibility,  $C_o$ ).

- Σχετικός όγκος (Relative Oil Volume,  $V_r$ ).

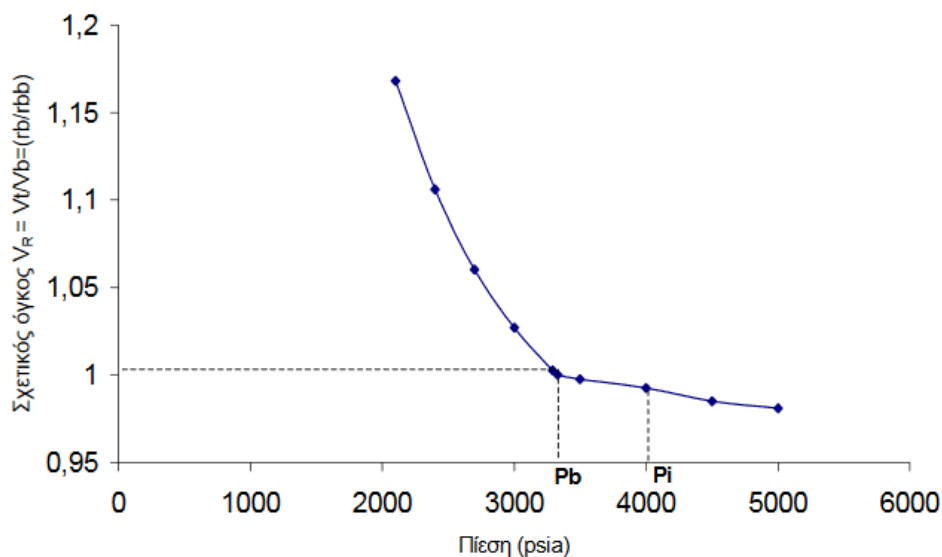
Είναι ο λόγος του εκάστοτε όγκου του πετρελαίου στο στάδιο πίεσης που βρίσκεται ( $V$ ) προς τον όγκο που το πετρέλαιο καταλάμβανε στο σημείο κορεσμού ( $V_{sat}$ ):

$$V_r = \frac{V}{V_{sat}} \quad (3.3)$$

- Ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα (isothermal compressibility,  $c_o$ ) (εκτιμάται μόνο για πιέσεις πάνω από το σημείο κορεσμού).

$$c_o = -\frac{1}{V_r} \left[ \frac{\partial V_r}{\partial P} \right]_T \quad (3.4)$$

Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται το διάγραμμα σχετικού όγκου ( $V_r$ ) – πίεσης από την ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση στο οποίο είναι εμφανές το σημείο κορεσμού - πίεση φουσαλίδας λόγω της απότομης αλλαγής κλίσης της καμπύλης ROV.



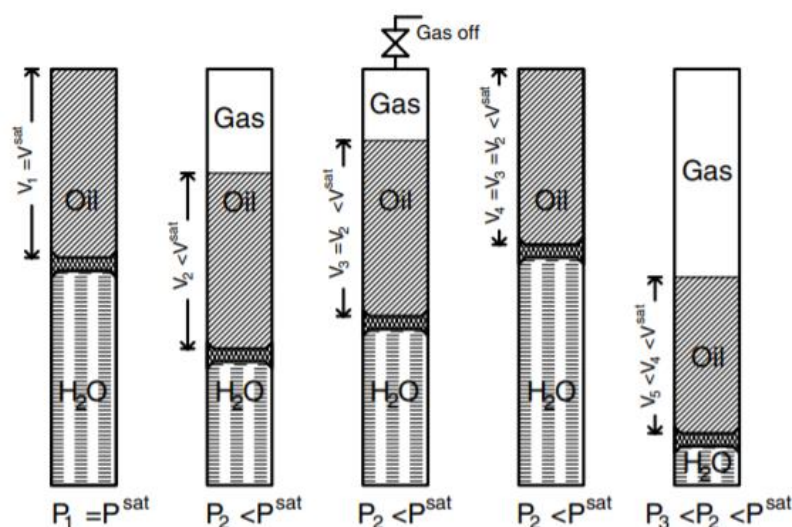
Σχήμα 3.4: Διάγραμμα σχετικού όγκου ( $V_R$ ) – πίεσης από την ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (Σταματάκη & Αυλωνίτης, 2004)

### 3.4.2 Διαφορική εκτόνωση (Differential Liberation, DLE)

Στόχος του πειράματος της διαφορικής εκτόνωσης (Differential Liberation, DLE) αποτελεί η εργαστηριακή προσομοίωση των μεταβολών που παρατηρούνται στη θερμοδυναμική ισορροπία της αέριας και της υγρής φάσης μέσα στον ταμιευτήρα κατά τη διάρκεια της παραγωγής και κάτω από την πίεση σημείου κορεσμού, αφού η αέρια φάση έχει την τάση να απομακρύνεται συνεχώς από την υγρή φάση με την οποία βρίσκεται σε ισορροπία, λόγω της διαφορετικής κινητικότητας των δύο φάσεων. Το πείραμα της διαφορικής εκτόνωσης χρησιμοποιείται κυρίως σε μαύρα πετρέλαια (black oils) και πτητικά πετρέλαια (volatile oils).

Όπως γίνεται φανερό από το Σχήμα 3.5, κατά τη μελέτη διαφορικής εκτόνωσης το σύστημα εκτονώνεται σταδιακά ξεκινώντας από πίεση ίση με την πίεση του σημείου κορεσμού. Αξίζει να σημειωθεί ότι το σημείο κορεσμού έχει καθοριστεί από την ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση. Σε αντίθεση με το πείραμα ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση, στη συγκεκριμένη PVT εργαστηριακή δοκιμή, σε κάθε βήμα πίεσης γίνεται απομάκρυνση του αερίου που απελευθερώνεται σταδιακά από το πειραματικό κελί υπό σταθερή πίεση, και εκτονώνεται σε πρότυπες συνθήκες όπου μετράται ο όγκος και η σύστασή του. Εύκολα μπορεί κανείς να βγάλει το συμπέρασμα ότι η απομάκρυνση του αερίου που απελευθερώνεται σε κάθε στάδιο έχει ως αποτέλεσμα μεταβολή στη σύσταση του δείγματος του πετρελαϊκού ρευστού. Συνήθως, το πείραμα

διαφορικής εκτόνωσης συνεχίζεται μέχρι η πίεση να γίνει ίση με την ατμοσφαιρική πριν γίνει ψύξη του πειραματικού κελιού στους 15 °C.



Σχήμα 3.5: Σχηματική απεικόνιση πειράματος διαφορικής εκτόνωσης (Differential Liberation Expansion, DLE) (Pedersen & Christensen, 2007)

Οι ιδιότητες οι οποίες προσδιορίζονται από το πείραμα διαφορικής εκτόνωσης είναι:

- $B_o$  (Oil Formation Volume Factor): Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου.

Είναι ο όγκος σε βαρέλια (rb) ( $V_{o rc}$ ) του πετρελαίου σε κάθε βήμα ως προς τον όγκο που απομένει στο τελευταίο στάδιο της διαδικασίας ( $V_{o sc}$ ):

$$B_o = \frac{V_{o rc}}{V_{o sc}} \left( \frac{rb}{stb} \right) \quad (3.5)$$

- $R_s$  (Solution Gas-Oil Ratio, GOR): Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο.

Είναι ο όγκος του αερίου ( $V_{g sc}$ ) που απομακρύνεται σε κάθε στάδιο της μελέτης ως προς τον όγκο του πετρελαίου που απομένει στο τελευταίο στάδιο της διαδικασίας ( $V_{o sc}$ )

$$R_s = \frac{V_{g sc}}{V_{o sc}} \left( \frac{scf}{stb} \right) \quad (3.6)$$

- Σχετική πυκνότητα πετρελαίου (Specific Gravity of Oil,  $S_{g,oil}$ ).

Ορίζεται ως ο λόγος της πυκνότητας του πετρελαίου στις συνθήκες του πειραματικού κελιού προς την πυκνότητα του νερού στους 60 °F:

$$S_{g,oil} = \frac{\rho_{oil rc}}{\rho_{water (60^\circ F)}} \quad (3.7)$$

- Συντελεστής συμπιεστότητας ή συντελεστής απόκλισης από την ιδανική κατάσταση (compressibility factor,  $z$ ).

$$PV = nZRT \rightarrow Z = \frac{PV}{nRT} \quad (3.8)$$

- Σχετική πυκνότητα αερίου (Specific Gravity of Gas,  $S_{g, gas}$ ).

Ορίζεται ως ο λόγος της πυκνότητας του αερίου που απελευθερώνεται σε κάθε στάδιο της μελέτης ως προς την πυκνότητα του αέρα στους 60 °F:

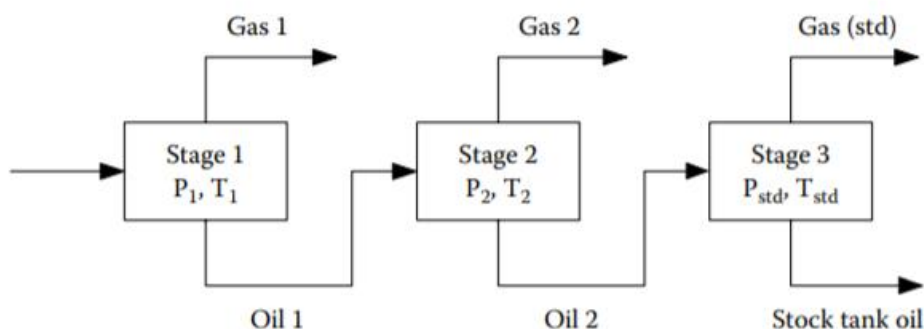
$$S_{g, gas} = \frac{\rho_{gas rc}}{\rho_{air(60^{\circ}F)}} \quad (3.9)$$

### 3.4.3 Δοκιμή διαχωρισμού (Separator Test)

Οι PVT εργαστηριακές δοκιμές οι οποίες έχουν συζητηθεί μέχρι στιγμής αφορούν την PVT συμπεριφορά των πετρελαϊκών ρευστών σε συνθήκες ταμιευτήρα.

Η δοκιμή διαχωρισμού διεξάγεται τόσο για μίγματα πετρελαίου όσο και για μίγματα αερίων – συμπυκνωμάτων. Ο αντικειμενικός στόχος της δοκιμής διαχωρισμού είναι ο προσδιορισμός του αριθμού των απαιτούμενων σταδίων διαχωρισμού καθώς επίσης και των συνθηκών (συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας) λειτουργίας των διαχωριστών έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί η παραγωγή με τη μείωση της παραγωγής αερίου και τη μεγιστοποίηση της παραγωγής αργού πετρελαίου το οποίο έχει και τη μεγαλύτερη εμπορική αξία. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο ή τρεις διαχωριστές, με το τελευταίο στάδιο διαχωρισμού στον τελικό διαχωριστή (τανκ) να πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση (πρότυπη πίεση) και θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αν αυτή δεν ταυτίζεται με την πρότυπη θερμοκρασία (60 °F) τότε εφαρμόζεται υπολογιστική διόρθωση των μετρούμενων όγκων.

Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση μίας δοκιμής διαχωρισμού που αποτελείται από τρία στάδια.



Σχήμα 3.6: Σχηματική αναπαράσταση δοκιμής διαχωρισμού (Pedersen & Christensen, 2007)

Τα δεδομένα που λαμβάνονται από τις δοκιμές διαχωρισμού είναι:

- $R_s$  (Solution Gas-Oil Ratio, GOR): Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο.
- Η πυκνότητα του πετρελαίου τανκ εκφρασμένη σε όρους πυκνότητας API.

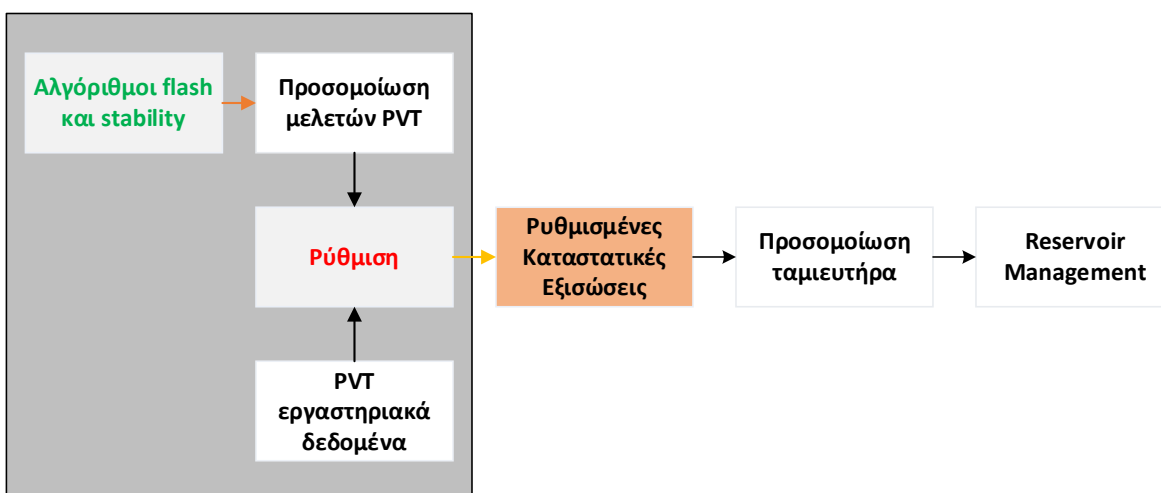
Η σχέση της πυκνότητας API και της ειδικής πυκνότητας ως προς το νερό στους 60 °F ( $S_{g,oil}$ ) είναι η ακόλουθη:

$$API = \frac{141.5}{S_{g,oil}} - 131.5 \quad (3.10)$$



## 4. ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΔΟΚΙΜΩΝ ΜΕ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο εισαγωγικό Κεφάλαιο, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις, προκειμένου να παράγουν ακριβή θερμοδυναμικά αποτελέσματα, πρέπει να ρυθμιστούν. Η ρύθμιση μπορεί να επιτευχθεί απαιτώντας τη σωστή αναπαραγωγή των ήδη διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων, δηλαδή των μελετών PVT. Για το λόγο αυτό, είναι απαραίτητη η δυνατότητα προσομοίωσης των μελετών PVT με τη χρήση των καταστατικών εξισώσεων, προκειμένου να πραγματοποιείται σύγκριση των προβλέψεών τους με τα πειραματικά και ανάλογη τροποποίηση των παραμέτρων τους. Για την προσομοίωση των εργαστηριακών δοκιμών PVT απαιτείται η χρήση των αλγορίθμων θερμοδυναμικής σταθερότητας φάσεων (stability) και εκτόνωσης (flash), οι οποίοι περιγράφονται αναλυτικά στο παρόν κεφάλαιο. Στο Διάγραμμα 4.1 απεικονίζεται η ιεραρχία της λογικής της ρύθμισης των καταστατικών εξισώσεων.



Διάγραμμα 4.1: Διάγραμμα ρύθμισης κυβικών καταστατικών εξισώσεων

#### 4.1 Δοκιμή θερμοδυναμικής σταθερότητας φάσεων (Stability test)

Μία από τις πιο δύσκολες πτυχές της χρήσης των καταστατικών εξισώσεων (EoS), και εν προκειμένω για τους υπολογισμούς της ισορροπίας υγρού-αερίου (Vapor-Liquid Equilibrium, VLE), είναι η γνώση για το εάν το μίγμα υπό μελέτη θα διαχωριστεί σε δύο ή περισσότερες φάσεις όταν βρεθεί σε μία συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία ή εάν θα παραμείνει σε μία θερμοδυναμικά σταθερή φάση. Ως φάση ορίζεται οποιοδήποτε ομοιογενές μέρος ενός συστήματος που είναι φυσικά διακριτό και διαχωρισμένο από άλλα μέρη του συστήματος με συγκεκριμένα όρια (Ahmed, 2016). Ο προσδιορισμός των αριθμών των φάσεων ενός μίγματος ρευστού, σε δεδομένες συνθήκες, επιτυγχάνεται με την (υπολογιστική) δοκιμή θερμοδυναμικής σταθερότητας.

Αν ένα ρευστό βρίσκεται σε πίεση υψηλότερη από την πίεση σημείου φυσαλίδας, τότε εμφανίζεται ως μονοφασικό υγρό. Εάν το ρευστό όμως βρίσκεται σε πίεση υψηλότερη από την ανώτερη πίεση σημείου δρόσου ή χαμηλότερη από την κατώτερη πίεση σημείου δρόσου, τότε εμφανίζεται ως μονοφασικό αέριο. Προφανώς, το ρευστό θα είναι μονοφασικό αέριο σε κάθε θερμοκρασία πάνω από την cricondentherm και οποιαδήποτε πίεση. Καθώς ο υπολογισμός της πίεσης κορεσμού και της cricondentherm είναι πολύ δαπανηρός, προτιμάται ιδιαίτερα η προσέγγιση της δοκιμής σταθερότητας φάσεων του (Michelsen, 1982).

Ο Michelsen το 1982 σκέφτηκε να προσεγγίσει διαφορετικά το πρόβλημα της θερμοδυναμικής σταθερότητας. Γενικά ένα θερμοδυναμικό σύστημα σε μία συγκεκριμένη P και T προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει την ολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs, προκειμένου να επιτύχει την κατάσταση ισορροπίας αυτού. Έστω ένα ομογενές μίγμα (σύστημα) το οποίο αποτελείται από  $N_i$  γραμμομόρια (moles), το οποίο μίγμα βρίσκεται σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία. Ο Michelsen θεώρησε την αφαίρεση μιας απειροελάχιστης ποσότητας  $n_i$  γραμμομορίων από το αρχικό ομογενές μίγμα η οποία οδηγεί στο σχηματισμό μιας δεύτερης φάσης σε αυτό. Η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που θα προκύψει μεταξύ του νέου και του αρχικού συστήματος θα είναι ίση με:

$$\Delta G = G^{\text{II}} - G^{\text{I}} \quad (4.1)$$

όπου,

$G^{\text{II}}$ : η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του νέου συστήματος

$G^{\text{I}}$ : η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του αρχικού συστήματος

Ο Michelsen έδειξε ότι όταν η διαφορά  $\Delta G$  του θερμοδυναμικού συστήματος είναι αρνητική ( $\Delta G < 0$ ) για ένα τουλάχιστον συνδυασμό απειροστά μικρών  $n_i$  γραμμομορίων, τότε υπάρχει τουλάχιστον μία συγκεκριμένη σύσταση η οποία όταν σχηματίζει μια δεύτερη φάση, σε μια απειροελάχιστη ποσότητα (φουσαλίδα ή σταγόνα), τότε ο σχηματισμός αυτός οδηγεί σε μείωση της ολικής ελεύθερης ενέργειας Gibbs του θερμοδυναμικού συστήματος κι επομένως το θερμοδυναμικό σύστημα χωρίζεται σε δύο ή περισσότερες φάσεις σε κατάσταση ισορροπίας.

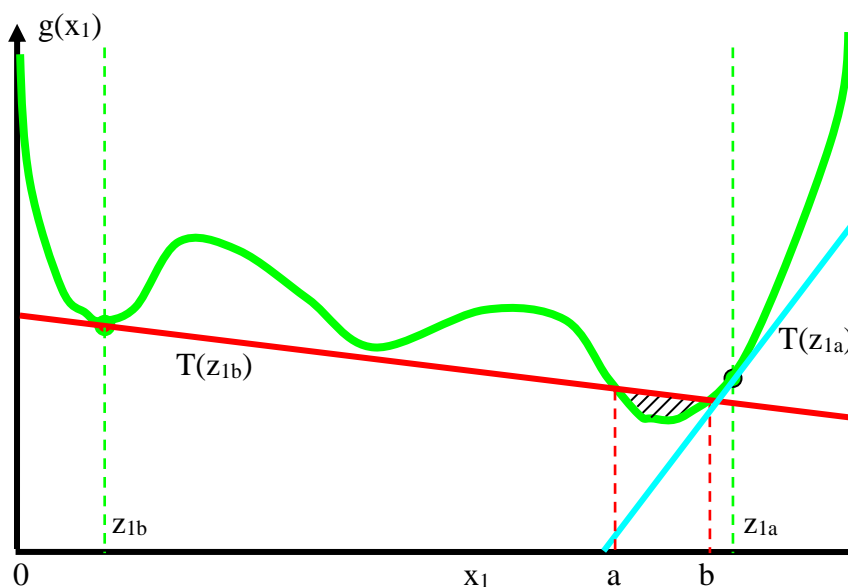
#### 4.1.1 Γραφική επίλυση θερμοδυναμικής σταθερότητας φάσεων κατά Michelsen

Ο Michelsen προσπάθησε να δώσει γραφική επίλυση στο ζήτημα της θερμοδυναμικής σταθερότητας και πρότεινε ότι πρέπει να γίνει αναζήτηση αποκλειστικά και μόνο των συστάσεων που ελαχιστοποιούν την ολική ελεύθερη ενέργεια του Gibbs του θερμοδυναμικού συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, η γραφική επίλυση της σταθερότητας των φάσεων κατά Michelsen ξεκινάει με τη δημιουργία του διαγράμματος της ανηγμένης ενέργειας Gibbs για όλες τις δυνατές συστάσεις. Στη συνέχεια, σχεδιάζεται η εφαπτομένη της στη σύσταση της τροφοδοσίας  $\mathbf{z}$ . Η διαφορά ενέργειας  $\Delta G$  για μια τυχαία σύσταση  $\mathbf{x}$  ισούται με τη διαφορά μεταξύ της καμπύλης της ενέργειας Gibbs και της εφαπτομένης της στη σύσταση τροφοδοσίας  $\mathbf{z}$ . Η διαφορά αυτή ονομάζεται απόσταση εφαπτόμενου επιπέδου (tangent plane distance) και συμβολίζεται ως  $TPD(\mathbf{x})$ . Το πρόβλημα της θερμοδυναμικής σταθερότητας μπορεί να αναχθεί στην αναζήτηση κατάλληλης σύστασης  $\mathbf{x}$  για την οποία η απόσταση  $TPD(\mathbf{x})$  είναι αρνητική. Αν δεν υπάρχει τέτοια σύσταση, τότε η τροφοδοσία  $\mathbf{z}$  είναι θερμοδυναμικά σταθερή.

Έστω ένα μίγμα με δύο συστατικά. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το διάγραμμα της ενέργειας Gibbs για ένα μίγμα δύο συστατικών, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού  $x_1$ . Αν υποθεθεί ότι η συγκέντρωση του πρώτου συστατικού της τροφοδοσίας είναι  $z_{1a}$ , τότε η εφαπτομένη που προκύπτει είναι η γαλάζια γραμμή. Στην περίπτωση αυτή, η εφαπτομένη δεν τέμνει πουθενά την καμπύλη της ενέργειας Gibbs κι επομένως  $TPD(x_1) \geq 0$  για κάθε πιθανή σύσταση. Για την ακρίβεια, η απόσταση γίνεται ίση με το μηδέν μόνο όταν  $\mathbf{x} = \mathbf{z}$ . Επομένως, η σύσταση τροφοδοσίας  $z_{1a}$  είναι θερμοδυναμικά σταθερή και μονοφασική. Αν υποθεθεί ότι η συγκέντρωση του πρώτου συστατικού της τροφοδοσίας είναι  $z_{1b}$ , τότε η εφαπτομένη που προκύπτει είναι η κόκκινη γραμμή. Στην περίπτωση αυτή, η εφαπτομένη τέμνει την καμπύλη της ενέργειας Gibbs στη γραμμοσκιασμένη περιοχή κι επομένως  $TPD(x_1) < 0$  για κάθε σύσταση  $\mathbf{x}$  μέσα στο διάστημα

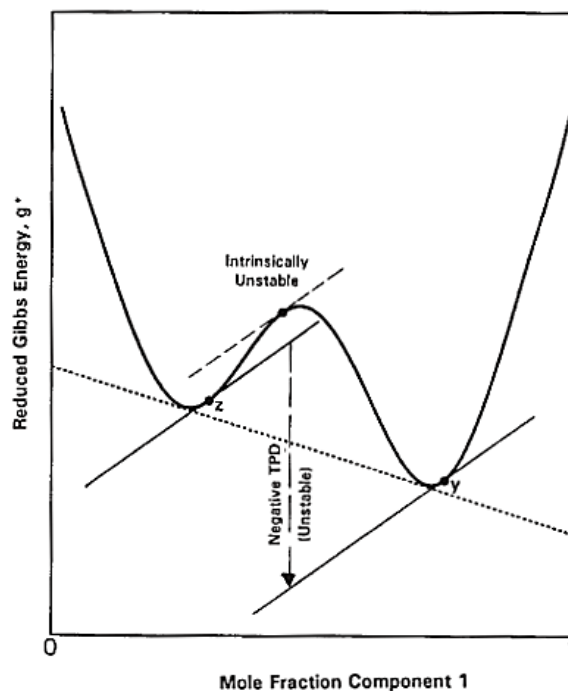
[a, b]. Επομένως, η σύσταση τροφοδοσίας  $z_{1b}$  δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερή και θα διαχωριστεί σε δύο ή περισσότερες φάσεις (Γαγάνης, 2020).

Ωστόσο, η εξονυχιστική έρευνα του χώρου των συστάσεων  $\mathbf{x}$  προκειμένου να διαπιστωθεί εάν κάποια σύσταση οδηγεί σε αρνητική τιμή του  $\text{TPD}(\mathbf{x})$  κι επομένως σε αστάθεια είναι πρακτικά αδύνατη.



Σχήμα 4.1: Γεωμετρική ερμηνεία της προσέγγισης Michelsen (Γαγάνης, 2020)

Για το λόγο αυτό, ο Michelsen πρότεινε μια διαφορετική προσέγγιση κατά την οποία γίνεται εντοπισμός των συστάσεων με εφαπτόμενο επίπεδο παράλληλο σε αυτό της τροφοδοσίας  $\mathbf{z}$ . Αν το επίπεδο που βρίσκει, βρίσκεται χαμηλότερα από αυτό της τροφοδοσίας, τότε η σύσταση είναι ασταθής, ενώ στην αντίθετη περίπτωση, η σύσταση είναι σταθερή (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.2: Κριτήριο σύγκρισης των δύο παράλληλων επιπέδων κατά Michelsen (Whitson, 2000)

#### 4.1.2 Αλγόριθμος επίλυσης θερμοδυναμικής σταθερότητας φάσεων του Michelsen

Ο αλγόριθμος επίλυσης της θερμοδυναμικής σταθερότητας που προτάθηκε από τον Michelsen περιγράφεται παρακάτω:

- 1) Υπολογισμός της τάσης διαφυγής της τροφοδοσίας του αρχικού μίγματος  $f_i^z$  όπου η τάση διαφυγής  $f$  (fugacity) θεωρείται ότι είναι η τάση των μορίων να διαφύγουν από μια φάση σε άλλη.

- 2) Αρχική εκτίμηση των συντελεστών ισορροπίας  $k_i$  με χρήση της συσχέτισης του

$$\text{Wilson: } k_i = \frac{\exp[5.37(1+\omega_i)(1-T_{Fi}^{-1})]}{P_{ri}}. \text{ Σε ένα πολυσυστατικό σύστημα}$$

υδρογονανθράκων ο διαχωρισμός και η τάση των συστατικών να διαφύγουν μεταξύ της υγρής και αέριας φάσης περιγράφονται με τον συντελεστή ισορροπίας  $k_i$  (Ahmed, 2016).

- 3) Αρχικά υποτίθεται ότι η τροφοδοσία βρίσκεται σε υγρή φάση και αναζητείται σύσταση φυσαλίδας η οποία ενδεχομένως να μειώνει την ενέργεια Gibbs του συστήματος.

$$\text{Υπολογισμός του: } Y_i = k_i z_i$$

- 4) Υπολογισμός του αθροίσματος:  $S_V = \sum Y_i$

- 5) Υπολογίζονται οι νέες συστάσεις  $y_i = S_V / Y_i$  και η τάση διαφυγής της σύστασης φυσαλίδας που προέκυψε  $f_i^y$

6) Υπολογισμός του λόγου διόρθωσης  $R_i = \frac{1}{S_v} \cdot \frac{f_i^{(z)}}{f_i^{(y)}}$

7) Έλεγχος σύγκλισης της μεθόδου μέσω της σχέσης:  $\sum (R_i - 1)^2 < \varepsilon$

8) Αν δεν έχει επιτευχθεί η σύγκλιση τότε ενημερώνονται οι συντελεστές ισορροπίας

$$k_i^{(n+1)} = k_i^{(n)} R_i^{(n)}$$

9) Έλεγχος σε τετριμμένη λύση:  $\sum (\ln k_i)^2 < \delta$

Εφ' όσον ολοκληρωθεί η σύγκλιση των δύο λύσεων είτε σε καθαρή είτε σε τετριμμένη λύση, ο έλεγχος της θερμοδυναμικής σταθερότητας φάσεων γίνεται με βάση τον Πίνακα 4.1:

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα που προκύπτουν από τον αλγόριθμο του Michelsen

Vapor phase test	Liquid phase test	Result
Trivial solution	Trivial solution	Stable
$S_v \leq 1$	Trivial solution	Stable
Trivial solution	$S_L \leq 1$	Stable
$S_v \leq 1$	$S_L \leq 1$	Stable
$S_v > 1$	Trivial solution	Unstable
Trivial solution	$S_L > 1$	Unstable
$S_v > 1$	$S_L > 1$	Unstable
$S_v > 1$	$S_L \leq 1$	Unstable
$S_v \leq 1$	$S_L > 1$	Unstable

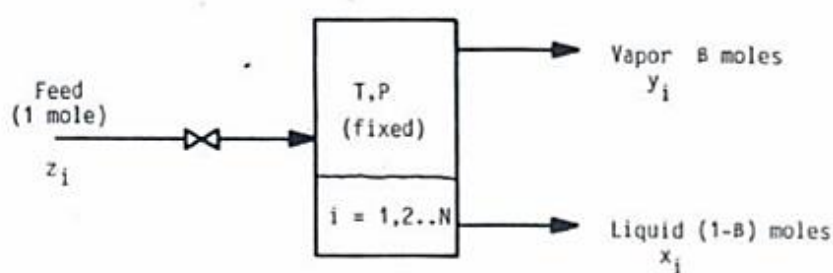
## 4.2 Υπολογισμός εκτόνωσης

Πριν από τη πραγματοποίηση ενός υπολογισμού εκτόνωσης (flash calculation), ο αριθμός των φάσεων πρέπει να είναι γνωστός. Για το λόγο αυτό πρέπει να προηγηθεί μια ανάλυση θερμοδυναμικής σταθερότητας φάσεων, σύμφωνα με τον αλγόριθμο που έχει προταθεί από τον Michelsen. Εφ' όσον καταστεί γνωστό ότι η τροφοδοσία θα διαχωριστεί σε δύο φάσεις, μπορεί πλέον να πραγματοποιηθεί ένας υπολογισμός εκτόνωσης.

Οι υπολογισμοί εκτόνωσης είναι ιδιαίτερα σημαντικοί και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι των υπολογισμών οι οποίοι γίνονται στη Μηχανική Πετρελαίων. Απαιτούνται όταν είναι επιθυμητή η γνώση των ποσοτήτων (σε γραμμομόρια ή σε γραμμομοριακό κλάσμα) του υγρού και του αερίου που συνυπάρχουν μέσα σε έναν ταμιευτήρα ή μέσα σε ένα δοχείο σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία (Ahmed, 2016). Στο σημείο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό να τονιστεί ότι για την πραγματοποίηση ενός υπολογισμού εκτόνωσης πρέπει να

ισχύει η διατήρηση του ισοζυγίου μάζας και η ισότητα της τάσης διαφυγής. Σημειώνεται ότι η απαίτηση για ισότητα των τάσεων διαφυγής μεταξύ υγρής και αέριας φάσης για κάθε συστατικό προκύπτει ως απόρροια της απαίτησης για ελάχιστη ενέργεια Gibbs του συστήματος μετά το διαχωρισμό του σε δύο φάσεις. Η απαίτηση ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs ουσιαστικά εκφράζει την απαίτηση για ύπαρξη θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Πιο αναλυτικά, αν είναι γνωστή η σύσταση  $z_i$  ενός συστήματος υδρογονανθράκων (ή μίγματος υδρογονανθράκων), οι υπολογισμοί εκτόνωσης σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία  $P, T$ , όπως φαίνεται και από το Σχήμα 4.2, θα χρησιμοποιηθούν προκειμένου να καθοριστούν το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας φάσης  $\beta$ , τα γραμμομόρια της υγρής φάσης  $(1-\beta)$  moles και της αέριας ( $\beta$  moles), καθώς επίσης και η σύσταση της υγρής ( $x_i$ ) και της αέριας φάσης ( $y_i$ ).



Σχήμα 4.3: Σχηματική απεικόνιση ενός flash κελιού (Pedersen, 1989)

#### 4.2.1 Μαθηματική προσέγγιση του προβλήματος εκτόνωσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί για την επίλυση ενός προβλήματος εκτόνωσης πρέπει να ισχύουν δύο περιορισμοί, η διατήρηση του ισοζυγίου μάζας και η ισότητα των τάσεων διαφυγής,

Σύμφωνα με το ισοζύγιο μάζας, το οποίο ουσιαστικά δηλώνει ότι αν η αρχική τροφοδοσία με σύσταση  $z_i$ , η οποία αποτελείται από  $N$  γραμμομόρια χωριστεί στην αέρια φάση ( $y_i$ ) και στην υγρή ( $x_i$ ), τότε το άθροισμα των γραμμομορίων της αέριας φάσης  $n_v$  και της υγρής φάσης  $n_L$  θα ισούται με τα  $N$ .

$$N = n_v + n_L \rightarrow z_i N = y_i n_v + x_i n_L \quad (4.2)$$

Σύμφωνα με τον δεύτερο περιορισμό, δηλαδή την ισότητα της τάσης διαφυγής η ελεύθερη ενέργεια Gibbs του διαφασικού συστήματος που έχει προκύψει πρέπει να είναι η ελάχιστη. Η ενέργεια Gibbs δίνεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$G = (1 - \beta) \sum_{i=1}^n x_i \ln f_i^{(x)} + \beta \sum y_i \ln f_i^{(y)} \quad (4.3)$$

Αν η ολική ελεύθερη ενέργεια του συστήματος Gibbs είναι η ελάχιστη, τότε η τάση διαφυγής του κάθε συστατικού στην αέρια φάση θα ισούται με τη τάση διαφυγής του κάθε συστατικού στην υγρή φάση:  $f_i^L = f_i^V$

Αν γίνει περαιτέρω ανάπτυξη της ισότητας των τάσεων διαφυγής κάθε συστατικού στην αέρια και στην υγρή φάση τότε:

$$f_i^L = f_i^V \rightarrow \varphi_i^{(y)} y_i p - \varphi_i^{(x)} x_i p = 0 \rightarrow k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^{(x)}}{\varphi_i^{(y)}} \quad (4.4)$$

Τέλος, πρέπει να εξασφαλιστεί ότι η σύσταση κάθε φάσης ισορροπίας είναι σταθερή ως προς την άθροιση στην μονάδα.

$$\sum_{i=1}^n (x_i - y_i) = 0 \quad (4.5)$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad \text{και} \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

Σημειώνεται ότι μπορεί να αποδειχθεί εύκολα ότι η συνέπεια της σύστασης υγρού  $x_i$  συνεπάγεται αυτή της σύστασης αερίου  $y_i$  κι επομένως η τελευταία εξίσωση στην (4.5) αγνοείται. Το πρόβλημα εκτόνωσης λοιπόν βασίζεται στην επίλυση  $2N+1$  εξισώσεων, των (4.4) και (4.5), με  $2N+1$  αγνώστους τους  $y_i$ ,  $x_i$  και  $\beta$ .

#### 4.2.2 Επίλυση συστήματος που αποτελείται από $2N+1$ εξισώσεις και $2N+1$ αγνώστους

Η επίλυση του συστήματος που περιεγράφηκε στην υποενότητα 4.2.1 είναι αρκετά περίπλοκη καθώς το σύστημα αποτελείται από  $2N+1$  μη γραμμικές εξισώσεις και  $2N+1$  αγνώστους. Ωστόσο, αν γίνει εισαγωγή του συντελεστή ισορροπίας  $k_i$ , τότε το σύστημα αυτομάτως θα μετατραπεί σε σύστημα με  $N+1$  εξισώσεις και  $N+1$  αγνώστους.

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (4.6)$$

$$x_i = \frac{z_i}{1+n_g(k_i-1)} \quad (4.7)$$

Εισάγοντας την εξίσωση (4.6) στην (4.7) προκύπτει η εξίσωση:

$$y_i = \frac{z_i k_i}{1+n_g(k_i-1)} \quad (4.8)$$

Αντικαθιστώντας τις (4.7) και (4.8) στην (4.5) προκύπτει η γνωστή εξίσωση Rachford-Rice η οποία πρέπει να λυθεί ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα  $n_g$ , με τη χρήση της μεθόδου Newton – Raphson. Στη συνέχεια προσδιορίζονται οι συστάσεις της υγρής και της αέριας φάσης από τις (4.7) και (4.8) και προκύπτουν οι συντελεστές ισορροπίας της (4.6). Η



διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου οι νέες τιμές των  $k_i$  συγκλίνουν και δεν μεταβάλλονται πλέον σημαντικά.

### 4.3 Προσομοίωση μελετών PVT

Η προσομοίωση της ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE) με χρήση καταστατικών εξισώσεων έγκειται ουσιαστικά σε μια σειρά από συνδυασμούς δοκιμών σταθερότητας φάσεων και εκτονώσεων (flash) που είναι ανεξάρτητοι από την πίεση σημείου κορεσμού  $P_{sat}$ . Από την άλλη πλευρά, η προσομοίωση της διαφορικής εκτόνωσης (DLE) και η δοκιμή διαχωρισμού δεν απαιτούν τη δοκιμή σταθερότητας φάσεων μιας και αφενός συνίστανται από μια σειρά εκτονώσεων σε πιέσεις χαμηλότερες από την πίεση σημείου κορεσμού και αφετέρου σε κάθε επόμενο βήμα πίεσης διατηρείται ως σύσταση τροφοδοσίας η σύσταση του υγρού που προέκυψε στο προηγούμενο βήμα.

#### 4.3.1 Αλγόριθμος προσομοίωσης ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE)

Για κάθε πίεση  $P_i$  στην οποία πραγματοποιείται πείραμα CCE και η οποία μπορεί να είναι πάνω ή κάτω από την πίεση κορεσμού:

**Βήμα 1:** Πραγματοποιείται δοκιμή σταθερότητας φάσεων (stability test). Αν το ρευστό είναι μονοφασικό, τότε γίνεται υπολογισμός του γραμμομοριακού όγκου που καταλαμβάνει  $N_F=1$  mol του συστήματος υδρογονανθράκων με σύσταση  $z_i$  με χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης:

$$V_{tot}(P_i) = \frac{N_F Z R T_{res}}{P_i} \quad (4.9)$$

**Βήμα 2:** Αν το ρευστό βρεθεί σε διφασική ισορροπία, πραγματοποιείται εκτόνωση (flash) της σύστασης τροφοδοσίας  $z_i$  στην τρέχουσα πίεση και στη θερμοκρασία εκτέλεσης του πειράματος CCE. Ως αποτέλεσμα λαμβάνονται οι τιμές των  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $n_l$ ,  $n_v$ ,  $Z^l$ ,  $Z^v$ , δηλαδή οι συστάσεις, τα γραμμομοριακά κλάσματα και οι συντελεστές απόκλισης των δύο φάσεων. Εφόσον δεν έχει πραγματοποιηθεί απομάκρυνση υγρής ή αέριας φάσης, τα συνολικά mol και η συνολική σύσταση  $z_i$  παραμένουν σταθερά. Οι όγκοι της υγρής και της αέριας φάσης μπορούν να υπολογιστούν από τις παρακάτω σχέσεις:

$$V_l(P_i) = \frac{N_F n_l(P_i) Z^l(P_i) R T_{res}}{P_i} \quad (4.10)$$

$$V_v(P_i) = \frac{N_F n_v(P_i) Z^v(P_i) R T_{res}}{P_i} \quad (4.11)$$

$$V_{\text{tot}}(P_i) = V_l(P_i) + V_v(P_i) \quad (4.12)$$

**Βήμα 3:** Προσδιορίζεται η πίεση κορεσμού  $P_{\text{sat}}$  με χρήση ανεξάρτητου αλγορίθμου (όχι γραφικά) και ο όγκος του ρευστού  $V_{\text{sat}}$  σε αυτή την πίεση.

Μετά την ολοκλήρωση των παραπάνω υπολογισμών προσδιορίζονται:

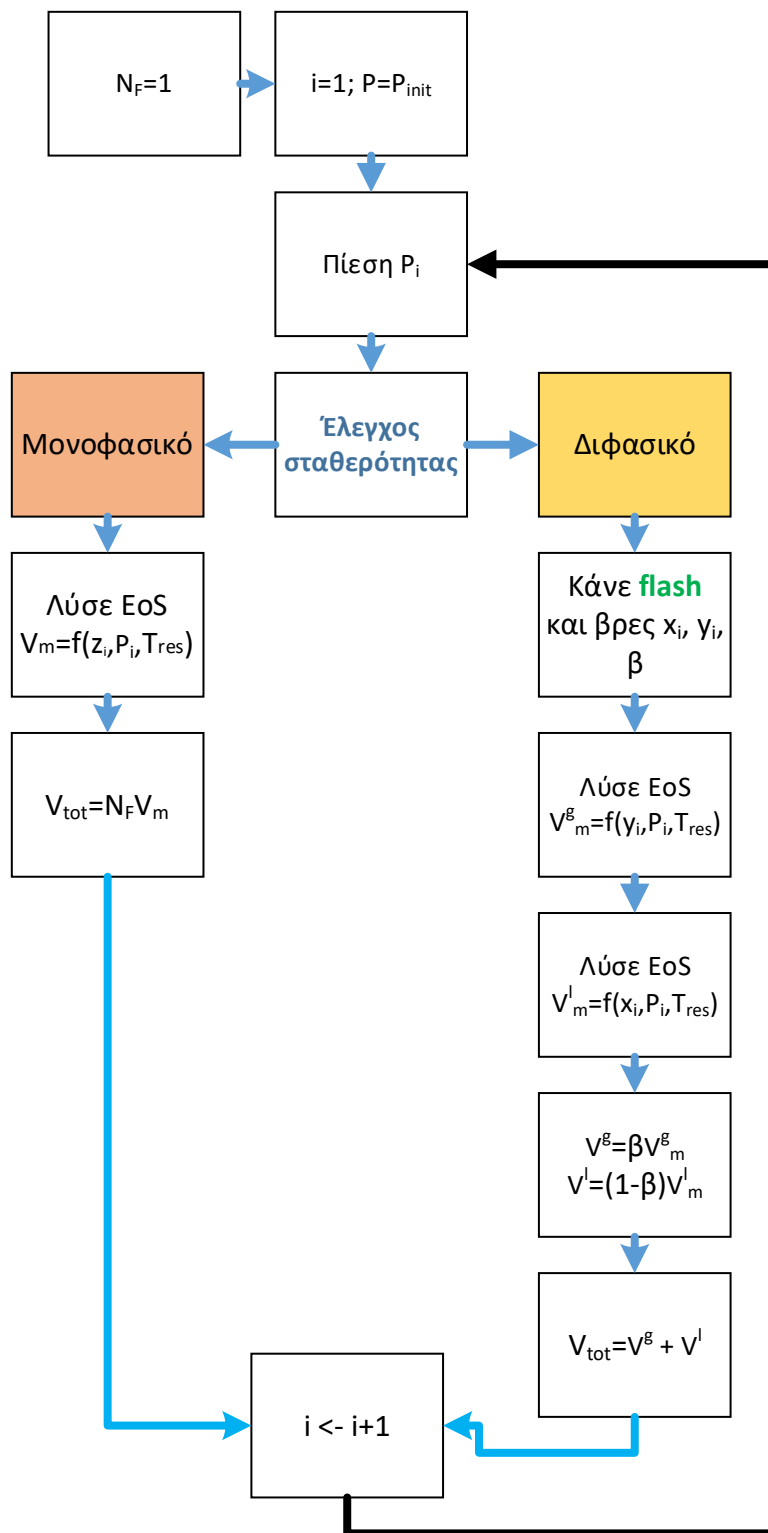
1) Ο σχετικός όγκος σε κάθε πίεση από τη σχέση:

$$V_r(P_i) = \frac{V_{\text{tot}}(P_i)}{V_{\text{sat}}} \quad (4.13)$$

2) Η ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα σε κάθε πίεση πάνω από την πίεση κορεσμού:

$$c(P_i) \approx - \frac{1}{\frac{V_{\text{tot}}(P_i) + V_{\text{tot}}(P_{i+1})}{2}} \frac{V_{\text{tot}}(P_i) - V_{\text{tot}}(P_{i+1})}{P_i - P_{i+1}} \quad (4.14)$$

Το διάγραμμα ροής εκτέλεσης της ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση από μια καταστατική εξίσωση παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.2.



Διάγραμμα 4.2: Διάγραμμα ροής εκτέλεσης CCE με χρήση EoS

### 4.3.2 Αλγόριθμος προσομοίωσης διαφορικής εκτόνωσης (DLE)

**Βήμα 1:** Ξεκινώντας από την πίεση σημείου κορεσμού,  $P_{\text{sat}}$  και τη θερμοκρασία ταμιευτήρα,  $T_{\text{res}}$ , πραγματοποιείται υπολογισμός του γραμμομοριακού όγκου που καταλαμβάνει  $N_F = 1$  mol του ρευστού με συνολική σύσταση  $z_i$ :

$$V_{\text{sat}} = \frac{N_F Z_{\text{sat}} R T_{\text{res}}}{P_{\text{sat}}} \quad (4.15)$$

**Βήμα 2:** Η πίεση μειώνεται σε αυτή του επόμενου βήματος  $P_i$  και στην οποία πραγματοποιείται εκτόνωση. Προσδιορίζονται τα moles της υγρής και της αέριας φάσης  $n_l$  και  $n_v$  καθώς και οι συστάσεις  $x_i$  και  $y_i$  αντίστοιχα. Οι γραμμομοριακοί όγκοι της κάθε φάσης υπολογίζονται ως εξής:

$$V_l(P_i) = \frac{(1)n_l Z^l R T_{\text{res}}}{P_i} \quad (4.16)$$

$$V_v(P_i) = \frac{(1)n_v Z^v R T_{\text{res}}}{P_i} \quad (4.17)$$

Ο όγκος του αερίου που απελευθερώνεται σε κάθε στάδιο της διαφορικής εκτόνωσης, όπως μετρείται στις πρότυπες συνθήκες υπολογίζεται από τη σχέση:

$$G_p = 379.4 n_v, \text{ σε ft}^3/\text{lb mol} \quad (4.18)$$

**Βήμα 3:** Εφόσον όλο το αέριο που βρισκόταν σε ισορροπία με την υγρή φάση στην παρούσα πίεση  $P_i$  απομακρύνεται, η συνολική σύσταση για το επόμενο βήμα πίεσης τίθεται  $z_i$  ίση με  $x_i$ , δηλαδή τη σύσταση της υγρής φάσης του προηγούμενου βήματος.

$$z_i(P_{i+1}) = x_i(P_i) \quad (4.19)$$

$$N_F(P_{i+1}) = N_F(P_i) (1 - \beta)(P_i) \quad (4.20)$$

**Βήμα 4:** Χρησιμοποιώντας τη νέα ολική σύσταση, τα βήματα 2 και 3 επαναλαμβάνονται για κάθε επόμενη τιμή πίεσης μέχρι και την ατμοσφαιρική. Στη συνέχεια η θερμοκρασία τίθεται ίση προς 60 °F και γίνεται υπολογισμός του όγκου του υπολειπόμενου πετρελαίου ( $V_{\text{res}}$ ). Ο συνολικός όγκος του αερίου που έχει παραχθεί ισούται με το άθροισμα των όγκων του αερίου που έχουν απελευθερωθεί σε κάθε στάδιο της διαφορικής εκτόνωσης μέχρι και την ατμοσφαιρική πίεση, μετρημένοι σε πρότυπες συνθήκες.

**Βήμα 5:** Οι υπολογιζόμενοι όγκοι του πετρελαίου και του απελευθερωμένου αερίου στη συνέχεια διαιρούνται με τον όγκο του υπολειπόμενου πετρελαίου για τον υπολογισμό του  $B_o$  και του  $R_s$  στην εκάστοτε πίεση που έχει επιλεχθεί:

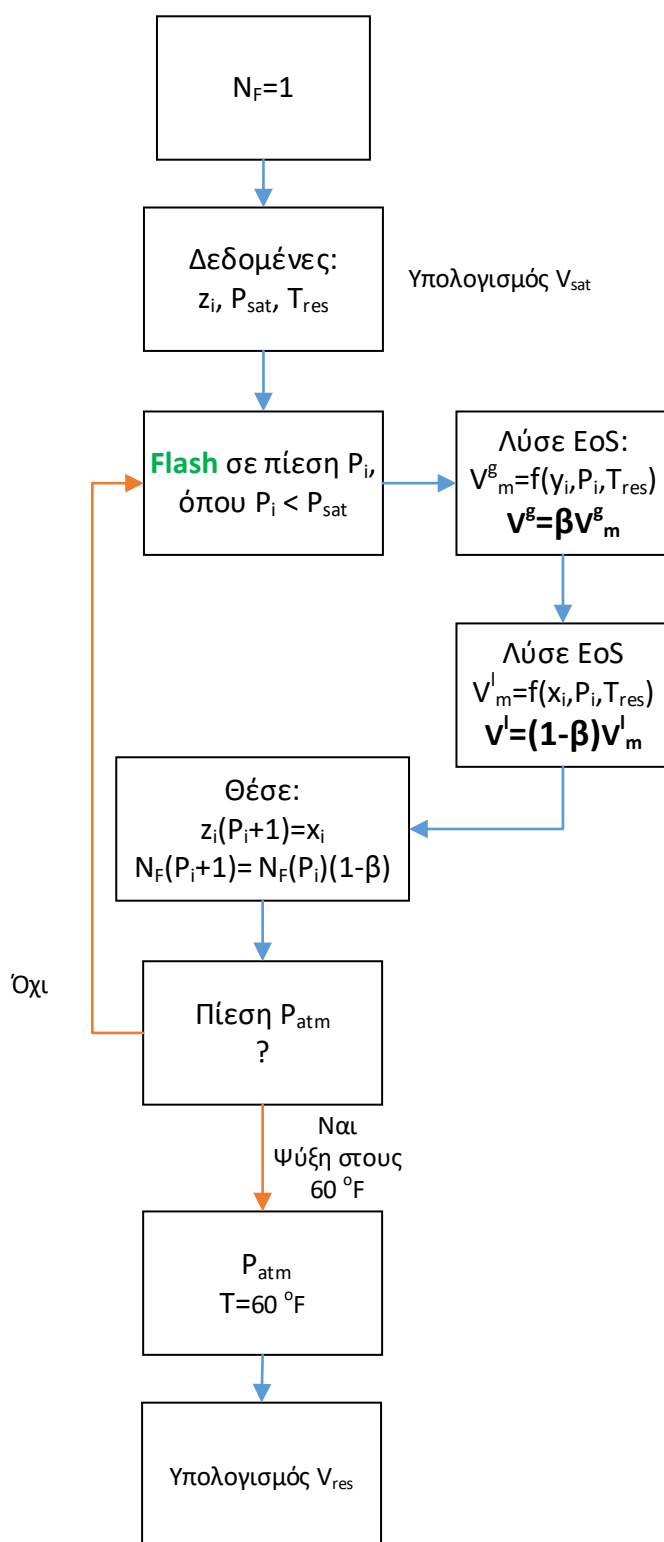
$$B_o(P_i) = \frac{V_{res}}{V_{sc}} \quad (4.21)$$

$$R_s(P_i) = \frac{\text{όγκος αερίου που παραμένει στο διάλυμα}}{V_{sc}} \quad (4.21)$$

όπου,

όγκος αερίου που παραμένει στο διάλυμα = συνολικό όγκο αερίου που απελευθερώθηκε στις εκτονώσεις μετά από την τρέχουσα πίεση  $P_i$  και μέχρι την ατμοσφαιρική

Το διάγραμμα ροής εκτέλεσης της διαφορικής εκτόνωσης από μια καταστατική εξίσωση παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.3.

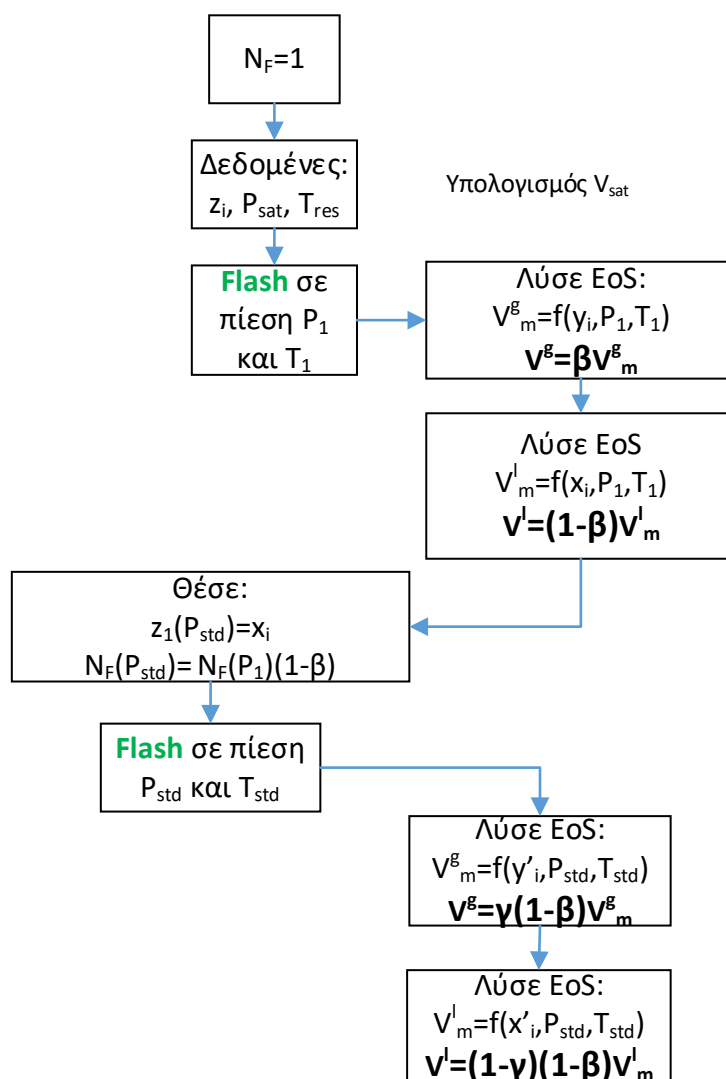


Διάγραμμα 4.3: Διάγραμμα ροής εκτέλεσης DLE με χρήση EoS

### 4.3.3 Αλγόριθμος προσομοίωσης δοκιμής διαχωρισμού (ST)

Η προσομοίωση της δοκιμής διαχωρισμού είναι παρόμοια με την προσομοίωση της διαφορικής εκτόνωσης. Ουσιαστικά, η δοκιμή διαχωρισμού αποτελεί ειδική περίπτωση του πειράματος διαφορικής εκτόνωσης όπου η πίεση από την πίεση σημείου κορεσμού μειώνεται σταδιακά μέχρι να γίνει ίση με 14.7 psia, ενώ η θερμοκρασία μειώνεται από τη θερμοκρασία ταμιευτήρα στους 60 °F.

Το διάγραμμα ροής εκτέλεσης της δοκιμής διαχωριστή από μία καταστατική εξίσωση παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 4.4.



Διάγραμμα 4.4: Διάγραμμα ροής εκτέλεσης ST με χρήση ΕoS

## 5. ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Μια καταστατική εξίσωση (Equation of State, EoS) είναι μια μαθηματική εξίσωση η οποία συσχετίζει αλγεβρικά τις τρεις βασικές θερμοδυναμικές μεταβλητές κατάστασης, δηλαδή την πίεση (P), τον όγκο (V) και τη θερμοκρασία (T) ενός ομογενούς συστήματος σε κάθε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας κι έχει τη μορφή  $f(P, V, T) = 0$ . Ονομάζεται καταστατική καθώς αποσκοπεί στην περιγραφή της κατάστασης ενός ρευστού σε δεδομένες συνθήκες.

Η ανάπτυξη των καταστατικών εξισώσεων με την πάροδο του χρόνου υπήρξε εξαιρετικά εντυπωσιακή. Η πρώτη καταστατική εξίσωση που αναπτύχθηκε έβρισκε εφαρμογή στα ιδανικά αέρια. Ωστόσο, η πραγματική πρόοδος σημειώθηκε από τον van der Waals, ο οποίος στην προσπάθειά του να εξαλείψει τις παραδοχές που συνόδευαν την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων, ανέπτυξε την πρώτη κυβική καταστατική εξίσωση (van der Waals cubic Equation of State, vdW cEoS) για την περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ρευστών ενός συστατικού.

Σήμερα στην upstream πετρελαϊκή βιομηχανία, γίνεται ευρεία χρήση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων των Soave–Redlich–Kwong (SRK cEoS) και Peng-Robinson (PR cEoS), η ανάπτυξη των οποίων βασίστηκε στην κυβική καταστατική εξίσωση του van der Waals. Οι εξισώσεις αυτές χρησιμοποιούνται για πρόρρηση της ογκομετρικής συμπεριφοράς και της ισορροπίας φάσεων ενός ρευστού εφόσον έχουν προηγουμένως ρυθμιστεί με χρήση των δεδομένων που λαμβάνονται από πειραματικές μελέτες πίεσης-όγκου-θερμοκρασίας (PVT).

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι καταστατικές εξισώσεις καθώς και τα θέματα – απαιτήσεις που τίθενται από τις καταστατικές εξισώσεις προκειμένου να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα πετρελαϊκών ρευστών.



## 5.1 Ιδανικά αέρια

Η διατύπωση του Νόμου του Boyle έγινε από τον φυσικό Robert Boyle. Σύμφωνα με τον Νόμο του Boyle, η πίεση ορισμένης ποσότητας αερίου, του οποίου η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον όγκο του. Η μαθηματική έκφραση του Νόμου του Boyle δίνεται παρακάτω:

$$PV = \text{σταθερό}, \quad T = \text{ct} \quad (5.1)$$

Έστω ένα σύστημα στο οποίο η αρχική πίεση είναι  $P_A$ , ο αρχικός ειδικός όγκος, δηλαδή ο όγκος σε  $\text{m}^3$  που καταλαμβάνει 1 kg βάρους του αερίου ή ο όγκος σε  $\text{ft}^3$  που καταλαμβάνει μία lb αυτού, είναι  $V_A$  και  $T$  είναι η θερμοκρασία του συστήματος στην αρχική κατάσταση. Αν προκληθεί ισοθερμοκρασιακή μεταβολή της πίεσης και του όγκου του σε  $P_B$  και  $V_B$ , τότε ο Νόμος του Boyle εκφράζεται με την μαθηματική σχέση:

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{V_B}{V_A} \quad (5.2)$$

Ο Νόμος του Boyle μπορεί να εξηγηθεί σε μοριακό επίπεδο. Η πίεση που ασκεί ένα αέριο μέσα σε ένα δοχείο είναι αποτέλεσμα της κρούσης των μορίων στα τοιχώματα αυτού. Αν ο όγκος υποδιπλασιαστεί, τότε η πυκνότητα των μορίων διπλασιάζεται και έτσι εντός ενός ορισμένου χρονικού διαστήματος διπλασιάζεται ο αριθμός των μορίων που συγκρούονται με τα τοιχώματα. Έτσι, η μέση δύναμη που ασκείται από το αέριο, και επομένως και η πίεσή του, διπλασιάζεται.

Σύμφωνα με το Νόμο του Charles για ισόχωρες μεταβολές, αν ορισμένη ποσότητα ιδανικού αερίου μεταβαίνει από τη θερμοδυναμική κατάσταση A ( $P_A, V, T_A$ ) στη θερμοδυναμική κατάσταση B ( $P_B, V, T_B$ ) διατηρώντας τον όγκο του σταθερό, τότε η πίεση του αερίου αυτού είναι ανάλογη με την απόλυτη θερμοκρασία του αερίου. Η μαθηματική έκφραση του Νόμου του Charles είναι:

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \quad (5.3)$$

Τέλος, σύμφωνα με το Νόμο του Gay – Lussac που αφορά στη διαστολή υπό σταθερή πίεση, ο όγκος ορισμένης ποσότητας αερίου, όταν η πίεσή του διατηρείται σταθερή, είναι ανάλογος με την απόλυτη θερμοκρασία του:

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} \quad (5.4)$$

Από το συνδυασμό των Νόμων των Αερίων, δηλαδή του Νόμου του Boyle, του Charles, και του Gay-Lussac, προκύπτει ένας ενιαίος νόμος υπό την μορφή της καταστατικής εξίσωσης ιδανικών αερίων, που αποτελεί το πιο γνωστό και απλό παράδειγμα καταστατικής εξίσωσης. Σε γενικές γραμμές, για την ανάπτυξη της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων έγιναν οι εξής τρεις παραδοχές:

- Ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μόρια των ιδανικών αερίων θεωρείται αμελητέος σε σχέση με τον όγκο που καταλαμβάνει το αέριο.
- Οι διαμοριακές δυνάμεις (ελκτικές ή απωστικές) θεωρούνται αμελητέες.
- Οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων θεωρούνται ελαστικές με αποτέλεσμα να μην χάνεται ενέργεια εξαιτίας τους.

Η μορφή της εξίσωσης των ιδανικών αερίων εκφράζεται μέσω της σχέσης (5.5):

$$PV = nRT \quad (5.5)$$

όπου,

P: η πίεση του συστήματος σε psia

V: ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου σε ft<sup>3</sup>

n: ο αριθμός των γραμμομορίων του αερίου

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων, η οποία είναι ανεξάρτητη από τη φύση του αερίου, και ισούται με 10.73 psia ft<sup>3</sup>/lb-mol °R

T: η απόλυτη θερμοκρασία του αερίου σε °R

Ένα αέριο, η θερμοδυναμική συμπεριφορά του οποίου υπακούει με ακρίβεια την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων, ονομάζεται ιδανικό αέριο.

## 5.2 Πραγματικά αέρια

Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων (Σχέση 5.5) δε δύναται να εφαρμοστεί στα πραγματικά αέρια καθώς οι εκτιμώμενοι όγκοι απέχουν εξαιρετικά από τους πειραματικά μετρούμενους. Προκειμένου να γίνει επέκταση του πεδίου χρήσης και εφαρμογής της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων στα πραγματικά αέρια χρησιμοποιείται ο συντελεστής συμπίεστικότητας ή συντελεστής απόκλισης από την ιδανική κατάσταση (compressibility factor, Z), ο οποίος είναι ο λόγος του γραμμομοριακού όγκου του αερίου  $V_m$  προς τον γραμμομοριακό όγκο ενός ιδανικού αερίου στην ίδια πίεση και θερμοκρασία. Είναι προφανές ότι ο συντελεστής αυτός είναι συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας που

βρίσκεται το αέριο καθώς και της σύστασής του. Η καταστατική εξίσωση για τα πραγματικά αέρια παρουσιάζεται στη σχέση (5.6):

$$PV = nZRT \quad (5.6)$$

Προφανώς, προκειμένου να είναι χρήσιμη η Εξίσωση 5.6 απαιτείται μία μέθοδος προσδιορισμού του συντελεστή απόκλισης  $Z$  όπως, για παράδειγμα, αυτή των Standing-Katz για φυσικό αέριο.

### 5.3 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις (cubic Equations of State, cEoS)

Οι διαθέσιμες καταστατικές εξισώσεις είναι αρκετές και βασίζονται στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Εμπειρικά αποδείχτηκε ότι οι καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν σημαντικό σφάλμα στον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου του υγρού αλλά και του αερίου σε συνθήκες διαφορετικές των πρότυπων. Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις, οι οποίες ονομάζονται έτσι καθώς δημιουργούν πολυώνυμα τρίτου βαθμού όταν εκφραστούν ως προς τον όγκο ή τον συντελεστή συμπιεστότητας, αναπτύχθηκαν αργότερα και έδιναν πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα στον υπολογισμό της υγρής φάσης ενός ρευστού συγκριτικά με τις απλές. Μια κυβική καταστατική εξίσωση μπορεί να κάνει πρόβλεψη της συμπεριφοράς μη πολικών ή και ελαφρώς πολικών, όπως οι υδρογονάνθρακες, ενώσεων με τη χρήση δύο ή τριών ρυθμιζόμενων παραμέτρων όπως οι κρίσιμες ιδιότητες  $T_c$  και  $P_c$  και ο ακεντρικός παράγοντας  $\omega$ .

Παρακάτω αναπτύσσονται συνοπτικά η καταστατική εξίσωση van der Waals, η οποία αποτέλεσε την πρώτη κυβική καταστατική εξίσωση, και οι καταστατικές εξισώσεις Soave-Redlich-Kwong (SRK) και Peng-Robinson (PR), οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην πετρελαϊκή βιομηχανία και αποτέλεσαν και βασικό εργαλείο της παρούσας εργασίας.

#### 5.3.1 Κυβική καταστατική εξίσωση van der Waals (vdW cEoS)

Ο van der Waals, το 1873 πρότεινε μια νέα καταστατική εξίσωση εξαλείφοντας τις τρεις παραδοχές που είχαν γίνει για την ανάπτυξη της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων και σημειώνοντας τη σημαντικότερη πρόοδο όσον αφορά στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις. Η κυβική καταστατική εξίσωση του van der Waals υπήρξε η πρώτη κυβική καταστατική εξίσωση που πρότεινε τη συνέχεια των φάσεων αερίου και υγρού, και μπορεί να δείξει με απλό τρόπο και ποιοτικά τη συμπεριφορά των πραγματικών ρευστών, μέσω της σχέσης της πίεσης, της θερμοκρασίας και του γραμμομοριακού όγκου.

Η καταστατική εξίσωση van der Waals δίνεται από τη σχέση:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (5.7)$$

όπου,

P: η πίεση του συστήματος σε psia

T: η θερμοκρασία του συστήματος σε °R

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων που ισούται με 10.73 psia ft<sup>3</sup>/lb-mol °R

V: ο γραμμομοριακός όγκος σε ft<sup>3</sup>

a: η παράμετρος έλξης σε psia × ft<sup>6</sup>

b: η παράμετρος άπωσης σε ft<sup>3</sup>

Η καταστατική εξίσωση van der Waals εκφράζει τον όγκο του συστήματος κατάλληλα όταν:

- Η πίεση είναι χαμηλή, οπότε ο όγκος της αέριας φάσης είναι μεγάλος σχετικά με τον όγκο των μορίων και οι δύο όροι b και  $a/V^2$  γίνονται αμελητέοι.
- Η πίεση είναι υψηλή, οπότε ο όγκος της αέριας φάσης είναι πολύ μικρός και πλησιάζει το b.

Η καταστατική εξίσωση του van der Waals, όπως άλλωστε και όλες οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις που αναφέρονται στην παρούσα εργασία, μπορεί να εκφραστεί σύμφωνα με τη γενική σχέση (5.8):

$$P = P_{\text{άπωσης}} - P_{\text{έλξης}} \quad (5.8)$$

Ο όρος  $\frac{RT}{V-b}$  αντιπροσωπεύει τον όρο της πίεσης λόγω άπωσης και είναι ίδιος και για τις τρεις κυβικές καταστατικές εξισώσεις που αναφέρονται στην παρούσα εργασία, ενώ ο όρος  $\frac{a}{V^2}$  αντιπροσωπεύει τον όρο της πίεσης λόγω έλξης και εξηγεί την μη ιδανική συμπεριφορά του ρευστού. Τέλος, το  $V - b$  είναι το διάστημα μεταξύ των μορίων.

Οι κυβικές μαθηματικές μορφές της εξίσωσης vdW, λύνοντας ως προς V και z, είναι:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(\frac{a}{P}\right)V - \frac{ab}{P} = 0 \quad (5.9)$$

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (5.10)$$

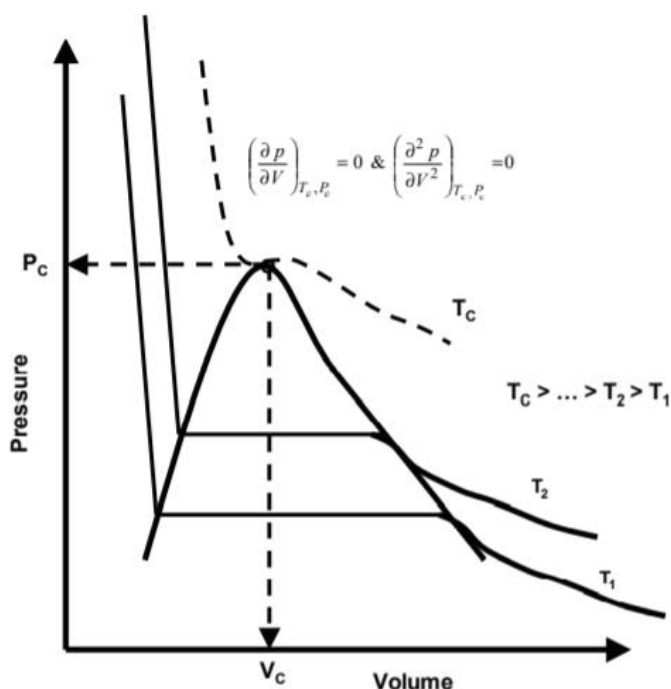
Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η σχέση (5.10) προκύπτει από την επίλυση της καταστατικής εξίσωσης των πραγματικών αερίων ως προς Z και την αντικατάστασή του στη

σχέση (5.9). Οι συντελεστές A και B που χρησιμοποιήθηκαν για την απλοποίηση της σχέσης (5.9) ορίζονται από τις σχέσεις (5.11) και (5.12).

$$A = \frac{\alpha P}{(RT)^2} \quad (5.11)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (5.12)$$

Ο van der Waals τόνισε πως για να προσδιοριστούν οι παράμετροι  $\alpha$  και  $b$  πρέπει να είναι γνωστές οι κρίσιμες συνθήκες των συστατικών του ρευστού (κρίσιμη πίεση, κρίσιμη θερμοκρασία), αφού παρατήρησε ότι η κρίσιμη ισόθερμη καμπύλη εμφανίζει οριζόντια εφαπτομένη και ταυτόχρονα έχει σημείο καμπής στο κρίσιμο σημείο όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1: Εξιδανικευμένο διάγραμμα Πίεσης-Όγκου (PVT) για ένα καθαρό συστατικό (Ahmed, 2016)

Στο κρίσιμο σημείο ισχύουν οι κλασικές συνθήκες του σημείου καμπής της πίεσης ως προς τον όγκο. Επιβάλλοντας την ισότητα (5.13) των παραγώγων, ο van der Waals προσδιόρισε τις παραμέτρους  $\alpha$  και  $b$  χρησιμοποιώντας τις κρίσιμες ιδιότητες κάθε συστατικού.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (5.13)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2\alpha}{V_c^3} \quad (5.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c-b)^3} + \frac{6a}{V_c^4} \quad (5.15)$$

Οι συντελεστές  $a$  και  $b$  για κάθε συστατικό μετά την επίλυση των σχέσεων (5.14) και (5.15) δίνονται από τις σχέσεις:

$$a_c = \Omega_a RT_c V_c, \text{ όπου } \Omega_a = 0.421875 \quad (5.16)$$

$$b_c = \Omega_b V_c, \text{ όπου } \Omega_b = 0.125 \quad (5.17)$$

### 5.3.2 Κυβική καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK cEoS)

Ο Soave το 1972 διαφοροποίησε την κυβική καταστατική εξίσωση των Redlich και Kwong (RK cEoS) του 1946, εισάγοντας την παράμετρο  $a$ , που δεν αποτελεί μόνο συνάρτηση της θερμοκρασίας αλλά και συνάρτηση της σφαιρικότητας των μορίων, έτσι ώστε η καταστατική εξίσωση να είναι ακριβέστερη στην εκτίμηση τόσο των όγκων των αέριων και υγρών, όσο και στην εκτίμηση των τάσεων ατμών καθαρών ουσιών. Η καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong είναι σήμερα από τις πιο διαδεδομένες κυβικές καταστατικές εξισώσεις αν και αυτή υπερεκτιμά τους γραμμομοριακούς όγκους και οδηγεί σε υποτίμηση των πυκνοτήτων. Η καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong, της οποίας η εφαρμογή πρέπει να αποφεύγεται στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο, δίνεται από τη σχέση:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{aa(T)}{v(v+b)} \quad (5.18)$$

Η μαθηματική έκφραση του αδιάστατου παράγοντα  $a(T)$  δίνεται από την σχέση (5.19) και είναι:

$$a(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T - T_r})]^2 \quad (5.19)$$

Ο Soave έθεσε δύο προϋποθέσεις που ισχύουν για την αδιάστατη παράμετρο:

- $a(T) = 1$ , όταν η ανηγμένη θερμοκρασία ισούται με μονάδα, δηλαδή η θερμοκρασία του συστήματος είναι ακριβώς ίση με την κρίσιμη θερμοκρασία ( $T=T_c$ )
- σε θερμοκρασίες διαφορετικές της κρίσιμης, ο Soave πρόσθεσε την διορθωτική παράμετρο  $m$  για τη θερμοκρασία, η οποία σχετίζεται με τον ακεντρικό παράγοντα,  $\omega$ , όπως φαίνεται στη σχέση (5.20).

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (5.20)$$

Για κάθε καθαρή ουσία, οι σταθερές  $a$  και  $b$  βρίσκονται με εφαρμογή των περιοριστικών συνθηκών του van der Waals που δίνονται από τη σχέση (5.13).

$$\alpha_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \text{ όπου } \Omega_a = 0.42747 \quad (5.21)$$

$$b_c = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}, \text{ όπου } \Omega_b = 0.07780 \quad (5.22)$$

Οι κυβικές μαθηματικές μορφές της εξίσωσης SRK, λύνοντας ως προς V και z, είναι:

$$V^3 - \left(\frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(\frac{\alpha\alpha(T)-bRT}{P} - b^2\right)V - \frac{\alpha\alpha(T)b}{P} = 0 \quad (5.23)$$

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (5.24)$$

Οι συντελεστές A και B χρησιμοποιήθηκαν για την απλοποίηση της σχέσης (5.23) και ορίζονται από τις σχέσεις (5.25) και (5.26).

$$A = \frac{\alpha\alpha(T)P}{(RT)^2} \quad (5.25)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (5.26)$$

### 5.3.3 Κυβική καταστατική Εξίσωση Peng-Robinson (PR cEoS)

Το 1976, οι Peng και Robinson πρότειναν μια κυβική καταστατική εξίσωση η οποία επιτυγχάνει βελτιωμένες προρρήσεις σε σχέση με την καταστατική εξίσωση SRK και ειδικά σε συστήματα υδρογονανθράκων, και συγκεκριμένα καλύτερη πρόρρηση της πυκνότητας της υγρής φάσης. Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson μπορεί να εφαρμοστεί στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο και δίνεται από την σχέση:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{\alpha\alpha(T)}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (5.27)$$

όπου,

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (5.28)$$

Για κάθε καθαρή ουσία, οι σταθερές a και b βρίσκονται με εφαρμογή των περιοριστικών συνθηκών του van der Waals που δίνονται από τη σχέση (5.13).

$$\alpha_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \text{ όπου } \Omega_a = 0.49724 \quad (5.29)$$

$$b_c = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}, \text{ όπου } \Omega_b = 0.07780 \quad (5.30)$$

Το 1978, οι Peng-Robinson πρότειναν μια νέα τροποποίηση για την παράμετρο m που προτείνεται στην περίπτωση βαρέων συστατικών. Ανάλογα με την τιμή που έχει ο ακεντρικός παράγοντας ω, η παράμετρος m ορίζεται ως εξής:

$$m = \begin{cases} 0.37464 + 1.54226\omega - 0.2699\omega^2 & \omega \leq 0.49 \\ 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3 & \omega > 0.49 \end{cases} \quad (5.31)$$

Η κυβική μαθηματική μορφή της εξίσωσης PR, λύνοντας ως προς Z, είναι:

$$V^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)V^2 + \left(3b^2 + 2b\frac{RT}{P} - \frac{a}{P}\right)V - \left(b^3 + b^2\frac{RT}{P} - b\frac{a}{P}\right) = 0 \quad (5.32)$$

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (5.33)$$

Οι συντελεστές A και B χρησιμοποιήθηκαν για την απλοποίηση της σχέσης 5.33 και ορίζονται από τις σχέσεις (5.34) και (5.35).

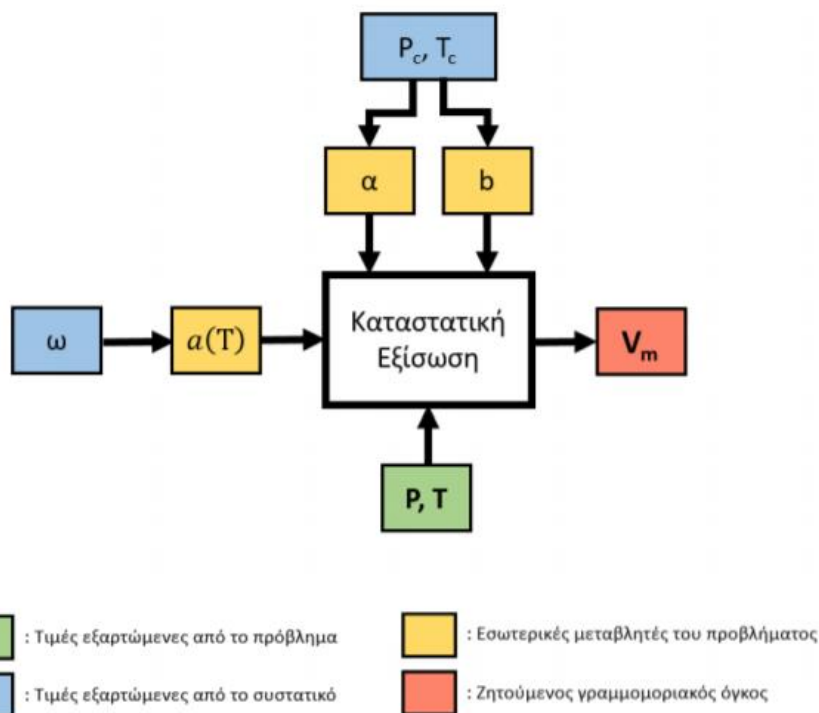
$$A = \frac{a\alpha(T)P}{(RT)^2} \quad (5.34)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (5.35)$$

#### 5.4 Κρίσιμες ιδιότητες και ακεντρικός παράγοντας

Οι υπολογισμοί που πραγματοποιούνται με τις καταστατικές εξισώσεις για την εκτίμηση του γραμμομοριακού όγκου του καθαρού συστατικού σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, όπως φαίνεται και από το Σχήμα 5.2, απαιτούν τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων της κρίσιμης θερμοκρασίας ( $T_c$ ), της κρίσιμης πίεσης ( $P_c$ ) και του ακεντρικού παράγοντα ( $\omega$ ), για κάθε συστατικό του μίγματος, και οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των παραμέτρων  $a$ ,  $b$  και  $m$  της καταστατικής εξίσωσης, όπως αυτές έχουν παρουσιαστεί παραπάνω. Τα συστατικά μέχρι το πεντάνιο ( $nC_5$ ) ως καθαρές ενώσεις ορίζονται μονοσήμαντα και κατά συνέπεια έχουν γνωστές, πειραματικά προσδιορισμένες ιδιότητες. Τα ψευδοσυστατικά ( $C_6, C_7, C_8, \dots, C_{n-1}$ ), όπως συνήθως αντιμετωπίζονται στις συστάσεις των πετρελαϊκών ρευστών κατά τη χρωματογραφική ανάλυση, περιέχουν περισσότερες από μια ισομερείς ενώσεις, με αποτέλεσμα να μην είναι γνωστές οι ακριβείς κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντάς τους. Ικανοποιητικές εκτιμήσεις των ψευδοσυστατικών, εκτός του βαρέος κλάσματος, δίνονται από τον πίνακα των (Katz & Firoozabadi, 1978). Για την εκτίμηση των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα για το βαρύ κλάσμα  $C_{n+}$  και για τα ομαδοποιημένα κλάσματα, των οποίων η αναλυτική σύσταση δεν είναι γνωστή, χρησιμοποιούνται συνήθως γενικευμένες συσχετίσεις (generalized correlations). Αυτές χρησιμοποιούν συνήθως ως δεδομένα ιδιότητες όπως η ειδική πυκνότητα (Specific Gravity,  $S_g$ ), το σημείο βρασμού (Boiling Point,  $T_b$ ) και το μοριακό βάρος, οι οποίες συνήθως είναι διαθέσιμες. Οι πιο γνωστές συσχετίσεις είναι των Twu (1984), Lee-Kesler (1976) και Riazi- Daubert (1980).





Σχήμα 5.2: Συνοπτική παρουσίαση της πορείας για εκτίμηση του γραμμομοριακού όγκου κάθε συστατικού (Γαγάνης, 2020)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε χρήση της συσχέτισης του Twu (1984) για την αρχική εκτίμηση των κρίσιμων ιδιοτήτων και η οποία παρουσιάζεται παρακάτω:

Κρίσιμη θερμοκρασία:

$$T_c = T_c^0 \left[ \frac{(1 + 2f_T)}{(1 - 2f_T)} \right]^2 \quad (5.36)$$

$$f_T = \Delta SG_T \left[ -0.362456/T_b^{1/2} + (0.0398285 - 0.948125/T_b^{1/2})\Delta SG_T \right] \quad (5.37)$$

$$\Delta SG_T = \exp[5(Sg^0 - Sg)] - 1 \quad (5.38)$$

Κρίσιμος όγκος:

$$V_c = V_c^0 \left[ \frac{(1 + 2f_T)}{(1 - 2f_T)} \right]^2 \quad (5.39)$$

$$f_V = \Delta SG_V \left[ 0.466590/T_b^{1/2} + (-0.182421 + 3.01721/T_b^{1/2})\Delta SG_V \right] \quad (5.40)$$

$$\Delta SG_V = \exp[4(Sg^0 - Sg)]^2 \quad (5.41)$$

Κρίσιμη πίεση:

$$P_c = P_c^0 \left( \frac{T_c}{T_c^0} \right) \left( \frac{V_c}{V_c^0} \right) \left[ \frac{(1 + 2f_P)}{(1 - 2f_P)} \right]^2 \quad (5.42)$$

$$f_p = \Delta SG_p \left[ \left( 2.53262 - \frac{46.1955}{T_b^{1/2}} - 0.00127885T_b \right) + \left( -11.4277 + 252.140 T_b + 0.00230535T_b \right) \Delta SG_p \right] \quad (5.43)$$

$$\Delta SG_p = \exp[0.5(Sg^o - Sg)] - 1 \quad (5.44)$$

όπου,

$$T_c^o = T_b \left( 0.533272 + 0.191017 \times 10^{-3} T_b + 0.779681 \times 10^{-7} T_b^2 - 0.284376 \times 10^{-10} T_b^3 + 0.959468 \times \frac{10^{28}}{T_b^{13}} \right)^{-1} \quad (5.45)$$

$$V_c^o = (1 - 0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.70\alpha^{14})^{-8} \quad (5.46)$$

$$P_c^o = (3.83354 + 1.19629\alpha^{0.5} + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2 \quad (5.47)$$

όπου,

$$\alpha = 1 T_b/T_c^o \quad (5.48)$$

όλες οι θερμοκρασίες είναι σε °R, ο όγκος σε ft<sup>3</sup>lb-mol και η πίεση σε psia

Για τον υπολογισμό του ακεντρικού παράγοντα του βαρέος κλάσματος, στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, έγινε χρήση της συσχέτισης του Lee-Kesler (1976):

- Αν  $T_{br} = \frac{T_b}{T_c} < 0.8$ , τότε:

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14.7}\right) - 5.92714 + 6.09648T_{br}^{-1} + 1.28862\ln T_{br} - 0.169347T_{br}^6}{15.2518 - 15.6875T_{br}^{-1} - 13.4721\ln T_{br} + 0.43577T_{br}^6} \quad (5.49)$$

- Αν  $T_{br} = \frac{T_b}{T_c} > 0.8$ , τότε:

$$\omega = -7.92714 + 0.1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w)T_{br}^{-1} \quad (5.50)$$

όπου,

$$K_w = \frac{T_b^{1/3}}{Sg} \quad (5.51)$$

## 5.5 Κανόνες ανάμιξης (mixing rules) και δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (binary interaction coefficients)

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις των Soave-Redlich-Kwong και των Peng-Robinson για να περιγράψουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των μιγμάτων απαιτούν τη χρήση κανόνων ανάμιξης, αφού οι κρίσιμες ιδιότητες των μιγμάτων δεν είναι γνωστές. Για το  $a(T)$  χρησιμοποιείται ο τετραγωνικός κανόνας ανάμιξης, ενώ για τον συντελεστή  $b$  χρησιμοποιείται ο γραμμικός κανόνας ανάμιξης, σύμφωνα με τους οποίους:

$$a(T)_m = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c z_i z_j \alpha_{ij} \quad (5.52)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^c z_i b_i \quad (5.53)$$

όπου,

$z_i, z_j$ : η σύσταση του μίγματος

$c$ : αριθμός των συστατικών και

$$\alpha_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\alpha_i \alpha_j} \quad (5.54)$$

Η σχέση (5.54) περιλαμβάνει μια καινούργια παράμετρο που ονομάζεται δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης (binary interaction coefficient). Ο συντελεστής αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  είναι ένας εμπειρικός δυαδικός συντελεστής που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των δυαδικών συστημάτων που αποτελούνται από δύο συστατικά  $i$  και  $j$  και συμβάλλει καθοριστικά στην επίτευξη βελτιωμένης πρόρρησης των θερμοδυναμικών και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων σε δυαδικά συστήματα. Οι τιμές του ποικίλουν ανάλογα με την καταστατική εξίσωση, το είδος των συστατικών και τις συνθήκες. Γενικά θεωρείται συνάρτηση της διαφοράς του μοριακού μεγέθους μεταξύ των συστατικών  $i$  και  $j$  και χαρακτηρίζεται από τα εξής:

- Είναι μηδενικός εξ' ορισμού όταν  $i=j$ .

$$k_{ij} = 0 \text{ για } i=j$$

- Είναι μηδενικός ή πολύ κοντά στο μηδέν για δύο διαφορετικά συστατικά παρόμοιας πολικότητας.
- Οι υδρογονάνθρακες εκτιμώνται ως μη πολικές ενώσεις, οπότε πολλές φορές χρησιμοποιείται ο μηδενικός δυαδικός συντελεστής για όλα τα ζεύγη υδρογονανθράκων

- Για ένα συστατικό, όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του, τόσο αυξάνεται ο συντελεστής αλληλεπίδρασης:

$$k_{i,j+1} > k_{ij}$$

- Ο πίνακας των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης που προκύπτει από τα ζεύγη των συστατικών ενός μίγματος είναι συμμετρικός

$$k_{ij} = k_{ji}$$

## 5.6 Συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (volume shift or volume translation factor)

Η χρήση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων για την πρόρρηση των PVT ιδιοτήτων ενός ρευστού παρουσιάζει σοβαρά προβλήματα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου της υγρής φάσης και οδηγεί συνήθως στον προσδιορισμό μεγαλύτερου όγκου σε σχέση με τον πραγματικό που έχει σαν συνέπεια η μετρούμενη και η υπολογιζόμενη πυκνότητα να μην ταυτίζονται. Προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη ταύτιση των προρρημένων όγκων και των πυκνοτήτων με τα πειραματικά αποτελέσματα, απαιτείται διόρθωση του υπολογιζόμενου από την καταστατική εξίσωση όγκου. Η διόρθωση αυτή ονομάζεται διόρθωση γραμμομοριακού όγκου (volume shift) και δίνεται από τη σχέση:

$$V = V^{EOS} + \sum_{i=1}^N z_i t_i \quad (5.55)$$

όπου,

$V$ : ο διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος

$V^{EOS}$ : ο γραμμομοριακός όγκος που προσδιορίστηκε από την καταστατική εξίσωση (EoS)

$t_i$ : παράμετροι οι οποίοι εξαρτώνται από τα συστατικά

Το 1982, οι (Péneloux, Rauzy, & Fréze, 1982) εισήγαγαν το συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου  $c$  στην καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK). Βασική συμβολή των (Péneloux, Rauzy, & Fréze, 1982) υπήρξε επίσης η απόδειξη του ότι η διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου δεν αλλάζει τις συνθήκες ισορροπίας ατμού και υγρού (vapor liquid equilibrium, VLE) που υπολογίζονται από την καταστατική εξίσωση SRK. Το 1988, (Jhaveri & Youngren, 1988) εφάρμοσαν με επιτυχία τη μέθοδο διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου των (Péneloux, Rauzy, & Fréze, 1982) στην καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR). Ο διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος δίνεται από τη σχέση:

$$V_{\text{corr}}^L = V_L - \sum(x_i \cdot c_i) \quad (5.56)$$

όπου,

$V_{\text{corr}}^L$  : ο διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος

$V_L$  : ο γραμμομοριακός όγκος της υγρής φάσης όπως υπολογίστηκε από την καταστατική εξίσωση ( $\text{ft}^3/\text{mol}$ )

$x_i$  : γραμμομοριακό κλάσμα μίγματος

$c_i$ : ο συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου

Για τον προσδιορισμό του συντελεστή διόρθωσης  $c$  για πετρελαϊκά ρευστά και βαρείς υδρογονάνθρακες, οι (Péneloux, Rauzy, & Fréze, 1982) πρότειναν τον συντελεστή συμπίεστότητας Rackett,  $Z_{RA}$ . Στην περίπτωση αυτή, ο συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου για τα συστατικά μεθάνιο έως εξάνιο ( $C_1$ - $C_6$ ), δίνεται από τη σχέση (5.57):

$$c_i = \frac{4.437978(0.29441 - Z_{RA})T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (5.57)$$

όπου,

$c_i$ : ο συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου

$T_{c_i}$ : η κρίσιμη θερμοκρασία σε °R

$P_{c_i}$ : η κρίσιμη θερμοκρασία σε psia

$Z_{RA}$ :  $Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega$

Για τα ψευδοσυστατικά, από επτάνιο και πάνω ( $C_{7+}$ ), ο συντελεστής διόρθωσης φαίνεται από τη σχέση (5.58):

$$c_i = \frac{M_i}{\rho_i} - V_i^{\text{EOS}} \quad (5.58)$$

όπου,

$M_i$ : το μοριακό βάρος του ψευδοσυστατικού  $i$

$\rho_i$ : η πυκνότητα του ψευδοσυστατικού  $i$  στους  $15^\circ\text{C}$  και στις 14.7 psia

$V_i^{\text{EOS}}$ : ο γραμμομοριακός όγκος του ψευδοσυστατικού  $i$  στις ίδιες συνθήκες, όπως υπολογίστηκε από την καταστατική εξίσωση χωρίς διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου

Ο συντελεστής Rackett,  $Z_{RA}$ , είναι μοναδικός για κάθε συστατικό. Αν δεν υπάρχουν διαθέσιμες οι τιμές των  $Z_{RA}$ , ο Péloux και οι συνεργάτες του προτείνουν τη χρήση της σχέσης (5.59), για τον υπολογισμό του  $c_i$ :

$$c_i = (0.0115831168 + 0.411844152\omega_i) \frac{T_c}{P_c} \quad (5.59)$$

Ο συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου για εφαρμογή στην PR EoS, έχει μονάδες μέτρησης όγκου όπως η παράμετρος  $b$  της καταστατικής εξίσωσης και φαίνεται στην Εξίσωση (5.60):

$$c_i = S_i b_i \quad (5.60)$$

όπου,

$S_i$ : αδιάστατη παράμετρος

$b_i$ : η απωστική παράμετρος της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson

## 5.7 Χαρακτηρισμός βαρέος κλάσματος $C_{7+}$ (plus fraction)

Τα περισσότερα μίγματα υδρογονανθράκων περιλαμβάνουν εκατοντάδες διαφορετικά συστατικά που είναι δύσκολο να αναγνωριστούν και να χαρακτηριστούν εργαστηριακά. Για αυτό το λόγο είναι σύνηθες να συναντώνται ομαδοποιημένα ψευδοσυστατικά ( $C_{n+}$ ) στη σύσταση ενός πετρελαϊκού ρευστού και ειδικά το ψευδοσυστατικό που χαρακτηρίζεται ως βαρύ κλάσμα.

Τα βαρέα κλάσματα είναι πολύ δύσκολο να έχουν έναν σωστό χαρακτηρισμό όσον αφορά στις κρίσιμες ιδιότητες τους και τον ακεντρικό παράγοντα καθώς καλύπτουν συνήθως ένα μεγάλο εύρος υδρογονανθράκων και σε πολλές περιπτώσεις συμμετέχουν στη σύσταση του πετρελαϊκού ρευστού σε σημαντικό ποσοστό. Συνήθως συνοδεύονται από τις εργαστηριακές αναλύσεις με ιδιότητες όπως το μοριακό βάρος, την ειδική πυκνότητα και το σημείο βρασμού.

Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η πρόρρηση μιας καταστατικής εξίσωσης είναι αναγκαίος ένας πιο αναλυτικός χαρακτηρισμός αυτού του ψευδοσυστατικού του ρευστού. Συνήθως ο χαρακτηρισμός του βαρέος κλάσματος περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- Αρχικά πραγματοποιείται κατάτμησή του σε κλάσματα βάσει SCN (κλάσματα μοναδικού αριθμού ατόμων άνθρακα).

- Πραγματοποιείται εκτίμηση των κρίσιμων ιδιοτήτων των κλασμάτων που προέκυψαν.
- Ακολουθεί ομαδοποίηση (lumping) των κλασμάτων σε ένα λογικό αριθμό ομάδων-ψευδοσυστατικών πολλαπλών αριθμών άνθρακα (MCN).

Ο βέλτιστος αριθμός των ομάδων-κλασμάτων αποτελεί πάντοτε ένα ζητούμενο. Αξίζει να τονιστεί ότι ένας μεγάλος αριθμός ψευδοσυστατικών μπορεί να οδηγήσει σε ικανοποιητική πρόβλεψη της PVT συμπεριφοράς από το μοντέλο της καταστατικής εξίσωσης, αλλά την ίδια στιγμή ο υπολογιστικός χρόνος θα αυξηθεί σημαντικά αν ο αριθμός των ψευδοσυστατικών είναι αυξημένος.

Ο χαρακτηρισμός του βαρέος κλάσματος πραγματοποιήθηκε και στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας και για αυτό το λόγο στη συνέχεια αναπτύσσονται συνοπτικά τα θέματα της κατάτμησης και της ομαδοποίησης και παρατίθενται οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν.

### 5.7.1 Κατάτμηση (splitting)

Τα μοντέλα κατάτμησης που έχουν προταθεί κατά καιρούς διαχωρίζουν το βαρύ κλάσμα ( $C_{7+}$ ) σε ομάδες υδρογονανθράκων με μοναδικό αριθμό ατόμων άνθρακα ( $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$  κτλ.), οι οποίες περιγράφονται με τις ίδιες ιδιότητες που έχουν χρησιμοποιηθεί για τα καθαρά συστατικά.

Τρεις σημαντικές και βασικές προϋποθέσεις πρέπει να πληρούνται κατά την εφαρμογή οποιουδήποτε μοντέλου κατάτμησης (splitting model):

- Το άθροισμα των μοριακών κλασμάτων ( $z_n$ ) των μεμονωμένων ψευδοσυστατικών ( $n$ ) είναι ίσο με το γραμμομοριακό κλάσμα  $C_{7+}$ .

$$\sum_{n=7}^{n+} z_n = z_{7+} \quad (5.61)$$

- Το άθροισμα των γινομένων του μοριακού κλάσματος ( $z_n$ ) και του μοριακού βάρους των ψευδοσυστατικών ( $M_n$ ) είναι ίσο με το γινόμενο του μοριακού κλάσματος και του μοριακού βάρους  $C_{7+}$ .

$$\sum_{n=7}^{n+} [z_n M_n] = z_{7+} M_{7+} \quad (5.62)$$

- Το άθροισμα των λόγων των γινομένων του μοριακού κλάσματος ( $z_n$ ) και του μοριακού βάρους ( $M_n$ ) προς το ειδικό βάρος κάθε συστατικού ( $\gamma_n$ ) είναι ίσο με το αντίστοιχο λόγο για το  $C_{7+}$ .

$$\sum_{n=7}^{n+} \left[ \frac{z_n M_n}{\gamma_n} \right] = \frac{z_{7+} M_{7+}}{\gamma_{7+}} \quad (5.63)$$

Από τα πλέον γνωστά μοντέλα που χρησιμοποιούνται είναι των (Whitson, 1984) και της (Pedersen, 1982), τα οποία αναπτύσσονται συνοπτικά στη συνέχεια.

#### 5.7.1.1 Μοντέλο κατάτμησης Whitson (1984)

Το 1984, ο (Whitson, 1984) πρότεινε μια συνάρτηση τριών παραμέτρων  $\gamma$  κατανομής για να περιγράψει την σχέση μεταξύ του μοριακού κλάσματος και του μοριακού βάρους των SCN συστατικών του κλάσματος και η οποία έχει ως εξής:

$$P(M) = \frac{(M-\eta)^{\alpha-2} \exp\left(-\frac{M-\eta}{B}\right)}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (5.64)$$

όπου,

$$\beta = (M_{C_{n+}} - \eta) / \alpha$$

$P(M)$ : είναι η συνάρτηση του μοριακού βάρους

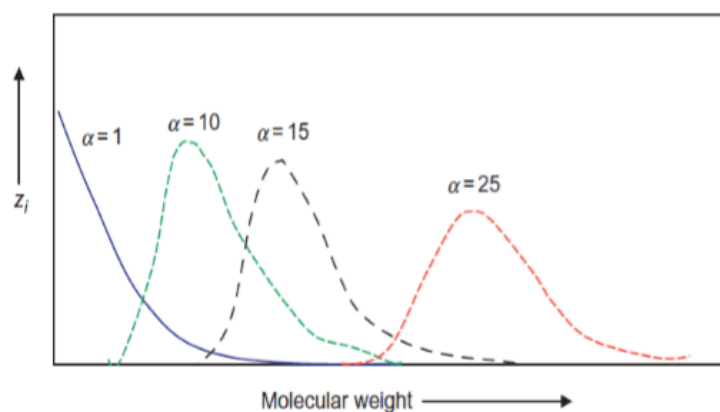
$\eta$ : είναι το ελάχιστο μοριακό βάρος της κατανομής

$M$ : είναι το μοριακό βάρος του συστατικού

$\Gamma$ : είναι η συνάρτηση γάμμα

$\alpha$ : παράμετρος που επηρεάζει το σχήμα της κατανομής του μοριακού βάρους

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η κατανομή  $\Gamma$  για το  $C_{7+}$ .



Σχήμα 5.3: Κατανομή  $\Gamma$  για το  $C_{7+}$  (Ahmed, 2016)

#### 5.7.1.2 Μοντέλο κατάτμησης Pedersen (1982)

Η Pedersen το 1982 πρότεινε μια λογαριθμική σχέση μεταξύ γραμμομοριακού κλάσματος ( $Z_n$ ) και του αριθμού των ατόμων άνθρακα ( $n$ ):

$$\ln(Z_n) = An + B \quad (5.65)$$

όπου,  $A$  και  $B$  είναι σταθερές.



Η κατανομή που πρότεινε ο Whitson το 1984 ίσως να φαντάζει τελείως διαφορετική από την κατανομή που πρότεινε η Pedersen το 1982. Ωστόσο, αν στο μοντέλο κατάτμησης του Whitson τεθεί η παράμετρος  $\alpha$  ίση με τη μονάδα (Σχέση 5.64) προκύπτει η κατανομή της Pedersen.

### 5.7.2 Ομαδοποίηση (lumping)

Η ομαδοποίηση των SCN σε MCN οδηγεί στη μείωση των ψευδοσυστατικών που έχουν προκύψει από το στάδιο της κατάτμησης και είναι αναγκαία για λόγους υπολογιστικού χρόνου και κόστους. Έχουν προταθεί διάφορα μοντέλα ομαδοποίησης κατά την πάροδο των ετών. Παρακάτω παρουσιάζεται η μεθοδολογία του (Whitson, 1980) η οποία χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία.

#### 5.7.2.1 Ομαδοποίηση (lumping) κατά Whitson (1980)

Ο Whitson το 1980 πρότεινε ένα μοντέλο ομαδοποίησης κατά το οποίο η σύνθεση του κλάσματος  $C_{7+}$  μειώνεται σε λίγες μόνο ομάδες πολλαπλών αριθμών άνθρακα (MCN). Ο Whitson πρότεινε ότι ο αριθμός των ομάδων MCN που είναι απαραίτητοι για την περιγραφή του «συν κλάσματος» δίνεται από την ακόλουθη εμπειρική εξίσωση:

$$N_g = \text{Int} [1 + 3.3 \log (N-n)] \quad (5.66)$$

όπου,

$N_g$ : ο αριθμός των ομάδων MCN

$\text{Int}$ : συνάρτηση ακέραιας τιμής

$N$ : ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του τελευταίου συστατικού στο σύστημα υδρογονανθράκων

$n$ : ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του ελαφρύτερου συστατικού στο βαρύ κλάσμα.

Τα μοριακά βάρη της κάθε ομάδας MCN ( $M_I$ ) υπολογίζονται από την ακόλουθη σχέση:

$$M_I = M_{C_7} \left( \frac{M_{N+}}{M_{C_7}} \right)^{I/N_g} \quad (5.67)$$

όπου,

$M_{N+}$ : αντιπροσωπεύει το μοριακό βάρος του τελευταίου συστατικού που έχει αναφερθεί στην εκτεταμένη ανάλυση του συστήματος υδρογονανθράκων

$M_{C_7}$ : το μοριακό βάρος του  $C_7$

$I$ : 1,2,...,  $N_g$

Ο χαρακτηρισμός του βαρέος κλάσματος  $C_{7+}$  που συνήθως προτείνεται αλλά και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία περιλαμβάνει τα εξής βήματα:

- 1) Χρήση της συσχέτισης του Twu ή του Lee-Kesler για τις κρίσιμες ιδιότητες  $T_c$  και  $P_c$ .
- 2) Χρήση της συσχέτισης του Lee-Kesler για τον ακεντρικό παράγοντα  $\omega$ .
- 3) Κατάτμηση του βαρέος κλάσματος σε ομάδες υδρογονανθράκων με μοναδικό αριθμό ατόμων άνθρακα με χρήση της κατανομής  $\gamma$  με Gaussian-Quadrature ή της εκθετικής κατανομής (κατανομή Pedersen).

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας επειδή επιλέχτηκε ο παραπάνω χαρακτηρισμός τους βαρέος κλάσματος, όταν η ήδη διαθέσιμη ανάλυση σύσταση ήταν  $C_{12+}$ ,  $C_{20+}$  ή ανώτερη γινόταν αναγωγή της σύστασης σε  $C_{7+}$

## 6. ΡΥΘΜΙΣΗ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται το αντικείμενο της ρύθμισης (tuning) και της ανάλυσης παλινδρόμησης (regression analysis) των καταστατικών εξισώσεων προκειμένου να επιτυγχάνουν τη βέλτιστη πρόρρηση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του πετρελαϊκού ρευστού. Επίσης πραγματοποιείται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθοδολογιών ρύθμισης και παρουσιάζονται πιο εκτενώς οι μεθοδολογίες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

### 6.1 Ρύθμιση (tuning) καταστατικών εξισώσεων

Για την προσαρμογή μιας καταστατικής εξίσωσης σε ένα συγκεκριμένο πολυσυστατικό σύστημα απαιτείται να λαμβάνονται υπόψιν οι εγγενείς αδυναμίες που η ίδια φέρει αλλά και ο κατάλληλος χαρακτηρισμός των συστατικών των μιγμάτων υδρογονανθράκων, ειδικά στην περίπτωση των μιγμάτων που περιέχουν βαρείς υδρογονάνθρακες λόγω των ασαφειών που χαρακτηρίζουν τόσο τις κρίσιμες ιδιότητες των βαρέων κλασμάτων και των ομαδοποιημένων συστατικών. Είναι επίσης απαραίτητος ο προσδιορισμός των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (binary interaction parameters, BIPs),  $k_{ij}$  που εκφράζουν τις πιθανές αλληλεπιδράσεις σε κάθε ζεύγος συστατικών του μίγματος και οι οποίοι υπεισέρχονται στον υπολογισμό του ελκτικού όρου μέσω των κανόνων ανάμιξης. Σε συνέχεια της άνω διαδικασίας ένας αριθμός παραμέτρων της καταστατικής εξίσωσης μπορεί να ρυθμιστεί (tuning of EoS parameters) δηλαδή να βρεθούν κατάλληλες τιμές των παραμέτρων που να οδηγούν στη βελτιστοποίηση της πρόρρησης των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ενός πολυσυστατικού μίγματος υδρογονανθράκων. Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα περίπλοκη ενώ παράλληλα απαιτείται προσεκτικός έλεγχος της φυσικής έννοιας των τιμών που αποδίδονται σε κάθε ρυθμιζόμενη παράμετρο.

Συνήθως, για τη ρύθμιση των καταστατικών εξισώσεων χρησιμοποιούνται δεδομένα τα οποία έχουν αποκτηθεί από πειραματικές μελέτες πίεσης-όγκου-θερμοκρασίας (PVT). Τα συνηθέστερα δεδομένα που αξιοποιούνται είναι:

- Η πίεση σημείου κορεσμού: η πίεση σημείου φυσαλίδας (bubble point pressure,  $P_b$ ) για πετρέλαια ή η πίεση σημείου δρόσου (dew point pressure,  $P_d$ ) για αέρια συμπυκνώματα.
- Δεδομένα που προκύπτουν από τη διεξαγωγή του πειράματος ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (Constant Composition Expansion, CCE).
- Δεδομένα που προκύπτουν από τη διεξαγωγή του πειράματος διαφορικής εκτόνωσης (Differential Liberation, DLE).
- Δεδομένα που προκύπτουν από τη δοκιμή διαχωρισμού (Separator Test).

Σε μια κυβική καταστατική εξίσωση υπάρχουν αρκετές παράμετροι διαθέσιμες προς ρύθμιση. Παρακάτω αναφέρονται οι συνηθέστερες παράμετροι που επιλέγονται:

- Οι κρίσιμες ιδιότητες  $T_c$ ,  $P_c$  των μη επακριβώς ορισμένων συστατικών.
- Ο ακεντρικός παράγοντας  $\omega$  των μη επακριβώς ορισμένων συστατικών.
- Οι παράμετροι  $\Omega_a$  και  $\Omega_b$ , που έχουν αναφερθεί στο Κεφάλαιο 5, των μη επακριβώς ορισμένων συστατικών.
- Οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης,  $k_{ij}$ . Όταν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στο μέγεθος και τον τύπο των μορίων του μίγματος, κυρίως σε μίγματα που περιέχουν μεθάνιο, οι συντελεστές αλληλεπίδρασης έχουν μεγάλη σημασία. Επίσης είναι απαραίτητοι στην περίπτωση παρουσίας μη υδρογονανθράκων σε ένα μίγμα, όπως  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$  κ.λπ.. Συνήθως, αυτοί οι συντελεστές προκύπτουν απευθείας από πειραματικά δεδομένα ισορροπίας δυαδικών συστημάτων. Δεν είναι ωστόσο διαθέσιμοι για κάθε είδους μίγματος που πιθανά ενδιαφέρει. Οι συνηθείς συντελεστές που εξετάζονται συνήθως είναι:
  - Οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  μεταξύ του  $\text{CH}_4$  και του βαρέος κλάσματος (κλάσμα  $\text{C}_{7+}$ ).
  - Οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  μεταξύ του  $\text{CH}_4$  και συστατικών που δεν ανήκουν στην κατηγορία των υδρογονανθράκων, όπως είναι το  $\text{N}_2$ , το  $\text{CO}_2$  και το  $\text{H}_2\text{S}$ , όταν η περιεκτικότητά τους στο πετρελαϊκό ρευστό είναι σημαντική.
  - Οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  μεταξύ του βαρέος κλάσματος και συστατικών που δεν ανήκουν στην κατηγορία των υδρογονανθράκων, όπως είναι

το  $N_2$ , το  $CO_2$  και το  $H_2S$ , όταν η περιεκτικότητα αυτών στο πετρελαϊκό ρευστό είναι σημαντική.

## 6.2 Ανάλυση Παλινδρόμησης (Regression Analysis)

Οι διαδικασίες ρύθμισης, με σκοπό την επίτευξη ικανοποιητικής αντιστοιχίας μεταξύ των πειραματικών PVT δεδομένων και των υπολογιζόμενων PVT, από τις καταστατικές εξισώσεις, δεδομένων, δύναται να πραγματοποιηθούν είτε με προσαρμογές που γίνονται χειρωνακτικά με βάση τη μέθοδο δοκιμής και σφάλματος (trial and error), είτε με αυτόματες διαδικασίες ρύθμισης, μέσω της ανάλυσης παλινδρόμησης, με τη χρήση αλγορίθμου μη γραμμικής παλινδρόμησης. Στο σημείο αυτό αξίζει να τονιστεί ότι στη βιομηχανία πετρελαίου προτιμάται η ρύθμιση των παραμέτρων να γίνεται με τις αυτόματες μεθόδους ρύθμισης, καθώς η χειρωνακτική προσαρμογή απαιτεί συνήθως μεγαλύτερο χρόνο και κόστος. Ακόμη, η εύρεση εταιρειών service (service companies) με Μηχανικούς με εξειδίκευση στη ρύθμιση των καταστατικών εξισώσεων είναι δύσκολη.

Η ανάλυση παλινδρόμησης αναφέρεται σε ένα μη γραμμικό μαθηματικό πρόβλημα το οποίο αποσκοπεί στο να βρει τις τιμές των ρυθμιζόμενων παραμέτρων οι οποίες ελαχιστοποιούν τη διαφορά μεταξύ πειραματικών μετρήσεων και αντίστοιχων προβλέψεων με χρήση της καταστατικής εξίσωσης. Επομένως, βασίζεται στην εφαρμογή αλγορίθμων ελαχιστοποίησης της τιμής πολυμεταβλητής συνάρτησης. Στα περισσότερα λογισμικά πακέτα, όπως είναι και το WinProp, περιλαμβάνεται η τεχνική παλινδρόμησης όπως προτάθηκε από τον (Agarwal, 1987). Στην εν λόγω τεχνική παλινδρόμησης, έχει εισαχθεί η δυνατότητα επιλογής των πιο ουσιαστικών παραμέτρων από ένα πλήθος παραμέτρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μεταβλητές παλινδρόμησης καθώς και η δυνατότητα θέσπισης άνω και κάτω ορίων στην εκάστοτε μεταβλητή παλινδρόμησης. Η επιλογή αυτή συμβάλλει σημαντικά στην απόδοση πρόρρησης μιας καταστατικής εξίσωσης καθώς γίνεται παράκαμψη της δυσκολίας επιλογής εξ αρχής των καλύτερων παραμέτρων για την παλινδρόμηση αποφεύγοντας ταυτόχρονα τις υπερβολικά μικρές ή υπερβολικά μεγάλες, μη ρεαλιστικές τιμές των παραμέτρων. Κατά τη διαδικασία παλινδρόμησης, το μη γραμμικό μοντέλο καθορίζει σε πρώτη φάση τις βέλτιστες τιμές των πιο ευαίσθητων μεταβλητών παλινδρόμησης και στη συνέχεια των λιγότερο ευαίσθητων, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αντικειμενική συνάρτηση, η οποία εκφράζει τη συνολική απόκλιση μεταξύ πειραματικών μετρήσεων και υπολογιζόμενων τιμών και ορίζεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$F = \sum_j^{N_{\text{exp}}} \left( W_j \left| \frac{E_j^{\text{exp}} - E_j^{\text{cal}}}{E_j^{\text{exp}}} \right| \right)^2 \quad (6.1)$$

όπου,

$N_{\text{exp}}$  : είναι ο συνολικός αριθμός των πειραματικών σημείων – δεδομένων

$E_j^{\text{exp}}$ : είναι η πειραματική τιμή της παρατήρησης  $j$  και μπορεί να είναι παραδείγματος χάρη η πίεση στο σημείο φυσαλίδας  $P_b$ , ο σχετικός όγκος (relative volume, ROV), κ.τλ.

$E_j^{\text{cal}}$  : είναι η υπολογιζόμενη τιμή της παρατήρησης  $j$  από την εκάστοτε χρησιμοποιούμενη κυβική καταστατική εξίσωση και μπορεί να είναι παραδείγματος χάρη η πίεση στο σημείο φυσαλίδας  $P_b$ , ο σχετικός όγκος (relative volume, ROV), κτλ.

$W_j$  : είναι ο συντελεστής βαρύτητας (weight factor) για τη παρατήρηση  $j$ , ο οποίος συντελεστής βαρύτητας στην αντικειμενική συνάρτηση έχει προκαθορισμένη τιμή, αλλά μπορεί και να καθοριστεί χειροκίνητα από το χρήστη.

Κατά συνέπεια μία καταστατική εξίσωση μπορεί να ρυθμιστεί προκειμένου να επιτευχθεί η βέλτιστη πρόρρηση της συμπεριφοράς του ρευστού, ορίζοντας τις παραμέτρους που θα χρησιμοποιηθούν στην αντίστοιχη ανάλυση παλινδρόμησης. Είναι μία πολύπλοκη και δυναμική διαδικασία στην οποία πρέπει να συνυπολογίζεται η καταστατική εξίσωση που έχει επιλεγεί και οι πιθανές ιδιαιτερότητές της, αλλά και η φύση και τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για το πετρελαϊκό ρευστό που μελετάται.

### **6.3 Μεθοδολογίες ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων για πετρελαϊκά ρευστά**

Η πιο συνηθισμένη πρακτική ελαχιστοποίησης των διαφορών μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιζόμενων PVT δεδομένων αποτελεί η ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων μέσω της ανάλυσης παλινδρόμησης (βλ. Ενότητα 6.2). Ένας λόγος είναι ότι μια ισχυρή ομαδοποίηση (heavy lumping), η οποία μπορεί να απαιτηθεί σε μελέτες προσομοίωσης συμπεριφοράς ταμειυτήρα, επιδεινώνει σε μεγάλο βαθμό την ποιότητα των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης. Η ανάγκη παλινδρόμησης συναντάται επίσης και στα ρευστά με συμπεριφορά αυτής του κρίσιμου σημείου καθώς για αυτά τα είδη μιγμάτων η ποιότητα των προρρήσεων δεδομένων PVT εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την πρόρρηση του πειραματικού κρίσιμου σημείου.

Το 1986, οι (Coats & Smart, 1986) παρουσίασαν μια εκτεταμένη εργασία σχετικά με τον τρόπο ρύθμισης των παραμέτρων ενός μοντέλου καταστατικής εξίσωσης για να επιτευχθεί ικανοποιητική ταύτιση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιζόμενων PVT δεδομένων. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η παλινδρόμηση στις παραμέτρους  $\Omega_a$ ,  $\Omega_b$  του μεθανίου και του βαρέος κλάσματος των καταστατικών εξισώσεων καθώς επίσης και στους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ μεθανίου/βαρέος κλάσματος είναι συχνά απαραίτητη και επαρκής για τη βέλτιστη πρόρρηση των PVT δεδομένων.

Το 1989, η (Pedersen, 1989) στα κριτήρια ρύθμισής της, πρότεινε να διερευνηθεί εάν ο λόγος των αποκλίσεων οφείλεται σε σφάλματα στις αναλύσεις σύστασης. Πιθανές πηγές σφαλμάτων στις αναλύσεις σύστασης είναι η αναλογία ανασυνδυασμού, η σύσταση του βαρέος κλάσματος  $C_{7+}$  και το μοριακό του βάρος. Οι παράμετροι ρύθμισης που προτάθηκαν από την Pedersen είναι οι κρίσιμες ιδιότητες ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ ), ο ακεντρικός παράγοντας ( $\omega$ ) και το μοριακό βάρος του βαρέος κλάσματος. Σύμφωνα με τη Pedersen, η ρύθμιση των  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$  πρέπει να γίνεται με προσοχή έτσι ώστε η κρίσιμη θερμοκρασία και ο ακεντρικός παράγοντας να αυξάνονται με την αύξηση του αριθμού άνθρακα, ενώ η κρίσιμη πίεση να μειώνεται.

Το 1999, ο (Christensen, 1999) περιέγραψε μία μεθοδολογία ρύθμισης που είναι ικανή να βελτιώσει την πρόρρηση συγκεκριμένων ιδιοτήτων PVT δεδομένων. Αντί να χρησιμοποιεί ως παραμέτρους ρύθμισης ιδιότητες μεμονωμένων συστατικών (συνήθως την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση των  $T_c$ ,  $P_c$  και τον ακεντρικό παράγοντα  $\omega$  των ψευδοσυστατικών), αντικατέστησε στις καταστατικές εξισώσεις τις κρίσιμες ιδιότητες  $T_c$ ,  $P_c$  και τον ακεντρικό παράγοντα  $\omega$  των μη επακριβώς προσδιορισμένων συστατικών του ρευστού με αυτές που προέκυψαν από τις συσχετίσεις της Pedersen (Pedersen's correlations) (Pedersen, 1989). Οι συσχετίσεις αυτές αναπτύχθηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας  $T_c$ , της κρίσιμης πίεσης  $P_c$  και του ακεντρικού παράγοντα του βαρέος κλάσματος και είναι:

$$T_c = 1.6312 \times 10^2 \rho + 8.6052 \times 10 \ln MW + 4.3475 \times 10^{-1} MW + (-1.8774 \times 10^3 / MW) \quad (7.2)$$

$$\ln P_c = -1.3408 \times 10^{-1} + 2.5019 \rho + \left( \frac{2.0846 \times 10^2}{MW} \right) + (-3.9872 \times 10^3 / MW^2) \quad (7.3)$$

$$m = 7.4310 \times 10^{-1} + 4.8122 \times 10^{-3} MW + 9.6707 \times 10^{-3} \rho - 3.7184 \times 10^{-6} MW^2 \quad (7.4)$$

όπου,

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$\rho$ : η πυκνότητα των συστατικών σε  $\text{g/cm}^3$

$T_c$ : η κρίσιμη θερμοκρασία σε K

$P_c$ : η κρίσιμη πίεση σε atm

Το 2000, ο (Whitson, 2000) αναθεώρησε τη μέθοδο ρύθμισης των Coats και Smart. Έδειξε ότι ένα μοντέλο κυβικής καταστατικής εξίσωσης με συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (volume shift) δίνει καλύτερα αποτελέσματα από ότι ένα μοντέλο καταστατικής εξίσωσης που δεν κάνει χρήση του συντελεστή αυτού. Ακόμη, τόνισε ότι μια εναλλακτική λύση της ρύθμισης των σταθερών  $\Omega_a$  και  $\Omega_b$  θα ήταν η απευθείας ρύθμιση των κρίσιμων ιδιοτήτων  $T_c$  και  $P_c$  των συστατικών αυτών. Επίσης, συνέστησε να μην ορίζεται ως παράμετρος ρύθμισης ο ακεντρικός παράγοντας  $\omega$ .

Οι (Aguilar & McCain, 2002), περιέγραψαν μια νέα στρατηγική ρύθμισης. Αναλυτικότερα, οι Aguilar και McCain επέλεξαν να ρυθμίσουν πρώτα το μοριακό βάρος του βαρέος κλάσματος  $C_{7+}$  και στη συνέχεια προχώρησαν σε κατάτμηση του  $C_{7+}$  σε ομάδες υδρογονανθράκων με μοναδικό αριθμό ατόμων άνθρακα μέχρι το  $C_{45+}$  και στη συνέχεια ρύθμιση των κρίσιμων ιδιοτήτων του συστατικού με τη μεγαλύτερη μάζα που προέκυψε έπειτα από την κατάτμηση του βαρέος κλάσματος, για την πρόρρηση του σημείου κορεσμού. Έπειτα από αυτά, ομαδοποίησαν τα συστατικά σε δύο ψευδοσυστατικά έτσι ώστε να «διατηρηθεί» η πρόρρηση του σημείου κορεσμού. Τέλος, ρύθμισαν το συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου για την πρόρρηση και των άλλων ιδιοτήτων PVT δεδομένων.

Το 2005, ο (Al-Meshari, 2005) στο πλαίσιο της διδακτορικής του διατριβής τροποποίησε τη μεθοδολογία ρύθμισης των Aguilar και McCain. Η κυριότερη διαφορά ήταν ότι ρύθμισε τον ακεντρικό παράγοντα  $\omega$  των συστατικών που προέκυψαν έπειτα από την κατάτμηση για την πρόρρηση του σημείου κορεσμού.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας έγινε εφαρμογή στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις SRK και PR (1978) των μεθοδολογιών ρύθμισης των Coats και Smart (1986), της Pedersen (1989) και του Whitson (2000), οι οποίες παρουσιάζονται εκτενώς παρακάτω. Οι συγκεκριμένες μεθοδολογίες επιλέχθηκαν ως πιο αντιπροσωπευτικές ανά το χρόνο σχετικά με τις ιδιότητες και τις παραμέτρους που υπεισέρχονται στη διαδικασία ρύθμισης των καταστατικών εξισώσεων.



### 6.3.1 Μεθοδολογία ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων (Coats & Smart, 1986)

Οι Coats και Smart παρατήρησαν την αδυναμία των καταστατικών εξισώσεων στην πρόρρηση μερικών PVT δεδομένων και διαπίστωσαν ότι μια εκτεταμένη κατάτμηση του βαρέος κλάσματος  $C_{7+}$  σε ομάδες μοναδικού αριθμού άνθρακα δεν εγγυάται την βελτίωση των προρρήσεων αυτών. Με τη δημοσίευση της μεθοδολογίας τους το 1986 δεν απέρριψαν την έννοια του χαρακτηρισμού του βαρέος κλάσματος  $C_{7+}$  αλλά υποστήριξαν τη φιλοσοφία μιας «μινιμαλιστικής» κατάτμησης.

Πιο συγκεκριμένα, οι Coats και Smart το 1986 δημοσίευσαν μία μεθοδολογία ρύθμισης που εφάρμοσαν στις καταστατικές εξισώσεις Peng-Robinson (PR) και Zudkevitch-Joffe-Redlich-Kwong (ZJRK). Η μεθοδολογία αυτή βασίζεται:

- Στην κατάτμηση του βαρέος κλάσματος  $C_{7+}$  σε ομάδες μοναδικού αριθμού άνθρακα σύμφωνα με το μοντέλο κατάτμησης που προτάθηκε από τον Whitson (Whitson, 1984).
- Στη χρήση δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης οι οποίοι σύμφωνα με τη δημοσίευσή τους, ήταν παρόμοιοι με αυτούς που προτάθηκαν από τους (Katz & Firoozabadi, 1978) για την εξίσωση Peng-Robinson (PR). Οι συντελεστές που προτάθηκαν από τους (Katz & Firoozabadi, 1978) είναι παρόμοιοι με εκείνους που υπολογίζονται από το WinProp. Μάλιστα, ο (Mehra, 1981) στη διδακτορική του διατριβή απέδειξε ότι οι συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ μεθανίου και βαρέος κλάσματος που υπολογίζονται από το WinProp είναι παρόμοιοι με αυτούς που προτάθηκαν από τους (Katz & Firoozabadi, 1978).

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης τόσο μεταξύ υδρογονανθράκων όσο και μεταξύ υδρογονάνθρακα και μη υδρογονάνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν προέρχονται από τη βιβλιοθήκη του λογισμικού WinProp.

Το συγκεκριμένο λογισμικό χρησιμοποιεί τη συσχέτιση που βασίζεται στους κρίσιμους όγκους και προτάθηκε από τον Prausnitz (1967) για τον υπολογισμό των συντελεστών αλληλεπίδρασης των δυαδικών συστημάτων HC-HC:

$$k_{ij} = 1 - \left( \frac{2(V_{ci}^{1/3}V_{cj}^{1/3})^{1/2}}{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}} \right)^n \quad (7.1)$$

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ υδρογονανθράκων και μη υδρογονανθράκων οι οποίοι είναι διαθέσιμοι στη βιβλιοθήκη του WinProp.

Πίνακας 6.1: Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ HC/non HC στη βιβλιοθήκη του WinProp

	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	zero	-0.02	0.176
<b>CO<sub>2</sub></b>	-0.02	zero	0.096
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0.176	0.096	zero
<b>C<sub>1</sub></b>	0.031	0.103	0.08
<b>C<sub>2</sub></b>	0.042	0.13	0.07
<b>C<sub>3</sub></b>	0.091	0.135	0.07
<b>i-C<sub>4</sub></b>	0.095	0.13	0.06
<b>n-C<sub>4</sub></b>	0.095	0.13	0.06
<b>i-C<sub>5</sub></b>	0.095	0.125	0.06
<b>n-C<sub>5</sub></b>	0.095	0.125	0.06
<b>C<sub>6</sub></b>	0.12	0.15	0

Η μεθοδολογία ρύθμισης των Coats και Smart χρησιμοποιεί:

- Συντελεστή βαρύτητας σαράντα (40) για την πρόρρηση της πίεσης κορεσμού, δέκα (10) για την πυκνότητα υγρού και μονάδα (1) ανά ιδιότητα για όλες τις άλλες ιδιότητες.
- Παραμέτρους ρύθμισης:
  - το δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  μεταξύ του μεθανίου (CH<sub>4</sub>) και του βαρέος κλάσματος για βέλτιστη πρόρρηση πίεσης κορεσμού, καθώς επίσης και
  - τα  $\Omega_a$  και  $\Omega_b$  του μεθανίου και του βαρέος κλάσματος για τη βέλτιστη πρόρρηση των πειραματικών δεδομένων.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η μεθοδολογία ρύθμισης των Coats και Smart δεν κάνει χρήση συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (volume shift ή volume translation).

### 6.3.2 Μεθοδολογία ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων της (Pedersen, 1989)

Η Pedersen το 1989 δημοσίευσε μία μεθοδολογία ρύθμισης η οποία κάνει, όπως και η αντίστοιχη των Coats και Smart, χρήση της μη γραμμικής παλινδρόμησης. Η συγκεκριμένη μεθοδολογία δύναται επίσης να εφαρμοστεί τόσο στην καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK), όσο και στην καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR), και βασίζεται στην κατάτμηση του βαρέος κλάσματος C<sub>7+</sub> σε ομάδες μοναδικού αριθμού άνθρακα σύμφωνα με το μοντέλο διαχωρισμού που έχει προταθεί από την ίδια.

Σύμφωνα με την Pedersen, δεν δικαιολογείται η χρήση των ιδιοτήτων-παραμέτρων των επακριβώς ορισμένων συστατικών (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, i-C<sub>4</sub>, n-C<sub>4</sub>, i-C<sub>5</sub>, n-C<sub>5</sub>) ως παραμέτρων παλινδρόμησης. Για το λόγο αυτό, στη μεθοδολογία της ως παράμετροι

ρύθμισης χρησιμοποιούνται αυτές που σχετίζονται με το βαρύ κλάσμα  $C_{7+}$ , καθώς αποτελείται από πολλά διαφορετικά συστατικά, με διαφορετικές κρίσιμες ιδιότητες και ακεντρικό παράγοντα, και δεδομένου ότι για την εκτίμηση των ιδιοτήτων αυτών χρησιμοποιούνται συνήθως εμπειρικές συσχετίσεις με την αβεβαιότητα που μπορούν να έχουν. Στη μεθοδολογία της Pedersen χρησιμοποιήθηκαν:

- ως παράμετροι ρύθμισης οι κρίσιμες ιδιότητες  $P_c$ ,  $V_c$ ,  $T_c$ , και ο ακεντρικός παράγοντας  $\omega$  του βαρέος κλάσματος καθώς επίσης και το μοριακό του βάρος
- συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου που έχει προταθεί από τους Jhaveri και Youngren για τις καταστατικές SRK και PR αντίστοιχα, όπως αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 5.
- δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης οι τιμές των οποίων για τα συστήματα HC-HC ισούνται με το μηδέν ή είναι πολύ κοντά στο μηδέν. Όσον αφορά στους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ υδρογονανθράκων και ανόργανων συστατικών, οι δυαδικοί συντελεστές που χρησιμοποιούνται στην μεθοδολογία παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.

Η Pedersen δεν όρισε τους συντελεστές βαρύτητας που πρέπει να αποδοθούν σε κάθε ιδιότητα. Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποδόθηκαν στην πίεση σημείου κορεσμού και στις ογκομετρικές ιδιότητες οι τιμές συντελεστών βαρύτητας που προτάθηκαν από τους Coats και Smart για τη σύγκριση των μεθοδολογιών επί ίσοις όροις.

Πίνακας 6.2: Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ HC/non HC που προτείνονται στην μεθοδολογία της Pedersen (Pedersen, 1989)

Component Pair	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
<b>Soave-Redlich-Kwong</b>			
N <sub>2</sub>	0.0000	-0.0315	0.1696
CO <sub>2</sub>	-0.0315	0.0000	0.0989
H <sub>2</sub> S	0.1696	0.0989	0.0000
C <sub>1</sub>	0.0278	0.1200	0.0800
C <sub>2</sub>	0.0407	0.1200	0.0852
C <sub>3</sub>	0.0763	0.1200	0.0885
iC <sub>4</sub>	0.0944	0.1200	0.0511
nC <sub>4</sub>	0.0700	0.1200	0.0600
iC <sub>5</sub>	0.0867	0.1200	0.0600
nC <sub>5</sub>	0.0878	0.1200	0.0689
C <sub>6</sub>	0.0800	0.1200	0.0500
C <sub>7+</sub>	0.0800	0.0100	0.0000
<b>Peng-Robinson</b>			
N <sub>2</sub>	0.0000	0.0170	0.1767
CO <sub>2</sub>	0.0170	0.0000	0.0974
H <sub>2</sub> S	0.1767	0.0974	0.0000
C <sub>1</sub>	0.0311	0.1200	0.0800
C <sub>2</sub>	0.0515	0.1200	0.0833
C <sub>3</sub>	0.0852	0.1200	0.0878
iC <sub>4</sub>	0.1033	0.1200	0.0474
nC <sub>4</sub>	0.0800	0.1200	0.0600
iC <sub>5</sub>	0.0922	0.1200	0.0600
nC <sub>5</sub>	0.1000	0.1200	0.0630
C <sub>6</sub>	0.0800	0.1200	0.0500
C <sub>7+</sub>	0.0800	0.0100	0.0000

### 6.3.3 Μεθοδολογία ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων του Whitson (Whitson, 2000)

Ουσιαστικά, η μεθοδολογία ρύθμισης του Whitson προέκυψε έπειτα από την αρχική παρατήρησή του ότι η αντίστοιχη που προτάθηκε από τους Coats και Smart (1986), αν και εξαιρετική όπως χαρακτηριστικά σχολιάζει, θα μπορούσε να βελτιωθεί αν στη μεθοδολογία τους ενσωματωνόταν και η χρήση του συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου.

Ο Whitson παρατήρησε ότι οι ίδιες πέντε παράμετροι παλινδρόμησης που προτείνονται στην μεθοδολογία ρύθμισης των Coats και Smart μπορούν να χρησιμοποιηθούν από μια καταστατική εξίσωση η οποία χρησιμοποιεί συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου και ότι τότε οι τροποποιήσεις των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων θα είναι

μικρότερες. Αυτό συμβαίνει καθώς η αρχική πρόρρηση των ιδιοτήτων, πριν γίνει ρύθμιση των παραμέτρων των εξισώσεων, είναι καλύτερη όταν έχει γίνει χρήση συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου.

Ο Whitson ωστόσο δεν περιορίστηκε μόνο στην τροποποίηση της μεθοδολογίας των Coats και Smart με την προσθήκη συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου αλλά πρότεινε επίσης ότι μια εναλλακτική λύση έναντι της χρήσης των  $\Omega_a$  και  $\Omega_b$  θα ήταν η χρήση των  $T_c$  και  $P_c$  ως παραμέτρων ρύθμισης. Με την εναλλακτική λύση που πρότεινε, ο Whitson δημιούργησε τη δική του μεθοδολογία ρύθμισης των καταστατικών εξισώσεων. Στη μεθοδολογία του λοιπόν γίνεται χρήση:

- Συντελεστή βαρύτητας σαράντα (40) για την πρόρρηση της πίεσης κορεσμού, δέκα (10) για την πυκνότητα υγρού και μονάδα (1) για όλες τις άλλες ιδιότητες.
- Παραμέτρων ρύθμισης:
  - το δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  μεταξύ του μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και του βαρέως κλάσματος για βέλτιστη πρόρρηση πίεσης κορεσμού
  - οι κρίσιμες ιδιότητες  $P_c$ ,  $T_c$  του βαρέως κλάσματος για την πρόρρηση των υπόλοιπων ιδιοτήτων
- συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου. Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου που έχει προταθεί από τους Jhaveri και Youngren για τις καταστατικές SRK και PR αντίστοιχα, όπως αναπτύχθηκαν στο Κεφάλαιο 5.
- δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης οι τιμές των οποίων για τα συστήματα HC-HC ισούνται με το μηδέν ή είναι πολύ κοντά στο μηδέν. Όσον αφορά στους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ υδρογονανθράκων και ανόργανων συστατικών, οι δυαδικοί συντελεστές που χρησιμοποιούνται στην μεθοδολογία φαίνεται στον Πίνακα 6.3. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι ο Whitson πρότεινε μια συσχέτιση (Whitson, Characterizing hydrocarbon plus fraction, 1983), η οποία ωστόσο όπως τόνισε μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο για την καταστατική εξίσωση PR, για την εύρεση των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης μεταξύ μεθανίου ( $\text{CH}_4$ ) και βαρέως κλάσματος. Η συσχέτιση αυτή δίνεται από τη σχέση:

$$k_{C_1-C_n} = 0.14S_{gC_n} - 0.0668 \text{ για } n \geq 6 \quad (7.2)$$

όπου,

n: ο αριθμός των ατόμων άνθρακα

$S_{gC_n}$ : η ειδική πυκνότητα των συστατικών με πλήθος ατόμων άνθρακα μεγαλύτερο από 6

Πίνακας 6.3: Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ HC/non HC που προτείνονται στην μεθοδολογία του Whitson (Whitson, Phase Behavior, 2000)

	PR EOS*			SRK EOS**		
	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
N <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	0.000	—	—	0.000	—	—
H <sub>2</sub> S	0.130	0.135	—	0.120†	0.120	—
C <sub>1</sub>	0.025	0.105	0.070	0.020	0.120	0.080
C <sub>2</sub>	0.010	0.130	0.085	0.060	0.150	0.070
C <sub>3</sub>	0.090	0.125	0.080	0.080	0.150	0.070
i-C <sub>4</sub>	0.095	0.120	0.075	0.080	0.150	0.060
C <sub>4</sub>	0.095	0.115	0.075	0.080	0.150	0.060
i-C <sub>5</sub>	0.100	0.115	0.070	0.080	0.150	0.060
C <sub>5</sub>	0.110	0.115	0.070	0.080	0.150	0.060
C <sub>6</sub>	0.110	0.115	0.055	0.080	0.150	0.050
C <sub>7+</sub>	0.110	0.115	0.050‡	0.080	0.150	0.030‡

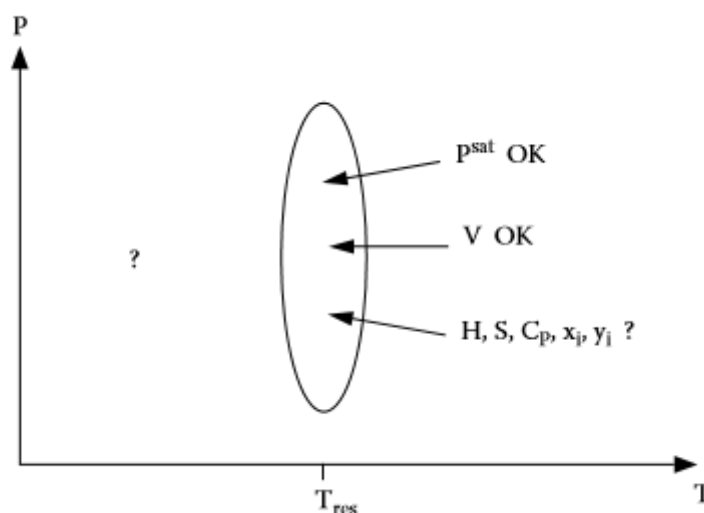
Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται συνοπτικά όλες οι μέθοδοι ρύθμισης που χρησιμοποιήθηκαν στη διπλωματική εργασία.

Πίνακας 6.4: Συνοπτική περιγραφή μεθόδων αυτόματης ρύθμισης που χρησιμοποιήθηκαν στη διπλωματική εργασία

Μέθοδος	Έτος	Volume shift	Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης	Παράμετροι Ρύθμισης	Συντελεστές Βαρύτητας
<b>Coats&amp;Smart</b>	1986	Όχι	Συντελεστές CH <sub>4</sub> /lumped παρόμοιοι με αυτούς που προτάθηκαν από τον Katz για την PR	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Omega_a, \Omega_b</math> του CH<sub>4</sub></li> <li>• <math>\Omega_a, \Omega_b</math> των lumped</li> <li>• <math>k_{ij}</math> CH<sub>4</sub>/lumped</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>P_{sat}</math>:40</li> <li>• <math>d_{liquid}</math>:10</li> <li>• Compressibility:1</li> <li>• <math>B_o</math>:1</li> <li>• <math>R_s</math>:1</li> <li>• <math>S_{g,oil}</math>:1</li> <li>• <math>Z</math>:1</li> <li>• <math>S_{g,gas}</math>:1</li> </ul>
<b>Pedersen</b>	1989	Ναι	Συντελεστές Pedersen HC/ non HC Μηδενικοί συντελεστές $k_{ij}$ HC/HC	$P_c, V_c, T_c, \omega, MW$ των lumped	Δεν δίνεται πληροφορία
<b>Whitson</b>	2000	Ναι	Συντελεστές Whitson Μηδενικοί συντελεστές $k_{ij}$ HC/HC εκτός από $k_{ij}$ CH <sub>4</sub> /lumped	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>P_c, T_c</math> των lumped</li> <li>• <math>k_{ij}</math> CH<sub>4</sub>/lumped</li> </ul>	Ίδιοι με τους συντελεστές βαρύτητας στη μέθοδο των Coats και Smart

## 6.4 Μειονεκτήματα και κίνδυνοι ρύθμισης παραμέτρων μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης

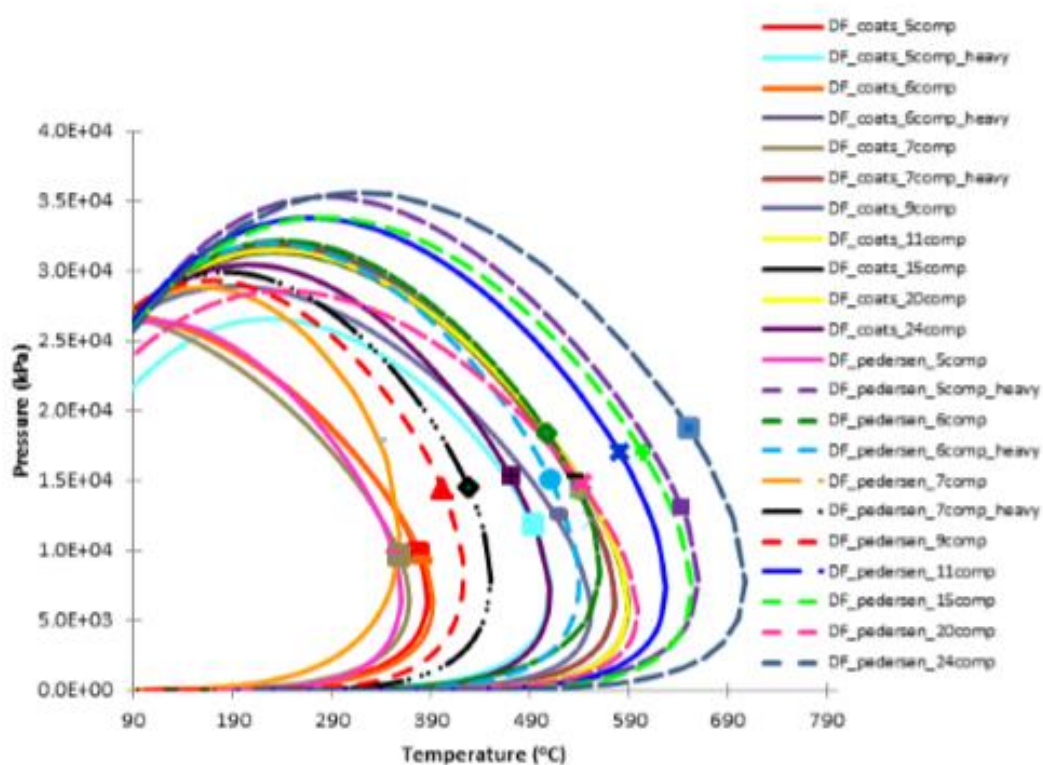
Μια κυβική καταστατική εξίσωση, της οποίας οι παράμετροι έχουν ρυθμιστεί είτε χειρωνακτικά είτε με την εφαρμογή κάποιας μεθοδολογίας αυτόματης ρύθμισης, δίνει ακριβή αποτελέσματα για συγκεκριμένο εύρος πιέσεων και συγκεκριμένη θερμοκρασία (τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δηλαδή του ταμειυτήρα). Ωστόσο, η καταστατική εξίσωση έπειτα από τη ρύθμιση των παραμέτρων της ενδέχεται να οδηγήσει και σε πολύ λανθασμένα αποτελέσματα για διάφορες συστάσεις ή/και συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που μπορεί να απαντηθούν κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης. Αντίστοιχα, οι εκτιμώμενες παράμετροι δεν θα είναι έγκυρες για ιδιότητες άλλες από αυτές οι οποίες επιλέχθηκαν κατά τη διαδικασία της ρύθμισης. Οι παραπάνω διαπιστώσεις οφείλονται στο γεγονός ότι ένα μοντέλο μιας καταστατικής εξίσωσης ρυθμίζεται προκειμένου να παρέχει ακριβείς προβλέψεις για τις ογκομετρικές ιδιότητες και για τα σημεία κορεσμού, κοντά στη θερμοκρασία του ταμειυτήρα, όπως χαρακτηριστικά αποτυπώνεται στο Σχήμα 6.1, γεγονός που οφείλεται ότι σε αυτές ακριβώς τις συνθήκες έχουν πραγματοποιηθεί οι PVT αναλύσεις ως προς τις οποίες ρυθμίστηκε η καταστατική εξίσωση.



Σχήμα 6.1: Μειονεκτήματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων (Pedersen, Thomassen, & Fredenslund, 1989)

Στην περίπτωση εφαρμογής εξειδικευμένων τεχνικών ανάκτησης ( $\text{CO}_2$  injection σε ταμειυτήρες πετρελαίου και gas recycling σε ταμειυτήρες αερίων συμπυκνωμάτων)

όπου διατηρείται μεν η θερμοκρασία αλλά αλλάζει δραματικά η σύσταση του ρευστού μέσα στον ταμιευτήρα (λόγω της εισαγωγής ενός ξένου συστατικού για την περίπτωση του CO<sub>2</sub> και ενός ξένου αερίου μίγματος για την περίπτωση της ανακύκλωσης), οι καταστατικές εξισώσεις ενδέχεται να δώσουν ανακριβή αποτελέσματα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής ακριβώς της ιδιορρυθμίας απεικονίζεται στο Σχήμα 6.2 όπου αναδεικνύεται το γεγονός ότι καταστατικές εξισώσεις που έχουν ρυθμιστεί ως προς τα ίδια μεν πειραματικά δεδομένα αλλά με διαφορετικές μεθοδολογίες, ενδέχεται να οδηγήσουν σε εντελώς διαφορετικές προβλέψεις πιέσεων κορεσμού για διαφορετικές θερμοκρασίες, όπως προκύπτει από την ποικιλία των παραγόμενων φακέλων φάσεων.



Σχήμα 6.2: Διαφορετικές προρρήσεις φακέλων φάσεων όπως προκύπτουν έπειτα από την ρύθμιση των παραμέτρων καταστατικών εξισώσεων μετά την εφαρμογή των μεθόδων αυτόματης ρύθμισης των Coats και Smart, και της Pedersen για το ίδιο πετρελαϊκό ρευστό



## 7. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε εφαρμογή των μεθοδολογιών αυτόματης ρύθμισης των Coats και Smart (1986), της Pedersen (1989), και του Whitson (2000) για επτά διαφορετικά πετρελαϊκά ρευστά. Για τα επτά πετρελαϊκά ρευστά πραγματοποιήθηκε προσομοίωση των εργαστηριακών δοκιμών της ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (Constant Composition Expansion, CCE), της διαφορικής εκτόνωσης (Differential Liberation, DLE) και της δοκιμής διαχωρισμού (Separator Test, ST) με τη χρήση του λογισμικού WinProp ©, που αποτελεί μέρος της σουίτας Computer Modelling Group (CMG ©) της εταιρείας Computer Modelling Group Ltd. Συγκεκριμένα, οι παράμετροι και οι ιδιότητες που αξιολογούνται ανά εργαστηριακή δοκιμή σε κάθε ρευστό είναι:

- ✓ Πίεση σημείου κορεσμού και συγκεκριμένα η πίεση σημείου φυσαλίδας για τους τύπους των ρευστών που μελετώνται

Επιπλέον, από τη δοκιμή της ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE) οι παράμετροι:

- ✓ Σχετικός όγκος πετρελαίου (Relative Oil Volume ( $V_r$ )) και
- ✓ Συμπιεστότητα πετρελαίου (Oil compressibility)

Επισημαίνεται ότι παρόλο που η πίεση σημείου φυσαλίδας αποτελεί παράμετρο που προσδιορίζεται κατά τη δοκιμή του CCE, η ακρίβεια της πρόρρησης της από τις καταστατικές εξισώσεις ελέγχεται πάντα πρώτη λόγω της βαρύτητας που έχει στη διαμόρφωση της ταυτότητας (φακέλου φάσεων) των πετρελαϊκών ρευστών.

Από τη δοκιμή της διαφορικής εκτόνωσης (DLE), οι παράμετροι:

- ✓ Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )
- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR ή  $R_s$ )
- ✓ Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil  $S_g$ )
- ✓ Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης  $Z$
- ✓ Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas  $S_g$ )

Από τη δοκιμή διαχωρισμού (ST), οι παράμετροι:

- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)
- ✓ Πυκνότητα πετρελαίου (API)

Η κάθε ενότητα του κεφαλαίου παρουσιάζει τα δεδομένα για κάθε πετρελαϊκό ρευστό, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των πειραματικών δεδομένων με τη χρήση των καταστατικών εξισώσεων SRK και PR καθώς και τα αποτελέσματα της ρύθμισης αυτών σύμφωνα με τις προαναφερθείσες μεθοδολογίες ρύθμισης. Η κάθε ενότητα καταλήγει σε ένα συγκεντρωτικό πίνακα αποτελεσμάτων.

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων γίνεται στη βάση του ποσοστιαίου μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (Average Absolute Relative Error, AARE %), μεταξύ πειραματικών και προρρημένων τιμών. Το επί τοις εκατό μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα έχει υπολογιστεί από την παρακάτω σχέση:

$$AARE\% = \frac{100}{N} \sum \frac{|P_{exp} - P_{cal}|}{P_{exp}} \quad (7.1)$$

όπου,

$P_{exp}$ : η πειραματική τιμή

$P_{cal}$ : η προρρημένη τιμή

N: ο αριθμός των πειραματικών σημείων

Στη συνέχεια, σε μια προσπάθεια ποσοτικοποίησης των συγκρίσεων μεταξύ των τριών μεθοδολογιών ρύθμισης μεταξύ τους, προσδιορίστηκε η μέση τιμή του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος για κάθε εργαστηριακή δοκιμή.

Επισημαίνεται ότι για λόγους συνέπειας στα διαγράμματα σε όλα τα πετρελαϊκά ρευστά που μελετήθηκαν, οι πειραματικές τιμές παρουσιάζονται με κόκκινο χρώμα, ενώ όσον αφορά στις μεθοδολογίες ρύθμισης τα αποτελέσματα έχουν πράσινες αποχρώσεις για την περίπτωση της μεθοδολογίας των Coats and Smart (ανοιχτό για την SRK, σκούρο για την PR78), κίτρινες αποχρώσεις για την περίπτωση της μεθοδολογίας του Whitson (κίτρινο για την SRK, πορτοκαλί για την PR78), και μπλε για την περίπτωση της μεθοδολογίας της Pedersen (ανοιχτό για την SRK, σκούρο για την PR78. Χάριν συντομίας η PR78 αναφέρεται ως PR.

Οι συστάσεις και τα αναλυτικά πειραματικά δεδομένα των πετρελαϊκών ρευστών δεν παρουσιάζονται εκτενώς για λόγους εμπιστευτικότητας. Στο τέλος του κεφαλαίου πραγματοποιείται ποιοτική κριτική των τριών εξεταζόμενων μεθοδολογιών.

## 7.1 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 1

Το πετρελαϊκό ρευστό 1 πρόκειται για ένα πετρέλαιο χαμηλής πτητικότητας (low volatility oil) με πίεση σημείου κορεσμού ίση με 2,502 psia στους 144.5 °F. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7.1, πρόκειται για ένα ρευστό πλούσιο σε μεθάνιο C<sub>1</sub> (41%) και σε βαρύ κλάσμα C<sub>7+</sub> (55.25%), με πυκνότητα πετρελαίου API 18.

Πίνακας 7.1: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 1

Σύσταση πετρελαϊκού ρευστού 1			
Συστατικά	Mol %	MW	Specific Gravity (S <sub>g</sub> )
CO <sub>2</sub>	0.47		
C <sub>1</sub>	41		
C <sub>2...C<sub>6</sub></sub>	3.64		
C <sub>7+</sub>	55.25	357.7	0.948
Πίεση φυσαλίδας (Bubble point, Pb)			
Pb (psia)	2,502		
T (°F)	144.5		
Επιφανειακές ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 1			
GOR (scf/stb)	269		
Πυκνότητα πετρελαίου (API)	18		

Στην Εικόνα 7.1 φαίνεται ο αριθμός των σταδίων διαχωρισμού καθώς και οι συνθήκες που επικρατούσαν σε κάθε διαχωριστή κατά τη διάρκεια της δοκιμής διαχωρισμού για το ρευστό 1.

	Sat Pressure	Sep. #1	Sep. #2	Stock tank
Pres. (psia)	2502.05	435.1	21.8	14.7
Temp. (deg F)	144.5	140	194	60

Εικόνα 7.1: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού

Ακολουθούν τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις των εργαστηριακών μελετών για το πετρελαϊκό ρευστό 1 ανά εργαστηριακή δοκιμή έπειτα από τη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες.

### Πίεση σημείου κορεσμού (Saturation pressure)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.2, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 1 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν απευθείας πρόρρηση της πίεσης σημείου κορεσμού που αποκλίνει σημαντικά από την

πειραματική τιμή με εξαίρεση την ικανοποιητική εικόνα που παρουσιάζει η PR που διαμορφώθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson. Από τον ίδιο πίνακα (Πίνακας 7.2) παρατηρείται επίσης ότι:

- Μετά την εφαρμογή των τριών μεθοδολογιών ρύθμισης τα αποτελέσματα είναι εξαιρετικά όσον αφορά στην πρόρρηση της πίεσης κορεσμού και με τις δύο καταστατικές εξισώσεις με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα πρακτικά 0% (Πίνακας 7.5).
- Η καταστατική εξίσωση SRK που ρυθμίστηκε βάσει της μεθοδολογίας των Coats και Smart και η καταστατική εξίσωση PR που ρυθμίστηκε βάσει της μεθοδολογίας του Whitson δίνουν πίεση σημείου κορεσμού ελάχιστα αυξημένη σε σχέση με την πειραματική τιμή, οι οποίες τιμές είναι 2,504 psia και 2,503 psia αντίστοιχα. Προφανώς οι ελάχιστες αυτές διαφορές αποδίδονται στη σύγκλιση των αλγορίθμων ελαχιστοποίησης του σφάλματος και όχι σε διαφορές απόδοσης των μεθόδων ρύθμισης.

Πίνακας 7.2: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού

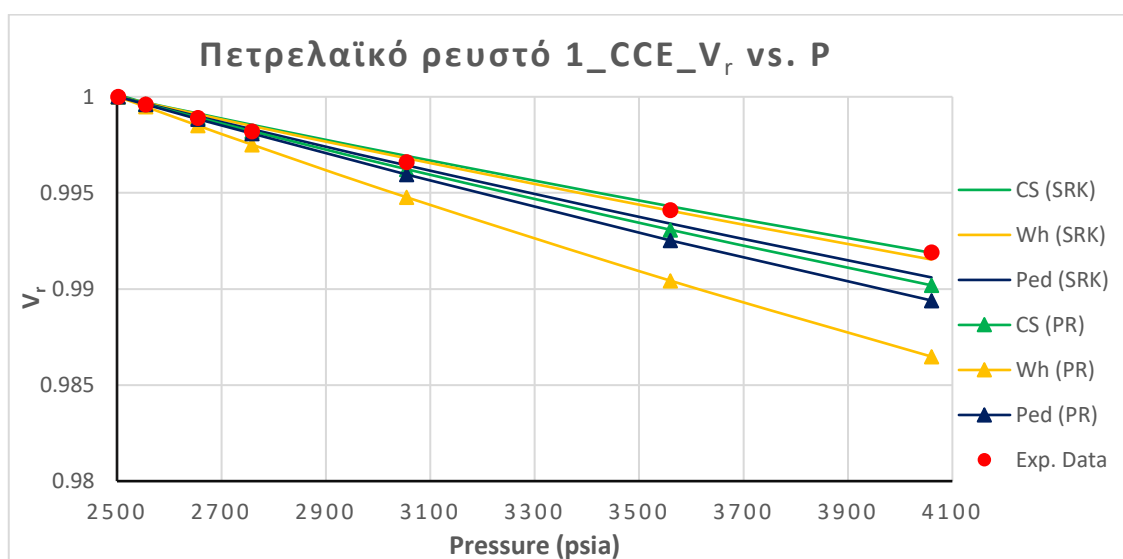
Πειραματική πίεση σημείου κορεσμού (psia)	2,502
Μέθοδος	Πίεση σημείου κορεσμού (psia)
Straight Prediction (CS SRK EoS)	3,247
Straight Prediction (CS PR EoS)	2,863
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	3,281
Straight Prediction (Wh PR EoS)	2,460
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	2,086
Straight Prediction (Ped PR EoS)	1,952
Tuned SRK (Coats and Smart)	2,504
Tuned PR (Coats and Smart)	2,502
Tuned SRK (Whitson)	2,502
Tuned PR (Whitson)	2,503
Tuned SRK (Pedersen)	2,502
Tuned PR (Pedersen)	2,502

Στην περίπτωση της εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση οι παράμετροι οι οποίες αξιολογούνται είναι η μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου ( $V_r$ ) και η ισοθερμοκρασιακή συμπίεστικότητα για το εύρος των πιέσεων πάνω από την πίεση σημείου φουσαλίδας.

## Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (CCE)

### Σχετικός όγκος πετρελαίου ( $V_r$ )

Όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 7.1, οι τρεις μεθοδολογίες ρύθμισης δίνουν αποτελέσματα που περιγράφουν με εξαιρετική ακρίβεια τη μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου σε όλο το εύρος πιέσεων της μονοφασικής περιοχής. Μάλιστα, από τον Πίνακα 7.5 φαίνεται ότι το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα είναι πολύ κοντά στο 0%. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο καθώς ο σχετικός όγκος είναι μέγεθος κανονικοποιημένο.



Διάγραμμα 7.1: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης

### Συμπιεστότητα (compressibility)

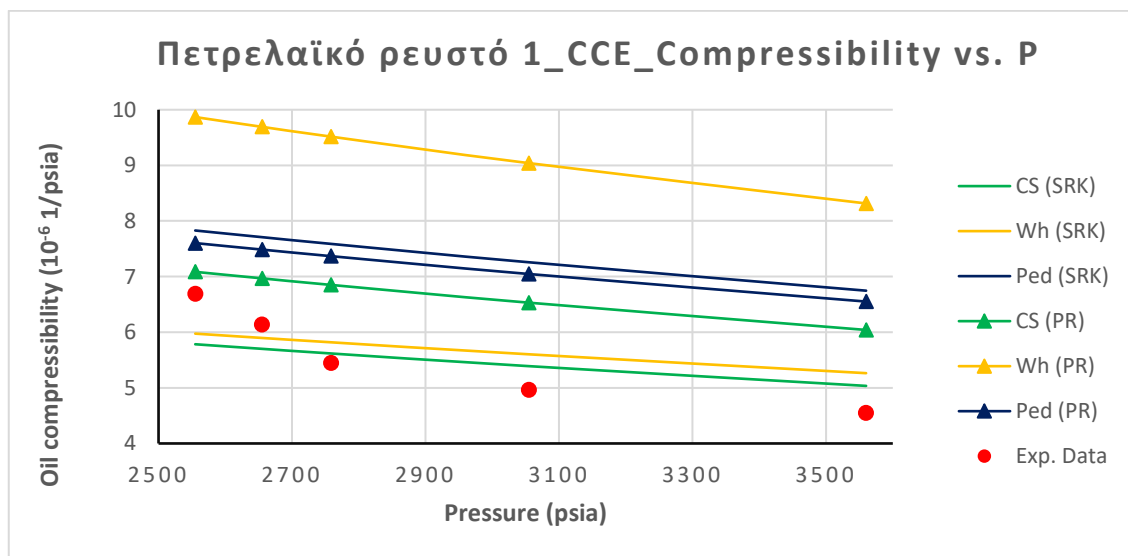
Στο Διάγραμμα 7.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εφαρμογής των τριών μεθοδολογιών ρύθμισης των καταστατικών εξισώσεων όσον αφορά στη μεταβολή της συμπιεστότητας του πετρελαίου σε όλο το εύρος πιέσεων της μονοφασικής περιοχής.

Παρατηρούνται τα εξής:

- Τα αποτελέσματα συμπιεστότητας θεωρούνται αποδεκτά καθώς κανένα μοντέλο καταστατικής εξίσωσης μετά τη ρύθμισή του σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες ρύθμισης δε δίνει τιμές συμπιεστότητας κοντά στις τυπικές συμπιεστότητες αλμυρών νερών του ταμειυτήρα, δηλαδή τιμές ίσες με και κάτω από  $3 \times 10^{-6} \text{ psia}^{-1}$ .
- Σε γενικές γραμμές, τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK δίνουν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων PR μετά τη ρύθμιση

των παραμέτρων που προτείνονται από μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες ρύθμισης. Εξάιρεση αποτελούν τα μοντέλα που ρυθμίστηκαν με βάση τη μεθοδολογία της Pedersen, όπου η ρυθμισμένη καταστατική εξίσωση PR δίνει κατά τι καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τη ρυθμισμένη SRK.

- Σε κάθε περίπτωση τονίζεται ότι η συμπίεστικότητα του συγκεκριμένου ρευστού είναι εξαιρετικά μικρή (λίγο μεγαλύτερη από αυτή του νερού) με αποτέλεσμα μικρές διαφορές στις προβλέψεις να αντιστοιχούν σε διογκωμένες σχετικές αποκλίσεις που όμως δε δημιουργούν σημαντικό πρόβλημα στην ακρίβεια του EoS.



Διάγραμμα 7.2: (CCE) Μεταβολή συμπίεστικότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης

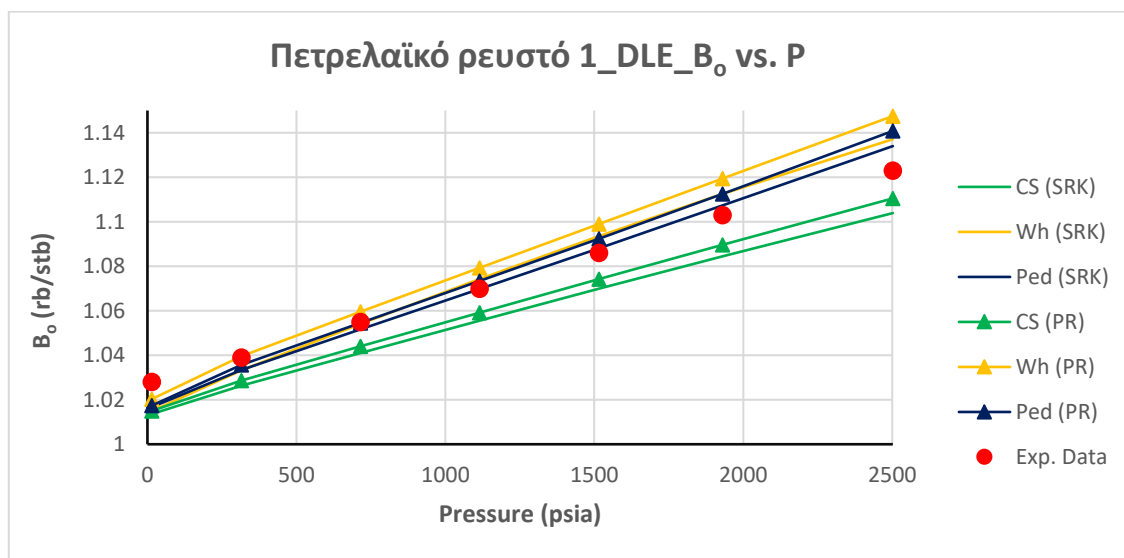
### Διαφορική εκτόνωση (DLE)

Από τη δοκιμή της διαφορικής εκτόνωσης (DLE), εξετάζονται σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής οι εξής παράμετροι:

- ✓ Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )
- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )
- ✓ Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil  $S_g$ )
- ✓ Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης  $Z$
- ✓ Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas  $S_g$ )

### Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )

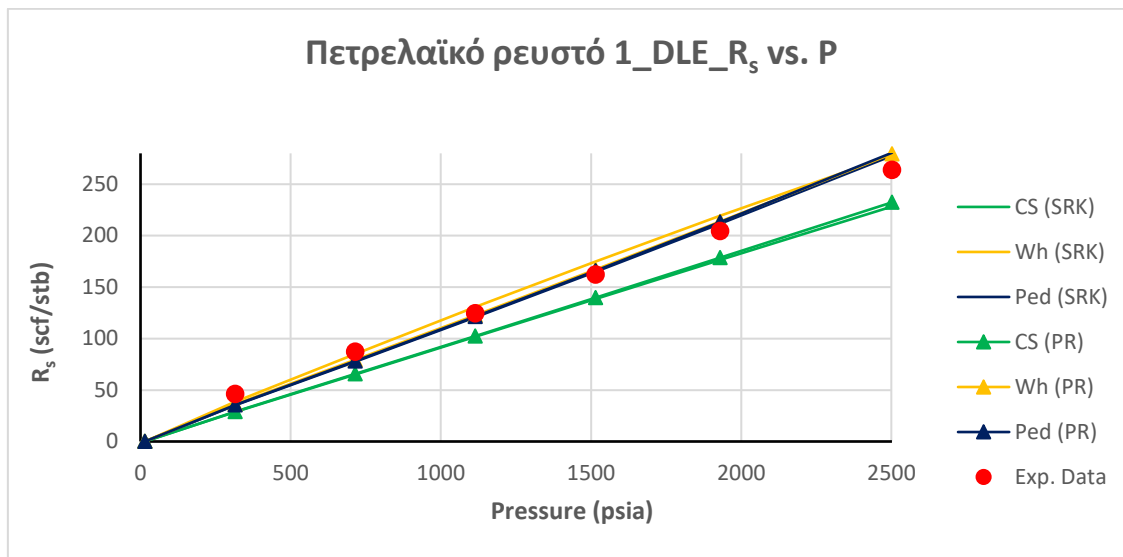
- Το Διάγραμμα 7.3 δείχνει ότι η πρόρρηση του  $B_o$  από τις ρυθμισμένες καταστατικές εξισώσεις SRK και PR είναι εξαιρετική σε όλο το εύρος πιέσεων της διαφασικής περιοχής.
- Το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στο  $B_o$  είναι ίσο περίπου με 1% μετά τη ρύθμιση των SRK και PR σύμφωνα με οποιαδήποτε από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες (Πίνακας 7.5).



Διάγραμμα 7.3: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης  
Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )

- Το Διάγραμμα 7.4 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson ή της Pedersen περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια τη μεταβολή του  $R_s$  σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής.
- Επίσης, από το Διάγραμμα 7.4 φαίνεται ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart υποεκτιμούν το  $R_s$ . Η απόκλισή τους από τα πειραματικά δεδομένα είναι σημαντική, ιδίως στην πίεση σημείου κορεσμού.
- Σε γενικές γραμμές, οι SRK και PR αποδίδουν κατά παρόμοιο τρόπο στην πρόρρηση του  $R_s$  μετά τη ρύθμιση των παραμέτρων που προτείνονται από μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες αυτόματης ρύθμισης.
- Τα παρατηρούμενα σφάλματα αποδίδονται σε μεγάλο βαθμό στους χρησιμοποιούμενους συντελεστές βαρύτητας οι οποίοι καθώς και πολύ μεγάλοι για την πίεση κορεσμού δεν εστιάζονται τόσο πολύ στις επιμέρους ιδιότητες. Ωστόσο, δεν

επιχειρήθηκε μεταβολή των τιμών τους προκειμένου να ελεγχθούν ατόφιος οι τεχνικές ρύθμισης.

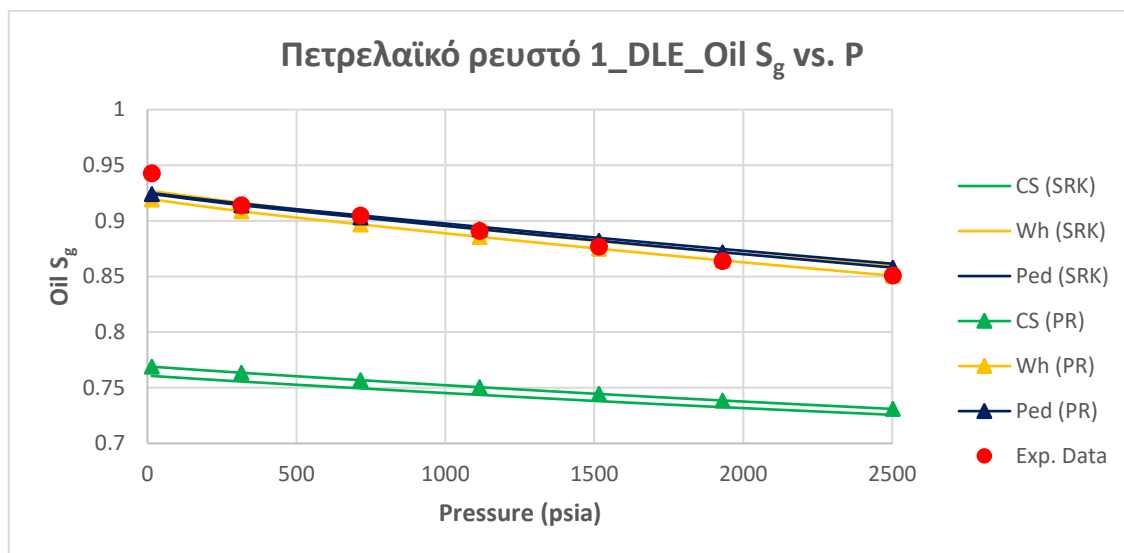


Διάγραμμα 7.4: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης

#### Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil $S_g$ )

- Το Διάγραμμα 7.5 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson ή της Pedersen περιγράφουν εξαιρετικά τη μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής παρουσιάζοντας ποσοστιαία μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα της τάξεως του 1%.
- Επίσης, από το Διάγραμμα 7.5 παρατηρείται ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart κάνουν υποεκτίμηση της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου και παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από τις πειραματικές τιμές με αποτέλεσμα να μην μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα.
- Σε γενικές γραμμές, οι SRK και PR αποδίδουν κατά παρόμοιο τρόπο στην πρόρρηση της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου μετά τη ρύθμιση των παραμέτρων τους που προτείνονται από μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες ρύθμισης.
- Σημειώνεται ότι η καλή ποιότητα προβλέψεων αποδίδεται στη χρήση του συντελεστή διόρθωσης όγκου ο οποίος αντίθετα, δεν έχει χρησιμοποιηθεί στη μέθοδο των Coats και Smart με αποτέλεσμα τη μεγάλη απόκλιση των προβλέψεών τους.

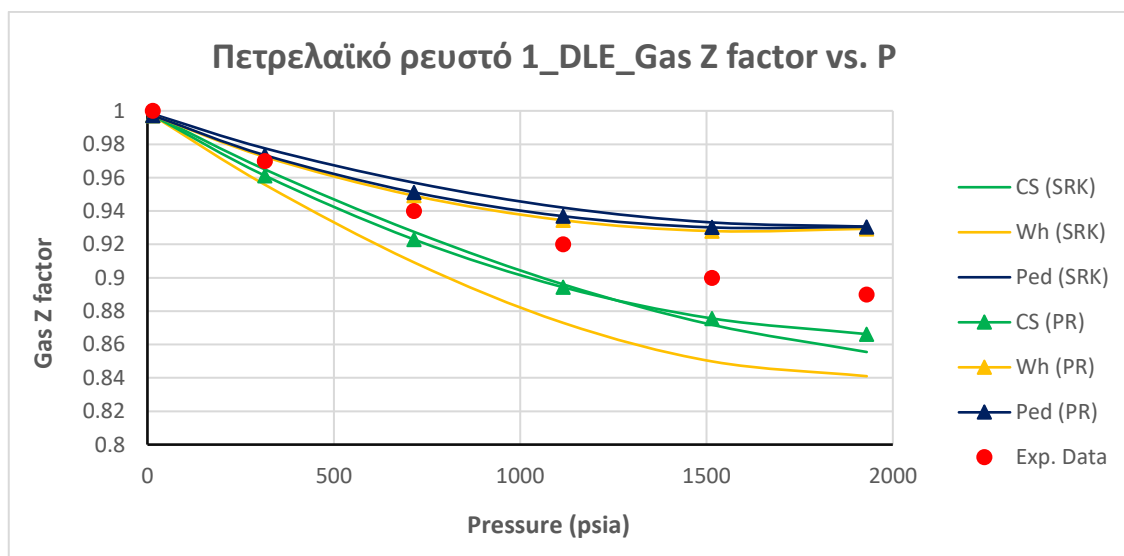




Διάγραμμα 7.5: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου ( $Oil S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

#### Συντελεστής συμπιεστότητας αέριας φάσης (Z factor)

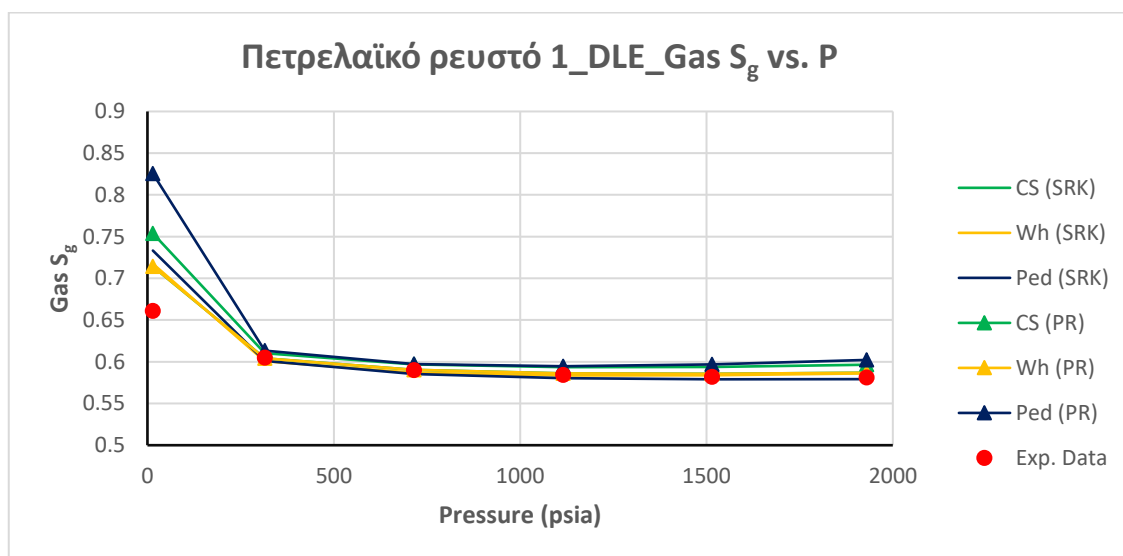
- Το Διάγραμμα 7.6 δείχνει ότι η πρόρρηση του συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες είναι εξαιρετική σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής. Εξάιρεση αποτελεί η SRK που ρυθμίστηκε με βάση τη μεθοδολογία του Whitson, η οποία αποκλίνει αρκετά από τα πειραματικά δεδομένα.
- Από το Διάγραμμα 7.6 είναι εμφανές ότι υπάρχει διαφορά στην πρόρρηση μόνο μεταξύ της SRK και της PR που ρυθμίστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson.



Διάγραμμα 7.6: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης

### Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas $S_g$ )

- Το Διάγραμμα 7.7 δείχνει ότι η πρόρρηση της ειδικής πυκνότητας από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες είναι εξαιρετική σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής. Ωστόσο, στην ατμοσφαιρική πίεση (14.7 psia) παρατηρείται μεγάλη απόκλιση μεταξύ των πειραματικών και των υπολογιζόμενων τιμών ειδικής πυκνότητας.
- Είναι χαρακτηριστικό ότι όλες οι μέθοδοι δίνουν πολύ μεγαλύτερη τιμή ειδικής πυκνότητας στην ατμοσφαιρική πίεση, γεγονός που αποδίδεται στο ότι τα EoS εκτιμούν μεγαλύτερη πτητικότητα των συστατικών που είναι βαρύτερα από το μεθάνιο από όσο στην πραγματικότητα συμβαίνει. Ωστόσο, αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα καθώς για υπολογισμούς σε συνθήκες ταμειυτήρα και γεώτρησης (όχι επιφανειακών εγκαταστάσεων) δεν απαντώνται τόσο χαμηλές πιέσεις.
- Σε γενικές γραμμές, τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK δίνουν ελάχιστα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων PR μετά τη ρύθμιση των παραμέτρων που προτείνονται από μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες ρύθμισης.



Διάγραμμα 7.7: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου (Gas  $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Δοκιμή διαχωριστή (ST)

Από τη δοκιμή διαχωρισμού (ST), οι παράμετροι που εξετάζονται είναι οι εξής:

- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)
- ✓ Πυκνότητα πετρελαίου (API)

### Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.3, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 1 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές GOR πολύ κοντά στην πειραματική τιμή. Εξαίρεση αποτελούν οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart. Από τους Πίνακες 7.3 και 7.5 παρατηρείται επίσης ότι:

- Η πρόρρηση του GOR από τις καταστατικές εξισώσεις των οποίων η ρύθμιση έγινε σύμφωνα με τις μεθοδολογίες που έχουν προταθεί από τον Whitson και την Pedersen είναι πολύ καλή. Παρόλα αυτά αξίζει να σημειωθεί ότι οι απευθείας προρρήσεις τους είναι ελαφρώς καλύτερες.
- Το ποσοστιαίο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στο GOR είναι σαφώς μεγαλύτερο (της τάξεως του 13-15%) όταν η ρύθμιση των καταστατικών εξισώσεων γίνεται σύμφωνα με τη μεθοδολογία που έχει προταθεί από τους Coats και Smart. Η παρατήρηση αυτή θα ερμηνευτεί αργότερα σε συνδυασμό με την πυκνότητα API. Αξίζει να σημειωθεί ότι η πρόρρηση βελτιώθηκε κατόπιν της ρύθμισης των καταστατικών με βάση τη μεθοδολογία τους.

Πίνακας 7.3: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>GOR SEPARATOR</b>	<b>269 (scf/stb)</b>
<b>Μέθοδος</b>	<b>GOR (scf/stb)</b>
Straight Prediction (CS SRK EoS)	202
Straight Prediction (CS PR EoS)	203
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	264
Straight Prediction (Wh PR EoS)	266
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	263
Straight Prediction (Ped PR EoS)	266
Tuned SRK (Coats and Smart)	228
Tuned PR (Coats and Smart)	232
Tuned SRK (Whitson)	278
Tuned PR (Whitson)	279
Tuned SRK (Pedersen)	278
Tuned PR (Pedersen)	282

### Πυκνότητα πετρελαίου εκφρασμένη σε μονάδες API

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.4, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 1 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές API που αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική τιμή.

Τη μεγαλύτερη απόκλιση δίνουν οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart. Από τους Πίνακες 7.4 και 7.5 παρατηρείται επίσης ότι:

- Η πρόρρηση της πυκνότητας API που δίνουν οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που ρυθμίστηκαν σύμφωνα με τις μεθοδολογίες της Pedersen και του Whitson είναι σαφώς καλύτερη.
- Το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα στην πρόρρηση του API είναι της τάξεως του 200% περίπου όταν η ρύθμιση των καταστατικών εξισώσεων γίνεται σύμφωνα με τη μεθοδολογία που έχει προταθεί από τους Coats και Smart. Η μεγάλη αυτή απόκλιση οφείλεται αφενός στη μη χρήση συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στη μέθοδο των Coats και Smart και αφετέρου στο ότι η περιεκτικότητα του ρευστού σε βαρύ κλάσμα είναι πολύ μεγάλη (55.25%).
- Οι προβλέψεις για το GOR είναι καλύτερες από τις προβλέψεις του API γιατί το σφάλμα στον υπολογισμό του όγκου της αέριας φάσης αναιρεί το σφάλμα στον υπολογισμό του όγκου της υγρής φάσης. Αντιθέτως, τα αποτελέσματα API παρουσιάζουν μεγαλύτερη απόκλιση γιατί το υπολογιζόμενο  $\rho_{STO}$  αποκλίνει σημαντικά από το πειραματικό.

Πίνακας 7.4: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>API SEPARATOR</b>	<b>18</b>
<b>Μέθοδος</b>	<b>API</b>
Straight Prediction (CS SRK EoS)	76
Straight Prediction (CS PR EoS)	77
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	27
Straight Prediction (Wh PR EoS)	28
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	27
Straight Prediction (Ped PR EoS)	28
Tuned SRK (Coats and Smart)	52
Tuned PR (Coats and Smart)	50
Tuned SRK (Whitson)	19
Tuned PR (Whitson)	20
Tuned SRK (Pedersen)	19
Tuned PR (Pedersen)	19

Πίνακας 7.5: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος

		Coats and Smart (SRK)	Coats and Smart (PR)	Whitson (SRK)	Whitson (PR)	Pedersen (SRK)	Pedersen (PR)
	Saturation Pressure	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	Average	0%	0%	0%	0%	0%	0%
CCE	Relative Volume	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	Compressibility	12%	20%	13%	66%	29%	17%
	Average	6%	10%	7%	33%	15%	9%
DLE	Bo	1%	1%	1%	1%	1%	1%
	GOR	20%	20%	7%	8%	8%	8%
	Oil SG	17%	16%	1%	1%	1%	1%
	Gas Z Factor	2%	2%	4%	2%	2%	2%
	Gas SG	2%	4%	2%	5%	2%	6%
	Average	8%	8%	3%	3%	3%	3%
Separator Test	GOR	15%	14%	3%	4%	3%	5%
	API	189%	178%	6%	11%	6%	6%
	Average	102%	96%	5%	8%	5%	6%

## 7.2 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 2

Το πετρελαϊκό ρευστό 2 είναι μαύρο πετρέλαιο (black oil) με υψηλότερη πητικότητα από το ρευστό 1 και με πίεση σημείου κορεσμού ίση με 5,329 psia στους 146 °F. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7.6 πρόκειται για ένα ρευστό πλούσιο σε μεθάνιο C<sub>1</sub> (53.47%) και σε βαρύ κλάσμα C<sub>7+</sub> (35.94%) με πυκνότητα πετρελαίου API 22.

Πίνακας 7.6: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 2

<b>Σύσταση πετρελαϊκού ρευστού 2</b>			
<b>Συστατικά</b>	<b>Mol %</b>	<b>MW</b>	<b>Specific Gravity (S<sub>g</sub>)</b>
N <sub>2</sub>	0.8		
CO <sub>2</sub>	0.06		
C <sub>1</sub>	53.47		
C <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub>	9.73		
C <sub>7+</sub>	35.94	306.54	0.923
<b>Πίεση φυσαλίδας (Bubble point, Pb)</b>			
Pb (psia)	5,329		
T (F)	146		
<b>Επιφανειακές ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 2</b>			
GOR (scf/stb)	630		
Πυκνότητα πετρελαίου (API)	22		

Στην Εικόνα 7.2 φαίνεται ο αριθμός των σταδίων διαχωρισμού καθώς και οι συνθήκες που επικρατούσαν σε κάθε διαχωριστή κατά τη διάρκεια της δοκιμής διαχωρισμού για το ρευστό 2.

	Sat. Pressure	Sep. #1	Sep. #2	Sep. #3	Stock tank
Pres. (psia)	5329	1500	750	125	14.69595
Temp. (deg F)	146	120	115	110	60

Εικόνα 7.2: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού

Ακολουθούν τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις των εργαστηριακών μελετών για το πετρελαϊκό ρευστό 2 έπειτα από τη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες.

### Πίεση σημείου κορεσμού (Saturation pressure)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.7, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 2 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν απευθείας πρόρρηση της πίεσης σημείου κορεσμού που αποκλίνει σημαντικά από την

πειραματική τιμή. Από τον ίδιο πίνακα (Πίνακας 7.7) παρατηρείται επίσης ότι μετά την εφαρμογή των τριών μεθοδολογιών ρύθμισης, και οι τρεις μεθοδολογίες δίνουν εξαιρετικά αποτελέσματα όσον αφορά στην πίεση σημείου κορεσμού. Μάλιστα, από τον Πίνακα 7.10 φαίνεται ότι το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα είναι πρακτικά 0%.

Πίνακας 7.7: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού

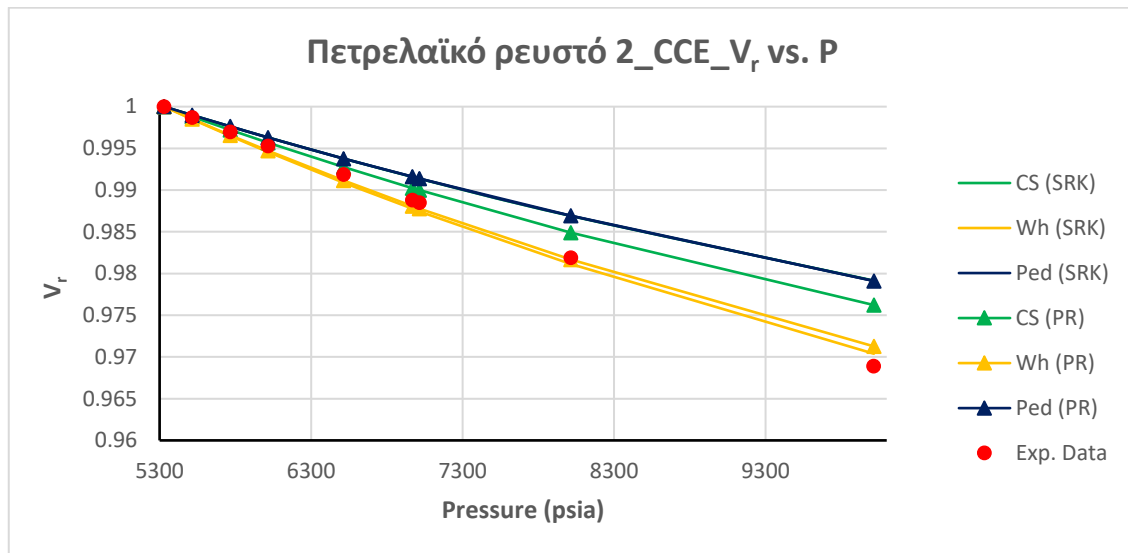
Πειραματική πίεση σημείου κορεσμού (psia)	5,329
Μέθοδος	Πειραματική πίεση σημείου κορεσμού (psia)
Straight Prediction (CS SRK EoS)	16,291
Straight Prediction (CS PR EoS)	10,365
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	14,501
Straight Prediction (Wh PR EoS)	7,205
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	2,446
Straight Prediction (Ped PR EoS)	2,374
Tuned SRK (Coats and Smart)	5,331
Tuned PR (Coats and Smart)	5,331
Tuned SRK (Whitson)	5,330
Tuned PR (Whitson)	5,330
Tuned SRK (Pedersen)	5,329
Tuned PR (Pedersen)	5,329

Στην περίπτωση της εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση οι παράμετροι οι οποίες αξιολογούνται είναι η μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου ( $V_r$ ) και η ισοθερμοκρασιακή συμπίεστικότητα για το εύρος των πιέσεων πάνω από την πίεση σημείου φυσαλίδας.

### **Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (CCE)**

#### Σχετικός όγκος πετρελαίου ( $V_r$ )

Οι τρεις μεθοδολογίες ρύθμισης δίνουν αποτελέσματα που περιγράφουν με εξαιρετική ακρίβεια τη μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου σε όλο το εύρος πιέσεων της μονοφασικής περιοχής (Διάγραμμα 7.8) με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα πολύ κοντά στο 0% (Πίνακας 7.10).



Διάγραμμα 7.8: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης

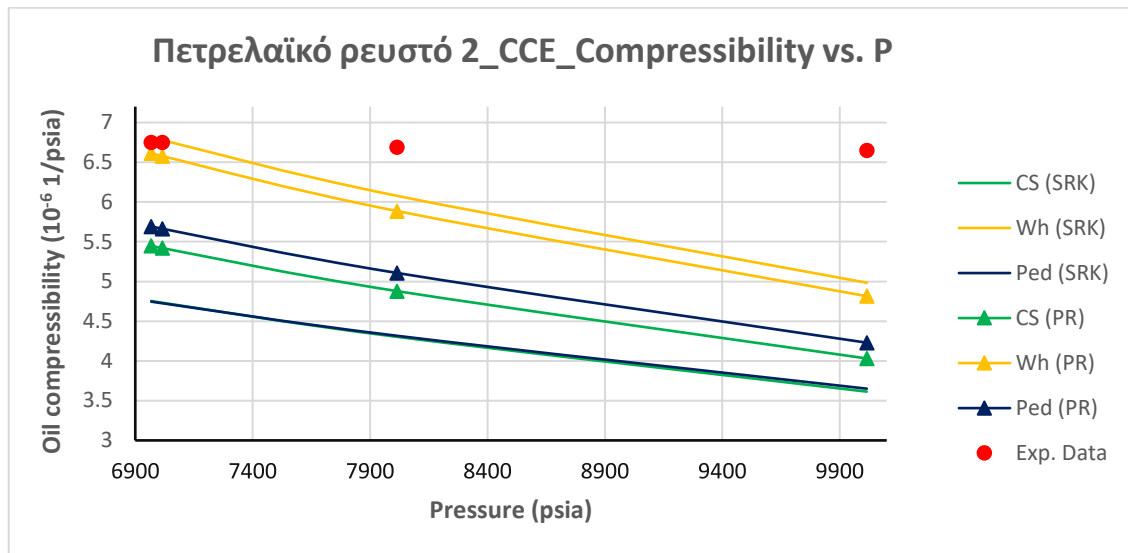
### Συμπιεστότητα (compressibility)

Στο Διάγραμμα 7.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα εφαρμογής των τριών μεθοδολογιών ρύθμισης των καταστατικών εξισώσεων όσον αφορά στη μεταβολή της συμπιεστότητας του πετρελαίου σε όλο το εύρος πιέσεων της μονοφασικής περιοχής.

Παρατηρούνται τα εξής:

- Από το Διάγραμμα 7.9 και τον Πίνακα 7.10 φαίνεται ότι το μικρότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στη συμπιεστότητα δίνεται από το μοντέλο καταστατικής εξίσωσης SRK έπειτα από τη ρύθμισή του σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson.
- Σε γενικές γραμμές, τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων PR δίνουν κατά τι καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK μετά τη ρύθμισή τους σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart, και της Pedersen. Αντιθέτως, όταν η ρύθμιση των SRK και PR γίνεται σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson, ελαφρώς μικρότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα δίνει η SRK.
- Σε κάθε περίπτωση, παρόλο που η συμπιεστότητα χρησιμοποιήθηκε ως παράμετρος ρύθμισης των μοντέλων, όλες οι μέθοδοι οδήγησαν σε διαρκώς επιδεινούμενα σφάλματα καθώς η πίεση αυξάνεται πάνω από την πίεση βρασμού.
- Δεδομένου, ωστόσο, ότι η πίεση σημείου κορεσμού είναι υψηλή, η τιμή της συμπιεστότητας στη μονοφασική περιοχή είναι πολύ μικρή και τελικά τα παρατηρούμενα σφάλματα δεν επηρεάζουν σημαντικά την ικανότητα πρόβλεψης του μοντέλου.





Διάγραμμα 7.9: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης

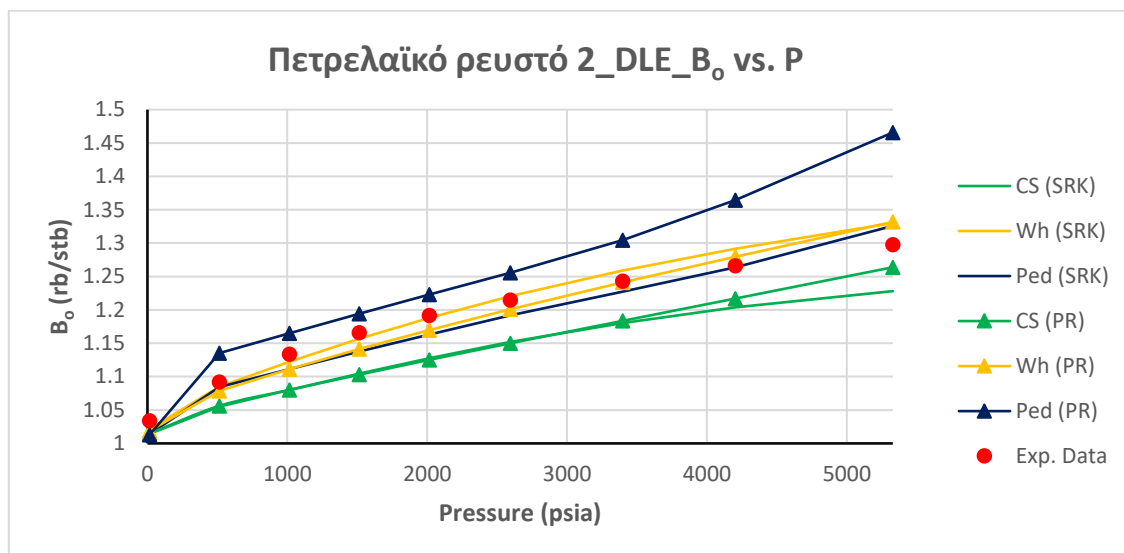
### Διαφορική εκτόνωση (DLE)

Από τη δοκιμή της διαφορικής εκτόνωσης (DLE), εξετάζονται σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής οι εξής παράμετροι:

- ✓ Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )
- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )
- ✓ Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil  $S_g$ )
- ✓ Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης  $Z$
- ✓ Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas  $S_g$ )

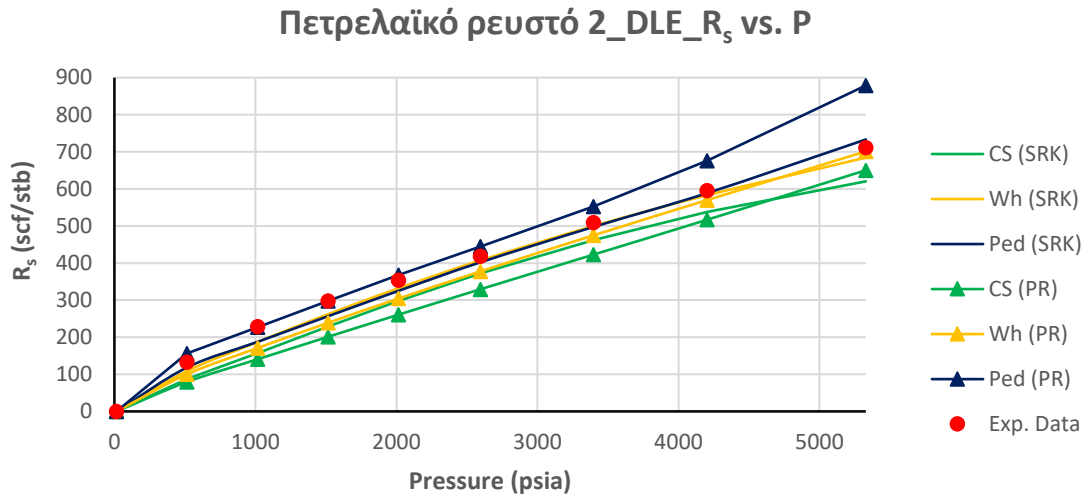
### Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )

- Το Διάγραμμα 7.10 δείχνει ότι τα μοντέλα SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson ή της Pedersen περιγράφουν εξαιρετικά τη μεταβολή του  $B_o$  σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής. Εξαιρέση αποτελεί η PR που ρυθμίστηκε με βάση τη μεθοδολογία της Pedersen και η οποία από την πίεση σημείου κορεσμού μέχρι και την πίεση που είναι περίπου ίση με 4,200 psia περίπου αποκλίνει σημαντικά από τις πειραματικές τιμές ιδίως κοντά στην πίεση σημείου κορεσμού που η απόκλιση φτάνει το 12%.
- Από το Διάγραμμα 7.10 παρατηρείται ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart υποεκτιμούν το  $B_o$ .



Διάγραμμα 7.10: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )

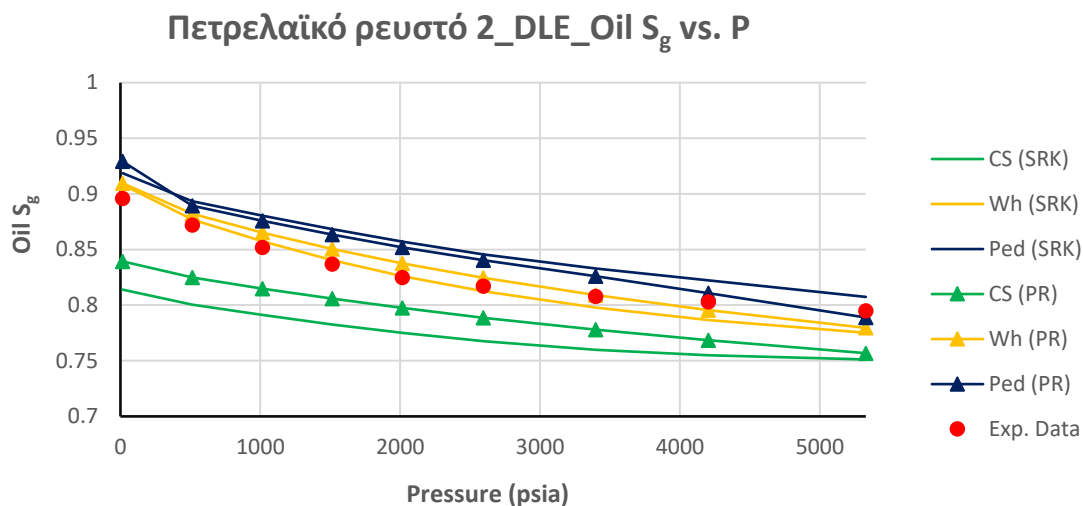
- Το Διάγραμμα 7.11 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson ή της Pedersen περιγράφουν εξαιρετικά τη μεταβολή του  $R_s$  σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής. Εξαιρετική αποτελεί η PR που ρυθμίστηκε με βάση τη μεθοδολογία της Pedersen και η οποία από την πίεση σημείου κορεσμού μέχρι και την πίεση που είναι περίπου ίση με 4,200 psia παρουσιάζει σημαντική απόκλιση από τις πειραματικές τιμές, όπως άλλωστε συνέβη και με το  $B_o$ .
- Από το Διάγραμμα 7.11 φαίνεται ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart υποεκτιμούν το  $R_s$ . Τα μοντέλα αυτά δίνουν το μεγαλύτερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στο  $R_s$ .
- Σε γενικές γραμμές, τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK δίνουν κατά τι καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στο  $R_s$  σε σχέση με τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων PR μετά τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες ρύθμισης.



Διάγραμμα 7.11: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης

#### Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil $S_g$ )

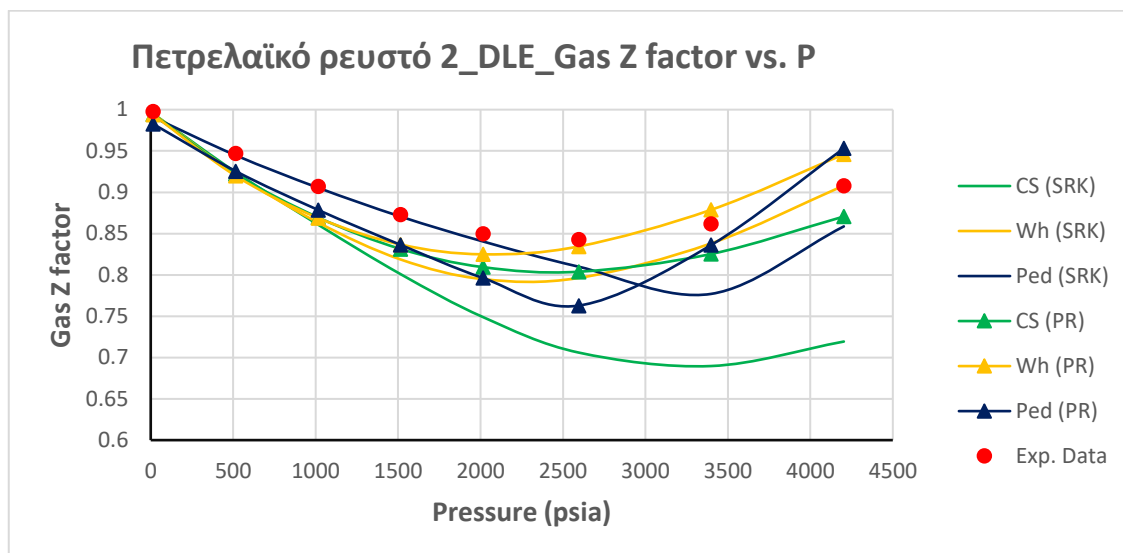
- Το Διάγραμμα 7.12 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson ή της Pedersen περιγράφουν ικανοποιητικά τη μεταβολή της ειδικής πυκνότητας σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής.
- Από το Διάγραμμα 7.12 παρατηρείται επίσης ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart κάνουν υποεκτίμηση της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου, όπως, άλλωστε, αναμένεται δεδομένου ότι δεν υποστηρίζουν τη διόρθωση όγκου. Το σφάλμα του ρυθμισμένου, σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart, μοντέλου SRK στην ατμοσφαιρική πίεση είναι σημαντικό και είναι περίπου 10%.
- Σε γενικές γραμμές, οι SRK και PR αποδίδουν κατά παρόμοιο τρόπο στην πρόρρηση της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου μετά τη ρύθμιση των παραμέτρων που προτείνονται από μία εκ των τριών εξεταζόμενων μεθοδολογιών ρύθμισης.



Διάγραμμα 7.12: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου ( $Oil S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

#### Συντελεστής συμπιεστότητας αέριας φάσης (Z factor)

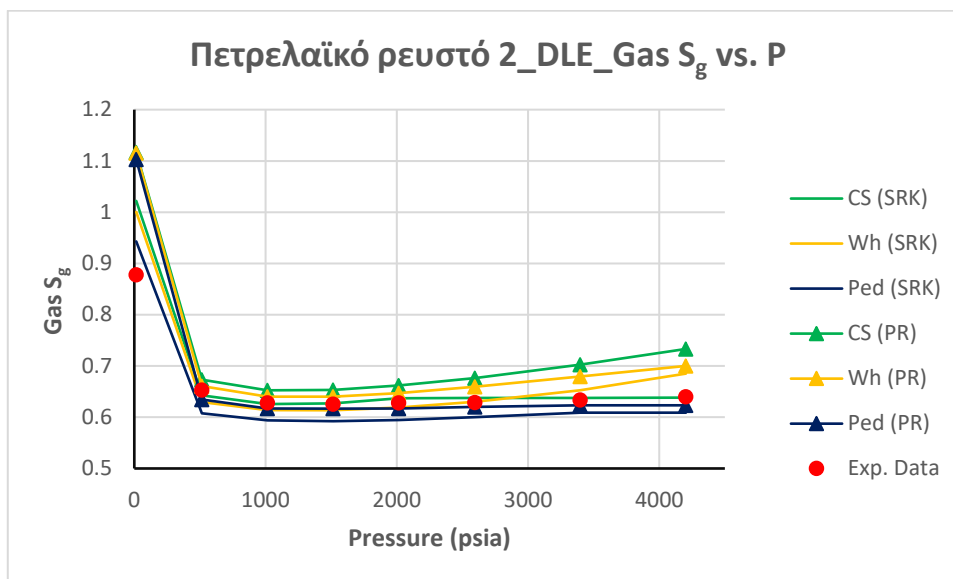
- Το Διάγραμμα 7.13 δείχνει ότι η περιγραφή της μεταβολής του συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες είναι αρκετά ικανοποιητική σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής με εξαίρεση το μοντέλο SRK που ρυθμίστηκε βάσει της μεθοδολογίας των Coats και Smart, καθώς το μοντέλο αυτό παρουσιάζει σημαντική απόκλιση.
- Σε γενικές γραμμές, οι SRK και PR αποδίδουν κατά παρόμοιο τρόπο στην πρόρρηση της συμπιεστότητας αέριας φάσης έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία εκ των τριών εξεταζόμενων μεθοδολογιών ρύθμισης.



Διάγραμμα 7.13: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου ( Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης

#### Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas $S_g$ )

- Από το Διάγραμμα 7.14 φαίνεται ότι η περιγραφή της μεταβολής της ειδικής πυκνότητας αερίου από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες είναι ικανοποιητική σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής. Εξάιρεση αποτελεί το μοντέλο PR που έχει ρυθμιστεί με βάση τη μεθοδολογία των Coats και Smart και το οποίο σε πίεση κοντά στην πίεση σημείου κορεσμού παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση.
- Από το Διάγραμμα 7.14 παρατηρείται ότι στην πίεση ατμόσφαιρας (14.7 psia), ωστόσο, τα ρυθμισμένα μοντέλα SRK και PR παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση από τις πειραματικές τιμές ειδικής πυκνότητας.
- Σε γενικές γραμμές, τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK αποδίδουν ελάχιστα καλύτερα στην πρόρρηση της ειδικής πυκνότητας αερίου σε σχέση με τα μοντέλα PR μετά τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες ρύθμισης.



Διάγραμμα 7.14: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου ( $Gas S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Δοκιμή διαχωριστή (ST)

Από τη δοκιμή διαχωριστή (ST), οι παράμετροι που εξετάζονται είναι οι εξής:

- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)
- ✓ Πυκνότητα πετρελαίου (API)

### Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.8, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 2 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν με απευθείας πρόρρηση τιμές GOR αρκετά κοντά στην πειραματική τιμή. Εξαιρέση αποτελούν οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart. Από τους Πίνακες 7.8 και 7.10 παρατηρείται επίσης ότι το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στο GOR είναι μικρό (2-5%) όταν η ρύθμιση των καταστατικών εξισώσεων γίνεται σύμφωνα με τις μεθοδολογίες που έχουν προταθεί από τον Whitson ή την Pedersen και ελάχιστα μεγαλύτερο (της τάξεως του 7%) όταν η ρύθμιση της SRK γίνεται σύμφωνα με τη μεθοδολογία που έχει προταθεί από τους Coats και Smart.

Πίνακας 7.8: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>GOR SEPARATOR</b>	<b>630 scf/stb</b>
<b>Μέθοδος</b>	<b>GOR (scf/stb)</b>
Straight Prediction (CS SRK EoS)	526
Straight Prediction (CS PR EoS)	536
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	654
Straight Prediction (Wh PR EoS)	670
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	571
Straight Prediction (Ped PR EoS)	584
Tuned SRK (Coats and Smart)	588
Tuned PR (Coats and Smart)	622
Tuned SRK (Whitson)	643
Tuned PR (Whitson)	662
Tuned SRK (Pedersen)	615
Tuned PR (Pedersen)	652

#### Πυκνότητα πετρελαίου εκφρασμένη σε μονάδες API

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.9, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 2 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές API που αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική τιμή. Εξάιρεση αποτελούν οι SRK και PR που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson. Τη μεγαλύτερη απόκλιση, όπως αναμένεται, δίνουν οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart.

Πίνακας 7.9: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>API SEPARATOR</b>	<b>22</b>
<b>Μέθοδος</b>	<b>API</b>
Straight Prediction (CS SRK EoS)	59
Straight Prediction (CS PR EoS)	60
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	19
Straight Prediction (Wh PR EoS)	19
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	38
Straight Prediction (Ped PR EoS)	39
Tuned SRK (Coats and Smart)	41
Tuned PR (Coats and Smart)	35
Tuned SRK (Whitson)	22
Tuned PR (Whitson)	22
Tuned SRK (Pedersen)	23
Tuned PR (Pedersen)	25

Πίνακας 7.10: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος

		Coats and Smart (SRK)	Coats and Smart (PR)	Whitson (SRK)	Whitson (PR)	Pedersen (SRK)	Pedersen (PR)
	Saturation Pressure	0%	0%	0%	0%	39%	40%
	Average	0%	0%	0%	0%	39%	40%
CCE	Relative Volume	0%	0%	0%	0%	1%	2%
	Compressibility	35%	26%	9%	11%	26%	15%
	Average	18%	13%	4%	6%	14%	8%
DLE	Bo	5%	4%	1%	2%	2%	1%
	GOR	16%	22%	7%	12%	11%	11%
	Oil SG	7%	4%	1%	1%	7%	7%
	Gas Z Factor	11%	4%	4%	3%	2%	2%
	Gas SG	1%	10%	4%	7%	1%	5%
	Average	8%	9%	3%	5%	4%	5%
Separator Test	GOR	7%	1%	2%	5%	2%	3%
	API	59%	86%	1%	1%	5%	14%
	Average	59%	86%	1%	1%	5%	14%



### 7.3 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 3

Το πετρελαϊκό ρευστό 3 είναι πτητικό (volatile oil) με πίεση σημείου κορεσμού ίση με 2,761 psia στους 234 °F. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7.11 πρόκειται για ένα ρευστό πλούσιο σε μεθάνιο C<sub>1</sub> (36.47%) και σε βαρύ κλάσμα C<sub>7+</sub> (30.43%) με πυκνότητα πετρελαίου API 41.

Πίνακας 7.11: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 3

<b>Σύσταση πετρελαϊκού ρευστού 3</b>			
<b>Συστατικά</b>	<b>Mol %</b>	<b>MW</b>	<b>Specific Gravity (S<sub>g</sub>)</b>
N <sub>2</sub>	0.55		
CO <sub>2</sub>	1.03		
C <sub>1</sub>	36.47		
C <sub>2...C<sub>6</sub></sub>	31.52		
C <sub>7+</sub>	30.43	200	0.837
<b>Πίεση φυσαλίδας (Bubble point, Pb)</b>			
Pb (psia)		2,761	
T (F)		234	
<b>Επιφανειακές ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 3</b>			
GOR (scf/stb)		1,059	
Πυκνότητα πετρελαίου (API)		41	

Στην Εικόνα 7.3 φαίνεται ο αριθμός των σταδίων διαχωρισμού καθώς και οι συνθήκες που επικρατούσαν σε κάθε διαχωριστή κατά τη διάρκεια της δοκιμής διαχωρισμού για το ρευστό 3.

	Sat. Pressure	Sep. #1	Sep. #2	Sep. #3	Stock tank
Pres. (psia)	2746	200	100	50	14.69595
Temp. (deg F)	234	74	74	74	60

Εικόνα 7.3: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού

Ακολουθούν τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις των εργαστηριακών μελετών για το πετρελαϊκό ρευστό 3 έπειτα από τη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες.

#### **Πίεση σημείου κορεσμού (Saturation pressure)**

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.12, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 3 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση πίεση σημείου κορεσμού που αποκλίνει σημαντικά από την

πειραματική τιμή. Εξάιρεση αποτελεί η καταστατική εξίσωση PR που διαμορφώθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen. Από τον ίδιο πίνακα (Πίνακας 7.12) παρατηρείται επίσης ότι οι τρεις μεθοδολογίες ρύθμισης δίνουν εξαιρετικά αποτελέσματα όσον αφορά στην πίεση σημείου κορεσμού με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα πρακτικά 0% (Πίνακας 7.15).

Πίνακας 7.12: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού

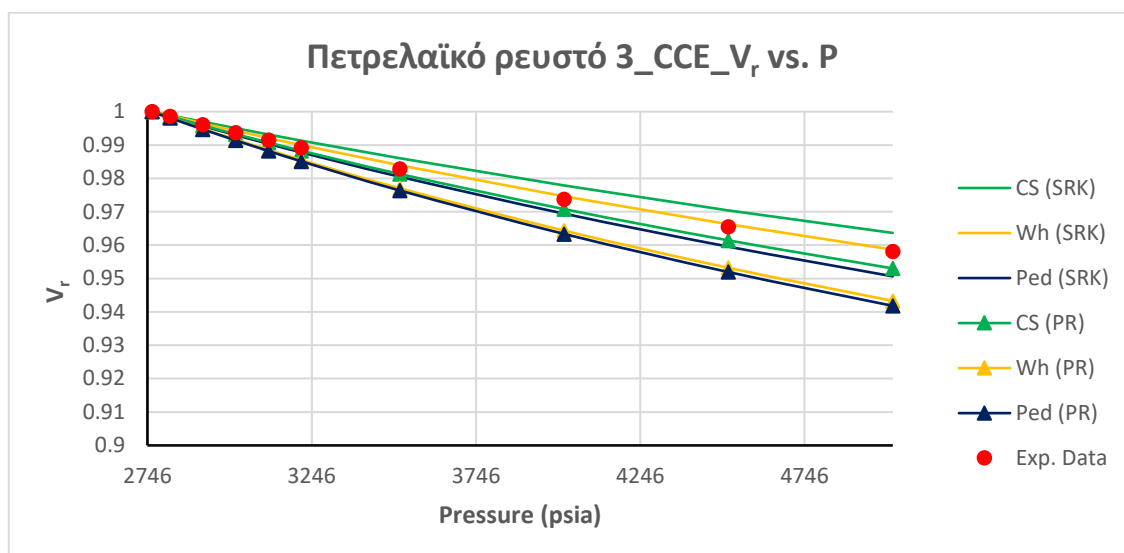
Πειραματική πίεση σημείου κορεσμού (psia)	2,761
Μέθοδος	Πίεση σημείου κορεσμού (psia)
Straight Prediction (CS SRK EoS)	4,337
Straight Prediction (CS PR EoS)	3,720
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	4,166
Straight Prediction (Wh PR EoS)	3,306
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	3,333
Straight Prediction (Ped PR EoS)	2,959
Tuned SRK (Coats and Smart)	2,760
Tuned PR (Coats and Smart)	2,761
Tuned SRK (Whitson)	2,761
Tuned PR (Whitson)	2,761
Tuned SRK (Pedersen)	2,761
Tuned PR (Pedersen)	2,761

Στην περίπτωση της εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση οι παράμετροι οι οποίες αξιολογούνται είναι η μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου ( $V_r$ ) και η ισοθερμοκρασιακή συμπίεστικότητα για το εύρος των πιέσεων πάνω από την πίεση σημείου φυσαλίδας.

### **Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (CCE)**

#### Σχετικός όγκος πετρελαίου ( $V_r$ )

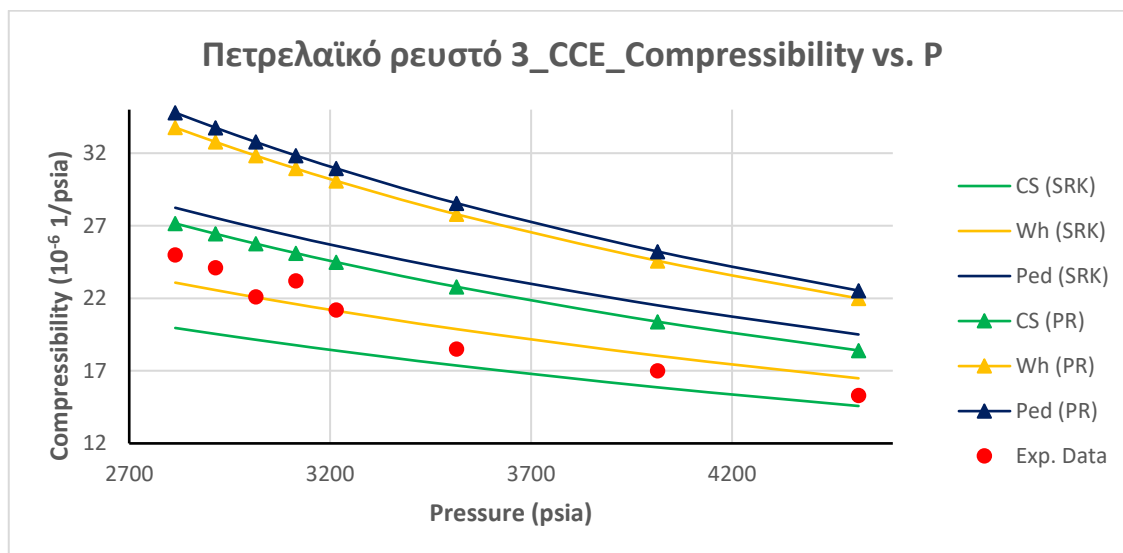
Οι τρεις μεθοδολογίες ρύθμισης δίνουν αποτελέσματα που περιγράφουν με εξαιρετική ακρίβεια τη μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου σε όλο το εύρος πιέσεων της μονοφασικής περιοχής (Διάγραμμα 7.15) με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα πολύ κοντά στο 0% (Πίνακας 7.15).



Διάγραμμα 7.15: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης

#### Συμπιεστότητα (compressibility)

- Η πειραματική συμπιεστότητα προσδιορίστηκε με αριθμητική παραγωγή. Ωστόσο, δεν έγινε εξομάλυνσή της με αποτέλεσμα σε πίεση περίπου ίση με 3,100 psia να παρατηρείται μείωσή της μέχρι περίπου τα 3,010 psia και από εκεί και έπειτα αύξησή της.
- Από το Διάγραμμα 7.16 φαίνεται ότι το μικρότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στη συμπιεστότητα δίνεται από το μοντέλο καταστατικής εξίσωσης SRK μετά τη ρύθμισή του σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson (6%) (Πίνακας 7.15).
- Σε κάθε περίπτωση, τα σφάλματα είναι αρκετά σημαντικά για πιέσεις λίγο πάνω από την πίεση κορεσμού ενώ φθίνουν στις πολύ υψηλότερες.



Διάγραμμα 7.16: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης

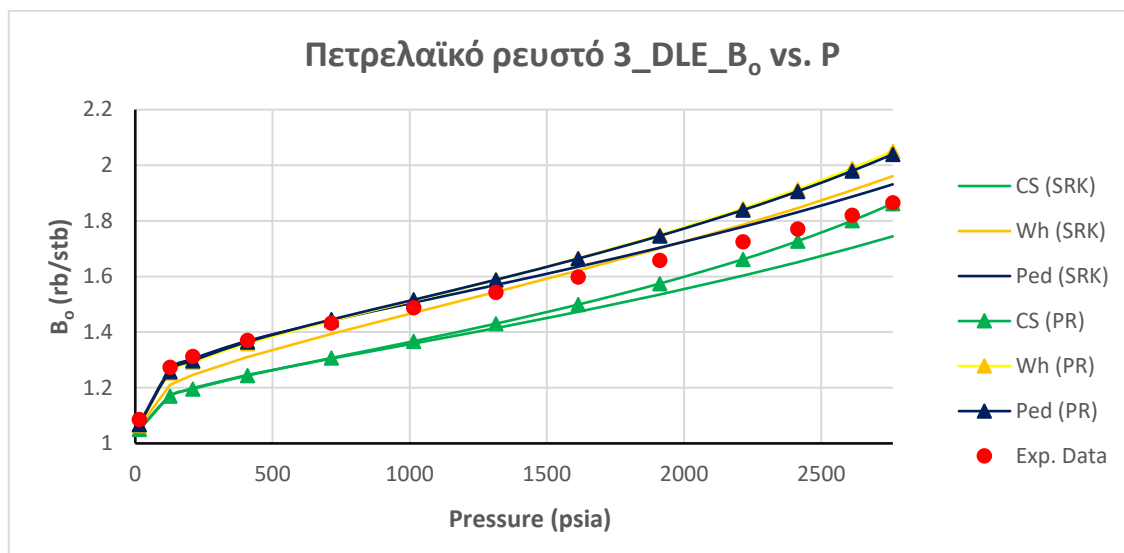
### Διαφορική εκτόνωση (DLE)

Από τη δοκιμή της διαφορικής εκτόνωσης (DLE), εξετάζονται σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής οι εξής παράμετροι:

- ✓ Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )
- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )
- ✓ Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil  $S_g$ )
- ✓ Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης  $Z$
- ✓ Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas  $S_g$ )

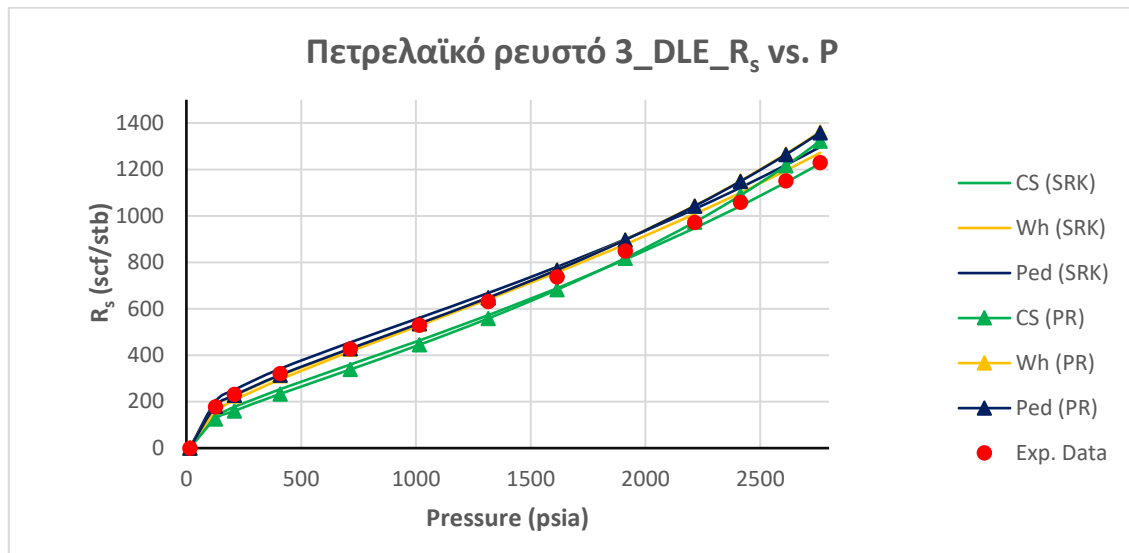
### Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )

- Από το Διάγραμμα 7.17 φαίνεται ότι τα μοντέλα SRK που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τις μεθοδολογίες της Pedersen και του Whitson περιγράφουν τη μεταβολή του  $B_o$  αρκετά ικανοποιητικά σε όλο το εύρος πιέσεων της διαφασικής περιοχής. Τα ρυθμισμένα μοντέλα PR της Pedersen και του Whitson από την πίεση σημείου κορεσμού μέχρι και την πίεση που είναι ίση με 1,900 psia περίπου δίνουν σημαντική απόκλιση. Μάλιστα, στην πίεση σημείου κορεσμού δίνουν μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα ίσο περίπου με 9%.
- Το μεγαλύτερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στο  $B_o$  δίνουν οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR όταν η ρύθμισή τους γίνεται σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart (Πίνακας 7.15).



Διάγραμμα 7.17: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )

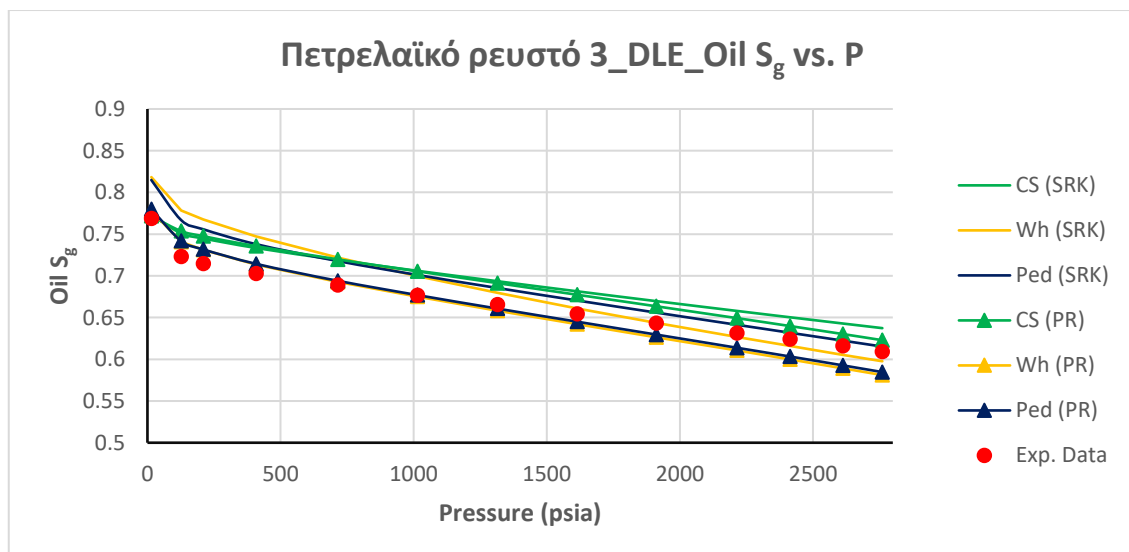
- Από το Διάγραμμα 7.18 φαίνεται ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson ή της Pedersen περιγράφουν αρκετά ικανοποιητικά το  $R_s$  σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής. Ωστόσο, τα μοντέλα PR δίνουν σημαντική απόκλιση στην πίεση σημείου κορεσμού.
- Ο Πίνακας 7.15 δείχνει ότι το μεγαλύτερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στο  $R_s$  δίνεται από την PR μετά τη ρύθμισή της σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart.
- Από τον Πίνακα 7.15 φαίνεται επίσης ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK είναι πιο αξιόπιστα από τα μοντέλα PR έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες.



Διάγραμμα 7.18: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο (R<sub>s</sub>) συναρτήσει της πίεσης

#### Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil S<sub>g</sub>)

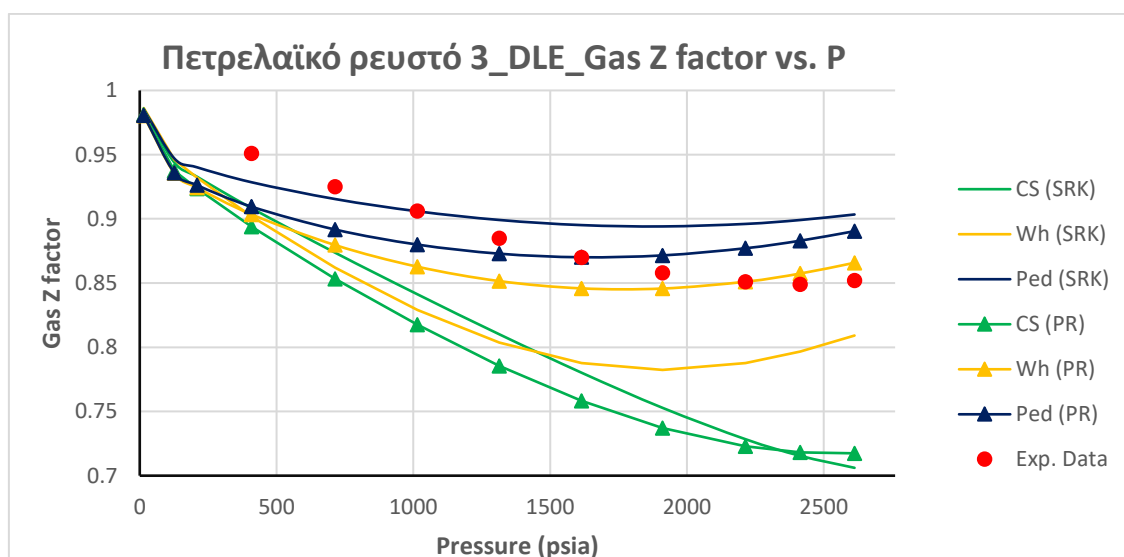
- Από το Διάγραμμα 7.19 φαίνεται ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες περιγράφουν εξαιρετικά τη μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής.
- Σε γενικές γραμμές, από τον Πίνακα 7.15 φαίνεται ότι οι SRK και PR αποδίδουν κατά παρόμοιο τρόπο στην πρόρρηση της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου μετά τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες ρύθμισης.



Διάγραμμα 7.19: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil S<sub>g</sub>) συναρτήσει της πίεσης

### Συντελεστής συμπιεστότητας αέριας φάσης (Z factor)

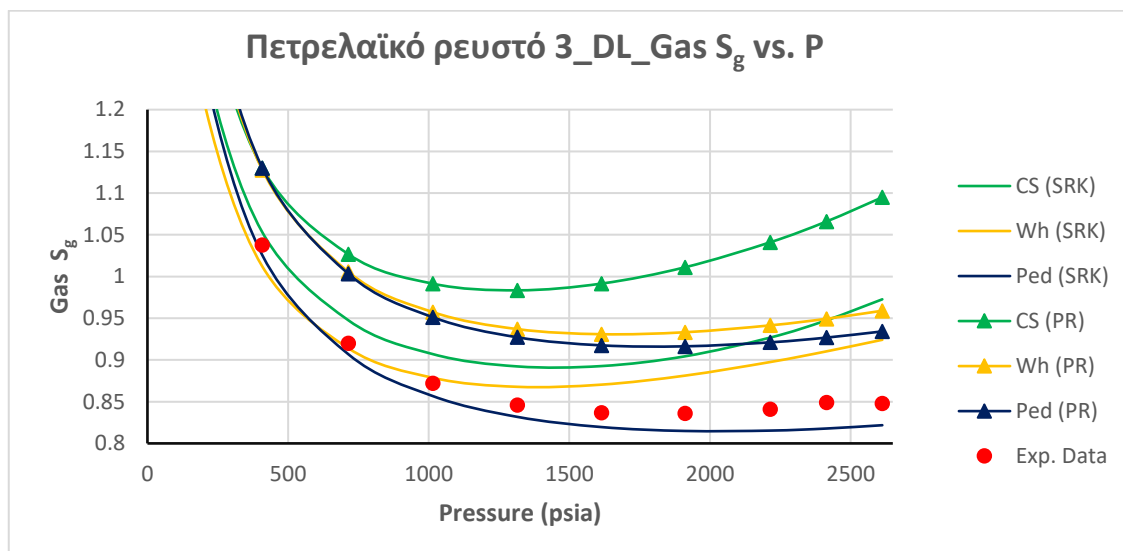
- Από το Διάγραμμα 7.20 φαίνεται ότι η περιγραφή της μεταβολής του συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen και από την PR έπειτα από τη ρύθμισή της βάσει της μεθοδολογίας του Whitson είναι ικανοποιητική σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής.
- Ο Πίνακας 7.15 δείχνει ότι το μεγαλύτερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στο συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης δίνεται μετά τη ρύθμιση των SRK και PR σύμφωνα με την μεθοδολογία των Coats και Smart (περίπου 10%). Ειδικά σε πιέσεις λίγο κάτω από την πίεση σημείου κορεσμού, η απόκλιση γίνεται πολύ σημαντικότερη.



Διάγραμμα 7.20: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου ( Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης

### Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas $S_g$ )

- Από το Διάγραμμα 7.21 φαίνεται ότι η περιγραφή της μεταβολής της ειδικής πυκνότητας από την SRK έπειτα από τη ρύθμισή της σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δεν είναι ικανοποιητική στο εύρος της διφασικής περιοχής. Εξαίρεση αποτελεί το ρυθμισμένο, σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen, μοντέλο SRK.
- Σε γενικές γραμμές, τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK αποδίδουν κατά τι καλύτερα στην πρόρρηση της ειδικής πυκνότητας αερίου σε σχέση με τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων PR μετά τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες ρύθμισης.



Διάγραμμα 7.21: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου (Gas  $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Δοκιμή διαχωρισμού (ST)

Από τη δοκιμή διαχωρισμού (ST), οι παράμετροι που εξετάζονται είναι οι εξής:

- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)
- ✓ Πυκνότητα πετρελαίου (API)

### Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.13, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 3 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές GOR που αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική τιμή με εξαίρεση τις καταστατικές εξισώσεις PR που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τις μεθοδολογίες του Whitson και της Pedersen. Από τους Πίνακες 7.13 και 7.15 φαίνεται ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων PR δίνουν καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK έπειτα από τη ρύθμισή τους με μία εκ των τριών εξεταζόμενων μεθοδολογιών.

Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τη γνωστή αύξηση της δυσκολίας των κυβικών καταστατικών εξισώσεων να αναπαράγουν με ακρίβεια τη θερμοδυναμική συμπεριφορά πετρελαϊκών ρευστών υψηλής πτητικότητας.



Πίνακας 7.13: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>GOR SEPARATOR</b>	<b>1,059 (scf/stb)</b>
<b>Μέθοδος</b>	
Straight Prediction (CS SRK EoS)	768
Straight Prediction (CS PR EoS)	843
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	850
Straight Prediction (Wh PR EoS)	949
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	851
Straight Prediction (Ped PR EoS)	949
Tuned SRK (Coats and Smart)	902
Tuned PR (Coats and Smart)	1,004
Tuned SRK (Whitson)	899
Tuned PR (Whitson)	958
Tuned SRK (Pedersen)	891
Tuned PR (Pedersen)	963

#### Πυκνότητα πετρελαίου εκφρασμένη σε μονάδες API

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.14, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 3 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές API που αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική τιμή με εξαίρεση τις SRK και PR που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson και της Pedersen. Τη μεγαλύτερη απόκλιση δίνουν οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart. Από τους Πίνακες 7.14 και 7.15 παρατηρείται επίσης ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK δίνουν σαφώς καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων PR μετά τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες ρύθμισης. Εξαίρεση αποτελεί η PR που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart.

Πίνακας 7.14: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>API SEPARATOR</b>	<b>41</b>
<b>Μέθοδος</b>	<b>API</b>
Straight Prediction (CS SRK EoS)	74
Straight Prediction (CS PR EoS)	75
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	49
Straight Prediction (Wh PR EoS)	48
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	49
Straight Prediction (Ped PR EoS)	48
Tuned SRK (Coats and Smart)	48
Tuned PR (Coats and Smart)	46
Tuned SRK (Whitson)	40
Tuned PR (Whitson)	46
Tuned SRK (Pedersen)	40
Tuned PR (Pedersen)	45

Πίνακας 7.15: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος

		Coats and Smart (SRK)	Coats and Smart (PR)	Whitson (SRK)	Whitson (PR)	Pedersen (SRK)	Pedersen (PR)
	Saturation Pressure	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	Average	0%	0%	0%	0%	0%	0%
CCE	Relative Volume	0%	0%	0%	0%	0%	1%
	Compressibility	14%	14%	6%	41%	21%	45%
	Average	7%	7%	3%	21%	10%	23%
DLE	Bo	7%	6%	3%	4%	2%	4%
	GOR	9%	13%	4%	4%	6%	4%
	Oil SG	4%	3%	3%	2%	3%	2%
	Gas Z Factor	11%	12%	7%	3%	3%	3%
	Gas SG	6%	16%	4%	11%	2%	10%
	Average	7%	10%	4%	5%	3%	5%
Separator Test	GOR	15%	5%	15%	10%	16%	9%
	API	17%	12%	2%	12%	2%	10%
	Average	16%	9%	9%	11%	9%	10%

## 7.4 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 4

Το πετρελαϊκό ρευστό 4 είναι πολύ πτητικό (volatile oil) με πίεση σημείου κορεσμού ίση με 4,475 psia στους 176 °F. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7.16 πρόκειται για ένα ρευστό πλούσιο σε μεθάνιο C<sub>1</sub> (53.47%). Η περιεκτικότητα σε βαρύ κλάσμα C<sub>7+</sub> είναι (16.92%), ενώ η πυκνότητα πετρελαίου API 43.

Πίνακας 7.16: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 4

<b>Σύσταση πετρελαϊκού ρευστού 4</b>			
<b>Συστατικά</b>	<b>Mol %</b>	<b>MW</b>	<b>Specific Gravity (S<sub>g</sub>)</b>
N <sub>2</sub>	0.3		
CO <sub>2</sub>	0.9		
C <sub>1</sub>	53.47		
C <sub>2</sub> ...C <sub>6</sub>	28.41		
C <sub>7+</sub>	16.92	173	0.836
<b>Πίεση φυσαλίδας (Bubble point, Pb)</b>			
Pb (psia)		4,475	
T (F)		176	
<b>Επιφανειακές ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 4</b>			
GOR (scf/stb)		1,597	
Πυκνότητα πετρελαίου (API)		43	

Στην Εικόνα 7.4 φαίνεται ο αριθμός των σταδίων διαχωρισμού καθώς και οι συνθήκες που επικρατούσαν σε κάθε διαχωριστή κατά τη διάρκεια της δοκιμής διαχωρισμού για το ρευστό 4.

	<b>Sat. Pressure</b>	<b>Sep. #1</b>	<b>Sep. #2</b>	<b>Stock tank</b>
<b>Pres. (psia)</b>	4474.6	315	65	14.69595
<b>Temp. (deg F)</b>	176	60	60	60

Εικόνα 7.4: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού

Ακολουθούν τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις των εργαστηριακών μελετών για το πετρελαϊκό ρευστό 4 έπειτα από τη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες.

### **Πίεση σημείου κορεσμού (Saturation pressure)**

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.17, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 4 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση πίεση σημείου κορεσμού που αποκλίνει σημαντικά από την

πειραματική τιμή. Εξαιρέση αποτελούν οι SRK που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τις μεθοδολογίες των Coats και Smart, και του Whitson. Από τον ίδιο πίνακα (Πίνακας 7.17) παρατηρείται επίσης ότι οι SRK και PR δίνουν εξαιρετικά αποτελέσματα όσον αφορά στην πίεση σημείου κορεσμού, έπειτα από τη ρύθμισή τους με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες, με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα πρακτικά 0% (Πίνακας 7.20).

Πίνακας 7.17: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού

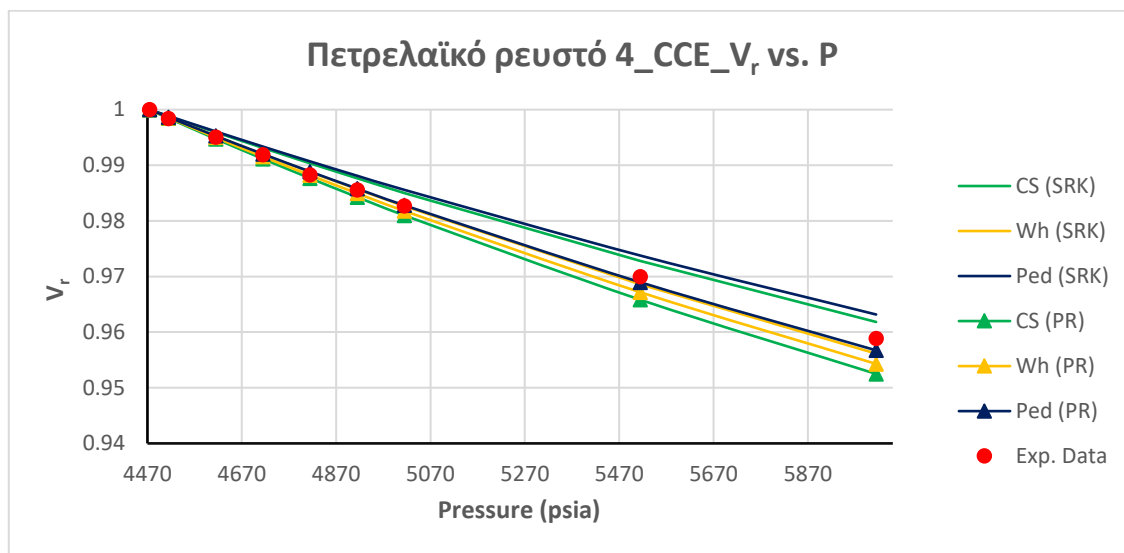
Πειραματική πίεση σημείου κορεσμού (psia)	4,475
Μέθοδος	Πίεση σημείου κορεσμού (psia)
Straight Prediction (CS SRK EoS)	4,445
Straight Prediction (CS PR EoS)	3,840
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	4,324
Straight Prediction (Wh PR EoS)	3,516
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	3,512
Straight Prediction (Ped PR EoS)	3,113
Tuned SRK (Coats and Smart)	4,475
Tuned PR (Coats and Smart)	4,474
Tuned SRK (Whitson)	4,475
Tuned PR (Whitson)	4,475
Tuned SRK (Pedersen)	4,475
Tuned PR (Pedersen)	4,475

Στην περίπτωση της εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση οι παράμετροι οι οποίες αξιολογούνται είναι η μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου ( $V_r$ ) και η ισοθερμοκρασιακή συμπίεστικότητα για το εύρος των πιέσεων πάνω από την πίεση σημείου φυσαλίδας.

### **Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (CCE)**

#### Σχετικός όγκος πετρελαίου ( $V_r$ )

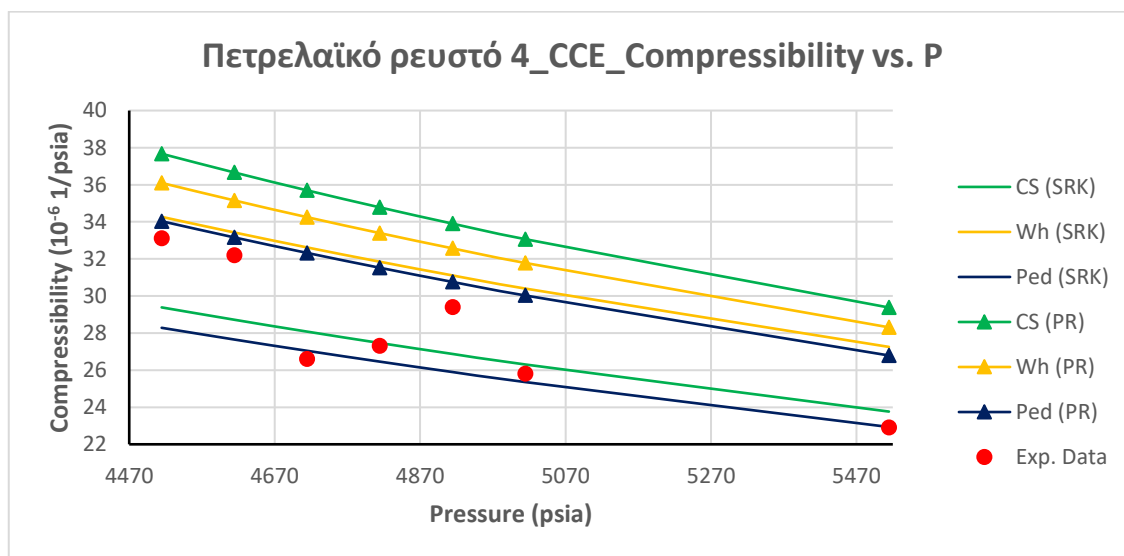
Οι τρεις μεθοδολογίες ρύθμισης δίνουν αποτελέσματα που περιγράφουν με εξαιρετική ακρίβεια τη μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου σε όλο το εύρος πιέσεων της μονοφασικής περιοχής (Διάγραμμα 7.22) με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα πολύ κοντά στο 0% (Πίνακας 7.20).



Διάγραμμα 7.22: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης

#### Συμπιεστότητα (compressibility)

- Για το ρευστό 4, η πειραματική συμπιεστότητα υπολογίστηκε με αριθμητική παραγωγή. Δεν έχει γίνει εξομάλυνσή της με αποτέλεσμα να παρατηρείται αυξομείωση της τιμής της στο εύρος της μονοφασικής περιοχής.
- Γενικά, τα ρυθμισμένα μοντέλα SRK δίνουν καλύτερες προβλέψεις από τα αντίστοιχα PR όσον αφορά στη συμπιεστότητα.



Διάγραμμα 7.23: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης

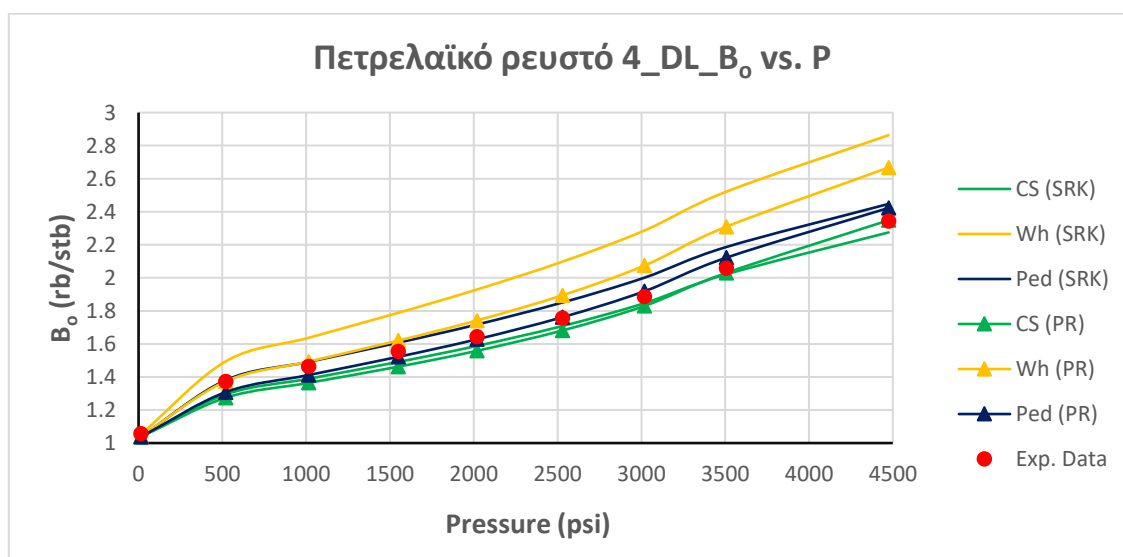
### Διαφορική εκτόνωση (DLE)

Από τη δοκιμή της διαφορικής εκτόνωσης (DLE), εξετάζονται σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής οι εξής παράμετροι:

- ✓ Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )
- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )
- ✓ Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil  $S_g$ )
- ✓ Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης  $Z$
- ✓ Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas  $S_g$ )

### Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )

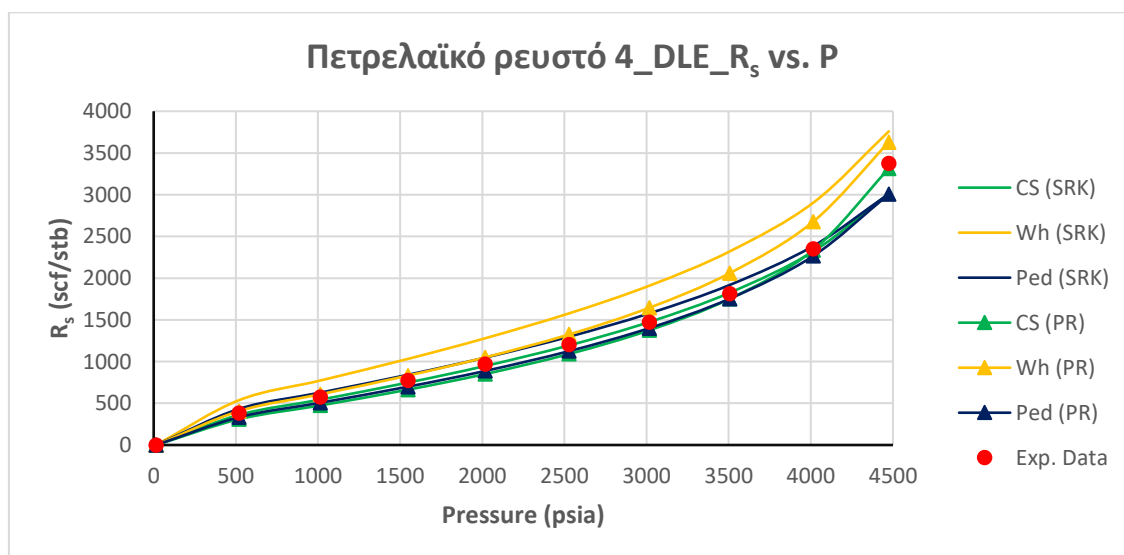
- Το Διάγραμμα 7.24 δείχνει ότι η περιγραφή της μεταβολής του  $B_o$  από τις καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart ή της Pedersen είναι πολύ ικανοποιητική στο εύρος πιέσεων της διαφασικής περιοχής.
- Από το Διάγραμμα 7.24 μπορεί να παρατηρηθεί επίσης ότι τα ρυθμισμένα, σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson, μοντέλα SRK και PR, παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα ιδίως στην πίεση σημείου κορεσμού.
- Γενικά, τα ρυθμισμένα μοντέλα SRK αποδίδουν παρόμοια στην πρόρρηση του  $B_o$  με τα ρυθμισμένα μοντέλα PR.



Διάγραμμα 7.24: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή $R_s$ )

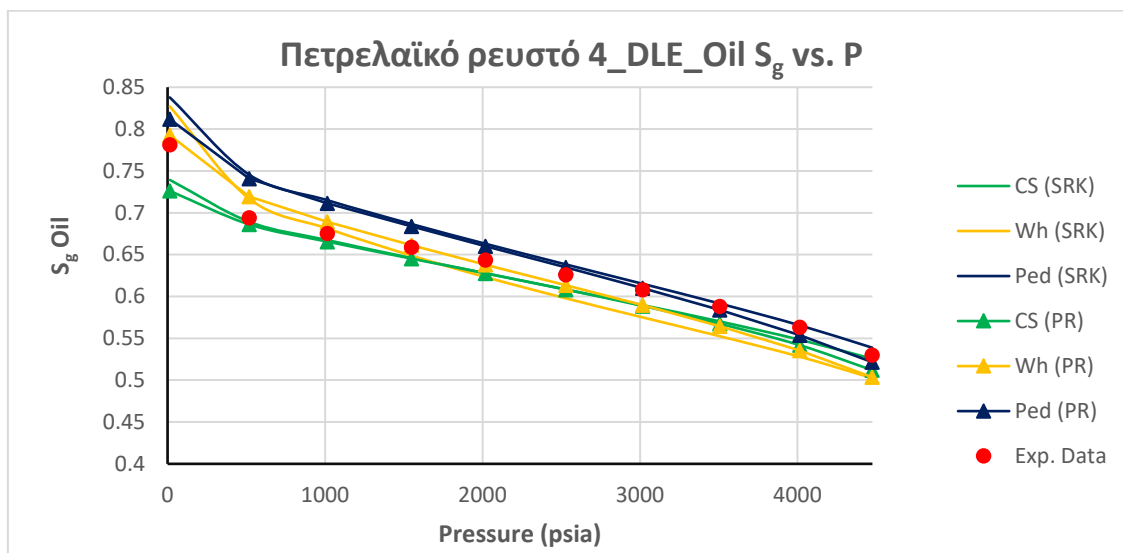
- Το Διάγραμμα 7.25 δείχνει ότι η πρόρρηση του  $R_s$  από τις καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart ή της Pedersen είναι πολύ ικανοποιητική στο εύρος πιέσεων της διφασικής περιοχής. Ωστόσο, στην πίεση σημείου κορεσμού τα μοντέλα αυτά παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από την πειραματική τιμή με εξαίρεση τη ρυθμισμένη, σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart, PR.
- Από το Διάγραμμα 7.25 μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα ρυθμισμένα, σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson, μοντέλα SRK και PR, παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.
- Γενικά, τα ρυθμισμένα μοντέλα SRK αποδίδουν παρόμοια στην πρόρρηση του λόγου διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο με τα ρυθμισμένα PR.



Διάγραμμα 7.25: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil $S_g$ )

- Το Διάγραμμα 7.26 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες περιγράφουν ικανοποιητικά τη μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής.
- Οι ρυθμισμένες SRK και PR έχουν παρόμοια απόδοση στην πρόρρηση της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου.

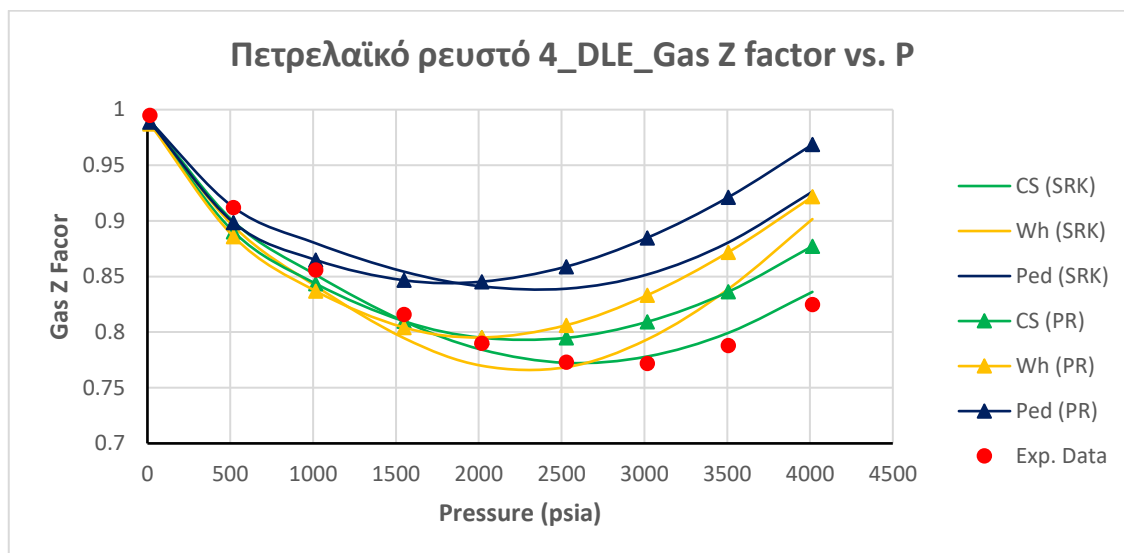


Διάγραμμα 7.26: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου ( $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

#### Συντελεστής συμπιεστότητας αέριας φάσης (Z factor)

- Το Διάγραμμα 7.27 δείχνει ότι η περιγραφή της μεταβολής του συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart είναι πολύ ικανοποιητική. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ρυθμισμένο, σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson, μοντέλο PR παρουσιάζει μια μικρή απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα στο εύρος της διφασικής περιοχής.
- Το Διάγραμμα 7.27 δείχνει ότι η περιγραφή του συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson παρουσιάζει απόκλιση στο εύρος πιέσεων από 4,000 μέχρι 2,500 psia περίπου. Το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα που δίνει το μοντέλο SRK θεωρείται αποδεκτό.
- Το μεγαλύτερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα δίνεται από τις καταστατικές εξισώσεις που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen.
- Γενικά, τα ρυθμισμένα μοντέλα SRK δίνουν πιο αξιόπιστες προβλέψεις σε σχέση με τα αντίστοιχα PR όσον αφορά στο συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης.

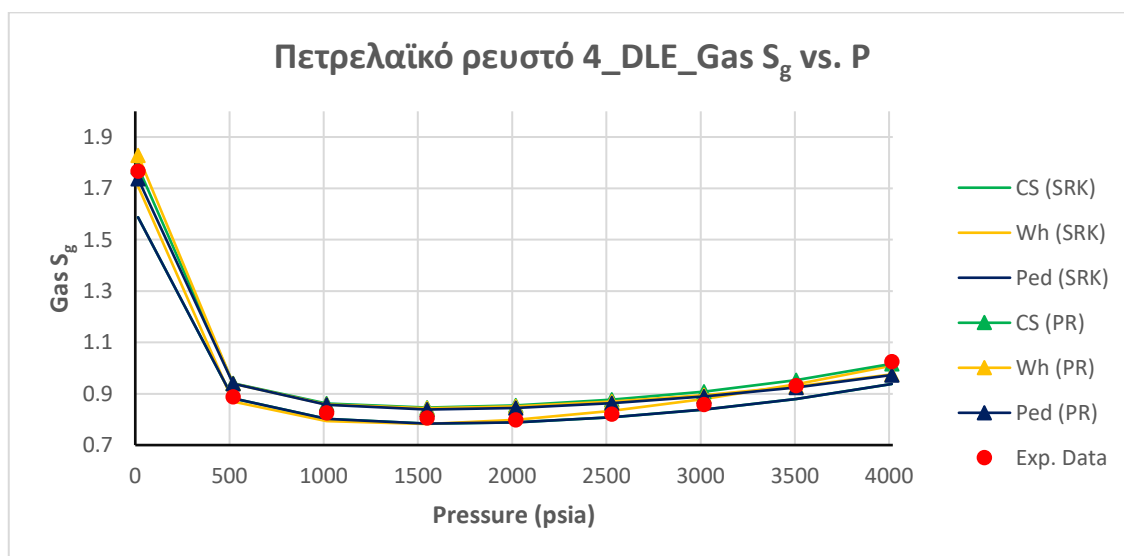




Διάγραμμα 7.27: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπίεστικότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης

#### Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas $S_g$ )

Το Διάγραμμα 7.28 δείχνει ότι η περιγραφή της μεταβολής της ειδικής πυκνότητας από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες είναι ικανοποιητική σε γενικές γραμμές σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής.



Διάγραμμα 7.28: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου (Gas  $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Δοκιμή διαχωρισμού (ST)

Από τη δοκιμή διαχωρισμού (ST), οι παράμετροι που εξετάζονται είναι οι εξής:

- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)
- ✓ Πυκνότητα πετρελαίου (API)

#### Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.18, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 4 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές GOR που αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική. Από τους Πίνακες 7.18 και 7.20 παρατηρείται επίσης ότι τα αποτελέσματα που δίνουν τα ρυθμισμένα, σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες, μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική τιμή.

Πίνακας 7.18: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>GOR SEPARATOR</b>	<b>1,597 (scf/stb)</b>
<b>Μέθοδος</b>	
Straight Prediction (CS SRK EoS)	1,936
Straight Prediction (CS PR EoS)	2,098
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	2,117
Straight Prediction (Wh PR EoS)	2,325
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	2,120
Straight Prediction (Ped PR EoS)	2,326
Tuned SRK (Coats and Smart)	2,305
Tuned PR (Coats and Smart)	2,481
Tuned SRK (Whitson)	2,417
Tuned PR (Whitson)	2,610
Tuned SRK (Pedersen)	2,142
Tuned PR (Pedersen)	2,302

#### Πυκνότητα πετρελαίου εκφρασμένη σε μονάδες API

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.19, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 4 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές API που αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική τιμή. Από τους Πίνακες 7.19 και 7.20 παρατηρείται επίσης ότι τα μοντέλα SRK και PR που ρυθμίστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen ή του Whitson δίνουν αποδεκτές

τιμές API, ενώ εκείνα που ρυθμίστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart δεν μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα.

Πίνακας 7.19: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμή διαχωριστή

<b>API SEPARATOR</b>	<b>43</b>
<b>Μέθοδος</b>	<b>API</b>
Straight Prediction (CS SRK EoS)	91
Straight Prediction (CS PR EoS)	93
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	69
Straight Prediction (Wh PR EoS)	69
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	69
Straight Prediction (Ped PR EoS)	69
Tuned SRK (Coats and Smart)	57
Tuned PR (Coats and Smart)	58
Tuned SRK (Whitson)	44
Tuned PR (Whitson)	47
Tuned SRK (Pedersen)	42
Tuned PR (Pedersen)	43

Πίνακας 7.20: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος

		Coats and Smart (SRK)	Coats and Smart (PR)	Whitson (SRK)	Whitson (PR)	Pedersen (SRK)	Pedersen (PR)
	Saturation Pressure	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	Average	0%	0%	0%	0%	0%	0%
CCE	Relative Volume	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	Compressibility	6%	23%	13%	18%	7%	12%
	Average	3%	12%	6%	9%	3%	6%
DLE	Bo	4%	4%	15%	7%	4%	2%
	GOR	3%	8%	26%	8%	7%	7%
	Oil SG	2%	3%	4%	3%	3%	3%
	Gas Z Factor	2%	3%	3%	4%	9%	11%
	Gas SG	4%	4%	4%	4%	3%	4%
	Average	3%	5%	11%	5%	5%	5%
Separator Test	GOR	44%	55%	51%	63%	34%	44%
	API	33%	35%	2%	9%	2%	0%
	Average	39%	45%	27%	36%	18%	22%

## 7.5 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 5

Το πετρελαϊκό ρευστό 5 είναι πτητικό (volatile oil) με πίεση σημείου κορεσμού ίση με 3,563 psia στους 240 °F. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7.21 πρόκειται για ένα ρευστό πλούσιο σε υδρόθειο H<sub>2</sub>S (10.34%). Η περιεκτικότητά του σε βαρύ κλάσμα C<sub>7+</sub> είναι (21.1%), ενώ έχει πυκνότητα πετρελαίου API 50.

Πίνακας 7.21: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 5

<b>Σύσταση πετρελαϊκού ρευστού 5</b>			
<b>Συστατικά</b>	<b>Mol %</b>	<b>MW</b>	<b>Specific Gravity (S<sub>g</sub>)</b>
N <sub>2</sub>	0.11		
CO <sub>2</sub>	1.05		
H <sub>2</sub> S	10.34		
C <sub>1</sub>	42.36		
C <sub>2...C<sub>6</sub></sub>	25.04		
C <sub>7+</sub>	21.1	161.3	0.81
<b>Πίεση φυσαλίδας (Bubble point, Pb)</b>			
Pb (psia)	3,563		
T (F)	240		
<b>Επιφανειακές ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 5</b>			
GOR (scf/stb)	1,887		
Πυκνότητα πετρελαίου (API)	50		

Στην Εικόνα 7.5 φαίνεται ο αριθμός των σταδίων διαχωρισμού καθώς και οι συνθήκες που επικρατούσαν σε κάθε διαχωριστή κατά τη διάρκεια της δοκιμής διαχωρισμού για το ρευστό 5.

	<b>Sat. Pressure</b>	<b>Sep. #1</b>	<b>Sep. #2</b>	<b>Stock tank</b>
<b>Pres. (psia)</b>	3563	215	14.69595	14.69595
<b>Temp. (deg F)</b>	272	100	100	60

Εικόνα 7.5: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού

Ακολουθούν τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις των εργαστηριακών μελετών για το πετρελαϊκό ρευστό 5 έπειτα από τη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων σύμφωνα με τις εξεταζόμενες μεθοδολογίες.

### Πίεση σημείου κορεσμού (Saturation pressure)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.22, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 5 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση πίεση σημείου κορεσμού που αποκλίνει σημαντικά από την πειραματική τιμή. Από τον ίδιο πίνακα (Πίνακας 7.22) και από τον Πίνακα 7.25 παρατηρείται επίσης ότι οι τρεις μεθοδολογίες ρύθμισης δίνουν εξαιρετικά αποτελέσματα όσον αφορά στην πίεση κορεσμού με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα πρακτικά 0%.

Πίνακας 7.22: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού

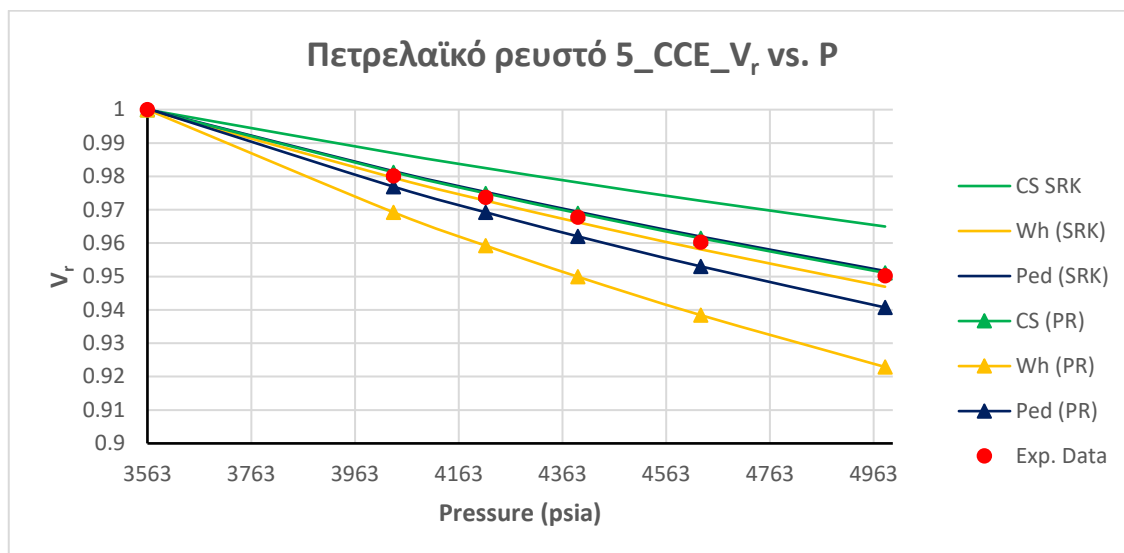
<b>Παιραματική πίεση σημείου κορεσμού (psia)</b>	<b>3,563</b>
<b>Μέθοδος</b>	<b>Πίεση σημείου κορεσμού (psia)</b>
Straight Prediction (CS SRK EoS)	2,692
Straight Prediction (CS PR EoS)	2,330
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	3,186
Straight Prediction (Wh PR EoS)	2,635
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	2,894
Straight Prediction (Ped PR EoS)	2,463
Tuned SRK (Coats and Smart)	3,563
Tuned PR (Coats and Smart)	3,563
Tuned SRK (Whitson)	3,563
Tuned PR (Whitson)	3,563
Tuned SRK (Pedersen)	3,564
Tuned PR (Pedersen)	3,565

Στην περίπτωση της εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση οι παράμετροι οι οποίες αξιολογούνται είναι η μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου ( $V_r$ ) και η ισοθερμοκρασιακή συμπίεστικότητα για το εύρος των πιέσεων πάνω από την πίεση σημείου φυσαλίδας.

### Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (CCE)

#### Σχετικός όγκος πετρελαίου ( $V_r$ )

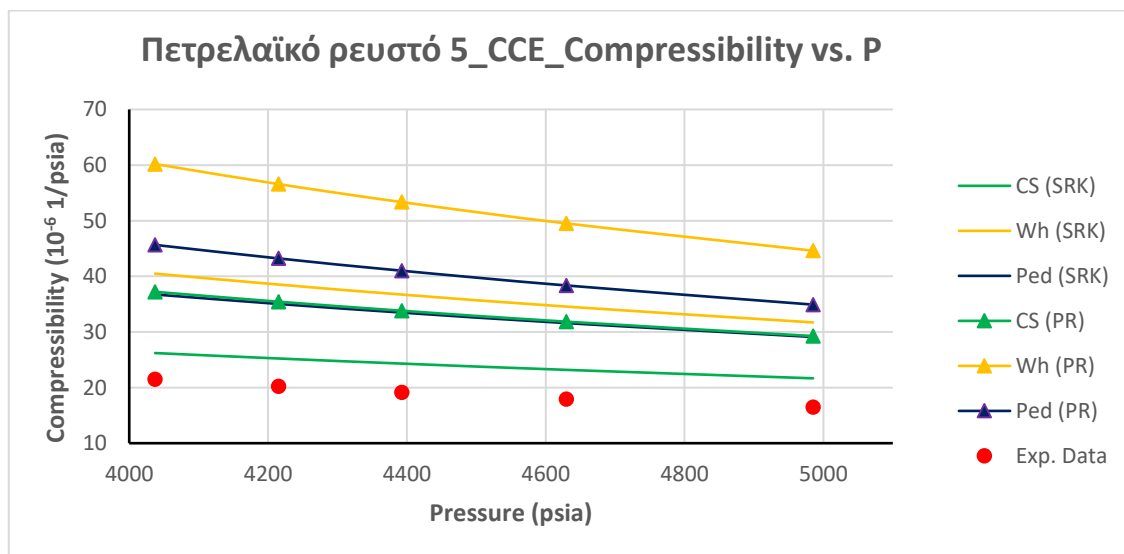
Οι τρεις μεθοδολογίες ρύθμισης δίνουν αποτελέσματα που περιγράφουν με εξαιρετική ακρίβεια τη μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου σε όλο το εύρος πιέσεων της μονοφασικής περιοχής (Διάγραμμα 7.29) με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα που κυμαίνεται από 0-2% (Πίνακας 7.25).



Διάγραμμα 7.29: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης

#### Συμπιεστότητα (compressibility)

- Το Διάγραμμα 7.30 δείχνει ότι τα ρυθμισμένα, σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες, μοντέλα SRK και PR παράγουν αποτελέσματα συμπιεστότητας που αποκλίνουν σημαντικά από τις πειραματικές τιμές.
- Από τον Πίνακα 7.25 φαίνεται ότι το μικρότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα δίνεται από την SRK όταν ρυθμιστεί βάσει της μεθοδολογίας των Coats και Smart, ενώ το μεγαλύτερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα δίνεται από την καταστατική εξίσωση PR όταν αυτή ρυθμιστεί σύμφωνα με την μεθοδολογία του Whitson.



Διάγραμμα 7.30: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης

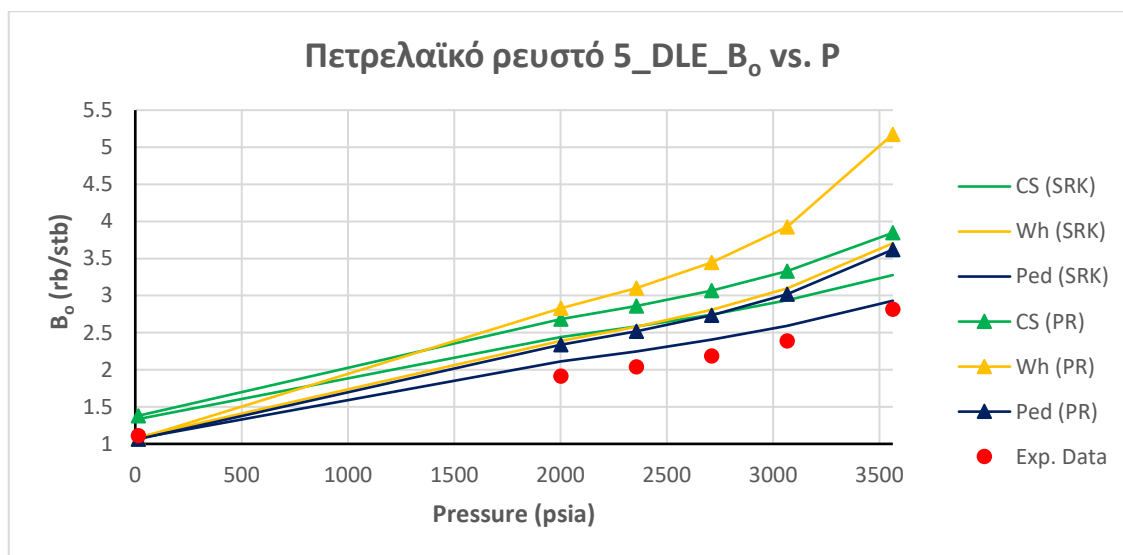
### Διαφορική εκτόνωση (DLE)

Από τη δοκιμή της διαφορικής εκτόνωσης (DLE), εξετάζονται σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής, οι εξής παράμετροι:

- ✓ Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )
- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )
- ✓ Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil  $S_g$ )
- ✓ Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης  $Z$
- ✓ Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas  $S_g$ )

### Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )

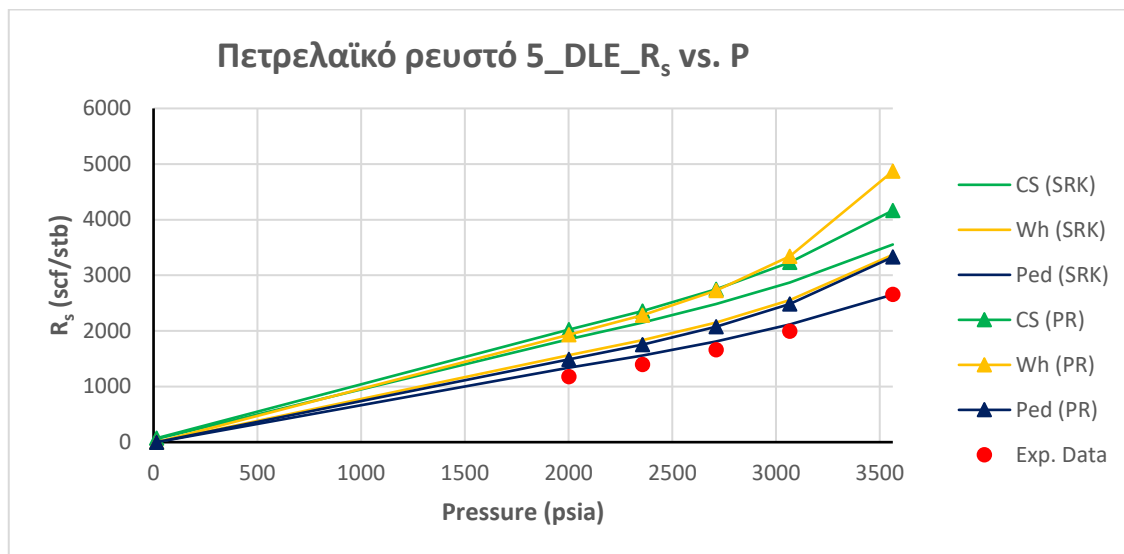
- Το Διάγραμμα 7.31 δείχνει ότι η πρόρρηση του  $B_o$  από τη ρυθμισμένη, σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen, SRK είναι εξαιρετική σε όλο το εύρος πιέσεων της διαφασικής περιοχής.
- Τα υπόλοιπα ρυθμισμένα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων αποκλίνουν σημαντικά από τις πειραματικές τιμές, ιδίως στην πίεση σημείου κορεσμού.
- Γενικά, οι καταστατικές εξισώσεις SRK εμφανίζουν καλύτερη απόδοση στην πρόρρηση του  $B_o$  από τις ρυθμισμένες PR.



Διάγραμμα 7.31: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσεως της πίεσης Λόγος διαλελυμένου αερίου όγκου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )

Το Διάγραμμα 7.32 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες αποκλίνουν σημαντικά, ιδίως στην πίεση σημείου κορεσμού, από τα πειραματικά δεδομένα. Εξάιρεση αποτελεί η

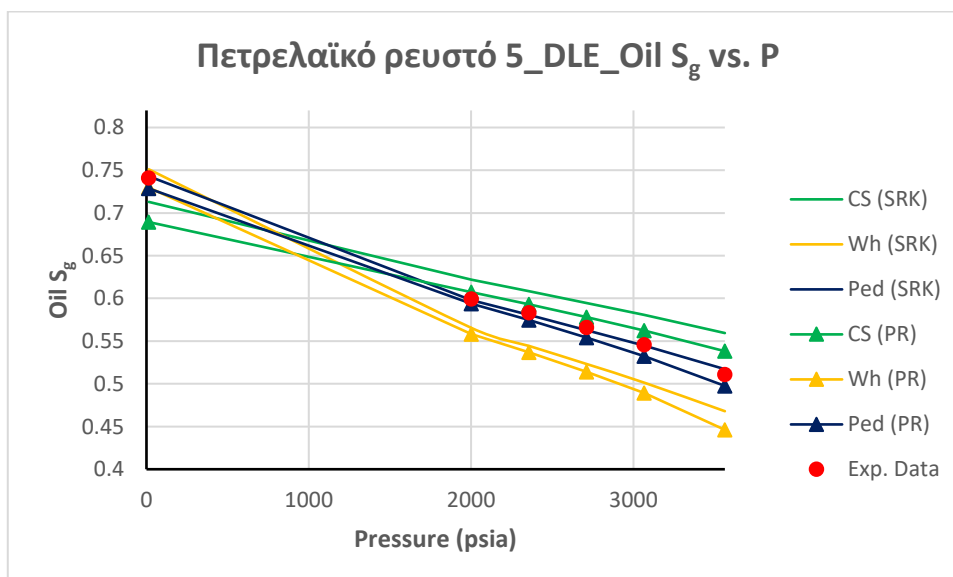
SRK η οποία έχει ρυθμιστεί βάσει της μεθοδολογίας της Pedersen, η οποία περιγράφει με εξαιρετική ακρίβεια τη μεταβολή του  $R_s$  στο εύρος της διφασικής περιοχής.



Διάγραμμα 7.32: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης

#### Ειδική πυκνότητα πετρελαίου ( $Oil S_g$ )

Το Διάγραμμα 7.46 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες περιγράφουν αρκετά ικανοποιητικά τη μεταβολή της ειδικής πυκνότητας στο εύρος της διφασικής περιοχής.

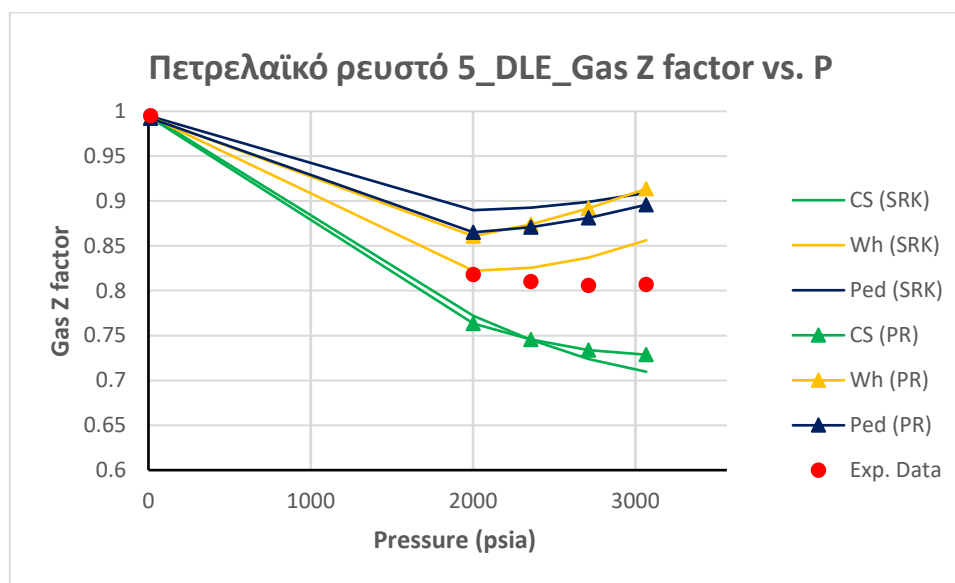


Διάγραμμα 7.33: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου ( $Oil S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης



### Συντελεστής συμπιεστότητας αέριας φάσης (Z factor)

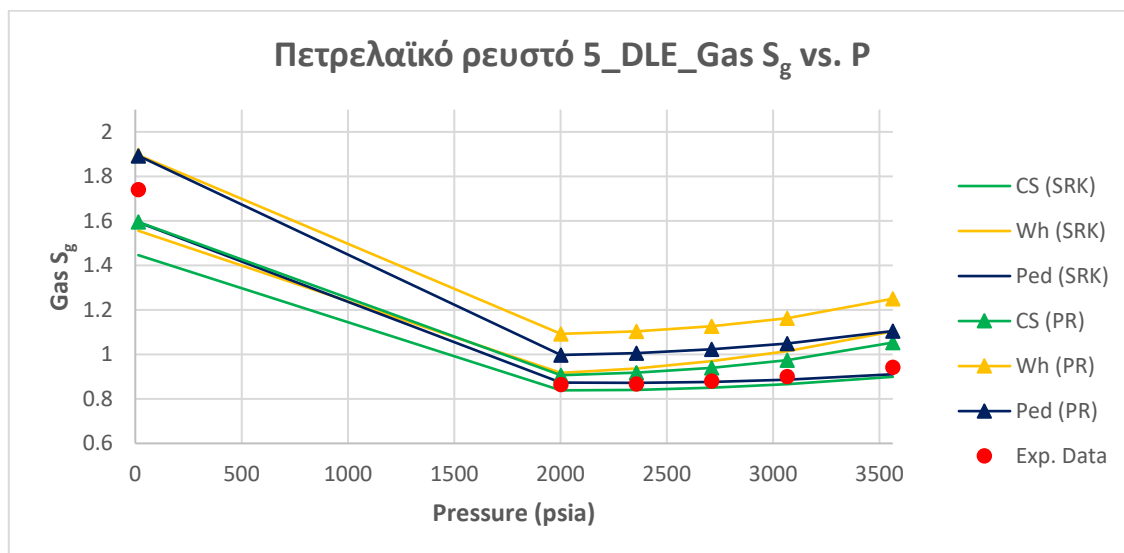
Το Διάγραμμα 7.34 δείχνει ότι η περιγραφή της μεταβολής του συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις από τις πειραματικές. Ακριβέστερη περιγραφή δίνεται από τις ρυθμισμένες, σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson, SRK.



Διάγραμμα 7.34: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης

### Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas $S_g$ )

- Το Διάγραμμα 7.35 δείχνει ότι η περιγραφή της μεταβολής της ειδικής πυκνότητας από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες και από την PR που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart είναι ικανοποιητική στο εύρος της διαφασικής περιοχής.
- Από το Διάγραμμα 7.35 φαίνεται ότι οι καταστατικές εξισώσεις PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τις μεθοδολογίες του Whitson και της Pedersen αποκλίνουν αρκετά από τα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 7.35: Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου ( $Gas S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Δοκιμή διαχωρισμού (ST)

Από τη δοκιμή διαχωρισμού (ST), οι παράμετροι που εξετάζονται είναι οι εξής:

- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)
- ✓ Πυκνότητα πετρελαίου (API)

### Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)

- Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.23, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 5 σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές GOR που είναι αρκετά κοντά στην πειραματική τιμή. Από τους Πίνακες 7.23 και 7.25 παρατηρείται επίσης ότι οι PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart, και του Whitson αποκλίνουν αρκετά από τα πειραματικά δεδομένα.
- Από τον Πίνακα 7.23 φαίνεται ότι το μοντέλο SRK που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα GOR.

Πίνακας 7.23: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>GOR SEPARATOR</b>	<b>1,887 (scf/stb)</b>
<b>Μέθοδος</b>	
Straight Prediction (CS SRK EoS)	1,507
Straight Prediction (CS PR EoS)	1,713
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	1,757
Straight Prediction (Wh PR EoS)	1,994
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	1,765
Straight Prediction (Ped PR EoS)	2,003
Tuned SRK (Coats and Smart)	2,146
Tuned PR (Coats and Smart)	2,353
Tuned SRK (Whitson)	1,953
Tuned PR (Whitson)	2,356
Tuned SRK (Pedersen)	1,695
Tuned PR (Pedersen)	1,845

#### Πυκνότητα πετρελαίου εκφρασμένη σε μονάδες API

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.24, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 5 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές API που αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική τιμή. Επίσης, οι Πίνακες 7.24 και 7.25 δείχνουν ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK δίνουν εξαιρετικά αποτελέσματα όσον αφορά στο API έπειτα από τη ρύθμισή τους με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες.

Πίνακας 7.24: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>API SEPARATOR</b>	<b>50</b>
<b>Μέθοδος</b>	<b>API</b>
Straight Prediction (CS SRK EoS)	91
Straight Prediction (CS PR EoS)	95
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	73
Straight Prediction (Wh PR EoS)	73
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	72
Straight Prediction (Ped PR EoS)	73
Tuned SRK (Coats and Smart)	50
Tuned PR (Coats and Smart)	50
Tuned SRK (Whitson)	50
Tuned PR (Whitson)	51
Tuned SRK (Pedersen)	50
Tuned PR (Pedersen)	50

Πίνακας 7.25: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος

		Coats and Smart (SRK)	Coats and Smart (PR)	Whitson (SRK)	Whitson (PR)	Pedersen (SRK)	Pedersen (PR)
	Saturation Pressure	0%	0%	0%	0%	0%	0%
	Average	0%	0%	0%	0%	0%	0%
CCE	Relative Volume	1%	0%	0%	2%	0%	1%
	Compressibility	40%	79%	97%	162%	74%	114%
	Average	21%	40%	48%	82%	37%	57%
DLE	Bo	21%	38%	22%	49%	8%	22%
	GOR	71%	68%	39%	70%	23%	38%
	Oil SG	7%	2%	6%	8%	1%	2%
	Gas Z Factor	10%	6%	5%	6%	8%	7%
	Gas SG	4%	6%	9%	28%	3%	15%
	Average	23%	24%	16%	32%	9%	17%
Separator Test	GOR	14%	25%	3%	25%	10%	2%
	API	0%	0%	0%	1%	0%	0%
	Average	7%	12%	2%	13%	5%	1%

## 7.6 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 6

Το πετρελαϊκό ρευστό 6 είναι πτητικό (volatile oil) με πίεση σημείου κορεσμού ίση με 2,536 psia στους 240 °F. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7.26 πρόκειται για ένα ρευστό πλούσιο σε υδρόθειο H<sub>2</sub>S (19.05%). Η περιεκτικότητά του σε βαρύ κλάσμα C<sub>7+</sub> είναι (23.98%), ενώ έχει πυκνότητα πετρελαίου API 40.

Πίνακας 7.26: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 6

<b>Σύσταση πετρελαϊκού ρευστού 6</b>			
<b>Συστατικά</b>	<b>Mol %</b>	<b>MW</b>	<b>Specific Gravity (S<sub>g</sub>)</b>
N <sub>2</sub>	0.4		
CO <sub>2</sub>	3.04		
H <sub>2</sub> S	19.05		
C <sub>1</sub>	23.98		
C <sub>2...C<sub>6</sub></sub>	24.27		
C <sub>7+</sub>	29.26	186.34	0.833
<b>Πίεση φυσαλίδας (Bubble point, Pb)</b>			
Pb (psia)	2,536		
T (F)	240		
<b>Επιφανειακές ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 6</b>			
GOR (scf/stb)	1,088		
Πυκνότητα πετρελαίου (API)	40		

Στην Εικόνα 7.6 φαίνεται ο αριθμός των σταδίων διαχωρισμού καθώς και οι συνθήκες που επικρατούσαν σε κάθε διαχωριστή κατά τη διάρκεια της δοκιμής διαχωρισμού για το ρευστό 6.

	<b>Sat. Pressure</b>	<b>Sep. #1</b>	<b>Stock tank</b>
<b>Pres. (psia)</b>	2536	464.88	14.69595
<b>Temp. (deg F)</b>	240	100	60

Εικόνα 7.6: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού

Ακολουθούν τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις των εργαστηριακών μελετών για το πετρελαϊκό ρευστό 6 έπειτα από τη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων σύμφωνα με τις εξεταζόμενες μεθοδολογίες.

### Πίεση σημείου κορεσμού (Saturation pressure)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.27, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 6 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση πίεση σημείου κορεσμού που αποκλίνει σημαντικά από την πειραματική τιμή. Από τον ίδιο πίνακα (Πίνακας 7.27) και από τον Πίνακα 7.30 παρατηρείται επίσης ότι:

- Μόνο οι καταστατικές εξισώσεις οι οποίες έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson δίνουν μηδενικό μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα.
- Με εξαίρεση τα σημεία πίεσης κορεσμού που υπολογίστηκαν από τις ρυθμισμένες, σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson, SRK και PR, μόνο η τιμή πίεσης κορεσμού που δίνεται από την καταστατική εξίσωση PR έπειτα από τη ρύθμισή της σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen θεωρείται αποδεκτή αφού έχει μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα 9%.

Πίνακας 7.27: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού

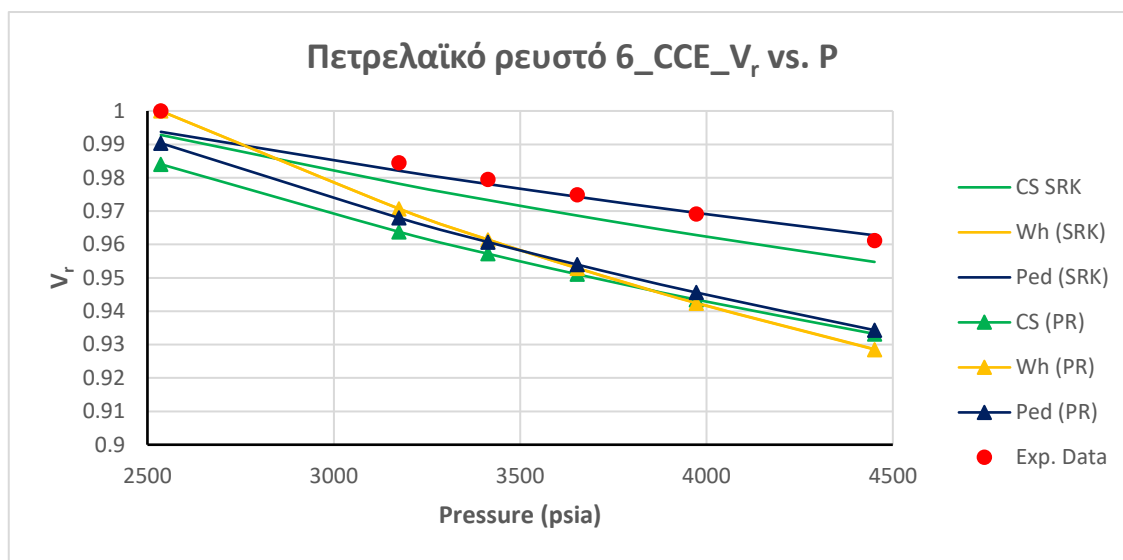
Πειραματική πίεση σημείου κορεσμού (psia)	2,536
Μέθοδος	Πίεση σημείου κορεσμού (psia)
Straight Prediction (CS SRK EoS)	1,671
Straight Prediction (CS PR EoS)	1,604
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	1,615
Straight Prediction (Wh PR EoS)	1,623
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	1,533
Straight Prediction (Ped PR EoS)	1,492
Tuned SRK (Coats and Smart)	2,257
Tuned PR (Coats and Smart)	2,118
Tuned SRK (Whitson)	2,535
Tuned PR (Whitson)	2,536
Tuned SRK (Pedersen)	2,227
Tuned PR (Pedersen)	2,300

Στην περίπτωση της εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση οι παράμετροι οι οποίες αξιολογούνται είναι η μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου ( $V_r$ ) και η ισοθερμοκρασιακή συμπίεστικότητα για το εύρος των πιέσεων πάνω από την πίεση φυσαλίδας.

## Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (CCE)

### Σχετικός όγκος πετρελαίου ( $V_r$ )

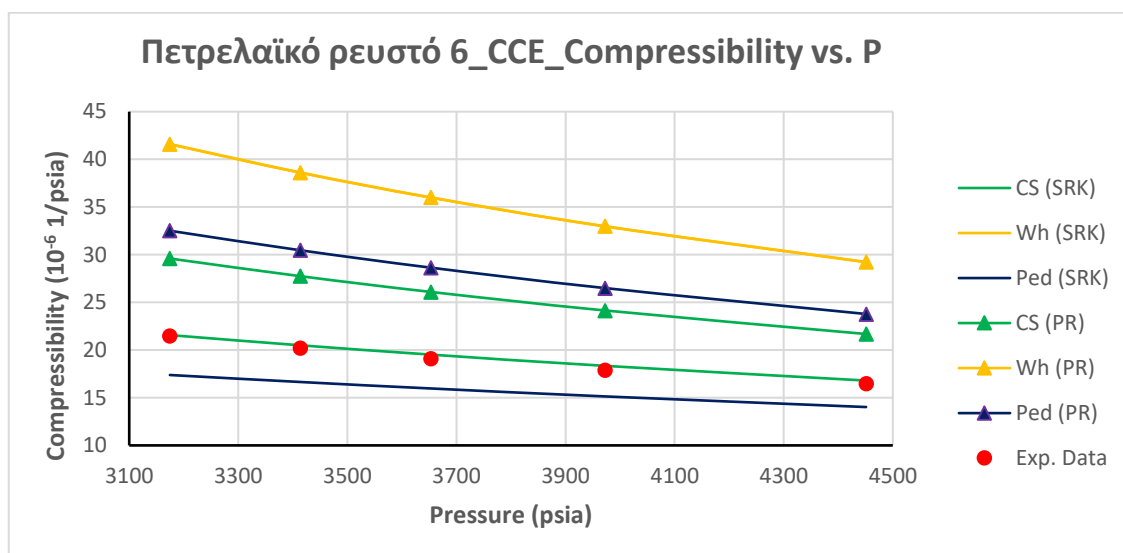
Οι τρεις μεθοδολογίες ρύθμισης δίνουν μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα που κυμαίνεται από 0-2% (Πίνακας 7.30). Από το Διάγραμμα 7.36 φαίνεται επίσης ότι τα ρυθμισμένα μοντέλα συγκλίνουν σε διαφορετικές τιμές σε πίεση κοντά στην πίεση κορεσμού, γεγονός που οφείλεται στο ότι έχουν υπολογίσει διαφορετικές τιμές πίεσης κορεσμού.



Διάγραμμα 7.36: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης

### Συμπιεστότητα (compressibility)

- Το Διάγραμμα 7.37 δείχνει ότι το μικρότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα δίνεται από την SRK που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart.
- Γενικά, οι ρυθμισμένες SRK έχουν καλύτερη απόδοση στην πρόρρηση της συμπιεστότητας από τις αντίστοιχες PR, με εξαίρεση τις SRK που ρυθμίστηκαν με βάση τη μεθοδολογία του Whitson οι οποίες παρουσίασαν παρόμοια απόδοση στην πρόρρηση της συμπιεστότητας με τη ρυθμισμένη PR.



Διάγραμμα 7.37: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης

### Διαφορική εκτόνωση (DLE)

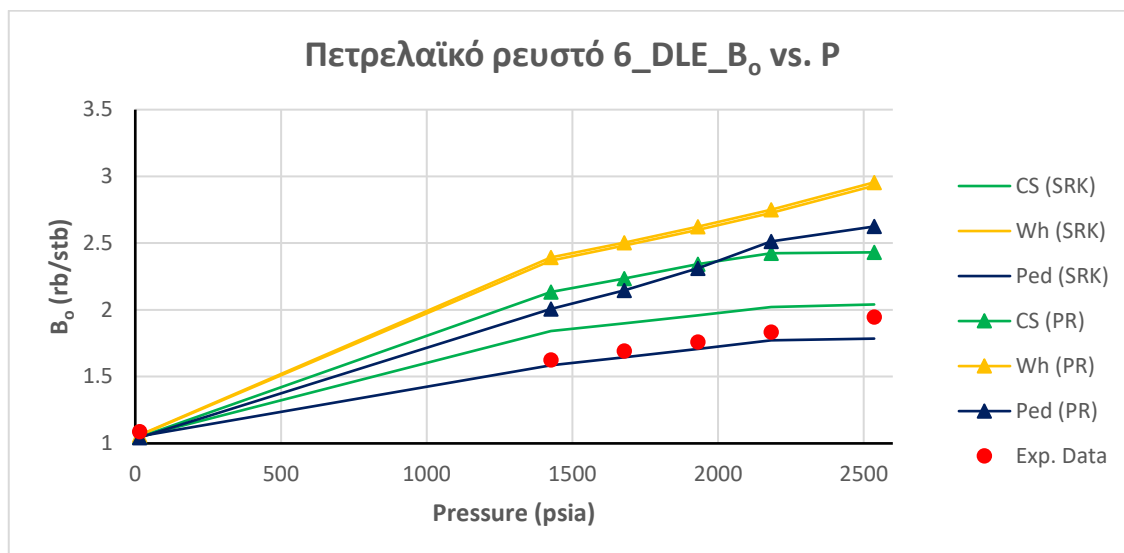
Από τη δοκιμή της διαφορικής εκτόνωσης (DLE) εξετάζονται σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής, οι εξής παράμετροι:

- ✓ Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )
- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )
- ✓ Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil  $S_g$ )
- ✓ Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης  $Z$
- ✓ Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas  $S_g$ )

### Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )

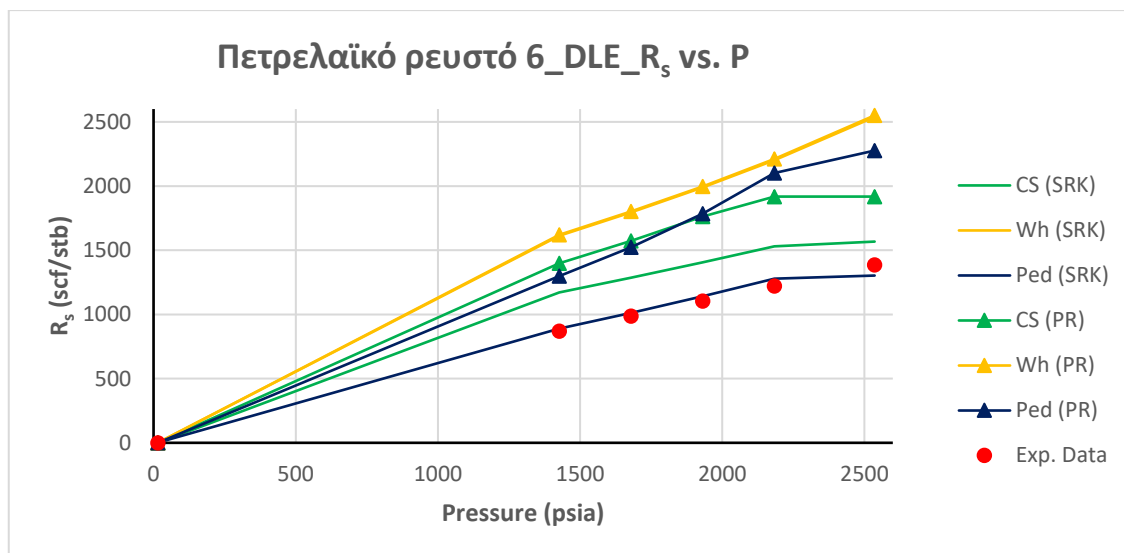
- Το Διάγραμμα 7.38 δείχνει ότι η πρόρρηση του  $B_o$  από τη ρυθμισμένη, σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen και τη μεθοδολογία των Coats και Smart, SRK είναι ικανοποιητική σε όλο το εύρος πιέσεων της διαφασικής περιοχής. Οι υπόλοιπες ρυθμισμένες καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.
- Γενικά, οι ρυθμισμένες SRK έχουν καλύτερη απόδοση από τις αντίστοιχες PR, με εξαίρεση την SRK που ρυθμίστηκε με βάση τη μεθοδολογία του Whitson η οποία παρουσίασε παρόμοια απόδοση στην πρόρρηση του  $B_o$  με τη ρυθμισμένη PR.





Διάγραμμα 7.38: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσει της πίεσης Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )

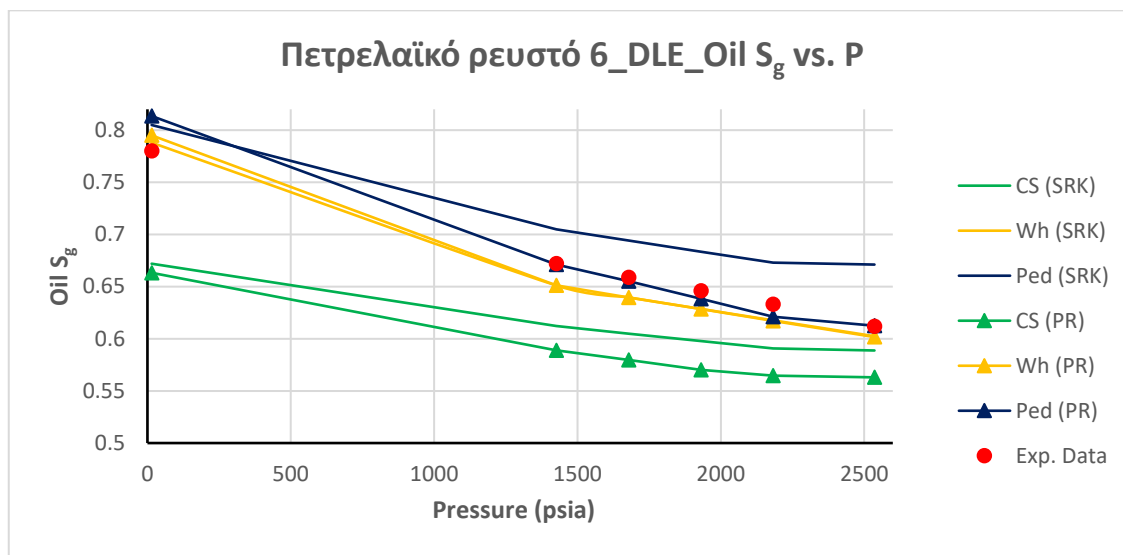
Το Διάγραμμα 7.39 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες αποκλίνουν από τα πειραματικά δεδομένα. Εξάιρεση αποτελεί το ρυθμισμένο, σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen, μοντέλο SRK.



Διάγραμμα 7.39: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil $S_g$ )

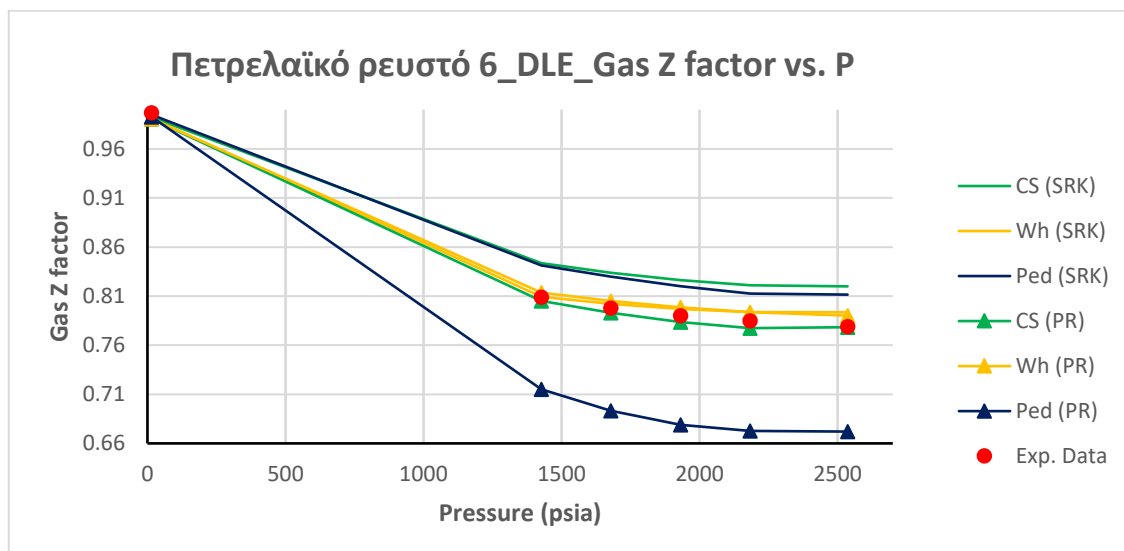
Το Διάγραμμα 7.40 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν μεγάλη απόκλιση, ιδίως στην πίεση σημείου κορεσμού, όσον αφορά στην ειδική πυκνότητα πετρελαίου με εξαίρεση το μοντέλο PR που έχει ρυθμιστεί με βάση τη μεθοδολογία της Pedersen. Το μοντέλο αυτό παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση μόνο στην ατμοσφαιρική πίεση.



Διάγραμμα 7.40: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου (Oil  $S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Συντελεστής συμπιεστότητας αέριας φάσης (Z factor)

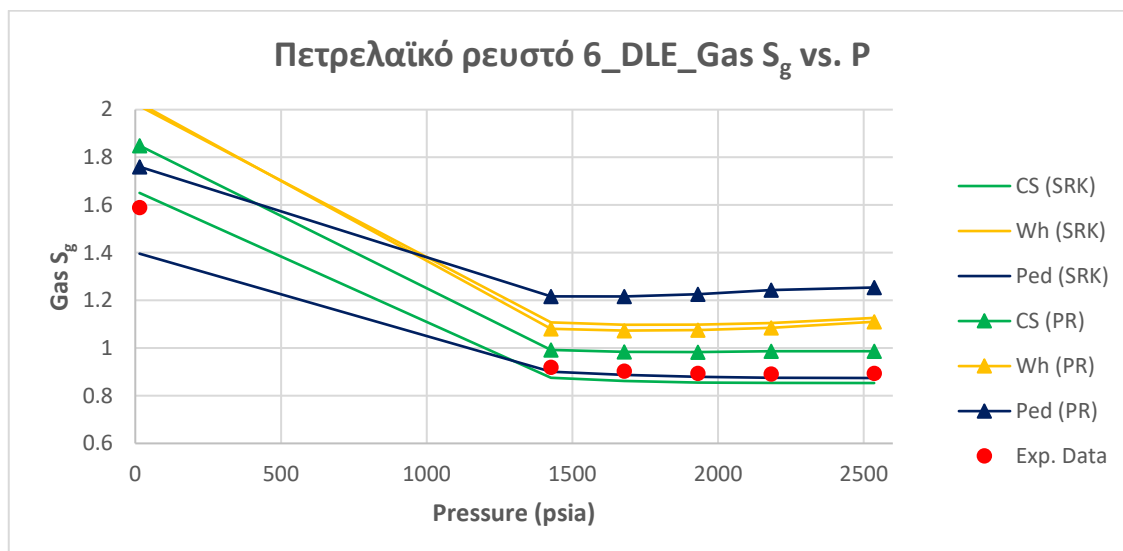
- Το Διάγραμμα 7.41 δείχνει ότι η περιγραφή της μεταβολής του συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με τις μεθοδολογίες των Coats και Smart και των ρυθμισμένων SRK και PR σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson είναι εξαιρετική σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής.
- Από το Διάγραμμα 7.41 φαίνεται ότι η PR που ρυθμίστηκε με βάση τη μεθοδολογία της Pedersen παρουσιάζει σημαντική απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 7.41: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης

#### Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas $S_g$ )

- Το Διάγραμμα 7.42 δείχνει ότι η περιγραφή της μεταβολής της ειδικής πυκνότητας από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με τις μεθοδολογίες των Coats και Smart και της Pedersen και από την PR που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart είναι αρκετά ικανοποιητική σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής.
- Το Διάγραμμα 7.42 δείχνει ότι οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τις μεθοδολογίες του Whitson και η καταστατική εξίσωση PR που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen αποκλίνουν αρκετά από τα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 7.42: Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου ( $Gas S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Δοκιμή διαχωρισμού (ST)

Από τη δοκιμή διαχωρισμού (ST), οι παράμετροι που εξετάζονται είναι οι εξής:

- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)
- ✓ Πυκνότητα πετρελαίου (API)

### Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.28, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 6 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές GOR που είναι αρκετά κοντά στην πειραματική τιμή. Οι Πίνακες 7.28 και 7.30 δείχνουν ότι το μικρότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στο GOR δίνεται από την καταστατική εξίσωση PR που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart, ενώ το μεγαλύτερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα δίνεται από την καταστατική εξίσωση PR που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με την μεθοδολογία της Pedersen. Τα υπολογισμένα αποτελέσματα των ρυθμισμένων καταστατικών εξισώσεων παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση από την πειραματική τιμή. Εξαιρέση αποτελούν τα αποτελέσματα GOR που υπολογίζονται από το μοντέλο PR που έχει ρυθμιστεί με βάση τη μεθοδολογία των Coats και Smart.

Πίνακας 7.28: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>GOR SEPARATOR</b>	<b>1,088 (scf/stb)</b>
<b>Μέθοδος</b>	
Straight Prediction (CS SRK EoS)	817
Straight Prediction (CS PR EoS)	912
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	1,022
Straight Prediction (Wh PR EoS)	1,022
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	919
Straight Prediction (Ped PR EoS)	1,027
Tuned SRK (Coats and Smart)	895
Tuned PR (Coats and Smart)	985
Tuned SRK (Whitson)	1,279
Tuned PR (Whitson)	1,218
Tuned SRK (Pedersen)	938
Tuned PR (Pedersen)	1,609

#### Πυκνότητα πετρελαίου εκφρασμένη σε μονάδες API

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.29, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 6 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές API που αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική τιμή. Η μεγαλύτερη απόκλιση δίνεται από τις καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart. Από τους Πίνακες 7.29 και 7.30 παρατηρείται επίσης ότι:

- Τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen, και του Whitson δίνουν εξαιρετικά αποτελέσματα όσον αφορά στο API, με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα που κυμαίνεται από 0-1%.
- Τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με την μεθοδολογία των Coats και Smart δίνουν μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα 70% και 80% αντίστοιχα.

Πίνακας 7.29: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>API SEPARATOR</b>	<b>40</b>
<b>Μέθοδος</b>	<b>API</b>
Straight Prediction (CS SRK EoS)	92
Straight Prediction (CS PR EoS)	96
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	67
Straight Prediction (Wh PR EoS)	67
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	66
Straight Prediction (Ped PR EoS)	67
Tuned SRK (Coats and Smart)	68
Tuned PR (Coats and Smart)	72
Tuned SRK (Whitson)	40
Tuned PR (Whitson)	40
Tuned SRK (Pedersen)	40
Tuned PR (Pedersen)	40

Πίνακας 7.30: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα για διαφορετικές πειραματικές παρατηρήσεις

		Coats and Smart (SRK)	Coats and Smart (PR)	Whitson (SRK)	Whitson (PR)	Pedersen (SRK)	Pedersen (PR)
	Saturation Pressure	11%	16%	0%	0%	12%	9%
	Average	11%	16%	0%	0%	12%	9%
CCE	Relative Volume	1%	2%	2%	2%	0%	2%
	Compressibility	21%	49%	91%	91%	34%	60%
	Average	11%	26%	47%	47%	17%	31%
DLE	Bo	9%	26%	40%	40%	4%	26%
	GOR	71%	68%	68%	68%	21%	50%
	Oil SG	8%	12%	2%	2%	6%	1%
	Gas Z Factor	4%	1%	1%	1%	3%	11%
	Gas SG	4%	11%	24%	24%	4%	32%
	Average	19%	23%	27%	27%	8%	24%
Separator Test	GOR	18%	9%	18%	12%	14%	14%
	API	70%	80%	0%	0%	0%	0%
	Average	44%	45%	9%	6%	7%	7%

## 7.7 Αποτελέσματα αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων και αξιολόγησή τους για το πετρελαϊκό ρευστό 7

Το πετρελαϊκό ρευστό 7 είναι πτητικό (volatile oil) με πίεση σημείου κορεσμού ίση με 1,575 psia στους 275 °F. Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7.31 πρόκειται για ένα ρευστό πλούσιο σε CO<sub>2</sub> (19.63%). Η περιεκτικότητά του σε βαρύ κλάσμα C<sub>7+</sub> είναι (57.15%), ενώ έχει πυκνότητα πετρελαίου API 36.

Πίνακας 7.31: Σύσταση και ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 7

Σύσταση πετρελαϊκού ρευστού 7			
Συστατικά	Mol %	MW	Specific Gravity (S <sub>g</sub> )
N <sub>2</sub>	2.94		
CO <sub>2</sub>	19.63		
H <sub>2</sub> S	0.09		
C <sub>1</sub>	5.96		
C <sub>2...C<sub>6</sub></sub>	14.23		
C <sub>7+</sub>	57.15	344	0.868
Πίεση φυσαλίδας (Bubble point, Pb)			
Pb (psia)		3,563	
T (F)		240	
Επιφανειακές ιδιότητες πετρελαϊκού ρευστού 7			
GOR (scf/stb)		313	
Πυκνότητα πετρελαίου (API)		36	

Στην Εικόνα 7.7 φαίνεται ο αριθμός των σταδίων διαχωρισμού καθώς και οι συνθήκες που επικρατούσαν σε κάθε διαχωριστή κατά τη διάρκεια της δοκιμής διαχωρισμού για το ρευστό 7.

	Sat. Pressure	Sep. #1	Sep. #2	Stock tank
Pres. (psia)	1575	14.69595	14.69595	14.69595
Temp. (deg F)	275	85	74	60

Εικόνα 7.7: Αριθμός διαχωριστών και συνθήκες διαχωρισμού

Ακολουθούν τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις των εργαστηριακών μελετών για το πετρελαϊκό ρευστό 7 έπειτα από τη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες.

### Πίεση σημείου κορεσμού (Saturation pressure)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.32, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 7 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση πίεση σημείου κορεσμού που αποκλίνει σημαντικά από την πειραματική τιμή με εξαίρεση την καταστατική εξίσωση SRK που διαμορφώθηκε σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson. Από τον Πίνακα 7.35 φαίνεται επίσης ότι οι καταστατικές εξισώσεις οι οποίες έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson και της Pedersen δίνουν μηδενικό μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα. Ωστόσο, οι SRK και PR που ρυθμίστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart δίνουν τιμές πίεσης κορεσμού που αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική.

Πίνακας 7.32: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση πίεσης κορεσμού

Πειραματική πίεση σημείου κορεσμού (psia)	1,575
Μέθοδος	Πίεση σημείου κορεσμού (psia)
Straight Prediction (CS SRK EoS)	1,602
Straight Prediction (CS PR EoS)	1,510
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	1,545
Straight Prediction (Wh PR EoS)	1,394
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	1,455
Straight Prediction (Ped PR EoS)	1,378
Tuned SRK (Coats and Smart)	1,680
Tuned PR (Coats and Smart)	1,662
Tuned SRK (Whitson)	1,575
Tuned PR (Whitson)	1,576
Tuned SRK (Pedersen)	1,575
Tuned PR (Pedersen)	1,575

Στην περίπτωση της εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση οι παράμετροι οι οποίες αξιολογούνται είναι η μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου ( $V_T$ ) και η ισοθερμοκρασιακή συμπίεστικότητα για το εύρος των πιέσεων πάνω από την πίεση φουσαλίδας.

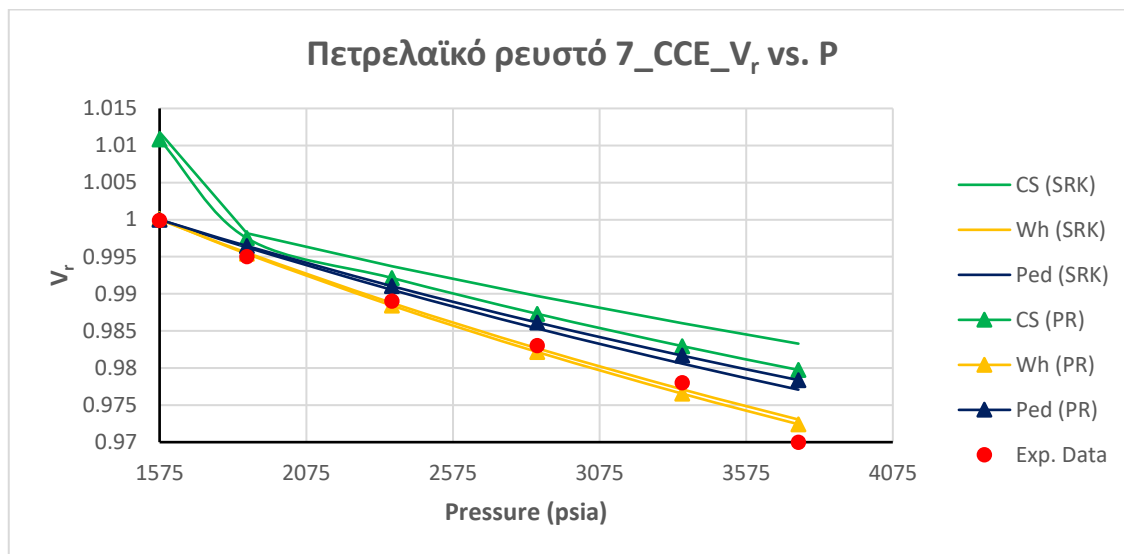
### Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (CCE)

#### Σχετικός όγκος πετρελαίου ( $V_T$ )

Οι τρεις μεθοδολογίες ρύθμισης δίνουν μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα που κυμαίνεται από 0-2% (Πίνακας 7.35). Από το Διάγραμμα 7.43 φαίνεται ότι τα μοντέλα που ρυθμίστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart συγκλίνουν στο 1.012. Αυτό οφείλεται



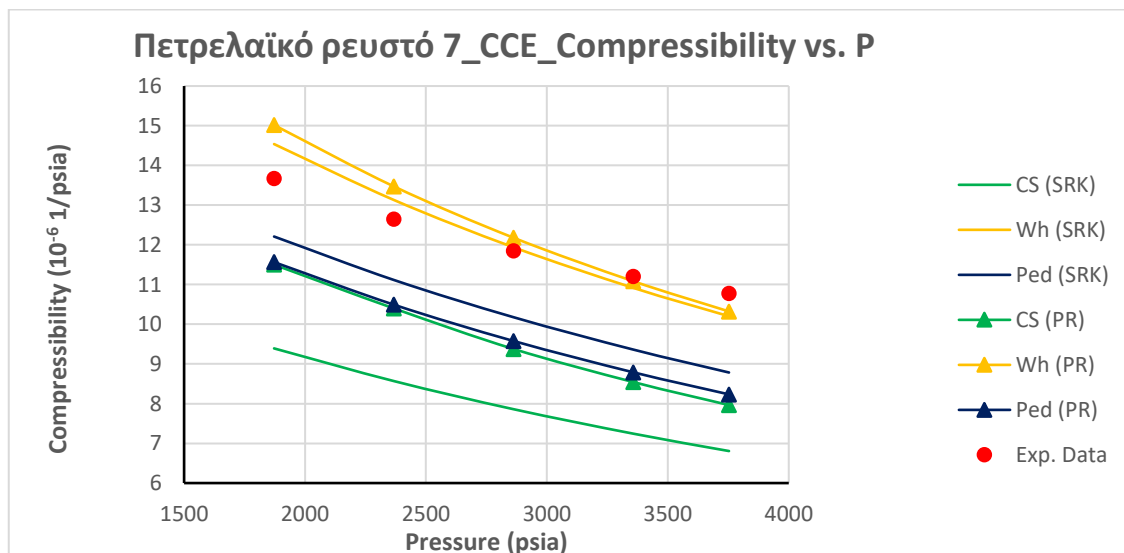
στο γεγονός ότι τα ρυθμισμένα αυτά μοντέλα έχουν υπολογίσει διαφορετική τιμή πίεσης κορεσμού από την πειραματική.



Διάγραμμα 7.43: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης

#### Συμπιεστότητα (compressibility)

Το Διάγραμμα 7.44 δείχνει ότι καλύτερη απόδοση στην πρόρρηση της συμπιεστότητας εμφανίζουν οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson.



Διάγραμμα 7.44: (CCE) Μεταβολή συμπιεστότητας πετρελαίου (oil compressibility) συναρτήσει της πίεσης

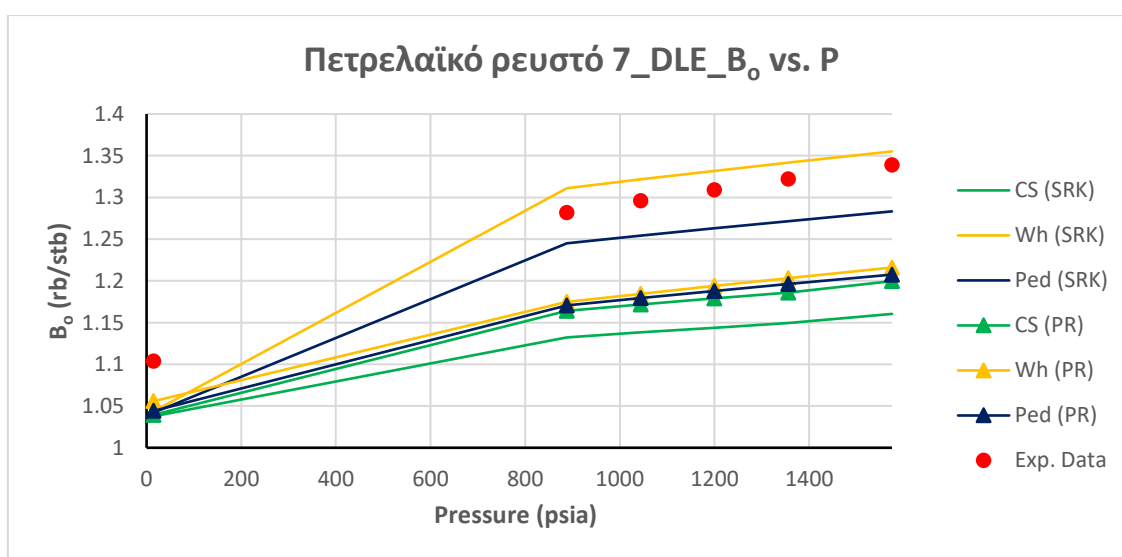
### Διαφορική εκτόνωση (DLE)

Από τη δοκιμή της διαφορικής εκτόνωσης (DLE), εξετάζονται σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής, οι εξής παράμετροι:

- ✓ Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )
- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή  $R_s$ )
- ✓ Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil  $S_g$ )
- ✓ Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης  $Z$
- ✓ Ειδική πυκνότητα αερίου (Gas  $S_g$ )

### Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου ( $B_o$ )

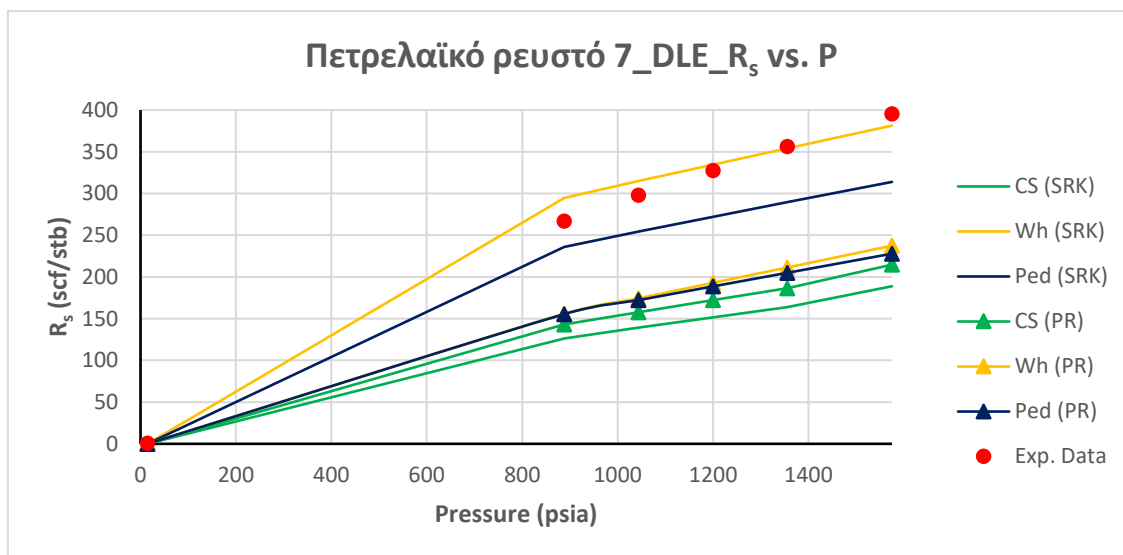
- Το Διάγραμμα 7.45 δείχνει ότι η πρόρρηση του  $B_o$  από τη ρυθμισμένη, σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson ή της Pedersen, SRK είναι πολύ ικανοποιητική σε όλο το εύρος πιέσεων της διφασικής περιοχής, με εξαίρεση την ατμοσφαιρική πίεση.
- Από το Διάγραμμα 7.45 φαίνεται επίσης ότι οι ρυθμισμένες, με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες, PR και τα μοντέλα SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί βάσει της μεθοδολογίας των Coats και Smart παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση από τις πειραματικές τιμές.
- Γενικά, οι καταστατικές εξισώσεις SRK παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση στην πρόρρηση του συντελεστή μεταβολής του όγκου του πετρελαίου σε σχέση με τα αντίστοιχα PR. Εξαίρεση αποτελεί η SRK που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart.



Διάγραμμα 7.45: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου ( $B_o$ ) συναρτήσεως της πίεσης

### Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (solution GOR ή $R_s$ )

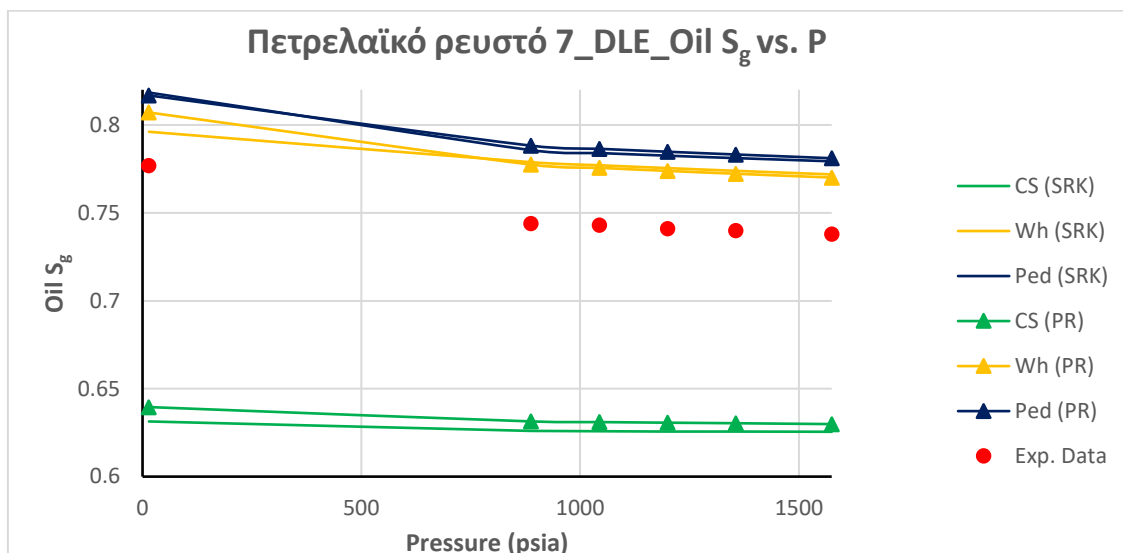
Το Διάγραμμα 7.46 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες αποκλίνουν σημαντικά από τα πειραματικά δεδομένα με εξαίρεση την SRK που ρυθμίστηκε βάσει της μεθοδολογίας του Whitson, και της Pedersen.



Διάγραμμα 7.46: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο ( $R_s$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Ειδική πυκνότητα πετρελαίου (Oil $S_g$ )

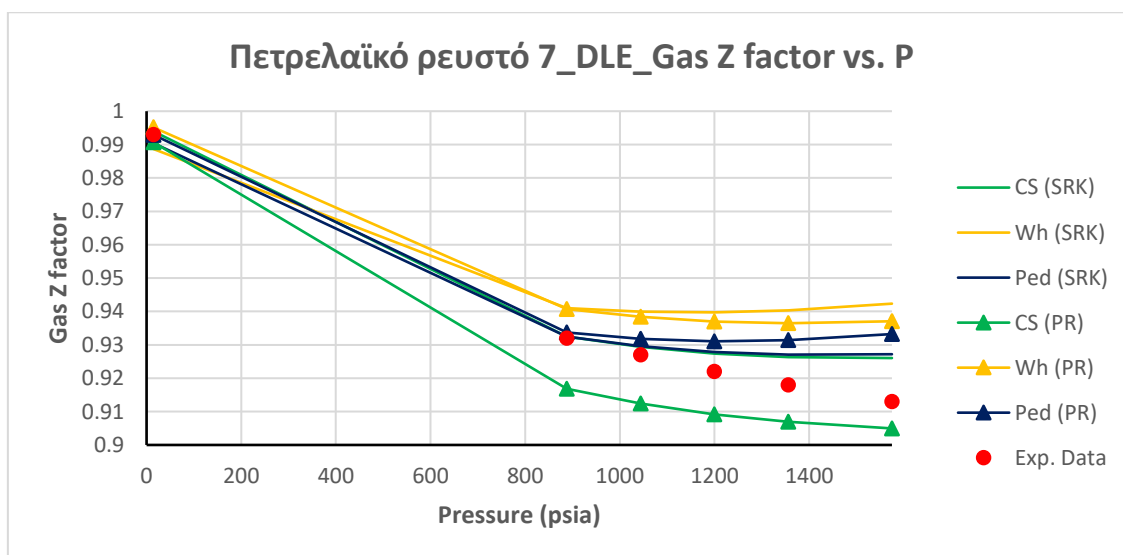
- Το Διάγραμμα 7.47 δείχνει ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τις μεθοδολογίες του Whitson, και της Pedersen περιγράφουν ικανοποιητικά την ειδική πυκνότητα σε όλο το εύρος της διφασικής περιοχής..
- Ο Πίνακας 7.35 δείχνει ότι οι καταστατικές εξισώσεις που ρυθμίστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart δίνουν μεγάλο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα.



Διάγραμμα 7.47: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας πετρελαίου ( $Oil S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

#### Συντελεστής συμπιεστότητας αέριας φάσης (Z factor)

Το Διάγραμμα 7.48 δείχνει ότι η περιγραφή της μεταβολής του συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR έπειτα από τη ρύθμισή τους σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες σε όλο το εύρος της διαφασικής περιοχής είναι εξαιρετική.

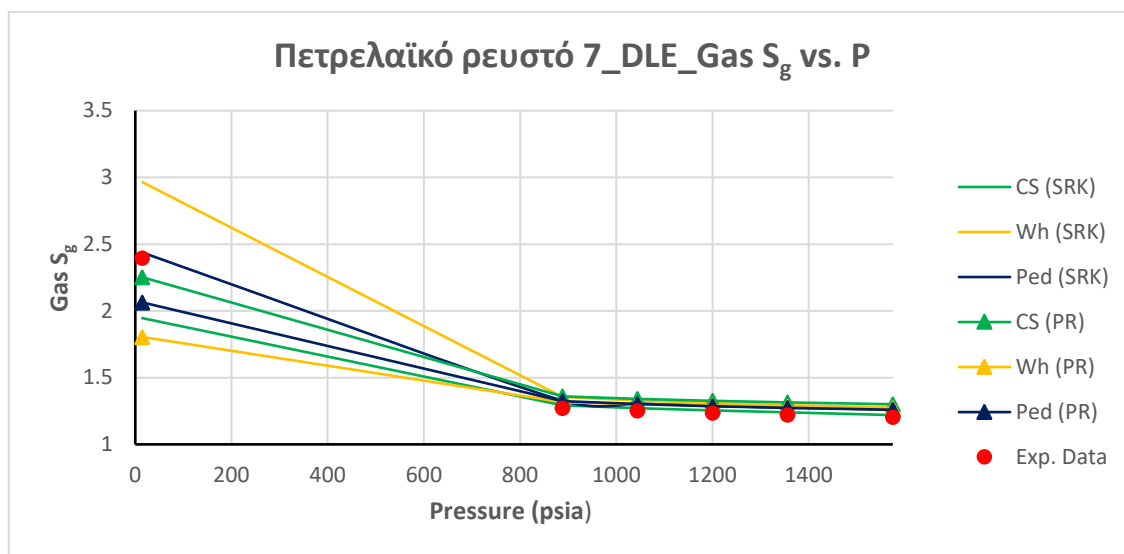


Διάγραμμα 7.48: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης

#### Ειδική πυκνότητα αερίου ( $Gas S_g$ )

Το Διάγραμμα 7.49 δείχνει ότι η περιγραφή του συντελεστή συμπιεστότητας αέριας φάσης από τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR έπειτα από τη ρύθμισή τους

σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες είναι ικανοποιητική στο εύρος της διφασικής περιοχής. Στην ατμοσφαιρική πίεση ωστόσο, η απόκλιση που εμφανίζουν τα περισσότερα ρυθμισμένα μοντέλα είναι σημαντική.



Διάγραμμα 7.49: Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου ( $Gas S_g$ ) συναρτήσει της πίεσης

### Δοκιμή διαχωρισμού (ST)

Από τη δοκιμή διαχωρισμού (ST), οι παράμετροι που εξετάζονται είναι οι εξής:

- ✓ Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)
- ✓ Πυκνότητα πετρελαίου (API)

### Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (GOR)

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.33, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 7 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές GOR που αποκλίνουν σημαντικά από την πειραματική τιμή και δεν μπορούν να γίνουν αποδεκτές. Οι Πίνακες 7.33 και 7.35 δείχνουν ότι το μεγαλύτερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσον αφορά στο λόγο διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο δίνεται από την καταστατική εξίσωση SRK που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart.

Πίνακας 7.33: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση GOR από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>GOR SEPARATOR</b>	<b>313 (scf/stb)</b>
<b>Μέθοδος</b>	
Straight Prediction (CS SRK EoS)	146
Straight Prediction (CS PR EoS)	159
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	181
Straight Prediction (Wh PR EoS)	198
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	158
Straight Prediction (Ped PR EoS)	172
Tuned SRK (Coats and Smart)	681
Tuned PR (Coats and Smart)	580
Tuned SRK (Whitson)	188
Tuned PR (Whitson)	201
Tuned SRK (Pedersen)	178
Tuned PR (Pedersen)	179

#### Πυκνότητα πετρελαίου εκφρασμένη σε μονάδες API

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 7.34, οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν για το ρευστό 7 σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες δίνουν στην απευθείας πρόρρηση τιμές API που συγκλίνουν στην πειραματική τιμή με εξαίρεση τις καταστατικές εξισώσεις SRK και PR που διαμορφώθηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart. Οι Πίνακες 7.34 και 7.35 δείχνουν ότι τα μοντέλα καταστατικών εξισώσεων SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart δίνουν τη μεγαλύτερη απόκλιση, που είναι της τάξεως του 120%.

Πίνακας 7.34: Απευθείας και ρυθμισμένη πρόρρηση API από προσομοίωση δοκιμής διαχωρισμού

<b>API SEPARATOR</b>	<b>36</b>
<b>Μέθοδος</b>	<b>API</b>
Straight Prediction (CS SRK EoS)	89
Straight Prediction (CS PR EoS)	90
Straight Prediction (Wh SRK EoS)	38
Straight Prediction (Wh PR EoS)	39
Straight Prediction (Ped SRK EoS)	33
Straight Prediction (Ped PR EoS)	34
Tuned SRK (Coats and Smart)	84
Tuned PR (Coats and Smart)	80
Tuned SRK (Whitson)	36
Tuned PR (Whitson)	36
Tuned SRK (Pedersen)	36
Tuned PR (Pedersen)	36

Πίνακας 7.35: Πίνακας μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος

		Coats and Smart (SRK)	Coats and Smart (PR)	Whitson (SRK)	Whitson (PR)	Pedersen (SRK)	Pedersen (PR)
	Saturation Pressure	7%	6%	0%	0%	0%	0%
	Average	7%	6%	0%	0%	0%	0%
CCE	Relative Volume	1%	1%	0%	0%	0%	0%
	Compressibility	34%	21%	4%	5%	14%	19%
	Average	17%	11%	2%	2%	7%	10%
DLE	Bo	11%	9%	2%	8%	4%	9%
	GOR	61%	56%	11%	49%	30%	52%
	Oil SG	16%	15%	4%	4%	6%	6%
	Gas Z Factor	1%	1%	2%	1%	1%	1%
	Gas SG	4%	7%	9%	8%	4%	6%
	Average	19%	18%	6%	14%	9%	15%
Separator Test	GOR	118%	85%	40%	36%	43%	43%
	API	133%	122%	0%	0%	0%	0%
	Average	125%	104%	20%	18%	22%	21%

## **7.8 Ποιοτική κριτική μεθόδων αυτόματης ρύθμισης κυβικών καταστατικών εξισώσεων**

Σε μια προσπάθεια ποιοτικής ερμηνείας της απόδοσης των εξεταζόμενων μεθόδων αυτόματης ρύθμισης κατασκευάστηκαν πίνακες στους οποίους έχει γίνει καταγραφή των εξεταζόμενων ιδιοτήτων καθώς επίσης και των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων σε πίεσεις κοντά στην πίεση σημείου κορεσμού και στην ατμοσφαιρική πίεση. Οι πίνακες που έχουν τοποθετηθεί αριστερά είναι οι πίνακες που παρουσιάζουν τις τιμές των εξεταζόμενων, στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ιδιοτήτων, ενώ οι τοποθετημένοι στα δεξιά πίνακες είναι αυτοί του μέσου απολύτου σχετικού σφάλματος. Επισημαίνεται ότι τα χρώματα που εμφανίζονται στα κελιά των τελευταίων πινάκων σχετίζονται με την ποιότητα των αποτελεσμάτων. Το πράσινο χρώμα υποδεικνύει ικανοποιητικά αποτελέσματα, το πορτοκαλί αποτελέσματα που γίνονται οριακά αποδεκτά, ενώ το κόκκινο χρώμα αποτελέσματα τα οποία δεν μπορούν σε καμία περίπτωση να θεωρηθούν αξιόπιστα. Οι χρωματικοί πίνακες αποσκοπούν στο να δώσουν μια άμεση ποιοτική εικόνα της απόδοσης κάθε εξεταζόμενης μεθόδου σε κάθε ένα από τα επτά ρευστά που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

### **7.8.1 Ποιοτική κριτική μεθόδων αυτόματης ρύθμισης κυβικών καταστατικών εξισώσεων για μίγματα υδρογονανθράκων**

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τριών εξεταζόμενων μεθοδολογιών ρύθμισης για μίγματα καθαρών υδρογονανθράκων μεταβλητής πτητικότητας.

Από τον Πίνακα 7.36 φαίνεται ότι η μεθοδολογία του Whitson και της Pedersen παρέχουν πολύ αξιόπιστα αποτελέσματα για ρευστά με μεγάλη συγκέντρωση σε μεθάνιο (της τάξεως του 40%) και σε βαρύ κλάσμα (της τάξεως του 55%). Από την άλλη πλευρά, η μεθοδολογία των Coats και Smart αδυνατεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα για σημαντικές ογκομετρικές ιδιότητες, άμεσα σχετιζόμενες με την παραγωγή, όπως είναι το  $R_s$  και η ειδική πυκνότητα πετρελαίου.



Πίνακας 7.36: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 1

		PR				SRK		
		Lab	C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
CCE	Pb	2502	2502	2502	2502	2502	2502	2502
	c @ Pb	6.7	7.1	7.6	9.9	6.0	7.8	6.0
	c @ Pi	4.6	6.0	6.6	8.3	5.0	6.8	5.3
DLE	Bo @ Pb	1.12	1.11	1.14	1.15	1.10	1.13	1.14
	Rs @ Pb	264	232	281	280	228	278	278
	p @ Pb	851	731	858	851	726	861	860
	p @ Patm	943	769	924	919	761	925	927
	Z @ Pb	0.89	0.87	0.93	0.93	0.85	0.93	0.84
	sg @ Pb	0.58	0.60	0.60	0.59	0.59	0.58	0.59
Sep	API (sep)	18	50	19	20	52	19	19
	GOR (sep)	269	232	282	279	228	278	278

PR			SRK		
C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
0	0	0	0	0	0
6	13	48	10	16	10
30	43	80	9	48	15
1	2	3	2	1	2
12	6	6	14	5	5
14	1	0	15	1	1
18	2	3	19	2	2
2	4	4	4	4	6
3	3	2	2	0	2
178	6	11	189	6	6
14	5	4	15	3	3

Από τον Πίνακα 7.37 φαίνεται ότι για πετρελαϊκά ρευστά με μεγάλη περιεκτικότητα σε μεθάνιο (της τάξεως του 54%) και σε βαρύ κλάσμα (της τάξεως του 36%), η PR που ρυθμίζεται με βάση τη μεθοδολογία του Whitson, καθώς επίσης και τα ρυθμισμένα, σύμφωνα με τις μεθοδολογίες της Pedersen και του Whitson, μοντέλα SRK παρέχουν πολύ αξιόπιστα αποτελέσματα. Αντιθέτως, τα μοντέλα SRK και PR που ρυθμίζονται με βάση τη μεθοδολογία των Coats και Smart αλλά και το μοντέλο PR που ρυθμίζεται με βάση τη μεθοδολογία της Pedersen παρουσιάζουν εμφανείς αδυναμίες και δεν μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστα.

Πίνακας 7.37: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 2

		PR				SRK		
		Lab	C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
CCE	Pb	5329	5329	5329	5329	5329	5329	5329
	c @ Pb	6.8	5.4	5.7	6.8	4.8	4.8	6.7
	c @ Pi	6.7	4.0	4.2	4.8	3.7	3.7	5.0
DLE	Bo @ Pb	1.30	1.26	1.47	1.33	1.23	1.33	1.33
	Rs @ Pb	711	650	879	701	538	733	710
	p @ Pb	795	757	794	780	757	807	794
	p @ Patm	895	840	930	910	815	928	910
	Z @ Pb	0.91	0.87	0.95	0.95	0.72	0.87	0.91
	sg @ Pb	0.64	0.73	0.62	0.70	0.64	0.62	0.70
Sep	API (sep)	22	35	25	22	41	23	22
	GOR (sep)	630	622	652	662	588	615	643

PR			SRK		
C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
0	0	0	0	0	0
21	16	1	30	30	1
40	37	28	45	45	25
3	13	2	5	2	2
9	24	1	24	3	0
5	0	2	5	2	0
6	4	2	9	4	2
4	4	4	21	4	0
14	3	9	0	3	9
59	14	0	86	5	0
1	3	5	7	2	2

Από τον Πίνακα 7.38 φαίνεται ότι για ρευστά με περιεκτικότητα σε μεθάνιο της τάξεως του 37% και σε βαρύ κλάσμα της τάξεως του 31% λιγότερο αξιόπιστα θεωρούνται τα μοντέλα SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί με βάση τη μεθοδολογία των Coats και Smart. Τα πιο αξιόπιστα μοντέλα είναι οι SRK που έχουν ρυθμιστεί με βάση τη μεθοδολογία της Pedersen ή του Whitson. Ωστόσο, και τα δύο αυτά μοντέλα δίνουν αδύναμες προβλέψεις όσον αφορά στο GOR από τη δοκιμή διαχωρισμού.

Πίνακας 7.38: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 3

		Lab	PR			SRK		
		C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh	
CCE	Pb	2761	2761	2761	2761	2761	2761	
	c @ Pb	25.0	27.2	34.8	33.8	20.0	28.2	23.1
	c @ Pi	15.3	18.4	22.5	22.0	14.6	19.5	16.5
DLE	Bo @ Pb	1.87	1.87	2.04	2.04	1.74	1.93	1.96
	Rs @ Pb	1230	1323	1358	1362	1225	1297	1271
	p @ Pb	609	623	585	584	637	609	598
	p @ Patm	769	770	770	770	769	815	815
	Z @ Pb	0.85	0.72	0.89	0.87	0.71	0.90	0.81
	sg @ Pb	0.85	1.10	0.93	0.96	0.97	0.82	0.93
Sep	API (sep)	41	46	45	46	48	40	40
	GOR (sep)	1059	1004	963	958	902	891	899

PR			SRK		
C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
0	0	0	0	0	0
9	39	35	20	13	8
20	47	44	5	27	8
0	9	9	7	3	5
8	10	11	0	5	3
2	4	4	5	0	2
0	0	0	0	6	6
15	5	2	16	6	5
29	9	13	14	4	9
12	10	12	17	2	2
5	9	10	15	16	15

Από τον Πίνακα 7.39 παρατηρείται ότι για ρευστά με μεγάλη περιεκτικότητα σε μεθάνιο (της τάξεως του 54%) και μικρή περιεκτικότητα σε βαρύ κλάσμα (της τάξεως του 17%) καμία από τις ρυθμισμένες, σύμφωνα με μία από τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες, SRK και PR, δε δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα όσον αφορά στο GOR από τη δοκιμή διαχωρισμού. Οι καταστατικές εξισώσεις που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart παρουσιάζουν επιπλέον αδυναμία πρόρρησης του API. Επιπλέον, τα μοντέλα SRK και PR που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Pedersen δε δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα όσον αφορά στο B<sub>0</sub> και στο Z. Αδυναμία πρόβλεψης του Z παρουσιάζουν και τα μοντέλα που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson.

Πίνακας 7.39: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 4

		Lab	PR			SRK		
		C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh	
CCE	Pb	4475	4475	4475	4475	4475	4475	
	c @ Pb	33.1	37.7	34.0	36.1	29.4	28.3	34.0
	c @ Pi	22.9	29.4	26.8	28.3	23.8	22.9	26.8
DLE	Bo @ Pb	2.34	2.34	2.42	2.67	2.27	2.42	2.86
	Rs @ Pb	3380	3379	3010	3630	3010	3010	3760
	p @ Pb	530	522	530	504	530	530	504
	p @ Patm	781	726	812	793	739	838	835
	Z @ Pb	0.83	0.88	0.97	0.92	0.84	0.92	0.90
	sg @ Pb	1.03	1.02	0.97	0.97	1.02	0.94	1.02
Sep	API (sep)	43	58	43	47	57	42	44
	GOR (sep)	1597	2481	2302	2610	2305	2142	2417

PR			SRK		
C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
0	0	0	0	0	0
14	3	9	11	15	3
28	17	24	4	0	17
0	3	14	3	3	22
0	11	7	11	11	11
2	0	5	0	0	5
7	4	2	5	7	7
7	18	12	2	12	9
1	6	6	1	9	1
35	0	9	33	2	2
55	44	63	44	34	51

## 7.8.2 Ποιοτική κριτική μεθόδων αυτόματης ρύθμισης κυβικών καταστατικών εξισώσεων για πετρελαϊκά ρευστά με ανόργανα συστατικά

Στην παρούσα υποενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τριών εξεταζόμενων μεθοδολογιών ρύθμισης για μίγματα υδρογονανθράκων που περιέχουν ανόργανα συστατικά.

Από τον Πίνακα 7.40 φαίνεται ότι για ρευστά πλούσια σε υδρόθειο  $H_2S$  (της τάξεως του 10%) και με περιεκτικότητα σε βαρύ κλάσμα  $C_{7+}$  της τάξεως του 20%, καλύτερες προβλέψεις παρέχει το μοντέλο SRK όταν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen. Οι ρυθμισμένες, σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες, PR δεν μπορούν να θεωρηθούν αξιόπιστες καθώς δίνουν μεγάλο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα για κρίσιμες ιδιότητες που σχετίζονται άμεσα με την παραγωγή ( $B_o$ ,  $R_s$ ).

Πίνακας 7.40: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 5

		PR			SRK			
		Lab	C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
CCE	Pb	3563	3563	3563	3563	3563	3563	3563
	c @ Pb	21.5	37.2	45.6	60.0	26.2	40.4	37.2
	c @ Pi	16.5	29.3	35.0	45.0	22.0	29.0	37.0
DLE	Bo @ Pb	2.82	3.85	3.62	5.17	3.28	2.93	3.62
	Rs @ Pb	2660	4160	3330	4870	3550	2660	3330
	ρ @ Pb	511	538	498	446	559	511	468
	ρ @ Patm	741	689	741	741	713	741	742
	Z @ Pb	0.78	0.74	0.92	0.95	0.75	0.92	0.89
	sg @ Pb	0.80	0.73	0.89	0.91	0.71	0.91	0.85
Sep	API (sep)	50	50	50	51	50	50	50
	GOR (sep)	1887	2353	1845	2356	2146	1695	1953

PR			SRK		
C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
0	0	0	0	0	0
73	112	179	22	88	73
78	112	173	33	76	124
37	28	83	16	4	28
56	25	83	33	0	25
5	3	13	9	0	8
7	0	0	4	0	0
6	18	22	4	18	14
9	11	14	11	14	6
0	0	2	0	0	0
25	2	25	14	10	3

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7.41, για ρευστά με μεγάλη περιεκτικότητα σε  $H_2S$ , της τάξεως του 20%, τα ρυθμισμένα, σύμφωνα με τις τρεις εξεταζόμενες μεθοδολογίες, μοντέλα SRK και PR παρουσιάζουν αδυναμία στην πρόρρηση της πίεσης σημείου κορεσμού με εξαίρεση αυτών που ρυθμίστηκαν σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson. Σε γενικές γραμμές, πιο αξιόπιστα αποτελέσματα δίνει η καταστατική εξίσωση SRK που ρυθμίστηκε με βάση τη μεθοδολογία της Pedersen.

Πίνακας 7.41: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 6

		PR			SRK			
		Lab	C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
CCE	Pb	2536	2118	2300	2536	2257	2227	2535
	c @ Pb	21.5	29.6	32.5	41.6	21.5	17.4	41.6
	c @ Pi	16.5	21.7	23.8	29.2	16.5	15.1	29.2
DLE	Bo @ Pb	1.95	2.43	2.62	2.96	2.04	1.78	2.96
	Rs @ Pb	1390	1920	2280	2550	1570	1390	2550
	p @ Pb	612	563	612	602	591	671	612
	p @ Patm	780	663	814	795	672	813	781
	Z @ Pb	0.78	0.78	0.67	0.79	0.81	0.81	0.79
	sg @ Pb	0.89	0.99	1.25	1.11	0.89	0.90	1.11
Sep	API (sep)	40	72	40	40	68	40	40
	GOR (sep)	1088	985	938	1218	895	938	1279

PR			SRK		
C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
16	9	0	11	12	0
38	51	93	0	19	93
32	44	77	0	8	77
25	34	52	5	9	52
38	64	83	13	0	83
8	0	2	3	10	0
15	4	2	14	4	0
0	14	1	4	4	1
11	40	25	0	1	25
80	0	0	70	0	0
9	14	12	18	14	18

Από τον Πίνακα 7.42 παρατηρείται ότι για ρευστά με μεγάλη περιεκτικότητα σε CO<sub>2</sub> (20%) και σε βαρύ κλάσμα (της τάξεως του 57%) μόνο το μοντέλο που έχει ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία του Whitson παρέχει αξιόπιστα αποτελέσματα, με εξαίρεση το GOR από το πείραμα του διαχωριστή.

Πίνακας 7.42: Πίνακας ποιοτικής κριτικής μεθόδων ρύθμισης για ρευστό 7

		PR			SRK			
		Lab	C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
CCE	Pb	1575	1662	1575	1576	1680	1575	1575
	c @ Pb	13.7	18.7	18.7	15.0	9.4	12.0	14.5
	c @ Pi	10.8	8.0	8.2	10.0	6.8	8.8	10.0
DLE	Bo @ Pb	1.34	1.20	1.21	1.22	1.16	1.28	1.36
	Rs @ Pb	396	215	228	237	189	314	381
	p @ Pb	738	630	781	770	630	781	770
	p @ Patm	777	640	817	807	631	817	796
	Z @ Pb	0.91	0.90	0.93	0.94	0.93	0.93	0.94
	sg @ Pb	1.20	1.40	1.30	1.30	1.19	1.30	1.10
Sep	API (sep)	36	80	36	36	84	36	36
	GOR (sep)	313	580	179	201	681	178	188

PR			SRK		
C-S	Ped	Wh	C-S	Ped	Wh
6	0	0	7	0	0
36	36	9	31	12	6
26	24	7	37	19	7
10	10	9	13	4	1
46	42	40	52	21	4
15	6	4	15	6	4
18	5	4	19	5	2
1	2	3	2	2	3
17	8	8	1	8	8
122	0	0	133	0	0
85	43	36	118	43	40

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο κύριος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η εφαρμογή, ο έλεγχος και η αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας τριών από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους αυτόματης ρύθμισης καταστατικών εξισώσεων πάνω σε μία ποικιλία πετρελαϊκών ρευστών. Για την επίτευξη του στόχου αυτού, έγινε χρήση πραγματικών PVT δεδομένων επτά πετρελαϊκών ρευστών και εφαρμογή των μεθοδολογιών των Coats και Smart, της Pedersen και του Whitson σε καθένα από αυτά. Στη συνέχεια έγινε αξιολόγηση του βαθμού επιτυχίας κάθε προσέγγισης με βάση την ακρίβεια των παραγόμενων μοντέλων ως προς τις πειραματικές μετρήσεις. Για την παραγωγή προβλέψεων με χρήση καταστατικών εξισώσεων έγινε η χρήση του λογισμικού WinProp © της CMG.

Τα συμπεράσματα τα οποία διεξήχθησαν είναι τα εξής:

### Γενικά συμπεράσματα:

- Να μην συμπεριλαμβάνονται στη διαδικασία ρύθμισης μεταβλητές οι οποίες έχουν αμελητέα επίδραση στις εκτιμώμενες ιδιότητες.
- Συστήνεται η χρήση ενός βέλτιστου συνόλου μεταβλητών ρύθμισης. Η επιλογή εξαιρετικά πολλών μεταβλητών ρύθμισης μπορεί να οδηγήσει σε μη σύγκλιση του αλγορίθμου της μη γραμμικής παλινδρόμησης, ενώ η επιλογή πολύ λίγων μεταβλητών ρύθμισης μπορεί να οδηγήσει σε προβλέψεις ιδιοτήτων οι οποίες αποκλίνουν αρκετά από τα πειραματικά δεδομένα.
- Οι τροποποιήσεις οι οποίες γίνονται στις μεταβλητές ρύθμισης από τον αλγόριθμο μη γραμμικής παλινδρόμησης πρέπει να είναι τέτοιες ώστε να μην παραβιάζονται οι νόμοι της φυσικής. Η ρύθμιση των  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$  πρέπει να γίνει έτσι ώστε η κρίσιμη θερμοκρασία και ο ακεντρικός παράγοντας να αυξάνονται με την αύξηση του αριθμού άνθρακα, ενώ η κρίσιμη πίεση να μειώνεται, αλλιώς η ρύθμιση δεν έχει νόημα εφόσον παραποιείται η φυσική υπόσταση των μεγεθών αυτών.
- Στις περισσότερες περιπτώσεις η καταστατική εξίσωση SRK δίνει ελαφρά πιο αξιόπιστες προβλέψεις από την καταστατική εξίσωση PR.
- Το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα για το σχετικό όγκο είναι της τάξεως του 0% στις περισσότερες περιπτώσεις. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο καθώς ο σχετικός όγκος είναι

μέγεθος ανηγμένο. Αντίθετα, οι αποκλίσεις στην ισοθερμοκρασιακή συμπίεστότητα μπορούν να αποδειχθούν εξαιρετικά μεγάλες.

- Η ποιότητα προβλέψεων των  $B_o$  και  $R_s$  είναι παρόμοια. Με λίγα λόγια, αν μία καταστατική εξίσωση προβλέπει μεγαλύτερο  $B_o$ , άρα μεγαλύτερη πτητικότητα, τότε προβλέπει και μεγαλύτερο  $R_s$ .

#### **Συμπεράσματα για μίγματα υδρογονανθράκων:**

- Τα μοντέλα SRK και PR που ρυθμίζονται με βάση τη μεθοδολογία των Coats και Smart πάσχουν σοβαρά σε προβλέψεις αμιγούς πυκνότητας ( $S_g$ , Sep API). Όσο μικρότερη η πτητικότητα, τόσο μεγαλύτερη η τιμή της πυκνότητας που πρέπει να προβλεφθεί κι επομένως τόσο μεγαλύτερη η αδυναμία τους.
- Τα μοντέλα SRK και PR που ρυθμίζονται με βάση τη μεθοδολογία των Coats και Smart τα καταφέρνουν πολύ καλύτερα σε ιδιότητες που συνδυάζουν (π.χ. σε πηλίκο) όγκους υγρού και αερίου. Ουσιαστικά, το σφάλμα στην πυκνότητα της υγρής φάσης εξαλείφεται με αντίστοιχη «παραποίηση» του μοριακού όγκου (και των moles) του αερίου.
- Οι καταστατικές εξισώσεις SRK που ρυθμίζονται με βάση τις μεθοδολογίες των Pedersen και Whitson δίνουν κατά τι καλύτερες προβλέψεις από τις αντίστοιχες PR. Μικρές διαφορές, αλλά υπαρκτές.
- Πολύ μικρό προβάδισμα της μεθοδολογίας του Whitson έναντι της Pedersen σε ιδιότητες υγρής φάσης ( $\rho$ ) και σε διφασικές ιδιότητες ( $B_o$ ,  $R_s$ ).
- Η πρόβλεψη της πίεσης κορεσμού  $P_{sat}$  αποδεικνύεται εξαιρετική για όλες τις μεθόδους ρύθμισης και όλες τις EoS. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στο πολύ μεγάλο συντελεστή βαρύτητας που έχει (40).

#### **Συμπεράσματα για μίγματα υδρογονανθράκων με ανόργανα συστατικά:**

- Τα ρυθμισμένα μοντέλα SRK δίνουν γενικά καλύτερες προβλέψεις από τα αντίστοιχα PR.
- Η παρουσία των ανόργανων ενώσεων έχει ως αποτέλεσμα να παρουσιάζεται αδυναμία πρόρρησης της πίεσης σημείου κορεσμού. Τα μοντέλα που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία των Coats και Smart παρουσιάζουν αδυναμία πρόρρησης της πίεσης σημείου κορεσμού, ενώ για ρευστά με πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε υδρόθειο και τα μοντέλα που έχουν ρυθμιστεί σύμφωνα με τη μεθοδολογία της Pedersen επίσης αδυνατούν να δώσουν αξιόπιστα αποτελέσματα όσον αφορά στην πίεση κορεσμού.

- Οι καταστατικές εξισώσεις και ιδίως η PR αδυνατεί να δώσει αξιόπιστες προβλέψεις όσον αφορά τις διαφασικές ιδιότητες ( $B_o$ ,  $R_s$ ). Δεδομένου ότι τα μοντέλα προβλέπουν την πυκνότητα του υγρού με αξιοπρέπεια, φαίνεται ότι το  $H_2S$  «αποσυντονίζει» τον αλγόριθμο εκτόνωσης (flash algorithm).
- Τα μοντέλα που ρυθμίζονται με βάση τη μεθοδολογία των Coats και Smart πάσχουν σοβαρά στην πρόρρηση των εξεταζόμενων ιδιοτήτων.

#### **Προτάσεις για μελλοντική μελέτη:**

Πρόταση 1<sup>η</sup>: Να χρησιμοποιηθεί διαφορετική μεθοδολογία χαρακτηρισμού του βαρέος κλάσματος για τις τρεις μεθοδολογίες αυτόματης ρύθμισης.

Πρόταση 2<sup>η</sup>: Να συμπεριληφθούν κι άλλες μέθοδοι αυτόματης ρύθμισης στην μελέτη.

Πρόταση 3<sup>η</sup>: Να χρησιμοποιηθούν διαφορετικοί συντελεστές βαρύτητας για την καλύτερη πρόρρηση των καταστατικών εξισώσεων.

Πρόταση 4<sup>η</sup>: Να επεκταθεί η παρούσα έρευνα σε αέρια συμπυκνώματα η μοντελοποίηση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των οποίων αναγνωρίζεται ως πιο δύσκολη από αυτή των πετρελαίων.

Πρόταση 5<sup>η</sup>: Σε ρευστά με υψηλή περιεκτικότητα σε  $H_2S$  να γίνει χρήση εξειδικευμένων συσχετίσεων για την πρόβλεψη των δυαδικών συντελεστών μεταξύ  $H_2S/HC$  ώστε να βελτιωθεί η μοντελοποίηση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του συγκεκριμένου συστατικού από τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις.

Πρόταση 6<sup>η</sup>: Σε ρευστά με υψηλή περιεκτικότητα σε  $CO_2$  να γίνει χρήση εξειδικευμένων συσχετίσεων για την πρόβλεψη των δυαδικών συντελεστών μεταξύ  $CO_2/HC$  ώστε να βελτιωθεί η μοντελοποίηση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του συγκεκριμένου συστατικού από τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις.

## Βιβλιογραφία

- Agarwal, R. L.-K. (1987). *"A Regression Technique with Dynamic-Parameter"*.
- Aguilar, R., & McCain, W. (2002). An Efficient Tuning Strategy to Calibrate Cubic EoS for Compositional Simulation. *SPE*.
- Ahmed, T. (2016). *Equations of State and PVT Analysis*. Cambridge, USA: Gulf Professional Publishing.
- Al-Meshari, A. (2005). *New Strategic Method To Tune Equation-of-State To Match Experimental Data For Compositional Simulation*. Texas: Ph.D. Dissertation.
- Christensen, P. (1999). Regression to experimental PVT data. *J. Can. Petroleum Technol.*, 1-9.
- Coats, K., & Smart, G. (1986). Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data. *SPE*, 277-299.
- Danesh, A. (1998). *PVT AND PHASE BEHAVIOUR OF PETROLEUM RESERVOIR FLUIDS*. Edinburgh: Elsevier.
- Fanchi, J. R. (2006). *Principles of Applied Reservoir Simulation*. Elsevier.
- Jhaveri, B., & Youngren, G. (1988). Three-parameter modification of the Peng-Robinson. *SPE Reservoir Engineering* 3 (03), 1033-1040.
- Katz, D. L., & Firoozabadi, A. (1978). Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients. *Petrol. Tech.*, 1649-1655.
- Katz, D., & Firoozabadi, A. (1978). Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Usinf Methane Interaction Coefficients. *SPE* .
- Mehra, R. (1981). *The Computation of Multi-Phase Equilibrium in Compositional Reservoir Studies*. University of Calgary.
- Michelsen, M. (1982). THE ISOTHERMAL FLASH PROBLEM . PART I. STABILITY. *Fluid Phase Equilibria*, 1-9.
- Pedersen, K. S., & Christensen, P. L. (2007). *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. Florida: CRC Press.
- Pedersen, K., Thomassen, P., & Fredenslund, A. (1982). *Phase equilibria and separation process*. Denmark: Institute for Kemiteknik, Denmark Tekniske Hojskole.
- Pedersen, K., Thomassen, P., & Fredenslund, A. (1989). Characterization of gas condensate mixtures. *Advances in Thermodynamics*, 137-152.
- Péneloux, A., Rauzy, E., & Fréze, R. (1982). A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave. *Fluid Phase Equilibria* 8 (1), 7-23.
- Smith, G. (2013, March 27). Retrieved from PetroWiki:  
[https://petrowiki.org/File:Vol5\\_Page\\_0897\\_Image\\_0001.png](https://petrowiki.org/File:Vol5_Page_0897_Image_0001.png)
- Whitson, C. (1980). Characterizing hydrocarbon-plus fractions. *European Offshore Petroleum Conference*, (σσ. 294-296). London.
- Whitson, C. (1983). Characterizing hydrocarbon plus fraction. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 683-694.



- Whitson, C. (1984). Effect of C7+ properties on equation-of-state predictions. *Society of Petroleum Engineers Journal* 24 (06), 685-696.
- Whitson, C. (2000). Phase Behavior. *SPE*.
- Σταματάκη, Σ., & Αυλωνίτης, Γ. (2004). *Μηχανική Πετρελαίων*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.