



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Μελέτη ευαισθησίας βασικών ιδιοτήτων PVT πετρελαίων ως προς τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών

Διπλωματική Εργασία

ΔΕΣΠΟΙΝΑ ΜΥΛΩΝΑΚΗ

Εξεταστική Επιτροπή

Καθ. Νικόλαος Βαρότσης (επιβλέπων)

Καθ. Ζαχαρίας Αγιουτάντης

Δρ. Βασίλειος Γαγάνης

Χανιά
Σεπτέμβριος, 2011

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ.Νικόλαο Βαρότση, για την καθοδήγησή του και την πολύτιμη συμβολή του σε κάθε φάση της δημιουργίας της παρούσας διπλωματικής.

Επίσης, στον καθηγητή κ. Ζαχαρία Αγιουτάντη για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Ένα ειλικρινές ευχαριστώ οφείλω στο Διδάκτορα του τμήματος κ. Βασίλειο Γαγάνη, ο οποίος με την τεχνική και ηθική του υποστήριξη, στάθηκε σημαντικός αρωγός στην προσπάθειά μου.

Για την αμέριστη συμπαράστασή του ευχαριστώ το συμφοιτητή μου κ. Άκη Σκετόπουλο. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου, που με στηρίζει σε κάθε μου βήμα.

Δέσποινα Μυλωνάκη
Σεπτέμβριος 2011

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη Μηχανική Πετρελαίου ο προσδιορισμός της ογκομετρικής συμπεριφοράς των ρευστών αποτελεί αντικείμενο μείζονος σημασίας τόσο κατά την εκμετάλλευση όσο και κατά την προσομοίωση ενός ταμειυτήρα. Οι PVT ιδιότητες των πετρελαϊκών ρευστών χρησιμοποιούνται για να ποσοτικοποιήσουν την ογκομετρική συμπεριφορά τους και προσδιορίζονται είτε πειραματικά, είτε με τη βοήθεια υπολογιστικών μοντέλων, τα οποία κάνουν χρήση καταστατικών εξισώσεων (Equations Of State, EoS), συνήθως κυβικής μορφής. Για τα υπολογιστικά αυτά μοντέλα, απαιτείται η κατάλληλη ρύθμιση (tuning) των παραμέτρων των επιμέρους συστατικών των ρευστών, για την επίτευξη της οποίας είναι απαραίτητη η γνώση της επίδρασης, ή ισοδύναμα της ευαισθησίας, που ασκούν αυτές οι παράμετροι στις PVT ιδιότητες των ρευστών. Η μελέτη της ευαισθησίας των βασικών ιδιοτήτων PVT πετρελαίων ως προς τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών αποτελεί το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Προκειμένου να προσδιοριστεί και να μελετηθεί η ευαισθησία των βασικών ιδιοτήτων PVT πετρελαίων απαιτήθηκε αρχικά η ανάπτυξη κωδίκων σε περιβάλλον Matlab οι οποίοι υλοποιούν τους αλγορίθμους θερμοδυναμικής σταθερότητας (Phase Stability), εκτόνωσης δύο φάσεων (Flash Problem) καθώς και αυτόν του υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας. Οι κώδικες αυτοί συνδυάστηκαν για την υπολογιστική υλοποίηση των μελετών σταθερής μάζας (Constant Mass), διαφορικής εξάτμισης (Differential Vaporization) και τεστ διαχωριστήρα (Separation Test) προκειμένου να προσδιοριστούν τα θεμελιώδη μεγέθη όπως το μοριακό κλάσμα αέριας φάσης (n_g), ο συντελεστής απόκλισης υγρής φάσης (Z_L) και ο συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης (Z_V), από τα οποία προκύπτουν οι σύνθετες PVT ιδιότητες. Επιπλέον, αναπτύχθηκε κώδικας υπολογισμού των σύνθετων PVT ιδιοτήτων όπως ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού της υγρής φάσης (B_o), ο λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου (R_s), η πυκνότητα υγρής φάσης (d_o), ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού της αέριας φάσης (B_g) και η σχετική πυκνότητα (S_g).

Οι παραπάνω κώδικες εφαρμόστηκαν σε μια βάση δεδομένων αποτελούμενη από 200 περίπου πραγματικά πετρέλαια για τον υπολογιστικό προσδιορισμό των PVT ιδιοτήτων τους. Για κάθε πετρέλαιο της βάσης δεδομένων πραγματοποιήθηκε τυπική ρύθμιση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων σύμφωνα με τις τιμές που ορίζονται κατά Katz για τα κλάσματα C_1 ως C_{11} και σύμφωνα με συσχετίσεις για το κλάσμα C_{12+} . Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν αριθμητικά οι παράγωγοι των θεμελιωδών μεγεθών καθώς και των PVT ιδιοτήτων ως προς τις θερμοδυναμικές ιδιότητες κρίσιμη πίεση (P_c), κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), και ακεντρικό παράγοντα (ω) των βαρέων συστατικών. Μετά τον υπολογισμό των παραγώγων δημιουργήθηκαν τα κατάλληλα διαγράμματα τα οποία επιτρέπουν την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Από την μελέτη της επίδρασης που ασκούν στις PVT ιδιότητες πετρελαίων οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών προέκυψαν συμπεράσματα – κανόνες, η χρήση των οποίων διευκολύνει σημαντικά τη διαδικασία ρύθμισης των υπολογιστικών μοντέλων (tuning).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Πετρέλαιο	2
1.2 Χημική σύσταση πετρελαίου	2
1.2.1 Συστηματική ταξινόμηση πετρελαίων	2
1.3 Δημιουργία μετανάστευση και παγίδευση υδρογονανθράκων	3
1.4 Εκμετάλλευση πετρελαίου	3
1.4.1 Ανίχνευση	4
1.4.2 Ερευνητικές γεωτρήσεις	4
1.4.3 Αξιολόγηση ταμιευτήρα	4
1.4.4 Στάδιο παραγωγής	5
1.4.5 Μεταφορά πετρελαίου	5
1.5 Ογκομετρική συμπεριφορά ρευστών ταμιευτήρων	5
1.5.1 PVT ιδιότητες	5
1.5.2 Υπολογιστικά μοντέλα προσδιορισμού PVT ιδιοτήτων	6
1.6 Αντικείμενο διπλωματικής εργασίας	7
1.7 Περιγραφή διπλωματικής εργασίας	7

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΡΕΥΣΤΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ ΚΑΙ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ

2.1 Εισαγωγή	10
2.2 Ιδιότητες ρευστών ταμιευτήρων (PVT Properties)	10
2.2.1 Ιδιότητες αερίων φάσεων υδρογονανθράκων	10
2.2.2 Ιδιότητες υγρών φάσεων υδρογονανθράκων	11
2.2.3 Ιδιότητες διφασικών συστημάτων	12
2.3 Εργαστηριακές μελέτες προσδιορισμού ιδιοτήτων πετρελαίων	14
2.3.1 Μελέτη σταθερής μάζας (Constant Mass)	14
2.3.2 Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (Differential Vaporisation)	15
2.3.3 Τεστ διαχωριστήρα (Separation Test)	17

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΡΕΥΣΤΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ

3.1 Εισαγωγή	20
3.2 Καταστατικές εξισώσεις	20
3.2.1 Ιδανικό αέριο	20
3.2.2 Πραγματικό αέριο	23
3.3 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις	23
3.3.1 Καταστατική εξίσωση Van der Waals	24
3.3.2 Καταστατική εξίσωση Redlich – Kwong (RK EOS)	25
3.3.3 Καταστατική εξίσωση Soave – Redlich – Kwong (SRK EOS)	25
3.3.4 Καταστατική εξίσωση Peng – Robinson (PR EOS)	26
3.3.5 Κανόνες ανάμειξης	26
3.4 Επίλυση κυβικής καταστατικής εξίσωσης	27
3.5 Πρόβλημα θερμοδυναμικής σταθερότητας (Phase Stability)	28
3.5.1 Πρόβλημα θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Baker	28
3.5.2 Πρόβλημα θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Michelsen	30

3.6 Πρόβλημα εκτόνωσης δύο φάσεων (Two-phase Flash)	35
3.1 Μαθηματική επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης δυο φάσεων	35
3.2 Αλγοριθμική επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης δυο φάσεων	36
3.7 Μοντέλα προσομοίωσης εργαστηριακών μελετών προσδιορισμού ιδιοτήτων ρευστών	39
3.7.1 Υπολογισμός Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας (BUBBLE POINT PRESSURE)	39
3.7.1 Μελέτη σταθερής μάζας (Constant Mass)	40
3.7.2 Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (Differential Vaporisation)	41
3.7.3 Τεστ διαχωριστήρα (Separation Test)	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

4.1 Εισαγωγή	46
4.2 Περιγραφή βάσης δεδομένων	46
4.3 Υπολογισμός κρίσιμων ιδιοτήτων	47
4.4 Επιλογή δειγμάτων πετρελαίων	49
4.5 Στατιστική περιγραφή της βάσης δεδομένων	55
4.5.1 Κατανομή σύσταση πετρελαίων	55
4.5.2 Κατανομή θερμοκρασίας ταμιευτήρα – πίεσης κορεσμού πετρελαίων	58
4.5.3 Κατανομή βασικών ιδιοτήτων πετρελαίων	59

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΡΙΘΜΟ ΤΩΝ ΕΚΤΕΛΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΑΔΙΩΝ

5.1 Εισαγωγή	64
5.2 Ανάλυση βάσει της πτητικότητας	65
5.3 Ανάλυση βάσει του ισοζυγίου μάζας	76

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΘΕΜΕΛΙΩΔΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΡVΤ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

1 Εισαγωγή	88
2 Διαγράμματα ΡVΤ ιδιοτήτων	88
3 Υπολογισμός παραγώγων θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων της ισορροπίας φάσεων	92
4 Αναλυτικός προσδιορισμός παραγώγων ΡVΤ ιδιοτήτων συναρτήσει θεμελιωδών μεγεθών	93
5 Αδιαστατοποίηση παραγώγων ΡVΤ ιδιοτήτων συναρτήσει των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων	95
6 Ανάλυση ευαισθησίας θεμελιωδών ιδιοτήτων θερμοδυναμικής ισορροπίας ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστατικών	98
1 Ευαισθησία ολικού μοριακού κλάσματος αέριας φάσης (n_g)	98
2 Ευαισθησία συντελεστή απόκλισης αέριας φάσης (Z_v)	104
3 Ευαισθησία συντελεστή απόκλισης υγρής φάσης (Z_L)	109
4 Ευαισθησία πίεσης κορεσμού (P_b)	111
7 Ανάλυση ευαισθησίας σύνθετων ΡVΤ ιδιοτήτων ως προς τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστατικών	
7.1 Ευαισθησία ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης (B_o)	113
7.2 Ευαισθησία λόγου αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου (R_s)	117
7.3 Ευαισθησία πυκνότητας υγρής φάσης (d_o)	120
7.4 Ευαισθησία ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού αέριας φάσης (B_g)	122
7.5 Ευαισθησία σχετικής πυκνότητας αέριας φάσης (S_g)	125

8 Εξάρτηση ευαισθησίας PVT ιδιοτήτων ως προς πίεση κορεσμού και θερμοκρασία	126
8.1 Ευαισθησία πίεσης κορεσμού (P_b)	127
8.2 Ευαισθησία ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης (B_o)	129
8.3 Ευαισθησία πυκνότητας υγρής φάσης (d_o)	131

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

- 1.1 Μέση στοιχειακή σύσταση του πετρελαίου.
- 3.1 Συνθήκες προσδιορισμού θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Michelsen.
- 4.1 Πίνακας κρίσιμων ιδιοτήτων κατά Katz.
- 4.2 Ελάχιστη και μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης (mole %) κάθε συστατικού στη νέα βάση δεδομένων.
- 4.3 Ελάχιστη και μέγιστη τιμή θερμοκρασίας ταμειυτήρα και πίεσης σημείου φυσαλίδας της ndb.
- 4.4 Ελάχιστη και μέγιστη τιμή για την API πυκνότητα , τον ογκομετρικό συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης και το λόγο αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου στις συνθήκες του σημείου φυσαλίδας σε θερμοκρασία ταμειυτήρα.
- 5.1 Σύσταση (mole %) 3 δειγμάτων πετρελαίου διαφορετικής πτητικότητας.
- 5.2 Ιδιότητες του πετρελαίου χαμηλής πτητικότητας, όπως προέκυψαν από την διαφορική εξάτμιση με διαφορετικό αριθμό σταδίων.
- 5.3 Ιδιότητες του πετρελαίου μέσης πτητικότητας, όπως προέκυψαν από την διαφορική εξάτμιση με διαφορετικό αριθμό σταδίων .
- 5.4 Ιδιότητες του πετρελαίου υψηλής πτητικότητας, όπως προέκυψαν από την διαφορική εξάτμιση με διαφορετικό αριθμό σταδίων.
- 5.5 Μεταβολή B_o και R_s των 4 πτητικών δειγμάτων για 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 6.1 Ψευδοανηγμένη πίεση και θερμοκρασία για τα δείγματα 5 και 24, για τα αρχικά P_c και για αυξημένο P_c του C12+.
- 6.2 Ψευδοανηγμένη πίεση και θερμοκρασία για τα δείγματα 5,24 και 53, για τα αρχικά T_c και για αυξημένο T_c του C12+.

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

- 2.1 Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης ως προς την πίεση.
- 2.2 Λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου ως προς την πίεση.
- 3.1 Η εξάρτηση πίεσης - όγκου για ιδανικό αέριο σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (αλλά ίδιες ποσότητες αερίου). Κάθε καμπύλη έχει υπερβολική μορφή και ονομάζεται ισόθερμη.
- 3.2 Η εξάρτηση πίεσης - θερμοκρασίας για ιδανικό αέριο σε διαφορετικούς όγκους (αλλά ίδιες ποσότητες αερίου). Οι ευθείες γραμμές ονομάζονται ισόχωρες.
- 3.3 Ενέργεια Gibbs ενός μείγματος δύο συστατικών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού. Γραφική επίλυση κατά Baker.
- 3.4 Ενέργεια Gibbs ενός μείγματος δύο συστατικών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού. Γραφική επίλυση κατά Michelsen.
- 3.5 Διάγραμμα ροής προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας.
- 3.6 Διάγραμμα ροής αλγορίθμου εκτόνωσης δύο φάσεων.
- 3.7 Διάγραμμα ροής αλγορίθμου διαφορικής εξάτμισης.
- 4.1 Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για την πίεση στο σημείο φυσαλίδας για τα 317 δείγματα.
- 4.2 Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για τον ογκομετρικό συντελεστή σχηματισμού της υγρής φάσης B_o (vol/vol) για τα 317 δείγματα
- 4.3 Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για την πυκνότητα της υγρής φάσης d_{oil} (kg/m³) για τα 317 δείγματα.
- 4.4 Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για τον λόγο αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου R_s (vol/vol) για τα 317 δείγματα.
- 4.5 Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για την πίεση κορεσμού για τα 185 δείγματα.
- 4.6 Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για τον ογκομετρικό συντελεστή σχηματισμού της υγρής φάσης B_o (vol/vol) για τα 185 δείγματα.
- 4.7 Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για την πυκνότητα της υγρής φάσης d_{oil} (kg/m³) για τα 185 δείγματα.
- 4.8 Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για τον λόγο αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου R_s (vol/vol) για τα 185 δείγματα.
- 4.9 Κατανομή σύστασης (mole %) του μεθανίου για όλα τα δείγματα της ndb.
- 4.10 Κατανομή σύστασης (mole %) του ισοβουτανίου για όλα τα δείγματα της ndb.
- 4.11 Κατανομή σύστασης (mole %) του κανονικού βουτανίου για όλα τα δείγματα της ndb.
- 4.12 Κατανομή σύστασης (mole %) του βαρέως κλάσματος για όλα τα δείγματα της ndb.
- 4.13 Κατανομή θερμοκρασίας ταμειυτήρα για όλα τα δείγματα της ndb.
- 4.14 Κατανομή πίεσης κορεσμού για όλα τα δείγματα της ndb.
- 4.15 Κατανομή API πυκνότητας για όλα τα δείγματα της ndb.
- 4.16 Κατανομή ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού B_o (vol/vol) για όλα τα δείγματα της ndb.
- 4.17 Κατανομή λόγου αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s (vol/vol) για όλα τα δείγματα της ndb.
- 5.1 Καμπύλες B_o (vol/vol) του πετρελαίου χαμηλής πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.2 Καμπύλες R_s (vol/vol) του πετρελαίου χαμηλής πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.3 Καμπύλες d_{oil} (kg/m³) του πετρελαίου χαμηλής πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.4 Καμπύλες Z_v το πετρελαίου χαμηλής πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.

- 5.5 Καμπύλες B_o (vol/vol) του πετρελαίου μέσης πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.6 Καμπύλες R_s (vol/vol) του πετρελαίου μέσης πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.7 Καμπύλες d_{oil} (kg/m³) του πετρελαίου μέσης πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.8 Καμπύλες Z_v του πετρελαίου μέσης πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.9 Καμπύλες B_o (vol/vol) του πετρελαίου υψηλής πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.10 Καμπύλες R_s (vol/vol) του πετρελαίου υψηλής πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.11 Καμπύλες d_{oil} (kg/m³) του πετρελαίου υψηλής πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.12 Καμπύλες Z_v του πετρελαίου υψηλής πτητικότητας για 5,10 20 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.
- 5.13 Καμπύλες B_o (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 30.
- 5.14 Καμπύλες R_s (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 30.
- 5.15 Καμπύλες B_o (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του 33.
- 5.16 Καμπύλες R_s (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 33.
- 5.17 Καμπύλες B_o (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 77.
- 5.18 Καμπύλες R_s (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 77.
- 5.19 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού N_2 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων.
- 5.20 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού CO_2 ως προς την πίεση σε διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων.
- 5.21 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού H_2S ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων.
- 5.22 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού CH_4 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων.
- 5.23 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού C_2H_6 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων.
- 5.24 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού C_3H_8 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων.
- 5.25 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού iC_4H_{10} ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων.
- 5.26 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού nC_4H_{10} ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων.
- 5.27 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού N_2 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.
- 5.28 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού CO_2 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.
- 5.29 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού H_2S ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.
- 5.30 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού CH_4 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.
- 5.31 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού C_2H_6 σε 30 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.
- 5.32 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού C_3H_8 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.

- 5.33 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού iC_4H_{10} ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.
- 5.34 Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού nC_4H_{10} ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.
- 6.1 Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης B_o (vol/vol) ως προς την ανηγμένη πίεση (%) κατά την διαφορική εξάτμιση καθώς και ο χάρτης χρωματικής διαβάθμισης βάσει της πτητικότητας.
- 6.2 Λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s (vol/vol) ως προς την ανηγμένη πίεση (%) κατά την διαφορική εξάτμιση.
- 6.3 Συντελεστής απόκλισης υγρής φάσης Z_L ως προς την πίεση (MPa) κατά την διαφορική εξάτμιση.
- 6.4 Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης B_g (vol/vol) ως προς την ανηγμένη πίεση κατά την διαφορική εξάτμιση.
- 6.5 Σχετική πυκνότητα αέριας φάσης S_g ως προς την ανηγμένη πίεση (%) κατά την διαφορική εξάτμιση.
- 6.6 Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης Z_v ως προς την πίεση (MPa) κατά την διαφορική εξάτμιση.
- 6.7 Παράγωγος dB_o/dP_c ((vol/vol)/Pa) κάθε συστατικού.
- 6.8 Παράγωγος dB_o/dT_c ((vol/vol)/K) κάθε συστατικού.
- 6.9 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dP_c κάθε συστατικού.
- 6.10 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dP_c κάθε συστατικού και για όλα τα δείγματα, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .
- 6.11 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dP_c κάθε συστατικού των δειγμάτων με θερμοκρασία ταμιευτήρα $T_{res} < 250$ F, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .
- 6.12 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dT_c κάθε συστατικού.
- 6.13 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dT_c κάθε συστατικού και για όλα τα δείγματα, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .
- 6.14 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dT_c κάθε συστατικού των δειγμάτων με θερμοκρασία ταμιευτήρα $T_{res} < 250$ F, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .
- 6.15 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dw κάθε συστατικού.
- 6.16 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dw κάθε συστατικού και για όλα τα δείγματα, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .
- 6.17 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dw κάθε συστατικού των δειγμάτων με θερμοκρασία ταμιευτήρα $T_{res} < 250$ F, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .
- 6.18 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dZ_v/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.19 Διάγραμμα Standing υπολογισμού Z_v από ψευδοανηγμένη πίεση και θερμοκρασία.
- 6.20 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dZ_v/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.21 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dZ_v/dw για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.22 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dZ_L/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.23 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dZ_L/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.24 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dZ_L/dw για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.25 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dP_b/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.26 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dP_b/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.27 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dP_b/dw για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.28 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dP_c κάθε συστατικού.
- 6.29 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.30 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dT_c κάθε συστατικού.

- 6.31 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.32 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dw κάθε συστατικού.
- 6.33 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dw για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.34 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dR_s/dP_c κάθε συστατικού
- 6.35 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dR_s/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.36 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dR_s/dT_c κάθε συστατικού.
- 6.37 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dR_s/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.38 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dR_s/dw κάθε συστατικού.
- 6.39 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dR_s/dw για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.40 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dd_o/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.41 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dd_o/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.42 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dd_o/dw για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.43 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_g/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.44 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_g/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.45 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_g/dw για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.46 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dS_g/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.47 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dS_g/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.48 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dS_g/dw για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .
- 6.49 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dP_b/dP_c για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).
- 6.50 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dP_b/dT_c για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).
- 6.51 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dP_b/dw για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα
- 6.52 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dP_c για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).
- 6.53 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dT_c για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).
- 6.54 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dw για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).
- 6.55 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dd_o/dP_c για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).
- 6.56 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dd_o/dT_c για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).
- 6.57 Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dd_o/dw για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- 1.1** Ταξινόμηση των πετρελαίων
- 2.1** Σχηματική απεικόνιση αντλίας και κελιού υψηλής πίεσης
- 2.2** Σχηματική απεικόνιση της Μελέτης Σταθερής Μάζας πετρελαίου
- 2.3** Σχηματική απεικόνιση της Μελέτης Διαφορικής Εξάτμισης
- 2.4** Σχηματική απεικόνιση του Τεστ Διαχωριστήρα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Εισαγωγή

1.1 ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ

Το πετρέλαιο αποτελεί τον κύριο ενεργειακό πόρο της σύγχρονης βιομηχανικής κοινωνίας. Συγκρινόμενο με τα συμβατικά καύσιμα όπως ο άνθρακας, το πετρέλαιο έχει υψηλό ενεργειακό περιεχόμενο και είναι υγρό, γεγονός που καθιστά εύκολη τη μεταφορά και αποθήκευσή του.

Το παραγόμενο πετρέλαιο σήμερα χρησιμοποιείται σε ποσοστό 90% ως καύσιμο καλύπτοντας περίπου τις μισές ενεργειακές ανάγκες παγκοσμίως, ενώ μόνο το 10% της παραγωγής του χρησιμοποιείται ως πρώτη ύλη για την παραγωγή υλικών στην πετροχημική βιομηχανία.

1.2 ΧΗΜΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Το πετρέλαιο είναι ένα εξαιρετικά σύνθετο μείγμα κυρίως υδρογονανθράκων και άλλων ενώσεων άνθρακα και υδρογόνου που περιέχουν επιπλέον άζωτο, οξυγόνο, θείο και άτομα μετάλλων. Η σύσταση του πετρελαίου παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ανάλογα με την προέλευση και την ηλικία του. Στον Πίνακα 1.1 ^[1] παρουσιάζεται η μέση στοιχειακή ανάλυση του πετρελαίου.

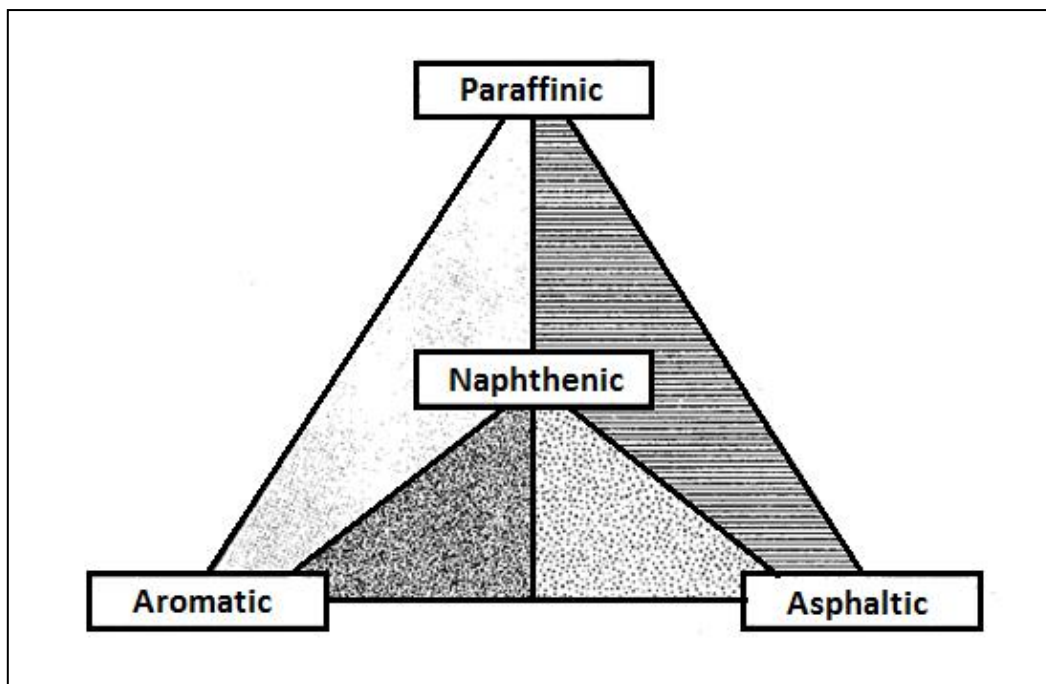
Στοιχείο	Περιεκτικότητα % (κ.β)
Άνθρακας	83 - 87
Υδρογόνο	10 - 14
Άζωτο	0.1 – 0.2
Οξυγόνο	0.05 -1.5
Θείο	0.05 – 6.0

Πίνακας 1.1: Μέση στοιχειακή σύσταση του πετρελαίου.

Οι υδρογονάνθρακες που απαντώνται στο πετρέλαιο είναι κυρίως αλκάνια, κυκλοαλκάνια και αρωματικές ενώσεις. Οι ολεφίνες (αλκένια) συναντώνται σπάνια, ενώ ακόμη σπανιότερα τα αλκίνια (υδρογονάνθρακες της σειράς του ακετυλενίου), διότι η πίεση και η θερμοκρασία που επικρατούν στους ταμειυτήρες πετρελαίου επιτρέπουν τις αντιδράσεις προσθήκης στα μόριά τους.

1.2.1 Συστηματική Ταξινόμηση Πετρελαίων

Η συστηματική ταξινόμηση των πετρελαίων έχει σημαντική αξία στη διαχείρισή τους, λόγω της τεράστιας ποικιλότητας που παρατηρείται στη σύστασή τους. Αρκετά συστήματα έχουν προταθεί αλλά μέχρι σήμερα κανένα δεν έχει γίνει συνολικά αποδεκτό, ωστόσο το παλαιότερο και περισσότερο διαδεδομένο διακρίνει τα πετρέλαια στη βάση της περιεκτικότητάς τους σε παραφίνες, αρωματικά και ασφαλτικά συστατικά.



Σχήμα 1.1: Ταξινόμηση των πετρελαίων^[1].

1.3 ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΜΕΤΑΝΑΣΤΕΥΣΗ ΚΑΙ ΠΑΓΙΔΕΥΣΗ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Η δημιουργία του πετρελαίου σχετίζεται με την δημιουργία ιζηματογενών πετρωμάτων από αποθέσεις σε θαλάσσια ή παραθαλάσσια περιβάλλοντα και αποτελεί προϊόν αποδόμησης των ζωικών και φυτικών ιστών οι οποίοι παγιδεύτηκαν μέσα στα πετρώματα στην διάρκεια της δημιουργίας τους. Η διεργασία αυτή έλαβε χώρα στη διάρκεια εκατομμυρίων ετών. Η κύρια ποσότητα πετρελαίου έχει δημιουργηθεί από μονοκύτταρους θαλάσσιους οργανισμούς. Η συγκέντρωσή τους στο βυθό και η ανάμιξή τους με την ύλη και την άμμο δημιούργησε πλούσιες σε οργανική ύλη δομές κάποιες από τις οποίες μετασχηματίστηκαν σε ιζηματογενή πετρώματα.

Κατά το πρώτο στάδιο της μεταμόρφωσής^[2] των μονοκύτταρων θαλάσσιων οργανισμών, μικροοργανισμοί μετατρέπουν μέρος του οργανικού υλικού σε μεθάνιο. Καθώς το βάθος του στρώματος αυξάνει, αυξάνει συγχρόνως και η θερμοκρασία με αποτέλεσμα της αναστολής της μικροβιακής δραστηριότητας που αντιστοιχεί στο τέλος της διαγένεσης. Τώρα πλέον οι θερμικές μετατροπές καθίστανται σημαντικές και το κηρογόνο που σχηματίστηκε διασπάται στα πρώτα στάδια της καταγένεσης σε μικρότερα και πλέον ευκίνητα μόρια τα βιτουμένα, τα οποία με τη σειρά τους μετατρέπονται σε μικρότερα μόρια υγρής και αέριας φάσης.

Η δημιουργία των μορίων των υδρογονανθράκων μέσα στη ιζηματογενή πετρώματα δημιουργεί αύξηση της πίεσης στον σχηματισμό που όταν υπερβεί την αντοχή του πετρώματος σχηματίζονται ρωγμές μέσω των οποίων ποσότητες υδρογονανθράκων αποβάλλονται στον περιβάλλοντα χώρο. Οι κύκλοι αυτοί, αύξησης της πίεσης του μητρικού πετρώματος – ρωγμάτωσης – αποβολής υδρογονανθράκων μπορεί να επαναληφθούν πολλές φορές κατά την διάρκεια της ωρίμανσης.

Η ροή των υδρογονανθράκων μέσα στα διαπερατά στρώματα κατά την διάρκεια της δευτερογενούς μετανάστευσης ρυθμίζεται κυρίως από τις δυνάμεις της άνωσης, καθώς οι υδρογονάνθρακες έχουν μικρότερη πυκνότητα από το νερό το εκτοπίζουν προς τα κάτω, ενώ αυτοί κινούνται προς τα πάνω.

Η προς τα πάνω κίνηση των μεταναστευόντων υδρογονανθράκων συνεχίζεται μέχρις ότου η ροή συναντήσει αδιαπέρατο πέτρωμα όπου οι τριχοειδείς πιέσεις εισόδου στους πόρους

του οποίου δεν δύνανται να υπερνικηθούν από τις δυνάμεις άνωσης. Τα αδιαπέρατα πετρώματα ονομάζονται παγίδες.

1.4 ΕΚΜΕΤΑΛΛΕΥΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

1.4.1 Ανίχνευση

Η ανίχνευση των ταμιευτήρων υδρογονανθράκων γίνεται με διάφορες μεθόδους έρευνας, οι οποίες διακρίνονται σε:

- Επιφανειακή έρευνα
- Γεωλογική έρευνα
- Γεωφυσική έρευνα

Η επιφανειακή έρευνα μπορεί να προσφέρει μόνο ενδείξεις, ενώ η γεωλογική έρευνα αποτελεί την πρώτη φάση της συστηματικής αναζήτησης του πετρελαίου. Ιδιαίτερης σημασίας είναι ο συσχετισμός των γεωλογικών σχηματισμών της υπό έρευνας περιοχής με τους αντίστοιχους σχηματισμούς γειτονικών πετρελαιοπαραγωγών και επομένως εντατικά μελετημένων περιοχών. Τέλος, η γεωφυσική έρευνα, με τις τρεις βασικές μεθόδους (μαγνητική, βαρυτομετρική και σεισμική), δίνει εξαιρετικά ενδιαφέρουσες πληροφορίες για την γεωλογική δομή του υπεδάφους.

1.4.2 Ερευνητικές Γεωτρήσεις

Αφού τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνητικών προσπαθειών συνεκτιμηθούν και αξιολογηθούν και εφόσον προκύψουν αποχρώσεις ενδείξεις, εκλέγεται το σημείο στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η πρώτη γεώτρηση. Το γεωτρύπανο με το βοηθητικό εξοπλισμό εγκαθίσταται στη σωστή θέση και ολοκληρώνονται οι προετοιμασίες. Η δοκιμαστική γεώτρηση εκτελείται και συλλέγεται ένας μεγάλος αριθμός στοιχείων με τα οποία επαληθεύονται ή όχι οι ως τότε πληροφορίες και επεκτείνεται η γνώση όσον αφορά τη γεωλογική δομή του υπεδάφους και την παρουσία ρευστών στους πόρους των πετρωμάτων. Τα δείγματα που συλλέγονται προσφέρονται για γεωχημικές μελέτες όσο και για πλήρη εργαστηριακή ανάλυση. Για την αναγνώριση όλων των λιθολογικών μονάδων και των ρευστών που συνάντησε το γεωτρύπανο τοποθετούνται στο φρέαρ όργανα και πραγματοποιούνται οι διαγραφίες (ηλεκτρικές, ραδιενεργές και ακουστικές), τα δεδομένα των οποίων αντιστοιχούν σε φυσικές ιδιότητες των πετρωμάτων και των περιεχόμενων ρευστών.

1.4.3 Αξιολόγηση Ταμιευτήρα

Όλες οι πληροφορίες που συλλέχθηκαν κατά την ερευνητική φάση συνεκτιμώνται για την κατάρτιση ενός όσο το δυνατόν πιο αριστοποιημένου σχεδίου ανάπτυξης. Αρχικά υπολογίζεται ο όγκος των υδρογονανθράκων που περιέχονται μέσα στον ταμιευτήρα καθώς επίσης και το ποσοστό εξ αυτών που ελπίζεται τελικά να ανακτηθεί. Αποφασίζεται ο αριθμός των παραγωγικών γεωτρήσεων καθώς και τα σημεία στα οποία θα πραγματοποιηθούν με ένα συνδυασμό που θα επιτυγχάνει την ελαχιστοποίηση του κόστους και την μεγιστοποίηση της αποληψιμότητας. Στη συνέχεια καθορίζονται οι ρυθμοί παραγωγής από κάθε γεώτρηση και τίθενται οι προδιαγραφές των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των παραγόμενων ρευστών στην επιφάνεια. Τέλος, θα χρησιμοποιηθούν φυσικά και μαθηματικά μοντέλα για την πρόβλεψη της παραγωγής και της κίνησης των ρευστών ανά πάσα χρονική στιγμή μέσα στο πορώδες μέσο.

1.4.4 Στάδιο Παραγωγής

Η παραγωγή του κοιτάσματος παρακολουθείται μέρα με τη μέρα και αναλύεται ανά γεώτρηση και ανά παράγουσα ζώνη. Η ακρίβεια των χρησιμοποιούμενων οργάνων μέτρησης της παροχής των παραγόμενων φάσεων ελέγχεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Σχεδιάζονται επίσης τεστ για την καταγραφή της εξέλιξης της τιμής της μέσης πίεσης στον ταμιευτήρα. Η μετατόπιση της θέσης των διεπιφανειών αερίου/πετρελαίου και πετρελαίου/νερού καταγράφεται με το χρόνο.

Η ανάλυση των στοιχείων παραγωγής επιτρέπει τη διάγνωση του κυρίαρχου μηχανισμού με τον οποίο παράγεται το ρευστό. Αυτό θα επιτρέψει την έγκαιρη λήψη μέτρων για τη συνέχιση της παραγωγής υπό αριστοποιημένες συνθήκες και θα βελτιώσει τις προβλέψεις για την τελική αποληψιμότητα. Τα μοντέλα θα τροποποιηθούν ώστε να συμφωνήσουν με τα δεδομένα και να διορθώσουν τις αρχικές εκτιμήσεις και προβλέψεις τους. Το γενικό μοντέλο προσομοίωσης συνδυάζει στους κόλπους του όλα τα δεδομένα και αποτελεί την πλέον πολύπλοκη αλλά και ολοκληρωμένη προσέγγιση στο τι συμβαίνει μέσα στον ταμιευτήρα κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσής του.

Αν οι δεδομένες συνθήκες το επιβάλλουν, δευτερογενής παραγωγή θα τεθεί σε εφαρμογή με έγχυση νερού από ειδικά τοποθετημένες γεωτρήσεις έγχυσης, με τέτοιο τρόπο ώστε το νερό να αναπληρώσει στους πόρους του πετρώματος τους παραγόμενους υδρογονάνθρακες και να κρατήσει την πίεση στον ταμιευτήρα υψηλή για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα αυξάνοντας έτσι την αποληψιμότητα.

Τέλος, αν οι συνθήκες επιτρέπουν και τις καθιστούν οικονομικά βιώσιμες, μέθοδοι τριτογενούς παραγωγής μπορούν να προγραμματιστούν και να τεθούν σε εφαρμογή με στόχο την ανάκτηση μερικών περαιτέρω ποσοστιαίων εκατοστών των αρχικώς περιεχόμενων υδρογονανθράκων.

1.4.5 Μεταφορά Πετρελαίου

Το πετρέλαιο ως επί το πλείστον μεταφέρεται με αγωγούς από τις γεωτρήσεις παραγωγής στα διυλιστήρια και στην συνέχεια στην κατανάλωση. Σημαντικές ποσότητες μεταφέρονται επίσης με tankers, χωρητικότητας πάνω από 250.000t, και επίγεια οχήματα.

Η κυριότερη επεξεργασία του πετρελαίου πριν τη μεταφορά του από τους χώρους παραγωγής περιλαμβάνει την απομάκρυνση του νερού, το οποίο μπορεί να φτάνει και το 80-90% (κ.ο) και δημιουργεί σημαντικά προβλήματα διάβρωσης των αγωγών λόγω της υψηλής αλατότητάς του. Οι επιτρεπτές συγκεντρώσεις του νερού στο πετρέλαιο που πρόκειται να μεταφερθεί μέσω αγωγού είναι μικρότερες από 2% (κ.ο).

1.5 ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΡΕΥΣΤΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ

1.5.1 PVT Ιδιότητες

Στη Μηχανική Ταμιευτήρων μετά τον εντοπισμό ενός ταμιευτήρα και την πραγματοποίηση γεώτρησης είναι απαραίτητη η συλλογή δειγμάτων για τον προσδιορισμό της ογκομετρικής συμπεριφοράς του πετρελαϊκού ρευστού, η οποία αποτελεί ένα αντικείμενο μείζονος σημασίας. Η ογκομετρική συμπεριφορά των ρευστών προσδιορίζεται μέσω των σύνθετων PVT ιδιοτήτων των πετρελαίων. Οι σύνθετες PVT ιδιότητες σχετίζονται με τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των ρευστών και αποτελούν μεγέθη τα οποία εκφράζουν και ποσοτικοποιούν χαρακτηριστικά όπως η περιεκτικότητα του πετρελαίου σε διαλυμένο αέριο, ο βαθμός συρρίκνωσής του και η σχέση μεταξύ του όγκου σε συνθήκες ταμιευτήρα και σε κανονικές. Η γνώση των σύνθετων PVT ιδιοτήτων είναι απαραίτητη τόσο κατά την προσομοίωση του ταμιευτήρα, όσο και κατά τη διάρκεια εκμετάλλευσής του.

Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων αυτών επιτυγχάνεται μέσω εργαστηριακών μελετών, οι οποίες απαιτούν μεγάλη ποσότητα δείγματος, απαιτούν υψηλό κόστος και είναι ιδιαίτερα χρονοβόρες. Χαρακτηριστικές μελέτες πετρελαίων είναι η μελέτη σταθερής μάζας, η μελέτη διαφορικής εξάτμισης και το τεστ διαχωριστήρα.

1.5.2 Υπολογιστικά Μοντέλα Προσδιορισμού PVT Ιδιοτήτων

Οι εργαστηριακές μελέτες όπως τονίστηκε παραπάνω έχουν υψηλό κόστος και είναι ιδιαίτερα χρονοβόρες, γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν ή να επαναληφθούν πολλές φορές. Ωστόσο, κατά την προσομοίωση ενός ταμιευτήρα σε διάφορα χρονικά και χωρικά σημεία απαιτούνται πολυάριθμοι υπολογισμοί των σύνθετων PVT ιδιοτήτων. Ταυτόχρονα, κατά την εκμετάλλευση ενός ταμιευτήρα απαιτείται ο προσδιορισμός των σύνθετων PVT ιδιοτήτων σε διάφορα χρονικά στάδια της εκμετάλλευσης.

Για τους λόγους αυτούς αναπτύχθηκαν υπολογιστικά μοντέλα τα οποία μπορούν να περιγράψουν με ακρίβεια την ογκομετρική συμπεριφορά των πετρελαίων. Πρόκειται για αλγόριθμους προσομοίωσης οι οποίοι χρησιμοποιούν μαθηματικές εξισώσεις που περιγράφουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του ρευστού και μπορούν στην ουσία να αντικαταστήσουν τις εργαστηριακές μελέτες. Οι αλγόριθμοι προσομοίωσης βασίζονται σε καταστατικές εξισώσεις θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών (Equations Of State – EoS) οι οποίες αποτελούν μαθηματικές εξισώσεις που συνδέουν τα βασικά θερμοδυναμικά μεγέθη πίεση, θερμοκρασία και όγκο. Οι καταστατικές εξισώσεις περιλαμβάνουν ένα σύνολο παραμέτρων από τα οποία εξαρτάται η προβλεπόμενη συμπεριφορά των επιμέρους συστατικών των ρευστών. Οι τιμές αυτές δεν είναι πάντα γνωστές με ακρίβεια, δεδομένου ότι λόγω της πολυπλοκότητάς τους τα πετρελαϊκά ρευστά περιγράφονται με χρήση ψευδο-συστατικών τα οποία με τη σειρά τους είναι μείγματα, οι παράμετροι των οποίων είναι γνωστές μόνο προσεγγιστικά. Επομένως, για να μπορέσουν τα υπολογιστικά μοντέλα να προβλέψουν την ογκομετρική συμπεριφορά των πετρελαίων με ακρίβεια απαιτείται η ρύθμιση (tuning) των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων που τα διέπουν.

Η ρύθμιση (tuning) των μοντέλων αποτελεί μια διαδικασία κατά τη διάρκεια της οποίας μεταβάλλονται οι χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστατικών του μοντέλου, προκειμένου οι τιμές οι οποίες προβλέπονται από το ίδιο το μοντέλο για τις ιδιότητες οι οποίες έχουν μετρηθεί πειραματικά να ταυτίζονται με τις δεύτερες. Συγκεκριμένα, αρχικά εκπονούνται οι εργαστηριακές μελέτες και προσδιορίζονται οι πειραματικές τιμές των σύνθετων PVT ιδιοτήτων, μετά υπολογίζονται οι τιμές τους από το μοντέλο προσομοίωσης και τέλος μεταβάλλονται κατάλληλα οι χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες του μοντέλου ως ότου επιτευχθεί ταύτιση των τιμών ή τουλάχιστον η ελαχιστοποίησή της απόκλισής τους. Με το ρυθμισμένο πια μοντέλο μπορούν να πραγματοποιηθούν όλοι οι υπολογισμοί των σύνθετων PVT ιδιοτήτων σε όλα τα στάδια προσομοίωσης και εκμετάλλευσης του ταμιευτήρα.

Σαν ευαισθησία νοείται η επίδραση που ασκεί μια ανεξάρτητη μεταβλητή σε μια εξαρτημένη. Για τη ρύθμιση ενός μοντέλου απαιτείται η ελαχιστοποίηση της απόκλισης των πειραματικών από τις υπολογισμένες τιμές των σύνθετων PVT ιδιοτήτων. Για να επιτευχθεί αυτή η ελαχιστοποίηση πρέπει να είναι γνωστή η ευαισθησία των σύνθετων PVT ιδιοτήτων (εξαρτημένες) από τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες (ανεξάρτητες), κάτι το οποίο προσδιορίζεται με το διάνυσμα κλίσης Gradient. Το διάνυσμα κλίσης χρησιμοποιείται σε προβλήματα βελτιστοποίησης μιας συνάρτησης υπολογίζοντας τις αντίστοιχες παραγώγους ως προς τις ανεξάρτητες μεταβλητές. Αντίστοιχα, η ρύθμιση ενός μοντέλου αποτελεί ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης και συγκεκριμένα ελαχιστοποίησης, καθώς απαιτείται ο υπολογισμός των παραγώγων των σύνθετων PVT ιδιοτήτων και η εύρεση των τιμών των χαρακτηριστικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που ελαχιστοποιούν την απόκλιση πειραματικών με τις υπολογισμένες τιμές.

1.6 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής αποτελεί η μελέτη της ευαισθησίας των βασικών ιδιοτήτων PVT πετρελαίων ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών. Η μελέτη ευαισθησίας έχει δύο στόχους: ο πρώτος είναι να προσδιορισθεί η επιρροή που ασκεί κάθε χαρακτηριστική θερμοδυναμική ιδιότητα στις βασικές ιδιότητες PVT πετρελαίων μέσω του υπολογισμού των αντίστοιχων παραγώγων και ο δεύτερος είναι να χρησιμοποιηθούν τα συμπεράσματα αυτά για την υποβολή της διαδικασίας ρύθμισης (tuning). Ο λόγος για τον οποίο μελετήθηκαν οι χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες μόνο των βαρέων συστατικών είναι γιατί στα συστατικά από C_1 μέχρι και C_5 δεν πραγματοποιείται ρύθμιση καθώς αποτελούν καθαρά συστατικά και όχι ψευδοσυστατικά, άρα μια μελέτη αυτών δεν θα είχε νόημα.

Για την επίτευξη των παραπάνω στόχων αρχικά δημιουργήθηκαν οι κατάλληλοι αλγόριθμοι προσομοίωσης των εργαστηριακών μελετών, ως συνδυασμοί των αλγορίθμων θερμοδυναμικής σταθερότητας και εκτόνωσης δύο φάσεων καθώς και αυτού του προσδιορισμού της πίεσης φυσαλίδας. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε μια βάση δεδομένων και η θερμοδυναμική συμπεριφορά των ρευστών που περιείχε προσομοιώθηκε με τους αλγορίθμους. Για κάθε ένα από τα δείγματα της βάσης δεδομένων υπολογίστηκε αριθμητικά η ευαισθησία των θεμελιωδών μεγεθών ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών. Στα θεμελιώδη μεγέθη περιλαμβάνονται το ολικό μοριακό κλάσμα (n_g), ο συντελεστής απόκλισης της υγρής φάσης (Z_L) ο συντελεστής απόκλισης της αέριας φάσης (Z_V), καθώς και η πίεση κορεσμού (P_b). Ως χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών λαμβάνονται η κρίσιμη πίεση (P_c), η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), και ο ακεντρικός παράγοντας (ω). Στη συνέχεια και με χρήση της ευαισθησίας των θεμελιωδών μεγεθών προσδιορίστηκε η ευαισθησία των σύνθετων PVT ιδιοτήτων όπως ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού της υγρής φάσης (B_o), ο λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου (R_s), η πυκνότητα υγρής φάσης (d_o), ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού της αέριας φάσης (B_g) και η σχετική πυκνότητα (S_g). Για όλες τις παραπάνω περιπτώσεις δημιουργήθηκαν τα κατάλληλα διαγράμματα.

1.7 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το Κεφάλαιο 1 αποτελεί την εισαγωγή.

Στο Κεφάλαιο 2 περιγράφονται οι σύνθετες PVT ιδιότητες τόσο των υγρών όσο και των αερίων φάσεων, καθώς τα πετρέλαια στις συνθήκες άντλησης και παραγωγής βρίσκονται συνήθως σε διφασική μορφή. Επιπλέον, περιγράφονται και οι τυποποιημένες εργαστηριακές μελέτες προσδιορισμού των ιδιοτήτων των πετρελαίων και συγκεκριμένα η μελέτη Σταθερής Μάζας (Constant Mass Study), η μελέτη Διαφορικής Εξάτμισης (Differential Vaporisation) και το Τεστ Διαχωριστήρα (Separation Test).

Οι μαθηματικές εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στους αλγορίθμους προσομοίωσης όπως οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις (Equations Of State, EOS) περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3. Αναφορά γίνεται και στο πρόβλημα θερμοδυναμικής σταθερότητας, στο πρόβλημα εκτόνωσης δύο φάσεων και στον υπολογισμό του σημείου φυσαλίδας, καθώς επίσης και στους αντίστοιχους αλγορίθμους. Τέλος, αναλύονται τα μοντέλα προσομοίωσης που δημιουργήθηκαν για τις τρεις εργαστηριακές μελέτες.

Ακολουθεί στο Κεφάλαιο 4 μια εκτενής περιγραφή και ανάλυση της βάσης δεδομένων. Συγκεκριμένα αναλύονται οι τρόποι με τους οποίους επιλέχθηκαν τα τελικά δείγματα και περιγράφονται τα βασικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων όπως η σύσταση και οι συνθήκες πίεση και θερμοκρασία.

Στο Κεφάλαιο 5, μελετάται η εξάρτηση των αποτελεσμάτων της μελέτης διαφορικής εξάτμισης από τον αριθμό των εκτελούμενων σταδίων.

Στο Κεφάλαιο 6 περιγράφονται μέσω διαγραμμάτων οι σύνθετες PVT ιδιότητες. Στη συνέχεια υπολογίζονται οι παράγωγοι των θεμελιωδών μεγεθών και των σύνθετων PVT ιδιοτήτων ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστατικών και δημιουργούνται τα αντίστοιχα διαγράμματα τα οποία και αναλύονται.

Τα συμπεράσματα αναλύονται στο Κεφάλαιο 7.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Ιδιότητες ρευστών ταμιευτήρων και
εργαστηριακός προσδιορισμός τους

2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για την εκμετάλλευση ενός ταμειυτήρα είναι απαραίτητη η γνώση των φάσεων που σχηματίζονται μέσα σε αυτόν κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσης, καθώς και οι ιδιότητες τους αλλά και οι μεταβολές αυτών με τις συνθήκες. Η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας διαλυμένου αερίου στο πετρέλαιο σε συνθήκες ταμειυτήρα, οδηγεί στην συρρίκνωση του πετρελαίου όταν αυτό εκτονωθεί σε επιφανειακές συνθήκες. Επίσης, το ελεύθερο αέριο σε συνθήκες ταμειυτήρα εκτονώνεται μέχρι και μερικές εκατοντάδες φορές όταν βρεθεί σε επιφανειακές συνθήκες.

Οι παραπάνω παρατηρήσεις οδήγησαν στην ανάγκη επινόησης κάποιων μεγεθών τα οποία να εκφράζουν και να ποσοτικοποιούν αυτές τις αλληλεπιδράσεις, ώστε να διευκολύνονται οι υπολογισμοί. Έτσι εισήχθησαν οι PVT ιδιότητες, οι οποίες πήραν την ονομασία τους από τα χαρακτηριστικά μεγέθη πίεση (Pressure), όγκο (Volume) και θερμοκρασία (Temperature).

Οι PVT ιδιότητες προσδιορίζονται με εργαστηριακές μεθόδους σε εξειδικευμένα εργαστήρια τα οποία ανήκουν είτε στις ίδιες εταιρείες πετρελαίου ή τις περισσότερες φορές σε εταιρείες που ειδικεύονται στην εκπόνηση εργαστηριακών μελετών και προσφέρουν υπηρεσίες υψηλής τεχνολογίας.

Οι μελέτες αυτές όσον αφορά την προέλευση των δειγμάτων χωρίζονται σε μελέτες επί επιφανειακών δειγμάτων και μελέτες επί υπόγειων δειγμάτων. Επίσης ανάλογα με την θέση της θερμοκρασίας του ταμειυτήρα ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία στο διάγραμμα φάσεων διακρίνονται σε μελέτες πετρελαίων και μελέτες αέριων συμπυκνωμάτων.

Στην παρούσα διπλωματική, η οποία περιορίζεται στη μελέτη πετρελαίων θα γίνει αναφορά μόνο στις μελέτες πετρελαίων.

Στα επόμενα κεφάλαια του κειμένου θα παρουσιαστούν τα λεγόμενα θεμελιώδη θερμοδυναμικά μεγέθη τα οποία αποτελούν ποσότητες από τις οποίες προκύπτουν υπολογιστικά οι PVT ιδιότητες. Ως εκ τούτου, προκειμένου να αναδειχθεί η διαφορά μεταξύ των θεμελιωδών θερμοδυναμικών μεγεθών και των PVT ιδιοτήτων, οι τελευταίες αναφέρονται συχνά ως σύνθετες PVT ιδιότητες. Ωστόσο, για απλοποίηση των ορισμών και για την καλύτερη κατανόηση του κειμένου θα αναφέρονται απλά ως PVT ιδιότητες.

2.2 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΡΕΥΣΤΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω στην παρούσα διπλωματική εξετάζονται πετρέλαια, ωστόσο τα περισσότερα ρευστά στις συνθήκες παραγωγής και άντλησης βρίσκονται σε διφασική ισορροπία υγρού – αερίου. Για αυτό θεωρείται σκόπιμη η αναφορά και των ιδιοτήτων των αέριων φάσεων.

2.2.1 Ιδιότητες Αέριων Φάσεων Υδρογονανθράκων

Σαν αέριο ορίζεται το ρευστό εκείνο το οποίο δεν έχει ούτε δικό του σχήμα ούτε όγκο αλλά καταλαμβάνει το σχήμα και τον όγκο του δοχείου μέσα στο οποίο περιέχεται.

Στη Μηχανική Πετρελαίου^[2] οι βασικές ιδιότητες αέριων οι οποίες μελετώνται είναι η σύσταση, η σχετική πυκνότητα του αερίου και ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης.

Σχετική Πυκνότητα Αέριας Φάσης

Ως *σχετική πυκνότητα (Relative Density)* ενός αερίου μείγματος υδρογονανθράκων ορίζεται ο λόγος της πυκνότητας του μίγματος προς την πυκνότητα του ξηρού αέρα μετρούμενες και οι δύο σε κανονικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

$$\text{Relative density} = \frac{\text{density}_{\text{gas}}}{\text{density}_{\text{air}}} \quad (2.1)$$

Ο λόγος των πυκνοτήτων μπορεί να εκφραστεί και σαν λόγος μοριακών βαρών με τη βοήθεια του ειδικού βάρους. Το ειδικό βάρος ενός αερίου S_g (*Specific Gravity*) ορίζεται ως το μοριακό βάρος του αερίου, προς το μοριακό βάρος ενός αερίου αναφοράς. Για τα αέρια, σαν υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται ο ξηρός αέρας:

$$S_g = \frac{MW_g}{MW_{\text{air}}} = \frac{MW_g}{28,97} \quad (2.2)$$

Το ειδικό βάρος είναι αδιάστατο μέγεθος.

Ογκομετρικός Συντελεστής Σχηματισμού Αέριας Φάσης

Στη Μηχανική Πετρελαίου είναι πολύ σημαντική η συσχέτιση μεταξύ των όγκων που ένα αέριο μείγμα υδρογονανθράκων καταλαμβάνει ευρισκόμενο σε δύο διαφορετικές συνθήκες και συγκεκριμένα στις συνθήκες σχηματισμού και στις κανονικές συνθήκες (ατμόσφαιρα), λόγω του ότι συνήθως οι όγκοι μετρούνται σε συνθήκες επιφανείας και πρέπει να μετατραπούν σε συνθήκες ταμιευτήρα για τον έλεγχο της διαχείρισης του κοιτάσματος. Για τον λόγο αυτό εισήχθη ο όρος *Ογκομετρικός Συντελεστής Σχηματισμού Αέριας Φάσης* (*Gas Formation Volume Factor*) που συμβολίζεται με B_g και ορίζεται ως ο λόγος του όγκου που καταλαμβάνει το αέριο σε συνθήκες ταμιευτήρα, προς τον όγκο του αερίου σε κανονικές συνθήκες:

$$B_g = \frac{V_g^{\text{res}}}{V_g^{\text{sc}}} \quad (2.3)$$

Εξ ορισμού το B_g είναι αδιάστατο, ωστόσο πολλές φορές οι δύο όγκοι εκφράζονται με διαφορετικές μονάδες και συγκεκριμένα σε bbl (barrels-βαρέλια) ο όγκος του αερίου σε συνθήκες ταμιευτήρα και σε scf (standard cubic feet –κυβικά πόδια) ο όγκος του αερίου σε κανονικές συνθήκες.

Προσοχή πρέπει να δίδεται επίσης, αν σαν αποτέλεσμα συμπεκνώσεως μέρους του αερίου εντός της γεώτρησης ή στο σύστημα διαχωρισμού, η σύσταση του αερίου στην επιφάνεια ενδέχεται να είναι διαφορετική από αυτήν στον ταμιευτήρα. Στην περίπτωση αυτή ο όγκος του συμπεκνώματος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη για τον υπολογισμό του όγκου σε συνθήκες ταμιευτήρα.

2.2.2 Ιδιότητες Υγρών Φάσεων Υδρογονανθράκων

Σαν υγρό ορίζεται το ρευστό εκείνο το οποίο δεν έχει δικό του σχήμα, αλλά έχει δεδομένο όγκο για μια δεδομένη μάζα σε δεδομένες συνθήκες. Παρόλο που η ογκομετρική συμπεριφορά των υγρών έχει μελετηθεί εντατικά, στον τομέα της θεωρίας διατίθενται λιγότερο αξιόπιστα εργαλεία πρόβλεψης από ότι για τα αέρια.

Στη Μηχανική Πετρελαίου οι βασικές ιδιότητες των υγρών οι οποίες μελετώνται είναι η σύσταση, η σχετική πυκνότητα υγρού, η συμπιεστότητα υγρών και η πυκνότητα.

Σχετική Πυκνότητα Υγρής Φάσης

Η *σχετική πυκνότητα* (*Relative Density*) ενός υγρού μείγματος ορίζεται ανάλογα όπως και στα αέρια ως ο λόγος της πυκνότητας του μείγματος προς την πυκνότητα του καθαρού νερού μετρημένες αμφότερες σε κανονικές συνθήκες.

$$\text{Relative density} = \frac{\text{density}_{\text{oil}}}{\text{density}_{\text{water}}} \quad (2.4)$$

Συμπιεστότητα Υγρών

Η συμπιεστότητα είναι ένα μέτρο της σχετικής μεταβολής του όγκου ως προς τη μεταβολή της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία. Η συμπιεστότητα των υγρών είναι τάξεις μεγέθους μικρότερη από την συμπιεστότητα των αερίων. Ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας ορίζεται ως:

$$C = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \quad (2.5)$$

Ο συντελεστής αυτός είναι ιδιαίτερα σημαντικός καθώς ορίζει το μέτρο της εκτόνωσης που συνοδεύει μια μείωση της πίεσης σαν αποτέλεσμα παραγωγής μια ποσότητας ρευστού υπό σταθερή θερμοκρασία.

Πυκνότητα Υγρών Φάσεων Υδρογονανθράκων

Η πυκνότητα (*density*) των υγρών φάσεων των υδρογονανθράκων ορίζεται ως ο λόγος της μάζας προς τον όγκο του υγρού:

$$d_{oil} = \frac{m_{oil}}{V_{oil}} \quad (2.6)$$

Η πυκνότητα μπορεί να προσδιοριστεί υπολογιστικά από τη σύσταση του ρευστού, χρησιμοποιώντας δεδομένα παραγωγής (Μέθοδος Ιδανικής Διάλυσης και Μέθοδος Katz), αλλά και πειραματικά. Μονάδα μέτρησης στο SI είναι το kg/m^3 .

2.2.3 Ιδιότητες Διφασικών Συστημάτων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στους περισσότερους ταμιευτήρες τα ρευστά στις συνθήκες παραγωγής και άντλησης βρίσκονται σε κατάσταση διφασικής ισορροπίας, οπότε το σημείο που συμβολίζει στο διάγραμμα φάσεων p - T τις συνθήκες βρίσκεται εντός του φακέλου φάσεων. Αποτέλεσμα λοιπόν αυτού είναι να συνυπάρχουν δύο φάσεις η υγρή και η αέρια. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της ισορροπίας διφασικών συστημάτων περιλαμβάνει τον υπολογισμό των ολικών μοριακών κλασμάτων κάθε φάσης καθώς και της σύστασης του αερίου και του υγρού.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατάσταση μέσα στον ταμιευτήρα με την συνύπαρξη των δυο φάσεων. Από τη στιγμή που η αέρια φάση έχει σχηματιστεί, καθώς η πίεση έχει πέσει κάτω από το σημείο βρασμού κάθε περαιτέρω πτώση της πίεσης έχει σαν αποτέλεσμα:

- Ολοένα και περισσότερα μόρια υδρογονανθράκων να μεταφέρονται από την υγρή στην αέρια φάση.
- Η αέρια φάση που είχε σχηματιστεί σε υψηλότερες πιέσεις να εκτονώνεται.

Καθώς τα αέρια είναι συμπίεσιμα, ο συνδυασμός των δύο ανωτέρω παραγόντων συμβάλλει σε μια διαρκή αύξηση του όγκου τους, ενώ η υγρή φάση ολοένα και συρρικνώνεται λόγω της αφαίμαξης που της προκαλεί η συνεχιζόμενη απομάκρυνση μορίων.

Οι ιδιότητες οι οποίες μελετώνται στα διφασικά συστήματα είναι ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης, ο λόγος αερίου/ πετρελαίου και ο λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρέλαιο.

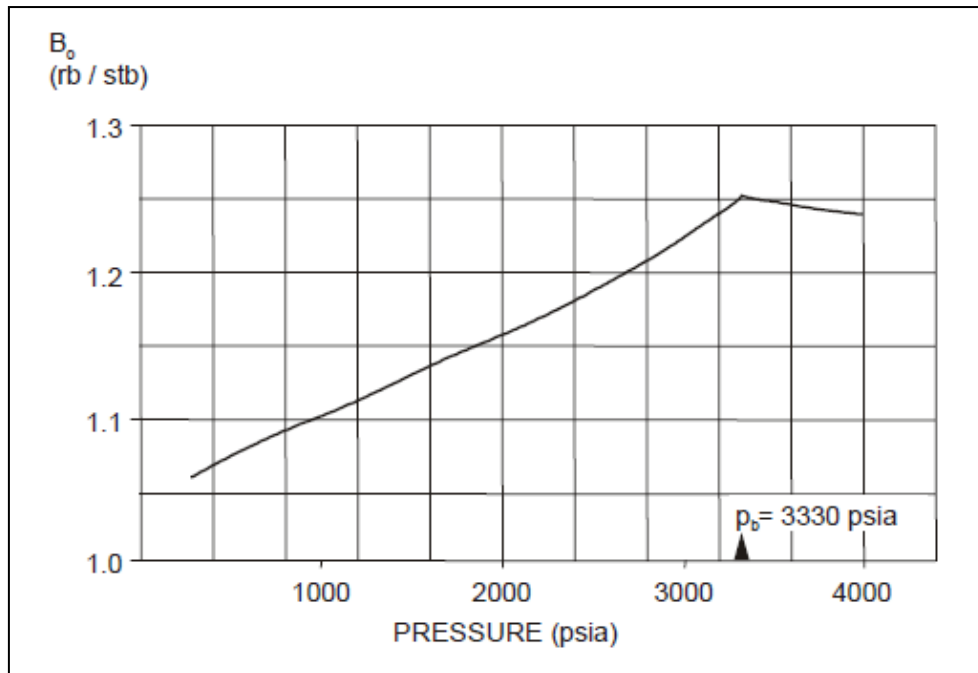
Ογκομετρικός Συντελεστής Σχηματισμού Υγρής Φάσης

Σαν Ογκομετρικός Συντελεστής Σχηματισμού Υγρής Φάσης (*Oil Formation Volume Factor*) ορίζεται ο λόγος του όγκου που ένα υγρό μείγμα (συμπεριλαμβανομένων και των αερίων που περιλαμβάνει εν διαλύσει) καταλαμβάνει στις συνθήκες ταμιευτήρα, προς τον όγκο του

υγρού που θα απομείνει αφού το μείγμα ισορροπήσει σε κανονικές συνθήκες στην επιφάνεια (τα εν διαλύσει αέρια έχουν απελευθερωθεί). Ο συντελεστής αυτός συμβολίζεται με B_o .

$$B_o = \frac{V_o^{res}}{V_o^{sc}} \quad (2.8)$$

Το B_o λαμβάνει πάντα τιμές μεγαλύτερες από τη μονάδα. Για πιέσεις μικρότερες από το σημείο φυσαλίδας (Bubble Point) ο δείκτης B_o μειώνεται με μείωση της πίεσης, γιατί σχηματίζεται αέρια φάση και ο όγκος του πετρελαίου στον ταμιευτήρα μειώνεται. Για αύξηση της πίεσης πάνω από το σημείο φυσαλίδας το B_o επίσης μειώνεται, καθώς λόγω συμπίεσης μειώνεται ο όγκος του πετρελαίου σε συνθήκες ταμιευτήρα. Έτσι στο σημείο φυσαλίδας παρουσιάζεται μέγιστη τιμή του B_o (Διάγραμμα 2.1)^[3].



Διάγραμμα 2.1: Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης ως προς την πίεση.

Λόγος Αερίου/ Πετρέλαιο GOR

Ο λόγος αερίου/ πετρέλαιο (Gas-Oil ratio) GOR ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του παραχθέντος αερίου μετρημένου σε κανονικές συνθήκες, προς τον όγκο του παραχθέντος πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες. Σαν όγκος αερίου λαμβάνεται το σύνολο του αερίου που εκλύεται και βρισκόταν είτε εν διαλύσει στο υγρό είτε σε ελεύθερη μορφή (gas cap).

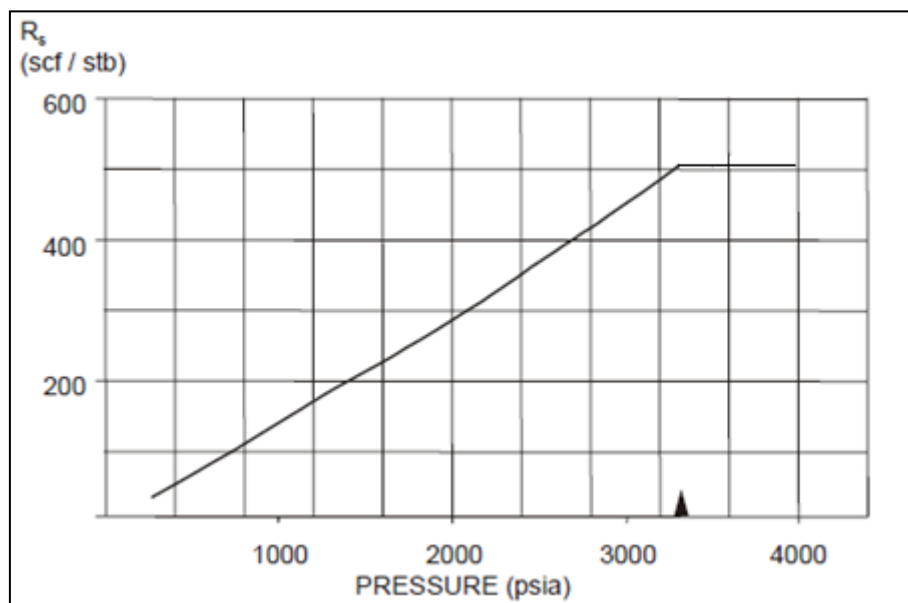
$$GOR = \frac{V_{g,total}^{sc}}{V_o^{sc}} \quad (2.9)$$

Λόγος Αερίου εν διαλύσει/ Πετρελαίου Rs

Σαν λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου (solution Gas-Oil ratio ratio) R_s σε συνθήκες p, T ορίζεται ο λόγος του όγκου του αερίου που παραμένει διαλυμένο στο πετρέλαιο στις συνθήκες p, T υπολογισμένου στις κανονικές συνθήκες, προς τον όγκο του υγρού που παράγεται σε κανονικές συνθήκες.

$$R_s = \frac{V_{g,diss}^{sc}}{V_o^{sc}} \quad (2.10)$$

Το R_s αποτελεί ένα μέτρο της πτητικότητας ενός πετρελαίου. Το R_s σε πιέσεις πάνω από το σημείο φυσαλίδας (Bubble Point) παραμένει σταθερό, ενώ για πιέσεις μικρότερες μειώνεται (Διάγραμμα 2.2).



Διάγραμμα 2.2: Λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου ως προς την πίεση.

2.3 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ

Οι βασικές μελέτες PVT για τα πετρέλαια είναι:

- Μελέτη Σταθερής Μάζας (Constant Mass Study)
- Μελέτη Διαφορικής Εξάτμισης (Differential Vaporisation)
- Μελέτη αριστοποίησης των Συνθηκών Διαχωρισμού (Separation Test)

2.3.1 Μελέτη Σταθερής Μάζας (Constant Mass)

Η μελέτη σταθερής μάζας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της πίεσης κορεσμού, δηλαδή της πίεσης στην οποία εμφανίζονται οι δύο φάσεις, της ισοθερμοκρασιακής συμπεριφοράς της υγρής φάσης και του σχετικού της όγκου σε θερμοκρασία ταμιευτήρα. Επίσης, μέσω της μελέτης αυτής προσδιορίζεται η ογκομετρική συμπεριφορά των δύο φάσεων κάτω από την πίεση κορεσμού.

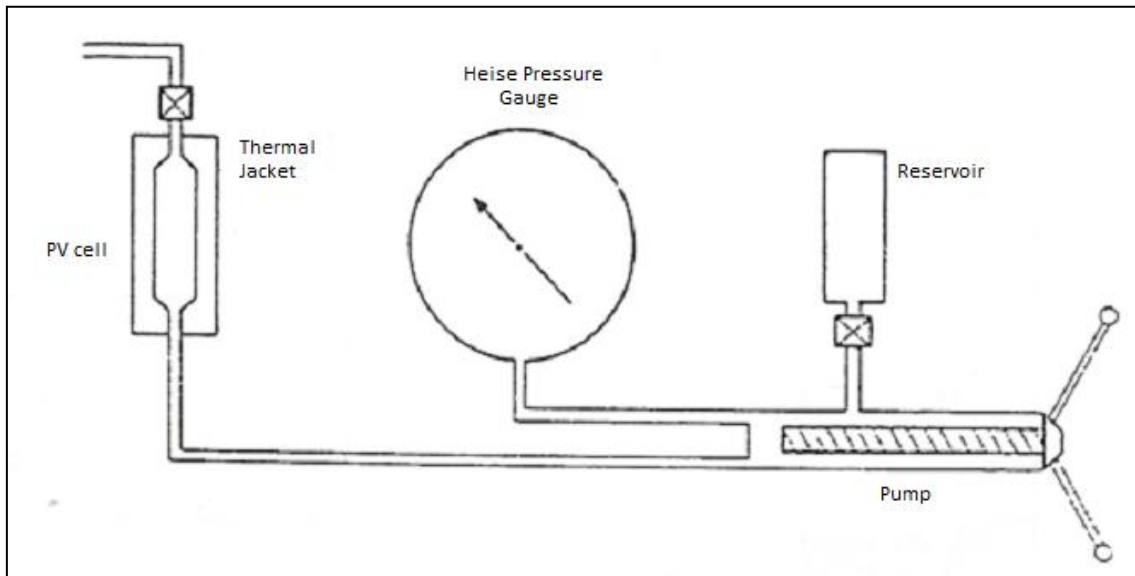
Αρχικά το δείγμα τοποθετείται σε κελί υψηλής πίεσης και θερμαίνεται στην θερμοκρασία του ταμιευτήρα (το κελί είτε περιβάλλεται με μανδύα κυκλοφορίας θερμού υγρού είτε είναι τοποθετημένο μέσα σε αερόλουτρο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας). Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το δείγμα με τη βοήθεια αντλίας αρχικά συμπιέζεται στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα p_i και μετريέται ο όγκος του (Σχήμα 2.1). Ακολούθως η πίεση μειώνεται σταδιακά μέχρι το σημείο βρασμού το οποίο και προσδιορίζεται γραφικά από το διάγραμμα p - V (σημείο καμπής). Επίσης προσδιορίζεται η συμπεριστατότητα (προσδιορισμός παραγώγου με αριθμητική παραγωγή) του ρευστού στην μονοφασική περιοχή.

Η ίδια διαδικασία συνεχίζεται και κάτω από το σημείο κορεσμού έως ότου η πίεση μειωθεί κατά στάδια μέχρι μια τιμή που εκτιμάται ότι θα είναι χαμηλότερη από την τελική πίεση που θα επικρατεί στον ταμιευτήρα κατά την στιγμή που θα σταματήσει η παραγωγή (Σχήμα 2.2). Στο δεύτερο στάδιο της μελέτης μετρίεται η συμπεριστατότητα του διφασικού ρευστού σε πιέσεις εντός του φακέλου φάσεων χωρίς να έχει πραγματοποιηθεί καμία απομάκρυνση

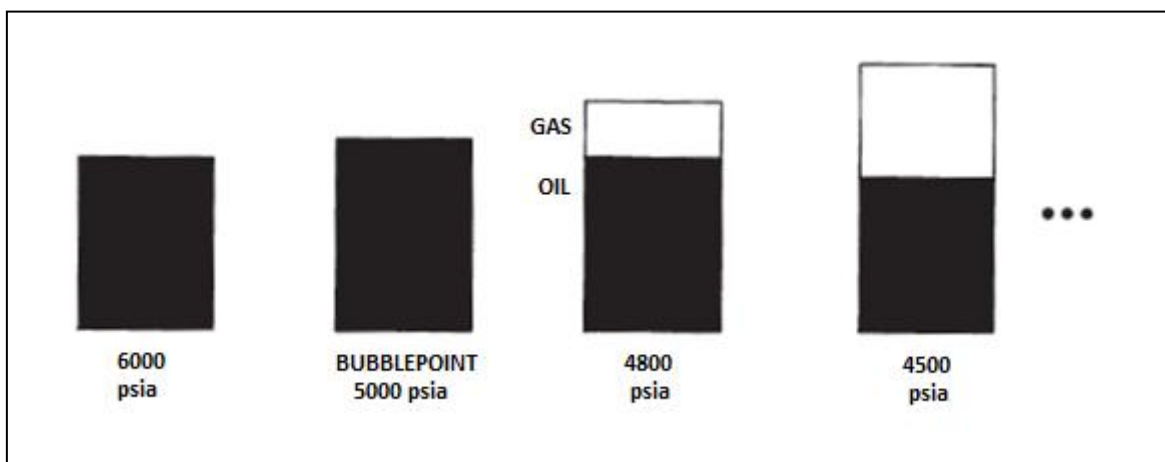
αέριας ή υγρής φάσης. Το δείγμα αναταράσσεται αρκετά κατά τη διάρκεια του πειράματος, ώστε να εξασφαλιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία.

Μετά την ισορροπία του διφασικού πλέον μείγματος μετρίεται ο συνολικός όγκος (υγρού και αερίου). Έτσι συγκρίνονται οι όγκοι σε κάθε πίεση ως προς τον όγκο του υγρού στην πίεση του σημείου φυσαλίδας και προκύπτει ο σχετικός όγκος.

$$RV = \frac{V_t}{V_{o,pb}} \quad (2.12)$$



Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση αντλίας και κελιού υψηλής πίεσης.



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση της Μελέτης Σταθερής Μάζας πετρελαίου.

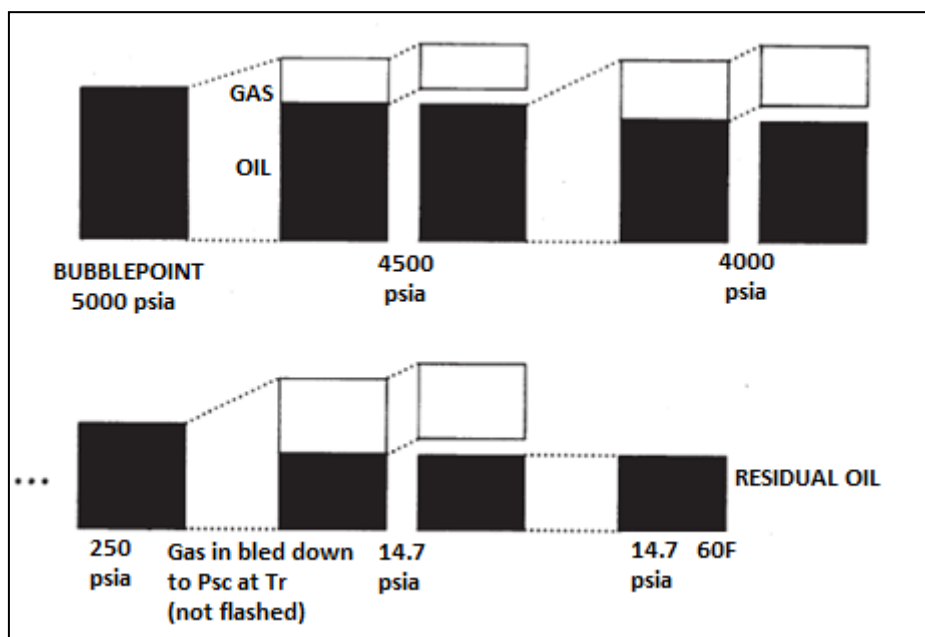
2.3.2 Μελέτη Διαφορικής Εξάτμισης (Differential Vaporisation)

Η μελέτη διαφορικής εξάτμισης έχει ως στόχο να προσομοιώσει στο εργαστήριο τις μεταβολές στη θερμοδυναμική ισορροπία που λαμβάνουν χώρα μέσα στον ταμιευτήρα κατά την διάρκεια της παραγωγής κάτω από το σημείο βρασμού του πετρελαίου, καθώς για λόγους διαφορετικής κινητικότητας η αέρια φάση συνεχώς απομακρύνεται από την υγρή φάση με την οποία έχει αποκαταστήσει προηγουμένως ισορροπία.

Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη σταθερής μάζας επανασυμπίεζεται στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα και αναταράσσεται για να εξασφαλιστεί η πλήρης επαναδιάλυση του αερίου στο υγρό. Ακολούθως η πίεση του υγρού αποκαθίσταται στο επίπεδο της πίεσης φυσαλίδας. Το διάστημα πίεσης μεταξύ του σημείου φυσαλίδας και της ατμοσφαιρικής πίεσης χωρίζεται σε στάδια (συνήθως 5 έως 10) και για κάθε στάδιο ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία αρχίζοντας από το μονοφασικό σύστημα στο σημείο φυσαλίδας:

1. Απομακρύνεται ρευστό από τον πυθμένα του κελιού αυξάνοντας κατά αυτόν τον τρόπο τον όγκο του δείγματος και μειώνοντας την πίεση στο επίπεδο του επόμενου σταδίου. Το σύστημα τώρα είναι σε διφασική ισορροπία.
2. Αφού το σύστημα ισορροπήσει πλήρως, ολόκληρη η ποσότητα του υπερκείμενου αερίου απομακρύνεται ισοβαρώς από το κελί και μετριέται ο όγκος της τόσο υπό τις επικρατούσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, όσο και υπό κανονικές συνθήκες. Ένα δείγμα του παραχθέντος αερίου εισάγεται στον χρωματογράφο για την μέτρηση της σύστασής του.
3. Μετριέται ο όγκος του απομένοντος υγρού μετά την απομάκρυνση μέρους των πτητικών εν διαλύσει συστατικών του.

Η ίδια διαδικασία συνεχίζεται μέχρις ότου η πίεση γίνει ίση με την ατμοσφαιρική οπότε και η εξάτμιση του πετρελαίου έχει ολοκληρωθεί. Ο όγκος του τελικού υγρού μετριέται σε θερμοκρασία ταμιευτήρα καθώς και σε κανονική θερμοκρασία 60F. Μετριέται επίσης και η πυκνότητα του υγρού σε κανονικές συνθήκες.



Σχήμα 2.3: Σχηματική απεικόνιση της Μελέτης Διαφορικής Εξάτμισης.

Είναι φανερό πως η σύσταση του τελικού υγρού σε ατμοσφαιρική πίεση εξαρτάται από τον αριθμό των σταδίων που ακολουθήθηκαν καθότι εφόσον απομακρύνεται στα διάφορα στάδια μάζα από το σύστημα η διεργασία καθίσταται μη αντιστρεπτή. Η μελέτη διαφορικής εξάτμισης πραγματοποιείται σε θερμοκρασία ταμιευτήρα.

Από την μελέτη αυτή υπολογίζονται:

- οι Ογκομετρικοί Συντελεστές Σχηματισμού Υγρής και Αέριας Φάσης B_o και B_g
- οι Λόγοι Αερίου εν Διαλύσει/Πετρέλαιο R_s
- οι Πυκνότητες της υγρής φάσης σε κάθε στάδιο

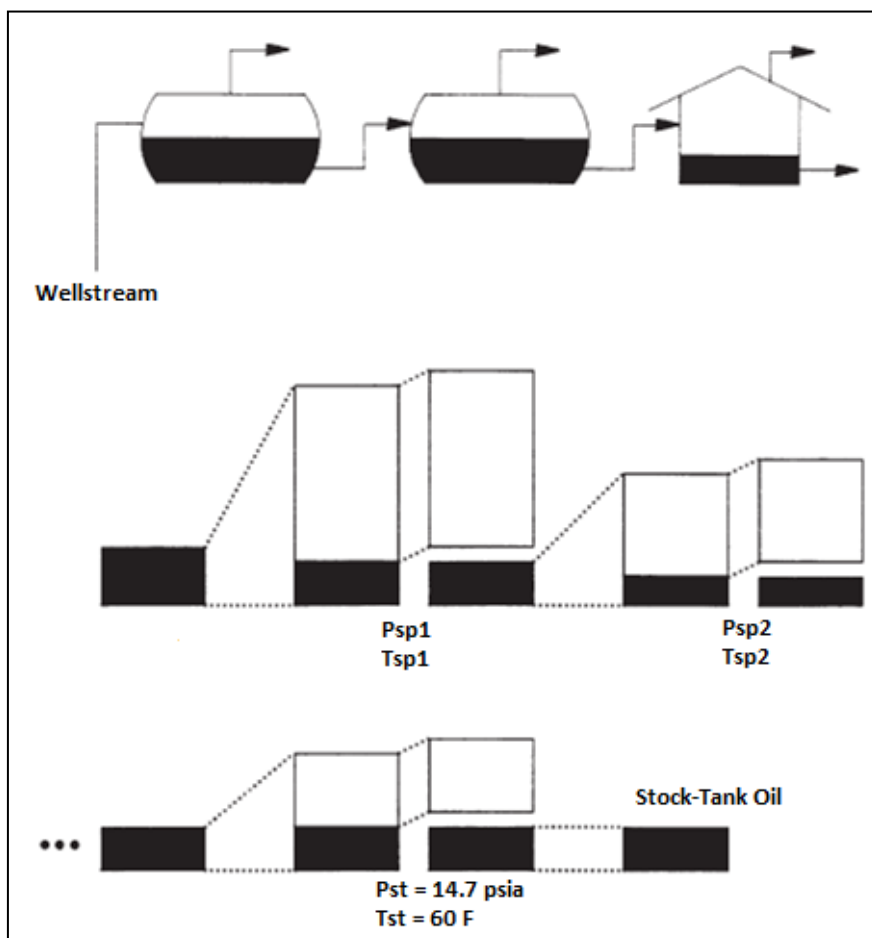
2.3.3 Τεστ Διαχωριστήρα (Separation Test)

Ο σκοπός του Τεστ Διαχωριστήρα είναι να προσδιοριστεί ο αριθμός των απαιτούμενων διαχωριστήρων καθώς και οι συνθήκες λειτουργίας τους ώστε να βελτιστοποιηθεί η παραγωγή με το να μειωθεί η παραγωγή αερίου και να μεγιστοποιηθεί η παραγωγή του αργού πετρελαίου στο τανκ το οποίο έχει και τη μεγαλύτερη εμπορική αξία. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο ή τρία στάδια διαχωρισμού, με το τελευταίο (τανκ) να πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία.

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του ρευστού του ταμιευτήρα υφίσταται μια αλληλουχία εκτονώσεων ίδια με αυτές που υφίσταται το ρευστό του κοιτάσματος όταν διέλθει από το σύστημα παραγωγής στην επιφάνεια. Αρχικά το δείγμα βρίσκεται σε συνθήκες κορεσμού και μετريέται ο όγκος του. Στη συνέχεια το δείγμα εκτονώνεται στη πίεση και τη θερμοκρασία του πρώτου διαχωριστήρα. Ο όγκος του υγρού και του αερίου μετρώνται και το αέριο απομακρύνεται για ανάλυση χρωματογραφίας. Το υγρό που απέμεινε μετά την απομάκρυνση του αερίου εκτονώνεται στις συνθήκες του δεύτερου διαχωριστήρα και ακολουθείται η ίδια διαδικασία μέχρι τις επιφανειακές συνθήκες, όπου μετρίεται ο τελικός όγκος του υγρού και η σχετική πυκνότητα.

Η θερμοκρασία διαχωρισμού επιβάλλεται στο σύστημα συνήθως από την θερμοκρασία με την οποία το παραγόμενο υγρό φθάνει στην επιφάνεια και επομένως πρόκειται βασικά για βελτιστοποίηση μιας μεταβλητής, της πίεσης διαχωρισμού.

Το ισοζύγιο μάζας μεταξύ των moles του αρχικού υγρού που εισέρχεται και των προϊόντων που εξέρχονται από το σύστημα, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό μεγεθών όπως ο Ογκομετρικός Συντελεστής Σχηματισμού Υγρής Φάσης B_o , ο Συντελεστής Συρρίκνωσης SF και το GOR.



Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση του Τεστ Διαχωριστήρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Υπολογιστικά μοντέλα προσδιορισμού
θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ρευστών
ταμιευτήρων

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η πραγματοποίηση των εργαστηριακών μελετών προσδιορισμού των ιδιοτήτων ρευστών ταμιευτήρων όπως περιγράφησαν στο Κεφάλαιο 2 απαιτεί μεγάλη ποσότητα δείγματος η οποία δεν είναι πάντοτε διαθέσιμη, καθώς η διαδικασία της δειγματοληψίας, η οποία είναι χρονοβόρα, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί ανά πάσα στιγμή. Επίσης, οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος διαχωρισμού δεν είναι πάντα γνωστές τη στιγμή που ανατίθεται η μελέτη PVT, ενώ συχνά συμβαίνει να αλλάξουν κατά την διάρκεια της παραγωγής. Επίσης, το κόστος των μελετών αυτών είναι ιδιαίτερα ακριβό καθώς περιλαμβάνει το κόστος δειγματοληψίας, αποθήκευσης και μεταφοράς των δειγμάτων, αλλά και το κόστος εκτέλεσης των εργαστηριακών δοκιμών. Σημαντικός παράγοντας είναι και ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για κάθε μελέτη. Για τους παραπάνω λόγους οι μελέτες αυτές δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν σε κάθε στάδιο της εκμετάλλευσης. Επίσης στην προσομοίωση ταμιευτήρα (Reservoir Simulation), όπου ο ταμιευτήρας αναλύεται σε τμήματα και πραγματοποιείται η μελέτη της ογκομετρικής συμπεριφοράς κάθε τμήματος ξεχωριστά, απαιτούνται εκατοντάδες υπολογισμοί, οι οποίοι είναι αδύνατον να πραγματοποιηθούν με τις εργαστηριακές μελέτες.

Έτσι έχουν αναπτυχθεί αριθμητικά υπολογιστικά μοντέλα τα οποία περιγράφουν με ακρίβεια την ογκομετρική συμπεριφορά των φάσεων τόσο καθαρών ενώσεων, όσο και μειγμάτων. Κατ' ουσία πρόκειται για αλγορίθμους προσομοίωσης των εργαστηριακών αυτών μελετών, οι οποίοι χρησιμοποιούν καταστατικές εξισώσεις, συνήθως κυβικής μορφής (Equations Of State, EOS). Απαραίτητοι για την δημιουργία αυτών των αλγορίθμων είναι επίσης και οι αλγόριθμοι του προβλήματος εκτόνωσης δύο φάσεων, του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας και του υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας πετρελαίων.

Για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα μοντέλα αυτά πρέπει να ρυθμιστούν με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μελετών. Η ρύθμιση ενός μοντέλου (tuning) είναι η διαδικασία μεταβολής των παραμέτρων του, προκειμένου οι υπολογισμένες τιμές να ταυτιστούν με τις πειραματικές. Για αυτό αρχικά, διεξάγονται οι εργαστηριακές μελέτες και ρυθμίζονται τα μοντέλα κατάλληλα βάσει των αποτελεσμάτων τους, ώστε να υπάρχει ταύτιση μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια, το ρυθμισμένο πια μοντέλο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό όλων των απαραίτητων ιδιοτήτων των ρευστών.

3.2 ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Οι καταστατικές εξισώσεις είναι σχέσεις οι οποίες συνδέουν την πίεση, την θερμοκρασία και τον όγκο και περιγράφουν την ογκομετρική συμπεριφορά των ρευστών.

3.2.1 Ιδανικό Αέριο

Ιδανικά αέρια καλούνται τα αέρια ή μίγματα αερίων τα μόρια των οποίων πληρούν τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Ο όγκος που καταλαμβάνουν είναι αμελητέος συγκρινόμενος με τον όγκο που καταλαμβάνει το αέριο.
- Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι αμελητέες.
- Οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων είναι ελαστικές με αποτέλεσμα να μην χάνεται ενέργεια εξαιτίας τους.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΙΕΣΗΣ: Νόμος του Boyle

Το 1661 ο Robert Boyle^[4], μελέτησε τη συνάρτηση πίεσης – όγκου ενός ιδανικού αερίου και διαπίστωσε ότι υπό σταθερή θερμοκρασία ο όγκος μιας καθορισμένης ποσότητας αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογος της πίεσης:

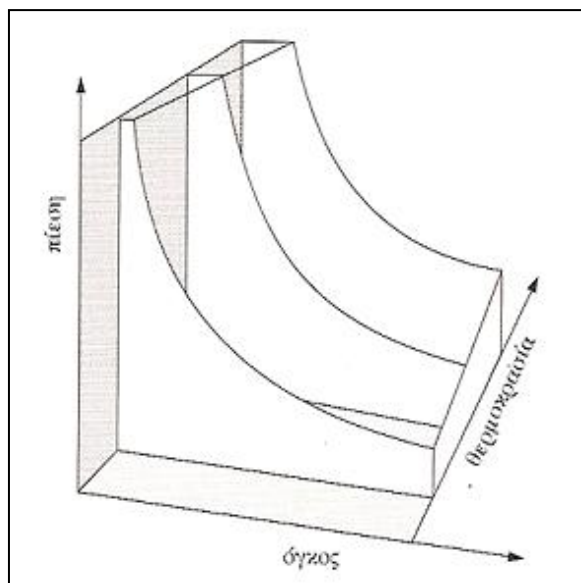
$$\text{Νόμος του Boyle (για σταθερό } T\text{): } V \propto 1/p, \text{ ή } pV = \text{σταθερό} \quad (3.1)$$

Ο Νόμος του Boyle χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της τιμής της πίεσης ενός αερίου όταν μεταβάλλεται ο όγκος του (ή αντίστροφα). Εάν οι αρχικές τιμές της πίεσης και του όγκου είναι p_i και V_i τότε επειδή το γινόμενο pV είναι σταθερό, οι τελικές τιμές θα ικανοποιούν τη σχέση:

$$p_f V_f = p_i V_i \quad (\text{για σταθερό } T) \quad (3.2)$$

Η εξήγηση του νόμου σε μοριακό επίπεδο βασίζεται στο γεγονός ότι η πίεση που εξασκείται από ένα αέριο προκαλείται από την κρούση των μορίων με τα τοιχώματα του δοχείου. Αν ο όγκος υποδιπλασιαστεί, τότε η πυκνότητα των μορίων διπλασιάζεται και έτσι σε ένα ορισμένο χρονικό διάστημα διπλασιάζεται ο αριθμός των μορίων που συγκρούονται με τα τοιχώματα. Έτσι, η μέση δύναμη που εξασκείται από το αέριο και επομένως και η πίεση του, διπλασιάζεται σύμφωνα με το νόμο του Boyle.

Η σχέση p, V φαίνεται στο Διάγραμμα.3.1. Κάθε καμπύλη αντιστοιχεί σε μία μόνο θερμοκρασία και ονομάζεται ισόθερμη.



Διάγραμμα 3.1: Η εξάρτηση πίεσης - όγκου για ιδανικό αέριο σε 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (αλλά ίδιες ποσότητες αερίου). Κάθε καμπύλη έχει υπερβολική μορφή και ονομάζεται ισόθερμη.

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ: Νόμος των Gay-Lussac και Charles

Η θερμική διαστολή των αερίων εξετάστηκε πρώτα από τον Jacques Charles το 1787. Ο Charles μέτρησε την εξάρτηση του όγκου μιας συγκεκριμένης ποσότητας αερίου από την θερμοκρασία, αλλά δεν δημοσίευσε τα αποτελέσματά του. Το 1802 ο Joseph Gay-Lussac μελέτησε την εξάρτηση αυτή με μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Οι παρατηρήσεις του τον οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι υπό σταθερή πίεση, ο όγκος ορισμένης ποσότητας αερίου είναι ανάλογος της θερμοκρασίας του και υπό σταθερό όγκο, η πίεση μιας ορισμένης ποσότητας αερίου είναι ανάλογη της θερμοκρασίας του:

$$\text{Νόμος Gay-Lussac: } V \propto T \text{ (για σταθερό } p\text{)} \quad (3.3)$$

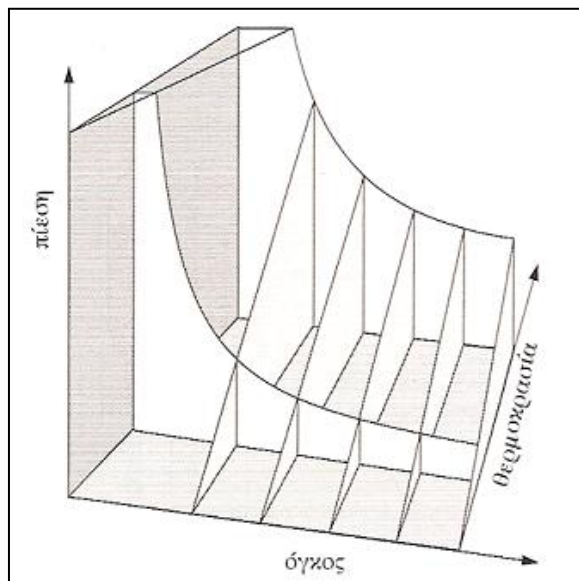
$p \propto T$ (για σταθερό V)

Ο Νόμος του Gay-Lussac χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη του όγκου ιδανικού αερίου όταν μια σταθερή ποσότητα θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (3.4)$$

Εναλλακτικά, ο νόμος χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της πίεσης όταν μια σταθερή ποσότητα αερίου θερμαίνεται υπό σταθερό όγκο:

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (3.5)$$



Διάγραμμα 3.2: Η εξάρτηση πίεσης - θερμοκρασίας για ιδανικό αέριο σε διαφορετικούς όγκους (αλλά ίδιες ποσότητες αερίου). Οι ευθείες γραμμές ονομάζονται ισόχωρες.

Υπόθεση του Avogadro

Ο Amedeo Avogadro πρότεινε ότι ίσοι όγκοι αερίων στην ίδια θερμοκρασία και πίεση, περιέχουν τον ίδιο αριθμό σωματιδίων. Επειδή ο αριθμός των σωματιδίων είναι ανάλογος της ποσότητας της ουσίας, συνεπάγεται ότι ο όγκος που καταλαμβάνει ένα αέριο σε καθορισμένη θερμοκρασία και πίεση είναι ανάλογος της ποσότητας της ουσίας:

$$V \propto n \text{ (για σταθερά } p, T) \quad (3.6)$$

ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗ ΕΞΙΣΩΣΗ

Τα πειράματα των Boyle, Gay-Lussac και των διαδόχων τους έδειξαν ότι η πίεση p , ο όγκος V , η θερμοκρασία T και η ποσότητα n των αερίων σχετίζονται μέσω της εξίσωσης:

$$pV = nRT \quad (3.7)$$

και ότι η έκφραση αυτή γίνεται όλο και πιο ακριβής όσο ελαττώνεται η πυκνότητα. Η σταθερά των αερίων R , είναι μια θεμελιώδης σταθερά, ανεξάρτητη από την φύση του αερίου. Ένα αέριο η θερμοδυναμική συμπεριφορά του οποίου υπακούει με ακρίβεια την καταστατική εξίσωση ονομάζεται ιδανικό αέριο.

Σε πολύ χαμηλές πιέσεις (της τάξεως της ατμοσφαιρικής πίεσης) και θερμοκρασίες όχι μακριά από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η καταστατική εξίσωση των αερίων ισχύει ακόμα και για τα μίγματα υδρογονανθράκων τα οποία μολονότι γενικά απέχουν πολύ από το

να χαρακτηριστούν ιδανικά αέρια συμπεριφέρονται σαν αυτά κάτω από τις ανωτέρω συνθήκες. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι τα μόριά τους απέχουν πολύ το ένα από το άλλο και οι μεταξύ τους ελκτικές δυνάμεις είναι πολύ ασθενείς.

3.2.2 Πραγματικό Αέριο

Η βιομηχανία του πετρελαίου εισήγαγε και εφαρμόζει έναν απλό διορθωτικό συντελεστή στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων που της επέτρεψε να επεκτείνει το πεδίο εφαρμογής της με καλά αποτελέσματα στα μίγματα αερίων υδρογονανθράκων στις συνήθεις συνθήκες παραγωγής. Ο συντελεστής αυτός που ονομάζεται συντελεστής συμπίεστικότητας ή συντελεστής απόκλισης, συμβολίζεται με Z και όντας συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασης προσδιορίζεται πειραματικά. Ο συντελεστής απόκλισης ορίζεται σαν ο λόγος του πραγματικού όγκου του αερίου προς τον όγκο που θα καταλάμβανε αν το αέριο συμπεριφερόταν σαν ιδανικό υπό τις ίδιες συνθήκες. Επομένως το Z είναι αδιάστατο και εκφράζει το μέτρο της απόκλισης της συμπεριφοράς ενός πραγματικού αερίου από αυτήν του ιδανικού. Η καταστατική εξίσωση για τα πραγματικά αέρια είναι:

$$pV = nZRT \quad (3.8)$$

3.3 ΚΥΒΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις (EOS)^[5] είναι εξισώσεις που σχετίζονται με την πίεση, τον όγκο και τη θερμοκρασία. Περιγράφουν με ακρίβεια την ογκομετρική συμπεριφορά και τις φάσεις των καθαρών ενώσεων και μειγμάτων, απαιτώντας μόνο τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού. Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων όλων των φάσεων.. Η ογκομετρική συμπεριφορά υπολογίζεται λύνοντας μια απλή κυβική εξίσωση, η οποία συνήθως εκφράζεται ως προς τον συντελεστή συμπίεστικότητας Z , όπου

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

και έχει τη μορφή

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \quad (3.9)$$

Οι συντελεστές A_0 , A_1 , A_2 είναι συναρτήσεις τις πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασης.

Κρίσιμες και Ανηγμένες Ιδιότητες

Κρίσιμες συνθήκες (Critical) ενός ρευστού ονομάζονται οι συνθήκες εκείνες στις οποίες η αέρια και η υγρή φάση έχουν ίδιες θερμοδυναμικές ιδιότητες και σύσταση. Οι κρίσιμες ιδιότητες για καθαρά συστατικά είναι γνωστές ενώ για μείγματα υπολογίζονται μέσω συσχετίσεων (correlations). Οι συμβολισμοί που χρησιμοποιούνται είναι:

p_c : κρίσιμη πίεση

T_c : κρίσιμη θερμοκρασία

V_c : κρίσιμος όγκος

Οι περισσότερες κυβικές καταστατικές εξισώσεις δεν χρησιμοποιούν τις κρίσιμες ιδιότητες, αλλά τις ανηγμένες (Reduced), οι οποίες είναι αδιάστατες και ορίζονται ως εξής:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad (3.10)$$

Ακεντρικός Παράγοντας (Acentric Factor)

Ο ακεντρικός παράγοντας^[6], ο οποίος προσδιορίστηκε το 1955 από τον Pitzer αποτελεί ένα δείκτη της απόκλισης των μορίων από τη σφαιρικότητα. Ορίζεται από την σχέση:

$$\omega = -\log_{10} \left[\lim_{\left(\frac{T}{T_c}\right)=0.7} \left(\frac{p_v}{p_c} \right) \right] - 1 \quad (3.11)$$

όπου,

- p_v = πίεση αέριας φάσης, σε θερμοκρασία T

Ο ακεντρικός παράγοντας για καθαρά συστατικά είναι γνωστός ενώ για μείγματα υπολογίζεται μέσω συσχετισμών (correlations).

3.3.1 Καταστατική Εξίσωση Van der Waals

Ο Van der Waals^[7] πρότεινε την πρώτη κυβική καταστατική εξίσωση το 1873. Η εξίσωση αυτή δίνει μια απλή και ποιοτική σχέση μεταξύ της πίεσης, της θερμοκρασίας και του γραμμομοριακού όγκου. Η εξίσωση είναι:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (3.12)$$

όπου,

- v = γραμμομοριακός όγκος και ορίζεται ως $v = V/n$
- a παράμετρος προσέλκυσης (attraction parameter), b παράμετρος απώθησης (repulsion parameter)

Συγκρίνοντας την εξίσωση Van der Waals με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων παρατηρούμε ότι η εξίσωση Van der Waals βελτιώνει την περιγραφή μη ιδανικής αέριας συμπεριφοράς.

Τέλος, ο Van der Waals καθόρισε τα κρίσιμα κριτήρια που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των σταθερών a και b , δηλαδή ότι η πρώτη και δεύτερη παράγωγος της πίεσης ως προς το γραμμομοριακό όγκο μηδενίζονται στο κρίσιμο σημείο ενός καθαρού συστατικού.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{p_c, T_c, v_c} = 0 \quad (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{p_c, T_c, v_c} = 0$$

Επιλύοντας τις παραπάνω παραγώγους καταλήγουμε στις παρακάτω σχέσεις:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \quad \text{και} \quad b = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{p_c} \quad (3.14)$$

Ο κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος δίνεται από τον τύπο:

$$v_c = \frac{3}{8} \frac{R T_c}{p_c} \quad (3.15)$$

με αποτέλεσμα να προκύπτει ένας σταθερός κρίσιμος συντελεστής συμπιεστότητας:

$$Z_c = \frac{p_c v_c}{R T_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (3.16)$$

Η εξίσωση του Van der Waals μπορεί να γραφτεί εκφρασμένη ως προς τον συντελεστή συμπιεστότητας Z ($Z = pv/RT$) ως εξής:

$$Z^3 - (B + 1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (3.17)$$

όπου,

$$A = \alpha \frac{p}{(RT)^2} = \frac{27}{64} \frac{p_r}{T_r^2} \quad \text{και} \quad B = b \frac{p}{RT} = \frac{1}{8} \frac{p_r}{T_r} \quad (3.18)$$

3.3.2 Καταστατική Εξίσωση Redlich – Kwong (RK EOS)

Το 1949 ο Otto Redlich και ο J.N.S. Kwong^[8] πρότειναν μία εξίσωση, η οποία προέκυψε από την Van der Waals και είναι γενικά πιο ακριβής από αυτήν. Η εξίσωση είναι:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (3.19)$$

όπου,

$$\alpha = \Omega_\alpha^o \frac{R^2 T_c^2}{p_c} a(T_r) \quad \text{και} \quad b = \Omega_b^o \frac{RT_c}{p_c} \quad (3.20)$$

- $a(T_r) = T_r^{-0.5}$
- $\Omega_\alpha^o = 0.42748$ και $\Omega_b^o = 0.08664$

Η καταστατική εξίσωση των Redlich – Kwong μπορεί να γραφεί ως προς τον συντελεστή Z ως εξής:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (3.21)$$

όπου,

$$A = \alpha \frac{p}{(RT)^2} = \Omega_\alpha^o \frac{p_r}{T_r^2} a(T_r) \quad \text{και} \quad B = b \frac{p}{RT} = \Omega_b^o \frac{p_r}{T_r} \quad (3.22)$$

Η RK EOS είναι ιδιαίτερα απλή ως προς τη μορφή της και παρόλο που παρουσιάζει μεγαλύτερη ακρίβεια από την Van der Waals, έχει χαμηλή απόδοση ως προς την υγρή φάση, με συνέπεια να μην μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον ακριβή υπολογισμό αέριας - υγρής ισορροπίας (Vapor – Liquid Equilibrium).

3.3.3 Καταστατική Εξίσωση Soave – Redlich – Kwong (SRK EOS)

Πολλές προσπάθειες έγιναν προκειμένου να βελτιωθεί η πρόβλεψη της ισορροπίας αερίου-υγρού από την RK EOS μετασχηματίζοντας τον συντελεστή διόρθωσης $a(T_r)$ που εξαρτάται από τα συστατικά για την σταθερά A. Το 1972 ο Soave^[9] αντικατέστησε τον όρο $a(T_r) = T_r^{-0.5}$ της RK EOS με μία συνάρτηση $a(T_r, \omega)$ που περιελάμβανε την θερμοκρασία και τον ακεντρικό παράγοντα. Ο Soave χρησιμοποίησε την πίεση ατμών (vapor pressure) για να προσδιορίσει την συνάρτηση του συντελεστή διόρθωσης. Έτσι προέκυψε η σχέση:

$$a = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (3.23)$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (3.24)$$

Η Soave – Redlich – Kwong καταστατική εξίσωση είναι μια από τις πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενες EOS που έχουν προταθεί μέχρι σήμερα, καθώς αποτελεί ένα εξαιρετικό εργαλείο πρόβλεψης για συστήματα που απαιτούν ακριβείς προβλέψεις αέριας – υγρής ισορροπίας και αέριων ιδιοτήτων. Ωστόσο, συστηματικά υπερεκτιμά τους όγκους και υποτιμά τις πυκνότητες της υγρής φάσης των πετρελαϊκών μειγμάτων.

3.3.4 Καταστατική Εξίσωση Peng – Robinson (PR EOS)

Το 1976, οι Peng και Robinson^[11] πρότειναν μια εξίσωση, η οποία επιτυγχάνει βελτιωμένες προβλέψεις και συγκεκριμένα καλύτερη πρόβλεψη της πυκνότητας της υγρής φάσης. Η μορφή της εξίσωσης είναι:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (3.25)$$

όπου,

$$\alpha = \Omega_\alpha^o \frac{R^2 T_c^2}{p_c} a \quad \text{και} \quad b = \Omega_b^o \frac{RT_c}{p_c} \quad (3.26)$$

$$\circ \quad a = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (3.26b)$$

$$\circ \quad \Omega_\alpha^o = 0.45724 \quad \text{και} \quad \Omega_b^o = 0.07780$$

$$m = \begin{cases} 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 & \omega \leq 0.49 \\ 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3 & \omega > 0.49 \end{cases} \quad (3.27)$$

Η καταστατική εξίσωση των Peng – Robinson μπορεί να γραφεί ως προς τον συντελεστή Z ως εξής:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.28)$$

όπου,

$$A = \alpha \frac{p}{(RT)^2} = \Omega_\alpha^o \frac{p_r}{T_r^2} a \quad \text{και} \quad B = b \frac{p}{RT} = \Omega_b^o \frac{p_r}{T_r} \quad (3.29)$$

Η καταστατική εξίσωση Peng – Robinson αναπτύχθηκε με σκοπό να ικανοποιεί τα ακόλουθα:

- Οι παράμετροι της να εκφράζονται ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα.
- Το μοντέλο να παρέχει με ακρίβεια προβλέψεις κοντά στο κρίσιμο σημείο, κυρίως για τον συντελεστή συμπίεστικότητας και την πυκνότητα της υγρής φάσης.
- Οι κανόνες ανάμειξης δεν πρέπει να χρησιμοποιούν περισσότερες από μια παράμετρο αλληλεπίδρασης, η οποία πρέπει να είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία, την πίεση και τη σύσταση.

Η καταστατική εξίσωση των Peng – Robinson έχει σημαντικές ομοιότητες με την καταστατική των Soave – Redlich – Kwong, όμως είναι γενικά καλύτερη στην πρόβλεψη της πυκνότητας υγρών πολλών μειγμάτων, ιδιαίτερα των μη πολικών.

3.3.5 Κανόνες Ανάμειξης

Οι παραπάνω εξισώσεις περιγράφουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά καθαρών συστατικών και όχι μειγμάτων, καθώς οι κρίσιμες ιδιότητες μειγμάτων δεν είναι γνωστές.

Έτσι προκειμένου να είναι δυνατή η χρήση των καταστατικών εξισώσεων και στις περιπτώσεις μειγμάτων χρησιμοποιούνται κάποιοι “Κανόνες Ανάμειξης” οι οποίοι προσδιορίζουν τους συντελεστές A και B του μείγματος.

Για τον συντελεστή A χρησιμοποιείται ο τετραγωνικός κανόνας ανάμειξης και για τον συντελεστή B ο γραμμικός κανόνας σύμφωνα με τους οποίους:

$$A = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c z_i z_j A_{ij} \quad \text{και} \quad B = \sum_{i=1}^c z_i B_i \quad (3.30)$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \quad (3.31)$$

Όπου,

z = σύσταση

- k_{ij} = συντελεστής αλληλεπίδρασης (Binary interaction parameter)

Ο συντελεστής αλληλεπίδρασης k_{ij} είναι ένας δυαδικός συντελεστής, ο οποίος προκύπτει εμπειρικά. Ο συντελεστής αυτός χρησιμοποιείται στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις για την καλύτερη πρόβλεψη της συμπεριφοράς των ρευστών. Οι τιμές του δεν είναι σταθερές και αλλάζουν ανάλογα με την καταστατική, την σύσταση και την ποιότητα των συστατικών.

3.4 ΕΠΙΛΥΣΗ ΚΥΒΙΚΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω κάθε κυβική καταστατική εξίσωση μπορεί να γραφεί σαν μία απλή κυβική εξίσωση της μορφής

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \quad (3.32)$$

Όπου οι ρίζες δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\begin{aligned} Z_1 &= -\frac{1}{3} A_2 + (S + T) \\ Z_2 &= -\frac{1}{3} A_2 + \frac{1}{2} (S + T) + \frac{1}{2} i\sqrt{3}(S - T) \\ Z_3 &= -\frac{1}{3} A_2 - \frac{1}{2} (S + T) - \frac{1}{2} i\sqrt{3}(S - T) \end{aligned} \quad (3.33)$$

όπου,

$$\begin{aligned} S &= \sqrt[3]{R + \sqrt{D}} \\ T &= \sqrt[3]{R - \sqrt{D}} \\ D &= Q^3 + R^2 \\ Q &= \frac{3A_1^2 - A_2^2}{9} \\ R &= \frac{9A_2 A_1 - 27A_0 - 2A_2^3}{54} \end{aligned} \quad (3.34)$$

Οι συντελεστές S και T μπορούν να είναι είτε πραγματικοί είτε μιγαδικοί αριθμοί, ενώ ανάλογα με το D προκύπτει το είδος της ρίζας. Συγκεκριμένα όταν το $D > 0$ τότε η εξίσωση έχει μία πραγματική ρίζα και δύο μιγαδικές, όταν $D = 0$ τότε έχει πολλαπλή ρίζα και όλες οι ρίζες είναι πραγματικές και όταν $D < 0$ οι ρίζες της κυβικής εξίσωσης είναι πραγματικές και δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\begin{aligned} Z_1 &= 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{A_2}{3} \\ Z_2 &= 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - \frac{A_2}{3} \\ Z_3 &= 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) - \frac{A_2}{3} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Η επιλογή της κατάλληλης ρίζας γίνεται με βάση την ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs. Συγκεκριμένα αφού αγνοηθούν οι αρνητικές και μιγαδικές ρίζες υπολογίζεται η ενεργεία Gibbs του ρευστού για κάθε πραγματική ρίζα. Σχεδόν πάντα η μεγαλύτερη ρίζα δίνει την μικρότερη ενέργεια Gibbs για τα αέρια και η μικρότερη ρίζα για τα υγρά.

3.5 ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ (PHASE STABILITY)

Για τη χρήση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων (EOS), για τους υπολογισμούς της ισορροπίας υγρού-αερίου (vapor-liquid equilibrium), πρέπει να είναι γνωστό αν το μείγμα θα παραμείνει μονοφασικό ή αν θα διαχωριστεί σε δύο ή περισσότερες φάσεις κατά την εκτόνωσή του σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία. Για την επίλυση του παραπάνω προβλήματος αρχικά χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εκτόνωσης δύο φάσεων και η μέθοδος υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας, όμως αυτές οι μέθοδοι υστερούν σε ακρίβεια.

Το 1982 δημοσιεύθηκαν άρθρα των Baker^[12] και Michelsen^[13], τα οποία αποδείκνυαν πως το Κριτήριο του Εφαπτόμενου Επιπέδου Gibbs (Gibbs Tangent-Plane Criterion) μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της θερμοδυναμικής σταθερότητας μιας φάσης. Το κριτήριο αυτό εξετάζει αν ένα μείγμα μπορεί να αποκτήσει χαμηλότερη ενέργεια Gibbs όταν διαχωρίζεται σε δυο φάσεις.

3.5.1 Πρόβλημα Θερμοδυναμικής Σταθερότητας κατά Baker

Για ένα μονοφασικό μείγμα σύστασης z_i αποτελούμενο από c συστατικά, καθένα εκ των οποίων αποτελείται από n_i moles, η ενέργεια Gibbs δίνεται από την σχέση:

$$G_z = \sum_{i=1}^c n_i \mu_i(z) \quad (3.36)$$

Για ένα μείγμα αποτελούμενο από δύο φάσεις συστάσεων x και y όπου n_i^V και n_i^L τα moles κάθε συστατικού στην αντίστοιχη φάση, η ενέργεια Gibbs δίνεται από την σχέση:

$$G_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^c n_i^V \mu_i(y) + \sum_{i=1}^c n_i^L \mu_i(x) \quad (3.37)$$

Έτσι το κριτήριο θερμοδυναμικής σταθερότητας τίθεται ως εξής:

Αν μπορούν να βρεθούν δύο συστάσεις x και y τέτοιες ώστε να μπορούν αναμειγνυόμενες σε κατάλληλη αναλογία να παράξουν τη σύσταση τροφοδοσίας z (λόγω διατήρησης μάζας), να έχουν ίδιο χημικό δυναμικό στις δοθείσες συνθήκες (λόγω θερμοδυναμικής ισορροπίας) και να έχουν συνολική ενέργεια Gibbs (Εξ. 3.37) μικρότερη από αυτή που θα είχε η σύσταση z (Εξ. 3.36), τότε η σύσταση z είναι ασταθής στην δοθείσα πίεση και θερμοκρασία. Αν δεν υπάρχουν τέτοιες συστάσεις x και y , τότε η σύσταση z είναι θερμοδυναμικά σταθερή και είναι μονοφασική. Ειδικότερα, αν η σύσταση z είναι ασταθής και οι συστάσεις x και y είναι τέτοιες ώστε να οδηγούν στη χαμηλότερη δυνατή τιμή της ενέργειας Gibbs του μείγματός τους, τότε η σύσταση z θα διαχωριστεί σε δύο φάσεις με συστάσεις x και y οι οποίες ισορροπούν μεταξύ τους.

Οι παραπάνω συνθήκες θερμοδυναμικής σταθερότητας περιγράφονται από τις παρακάτω σχέσεις :

$$z = (1-n_g)x + n_g y, \quad \text{όπου } n_g \in [0,1] \quad (3.38)$$

$$\mu_i(x) = \mu_i(y) = \mu_i \quad (3.39)$$

$$G_{\text{mix}} < G_z \Rightarrow \sum_{i=1}^c n_i^V \mu_i(y) + \sum_{i=1}^c n_i^L \mu_i(x) < \sum_{i=1}^c n_i \mu_i(z) \quad (3.40)$$

Η Εξ. 3.38 εκφράζει τη διατήρηση της μάζας όπου n_g το μοριακό κλάσμα της αέριας φάσης, το οποίο παίρνει τιμές στο διάστημα $[0, 1]$. Η Εξ 3.39 εκφράζει τη θερμοδυναμική ισορροπία των δύο φάσεων που προκύπτουν.

Η εξίσωση 3.40 μπορεί να γραφτεί και σε πιο απλή μορφή ορίζοντας την ανηγμένη ως προς τη μάζα ενέργεια Gibbs:

$$\begin{aligned} g_z &= \frac{G_z}{n} = \frac{G_z}{\sum_{i=1}^c n_i} = \sum_{i=1}^c z_i \mu_i(z) \\ g_x &= \sum_{i=1}^c x_i \mu_i(x) \\ g_y &= \sum_{i=1}^c y_i \mu_i(y) \end{aligned} \quad (3.41)$$

Η ανηγμένη ενέργεια Gibbs του μείγματος δίνεται από τη σχέση:

$$\begin{aligned} g_{\text{mix}} &= \frac{G_{\text{mix}}}{n} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^c n_i^V \mu_i(y) + \sum_{i=1}^c n_i^L \mu_i(x) \right) = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^c n_V y_i \mu_i(y) + \sum_{i=1}^c n_L x_i \mu_i(x) \right) \Rightarrow \\ g_{\text{mix}} &= n_g \sum_{i=1}^c y_i \mu_i(y) + (1 - n_g) \sum_{i=1}^c x_i \mu_i(x) = n_g g_y + (1 - n_g) g_x \end{aligned} \quad (3.42)$$

όπου n , n^V και n^L ο συνολικός αριθμός moles όλων των συστατικών της κάθε φάσης. Το κριτήριο θερμοδυναμικής σταθερότητας μπορεί πλέον να γραφεί στην παρακάτω μορφή :

$$G_{\text{mix}} < G_z \Rightarrow g_{\text{mix}} < g_z \Rightarrow n_g g_y + (1 - n_g) g_x < g_z \quad (3.43)$$

Οι εξισώσεις 3.38, 3.39 και 3.43 αποτελούν τη μαθηματική έκφραση του κριτηρίου θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Baker.

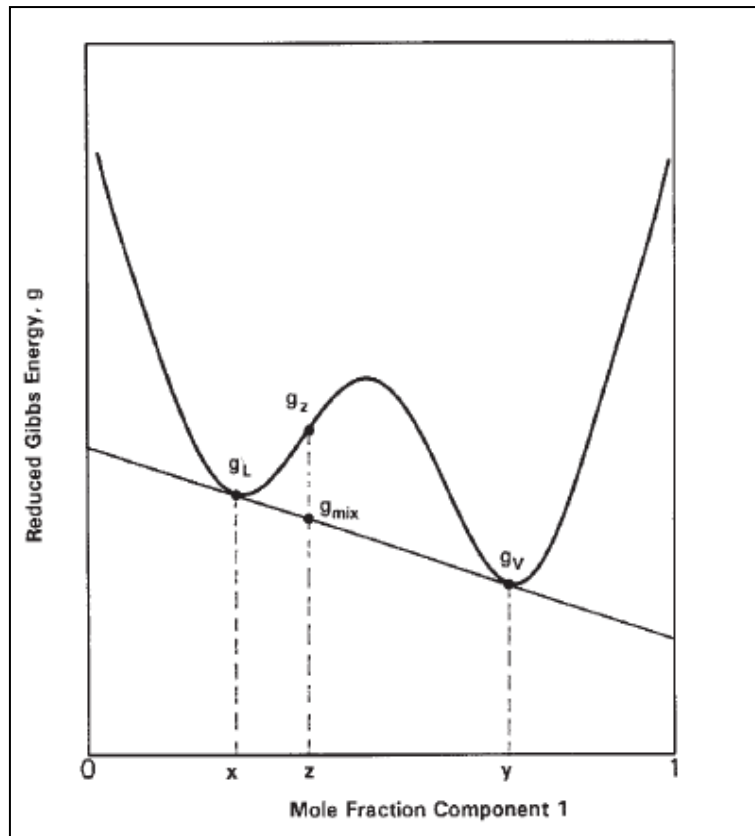
ΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΛΥΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ BAKER

Το κριτήριο θερμοδυναμικής σταθερότητας μπορεί εύκολα να παρασταθεί γραφικά για μείγματα δύο συστατικών. Για ένα μείγμα σύστασης z που αποτελείται από 2 συστατικά, η ενέργεια Gibbs είναι συνάρτηση μόνο της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού z_1 εφόσον το z_2 είναι εξαρτημένο από το δεύτερο σύμφωνα με την σχέση:

$$z_2 = 1 - z_1 \quad (3.44)$$

Στο Διάγραμμα 3.3 παρουσιάζεται η καμπύλη της ενέργεια Gibbs ενός μείγματος δύο συστατικών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού. Στην καμπύλη αυτή μπορούν να αχθούν πολλές εφαιπόμενες καμπύλες, ωστόσο σωστό εφαιπόμενο επίπεδο θεωρείται αυτό που δεν τέμνει την καμπύλη την ενέργειας Gibbs παρά μόνο στα σημεία επαφής όπως φαίνεται και στο διάγραμμα. Τα σημεία στα οποία η ευθεία εφάπτεται της καμπύλης, αποτελούν τις συστάσεις x και y , οι οποίες ισορροπούν μεταξύ τους.

Για να είναι φυσικά αποδεκτές οι δύο συστάσεις πρέπει η σύσταση z να βρίσκεται εντός του διαστήματος των δυο φάσεων σε ισορροπία ($x < z < y$). Εάν η σύσταση z βρίσκεται έξω από το διάστημα των x και y , $z < x$ ή $z > y$ ή $z=x$ και $z=y$ παραβιάζεται η διατήρηση της μάζας και το μείγμα είναι σταθερό. Όταν η σύσταση z βρίσκεται εντός του διαστήματος των φάσεων σε ισορροπία η ενέργεια Gibbs του διφασικού μείγματος (g_{mix}) είναι μικρότερη από την ενέργεια Gibbs του μονοφασικού (g_z), $g_{\text{mix}} < g_z$ και το μείγμα είναι ασταθές.



Διάγραμμα 3.3: Ενέργεια Gibbs ενός μείγματος δύο συστατικών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού. Γραφική επίλυση κατά Baker.

Η γραφική μέθοδος επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας του Baker είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την περιγραφή του κριτηρίου εφαπτόμενου επιπέδου, αλλά δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αριθμητικούς αλγορίθμους. Την λύση ήρθε να δώσει ο Michelsen, ο οποίος πρότεινε έναν αλγόριθμο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την υπολογιστική επίλυση του προβλήματος σταθερότητας.

3.5.2 Πρόβλημα Θερμοδυναμικής Σταθερότητας κατά Michelsen

Το πρόβλημα της θερμοδυναμικής σταθερότητας περιγράφεται από τον Michelsen από μια διαφορετική προσέγγιση. Η ενέργεια Gibbs για ένα ομογενές μονοφασικό μείγμα σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία όπου κάθε συστατικό αποτελείται από N_i moles δίνεται από την:

$$G^I = G(N, T, P) = \sum_{i=1}^C N_i \mu_i(z) \quad (3.45)$$

Όπου η σύσταση z ισούται με:

$$z_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^C N_j} = \frac{N_i}{N} \quad (3.46)$$

Αν μια απειροστά μικρή ποσότητα x_i (π.χ μια φυσαλίδα αερίου ή μια σταγόνα υγρού) αποτελούμενη από n_i moles σχηματίσει μια διαφορετική δεύτερη φάση, η ενέργεια Gibbs του συστήματος δύο φάσεων θα δίνεται από την:

$$G^{II} = G(N - n, T, P) + G(n, T, P) \quad (3.47)$$

όπου,

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^c n_j} = \frac{n_i}{n} \quad (3.48)$$

Η διαφορά της ενέργειας Gibbs των δύο συστημάτων θα ισούται με:

$$\Delta G = G^{\text{II}} - G^{\text{I}} = G(N - n, T, P) + G(n, T, P) - G(N, T, P) \quad (3.49)$$

Έτσι το κριτήριο θερμοδυναμικής σταθερότητας τίθεται ως εξής:

Αν υπάρχουν απειροστά μικρές ποσότητες αποτελούμενες από n moles των συστατικών ενός μείγματος τροφοδοσίας z , ώστε $\Delta G < 0$, η σύσταση τροφοδοσίας είναι ασταθής και θα διαχωριστεί σε δύο ή περισσότερες φάσεις. Αν αντιθέτως, $\Delta G \geq 0$ για κάθε πιθανό n , τότε η τροφοδοσία είναι θερμοδυναμικά σταθερή και παραμένει μονοφασική.

ΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΛΥΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ MICHELSEN

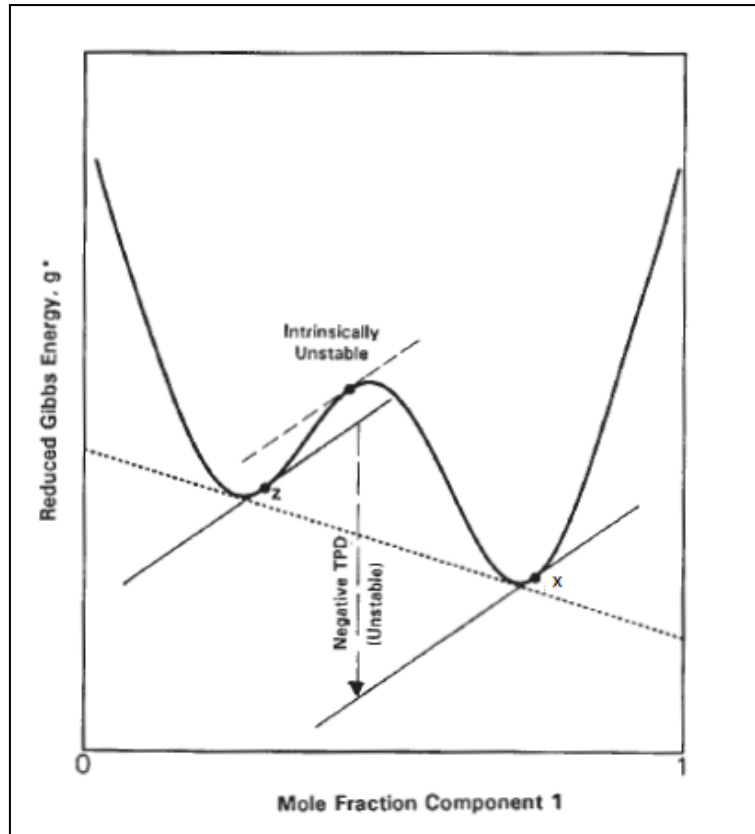
Η γραφική επίλυση του κριτηρίου θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Michelsen στηρίζεται στον εντοπισμό των συστάσεων των δεύτερων φάσεων, οι οποίες έχουν εφαπτόμενο επίπεδο παράλληλο στο εφαπτόμενο επίπεδο της σύστασης τροφοδοσίας. Στην περίπτωση που κάποιο από τα εφαπτόμενα επίπεδα της δεύτερης φάσης βρίσκεται κάτω από το εφαπτόμενο επίπεδο της τροφοδοσίας, τότε το μείγμα είναι ασταθές και θα διαχωριστεί σε δύο φάσεις. Αν όλες οι συστάσεις της δεύτερης φάσης έχουν εφαπτόμενο επίπεδο πάνω από αυτό της τροφοδοσίας, τότε το μείγμα είναι θερμοδυναμικά σταθερό και παραμένει μονοφασικό.

Σχεδιάζοντας την ανηγμένη ενέργεια Gibbs της απειροστής ποσότητας n με σύσταση x που δίνεται από την σχέση:

$$g_x = \sum_{i=1}^c x_i \mu_i(x) \quad (3.50)$$

μπορεί ναδειχθεί ότι η διαφορά ενέργειας Δg για μια τυχαία σύσταση x ισούται με τη διαφορά μεταξύ του επιπέδου της ενέργειας Gibbs και της εφαπτομένης της στη σύσταση τροφοδοσίας z . Η διαφορά αυτή ονομάζεται απόσταση εφαπτόμενου επιπέδου (Tangent Plane Distance) και συμβολίζεται ως $TPD(x)$. Επομένως, το πρόβλημα της θερμοδυναμικής σταθερότητας μπορεί να αναχθεί στην αναζήτηση κατάλληλης σύστασης x για την οποία η απόσταση $TPD(x)$ είναι αρνητική. Αν δεν υπάρχει τέτοια σύσταση, τότε η τροφοδοσία είναι θερμοδυναμικά σταθερή.

Στο Διάγραμμα 3.4 στο οποίο απεικονίζεται η καμπύλη της ενέργειας Gibbs του μείγματος, παρατηρούμε το εφαπτόμενο επίπεδο που περνά από το μείγμα σύστασης z και το παράλληλο σε αυτό εφαπτόμενο επίπεδο που περνά από τη δεύτερη φάση σύστασης x το οποίο βρίσκεται κάτω από αυτό και έχει αρνητική $TPD(x)$, οπότε το μείγμα είναι ασταθές και θα διαχωριστεί σε δύο φάσεις.



Διάγραμμα 3.4: Ενέργεια Gibbs ενός μείγματος δύο συστατικών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού. Γραφική επίλυση κατά Michelsen.

ΑΛΓΟΡΙΘΜΟΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑΣ ΚΑΤΑ MICHELSEN

Η εξονυχιστική έρευνα των συστάσεων x προκειμένου να διαπιστωθεί εάν κάποια σύσταση έχει παράλληλο εφαπτόμενο επίπεδο, το οποίο να οδηγεί σε αρνητική τιμή του $TPD(x)$ κι επομένως σε αστάθεια είναι πρακτικά αδύνατη, για αυτό ο Michelsen πρότεινε μια διαφορετική αντιμετώπιση. Σύμφωνα με αυτήν ο εντοπισμός μιας σύστασης η οποία να έχει παράλληλο εφαπτόμενο επίπεδο ως προς το εφαπτόμενο επίπεδο της σύστασης τροφοδοσίας είναι ισοδύναμος με τον εντοπισμό μιας σύστασης x με τάση διαφυγής των συστατικών f_i^x ίση με την τάση διαφυγής των συστατικών του μείγματος f_i^z επί κάτι σταθερό:

$$\frac{f_i^z}{f_i^x} = S \quad (3.51)$$

όπου,

- S = σταθερό

Με βάση την παραδοχή αυτή δημιουργήθηκε από τον Michelsen ένας αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας, ο οποίος χρησιμοποιεί τη μέθοδο Successive Substitution και περιγράφεται από τα επόμενα βήματα:

1. Υπολογισμός της τάσης διαφυγής της σύστασης τροφοδοσίας f_i^z (Παράγραφος 3.6).
2. Προσδιορισμός των αρχικών συντελεστών ισορροπίας K_i στις δοθείσες συνθήκες για τη σύσταση τροφοδοσίας z με χρήση της σχέσης που προσδιόρισε ο Wilson^[14]:

$$K_i = \frac{\exp [5.37(1 + \omega_i)(1 - T_{ri}^{-1})]}{p_{ri}} \quad (3.52)$$

3. Προσδιορισμός των αρχικών εκτιμήσεων των λύσεων X_i^V και X_i^L από τις:

$$X_i^V = z_i K_i^V \quad \text{και} \quad X_i^L = z_i / K_i^L \quad (3.53)$$

4. Υπολογισμός των αθροισμάτων S_V και S_L από τις:

$$S_V = \sum_{i=1}^C X_i^V \quad \text{και} \quad S_L = \sum_{i=1}^C X_i^L \quad (3.54)$$

5. Προσδιορισμός των συστάσεων x_V και x_L από τις:

$$x_i^V = \frac{X_i^V}{\sum_{i=1}^C X_i^V} = \frac{X_i^V}{S_V} \quad \text{και} \quad x_i^L = \frac{X_i^L}{\sum_{i=1}^C X_i^L} = \frac{X_i^L}{S_L} \quad (3.55)$$

6. Υπολογισμός των τάσεων διαφυγής f_i^V και f_i^L (Παράγραφος 3.6).

7. Υπολογισμός των λόγων διόρθωσης R_V και R_L από τις:

$$R_V = \frac{f_i^Z}{f_i^V} \frac{1}{S_V} \quad \text{και} \quad R_L = \frac{f_i^L}{f_i^Z} S_L \quad (3.56)$$

8. Έλεγχος σύγκλισης της μεθόδου με ϵ ακρίβεια σύγκλισης ϵ μέσω των:

$$\sum_{i=1}^C (R_i^V - 1)^2 < \epsilon \quad \text{και} \quad \sum_{i=1}^C (R_i^L - 1)^2 < \epsilon \quad (3.57)$$

9. Αν η σύγκλιση δεν έχει επιτευχθεί απαιτείται η ενημέρωση των συντελεστών ισορροπίας από τις:

$$(K_i^{n+1})_V = (K_i^n)_V (R_i^n)_V \quad \text{και} \quad (K_i^{n+1})_L = (K_i^n)_L (R_i^n)_L \quad (3.58)$$

10. Έλεγχος σύγκλισης σε τετριμμένη (trivial) λύση, δηλαδή $K_i=1$ για τα τεστ αέριας και υγρής φάσης (Πίνακας 3.1) από τις:

$$\sum_{i=1}^C (\ln K_i^V)^2 < \delta \quad \text{και} \quad \sum_{i=1}^C (\ln K_i^L)^2 < \delta \quad (3.59)$$

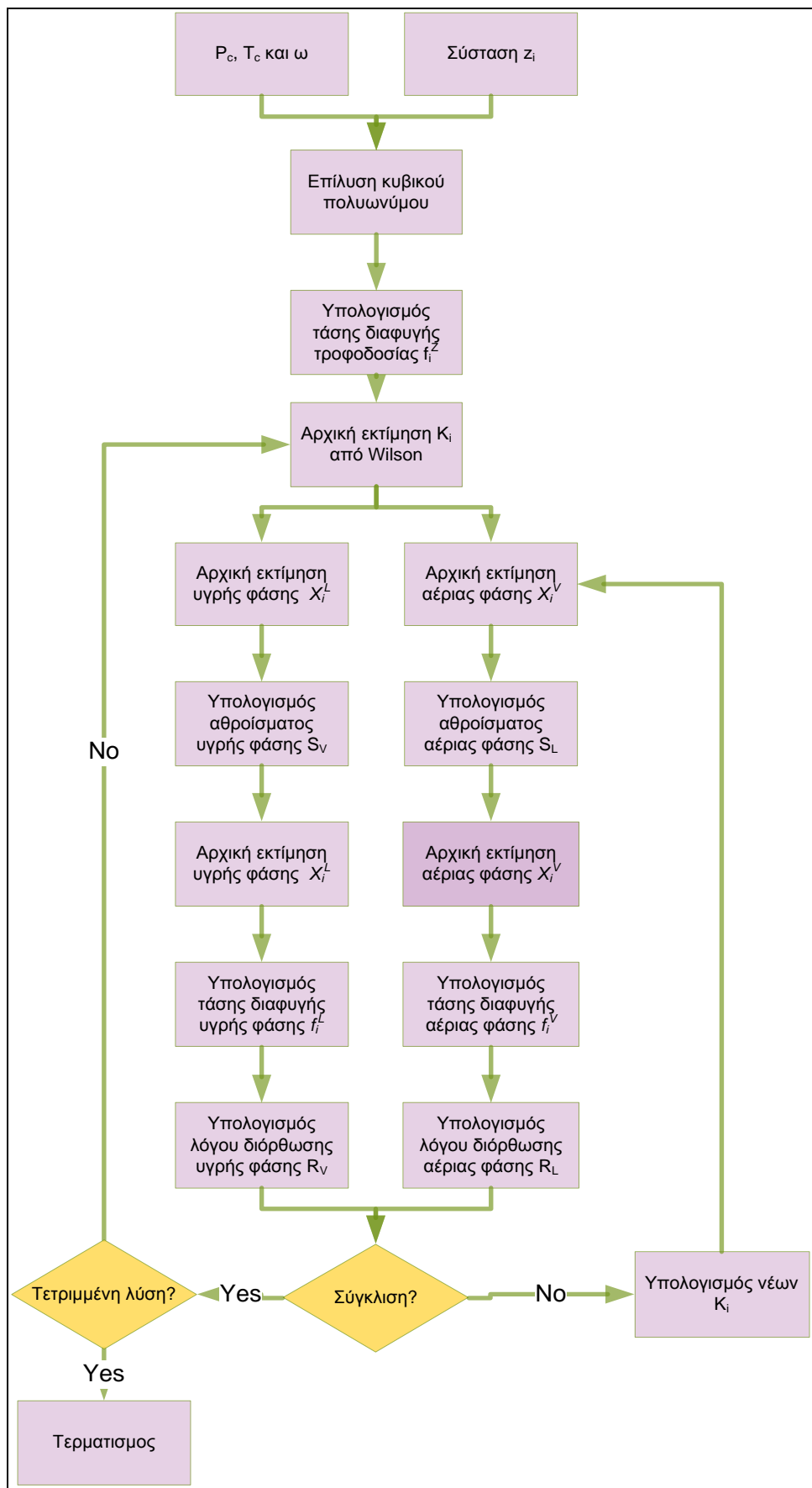
11. Αν δεν επιτευχθεί τετριμμένη λύση τότε ο αλγόριθμος επιστρέφει στο βήμα 3 για να επαναλάβει την διαδικασία.

Μετά την ολοκλήρωση της σύγκλισης των δύο λύσεων, ο έλεγχος θερμοδυναμικής σταθερότητας γίνεται με βάση τον επόμενο Πίνακα :

Τεστ Αέριας Φάσης	Τεστ Υγρής Φάσης	Αποτέλεσμα
Τετριμμένη Λύση	Τετριμμένη Λύση	Σταθερή
$S_V \leq 1$	Τετριμμένη Λύση	Σταθερή
Τετριμμένη Λύση	$S_L \leq 1$	Σταθερή
$S_V \leq 1$	$S_L \leq 1$	Σταθερή
$S_V > 1$	Τετριμμένη Λύση	Ασταθής
Τετριμμένη Λύση	$S_L > 1$	Ασταθής
$S_V > 1$	$S_L > 1$	Ασταθής
$S_V > 1$	$S_L \leq 1$	Ασταθής
$S_V \leq 1$	$S_L > 1$	Ασταθής

Πίνακας 3.1: Συνθήκες προσδιορισμού θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Michelsen.

Όλοι οι υπολογισμοί θερμοδυναμικής σταθερότητας στην παρούσα διπλωματική υλοποιήθηκαν με τον αλγόριθμο του Michelsen.



Διάγραμμα 3.5: Διάγραμμα ροής προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας.

3.6 ΠΡΟΒΛΗΜΑ ΕΚΤΟΝΩΣΗΣ ΔΥΟ ΦΑΣΕΩΝ (TWO – PHASE FLASH)

Κατά την εφαρμογή των κυβικών καταστατικών εξισώσεων είναι απαραίτητος ο υπολογισμός της εκτόνωσης των δύο φάσεων (flash). Συγκεκριμένα απαιτείται ο προσδιορισμός των ποσοτήτων και των συστάσεων των δύο φάσεων που προκύπτουν σε ισορροπία από δεδομένη συνολική σύσταση, συνήθως υγρό και αέριο, σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία. Για την επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης πρέπει εκ των προτέρων να είναι γνωστό αν το μείγμα θα παραμείνει μονοφασικό ή αν θα διαχωριστεί σε δύο ή περισσότερες φάσεις. Τη λύση σε αυτό το ερώτημα δίνει η επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας όπως περιγράφηκε στην Παράγραφο 3.5, όμως σε αυτήν την παράγραφο θεωρούμε γνωστό ότι το μείγμα μετά την εκτόνωση θα διαχωριστεί σε δύο φάσεις.

Μαθηματικά ο υπολογισμός της διφασικής εκτόνωσης μπορεί να υλοποιηθεί με δύο τρόπους:

- I. Ικανοποιώντας το ισοζύγιο μάζας και την ισότητα των τάσεων διαφυγής (fugacity) κυρίως χρησιμοποιώντας τις μεθόδους Successive substitution ή Newton Raphson.
- II. Ελαχιστοποιώντας την ενέργεια Gibbs του μείγματος με ταυτόχρονη διατήρηση του ισοζυγίου μάζας.

Οι δύο αυτές μέθοδοι είναι ισοδύναμες, ωστόσο η πρώτη προσέγγιση χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά επειδή μπορεί εύκολα να υλοποιηθεί με τη βοήθεια επαναληπτικών αλγορίθμων.

3.6.1 Μαθηματική Επίλυση του Προβλήματος Εκτόνωσης Δυο Φάσεων

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι δύο περιορισμοί για την επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης είναι η Διατήρηση του Ισοζυγίου Μάζας και η Ισότητα των Τάσεων Διαφυγής.

Το ισοζύγιο μάζας δηλώνει ότι η moles της τροφοδοσίας με σύσταση z_i θα διαχωριστούν σε n_v moles στην αέρια φάση με σύσταση y_i και σε n_L moles στην υγρή φάση με σύσταση x_i χωρίς απώλεια μάζας. Η μαθηματική σχέση της διατήρησης της μάζας είναι:

$$n = n_v + n_L \quad \text{ή} \quad n z_i = n_v y_i + n_L x_i, \quad i = 1, \dots, c \quad (3.60)$$

Εισάγοντας στην Εξ.3.60 το μοριακό κλάσμα αερίου n_g το οποίο ορίζεται ως:

$$n = n_g + n_o \quad (3.61)$$

Προκύπτει η εξίσωση:

$$z_i = n_g y_i + (1 - n_g) x_i \quad (3.62)$$

Επιπλέον, το άθροισμα των συστάσεων των επιμέρους συστατικών τόσο κάθε φάσης, όσο και της τροφοδοσίας πρέπει να είναι ίσο με τη μονάδα:

$$\sum_{i=1}^c z_i = \sum_{i=1}^c y_i = \sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad \text{ή} \quad \sum_{i=1}^c (y_i - x_i) = 0 \quad (3.63)$$

Μια δεύτερη προϋπόθεση ισορροπίας είναι η ισότητα των τάσεων διαφυγής (fugacities). Η τάση διαφυγής εκφράζει το χημικό δυναμικό μ_i , όπου:

$$\mu_i = RT \ln f_i + \lambda_i(T) \quad (3.64)$$

Έτσι, ο δεύτερος περιορισμός είναι:

$$f_i^V = f_i^L \quad \text{ή} \quad \ln \frac{f_i^V}{f_i^L} = 0 \quad i = 1, \dots, c \quad (3.65)$$

Για την επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης δύο φάσεων απαιτείται η λύση των Εξ. 3.62, 3.63 και 3.65, οι οποίες έχουν αγνώστους τα x_i , y_i και n_g , δηλαδή $[2c + 1]$ άγνωστοι, όπου c τα συστατικά. Εισάγοντας όμως τον συντελεστή ισορροπίας K_i (K value) όπου:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.66)$$

ο αριθμός των αγνώστων μειώνεται σε $[c+1]$ (δηλαδή K_i και n_g). Έτσι, χρησιμοποιώντας την Εξ.3.62 και αντικαθιστώντας το $y_i = K_i x_i$ η Εξ. 3.63 μπορεί να γραφτεί ως προς τη μεταβλητή n_g ως:

$$h(n_g) = \sum_{i=1}^c (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i(K_i-1)}{1 + n_g(K_i-1)} = 0 \quad (3.67)$$

Η Εξ. 3.67 που είναι γνωστή ως εξίσωση Rachford-Rice είναι μη γραμμική και για την εύρεση της τιμής του n_g απαιτείται η χρήση της μεθόδου Newton-Raphson. Γνωρίζοντας το n_g μπορούν να υπολογιστούν οι συστάσεις των δύο φάσεων από τις εξισώσεις:

$$x_i = \frac{z_i}{1 + n_g(K_i-1)} \quad \text{και} \quad y_i = \frac{z_i K_i}{1 + n_g(K_i-1)} = K_i x_i \quad (3.68)$$

Η επίλυση του προβλήματος της εκτόνωσης δύο φάσεων πραγματοποιείται με τη μέθοδο Newton-Raphson, καθώς απαιτείται η λύση ενός μη γραμμικού συστήματος $[c+1]$ αγνώστων. Έτσι για κάθε βήμα της μεθόδου πρέπει να υπολογίζεται η Ιακωβιανή (Jacobian), από την εξίσωση:

$$J = \frac{\partial e_i}{\partial \ln K_i} \quad (3.69)$$

όπου,

$$e_i = \ln \frac{f_i^V}{f_i^L}$$

Το K_i μπορεί να πάρει τιμές από $[0, \infty]$. Όμως, προκειμένου να περιοριστεί αυτό το μεγάλο εύρος τιμών το K_i αντικαθίσταται στην Ιακωβιανή από το $\ln K_i$.

3.6.2 Αλγοριθμική Επίλυση του Προβλήματος Εκτόνωσης Δυο Φάσεων

Για το πρόβλημα εκτόνωσης δύο φάσεων έχει αναπτυχθεί ένας γενικός αλγόριθμος, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ανεξάρτητα από την καταστατική που θα επιλεγεί. Στη παρούσα διπλωματική επιλέχθηκε η κυβική καταστατική εξίσωση των Peng –Robinson και έτσι προκύπτει ο εξής αλγόριθμος:

1. Υπολογισμός για κάθε συστατικό των m_i , α_i , A_i και B_i σύμφωνα με τις Εξ. 3.27, 3.26b, και 3.29.
2. Προσδιορισμός των αρχικών συντελεστών ισορροπίας K_i στις δοθείσες συνθήκες για τη σύσταση τροφοδοσίας z με χρήση της σχέσης του Wilson:

$$K_i = \frac{\exp [5.37(1 + \omega_i)(1 - T_{ri}^{-1})]}{p_{ri}} \quad (3.70)$$

3. Υπολογισμός του n_g μέσω της Rachford-Rice Εξ. 3.67 (Newton-Raphson με αρχική τιμή για το $n_g = 0.5$).
4. Υπολογισμός των συστάσεων x_i και y_i από το K_i και n_g με τις Εξ.3.68.
5. Υπολογισμός των A_V και A_L , B_V και B_L για τις συστάσεις x , y σύμφωνα με τις Εξ.3.30 και Εξ. 3.31:

$$A_{ij} = (1-K_{ij})\sqrt{A_i A_j}$$

$$A_V = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c y_i y_j A_{ij} \quad \text{και} \quad B_V = \sum_{i=1}^c y_i B_i \quad (3.71)$$

$$A_L = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c x_i x_j A_{ij} \quad \text{και} \quad B_L = \sum_{i=1}^c x_i B_i$$

6. Υπολογισμός των συντελεστών συμπιεστότητας Z_V και Z_L από το κυβικό πολυώνυμο της Peng-Robinson σύμφωνα με την Εξ. 3.24:

$$Z_V^3 - (1 - B_V)Z_V^2 + (A_V - 2B_V - 3B_V^2)Z_V - (A_V B_V - B_V^2 - B_V^3) = 0 \quad (3.72)$$

$$Z_L^3 - (1 - B_L)Z_L^2 + (A_L - 2B_L - 3B_L^2)Z_L - (A_L B_L - B_L^2 - B_L^3) = 0$$

7. Υπολογισμός των τάσεων διαφυγής για κάθε φάση f_i^V και f_i^L από τις εξισώσεις:

$$\ln \frac{f_i^V}{y_i p} = \frac{B_i}{B_V} (Z_V - 1) - \ln(Z_V - B_V) + \frac{A_V}{2\sqrt{2}B_V} \left(\frac{B_i}{B_V} - \frac{2}{A_V} \sum_{j=1}^c y_j A_{ij} \right) \ln \left(\frac{Z_V + (1 + \sqrt{2})B_V}{Z_V - (1 + \sqrt{2})B_V} \right) \quad (3.73)$$

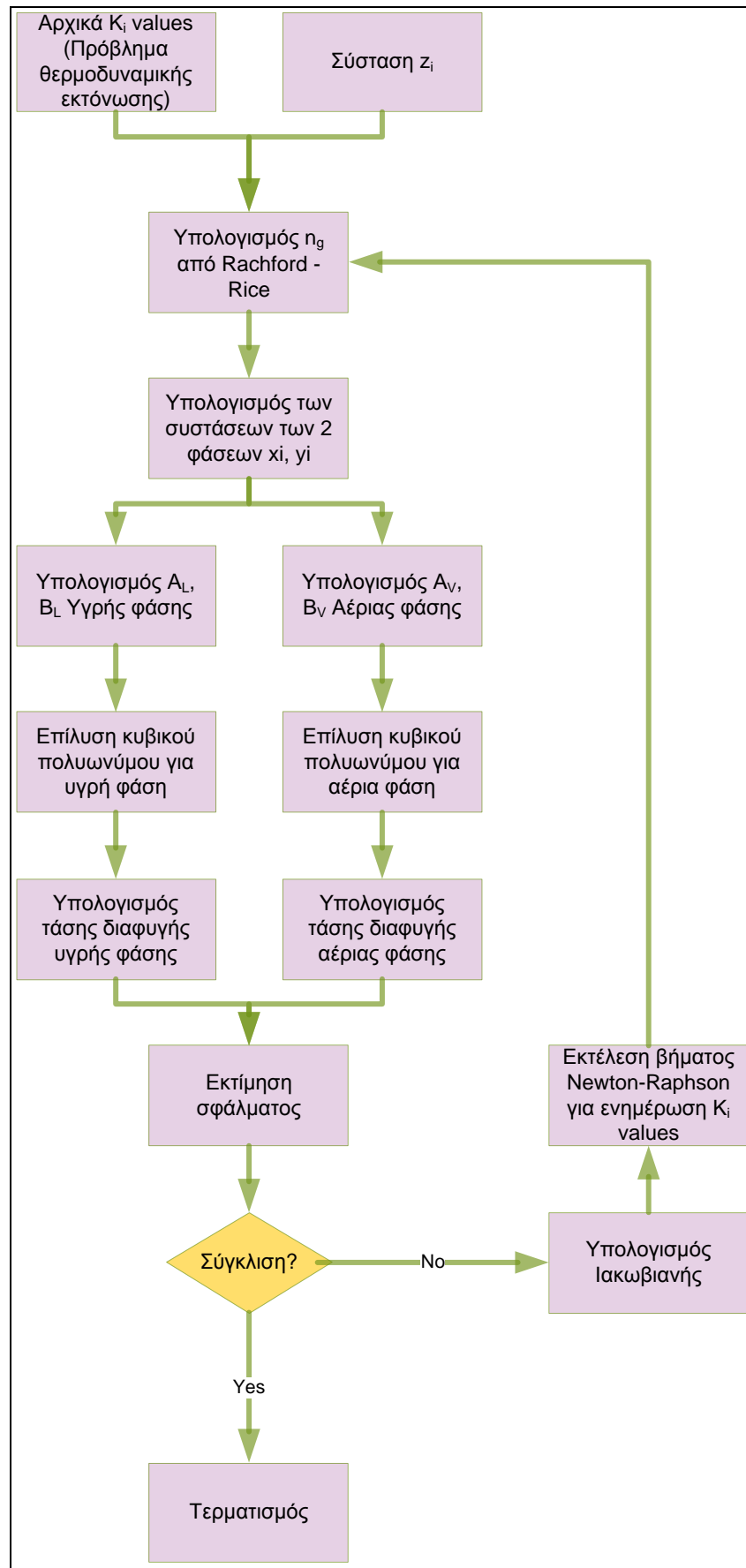
$$\ln \frac{f_i^L}{x_i p} = \frac{B_i}{B_L} (Z_L - 1) - \ln(Z_L - B_L) + \frac{A_L}{2\sqrt{2}B_L} \left(\frac{B_i}{B_L} - \frac{2}{A_L} \sum_{j=1}^c x_j A_{ij} \right) \ln \left(\frac{Z_L + (1 + \sqrt{2})B_L}{Z_L - (1 + \sqrt{2})B_L} \right)$$

8. Υπολογισμός της απόκλισης της Εξ. 3.65 από την ακρίβεια σύγκλισης ε :

$$\ln \frac{f_i^V}{f_i^L} < \varepsilon \quad (3.74)$$

9. Αν επιτευχθεί σύγκλιση ο αλγόριθμος σταματά τις επαναλήψεις και τερματίζεται. Αν δεν επιτευχθεί σύγκλιση τότε υπολογίζεται η Ιακωβιανή (J) από την Εξ.3.69 και με καινούργιο υπολογισμό των K_i επαναλαμβάνεται ο αλγόριθμος.

Με την χρήση λοιπόν, του παραπάνω αλγόριθμου προσδιορίζονται οι ποσότητες και οι συστάσεις κάθε φάσης μετά από την εκτόνωση μιας αρχικής σύστασης τροφοδοσίας.



Διάγραμμα 3.6: Διάγραμμα ροής αλγορίθμου εκτόνωσης δύο φάσεων.

3.7 ΜΟΝΤΕΛΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΜΕΛΕΤΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ

Για τον υπολογιστικό προσδιορισμό των PVT ιδιοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών, απαιτείται ο συνδυασμός των αλγορίθμων θερμοδυναμικής σταθερότητας και εκτόνωσης δύο φάσεων, οι οποίοι συζητήθηκαν ήδη, καθώς και αυτών του προσδιορισμού του σημείου φυσαλίδας και της προσομοίωσης των τυποποιημένων εργαστηριακών μελετών. Οι αλγόριθμοι του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας και εκτόνωσης δύο φάσεων υλοποιήθηκαν σε περιβάλλον MATLAB από το Εργαστήριο ανάλυσης ρευστών και πυρήνων υπόγειων ταμειυτήρων και χρησιμοποιήθηκαν αυτοί στην παρούσα διπλωματική εργασία. Ωστόσο, τα μοντέλα προσδιορισμού του σημείου φυσαλίδας και προσομοίωσης των εργαστηριακών μελετών δημιουργήθηκαν εκ νέου, επίσης σε περιβάλλον Matlab.

Η υλοποίηση των μοντέλων αυτών ήταν ιδιαίτερα πολύπλοκη, καθώς ειδικά για την περίπτωση της προσομοίωσης της διαδικασίας διαφορικής εξάτμισης απαιτήθηκαν οι δύο προαναφερθέντες αλγόριθμοι σε συνδυασμό με αυτόν του υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας. Απώτερος σκοπός της υλοποίησης ήταν η εφαρμογή του συνδυαστικού αλγορίθμου για τον προσδιορισμό της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς περισσοτέρων των 300 πετρελαϊκών ρευστών. Συγκεκριμένα, για την προσομοίωση της μελέτης διαφορικής εξάτμισης για ένα ρευστό, αρχικά απαιτείται ο προσδιορισμός του σημείου φυσαλίδας. Στη συνέχεια, για το πρώτο βήμα της διαφορικής εξάτμισης εκτελείται ο αλγόριθμος θερμοδυναμικής σταθερότητας για τον προσδιορισμό των συντελεστών ισορροπίας, οι οποίοι τροφοδοτούνται ως αρχικές εκτιμήσεις στον αλγόριθμο εκτόνωσης δύο φάσεων. Η συνήθης πρακτική απαιτεί για κάθε επόμενο βήμα να χρησιμοποιούνται ως αρχικές εκτιμήσεις των συντελεστών ισορροπίας οι τιμές που προέκυψαν από την επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας στο ίδιο βήμα. Ωστόσο, είναι σαφές ότι μια τέτοια προσέγγιση οδηγεί σε σημαντική αύξηση του χρόνου εκτέλεσης των αλγορίθμων καθώς απαιτούνταν πολυάριθμοι υπολογισμοί. Για την επιτάχυνση των αλγορίθμων παρακάμφθηκε ο αλγόριθμος σταθερότητας για κάθε βήμα μετά το πρώτο εφόσον είναι βέβαιο ότι η πτώση πίεσης θα επιφέρει κατάσταση διφασικής ισορροπίας. Επομένως, ως αρχικά εκτιμώμενοι συντελεστές ισορροπίας, λαμβάνονταν οι τιμές που αυτοί είχαν λάβει μετά τη σύγκλιση του προηγούμενου βήματος. Αποτέλεσμα αυτού ήταν να μειωθεί σημαντικά ο χρόνος εκτέλεσης του μοντέλου καθώς και να εκμηδενιστεί ο κίνδυνος σύγκλισης σε τετριμμένες λύσεις.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

3.7.1 Υπολογισμός Πίεσης Σημείου Φυσαλίδας (BUBBLE POINT PRESSURE)

Για τον υπολογισμό του σημείου φυσαλίδας (P_b) ενός μείγματος σύστασης z σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας απαιτείται η εύρεση της πίεσης στην οποία το μείγμα βρίσκεται σε ισορροπία με μια απειροστά μικρή ποσότητα μιας διαφορετικής δεύτερης φάσης (π.χ μια φυσαλίδα αερίου ή μια σταγόνα υγρού). Σε ένα πρόβλημα εκτόνωσης δύο φάσεων, η πίεση στο σημείο φυσαλίδας αντιστοιχεί στην πίεση στην οποία το μοριακό κλάσμα του αερίου $n_g = 0$.

Με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω δημιουργείται ένα μοντέλο υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας, το οποίο χρησιμοποιεί την επαναληπτική μέθοδο Newton-Raphson και για κάθε επανάληψη υπολογίζει το μοριακό κλάσμα μέσω του αλγορίθμου της εκτόνωσης δύο φάσεων (Κεφ. 3.5.2). Το μοντέλο αυτό αποτελείται από τα παρακάτω βήματα

1. Αρχική εκτίμηση της πίεσης στο σημείο φυσαλίδας $p_{initial}$.
2. Εκτέλεση αλγορίθμου σταθερότητας.

- a) Αν το μείγμα είναι σταθερό με τετριμμένη λύση ταυτόχρονα και στο τεστ αέριας και στο τεστ υγρής φάσης (Πίνακας 3.1), τότε η πίεση μειώνεται $p_{initial} = 0.5 p_{initial}$ και ξαναεκτελείται ο αλγόριθμος σταθερότητας.
 - b) Αν το μείγμα είναι σταθερό με τετριμμένη λύση μόνο σε ένα από τα δύο τεστ αέριας και υγρής φάσης, τότε επιλύεται το πρόβλημα αρνητικής εκτόνωσης (Negative Flash) και υπολογίζεται το $n_{g,initial}$. Στο πρόβλημα αρνητικής εκτόνωσης ακολουθείται η ίδια διαδικασία με το απλό πρόβλημα εκτόνωσης μόνο που το n_g μπορεί να πάρει και αρνητικές τιμές.
 - c) Αν το μείγμα είναι ασταθές υπολογίζεται το $n_{g,initial}$ μέσω του αλγορίθμου της εκτόνωσης δυο φάσεων.
3. Υπολογισμός πίεσης p_{per} προσθέτοντας στην $p_{initial}$ μία μικρή ποσότητα d :

$$p_{per} = p_{initial} + d \quad (3.75)$$

4. Υπολογισμός $n_{g,per}$ από τον αλγόριθμο εκτόνωσης δύο φάσεων και υπολογισμός παραγώγου n_g
5. Υπολογισμός της νέας πίεσης p_{new} με τη μέθοδο Newton-Raphson και υπολογισμός $n_{g,new}$.
6. Έλεγχος σύγκλισης της μεθόδου μέσω δυο κριτηρίων:

$$n_{g,new} < \varepsilon \quad \text{ή} \quad |p_{new} - p_{initial}| < \delta \quad (3.76)$$

7. Αν επιτυγχάνεται σύγκλιση τότε $p_b = p_{new}$.
8. Αν δεν επιτυγχάνεται σύγκλιση τότε $p_{initial} = p_{new}$ και επαναλαμβάνεται η διαδικασία από το βήμα 3.

3.7.2 Μελέτη Σταθερής Μάζας (Constant Mass)

Στο Κεφάλαιο 2.3 περιγράφηκαν οι εργαστηριακές μελέτες προσδιορισμού των ιδιοτήτων πετρελαίων. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής αναπτύχθηκαν αλγόριθμοι για τις 3 βασικές μελέτες πετρελαίων: Μελέτη Σταθερής Μάζας, Μελέτη Διαφορικής Εξάτμισης και Τεστ Διαχωριστήρα.

Η Μελέτη Σταθερής Μάζας όπως αναφέρθηκε και στο Κεφ. 2.3, είναι μια εργαστηριακή μέθοδος στην οποία η πίεση ενός μονοφασικού δείγματος σε σταθερή θερμοκρασία ταμειυτήρα μειώνεται συνεχώς έως ότου γίνει διφασικό και προσδιοριστεί το σημείο φυσαλίδας. Η μείωση της πίεσης συνεχίζεται και για κάποιες πιέσεις κάτω από αυτήν του σημείου φυσαλίδας.

Για τη μελέτη αυτή δημιουργήθηκε ένα μοντέλο προσομοίωσης το οποίο σε συνδυασμό με τους αλγορίθμους του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας και εκτόνωσης δύο φάσεων, αλλά και τον αλγόριθμο υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας, υπολογίζει τον Σχετικό Όγκο. Το μοντέλο αυτό αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα:

1. Εισαγωγή δεδομένων μείγματος: σύσταση z και n mole, κρίσιμες συνθήκες P_c , T_c , και ω , MW συστατικών.
2. Εισαγωγή θερμοκρασίας μείγματος T (ταμειυτήρα) και πίεσης μείγματος $p_{initial}$, επιλογή τελικής πίεσης p_{ult} και βημάτων μεταβολής της πίεσης.
3. Για κάθε βήμα πίεσης εκτέλεση αλγορίθμου θερμοδυναμικής σταθερότητας και εκτόνωσης δύο φάσεων.
4. Αν το μείγμα είναι μονοφασικό υπολογισμός της σύστασης x και του συντελεστή συμπίεστικότητας Z . Αν το μείγμα είναι διφασικό υπολογισμός των συστάσεων x , y , των συντελεστών συμπίεστικότητας Z_L , Z_V και του μοριακού κλάσματος αερίου n_g κάθε φάσης.
5. Υπολογισμός του όγκου V από τις εξισώσεις:

$$\text{Για μονοφασικό:} \quad V_t = \frac{nZRRT}{p_{step}} \quad (3.77)$$

$$\text{Για διφασικό:} \quad V_L = \frac{n_L Z_L RT}{p_{step}} \quad \text{και} \quad V_V = \frac{n_V Z_V RT}{p_{step}} \quad (3.78)$$

$$V_t = V_L + V_V$$

6. Υπολογισμός της πίεσης στο σημείο φυσαλίδας από τον αντίστοιχο αλγόριθμο και υπολογισμός του όγκου V_{pb} .
7. Υπολογισμός σχετικού όγκου RV από την εξίσωση:

$$RV = \frac{V_t}{V_{pb}} \quad (3.79)$$

3.7.3 Μελέτη Διαφορικής Εξάτμισης (Differential Vaporisation)

Η Μελέτη Διαφορικής Εξάτμισης προσδιορίζει βασικές ιδιότητες όπως ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού του υγρού B_o , ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού του αερίου B_g , ο λόγος αερίου εν διαλύσει /πετρέλαιο R_s η πυκνότητα d , και η σχετική πυκνότητα του αερίου S_g . Στη μελέτη αυτή η πίεση του δείγματος μειώνεται σταδιακά από το σημείο φυσαλίδας μέχρι την ατμοσφαιρική πίεση. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή μέχρι το τελευταίο βήμα όπου και αλλάζει και γίνεται ίση με αυτή στις κανονικές συνθήκες.

Το μοντέλο προσομοίωσης που δημιουργήθηκε για αυτή τη μελέτη χρησιμοποιεί όπως και το μοντέλο σταθερής μάζας τους αλγόριθμους του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας και εκτόνωσης δύο φάσεων, αλλά και τον αλγόριθμο υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας, προκειμένου να υπολογίσει τις απαραίτητες ιδιότητες. Το μοντέλο αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα:

1. Εισαγωγή δεδομένων μείγματος: σύσταση z και n mole, κρίσιμες συνθήκες P_c , T_c , και ω , MW συστατικών.
2. Εισαγωγή θερμοκρασίας μείγματος T (ταμιευτήρα) και εκτιμώμενης πίεσης σημείου φυσαλίδας μείγματος p_{pb} και επιλογή των βημάτων μεταβολής της πίεσης.
3. Υπολογισμός p_{pb} από τον αλγόριθμο υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας.
4. Για κάθε βήμα πίεσης εκτέλεση αλγορίθμου θερμοδυναμικής σταθερότητας και εκτόνωσης δύο φάσεων και υπολογισμός της σύστασης κάθε φάσης x , y , των συντελεστών συμπιεστότητας Z_L , Z_V και του μοριακού κλάσματος αερίου n_g κάθε φάσης.
5. Υπολογισμός του μοριακού βάρους κάθε φάσης MW_L , MW_V , της μάζας m_L , m_V , του όγκου V_L , V_V και τον όγκο του αερίου $V_{V,sc}$ σε κανονικές συνθήκες από τους τύπους:

$$MW_L = x_i MW_i \quad \text{και} \quad MW_V = y_i MW_i \quad (3.80)$$

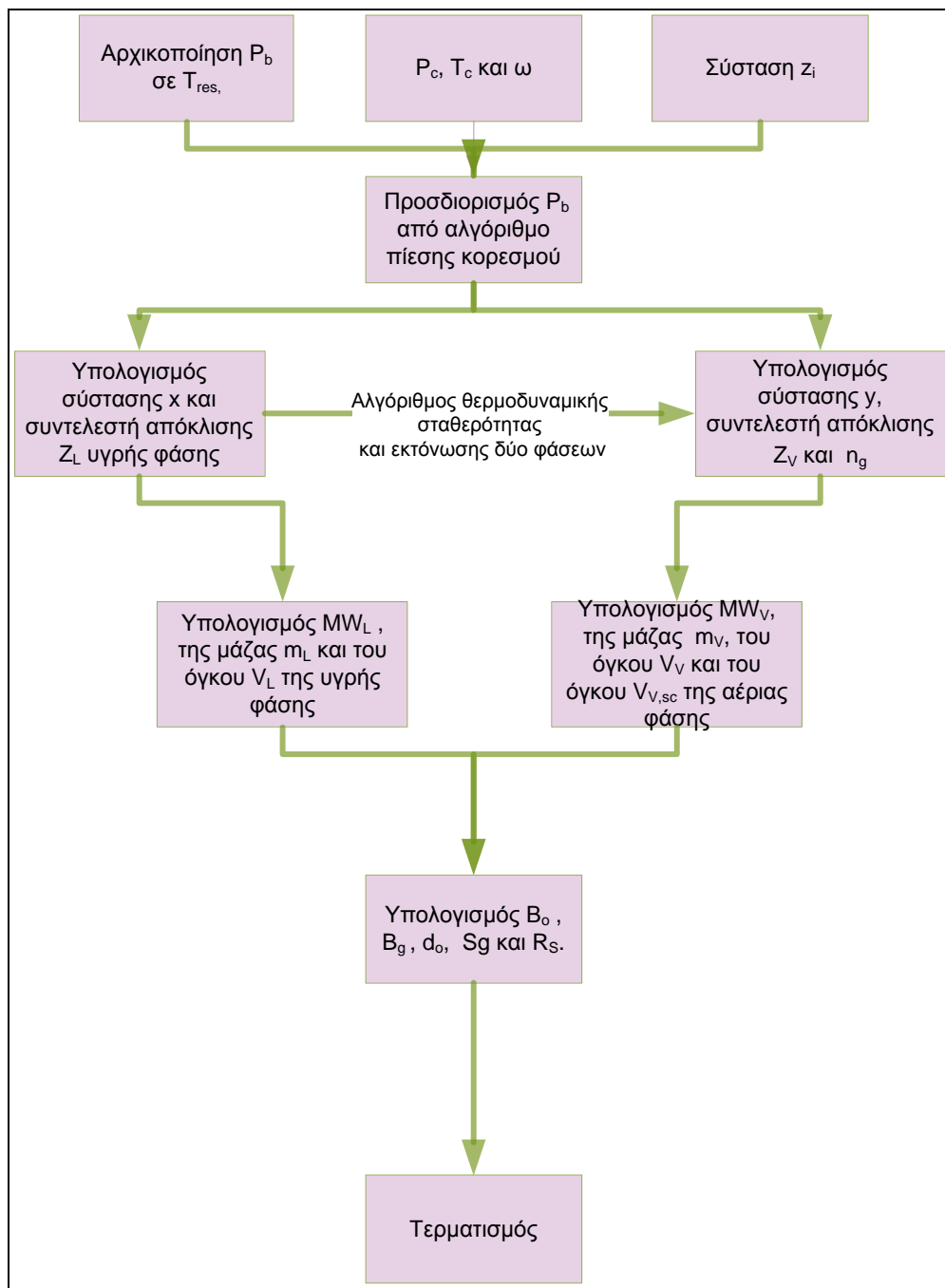
$$m_L = n_L MW_L \quad \text{και} \quad m_V = n_V MW_L \quad (3.81)$$

$$V_L = \frac{n_L Z_L RT}{p_{step}} \quad \text{και} \quad V_V = \frac{n_V Z_V RT}{p_{step}} \quad (3.82)$$

$$V_{V,sc} = v_{g,sc} n_V \quad (3.83)$$

όπου

- $v_{g,sc}$ = ο γραμμομοριακός όγκος των αερίων σε κανονικές συνθήκες και ίσος με 0.02369
- 6. Υπολογισμός των βασικών ιδιοτήτων B_o , B_g , πυκνότητα υγρού, S_g και R_s από τις Εξ. 2.2, 2.3, 2.6, 2.8, 2.10.



Διάγραμμα 3.7: Διάγραμμα ροής αλγορίθμου διαφορικής εξάτμισης.

3.7.4 Τεστ Διαχωριστήρα (Separation Test)

Στο Τεστ Διαχωριστήρα το δείγμα που βρίσκεται σε θερμοκρασία ταμειυτήρα και πίεση στο σημείο φυσαλίδας υφίσταται μια αλληλουχία διαδοχικών εκτονώσεων ίδια με αυτές που υφίσταται το ρευστό του κοιτάσματος όταν διέλθει από το σύστημα παραγωγής στην επιφάνεια. Το δείγμα, που βρίσκεται σε συνθήκες κορεσμού, εκτονώνεται στις συνθήκες του πρώτου και του δεύτερου διαχωριστήρα και η διαδικασία συνεχίζεται έως ότου η πίεση και η θερμοκρασία γίνουν ίσες με τις επιφανειακές συνθήκες. Το αέριο σε κάθε βήμα απομακρύνεται και το υγρό υφίσταται ξανά εκτόνωση. Από τη μελέτη αυτή προκύπτει ο λόγος αερίου/ πετρελαίου GOR.

Το μοντέλο αυτό, είναι ανάλογο των προηγούμενων και αποτελείται από τα ακόλουθα βήματα:

1. Εισαγωγή δεδομένων μείγματος: σύσταση z και n mole, κρίσιμες ιδιότητες P_c , T_c , και ω , MW συστατικών.
2. Εισαγωγή θερμοκρασίας μείγματος T (ταμειυτήρα) και εκτιμώμενη πίεση σημείου φυσαλίδας μείγματος p_b , και εισαγωγή τελικής θερμοκρασίας και πίεσης ίσες με τις κανονικές συνθήκες.
3. Επιλογή βημάτων (διαχωριστήρων) για την πτώση της πίεσης και της θερμοκρασίας.
4. Υπολογισμός p_b από τον αλγόριθμο υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας.
5. Για κάθε βήμα πίεσης και θερμοκρασίας εκτέλεση αλγορίθμου θερμοδυναμικής σταθερότητας και εκτόνωσης δύο φάσεων και υπολογισμός της σύστασης κάθε φάσης x , y , των συντελεστών συμπιεστότητας Z_L , Z_V και του μοριακού κλάσματος αερίου n_g κάθε φάσης.
6. Υπολογισμός του μοριακού βάρους κάθε φάσης MW_L , MW_V , της μάζας m_L , m_V , του όγκου V_L , V_V και τον όγκο του αερίου $V_{V,sc}$ σε κανονικές συνθήκες από τις Εξ. 3.80, 3.81, 3.82, 3.83.
7. Υπολογισμός του GOR από την Εξ. 2.9.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Δημιουργία βάσης δεδομένων

4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή ο στόχος της παρούσας διπλωματικής είναι ο υπολογισμός της μεταβολής που υφίστανται οι βασικές ιδιότητες των μιγμάτων υδρογονανθράκων που σχηματίζουν τα ρευστά ταμιευτήρων σε σχέση με τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων τους συστατικών, όπως αυτές προκύπτουν από την κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson.

Για την επίτευξη του στόχου αυτού χρησιμοποιήθηκε μια βάση δεδομένων (database) της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς πραγματικών πετρελαϊκών ρευστών η οποία μελετήθηκε σε εργαστήρια PVT. Στην βάση δεδομένων περιλαμβάνονται ρευστά με διάφορες συστάσεις, ωστόσο επιλέχθηκαν αυτά με βαρύ κλάσμα C_{12+} , όπως προέκυψε από χρωματογραφική ανάλυση. Για τη προσομοίωση της συμπεριφοράς των ρευστών αυτών απαιτήθηκε ο προσδιορισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων των συστατικών και του ακεντρικού παράγοντα, όπου για τα συστατικά μέχρι και το C_{11} χρησιμοποιήθηκαν οι πίνακες του Katz^[5], ενώ για το C_{12+} τα ανωτέρω μεγέθη υπολογίστηκαν μέσω συσχετίσεων.

Η βάση δεδομένων αποτελούνταν από διάφορα πετρελαϊκά ρευστά, γι' αυτό για την τελική επιλογή των δειγμάτων, αφού προσομοιώθηκαν όλα τα δείγματα με τον αλγόριθμο διαφορικής εξάτμισης συγκρίθηκαν οι πειραματικές με τις υπολογισμένες τιμές των PVT ιδιοτήτων και επιλέχθηκαν τα δείγματα στα οποία οι PVT ιδιότητες εμφάνιζαν την μικρότερη απόκλιση. Για τα τελικά επιλεγθέντα δείγματα πραγματοποιήθηκε μια λεπτομερής ανάλυση των βασικών χαρακτηριστικών τους.

4.2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Η αρχική βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε περιελάμβανε περισσότερα από 600 πετρέλαια, τα οποία είχαν σύσταση βαρέως κλάσματος C_{7+} , C_{12+} , C_{20+} και C_{30+} , δηλαδή το τελευταίο ψευδό-συστατικό αποτελούνταν από τα συστατικά 7 και άνω, 12 και άνω, 20 και άνω και 30 και άνω αντίστοιχα. Γι' αυτό, επειδή έπρεπε να υπάρχει μία κοινή βάση αποφασίστηκε η χρήση των πετρελαίων με C_{12+} , τα οποία είχαν και επαρκή αριθμό. Έτσι τα δείγματα που απέμειναν κάτω από αυτούς τους όρους ήταν 317, κάθε ένα από τα οποία αποτελούνταν από 17 συστατικά.

Η βάση δεδομένων για κάθε δείγμα περιελάμβανε πληθώρα δεδομένων, όμως για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής περιορίστηκε στα ακόλουθα:

- I. Τη θερμοκρασία ταμιευτήρα T_{res} και την πίεση στο σημείο φυσαλίδας p_b .
- II. Τη σύσταση του ρευστού σε συνθήκες ταμιευτήρα (Reservoir Fluid Composition, RF Composition), το μοριακό βάρος του ρευστού (Reservoir Fluid Molecular Weight, RF MW) και το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος του (Molecular Weight of C_{12+} , C_{12+} MW).
- III. Τη σύσταση της απομένουσας υγρής φάσης μετά την εκτόνωση του υγρού του ταμιευτήρα διαμέσω συστήματος διαχωρισμού σε κανονικές συνθήκες (Stock Tank Oil Fluid Composition, STO Composition), το μοριακό της βάρος (STO Molecular Weight, STO MW) και το μοριακό βάρος του βαρέως της κλάσματος (STO Molecular Weight of C_{12+} , C_{12+} MW).
- IV. Την πυκνότητα του ρευστού μετά την εκτόνωση του υγρού του ταμιευτήρα διαμέσω συστήματος διαχωρισμού σε κανονικές συνθήκες (Fluid density) και τη πυκνότητα του βαρέως του κλάσματος (C_{12+} density).
- V. Τον ογκομετρικό συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης B_o , την πυκνότητα του υγρού d_{oil} και το λόγο αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s σε συνθήκες πίεσης κορεσμού και θερμοκρασίας ταμιευτήρα προσδιορισμένα εργαστηριακά από τη μελέτη Διαφορικής Εξάτμισης.

4.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΚΡΙΣΙΜΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Για την χρήση των υπολογιστικών μοντέλων και κατά συνέπεια των αλγορίθμων, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 3.3, απαιτούνται οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας για κάθε συστατικό. Έτσι για κάθε δείγμα έπρεπε να προσδιοριστούν οι κρίσιμες ιδιότητες P_c , T_c καθώς και ο ακεντρικός παράγοντας ω κάθε συστατικού. Ωστόσο για τα ψευδοσυστατικά αντιπροσωπευτικές τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων έχουν προσδιοριστεί από τον Katz^[5] και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Συστατικό	P_c (Mpa)	T_c (K)	ω
N_2	3.39	126.2	0.039
CO_2	7.38	304.1	0.239
H_2S	8.94	373.2	0.081
CH_4	4.6	190.4	0.011
C_2H_6	4.88	305.4	0.099
C_3H_8	4.25	369.8	0.153
iC_4H_{10}	3.65	408.2	0.183
nC_4H_{10}	3.8	425.2	0.199
iC_5H_{12}	3.39	460.4	0.227
nC_5H_{12}	3.37	469.7	0.251
C_6H_{14}	3.33	512.8	0.25
C_7H_{16}	3.12	547.2	0.28
C_8H_{18}	2.89	575.6	0.312
C_9H_{20}	2.64	602.8	0.348
$C_{10}H_{22}$	2.42	626.7	0.385
$C_{11}H_{24}$	2.24	647.8	0.419

Πίνακας 4.1: Πίνακας κρίσιμων ιδιοτήτων κατά Katz^[5].

Συσχετίσεις Twu για το βαρύ κλάσμα

Δεδομένου ότι η επιμέρους σύσταση του βαρέως κλάσματος C_{12+} κάθε ρευστού ποικίλει δεν υπάρχει μια συγκεκριμένη τιμή για κάθε ιδιότητα που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλα τα δείγματα. Για αυτό για κάθε δείγμα πρέπει να υπολογιστεί κάθε κρίσιμη ιδιότητα ξεχωριστά σύμφωνα με κάποιες συσχετίσεις.

Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκαν οι συσχετίσεις του Twu^[16]. Ο υπολογισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα ενός κλάσματος πετρελαίου από τις συσχετίσεις αυτές πραγματοποιείται με τη βοήθεια ενός μοντέλου, το οποίο χρησιμοποιεί ως σύστημα αναφοράς τις κανονικές παραφίνες. Συγκεκριμένα, αρχικά προσδιορίζονται οι κρίσιμες ιδιότητες μιας παραφίνης με το ίδιο σημείο ζέσεως με το πετρελαϊκό κλάσμα και στη συνέχεια μέσω συσχετίσεων υπολογίζονται οι τελικές κρίσιμες ιδιότητες.

Σύμφωνα λοιπόν, με τον Twu, οι ιδιότητες P_{c12+} , T_{c12+} και ω_{12+} μπορούν να υπολογιστούν από το Stock Tank Oil MW C_{12}^+ , και από τη σχετική πυκνότητα $S_g C_{12}^+$ η οποία υπολογίζεται από την:

$$S_g = \frac{d^{12+}}{d_{water}} \quad (4.1)$$

όπου,

$d_{water} = 1000 \text{ kg/m}^3$, σε κανονικές συνθήκες

Γνωρίζοντας λοιπόν το $STO\ MW$ (g/mol) και το S_g για το C_{12+} υπολογίζεται η θερμοκρασία στο σημείο βρασμού T_b (°R) σε 1 atm από την:

$$T_b = \left(\frac{MW}{(4.5673 \cdot 10^{-5}) S_g^{-1.0164}} \right) 1/2.1962 \quad (4.2)$$

Στην συνέχεια υπολογίζεται η κρίσιμη θερμοκρασία παραφινικών υδρογονανθράκων T_{cP} (°R) ίσου σημείου ζέσεως από την:

$$T_{cP} = T_b [0.533272 + (0.191017 \cdot 10^{-3}) T_b + (0.779681 \cdot 10^{-7}) T_b^2 - (0.284376 \cdot 10^{-10}) T_b^3 + \frac{(0.959468 \cdot 10^2)}{(0.01 T_b)^{13}}] - 1 \quad (4.3)$$

Ο συντελεστής α από την:

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}} \quad (4.4)$$

Η σχετική πυκνότητα παραφινικών υδρογονανθράκων S_{gP} ίσου σημείου ζέσεως από την:

$$S_{gP} = 0.843593 - 0.128624\alpha - 3.36159\alpha^3 - 13749.5\alpha^{12} \quad (4.5)$$

ΚΡΙΣΙΜΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ (T_c)

Υπολογίζεται ο συντελεστής f_T από την:

$$f_T = \Delta S_g T \left[\frac{-0.362456}{T_b^{0.5}} + (0.0398285 - \frac{-0.948125}{T_b^{0.5}}) \Delta S_g T \right] \quad (4.6)$$

όπου,

$$\Delta S_{gT} = \exp[5(S_{gP} - S_g)] - 1$$

Τελικά προκύπτει η κρίσιμη θερμοκρασία T_c (°R) από την:

$$T_c = T_{cP} \left(\frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right)^2 \quad (4.7)$$

ΚΡΙΣΙΜΟΣ ΟΓΚΟΣ (v_c)

Στη συνέχεια υπολογίζεται ο κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος παραφινικών υδρογονανθράκων v_{cP} (ft³/lbm mol) ίσου σημείου ζέσεως από την:

$$v_{cP} = [1 - (0.419869 - 0.505839\alpha - 1.56436\alpha^3 - 9481.7\alpha^{14})] - 8 \quad (4.8)$$

Υπολογίζεται ο συντελεστής f_v από την:

$$f_v = \Delta S_{gv} \left[\frac{0.466590}{T_b^{0.5}} + (-0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{0.5}}) \Delta S_{gv} \right] \quad (4.9)$$

όπου,

$$\Delta S_{gv} = \exp[4(S_{gP}^2 - S_g^2)] - 1$$

Τελικά προκύπτει ο κρίσιμος όγκος v_c (ft³/lbm mol) από την:

$$v_c = v_{cP} \left(\frac{1 + 2f_v}{1 - 2f_v} \right)^2 \quad (4.10)$$

ΚΡΙΣΙΜΗ ΠΙΕΣΗ (p_c)

Υπολογίζεται η κρίσιμη πίεση παραφινικών υδρογονανθράκων p_{cP} (psia) ίσου σημείου ζέσεως από την:

$$p_{cP} = (3.83354 + 1.19629\alpha^{0.5} + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2 \quad (4.11)$$

Υπολογίζεται ο συντελεστής f_p από την:

$$f_p = \Delta S_{gp} \left[2.53262 - \frac{46.1955}{T_b^{0.5}} - 0.00127885 T_b + \right. \\ \left. (-11.4277 + \frac{254.14}{T_b^{0.5}} + 0.00230535 T_b) \Delta S_{gp} \right] \quad (4.12)$$

όπου,

$$\Delta S_{gp} = \exp[0.5(S_{gp} - S_g)] - 1$$

Τελικά προκύπτει η κρίσιμη πίεση p_c (psia) από την:

$$p_c = p_{cP} \left(\frac{T_c}{T_{cP}} \right) \left(\frac{v_{cP}}{v_c} \right) \left(\frac{1 + 2f_p}{1 - 2f_p} \right)^2 \quad (4.13)$$

ΑΚΕΝΤΡΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ (ω)

Υπολογίζεται το ανηγμένο σημείο ζέσεως T_{br} από την:

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (4.14)$$

Τελικά προκύπτει ο ακεντρικός παράγοντας ω ως εξής:

➤ Αν $T_{br} < 0.8$ τότε

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{p_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln T_{br} + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln T_{br} + A_8 T_{br}^6} \quad (4.15)$$

όπου,

$$\circ A_1 = -5.92714, A_2 = 6.09648, A_3 = 1.28862, A_4 = -0.169347, A_5 = 15.2518, A_6 = -15.6875, \\ A_7 = -13.4721 \text{ και } A_8 = 0.43577$$

➤ Αν $T_{br} > 0.8$ τότε

$$\omega = -7.904 + 0.1352 K_w - 0.007465 K_w^2 + 8.359 T_{br} + (1.408 - 0.01063 K_w) T_{br}^{-1} \quad (4.16)$$

όπου,

$$\circ K_w: \text{ο συντελεστής χαρακτηρισμού Watson (Watson characterization factor),}$$

$$K_w = \frac{T_b^{1/3}}{S_g}$$

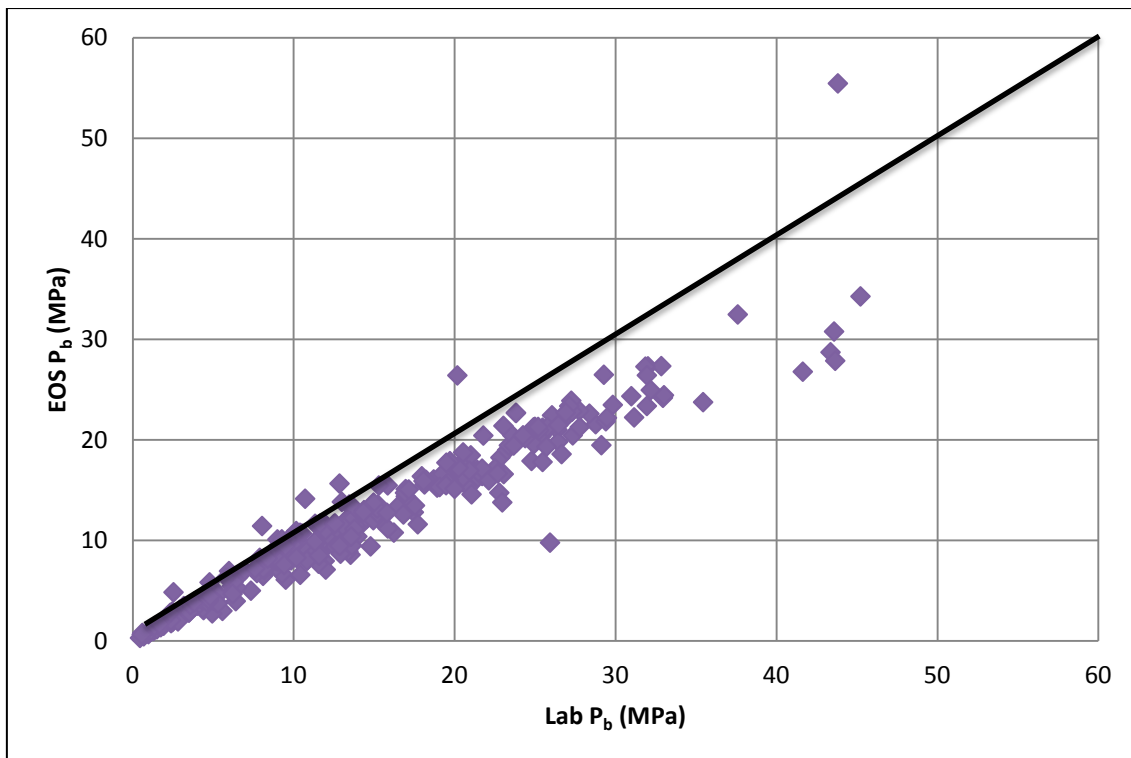
4.4 ΕΠΙΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΩΝ

Από την βάση δεδομένων των 317 δειγμάτων δεν χρησιμοποιήθηκαν όλα τα δείγματα, αλλά ακολουθήθηκαν κάποια στάδια για την επιλογή αυτών για τα οποία επιτυγχάνεται καλύτερη πρόβλεψη των PVT ιδιοτήτων. Τα στάδια αυτά ήταν:

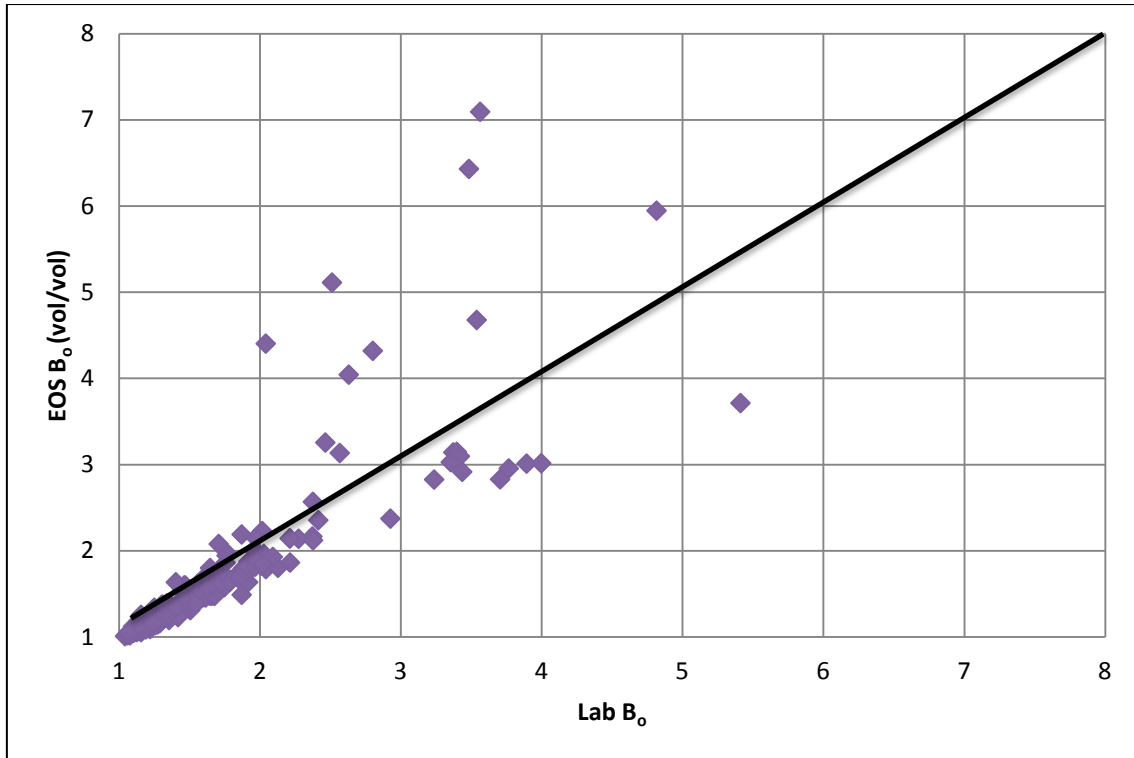
1. Προσομοίωση των 317 δειγμάτων με τον αλγόριθμο διαφορικής εξάτμισης και προσδιορισμός των υπολογισμένων PVT ιδιοτήτων.
2. Σύγκριση υπολογισμένων τιμών PVT ιδιοτήτων με τις αντίστοιχες πειραματικές της βάσης δεδομένων, μέσω διαγραμμάτων στα οποία αποτυπώνεται και η διαγώνιος.
3. Απόρριψη δειγμάτων με απόκλιση των υπολογισμένων τιμών από τις πειραματικές μεγαλύτερη από $\pm 20\%$.
4. Συγκέντρωση επιλεγμένων δειγμάτων και δημιουργία νέας βάσης δεδομένων (ndb).

Αναλυτικότερα, μετά τον προσδιορισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα των 317 δειγμάτων, κάθε δείγμα προσομοιώθηκε ως προς την θερμοδυναμική του συμπεριφορά χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο της διαφορικής εξάτμισης (Κεφάλαιο 3.8), προκειμένου να συγκριθούν οι πειραματικές με τις υπολογισμένες τιμές. Για κάθε δείγμα προσδιορίστηκε η πίεση κορεσμού P_b σε θερμοκρασία ταμειυτήρα, ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού της υγρής φάσης B_o , η πυκνότητα υγρού d_{oil} και ο λόγος αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου R_s σε θερμοκρασία ταμειυτήρα και πίεση κορεσμού. Στη συνέχεια συγκρίθηκαν οι πειραματικές τιμές της βάσης δεδομένων (Lab) με τις τιμές του αλγορίθμου προσομοίωσης (EOS) για κάθε ιδιότητα προκειμένου να επιλεχθούν τα δείγματα με την μικρότερη απόκλιση στις τιμές.

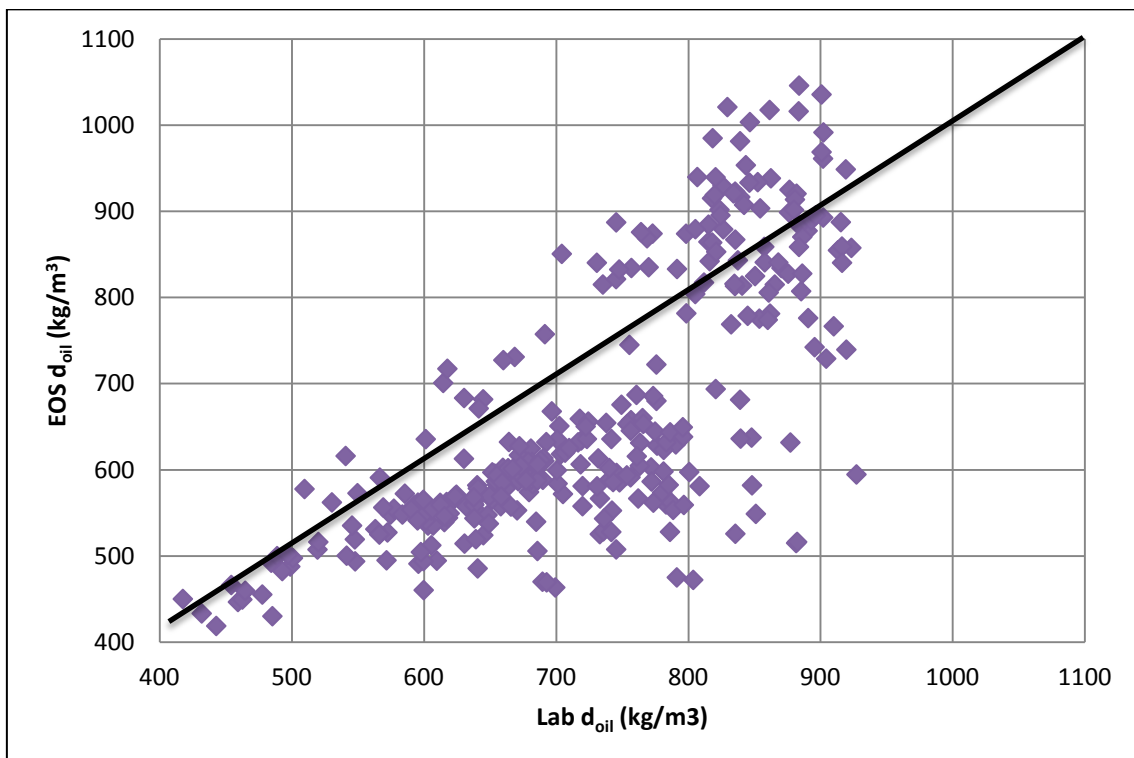
Στα Διαγράμματα 4.1 - 4.4 παρουσιάζονται οι τιμές για κάθε μία από τις παραπάνω ιδιότητες. Κάθε διάγραμμα αποτελείται από 317 σημεία (δείγματα). Στον οριζόντιο άξονα βρίσκονται οι πειραματικές τιμές και στον κατακόρυφο οι τιμές που υπολογίστηκαν από το μοντέλο της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson. Στα διαγράμματα αποτυπώνεται και η διαγώνιος, η απόκλιση από την οποία αποτελεί μέτρο της ακρίβειας των προβλεπόμενων τιμών. Στην περίπτωση που οι πειραματικές τιμές είναι ίδιες με τις υπολογισμένες τότε θα πρέπει όλα τα σημεία να βρίσκονται πάνω στην διαγώνιο και αν αυτό δεν συμβαίνει τότε υπάρχει απόκλιση των δεύτερων από τις πρώτες. Κάθε υπολογιστικό μοντέλο πριν χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό των PVT ιδιοτήτων πρέπει να υφίσταται μια ρύθμιση (tuning), ώστε με την μεταβολή των παραμέτρων ρύθμισης του μοντέλου οι πειραματικές τιμές να ταυτιστούν με τις υπολογισμένες. Για την επιλογή των δειγμάτων το μοντέλο δεν υπέστη καμία ρύθμιση (tuning) καθώς δεν εξετάζεται η ακρίβεια των τιμών, απλά επιθυμείται η απόρριψη δειγμάτων με μεγάλες αποκλίσεις, οι οποίες δεν θα μεταβάλλονταν ούτε με ρυθμισμένο μοντέλο. Οπότε φυσιολογικά αναμένονται αποκλίσεις από την διαγώνιο.



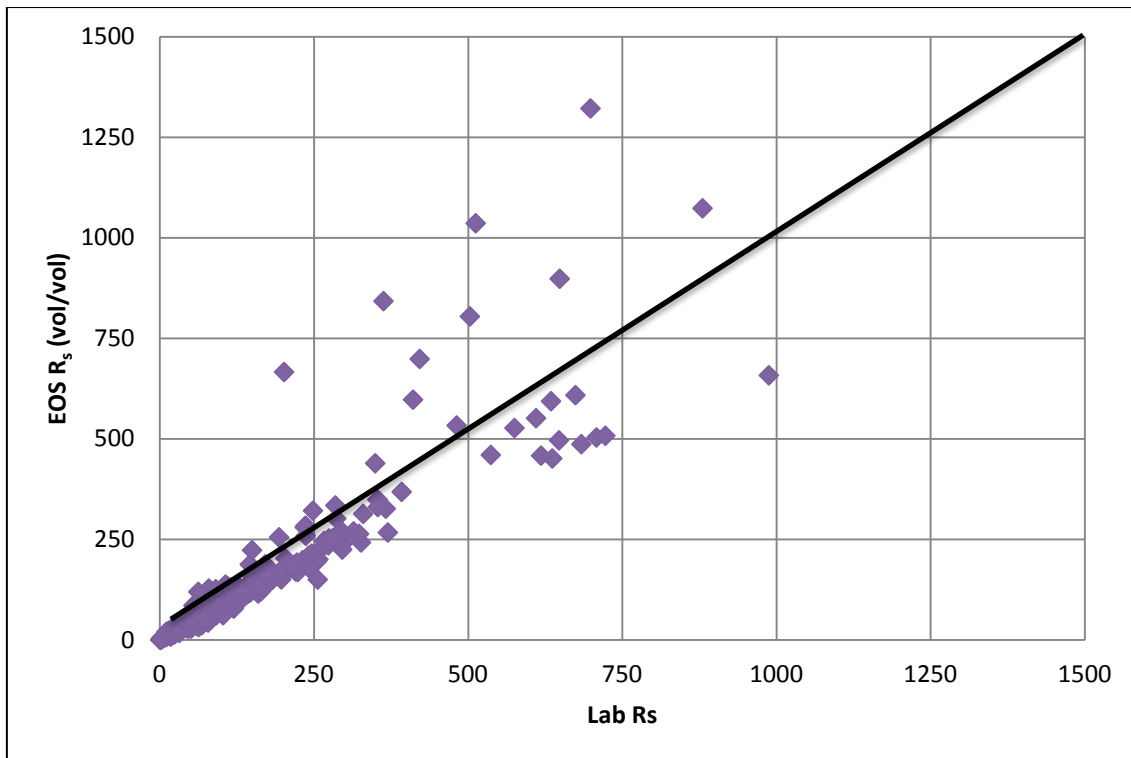
Διάγραμμα 4.1: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για την πίεση στο σημείο φυσαλίδας για τα 317 δείγματα.



Διάγραμμα 4.2: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για τον ογκομετρικό συντελεστή σχηματισμού της υγρής φάσης B_o (vol/vol) για τα 317 δείγματα.



Διάγραμμα 4.3: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για την πυκνότητα της υγρής φάσης d_{oil} (kg/m^3) για τα 317 δείγματα.

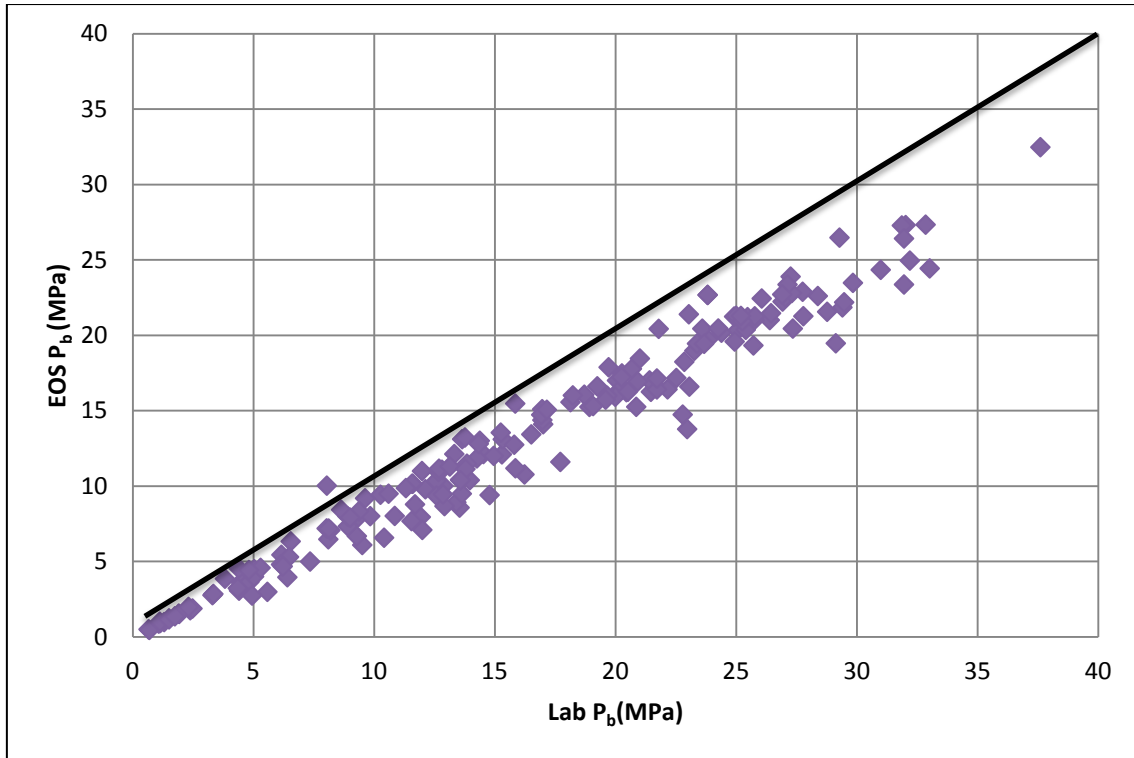


Διάγραμμα 4.4: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για τον λόγο αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου R_s (vol/vol) για τα 317 δείγματα.

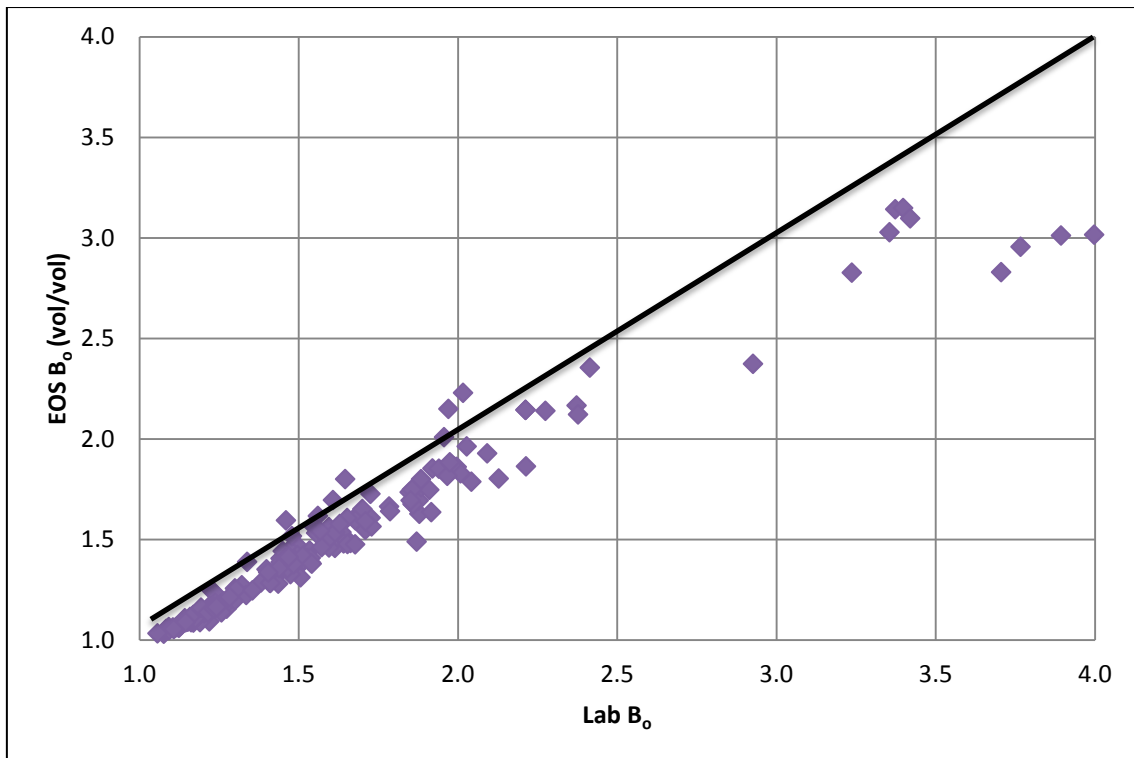
Από τα Διαγράμματα 4.1 - 4.4 παρατηρείται, όπως ήταν αναμενόμενο, ότι υπάρχουν αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών και υπολογισμένων τιμών. Συγκεκριμένα στα Διαγράμματα 4.2 και 4.4 εμφανίζεται καλύτερη ακρίβεια ως προς τα πειραματικά δεδομένα από ότι στα 4.1 και 4.3. Στα Διαγράμματα 4.2 και 4.4 τα δείγματα που εμφανίζουν τιμές B_o μεγαλύτερες από 2.8 (vol/vol) και τιμές R_s μεγαλύτερες από 500 (vol/vol) είναι πολύ πτητικά (volatile oils) και εμφανίζουν μεγαλύτερη απόκλιση. Στο Διάγραμμα 4.1 που παρουσιάζει την πίεση στο σημείο φυσαλίδας εμφανίζεται προς τα κάτω απόκλιση από την διαγώνιο, ενώ στο Διάγραμμα 4.3 που παρουσιάζεται η πυκνότητα, τα σημεία δεν βρίσκονται πάνω σε μια ευθεία, αλλά διασκορπισμένα και διαπιστώνονται μεγαλύτερες αποκλίσεις των πειραματικών με τις υπολογισμένες τιμές. Αυτό οφείλεται όπως έχει διαπιστωθεί στο γεγονός ότι τα EOS μοντέλα έχουν την τάση να υπολογίζουν συστηματικά μικρότερη πυκνότητα από την πραγματική και για αυτό απαιτείται μια διόρθωση στις τιμές της που λέγεται Volume shift^[5]. Συγκεκριμένα διορθώνονται οι όγκοι, χωρίς ωστόσο να επηρεάζεται η ισορροπία των τάσεων διαφυγής. Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η καλύτερη πρόβλεψη των πυκνοτήτων.

Σύμφωνα με τα παραπάνω διαγράμματα από τα 317 δείγματα επιλέχθηκαν αυτά με την μικρότερη απόκλιση από τη διαγώνιο. Συγκεκριμένα τα δείγματα για τα οποία, οι υπολογισμένες PVT ιδιότητες εμφάνιζαν απόκλιση μεγαλύτερη από $\pm 20\%$ από τις πειραματικές τιμές δεν ελήφθησαν υπόψη. Το διάγραμμα της πυκνότητας δεν συμπεριλήφθηκε στην επιλογή των δειγμάτων, λόγω της υποεκτίμησης της πυκνότητας από τα υπολογιστικά μοντέλα. Έτσι τα τελικά δείγματα της νέας βάσης δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε ήταν 185.

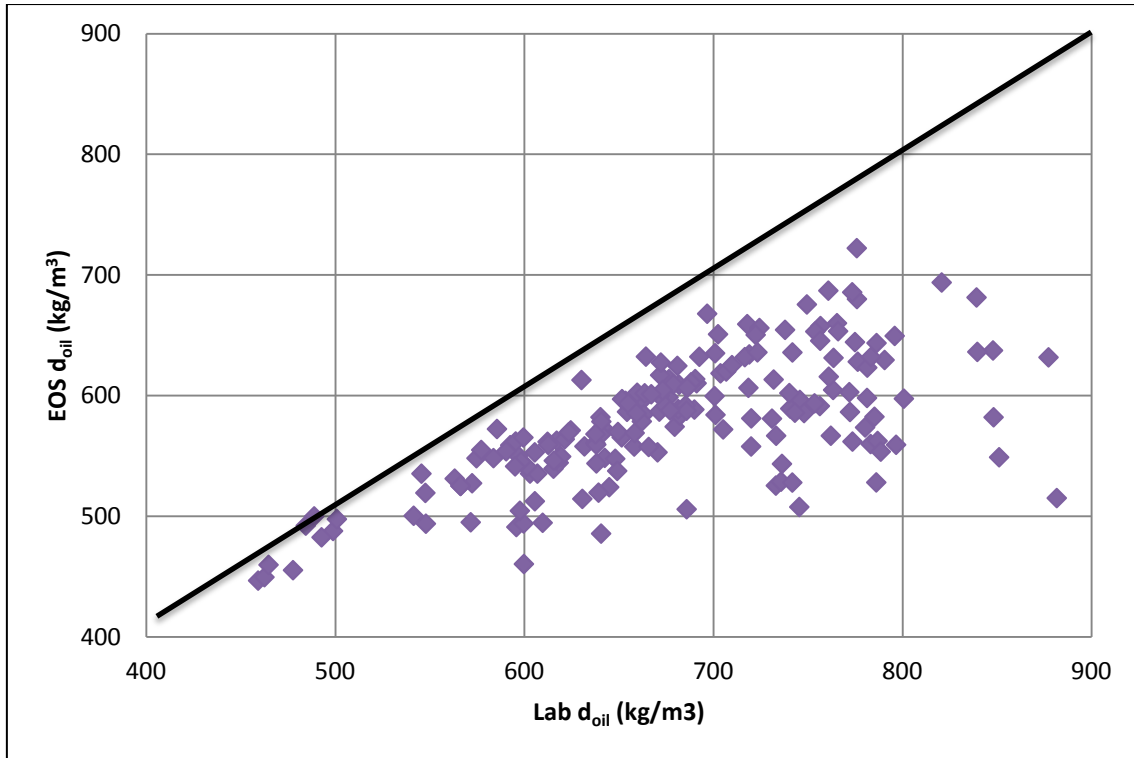
Τα Διαγράμματα 4.5 - 4.8 παρουσιάζουν την σύγκριση των τιμών για τη νέα βάση δεδομένων των 185 δειγμάτων.



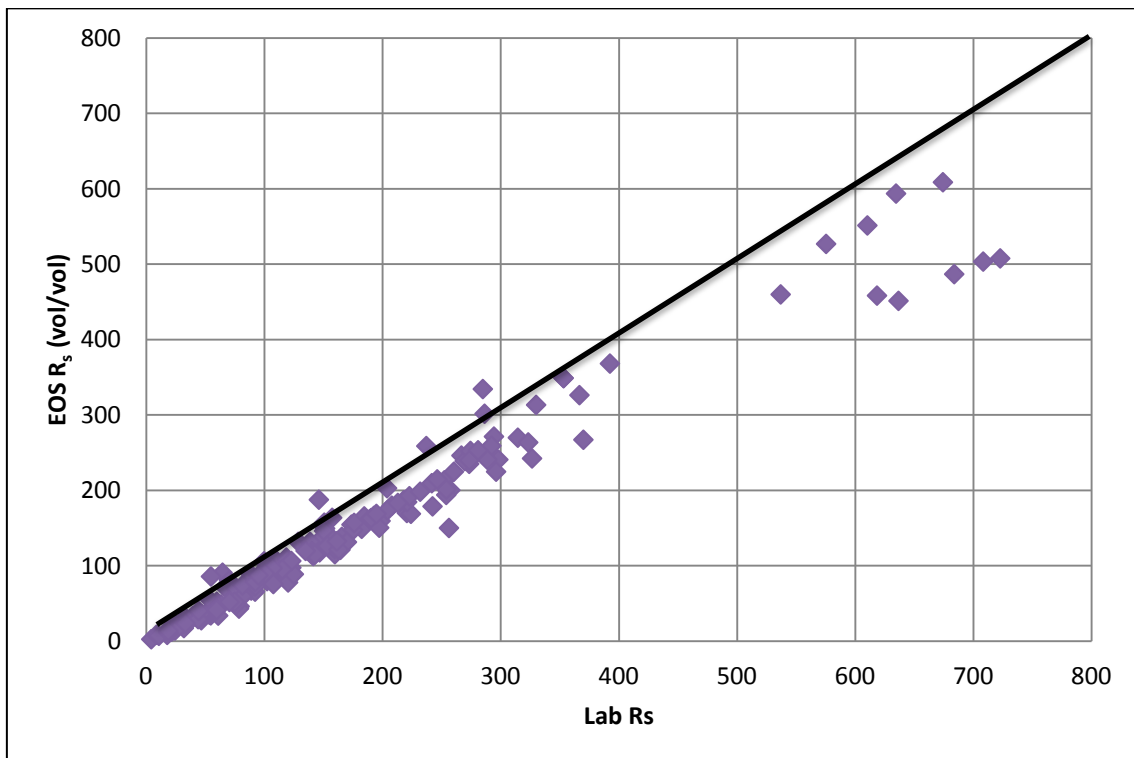
Διάγραμμα 4.5: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για την πίεση κορεσμού για τα 185 δείγματα.



Διάγραμμα 4.6: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για τον ογκομετρικό συντελεστή σχηματισμού της υγρής φάσης B_o (vol/vol) για τα 185 δείγματα.



Διάγραμμα 4.7: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για την πυκνότητα της υγρής φάσης d_{oil} (kg/m³) για τα 185 δείγματα.



Διάγραμμα 4.8: Πειραματικές και υπολογισμένες τιμές για τον λόγο αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου R_s (vol/vol) για τα 185 δείγματα.

4.5 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

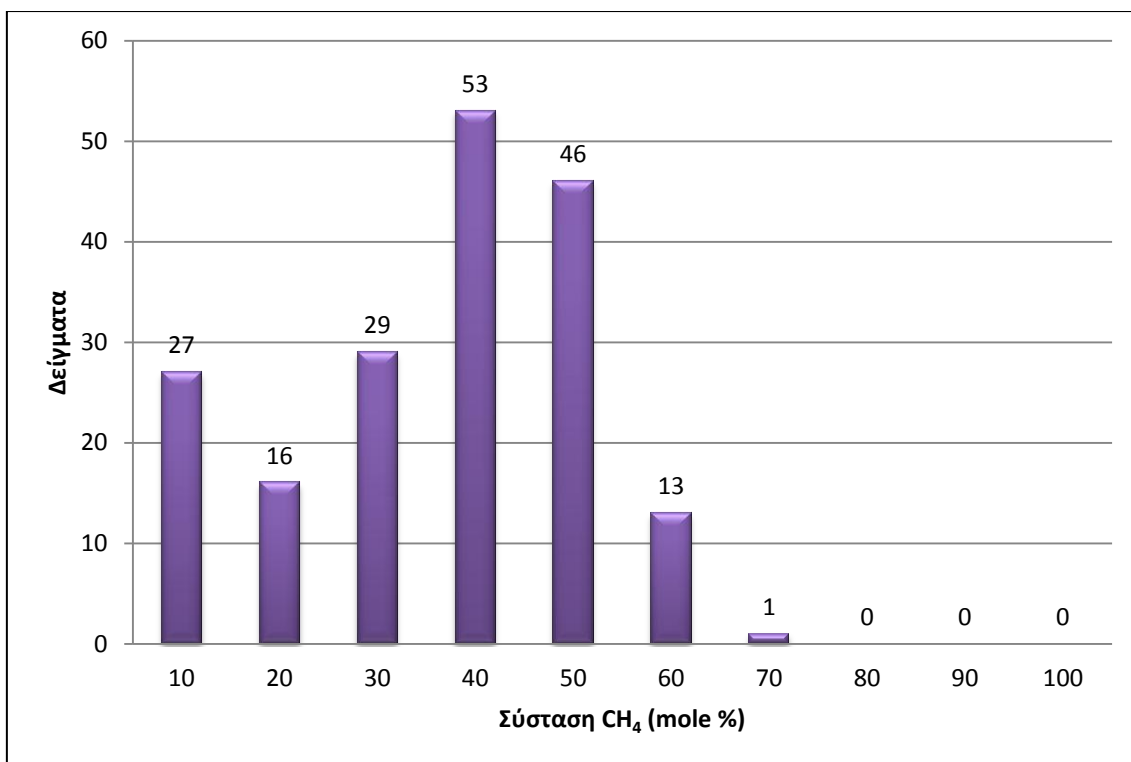
Τα τελικώς επιλεχθέντα 185 δείγματα της νέας βάσης δεδομένων (ndb) έχουν ίδιο αριθμό συστατικών, αλλά διαφορετική σύσταση, πυκνότητα, θερμοκρασία ταμειυτήρα και πίεση κορεσμού, καλύπτοντας έτσι ένα ευρύ φάσμα πετρελαίων. Για την καλύτερη περιγραφή των δειγμάτων ακολουθεί μια εκτεταμένη ανάλυση των βασικών χαρακτηριστικών μεγεθών τους βάσει των πειραματικά μετρηθεισών τιμών όπως αναφέρονται στη ndb.

4.5.1 Κατανομή Σύστασης Πετρελαίων

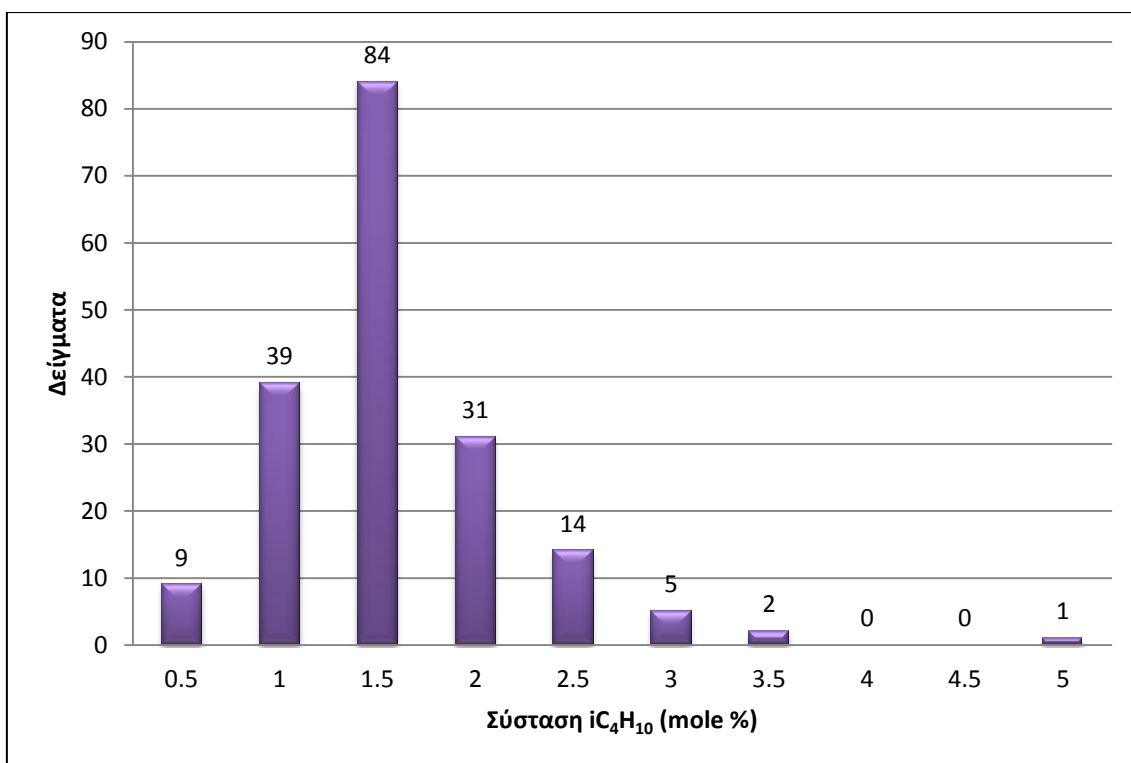
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, κάθε δείγμα αποτελείται από 17 συστατικά. Στον Πίνακα 4.2 εμφανίζονται οι ελάχιστες και οι μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων για τα συστατικά αυτά στα πετρέλαια της ndb. Επίσης, για τα συστατικά CH_4 , iC_4H_{10} , nC_4H_{10} και C_{12+} δημιουργήθηκαν διαγράμματα συχνότητας στα οποία παρουσιάζεται η κατανομή της συγκέντρωσης (mole%) των συστατικών αυτών για το σύνολο των δειγμάτων.

Συστατικό	Ελάχιστη Τιμή (mole %)	Μέγιστη Τιμή (mole %)
N_2	0.001	11.460
CO_2	0.009	19.626
H_2S	0.001	20.472
CH_4	0.202	64.756
C_2H_6	0.050	16.210
C_3H_8	0.110	14.340
iC_4H_{10}	0.112	4.662
nC_4H_{10}	0.122	6.866
iC_5H_{12}	0.122	6.296
nC_5H_{12}	0.086	5.070
C_6H_{14}	0.212	9.548
C_7H_{16}	0.366	11.734
C_8H_{18}	0.250	12.318
C_9H_{20}	0.288	10.006
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0.786	9.126
$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	0.650	6.918
C_{12+}	4.120	59.810

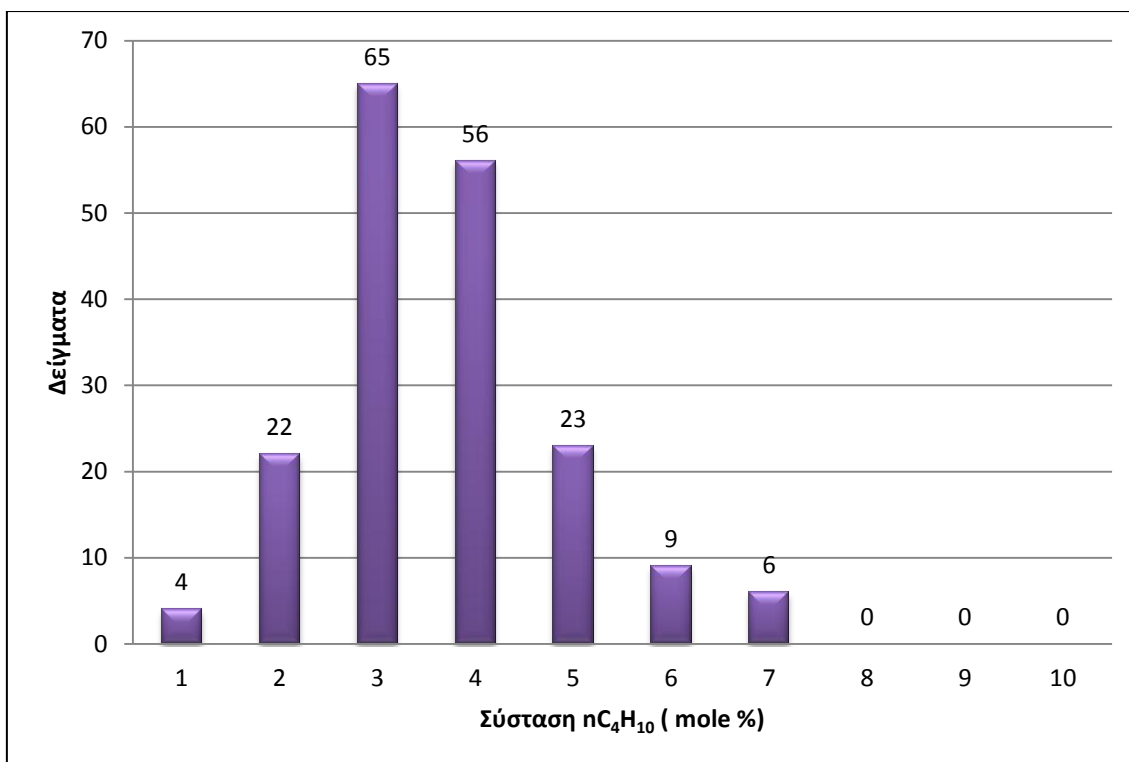
Πίνακας 4.2: Ελάχιστη και μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης (mole %)κάθε συστατικού στη νέα βάση δεδομένων.



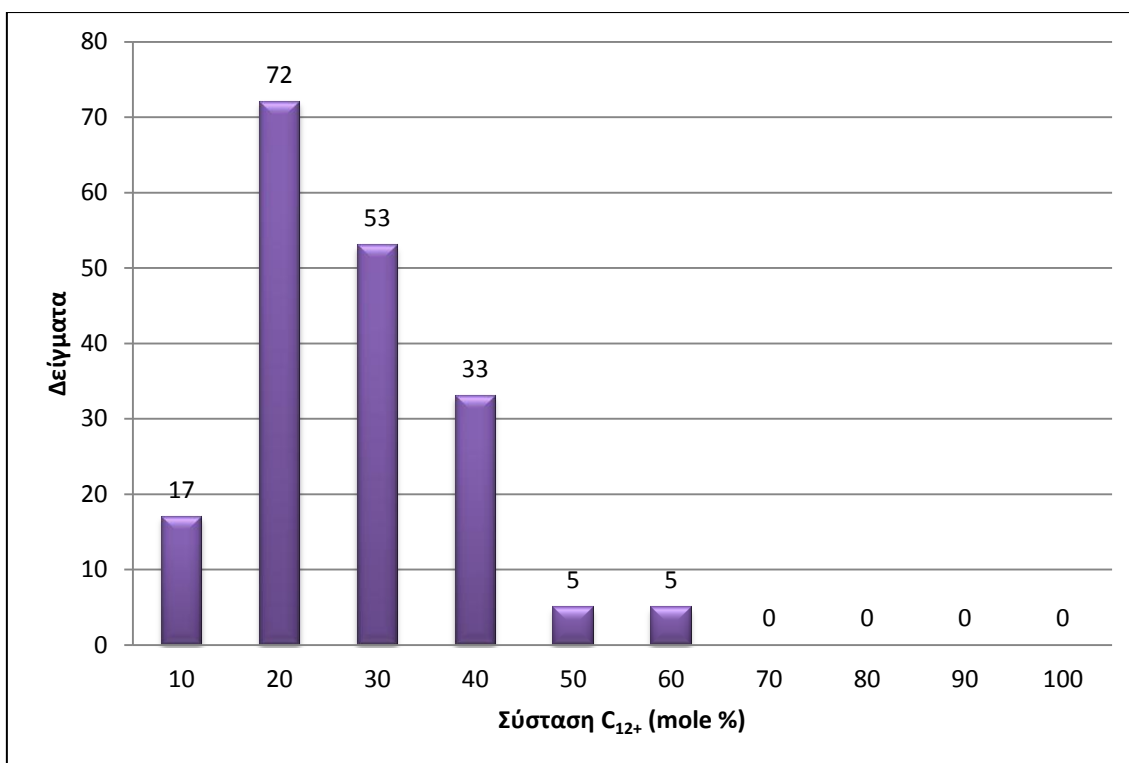
Διάγραμμα 4.9: Κατανομή σύστασης (mole %) του μεθανίου για όλα τα δείγματα της ndb.



Διάγραμμα 4.10: Κατανομή σύστασης (mole %) του ισοβουτανίου για όλα τα δείγματα της ndb.



Διάγραμμα 4.11: Κατανομή σύστασης (mole %) του κανονικού βουτανίου για όλα τα δείγματα της ndb.



Διάγραμμα 4.12: Κατανομή σύστασης (mole %) του βαρέως κλάσματος για όλα τα δείγματα της ndb.

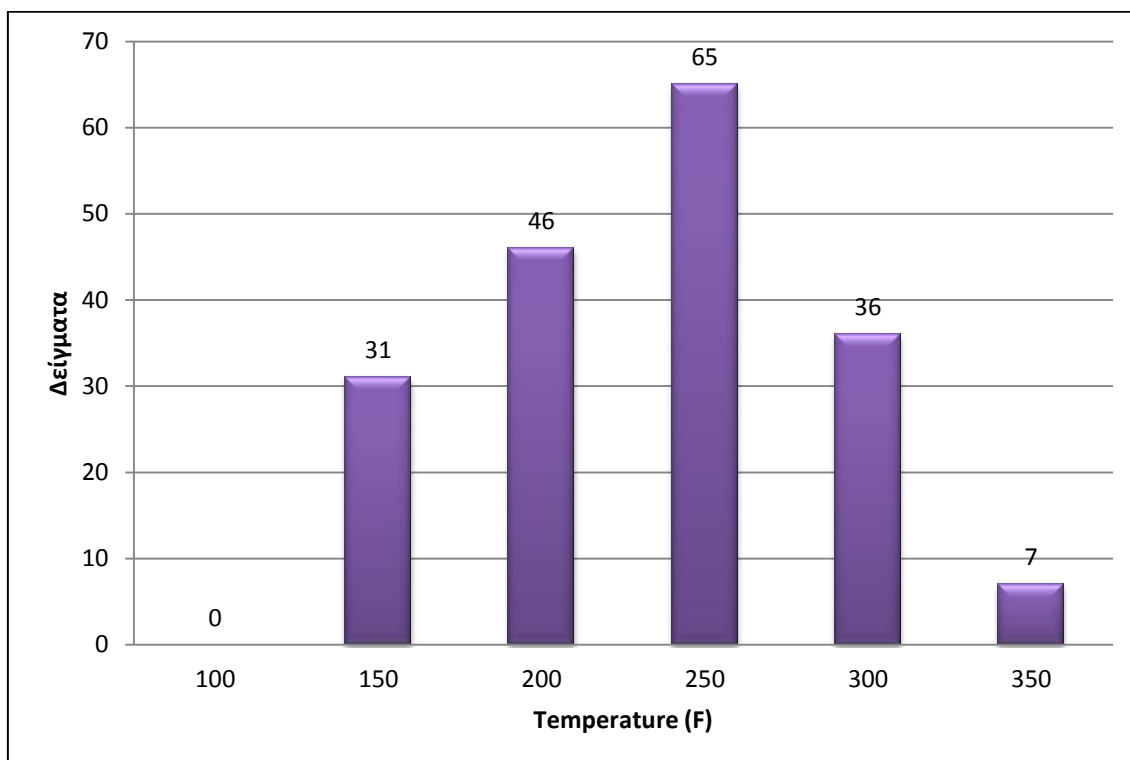
Από το Διάγραμμα 4.9 παρατηρούμε ότι 99 δείγματα έχουν σύσταση κατά mole% σε μεθάνιο μεταξύ 30-50% (υψηλή πτητικότητα), ενώ 27 δείγματα έχουν λιγότερο από 10% (χαμηλή πτητικότητα). Στο Διάγραμμα 4.10, 115 δείγματα έχουν σύσταση σε ισοβουτάνιο μεταξύ 1–2%, ενώ μόνο ένα δείγμα έχει σύσταση 5%. Στο Διάγραμμα 4.11 σύσταση σε κανονικό βουτάνιο μεταξύ 2-4 % έχουν 121 δείγματα και δεν υπάρχει δείγμα με σύσταση πάνω από 7%. Τέλος, από το Διάγραμμα 4.12 παρατηρούμε ότι 72 δείγματα έχουν στο βαρύ κλάσμα σύσταση μεταξύ 10-20 %, ενώ 86 έχουν σύσταση μεταξύ 20-40 %. Συνολικά από τα παραπάνω διαγράμματα διαπιστώνεται το σημαντικό εύρος της σύστασης των δειγμάτων πετρελαίων που επιλέχθηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας .

4.5.2 Κατανομή Θερμοκρασίας Ταμιευτήρα – Πίεσης Κορεσμού Πετρελαίων

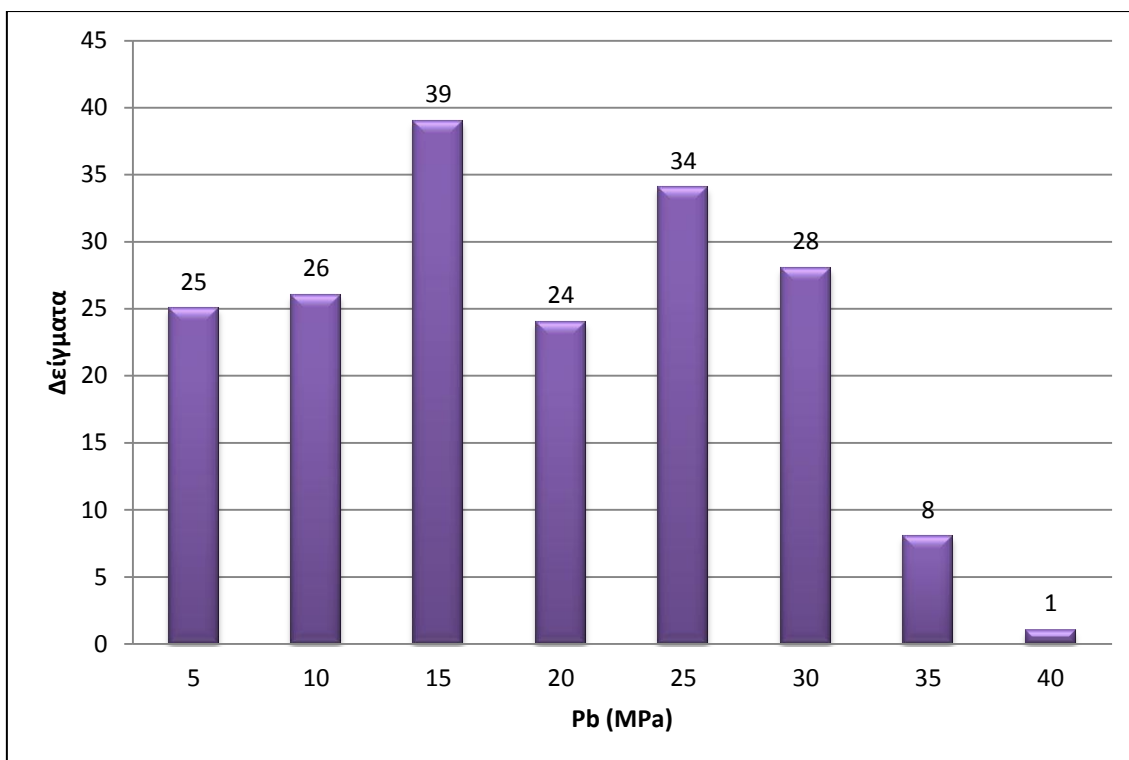
Στον Πίνακα 4.3 παρουσιάζονται η ελάχιστη και μέγιστη τιμή της θερμοκρασίας ταμιευτήρα (Reservoir Temperature) και πίεσης σημείου φυσαλίδας (Bubble Point Pressure) των πετρελαίων. Στα Διαγράμματα συχνότητας 4.13 και 4.14 παρουσιάζεται η κατανομή των δειγμάτων ως προς τα μεγέθη αυτά.

Μέγεθος	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή
Θερμοκρασία Ταμιευτήρα (F)	100.670	349.070
Πίεση Σημείου Φυσαλίδας (MPa)	0.660	37.600

Πίνακας 4.3: Ελάχιστη και μέγιστη τιμή θερμοκρασίας ταμιευτήρα και πίεσης σημείου φυσαλίδας της ndb.



Διάγραμμα 4.13: Κατανομή θερμοκρασίας ταμιευτήρα για όλα τα δείγματα της ndb.



Διάγραμμα 4.14: Κατανομή πίεσης κορεσμού για όλα τα δείγματα της ndb.

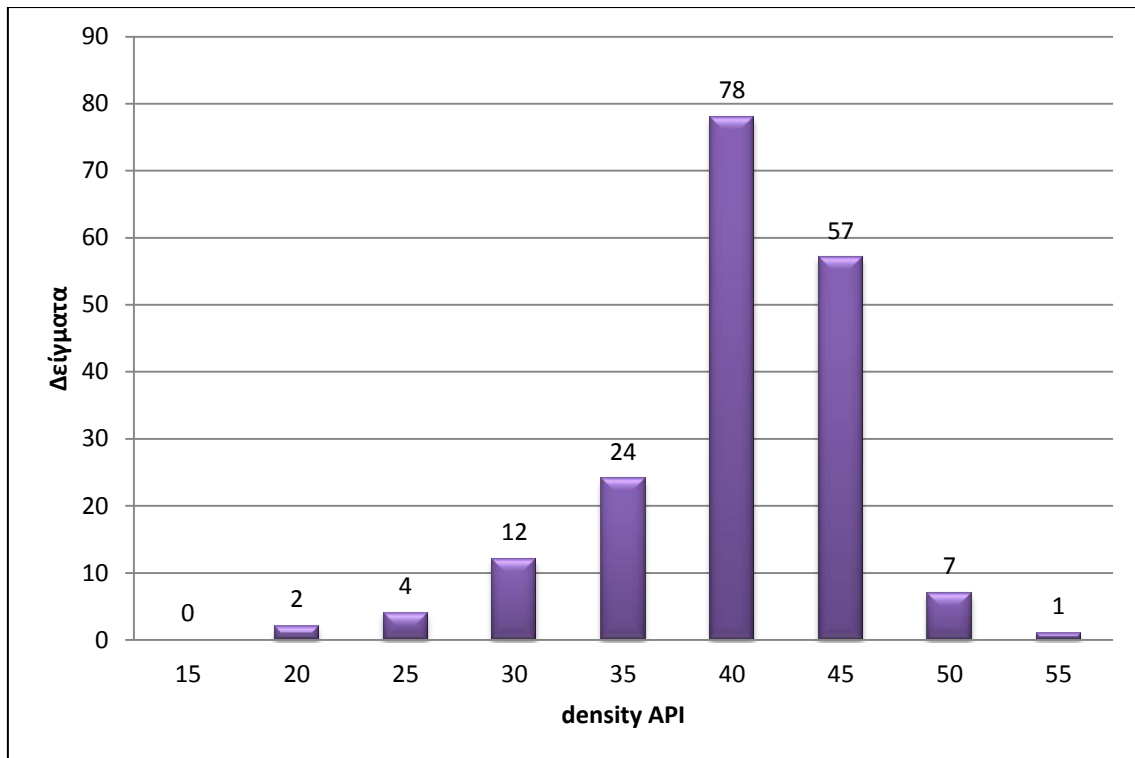
Από τα Διαγράμματα 4.13 και 4.14 παρατηρούμε ότι όσον αφορά τη θερμοκρασία ταμειυτήρα 31 πετρελαιο βρίσκονταν σε ταμειυτήρες σχετικά χαμηλής θερμοκρασίας, καθώς κυμαίνονται μεταξύ 100-150 F, μεσαία θερμοκρασία έχουν 65 δείγματα με τιμή μεταξύ 200-250 F, ενώ μόνο 7 έχουν θερμοκρασία μεταξύ 300-350F. Στο διάγραμμα της κατανομή της πίεσης του σημείου φυσαλίδας μεταξύ 10-15 MPa και 20-25 MPa έχουν 39 και 34 δείγματα αντίστοιχα, ενώ μόνο 9 έχουν πίεση μεταξύ 30-40 MPa. Με βάση τα παραπάνω διαπιστώνεται το ικανοποιητικό εύρος θερμοκρασίας και πίεσης των δειγμάτων πετρελαίων που επιλέχθηκαν, προκειμένου να υπάρχει αντιπροσωπευτικότητα ως προς το γενικό πληθυσμό των πετρελαίων.

4.5.3 Κατανομή Βασικών Ιδιοτήτων Πετρελαίων

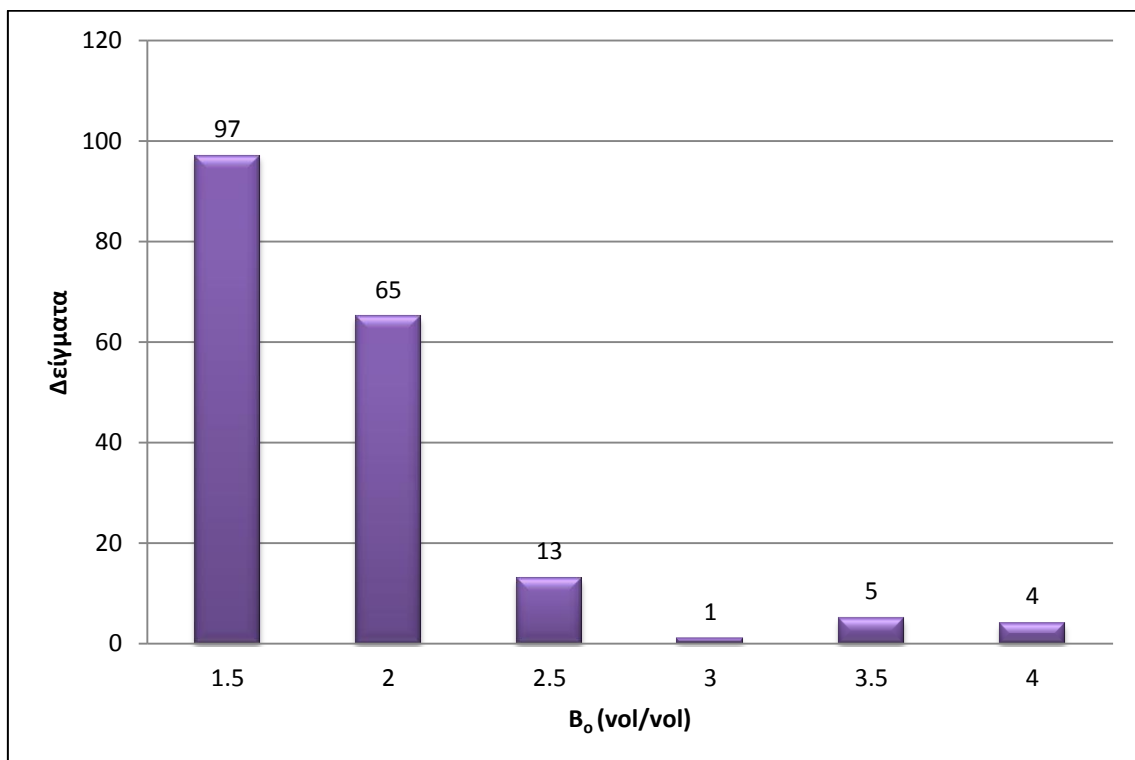
Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται η ελάχιστη και μέγιστη τιμή για τις 3 βασικές ιδιότητες των ρευστών, όπως η πυκνότητα API, ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης B_o και ο λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s και ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα συχνότητας. Οι ιδιότητες B_o και R_s αναφέρονται στις συνθήκες της πίεσης κορεσμού σε θερμοκρασία ταμειυτήρα.

Ιδιότητα	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή
API πυκνότητα	17.941	51.304
B_o (vol/vol)	1.057	3.998
R_s (vol/vol)	4.377	722.791

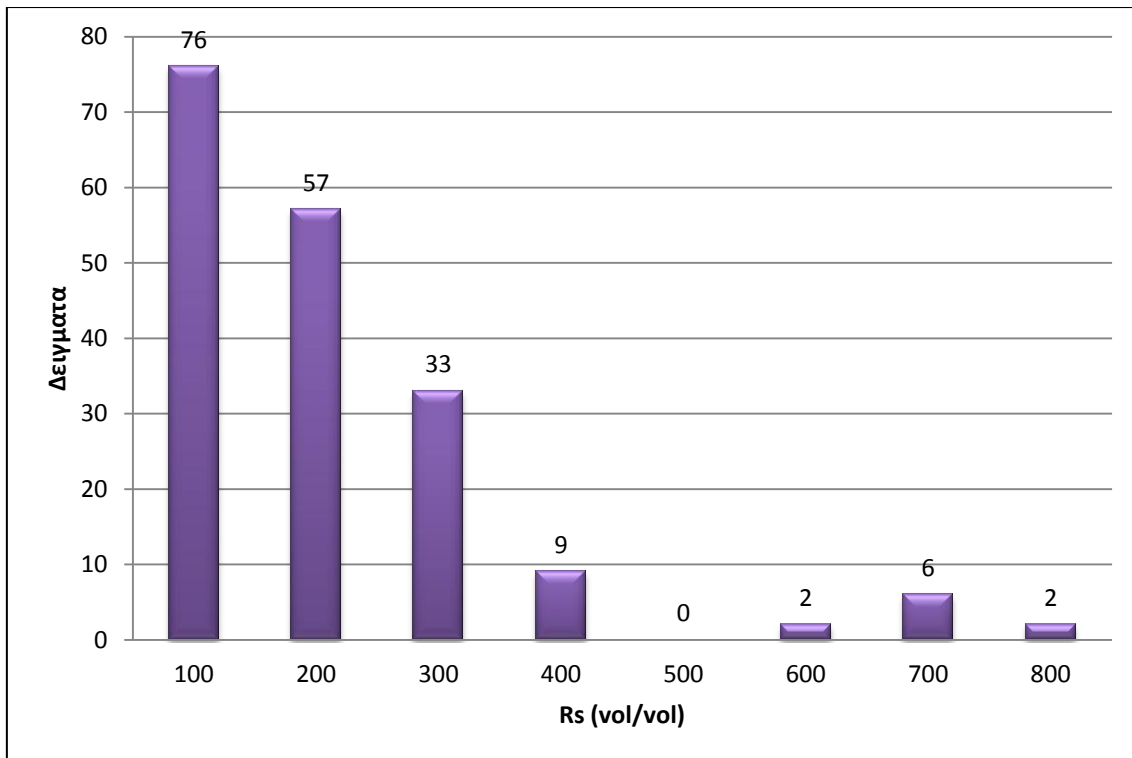
Πίνακας 4.4: Ελάχιστη και μέγιστη τιμή για την API πυκνότητα, τον ογκομετρικό συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης και το λόγο αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου στις συνθήκες του σημείου φυσαλίδας σε θερμοκρασία ταμειυτήρα.



Διάγραμμα 4.15: Κατανομή API πυκνότητας για όλα τα δείγματα της ndb.



Διάγραμμα 4.16: Κατανομή ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού B_o (vol/vol) για όλα τα δείγματα της ndb.



Διάγραμμα 4.17: Κατανομή λόγου αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s (vol/vol) για όλα τα δείγματα της ndb.

Από το Διάγραμμα 4.15 παρατηρούμε ότι 135 δείγματα έχουν API πυκνότητα από 35-45, ενώ 18 δείγματα έχουν κάτω από 35. Επίσης, από το Διάγραμμα 4.16, 97 δείγματα έχουν B_o κάτω από 1.5 (vol/vol), είναι δηλαδή χαμηλής πτητικότητας πετρέλαια και 23 δείγματα έχουν B_o από 2 (vol/vol) και πάνω. Την ίδια κατανομή με το διάγραμμα του B_o βλέπουμε και στο διάγραμμα του R_s . Σε αντιστοιχία με τα προηγούμενα διαγράμματα για το B_o και το R_s παρατηρείται ικανοποιητικό εύρος των τιμών των δειγμάτων πετρελαίων που επιλέχθηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Εξάρτηση των αποτελεσμάτων της
μελέτης διαφορικής εξάτμισης από τον
αριθμό των εκτελούμενων σταδίων

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα 185 δείγματα της ndb όπως επιλέχθηκαν και περιγράφησαν στο Κεφάλαιο 4 χρησιμοποιήθηκαν στην προσομοίωση της μελέτης διαφορικής εξάτμισης. Η μελέτη διαφορικής εξάτμισης όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 2.3.2 πραγματοποιείται με την μείωση της πίεσης από την πίεση κορεσμού μέχρι τις κανονικές συνθήκες σε διαδοχικά στάδια. Συνήθως στο εργαστήριο πραγματοποιούνται 5-8 στάδια για λόγους ταχύτερης ολοκλήρωσης της μελέτης αλλά και διότι το διαθέσιμο δείγμα του ρευστού του ταμειευτήρα δεν επαρκεί και, καθώς όπως εκτιμάται δεν αναμένεται να αλλάξουν δραματικά οι τιμές των ιδιοτήτων με περαιτέρω αύξηση των σταδίων. Με το μοντέλο προσομοίωσης της ισορροπίας φάσεων που χρησιμοποιήθηκε πραγματοποιήθηκε έλεγχος της παραπάνω υπόθεσης, για να διαπιστωθεί αν τελικά επηρεάζει ο αριθμός των επιμέρους σταδίων τις ιδιότητες των ρευστών.

5.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΑΣΕΙ ΤΗΣ ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ

Από ανάλυση των τιμών των χαρακτηριστικών μεγεθών της βάσης δεδομένων, επιλέχθηκαν 3 πετρέλαια βάσει της τιμής του B_o , ένα χαμηλής πτητικότητας (Δείγμα 10), ένα μέσης (Δείγμα 46) και ένα υψηλής πτητικότητας (Δείγμα 24) ρευστό, η σύσταση των οποίων δίνεται στον Πίνακα 5.1.

Σύσταση	Δείγμα 10 (mole %)	Δείγμα 46 (mole %)	Δείγμα 24 (mole %)
N_2	0.20	0.03	0.85
CO_2	0.13	0.20	0.27
H_2S	0.00	0.00	0.00
CH_4	22.09	50.58	33.39
C_2H_6	2.18	10.94	16.21
C_3H_8	1.55	5.40	14.00
iC_4H_{10}	0.48	0.98	2.96
nC_4H_{10}	1.09	2.31	4.94
iC_5H_{12}	0.78	0.80	2.02
nC_5H_{12}	0.21	1.81	1.62
C_6H_{14}	1.58	2.41	2.62
C_7H_{16}	4.49	3.09	3.54
C_8H_{18}	7.26	3.91	4.39
C_9H_{20}	6.56	3.00	3.46
$C_{10}H_{22}$	6.87	2.27	2.51
$C_{11}H_{24}$	6.26	1.66	1.82
C_{12+}	38.27	10.61	5.40

Πίνακας 5.1: Σύσταση 3 δειγμάτων πετρελαίου διαφορετικής πτητικότητας

Αφού έγινε ρύθμιση (tuning) των παραμέτρων P_c , T_c και ω για κάθε ρευστό, έτσι ώστε οι πειραματικές τιμές να ταυτιστούν με τις υπολογισμένες, προσομοιώθηκαν τα 3 ρευστά με τον αλγόριθμο διαφορικής εξάτμισης για να γίνει έλεγχος της διαφοράς στις τιμές των τελικών PVT ιδιοτήτων που προβλέπονται, σε σχέση με των αριθμό των σταδίων που επιλέχθηκαν για την πραγματοποίηση της διαφορικής εξάτμισης. Συγκεκριμένα προσομοιώθηκαν και τα 3 ρευστά με 5, 10, 20, 30, 40 στάδια αντίστοιχα.

Στους Πίνακες 5.2 – 5.4 παρουσιάζονται οι τιμές των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης των 3 ρευστών του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης B_o , του λόγο αερίου

εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s , την πυκνότητα υγρού d_{oil} και το συντελεστή απόκλισης ZV στο σημείο φυσαλίδας. Επίσης υπολογίστηκε και η διαφορά στις τιμές των ιδιοτήτων μεταξύ των 5 σταδίων και των 10,20,30 και 40 σταδίων της μελέτης διαφορικής εξάτμισης αντίστοιχα.

ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΧΑΜΗΛΗΣ ΠΗΤΗΚΟΤΗΤΑΣ (Δείγμα 10)				
ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΤΑΔΙΩΝ	B_o (vol/vol)	R_s (vol/vol)	d_{oil} (kg/m ³)	ZV
5	1.075	26.382	677.074	0.909
10	1.072	25.714	677.074	0.909
20	1.070	25.303	677.074	0.909
30	1.070	25.141	677.074	0.909
40	1.069	25.053	677.074	0.909
ΔΙΑΦΟΡΑ %				
5-10	0.246	2.533	0.000	0.000
5-20	0.390	4.091	0.000	0.000
5-30	0.445	4.704	0.000	0.000
5-40	0.474	5.037	0.000	0.000

Πίνακας 5.2: Ιδιότητες του πετρελαίου χαμηλής πητικότητας, όπως προέκυψαν από την διαφορική εξάτμιση με διαφορετικό αριθμό σταδίων.

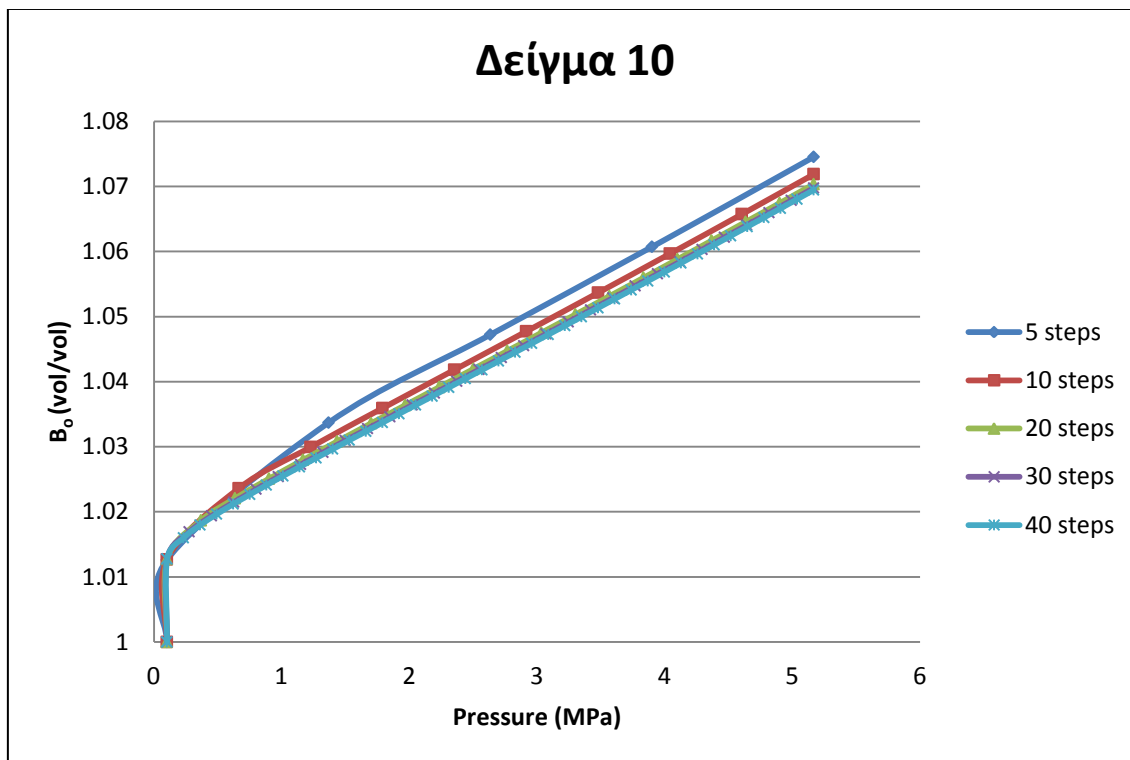
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΜΕΣΗΣ ΠΗΤΗΚΟΤΗΤΑΣ (Δείγμα 46)				
ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΤΑΔΙΩΝ	B_o (vol/vol)	R_s (vol/vol)	d_{oil} (kg/m ³)	ZV
5	2.004	281.302	531.063	0.846
10	1.939	266.918	531.063	0.846
20	1.899	257.840	531.063	0.846
30	1.879	253.661	531.063	0.846
40	1.868	250.969	531.063	0.846
ΔΙΑΦΟΡΑ %				
5-10	3.248	5.113	0.000	0.000
5-20	5.278	8.340	0.000	0.000
5-30	6.258	9.826	0.000	0.000
5-40	6.807	10.783	0.000	0.000

Πίνακας 5.3: Ιδιότητες του πετρελαίου μέσης πητικότητας, όπως προέκυψαν από την διαφορική εξάτμιση με διαφορετικό αριθμό σταδίων.

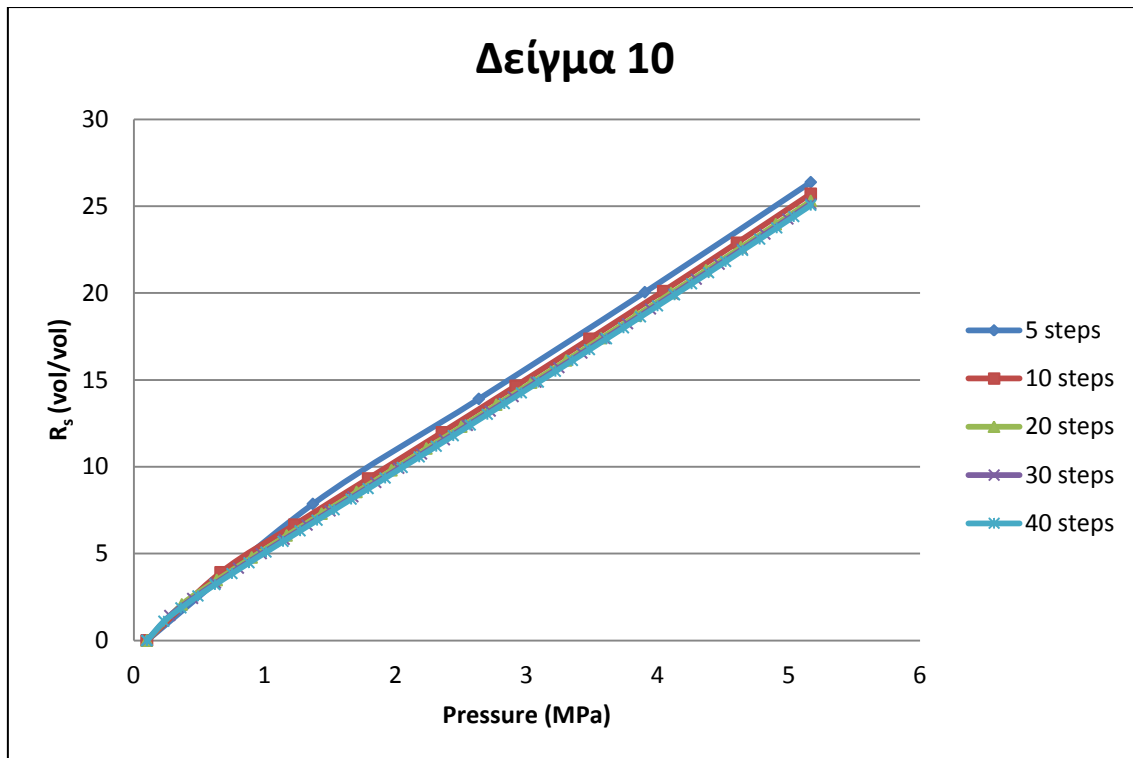
ΠΕΤΡΕΛΑΙΟ ΥΨΗΛΗΣ ΠΤΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (Δείγμα 24)				
ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΤΑΔΙΩΝ	B_o (vol/vol)	R_s (vol/vol)	d_{oil} (kg/m ³)	ZV
5	3.237	553.943	488.507	0.734
10	3.027	507.483	488.507	0.734
20	2.869	472.395	488.507	0.734
30	2.793	455.251	488.507	0.734
40	2.752	445.011	488.507	0.734
ΔΙΑΦΟΡΑ %				
5-10	6.484	8.387	0.000	0.000
5-20	11.354	14.721	0.000	0.000
5-30	13.724	17.816	0.000	0.000
5-40	14.987	19.665	0.000	0.000

Πίνακας 5.4: Ιδιότητες του πετρελαίου υψηλής πτητικότητας, όπως προέκυψαν από την διαφορική εξάτμιση με διαφορετικό αριθμό σταδίων.

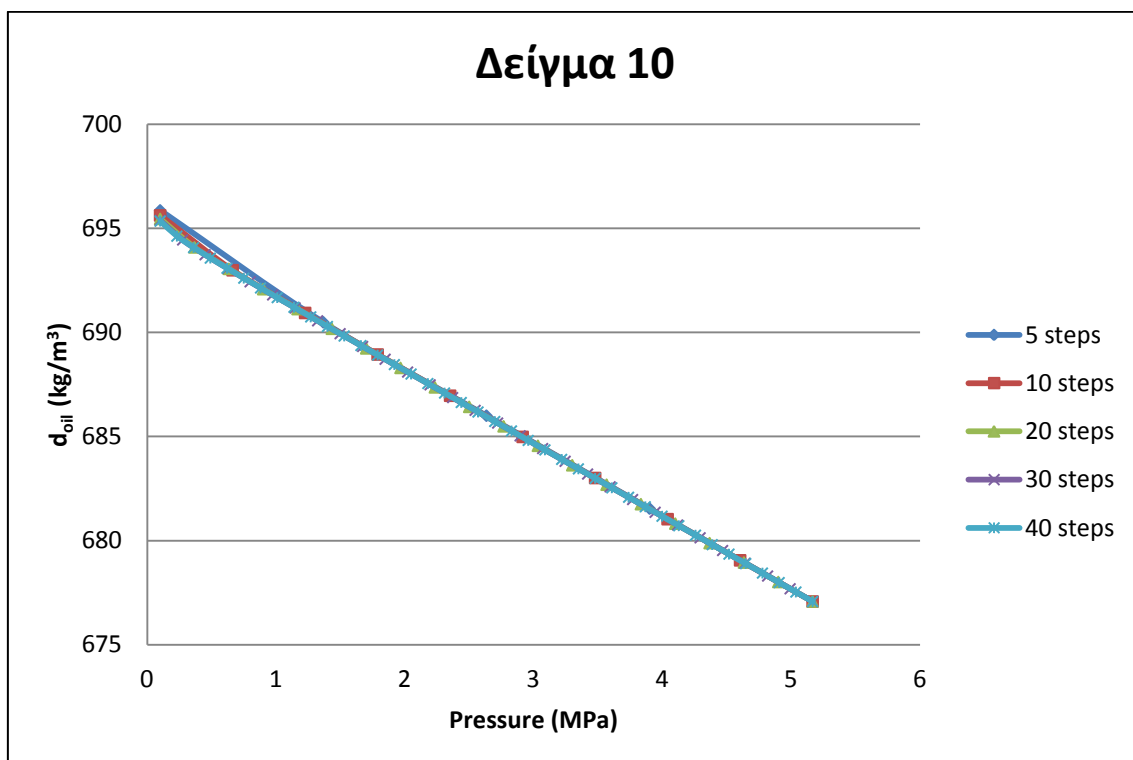
Επιπρόσθετα, από τους πίνακες δημιουργήθηκαν και τα αντίστοιχα διαγράμματα κάθε ιδιότητας ως προς την πίεση σε κάθε στάδιο για κάθε ένα από τα 3 δείγματα.



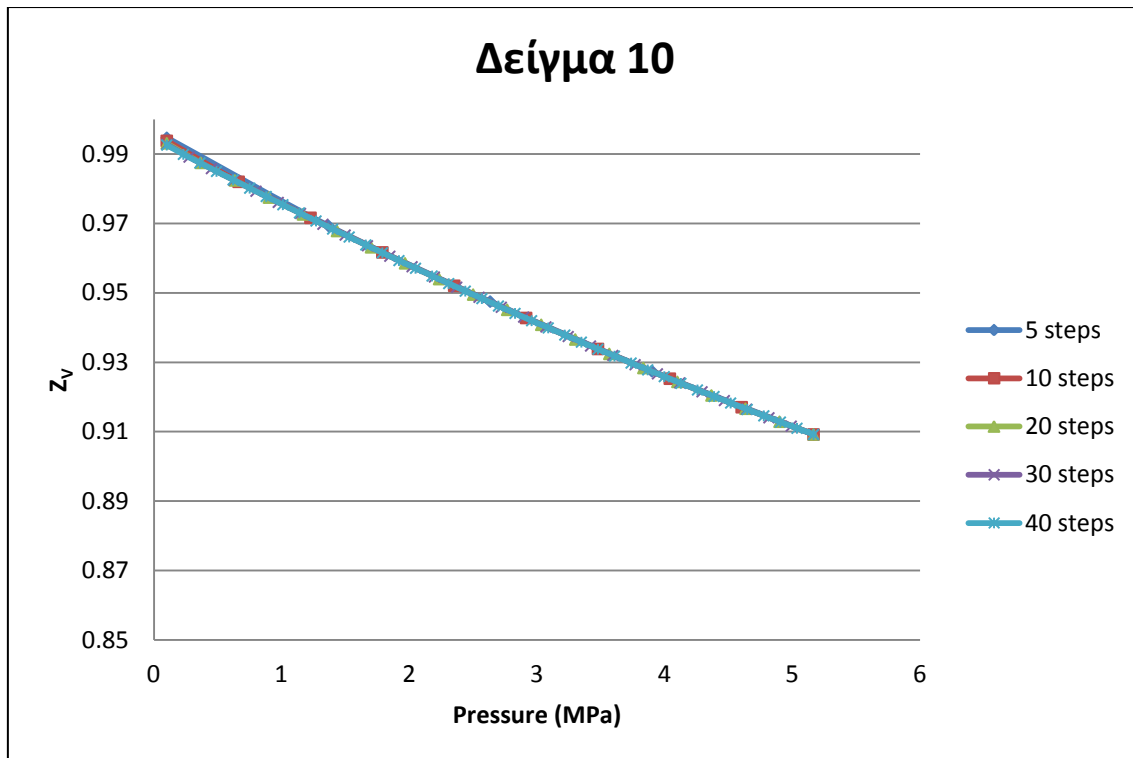
Διάγραμμα 5.1: Καμπύλες B_o (vol/vol) του πετρελαίου χαμηλής πτητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



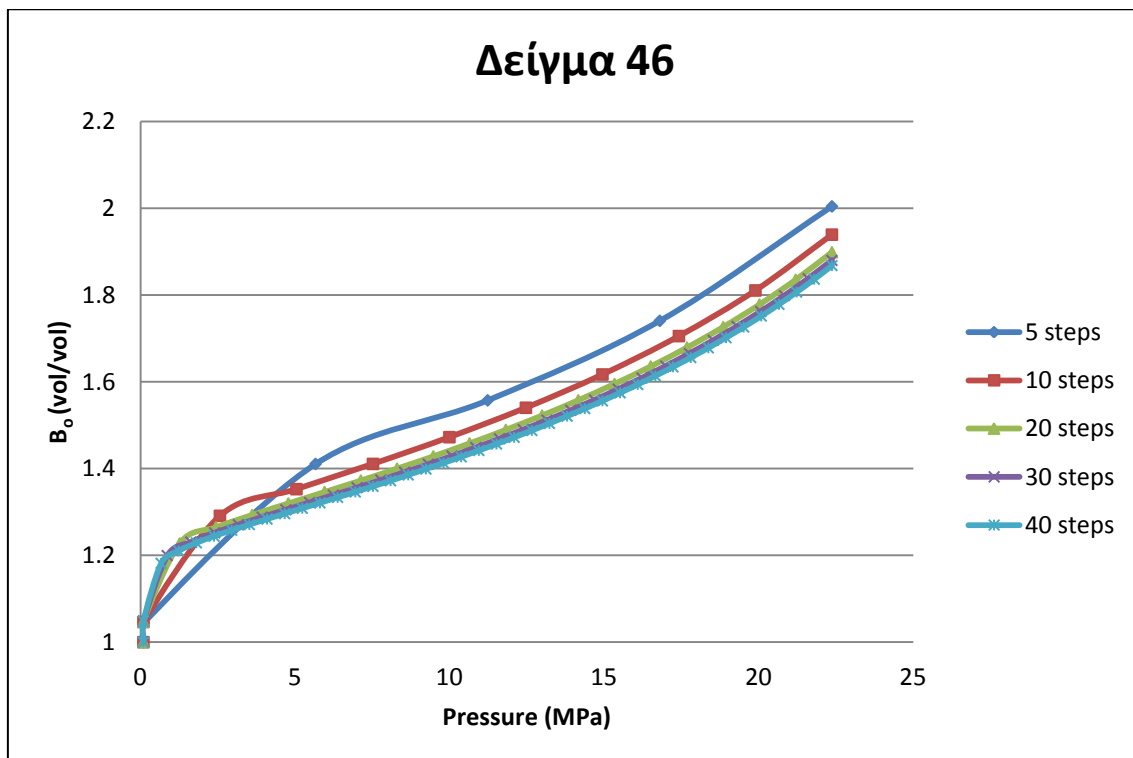
Διάγραμμα 5.2: Καμπύλες R_s (vol/vol) του πετρελαίου χαμηλής πτητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



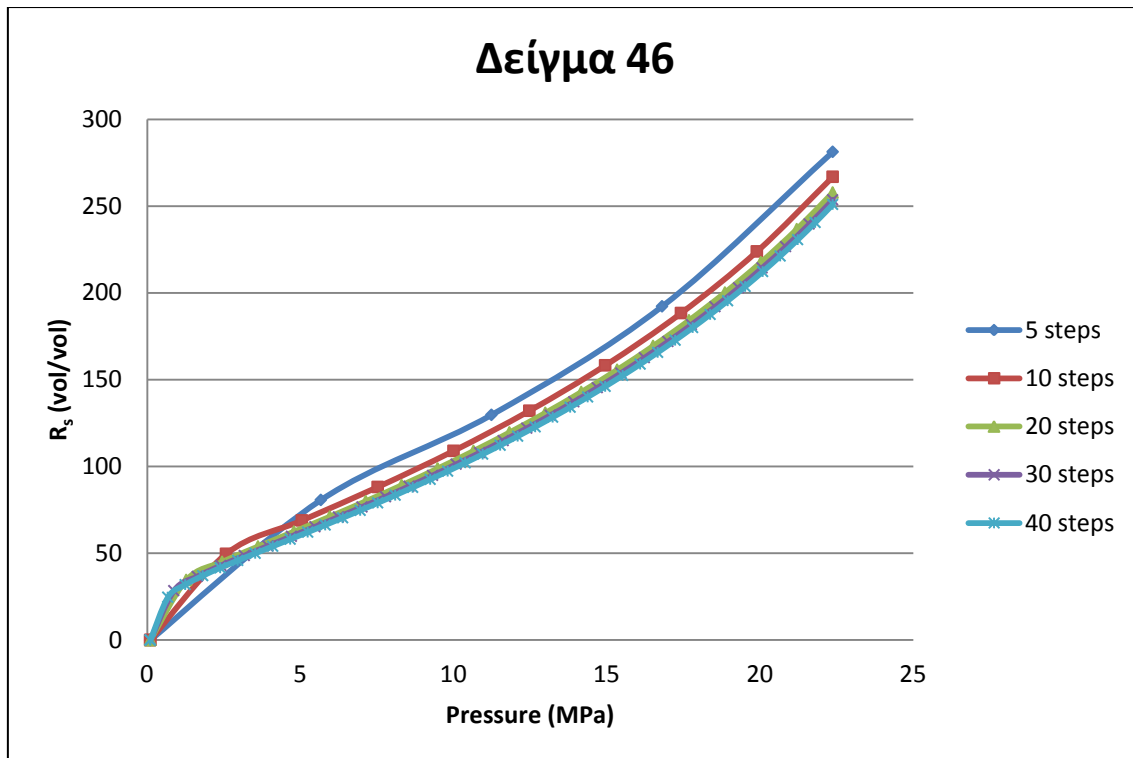
Διάγραμμα 5.3: Καμπύλες d_{oil} (kg/m³) του πετρελαίου χαμηλής πτητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



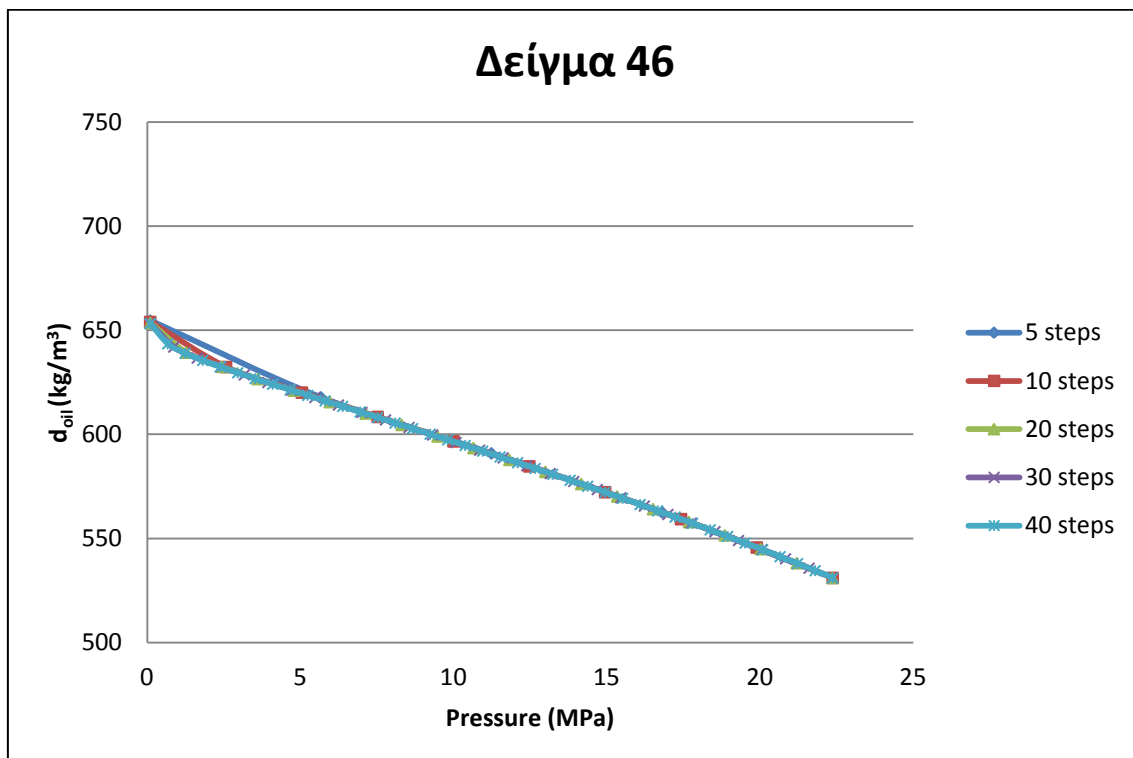
Διάγραμμα 5.4: Καμπύλες Z_v το πετρελαίου χαμηλής πητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



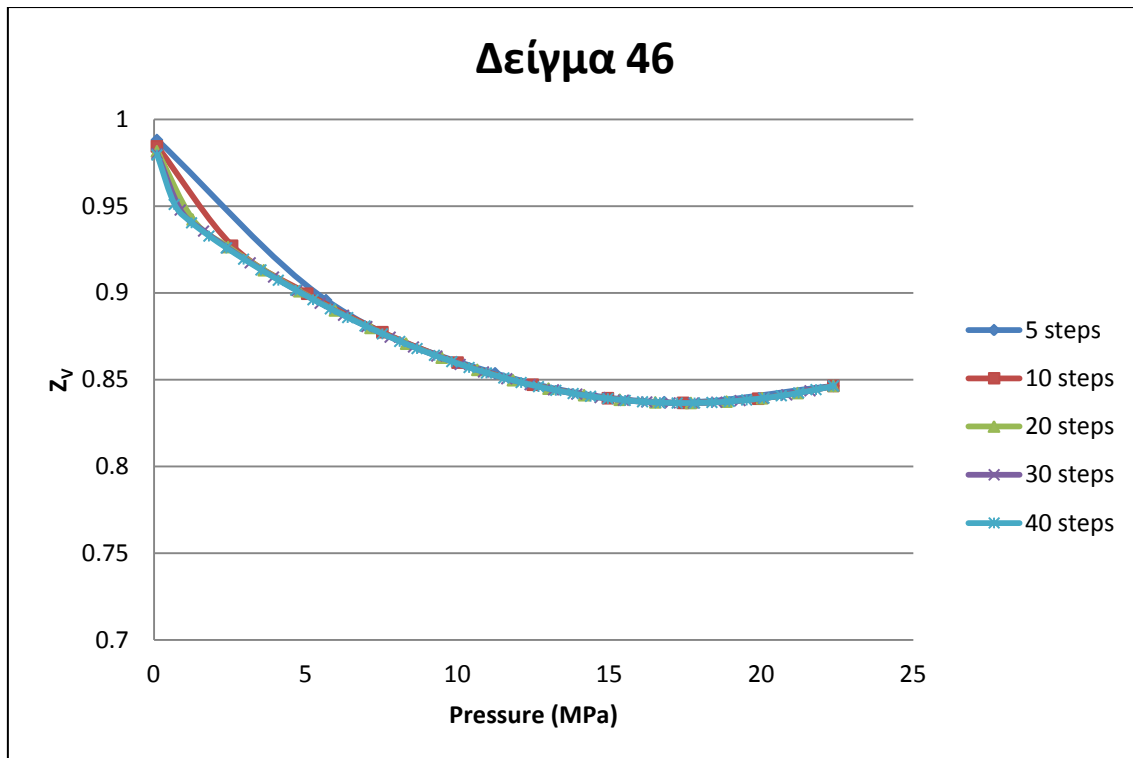
Διάγραμμα 5.5: Καμπύλες B_o (vol/vol) του πετρελαίου μέσης πητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



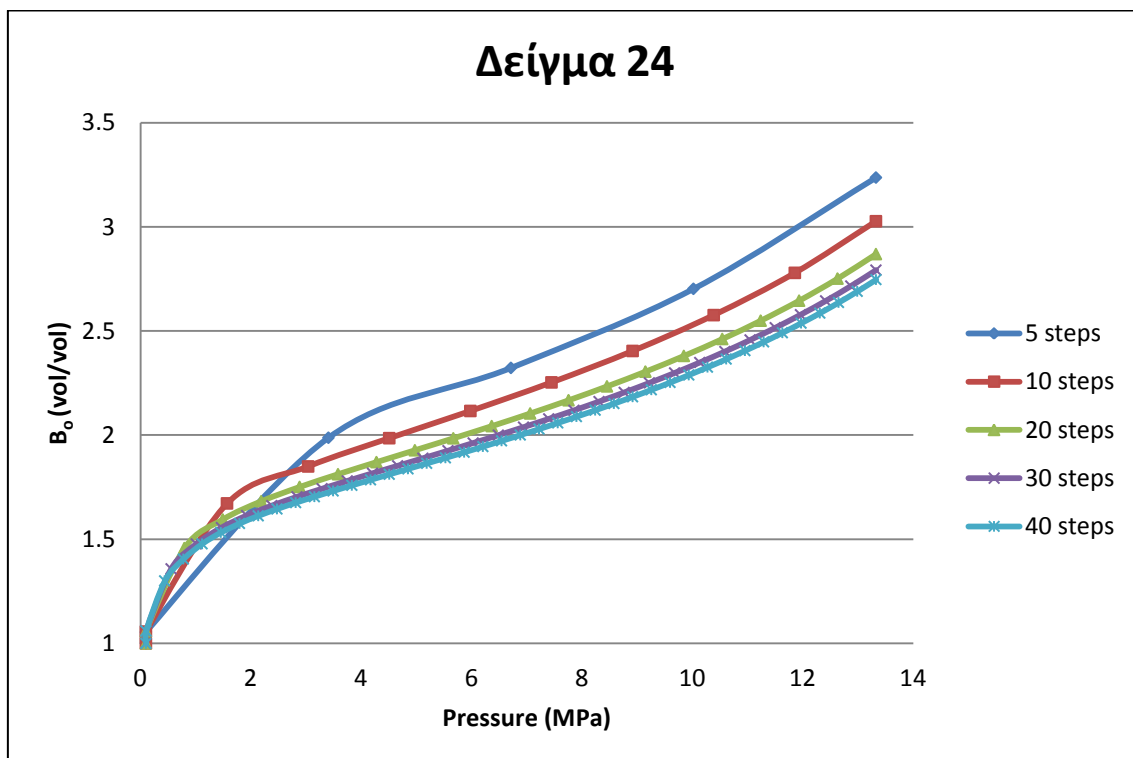
Διάγραμμα 5.6: Καμπύλες R_s (vol/vol) του πετρελαίου μέσης πτητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



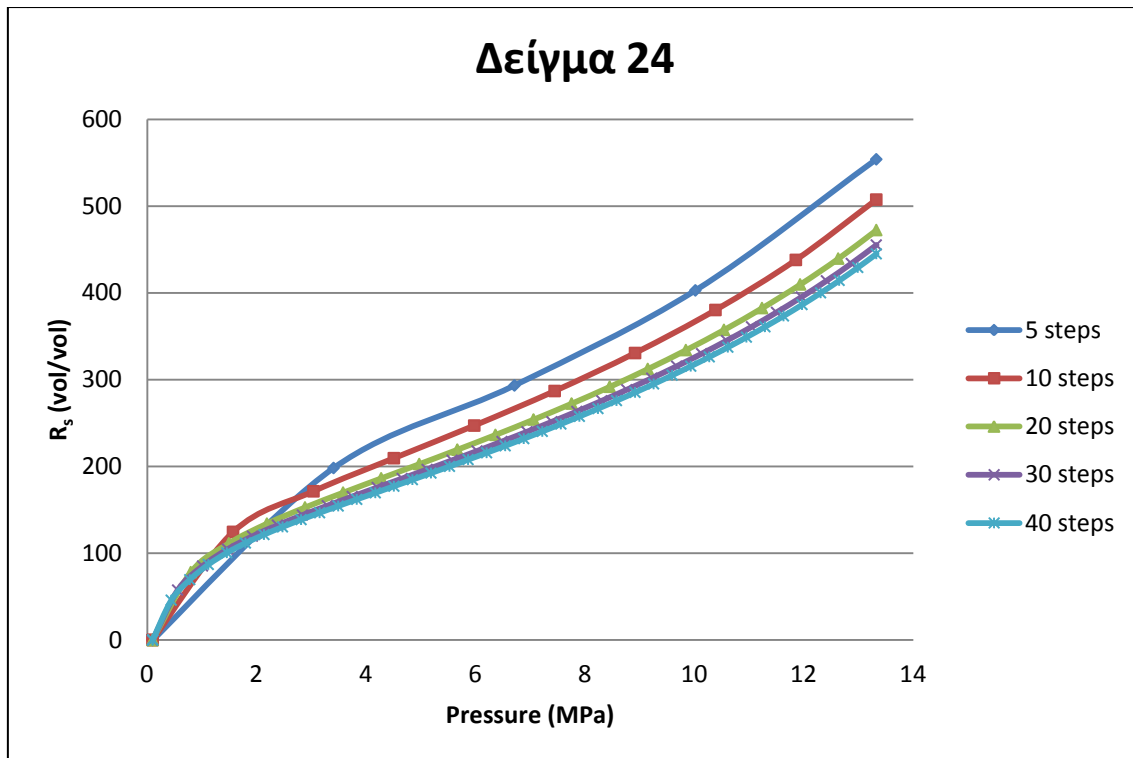
Διάγραμμα 5.7: Καμπύλες d_{oil} (kg/m^3) του πετρελαίου μέσης πτητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



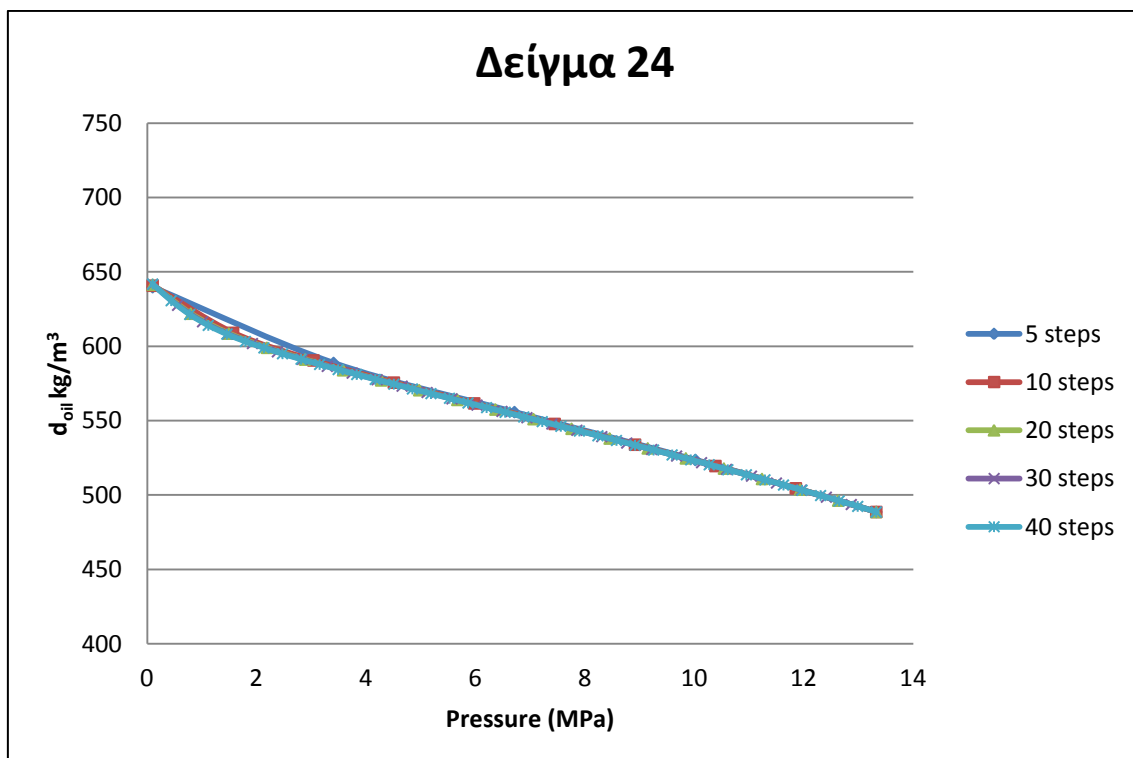
Διάγραμμα 5.8: Καμπύλες Z_v του πετρελαίου μέσης πτητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



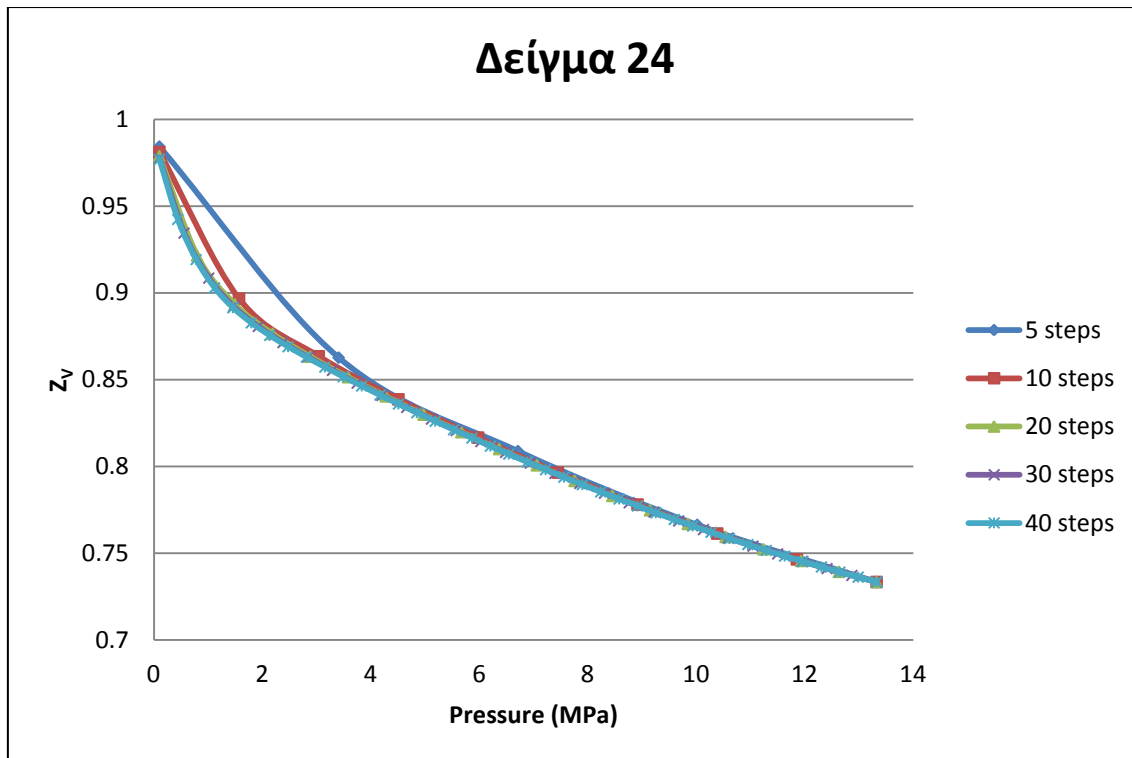
Διάγραμμα 5.9: Καμπύλες B_o (vol/vol) του πετρελαίου υψηλής πτητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



Διάγραμμα 5.10: Καμπύλες R_s (vol/vol) του πετρελαίου υψηλής πτητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



Διάγραμμα 5.11: Καμπύλες d_{oil} (kg/m^3) του πετρελαίου υψηλής πτητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.



Διάγραμμα 5.12: Καμπύλες Z_v του πετρελαίου υψηλής πτητικότητας για 5, 10, 20, 30 και 40 στα στάδια διαφορικής εξάτμισης.

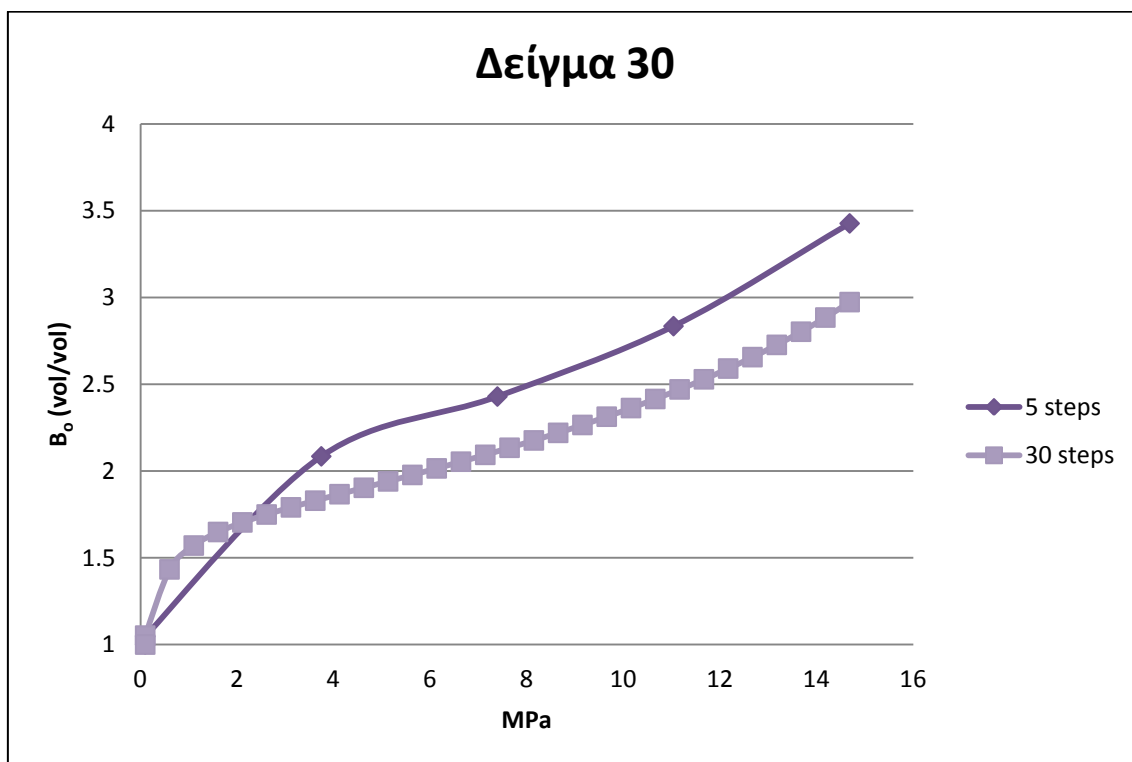
Από τους Πίνακες 5.2-5.4 και τα Διαγράμματα 5.1-5.12 παρατηρούμε ότι οι τιμές της πυκνότητας της υγρής φάσης και ο συντελεστής απόκλισης της αέριας φάσης στο σημείο φυσαλίδας είναι πρακτικά ανεξάρτητες των σταδίων και παραμένουν σχεδόν σταθερές για όλα τα δείγματα, σε αντίθεση με τις τιμές των B_o και R_s που μεταβάλλονται ανάλογα με τον αριθμό των σταδίων. Συγκεκριμένα, για το πετρέλαιο χαμηλής πτητικότητας η μεταβολή της τιμής του B_o με τον αριθμό των σταδίων είναι ελάχιστη και δεν ξεπερνά το 0.5%, όπως επίσης και για το R_s , για το οποίο δεν ξεπερνά το 5.1%. Αντίθετα, για το μέσης και το υψηλής πτητικότητας πετρέλαιο παρατηρούμε μεταβολή στο B_o ίση με 7% και 15% αντίστοιχα και στο R_s 11% και 19% αντίστοιχα. Επομένως, διαπιστώνεται ότι όσο αυξάνεται η πτητικότητα του ρευστού τόσο περισσότερο επηρεάζονται οι ιδιότητες B_o και R_s από τον αριθμό των σταδίων που ακολουθούνται κατά την διαφορική εξάτμιση. Επίσης, μέχρι τα 30 στάδια παρατηρείται αισθητή μεταβολή στις ιδιότητες, ενώ μετά τα 30 στάδια οι όποιες αλλαγές φαίνεται να είναι μικρές.

Στη συνέχεια, για την επιβεβαίωση της παραπάνω διαπίστωσης επιλέχθηκαν 3 επιπλέον πετρέλαια υψηλής πτητικότητας (δείγματα 30,33 και 77) τα οποία και προσομοιώθηκαν σε 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης.

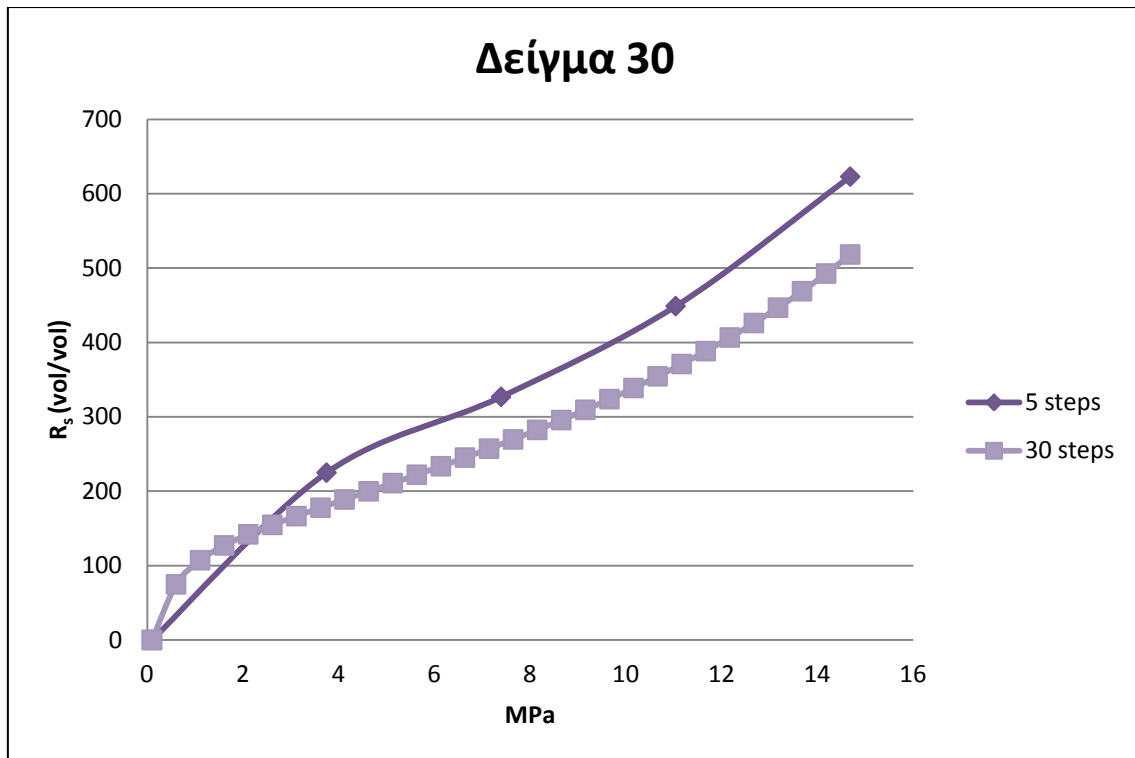
Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι τιμές του B_o και του R_s για τα 3 αυτά πετρέλαια όπως και του πετρελαίου 24 προκειμένου να διαπιστωθεί αν συμπίπτουν τα αποτελέσματα των 4 πετρελαίων και ακολούθως παρατίθενται και τα αντίστοιχα διαγράμματα.

ΑΡΙΘΜΟΣ ΣΤΑΔΙΩΝ	ΔΕΙΓΜΑ 24		ΔΕΙΓΜΑ 30		ΔΕΙΓΜΑ 33		ΔΕΙΓΜΑ 77	
	B_o (vol/vol)	R_s (vol/vol)	B_o (vol/vol)	R_s (vol/vol)	B_o (vol/vol)	R_s (vol/vol)	B_o (vol/vol)	R_s (vol/vol)
5	3.237	553.943	3.427	622.983	3.417	591.180	3.354	673.529
30	2.793	455.251	2.973	518.302	2.871	491.851	3.042	595.513
ΔΙΑΦΟΡΑ %								
5-30	13.724	17.816	13.231	16.803	15.971	16.802	9.287	11.583

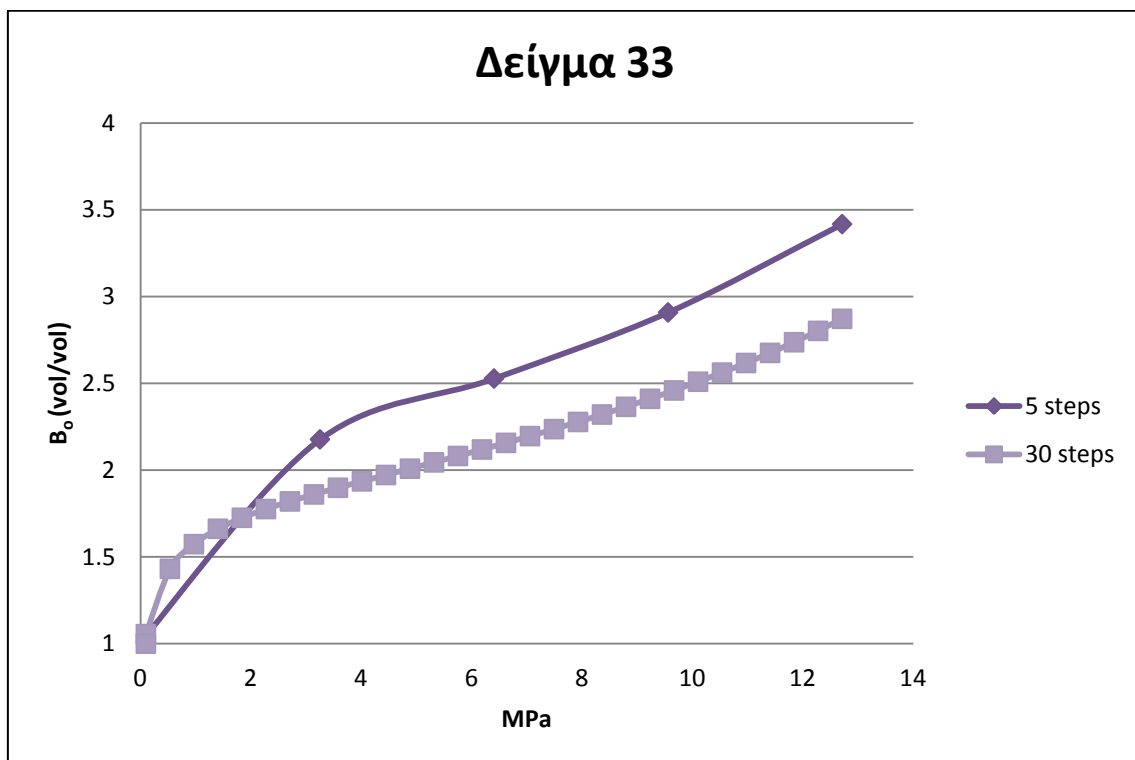
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.5: Μεταβολή B_o και R_s των 4 πτητικών δειγμάτων για 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης.



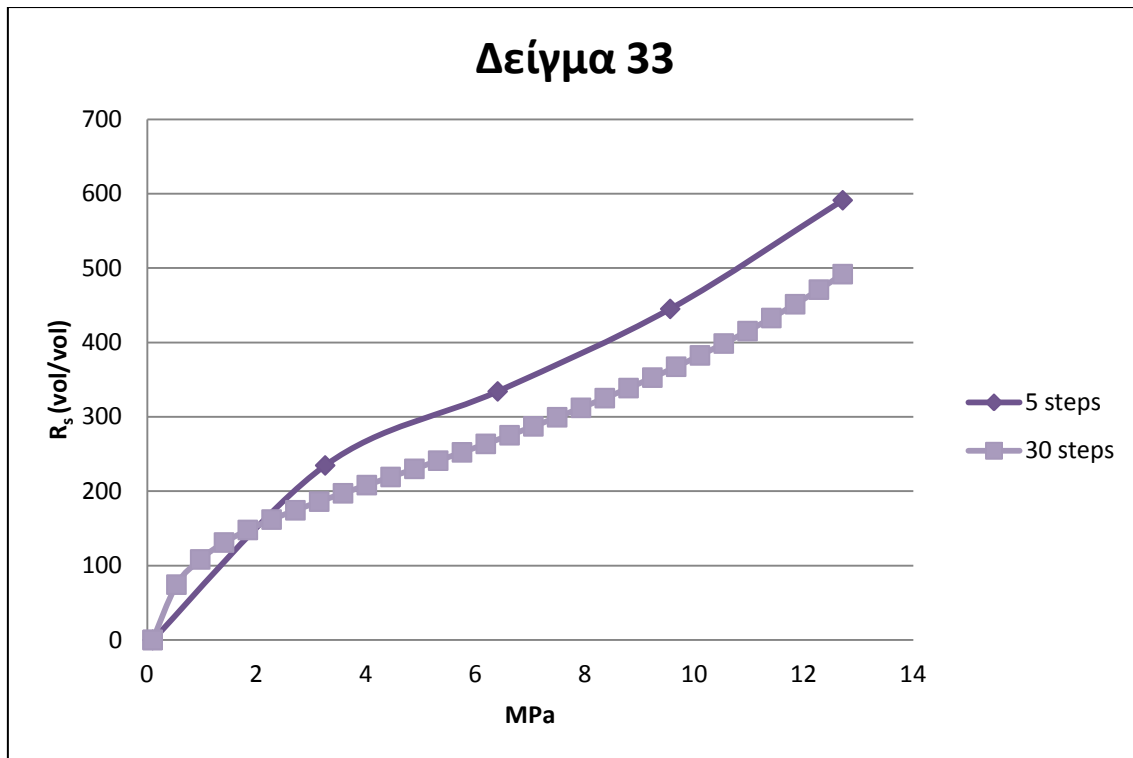
Διάγραμμα 5.13: Καμπύλες B_o (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 30.



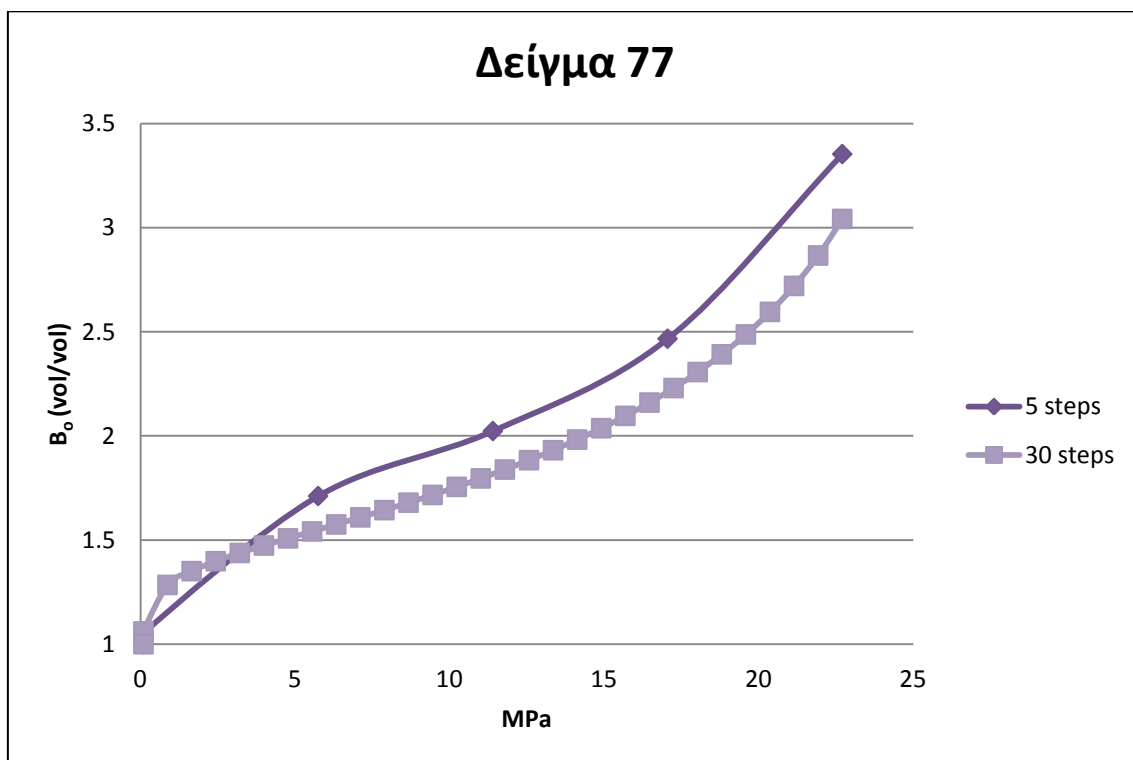
Διάγραμμα 5.14: Καμπύλες R_s (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 30.



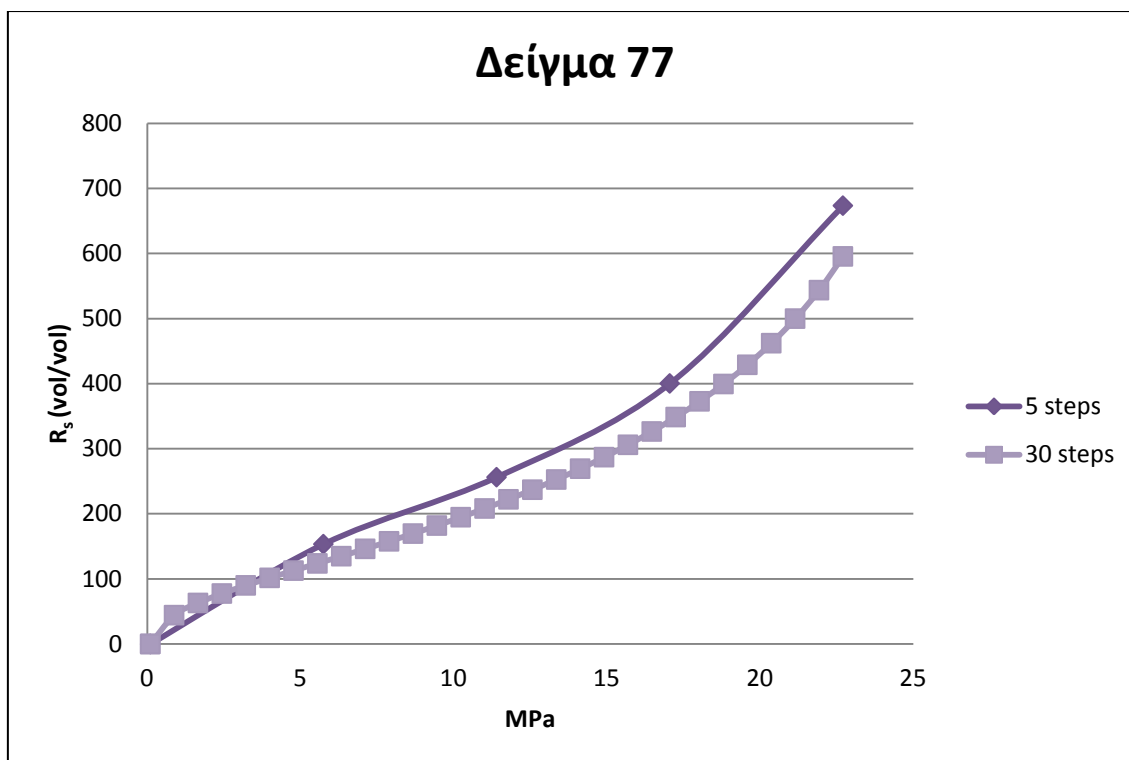
Διάγραμμα 5.15: Καμπύλες B_o (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 33.



Διάγραμμα 5.16: Καμπύλες R_s (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 33.



Διάγραμμα 5.17: Καμπύλες B_o (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 77.



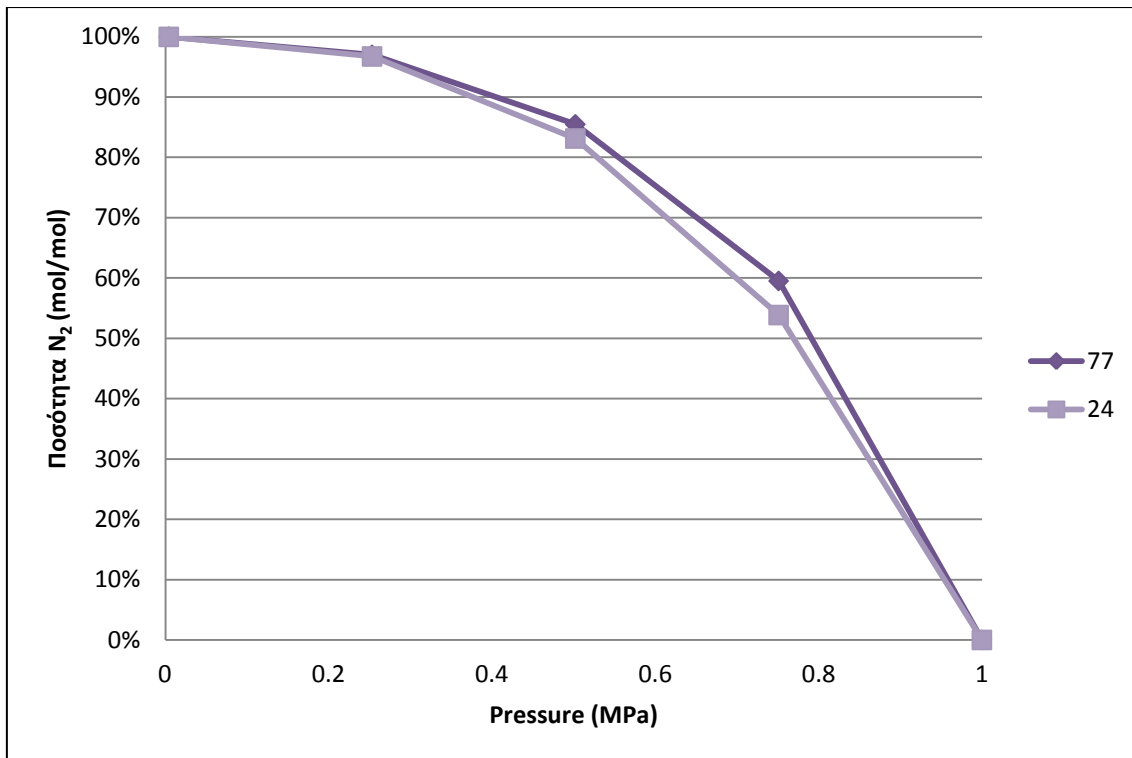
Διάγραμμα 5.18: Καμπύλες R_s (vol/vol) για τα 5 και 30 στάδια διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 77.

Σύμφωνα με τον Πίνακα 5.5 και τα Διαγράμματα 5.13-5.18 τα πετρέλαια 30,33 και 77 εμφανίζουν αντίστοιχης κλίμακας μεταβολή των τιμών των ιδιοτήτων B_o (vol/vol) και R_s (vol/vol) με το πετρέλαιο 24. Στα πετρέλαια 24,30 και 33 η διαφορά στις προβλεπόμενες τιμές για το B_o (vol/vol) και το R_s (vol/vol), ανάλογα με τον αριθμό των σταδίων (5 ή 30) είναι μεγαλύτερη από 13% και 16% αντίστοιχα, αν και στο πετρέλαιο 77 είναι 9.2% και 11.6% αντίστοιχα.

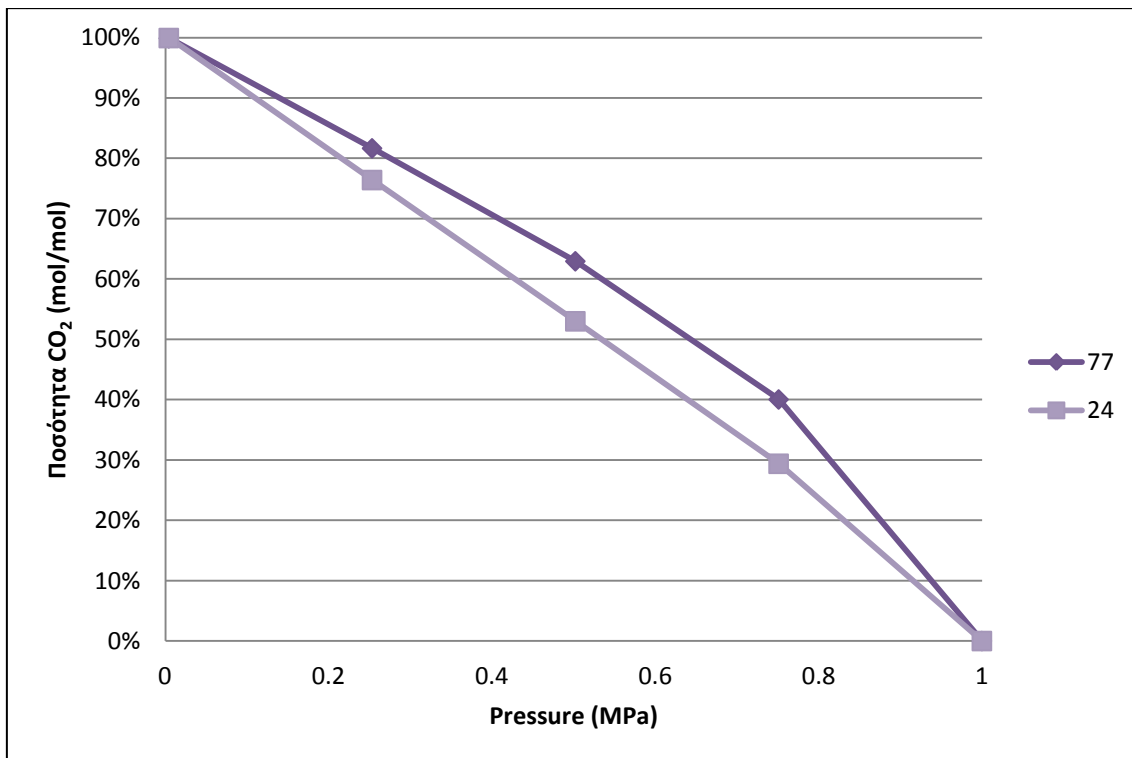
5.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΒΑΣΕΙ ΤΟΥ ΙΣΟΖΥΓΙΟΥ ΜΑΖΑΣ

Για να προσδιοριστεί που οφείλεται η διαφορά αυτή ανάμεσα στα δείγματα με διαφορά 13% και 16% και στο δείγμα με διαφορά 9.2% και 11.6% όπως αυτές παρουσιάστηκαν στην προηγούμενη παράγραφο, μελετήθηκε το ισοζύγιο μάζας για τα δείγματα 77 και 24 όπως αυτό εξελίσσεται κατά τη μελέτη διαφορικής εξάτμισης για τα 5 και 30 στάδια αντίστοιχα. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκε για κάθε συστατικό η ποσότητα αερίου που απομακρύνεται σε κάθε στάδιο ως κλάσμα της αρχικά περιεχόμενης μοριακής ποσότητας του ρευστού.

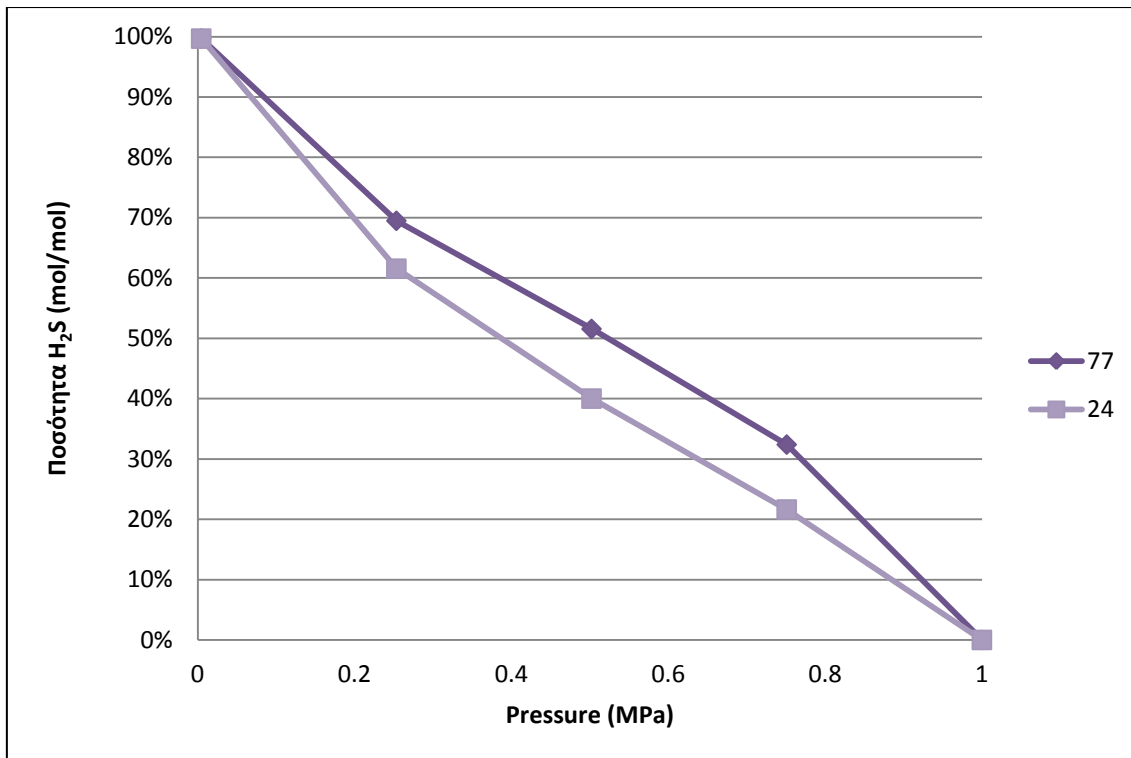
Στα Διαγράμματα 5.19 – 5.26 παρουσιάζονται οι αθροιστικές (cumulative) καμπύλες της απομακρυνόμενης μοριακής ποσότητας (%) κάθε συστατικού ως προς την πίεση για τα πρώτα 8 συστατικά N_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , iC_4H_{10} και nC_4H_{10} κατά τη μελέτη διαφορικής εξάτμισης σε 5 στάδια καθώς αυτά τα συστατικά μεταφέρονται στην αέρια φάση.



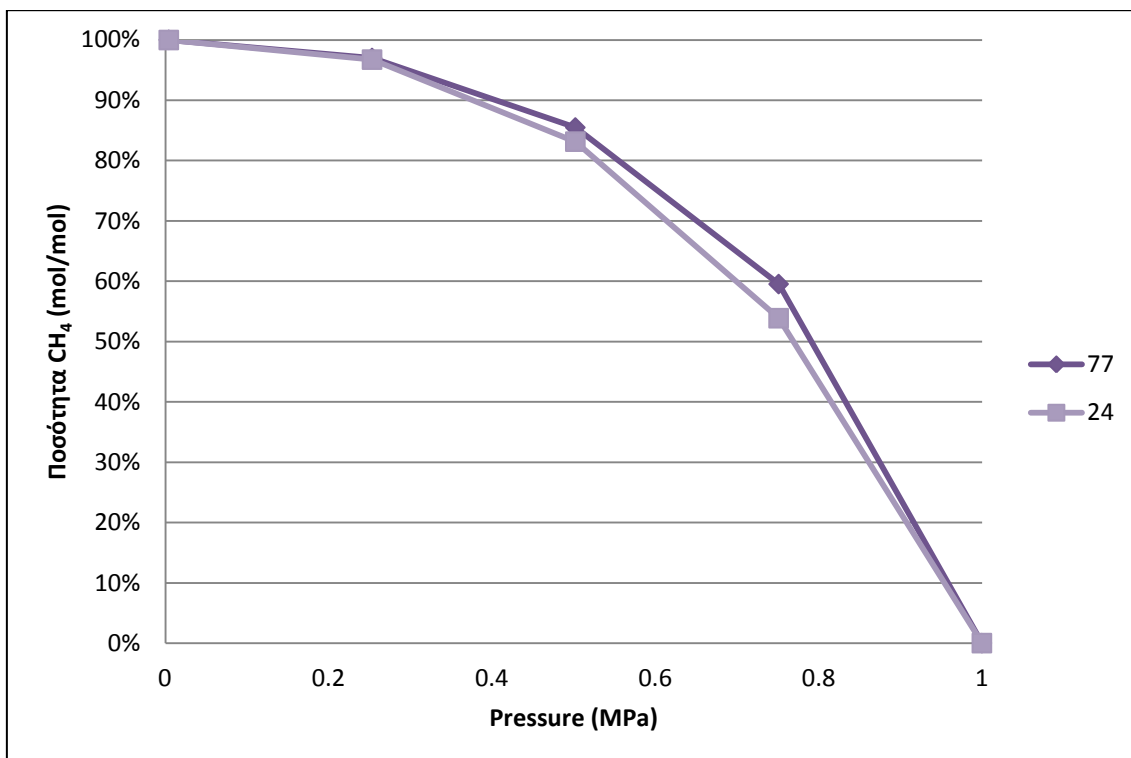
Διάγραμμα 5.19: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού N_2 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων.



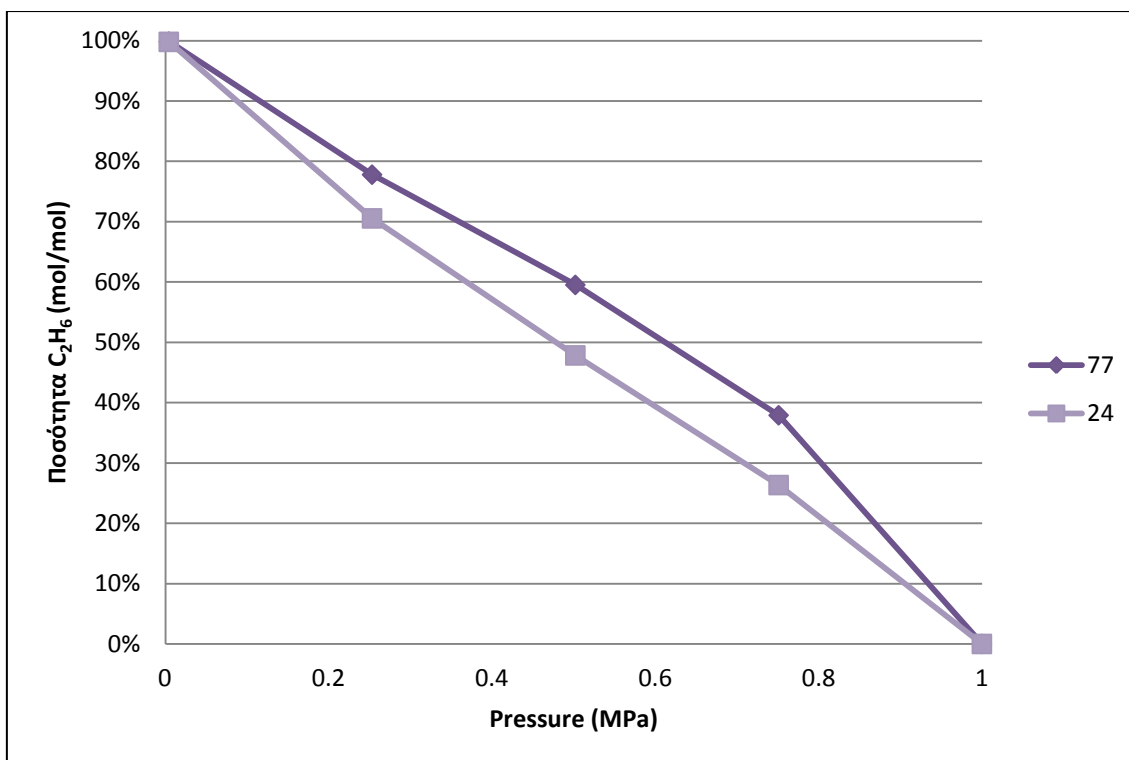
Διάγραμμα 5.20: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού CO_2 ως προς την πίεση σε διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων.



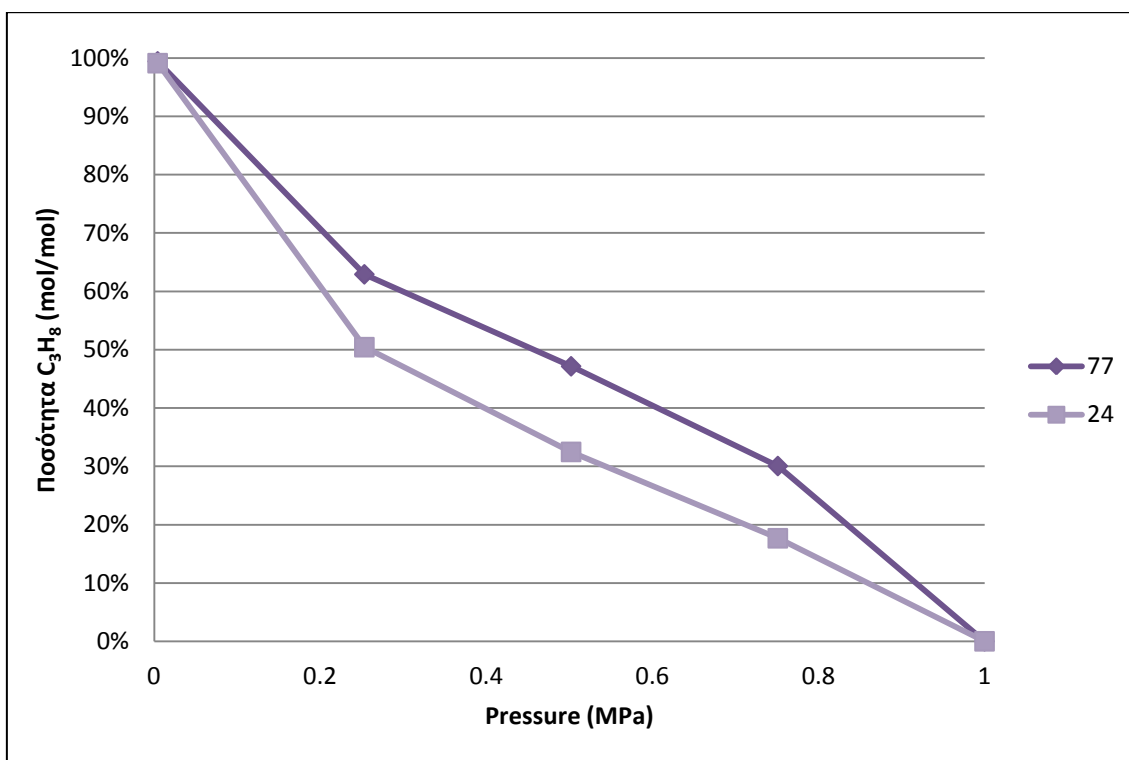
Διάγραμμα 5.21: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού H_2S ως προς την πίεση, σε διαφορετική εξάτμιση 5 σταδίων.



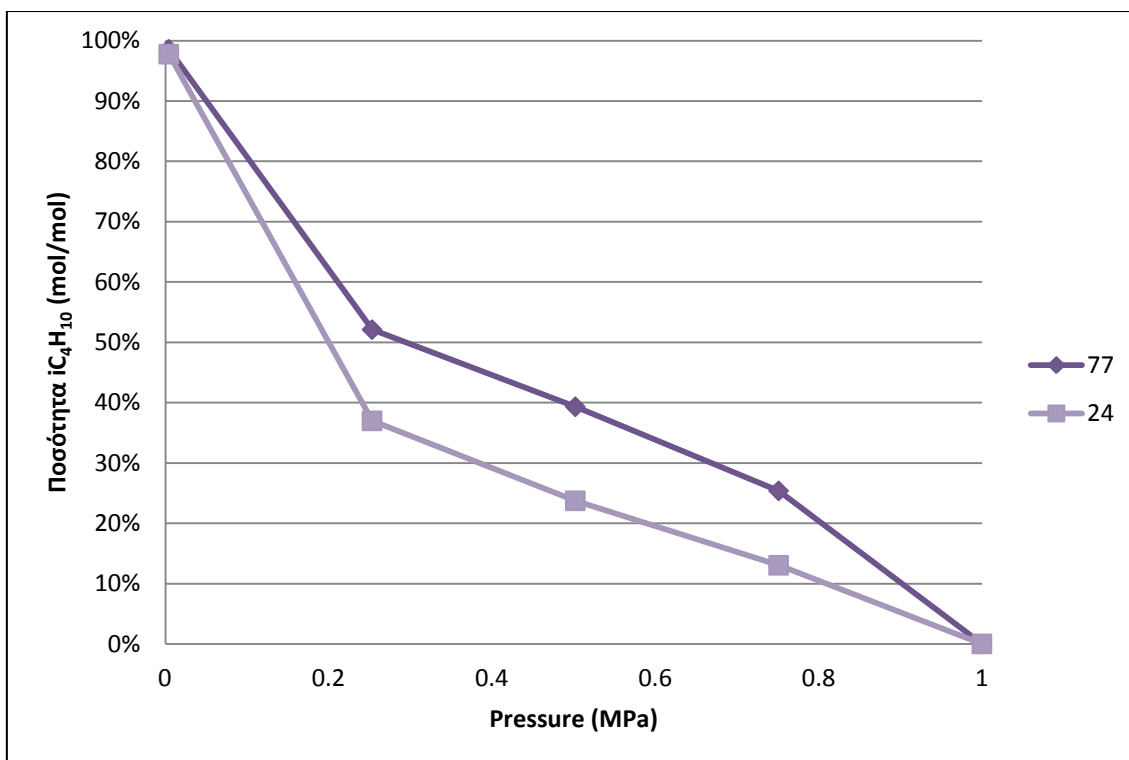
Διάγραμμα 5.22: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού CH_4 ως προς την πίεση, σε διαφορετική εξάτμιση 5 σταδίων.



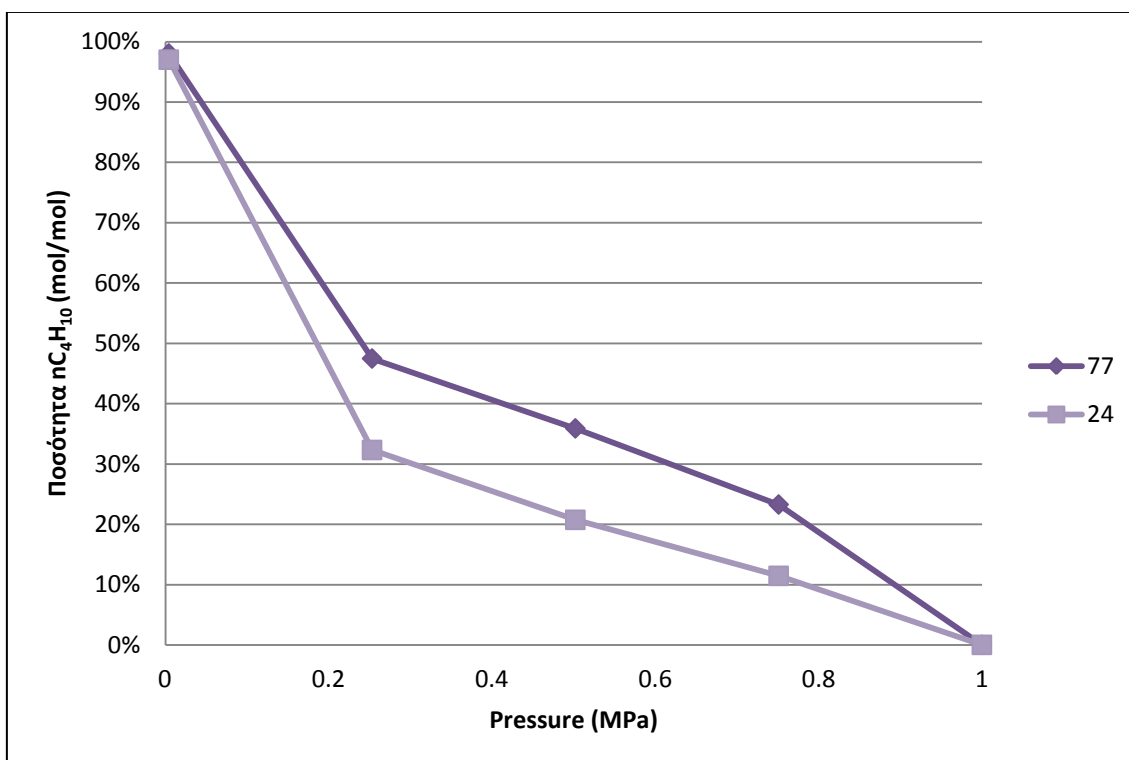
Διάγραμμα 5.23: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού C_2H_6 ως προς την πίεση, σε διαφορετική εξάτμιση 5 σταδίων.



Διάγραμμα 5.24: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού C_3H_8 ως προς την πίεση, σε διαφορετική εξάτμιση 5 σταδίων.

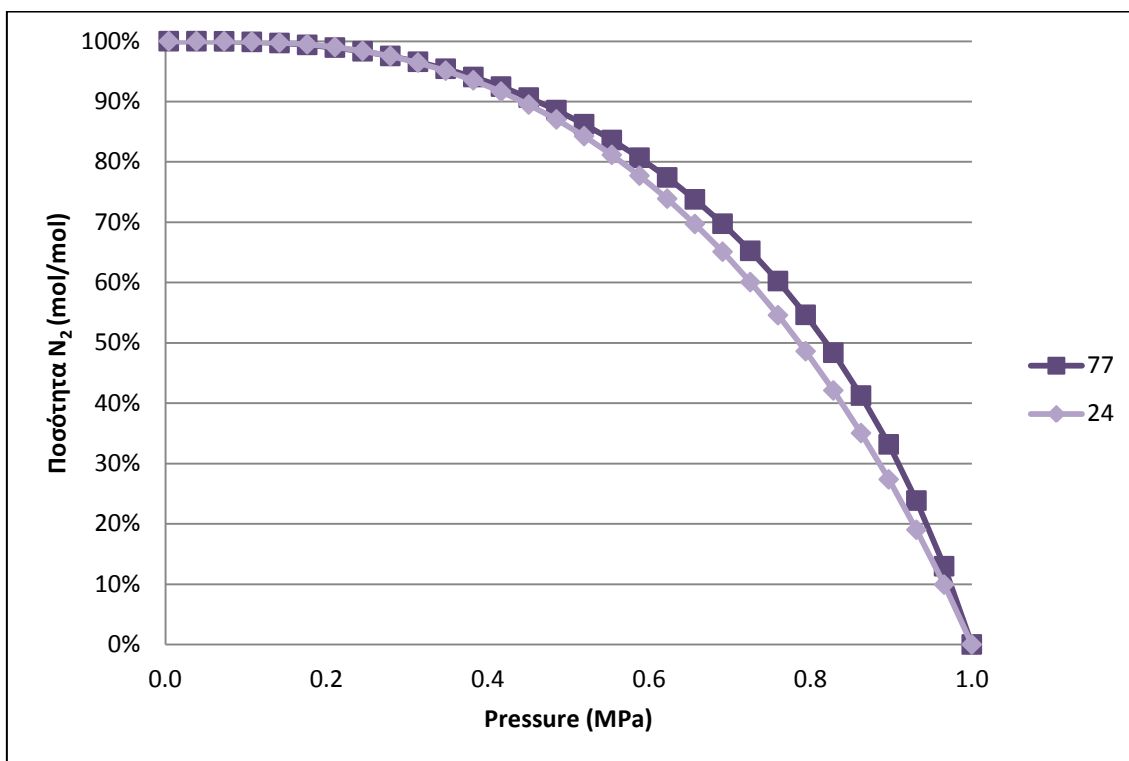


Διάγραμμα 5.25: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού iC_4H_{10} ως προς την πίεση, σε διαφορετική εξάτμιση 5 σταδίων.

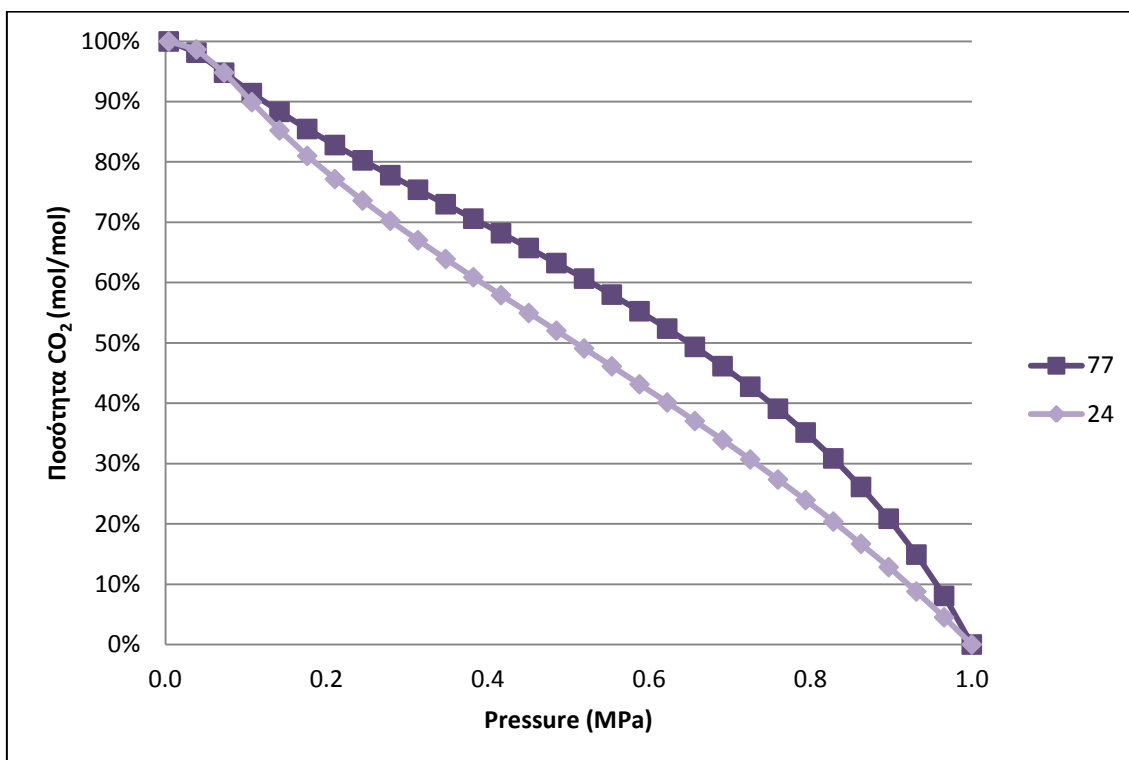


Διάγραμμα 5.26: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού nC_4H_{10} ως προς την πίεση, σε διαφορετική εξάτμιση 5 σταδίων.

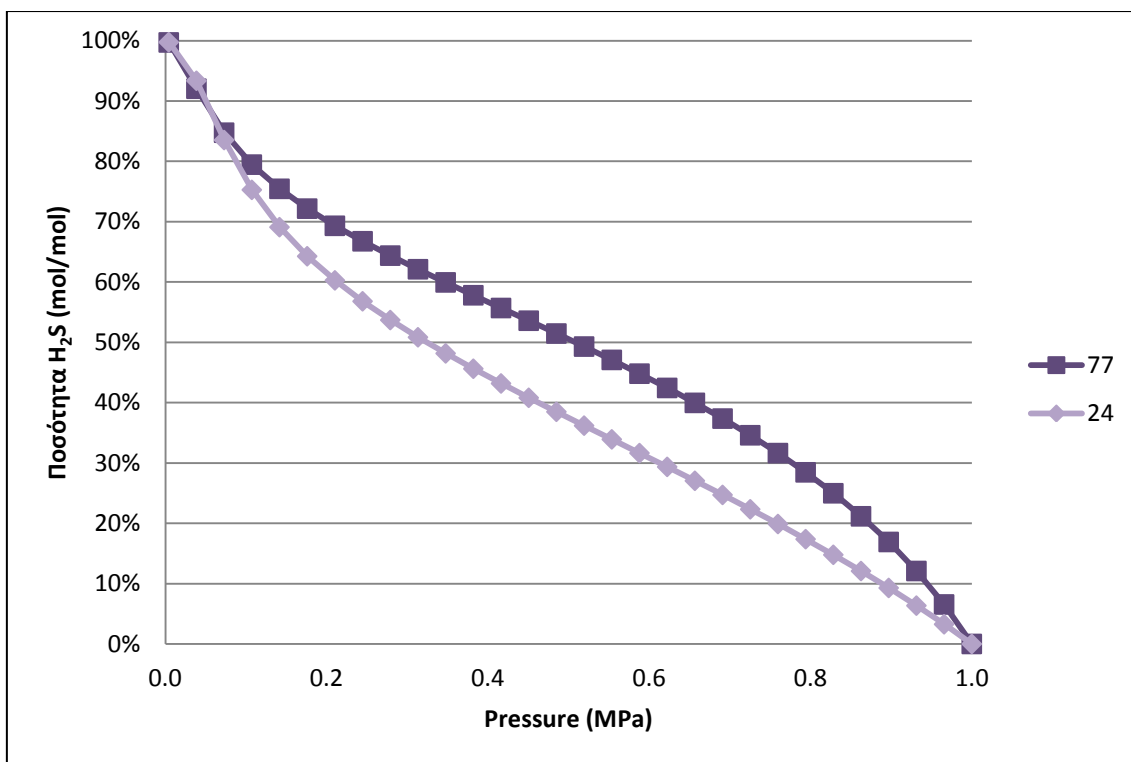
Στα Διαγράμματα 5.27-5.34 ακολουθούν τα αντίστοιχα διαγράμματα για τα 30 στάδια.



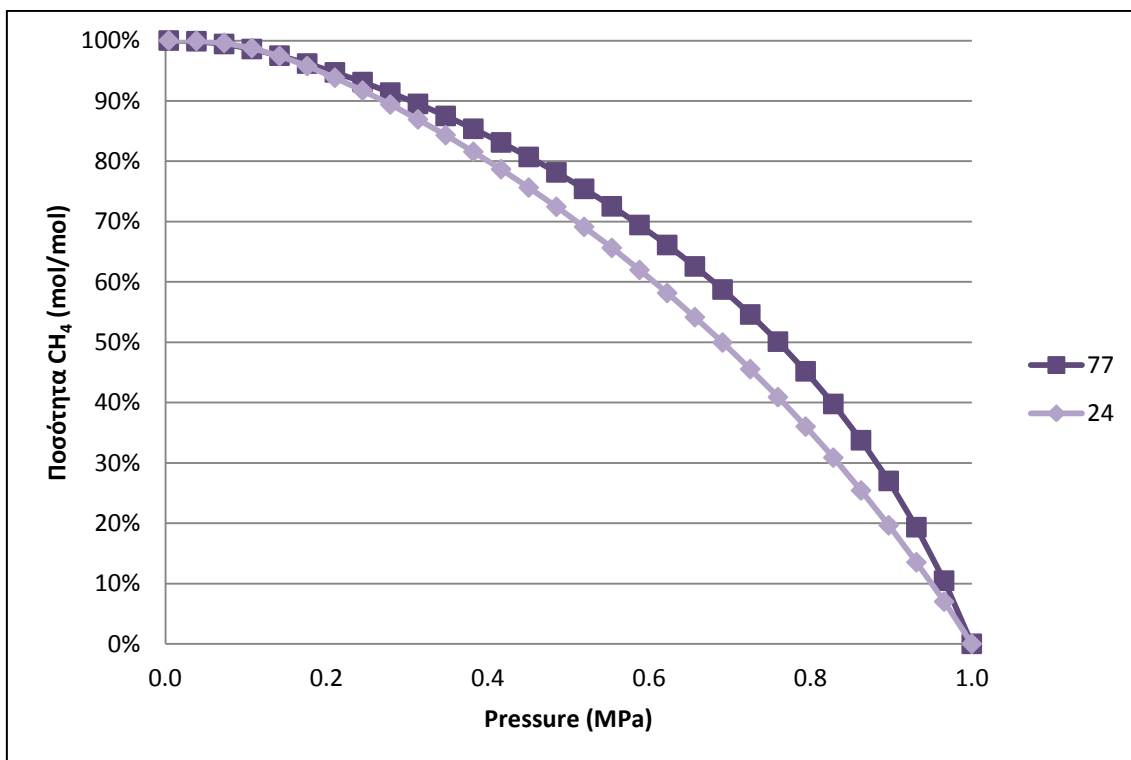
Διάγραμμα 5.27: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού N₂ ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.



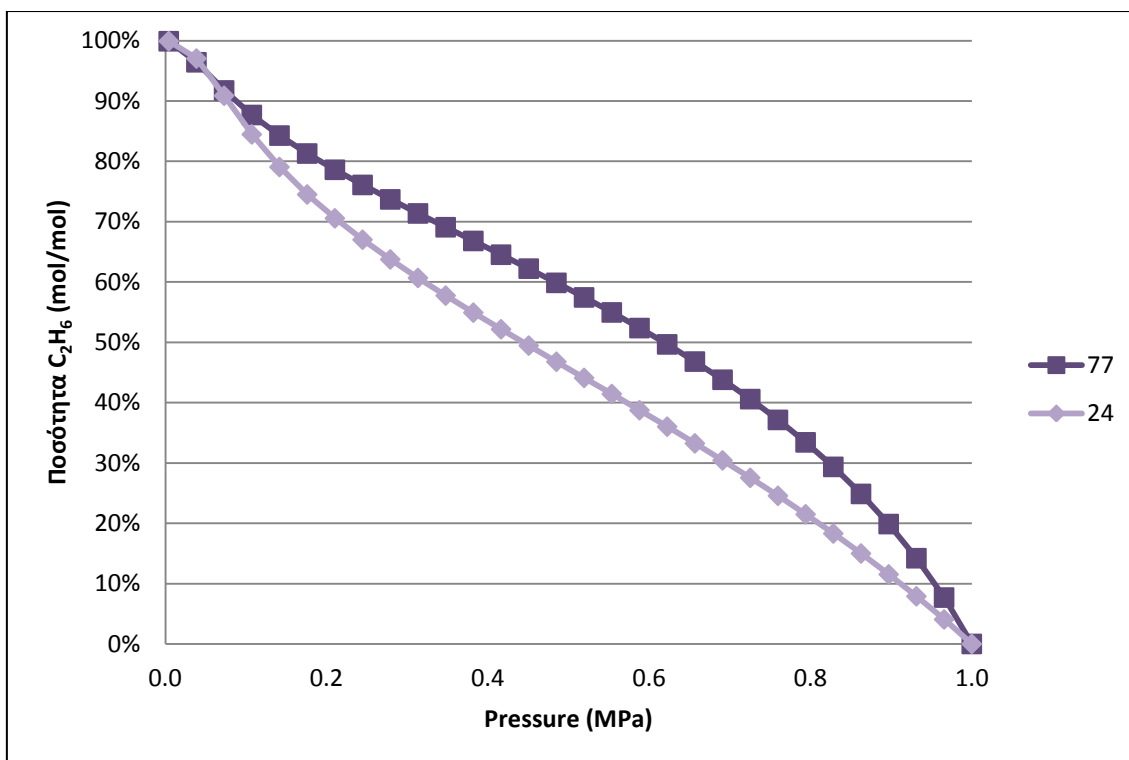
Διάγραμμα 5.28: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού CO₂ ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.



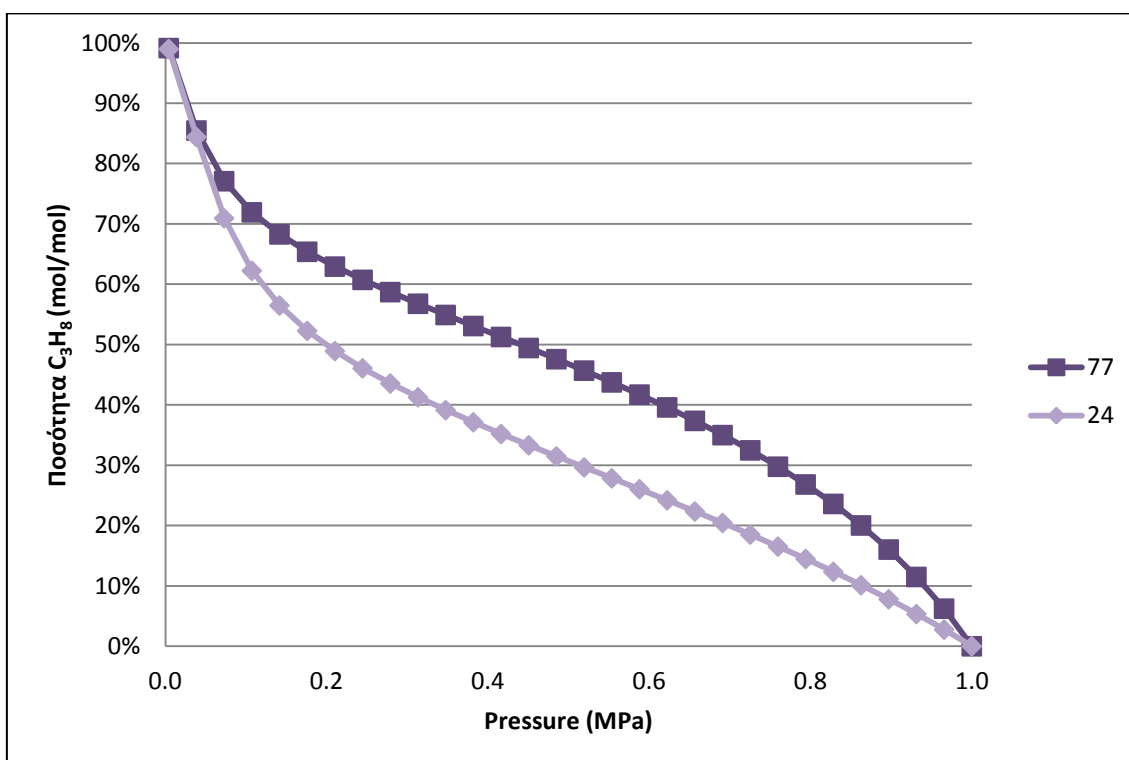
Διάγραμμα 5.29: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού H_2S ως προς την πίεση, σε διαφορετική εξάτμιση 30 σταδίων.



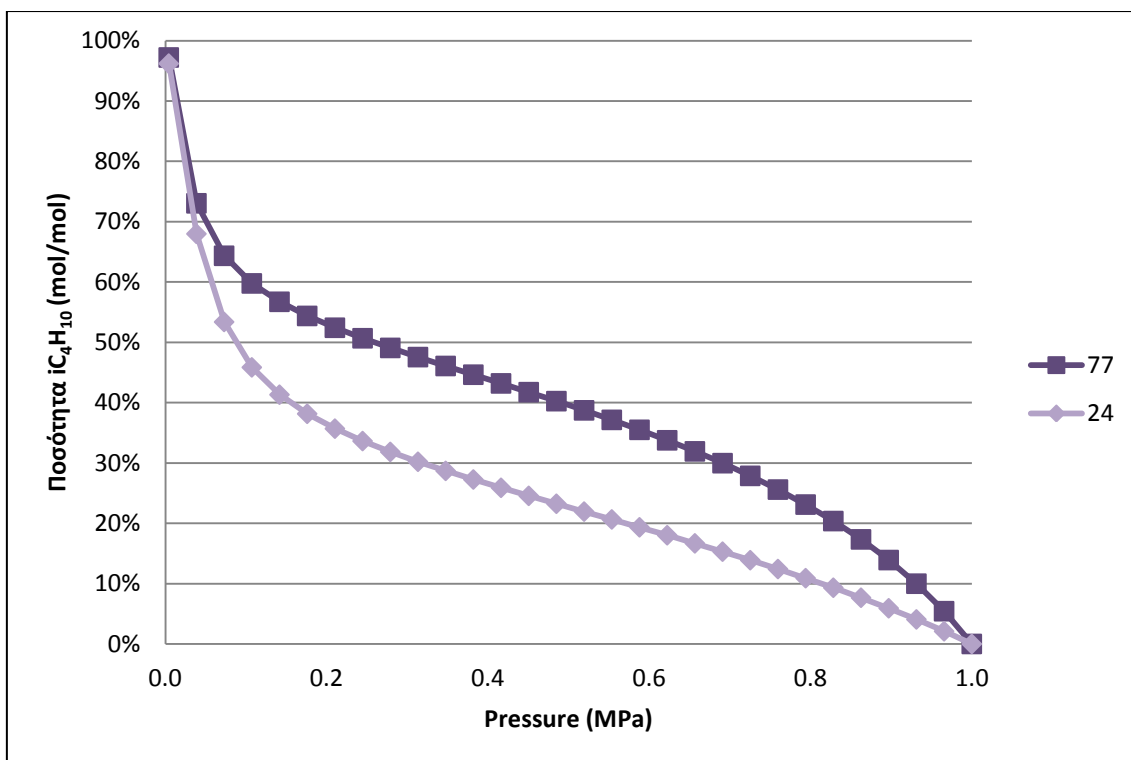
Διάγραμμα 5.30: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού CH_4 ως προς την πίεση, σε διαφορετική εξάτμιση 30 σταδίων.



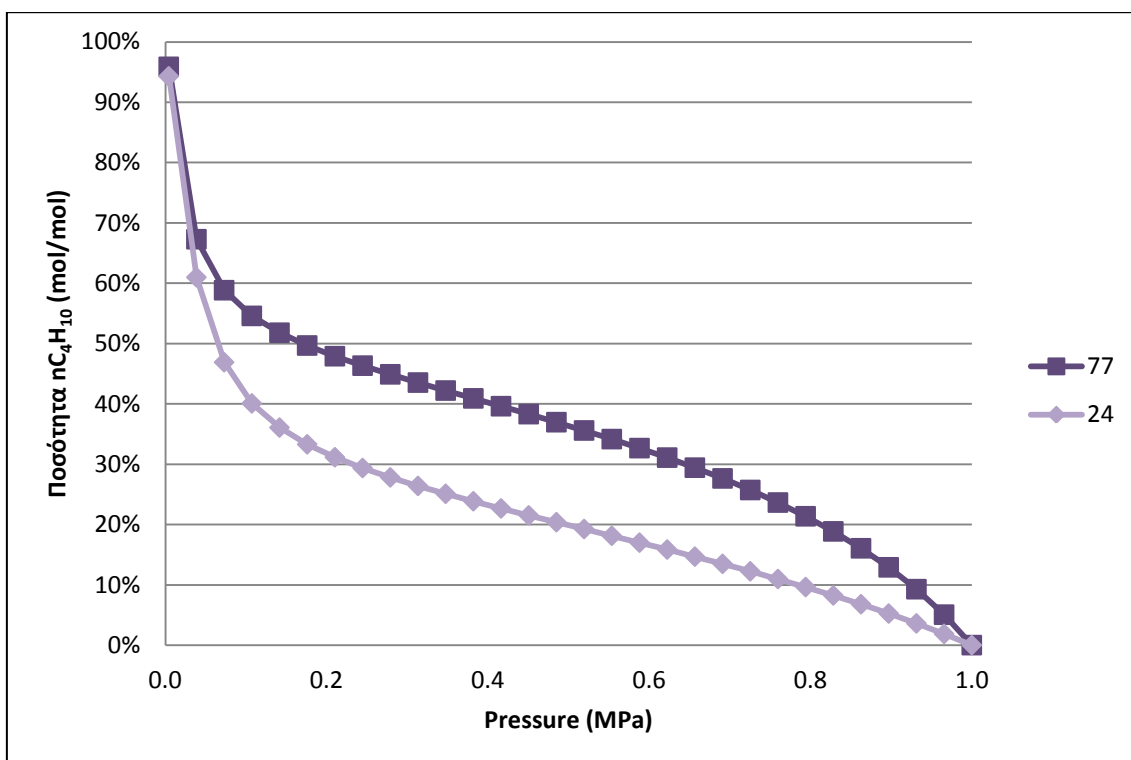
Διάγραμμα 5.31: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού C_2H_6 σε 30 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.



Διάγραμμα 5.32: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού C_3H_8 ως προς την πίεση, σε διαφορική εξάτμιση 30 σταδίων.



Διάγραμμα 5.33: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού iC_4H_{10} ως προς την πίεση, σε διαφορετική εξάτμιση 30 σταδίων.



Διάγραμμα 5.34: Απομακρυνόμενη μοριακή ποσότητα (%) του συστατικού nC_4H_{10} ως προς την πίεση, σε διαφορετική εξάτμιση 30 σταδίων.

Από τα διαγράμματα 5.27-5.34 διαπιστώνεται ότι μεταξύ των 2 δειγμάτων υπάρχει διαφορά στην απομάκρυνση της αέριας φάσης των συστατικών H_2S , C_3H_8 , iC_4H_{10} και nC_4H_{10} ως συνάρτηση της φθίνουσας πίεσης. Συγκεκριμένα, στο δείγμα 77 απομακρύνεται μεγαλύτερη ποσότητα αέριας φάσης του κάθε συστατικού σε κάθε στάδιο πίεσης, σε σύγκριση με το δείγμα 24. Επομένως, οι παρατηρούμενες διαφορές στα μεγέθη B_0 και R_5 θα πρέπει να αποδοθούν στο διαφορετικό ρυθμό έκλυσης των συστατικών της αέριας φάσης, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα συστατικά N_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , όπου οι καμπύλες έχουν την ίδια τάση και στα 2 δείγματα ανεξάρτητα από τον αριθμό σταδίων της μελέτης διαφορικής εξάτμισης.

Τελικά, σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες και διαγράμματα επιλέχθηκε να προσομοιωθεί η μελέτη διαφορικής εξάτμισης όλων των δειγμάτων σε 30 στάδια με τον αλγόριθμο της διαφορικής εξάτμισης, καθώς όπως αποδείχτηκε ανταποκρίνεται πολύ πιο πιστά σε ότι λαμβάνει χώρα στον ταμιευτήρα κατά την διαδικασία της παραγωγής όπου βέβαια η διαφορική εξάτμιση εξελίσσεται με απειροστές μεταβολές της πίεσης (θεωρητικά άπειρος αριθμός βημάτων)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΘΕΜΕΛΙΩΔΩΝ
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΡΥΤ
ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη της ευαισθησίας των σύνθετων ιδιοτήτων PVT πετρελαίων ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρύτερων του κανονικού πεντανίου συστατικών, πραγματοποιήθηκε με τον υπολογισμό των αντίστοιχων παραγώγων τους ως προς αυτές τις θερμοδυναμικές ιδιότητες.

Μετά την επιλογή των πετρελαίων από τη βάση δεδομένων που ήταν διαθέσιμη, όπως αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 4.4, προσομοιώθηκε η θερμοδυναμική τους συμπεριφορά χρησιμοποιώντας τον αλγόριθμο διαφορικής εξάτμισης. Κατόπιν, δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα των σύνθετων PVT ιδιοτήτων προκειμένου να διαπιστωθεί η τάση των καμπυλών. Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν οι παράγωγοι των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ολικό μοριακό κλάσμα n_g , συντελεστή απόκλισης υγρής φάσης Z_L , συντελεστή αέριας φάσης Z_V και πίεση κορεσμού P_b για όλα τα στάδια της διαφορικής εξάτμισης. Τα μεγέθη αυτά θεωρούνται ως θεμελιώδη, από τα οποία μπορούν να υπολογιστούν αναλυτικά όλες οι σύνθετες PVT ιδιότητες όπως ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης B_o , ο λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s , ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης B_g , και η σχετική πυκνότητα αέριας φάσης S_g . Η διαδικασία ρύθμισης ενός μοντέλου πραγματοποιείται ως προς τις σύνθετες ιδιότητες, ωστόσο μελετηθήκαν και οι θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ιδιότητες, γιατί διορθώνοντας αυτές επιτυγχάνεται η διόρθωση των σύνθετων μεγεθών, χωρίς να δημιουργούνται διαφορές στα μεγέθη, (π.χ. ρύθμιση μιας σύνθετης PVT ιδιότητας ως προς μια χαρακτηριστική θερμοδυναμική ιδιότητα μεταβάλλοντας ταυτόχρονα μια άλλη σύνθετη PVT ιδιότητα με μη φυσικό τρόπο).

Από τις παραγώγους των θεμελιωδών μεγεθών αυτών υπολογίστηκαν αναλυτικά και οι αντίστοιχες παράγωγοι των σύνθετων PVT ιδιοτήτων. Αν και ο υπολογισμός των παραγώγων έγινε για όλα τα στάδια της μελέτης διαφορικής εξάτμισης, η ανάλυσή τους περιορίστηκε για τις τιμές των ιδιοτήτων σε συνθήκες πίεσης κορεσμού και θερμοκρασίας ταμιευτήρα. Οι παράγωγοι αυτοί απεικονίστηκαν σε δισδιάστατα και τρισδιάστατα διαγράμματα. Στα δισδιάστατα διαγράμματα απεικονίζονται οι παράγωγοι ως προς τις ρυθμιζόμενες ιδιότητες των συστατικών C_6 ως C_{12+} και στα τρισδιάστατα διαγράμματα απεικονίζονται οι παράγωγοι του βαρέως κλάσματος ως προς την πίεση κορεσμού και την θερμοκρασία ταμιευτήρα.

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή του Κεφαλαίου 2 για λόγους απλοποίησης των ορισμών και για την καλύτερη κατανόηση του κειμένου οι σύνθετες PVT ιδιότητες θα αναφέρονται απλά ως PVT ιδιότητες.

6.2 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ PVT ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

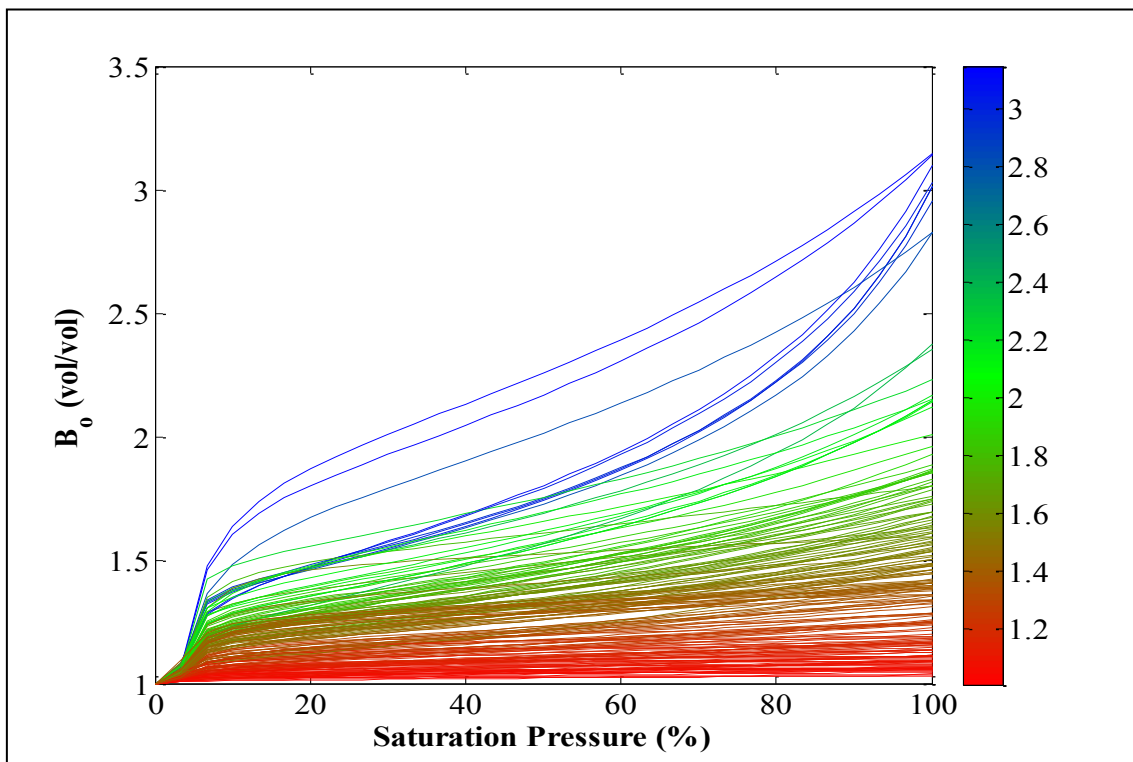
Κάθε δείγμα προσομοιώθηκε με τον αλγόριθμο της διαφορικής εξάτμισης και ελέγχθηκε η τάση των καμπυλών των PVT ιδιοτήτων ως προς τα στάδιά της, όπως αυτές προσδιορίστηκαν από τα θεμελιώδη μεγέθη. Συγκεκριμένα δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα των παρακάτω PVT ιδιοτήτων:

- ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης B_o
- λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s ,
- ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης B_g
- σχετική πυκνότητα αέριας φάσης S_g
- συντελεστής απόκλισης υγρής φάσης Z_L
- συντελεστής αέριας φάσης Z_V

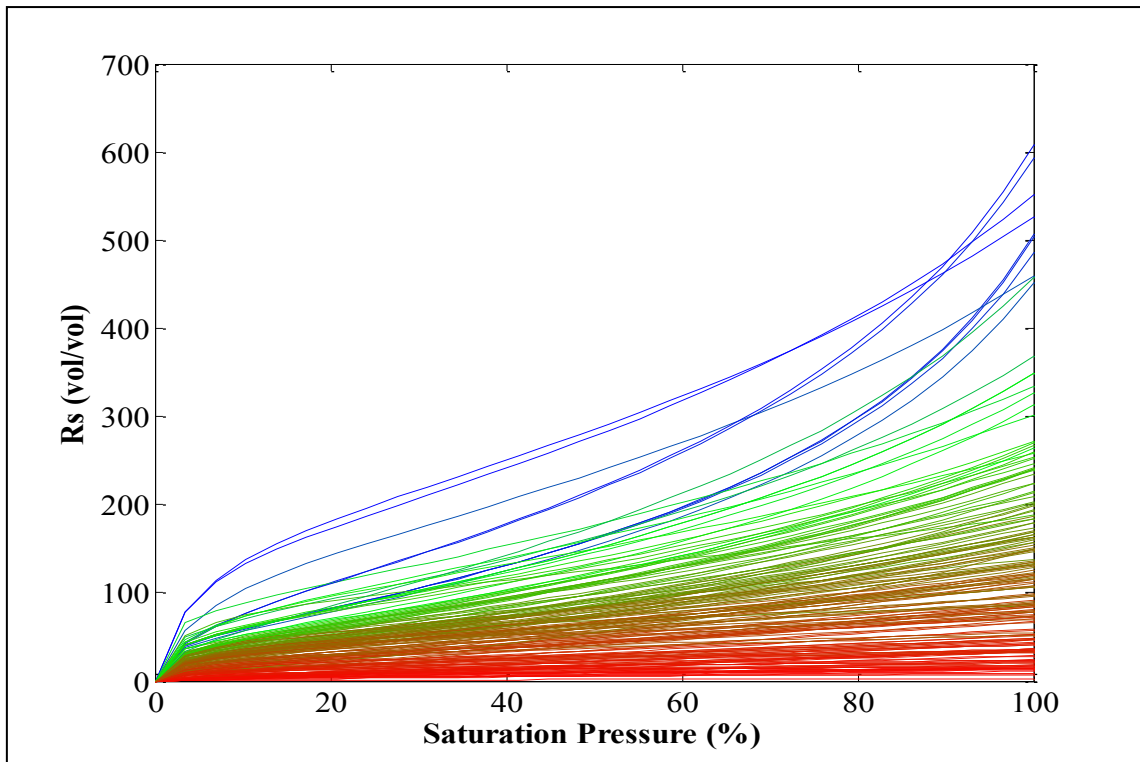
Οι ιδιότητες παρουσιάζονται στα διαγράμματα ως συνάρτηση της ανηγμένης πίεσης, δηλαδή της απόλυτης πίεσης κάθε βήματος διαιρεμένης με την πίεση κορεσμού του ρευστού. Κατ' εξαίρεση, οι δύο τελευταίες ιδιότητες παρουσιάζονται ως συναρτήσεις της απόλυτης πίεσης. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε η ανηγμένη πίεση κορεσμού είναι γιατί κάθε

δείγμα έχει διαφορετική πίεση κορεσμού με τιμές που κυμαίνονται από 5-40MPa. Κατά συνέπεια, καθώς μειώνεται η πίεση μέχρι να γίνει ίση με την ατμοσφαιρική, τα 30 βήματα της διαφορικής εξάτμισης εκτελούνται σε διαφορετικές απόλυτες πιέσεις. Επιλέγοντας την ανηγμένη αντί για την απόλυτη πίεση οι καμπύλες που αντιστοιχούν σε διαφορετικά δείγματα κανονικοποιούνται ως προς την τετμημένη και μπορούν πλέον να συγκριθούν μεταξύ τους. Αντίθετα, με την κανονικοποίηση της πίεσης στα διαγράμματα των ιδιοτήτων Z_L και Z_V δημιουργούνται ανωμαλίες στις καμπύλες των δειγμάτων και για αυτό επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η απόλυτη πίεση.

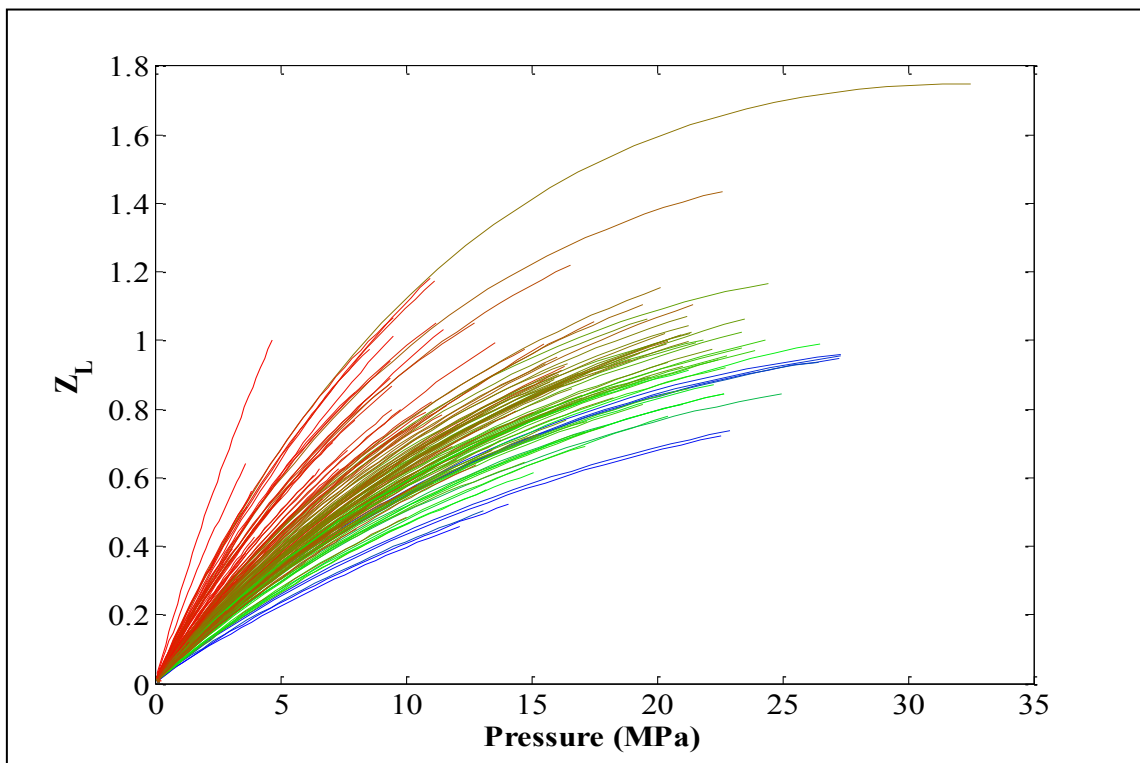
Στα Διαγράμματα 6.1 – 6.6 παρουσιάζονται οι PVT ιδιότητες ως προς την ανηγμένη ή απόλυτη πίεση ανάλογα με την ιδιότητα, ωστόσο έχει γίνει και ένας επιπλέον χρωματικός διαχωρισμός με βάση την πτητικότητα των ρευστών από τις οποίες προήλθαν, όπως αυτή προέκυψε από την τιμή του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης B_o στην πίεση κορεσμού και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα. Συγκεκριμένα τα πιο πτητικά δείγματα που έχουν μεγάλο B_o παρουσιάζονται με καμπύλες σε μπλε χρώμα ενώ, τα λιγότερο πτητικά με καμπύλες σε κόκκινο χρώμα. Στο Διάγραμμα 6.1 παρουσιάζεται και ο χάρτης της χρωματικής διαβάθμισης ο οποίος ακολουθείται και στα υπόλοιπα Διαγράμματα 6.2-6.6.



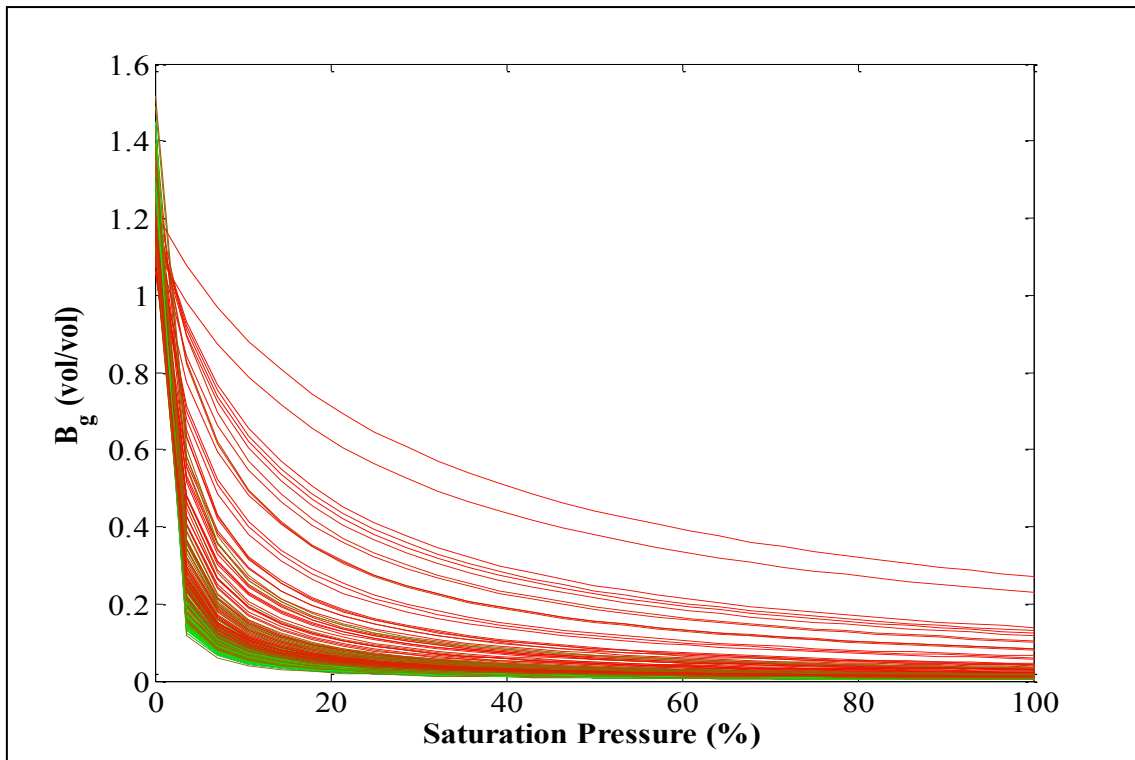
Διάγραμμα 6.1: Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης B_o (vol/vol) ως προς την ανηγμένη πίεση (%) κατά την διαφορική εξάτμιση καθώς και ο χάρτης χρωματικής διαβάθμισης βάσει της πτητικότητας.



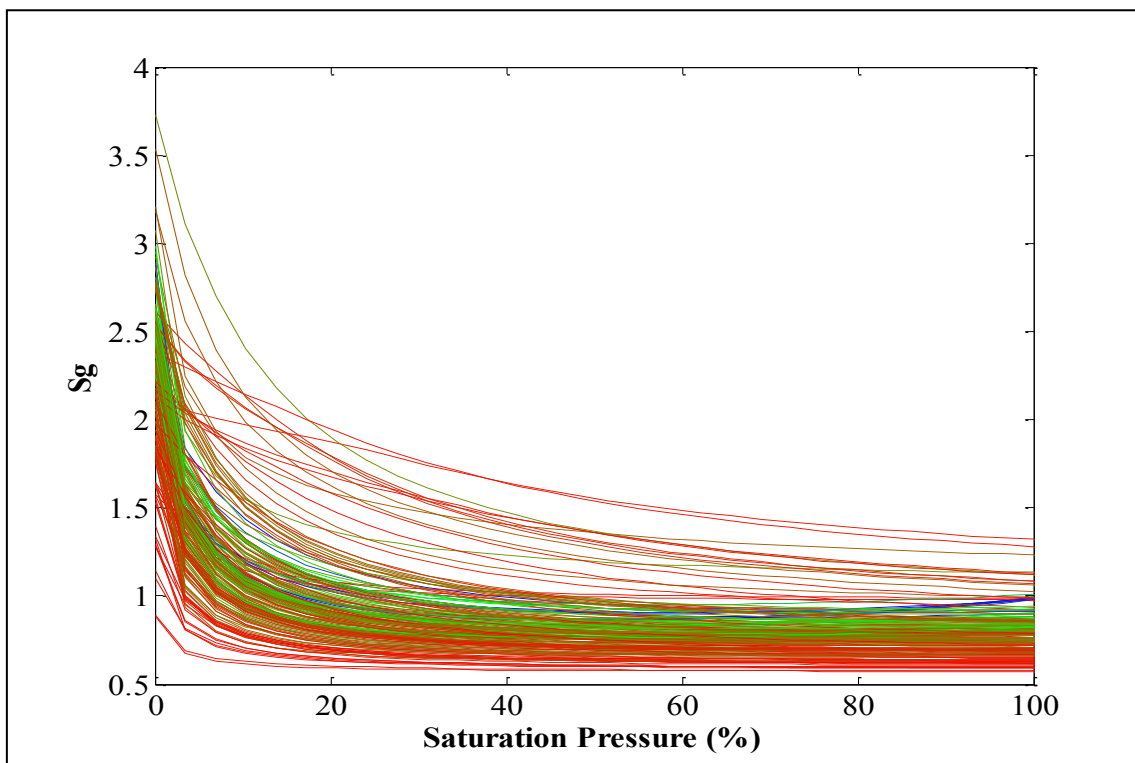
Διάγραμμα 6.2: Λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s (vol/vol) ως προς την ανηγμένη πίεση (%) κατά την διαφορική εξάτμιση.



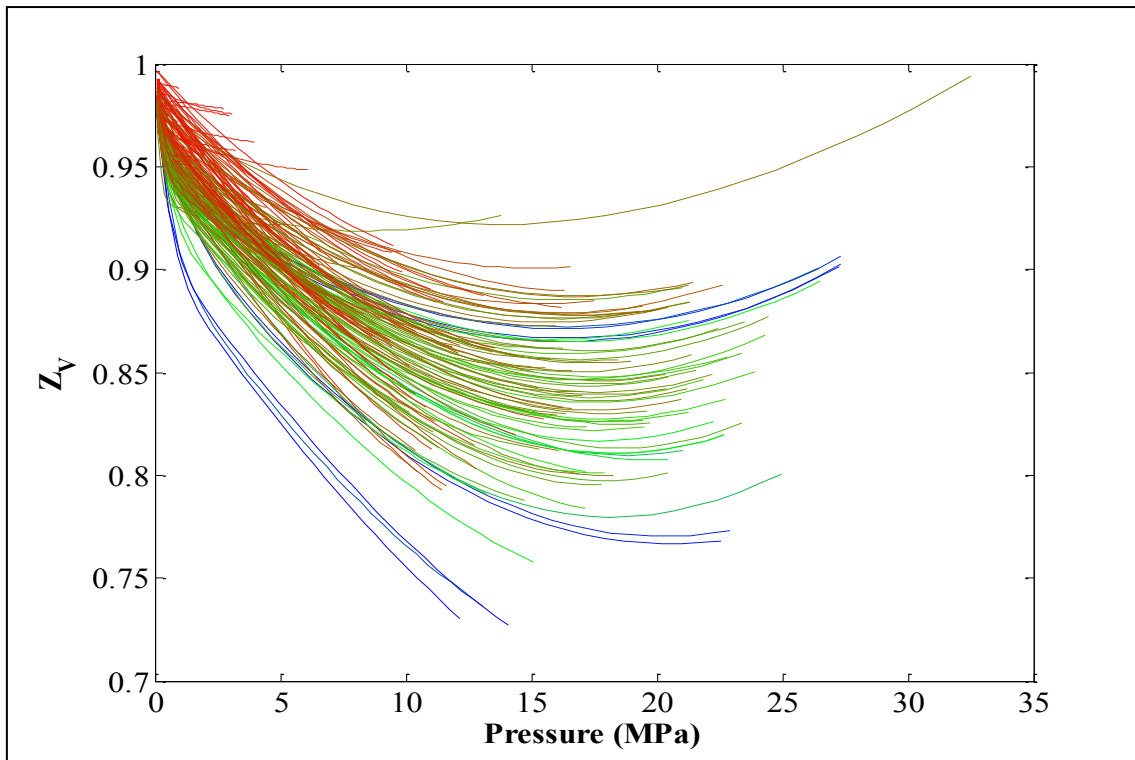
Διάγραμμα 6.3: Συντελεστής απόκλισης υγρής φάσης Z_L ως προς την πίεση (MPa) κατά την διαφορική εξάτμιση.



Διάγραμμα 6.4: Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης B_g (vol/vol) ως προς την ανηγμένη πίεση κατά την διαφορική εξάτμιση.



Διάγραμμα 6.5: Σχετική πυκνότητα αέριας φάσης S_g ως προς την ανηγμένη πίεση (%) κατά την διαφορική εξάτμιση.



Διάγραμμα 6.6: Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης Z_v ως προ την πίεση (MPa) κατά την διαφορική εξάτμιση.

Από τα Διαγράμματα 6.1-6.6 διαπιστώνεται η ομοιομορφία των καμπυλών. Όλα τα δείγματα σε κάθε διάγραμμα ακολουθούν την ίδια τάση χωρίς να υπάρχουν ανωμαλίες στις καμπύλες. Ωστόσο, η καμπυλότητά τους διαφέρει ανάλογα με την πτητικότητα των ρευστών όπως φαίνεται, για παράδειγμα, αν συγκριθούν καμπύλες R_s με κόκκινο και με μπλε χρώμα. Οι μεν πρώτες αντιστοιχούν σε ρευστά χαμηλής πτητικότητας κι επομένως χαμηλής ποσότητας διαλυμένου αερίου και παρατηρείται ότι φθίνουν σχεδόν γραμμικά από το P_b μέχρι το P_{atm} . Αντίθετα, οι δεύτερες αντιστοιχούν σε (αντίστοιχα) ρευστά υψηλής πτητικότητας και το σχήμα τους ποικίλει από τοξοειδές μέχρι σιγμοειδές.

6.3 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΘΕΜΕΛΙΩΔΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ

Για κάθε δείγμα η μελέτη της ευαισθησίας των PVT ιδιοτήτων ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών πραγματοποιήθηκε μέσω των αντίστοιχων παραγώγων. Συγκεκριμένα, υπολογίστηκαν αρχικά οι παράγωγοι των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων n_g , Z_L , Z_v , και P_b . Το ολικό μοριακό κλάσμα n_g , εκφράζει την ποσότητα σε moles της αέριας φάσης που εκλύεται αθροιστικά σε όλα τα στάδια διαφορικής εξάτμισης ως ότου η πίεση μειωθεί σε ατμοσφαιρική. Ο λόγος για τον οποίο μελετήθηκαν οι θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ιδιότητες είναι ότι από αυτές εξαρτώνται όλες οι PVT ιδιότητες, οι οποίες και μπορούν να προκύψουν με κατάλληλους υπολογισμούς από αυτές. Επομένως, η ερμηνεία της ευαισθησίας των PVT ιδιοτήτων ως προς τις ρυθμιζόμενες ιδιότητες των συστατικών των ρευστών επιβάλλεται να γίνει μέσω της ερμηνείας της ευαισθησίας των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων αφού αυτά ορίζουν και την εν γένει θερμοδυναμική συμπεριφορά. Προτείνεται επομένως, η διαδικασία ρύθμισης ενός μοντέλου να πραγματοποιείται μέσω των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και όχι μέσω των PVT ιδιοτήτων.

Ο υπολογισμός των παραγώγων των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων έγινε με αριθμητικές μεθόδους και συγκεκριμένα με αριθμητική παραγωγή. Η αριθμητική παραγωγή^[16] είναι η διαδικασία της εύρεσης της αριθμητικής τιμής της παραγώγου μιας συνάρτησης $f(x)$ χρησιμοποιώντας τιμές της ίδιας της συνάρτησης. Η πιο απλή μορφή αριθμητικής παραγωγής είναι η προσέγγιση 2 σημείων. Συγκεκριμένα για ένα σημείο x προσδιορίζεται η τιμή της $f(x)$, στη συνέχεια επιλέγεται μια μικρή ποσότητα h (είτε αρνητική είτε θετική), η οποία αντιπροσωπεύει μια μικρή μεταβολή του x , και υπολογίζεται η τιμή της $f(x + h)$. Η παράγωγος προκύπτει από την εξίσωση:

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (6.4)$$

Η Εξ. 6.4 αποτελεί μια εκτίμηση της πραγματικής τιμής της παραγώγου καθώς η τελευταία αποτελεί το όριο του κλάσματος καθώς το h τείνει προς το μηδέν. Ωστόσο, στην πράξη και δεδομένου ότι οι μελετούμενες συναρτήσεις είναι ομαλές με μικρούς ρυθμούς μεταβολής, οι διαφορές μεταξύ των αριθμητικών και των πραγματικών παραγώγων είναι αμελητέες. Σύμφωνα λοιπόν με την Εξ. 6.3 υπολογίστηκαν οι παράγωγοι ως προς το P_c με σχετική μεταβολή $h = 0.01$ για κάθε ένα από τα θεμελιώδη μεγέθη από τις:

$$\frac{\partial n_g}{\partial P_c} = \frac{n_g(P_c+h) - n_g(P_c)}{(P_c+h) - P_c} \quad (6.5)$$

$$\frac{\partial Z_L}{\partial P_c} = \frac{Z_L(P_c+h) - Z_L(P_c)}{(P_c+h) - P_c} \quad (6.6)$$

$$\frac{\partial Z_V}{\partial P_c} = \frac{Z_V(P_c+h) - Z_V(P_c)}{(P_c+h) - P_c} \quad (6.7)$$

$$\frac{\partial P_b}{\partial P_c} = \frac{P_b(P_c+h) - P_b(P_c)}{(P_c+h) - P_c} \quad (6.8)$$

Το P_c είναι ένα διανυσματικό μέγεθος το οποίο αποτελείται από τις τιμές του P_c του εκάστοτε συστατικού. Επομένως στις παραπάνω εξισώσεις το P_c αναφέρετε στο εκάστοτε συστατικό δηλαδή στο P_{ci} . Ανάλογα υπολογίστηκαν και οι παράγωγοι για τα T_c και ω .

Οι παράγωγοι υπολογίστηκαν για όλα τα στάδια της διαφορικής εξάτμισης, ωστόσο παρουσιάζονται μόνο αυτές που βρίσκονται σε τιμές της πίεσης ίσης με την πίεση κορεσμού και θερμοκρασία ταμειυτήρα, αφού αυτές οι συνθήκες είναι και οι πλέον χαρακτηριστικές για τα πετρελαϊκά ρευστά.

6.4 ΑΝΑΛΥΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ PVT ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΩΝ ΘΕΜΕΛΙΩΔΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Δεδομένου ότι οι σύνθετες PVT ιδιότητες μπορούν να προσδιοριστούν από τις θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ιδιότητες n_g , Z_L , Z_V και P_b το ίδιο ισχύει και για τις παραγώγους τους, όπως ήδη αναφέρθηκε. Έτσι, υπολογίστηκαν οι παράγωγοι των PVT ιδιοτήτων από τις θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ιδιότητες. Στους υπολογισμούς που ακολουθούν παρουσιάζονται οι παράγωγοι ως προς P_c , ενώ με αντίστοιχο τρόπο προκύπτουν οι παράγωγοι και για τις υπόλοιπες παραμέτρους T_c και ω .

❖ Παράγωγος ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης B_o ως προς P_c συναρτήσει των θεμελιωδών μεγεθών

$$\frac{\partial B_o^{Pb}}{\partial P_c} = \frac{\partial \left(\frac{V_o^{Pb}}{V_o^{sc}} \right)}{\partial P_c} = \frac{\frac{\partial V_o^{Pb}}{\partial P_c} V_o^{sc} - \frac{\partial V_o^{sc}}{\partial P_c} V_o^{Pb}}{V_o^{sc^2}} = \frac{\frac{\partial}{\partial P_c} \left(\frac{N_F Z_L^{Pb} R T_{res}}{P_b} \right) V_o^{sc} - \left(\frac{\partial}{\partial P_c} \frac{(1-\bar{n}_g) N_F Z_L^{sc} R T_{amb}}{P_{atm}} \right) V_o^{Pb}}{V_o^{sc^2}} =$$

$$\begin{aligned} & \left[N_{FR} T_{res} \frac{\left(\frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c} P_b - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} Z_L^{Pb} \right)}{P_b^2} \right] V_o^{sc} - \left[\frac{N_{FR} T_{amb}}{P_{atm}} \left(\frac{\partial Z_L^{sc}}{\partial P_c} (1-n_g) - \frac{\partial n_g}{\partial P_c} Z_L^{sc} \right) \right] V_o^{Pb} \\ & \quad \underline{\hspace{10cm}} = \\ & \quad V_o^{sc2} \\ & \left[\frac{P_b}{P_b} \frac{Z_L^{Pb}}{Z_L^{Pb}} N_{FR} T_{res} \frac{\left(\frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c} P_b - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} Z_L^{Pb} \right)}{P_b^2} \right] V_o^{sc} - \left[\frac{(1-n_g) Z_L^{sc}}{(1-n_g) Z_L^{sc}} \frac{N_{FR} T_{amb}}{P_{atm}} \left(\frac{\partial Z_L^{sc}}{\partial P_c} (1-n_g) - \frac{\partial n_g}{\partial P_c} Z_L^{sc} \right) \right] V_o^{Pb} \\ & \quad \underline{\hspace{10cm}} = \\ & \quad V_o^{sc2} \\ & \left[\frac{P_b V_o^{Pb}}{Z_L^{Pb}} \left(\frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c} \frac{1}{P_b} - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \frac{Z_L^{Pb}}{P_b^2} Z_L^{Pb} \right) \right] V_o^{sc} - \left[\frac{V_o^{sc}}{(1-n_g) Z_L^{sc}} \left(\frac{\partial Z_L^{sc}}{\partial P_c} (1-n_g) - \frac{\partial n_g}{\partial P_c} Z_L^{sc} \right) \right] V_o^{Pb} \\ & \quad \underline{\hspace{10cm}} = \\ & \quad V_o^{sc2} \\ & \left[V_o^{Pb} \left(\frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c} \frac{1}{Z_L^{Pb}} - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \frac{Z_L^{Pb}}{P_b} \right) \right] V_o^{sc} - \left[V_o^{sc} \left(\frac{\partial Z_L^{sc}}{\partial P_c} \frac{1}{Z_L^{sc}} - \frac{\partial n_g}{\partial P_c} \frac{1}{(1-n_g)} \right) \right] V_o^{Pb} \\ & \quad \underline{\hspace{10cm}} = \\ & \quad V_o^{sc2} \\ & \frac{V_o^{Pb}}{V_o^{sc}} \left(\frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c} \frac{1}{Z_L^{Pb}} - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \frac{Z_L^{Pb}}{P_b} \right) - \frac{V_o^{Pb}}{V_o^{sc}} \left(\frac{\partial Z_L^{sc}}{\partial P_c} \frac{1}{Z_L^{sc}} - \frac{\partial n_g}{\partial P_c} \frac{1}{(1-\tilde{n}_g)} \right) \end{aligned} \tag{6.9}$$

❖ Παράγωγος λόγου αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s ως προς P_c συναρτήσεως των θεμελιωδών μεγεθών

$$\frac{\partial R_s}{\partial P_c} = \frac{\partial \frac{v_g^{sc}}{v_o^{sc}}}{\partial P_c} = \frac{\frac{\frac{\sum_{i=1}^{N_g} R T_{amb}}{P_{atm}}}{N_o^{sc} Z_L^{sc} R T_{amb}}}{\partial P_c} = \frac{n_g}{(1-n_g)} \frac{1}{Z_L^{sc}} = \frac{\partial \frac{n_g}{1-n_g} \frac{1}{Z_L^{sc}}}{\partial P_c} = \frac{\frac{\partial n_g}{\partial P_c} [(1-n_g) Z_L^{sc}] - n_g \left[\frac{\partial (1-n_g)}{\partial P_c} Z_L^{sc} + \frac{\partial Z_L^{sc}}{\partial P_c} (1-n_g) \right]}{[(1-n_g) Z_L^{sc}]^2} = \frac{1}{[(1-n_g) Z_L^{sc}]^2} \frac{\partial n_g}{\partial P_c} + \frac{n_g}{(1-n_g)^2 Z_L^{sc}} \frac{\partial n_g}{\partial P_c} - \frac{n_g}{(1-n_g) Z_L^{sc2}} \frac{\partial Z_L^{sc}}{\partial P_c} \quad (6.10)$$

- ❖ Παράγωγος πυκνότητας υγρής φάσης d_o ως προς P_c συναρτήσει των θεμελιωδών μεγεθών

$$\frac{\partial d_{Pb}^{Pb}}{\partial P_c} = \frac{\partial \frac{MW_o}{RT} \frac{P_b}{Z_L^{Pb}}}{\partial P_c} = \frac{MW_o}{RT} \frac{\partial \frac{P_b}{Z_L^{Pb}}}{\partial P_c} = \frac{MW_o}{RT} \frac{\frac{\partial P_b}{\partial P_c} Z_L^{Pb} - \frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c} P_b}{Z_L^{Pb^2}} \quad (6.11)$$

❖ Παράγωγος ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού αέριας φάσης B_g ως προς P_c συναρτήσει των θεμελιωδών μεγεθών

$$\frac{\partial B_g^{Pb}}{\partial P_c} = \frac{\partial \frac{V_g^{Pb}}{V_g^{Sc}}}{\partial P_c} = \frac{\partial}{\partial P_c} \frac{\frac{N_g^{Pb} Z_V^{Pb} R T_{res}}{P_b}}{\frac{N_g^{Sc} Z_V^{Sc} R T_{amb}}{P_{atm}}} = \frac{T_{res} P_{atm}}{T_{amb}} \frac{\partial \frac{Z_V^{Pb}}{P_b}}{\partial P_c} =$$

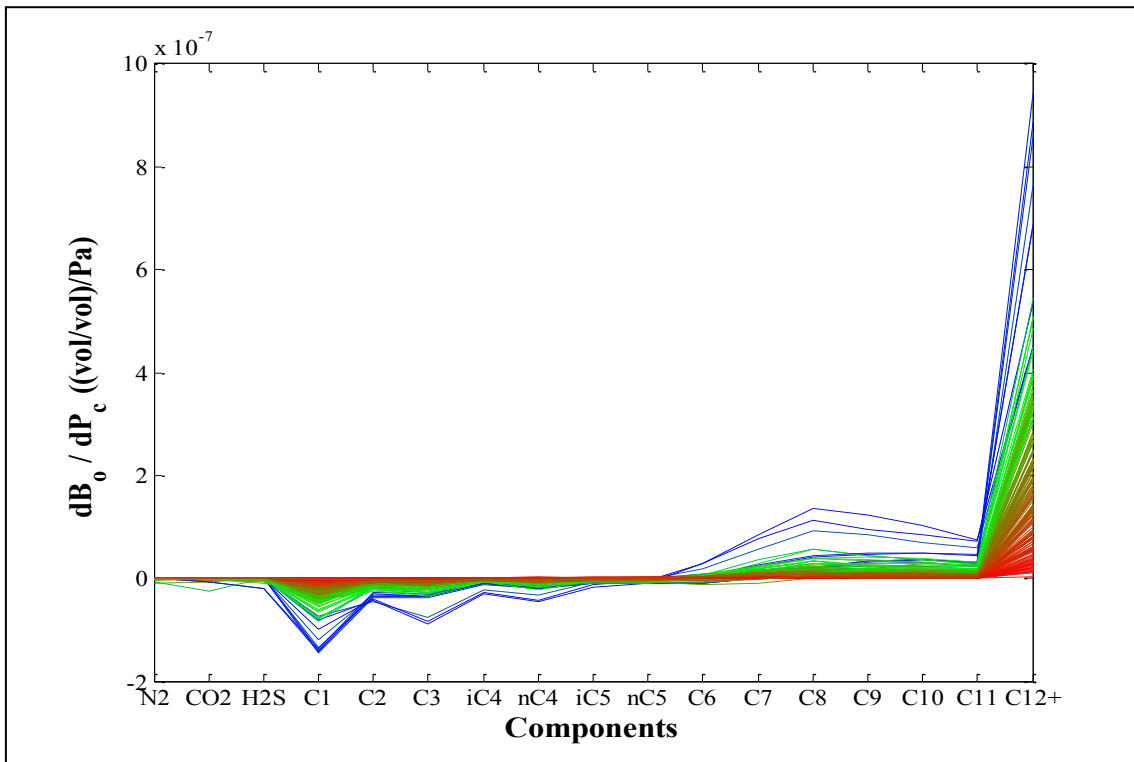
$$\frac{T_{res} P_{atm}}{T_{amb}} \frac{\frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c} P_b - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} Z_V^{Pb}}{P_b^2} = \frac{T_{res} P_{atm}}{T_{amb}} \left(\frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c} \frac{1}{P_b} - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \frac{Z_V^{Pb}}{P_b^2} \right) \quad (6.12)$$

❖ Παράγωγος σχετικής πυκνότητας αέριας φάσης S_g ως προς P_c συναρτήσει των θεμελιωδών μεγεθών

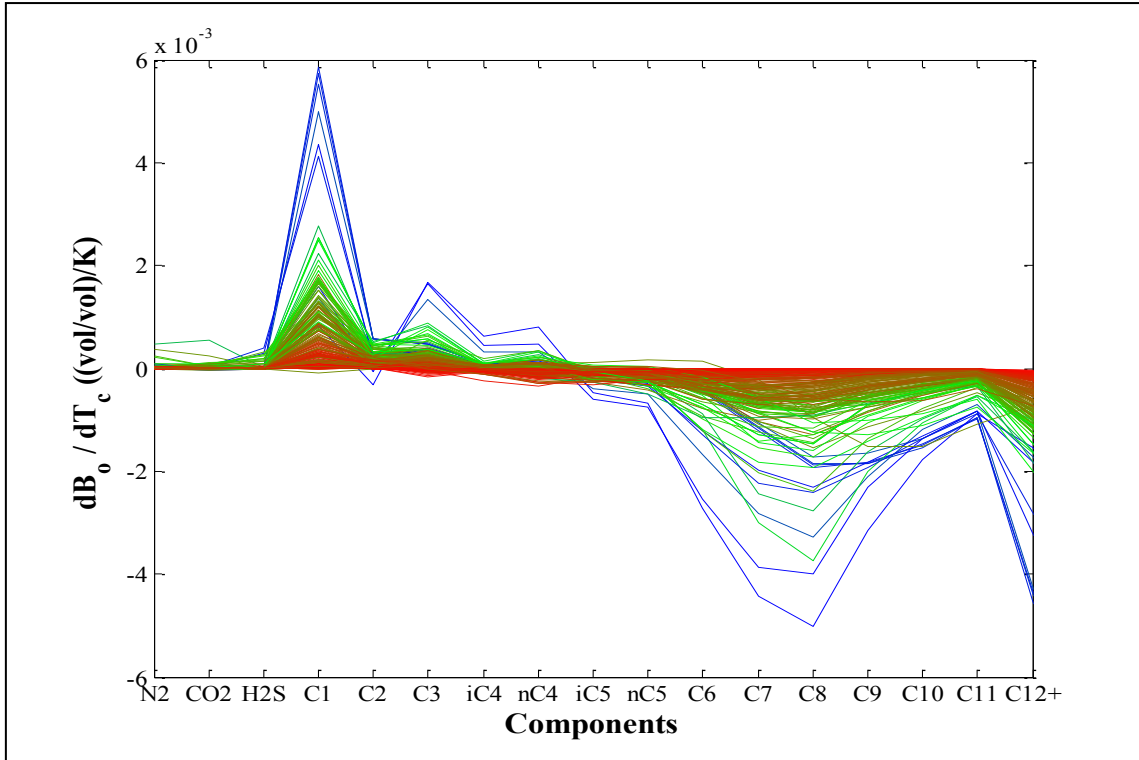
$$\begin{aligned} \frac{\partial S_g^{Pb}}{\partial P_c} &= \frac{\partial \frac{MW_g^{Pb}}{MW_{air}}}{\partial P_c} = \frac{\partial \frac{d_g^{Pb} Z_V^{Pb} R T}{P_b MW_{air}}}{\partial P_c} = \frac{R T}{MW_{air}} \frac{\partial \frac{d_g^{Pb} Z_V^{Pb}}{P_b}}{\partial P_c} = \\ &= \frac{R T}{MW_{air}} \left[\frac{P_b \left(\frac{\partial d_g^{Pb}}{\partial P_c} Z_V^{Pb} + \frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c} d_g^{Pb} \right) - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} d_g^{Pb} Z_V^{Pb}}{P_b^2} \right] = \\ &= \frac{R T}{MW_{air}} \left[\left(\frac{\partial d_g^{Pb}}{\partial P_c} \frac{Z_V^{Pb}}{P_b} + \frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c} \frac{d_g^{Pb}}{P_b} - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \frac{d_g^{Pb} Z_V^{Pb}}{P_b^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (6.13)$$

6.5 ΑΔΙΑΣΤΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ PVT ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΩΝ ΘΕΜΕΛΙΩΔΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ

Μετά τον υπολογισμό των παραγώγων δημιουργήθηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα των PVT ιδιοτήτων ως προς μία παράμετρο ρύθμισης κάθε συστατικού. Επιλέχθηκαν όλα τα συστατικά για να παρουσιαστεί συνολικά η μεταβολή της παραγώγου. Στο Διάγραμμα 6.7 παρουσιάζεται η παράγωγος του B_o ως προς την κρίσιμη πίεση P_c όλων των συστατικών και στο Διάγραμμα 6.8 παρουσιάζεται η παράγωγος του B_o ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία T_c όλων των συστατικών.



Διάγραμμα 6.7: Παράγωγος dB_o/dP_c ((vol/vol)/Pa) κάθε συστατικού.



Διάγραμμα 6.8: Παράγωγος $dB_0/dT_c ((\text{vol/vol})/\text{K})$ κάθε συστατικού.

Από τα παραπάνω διαγράμματα διαπιστώνεται ότι στα συστατικά C_1 , C_3 , C_4 , C_8 και C_{12+} δημιουργούνται κορυφές, οι οποίες υποδηλώνουν ότι οι τιμές των αντίστοιχων P_c και T_c επηρεάζουν σημαντικά το B_0 . Ωστόσο, συγκρίνοντας με τις τιμές των συγκεντρώσεων των επιμέρους συστατικών διαπιστώνεται ότι οι υψηλές κορυφές οφείλονται κύρια σε υψηλές συγκεντρώσεις, αφού προφανώς οι παράγωγοι επηρεάζονται άμεσα από την συγκέντρωση κάθε συστατικού. Για τον παραπάνω λόγο και για να μπορέσει να εκτιμηθεί η επίδραση των χαρακτηριστικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων επί των ιδιοτήτων PVT κρίθηκε απαραίτητο να αναχθεί κάθε παράγωγος ως προς την συγκέντρωση του αντίστοιχου συστατικού.

Επιπλέον, από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι οι παράγωγοι του B_0 ως προς το P_c είναι της τάξης των 10^{-7} (1/Pa) και ως προς το T_c της τάξης 10^{-3} (1/K), δηλαδή είναι φανερό ότι οι παράγωγοι εξαρτώνται από τις μονάδες των παραμέτρων καθιστώντας αδύνατη τη σύγκριση των παραμέτρων ως προς την επίδρασή τους στο B_0 . Για το λόγο αυτό έγινε αναγωγή όλων των παραγώγων ως προς τις ίδιες τις τιμές των παραμέτρων προκειμένου αυτές να αδιαστατοποιηθούν και να μπορούν να συγκριθούν.

Ο υπολογισμός των παραγώγων με την αδιαστατοποίηση (d, dimensionless) παρουσιάζεται παρακάτω:

❖ **Αδιαστατοποιημένη παράγωγος ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης B_0 ως προς P_c συναρτήσει των θεμελιωδών μεγεθών**

$$\left(\frac{\partial B_0^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d = B_0^{Pb} \left[\left(\frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c} \frac{1}{Z_L^{Pb}} - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \frac{Z_L^{Pb}}{P_b} \right) - \left(\frac{\partial Z_L^{Sc}}{\partial P_c} \frac{1}{Z_L^{Sc}} - \frac{\partial \tilde{n}_g}{\partial P_c} \frac{1}{(1-\tilde{n}_g)} \right) \right] \frac{P_c}{B_0^{Pb}} \frac{1}{Z_i} =$$

$$\left(\frac{P_c}{Z_L^{Pb}} \frac{1}{Z_i} \frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c} \right) - \left(\frac{P_c}{P_b} \frac{1}{Z_i} \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \right) Z_L^{Pb} - \left(\frac{P_c}{Z_L^{Sc}} \frac{1}{Z_i} \frac{\partial Z_L^{Sc}}{\partial P_c} \right) + \frac{\tilde{n}_g P_c}{\tilde{n}_g (1-\tilde{n}_g)} \frac{1}{Z_i} \frac{\partial \tilde{n}_g}{\partial P_c}$$

Άρα τελικά:

$$\left(\frac{\partial B_o^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d = \left(\frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d - Z_L^{Pb} \left(\frac{\partial P_b}{\partial P_c}\right)_d - \left(\frac{\partial Z_L^{Sc}}{\partial P_c}\right)_d + \frac{\bar{n}_g}{(1-\bar{n}_g)} \left(\frac{\partial n_g}{\partial P_c}\right)_d \quad (6.14)$$

❖ Αδιαστατοποιημένη παράγωγος λόγου αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου R_s ως προς P_c συναρτήσει των θεμελιωδών μεγεθών

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial R_s}{\partial P_c}\right)_d &= \frac{1}{n_g} R_s \frac{\partial n_g}{\partial P_c} + \frac{1}{1-n_g} R_s \frac{\partial n_g}{\partial P_c} - \frac{1}{Z_L^{Sc}} R_s \frac{\partial Z_L^{Sc}}{\partial P_c} = \\ R_s \left(\frac{1}{(1-n_g)n_g} \frac{\partial n_g}{\partial P_c} - \frac{1}{Z_L^{Sc}} \frac{\partial Z_L^{Sc}}{\partial P_c} \right) \frac{P_c}{R_s} \frac{1}{z_i} &= \frac{1}{(1-n_g)} \frac{P_c}{n_g} \frac{\partial n_g}{\partial P_c} \frac{1}{z_i} - \frac{P_c}{Z_L^{Sc}} \frac{\partial Z_L^{Sc}}{\partial P_c} \frac{1}{z_i} \end{aligned}$$

Άρα τελικά:

$$\left(\frac{\partial R_s}{\partial P_c}\right)_d = \frac{1}{(1-n_g)} \left(\frac{\partial n_g}{\partial P_c}\right)_d - \left(\frac{\partial Z_L^{Sc}}{\partial P_c}\right)_d \quad (6.15)$$

❖ Αδιαστατοποιημένη παράγωγος πυκνότητας υγρής φάσης d_o ως προς P_c συναρτήσει των θεμελιωδών μεγεθών

$$\left(\frac{\partial d_o^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d = d_o^{Pb} \left(\frac{1}{P_b} \frac{\partial P_b}{\partial P_c} - \frac{1}{Z_L^{Pb}} \frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c} \right) \frac{P_c}{d_o^{Pb}} \frac{1}{z_i} = \left(\frac{P_c}{P_b} \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \frac{1}{z_i} \right) - \left(\frac{P_c}{Z_L^{Pb}} \frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c} \frac{1}{z_i} \right)$$

Άρα τελικά:

$$\left(\frac{\partial d_o^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d = \left(\frac{\partial P_b}{\partial P_c}\right)_d - \left(\frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d \quad (6.16)$$

❖ Αδιαστατοποιημένος παράγωγος ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού αέριας φάσης B_g ως προς P_c συναρτήσει των θεμελιωδών μεγεθών

$$\left(\frac{\partial B_g^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d = B_g^{Pb} \left(\frac{1}{Z_V^{Pb}} \frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c} - \frac{1}{P_b} \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \right) \frac{P_c}{B_g^{Pb}} \frac{1}{z_i} = \frac{P_c}{Z_V^{Pb}} \frac{1}{z_i} \frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c} - \frac{P_c}{P_b} \frac{1}{z_i} \frac{\partial P_b}{\partial P_c}$$

Άρα τελικά:

$$\left(\frac{\partial B_g^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d = \left(\frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d - \left(\frac{\partial P_b}{\partial P_c}\right)_d \quad (6.17)$$

❖ Αδιαστατοποιημένη σχετική πυκνότητα αέριας φάσης S_g ως προς P_c συναρτήσει των θεμελιωδών μεγεθών

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_g^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d &= S_g \frac{\partial d_g^{Pb}}{\partial P_c} \frac{1}{d_g^{Pb}} + S_g \frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c} \frac{1}{Z_V^{Pb}} - S_g \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \frac{1}{P_b} = \\ S_g \left(\frac{\partial d_g^{Pb}}{\partial P_c} \frac{1}{d_g^{Pb}} + \frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c} \frac{1}{Z_V^{Pb}} - \frac{\partial P_b}{\partial P_c} \frac{1}{P_b} \right) \frac{P_c}{S_g^{Pb}} \frac{1}{z_i} \end{aligned}$$

Άρα τελικά:

$$\left(\frac{\partial S_g^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d = \left(\frac{\partial d_g^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d + \left(\frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d - \left(\frac{\partial P_b}{\partial P_c}\right)_d \quad (6.18)$$

Ανάλογα υπολογίζονται και οι παράγωγοι ως προς T_c και ω .

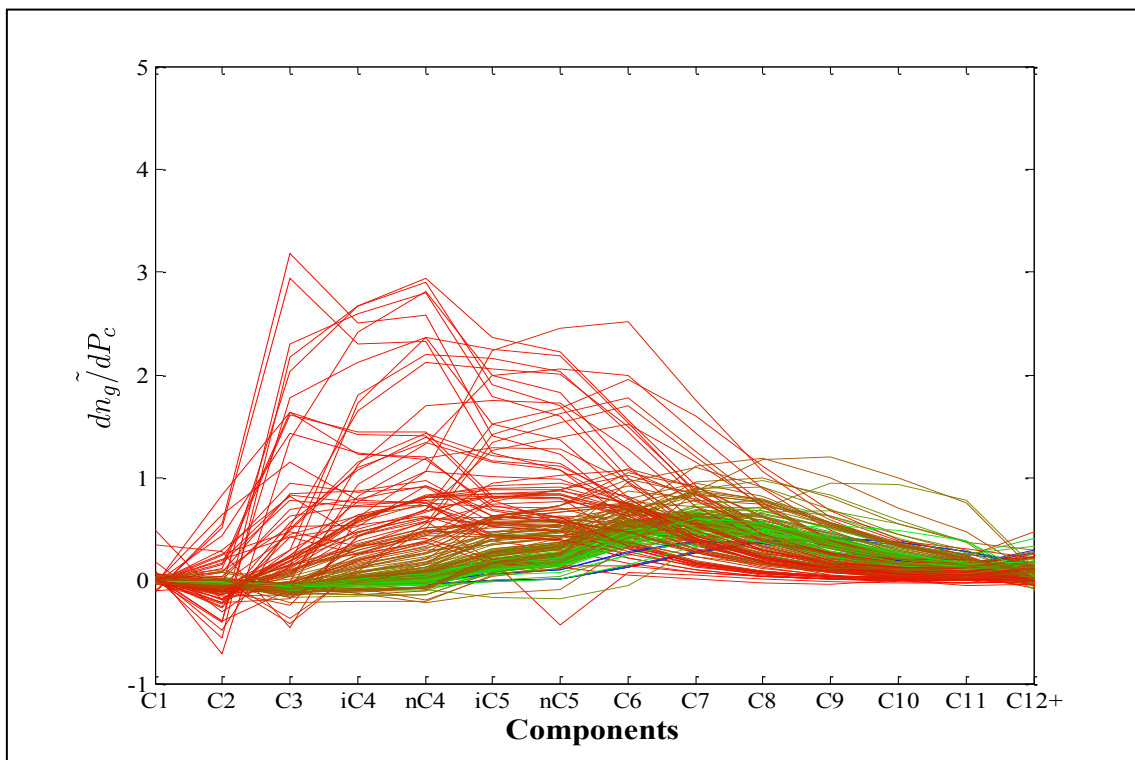
6.6 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΘΕΜΕΛΙΩΔΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΙΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Με την ολοκλήρωση όλων των υπολογισμών δημιουργήθηκαν τα κατάλληλα διαγράμματα των αδιαστατοποιημένων και ανηγμένων ως προς τη σύσταση παραγώγων (στα διαγράμματα οι αδιαστατοποιημένες παράγωγοι συμβολίζονται με τον χαρακτήρα “~”). Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Συγκεκριμένα για κάθε μέγεθος δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών C_6 ως C_{12+} . Σε περιπτώσεις ιδιοτήτων στις οποίες οι παράγωγοι παρουσίασαν καμπύλες με ιδιαίτερες ανωμαλίες στη μορφή τους, παρουσιάζονται και τα αντίστοιχα διαγράμματα με όλα τα συστατικά από C_1 ως C_{12+} , προκειμένου να μπορεί να διαπιστωθεί η γενικότερη τάση των καμπυλών σαν συνάρτηση της πτητικότητας των συστατικών.

Εξ ορισμού η παράγωγος εκφράζει την μεταβολή μιας ανηγμένης ιδιότητας, για μοναδιαία μεταβολή μιας ανηγμένης παραμέτρου. Για παράδειγμα, η μοναδιαία μεταβολή του ανηγμένου P_c αντιστοιχεί σε 100% μεταβολή του απόλυτου P_c , άρα για 100% μεταβολή του απόλυτου P_c μεταβάλλεται 100% το B_0 . Βάσει του συλλογισμού αυτού, στα παρακάτω διαγράμματα οι τιμές στον κατακόρυφο άξονα αντιπροσωπεύουν την επί τοις εκατό μεταβολή των θεμελιωδών μεγεθών και PVT ιδιοτήτων, για μεταβολή 1% των χαρακτηριστικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων. Επίσης η χρωματική διαβάθμιση των καμπυλών παρουσιάζει την πτητικότητα όπως αυτή ορίστηκε στο Διάγραμμα 6.1.

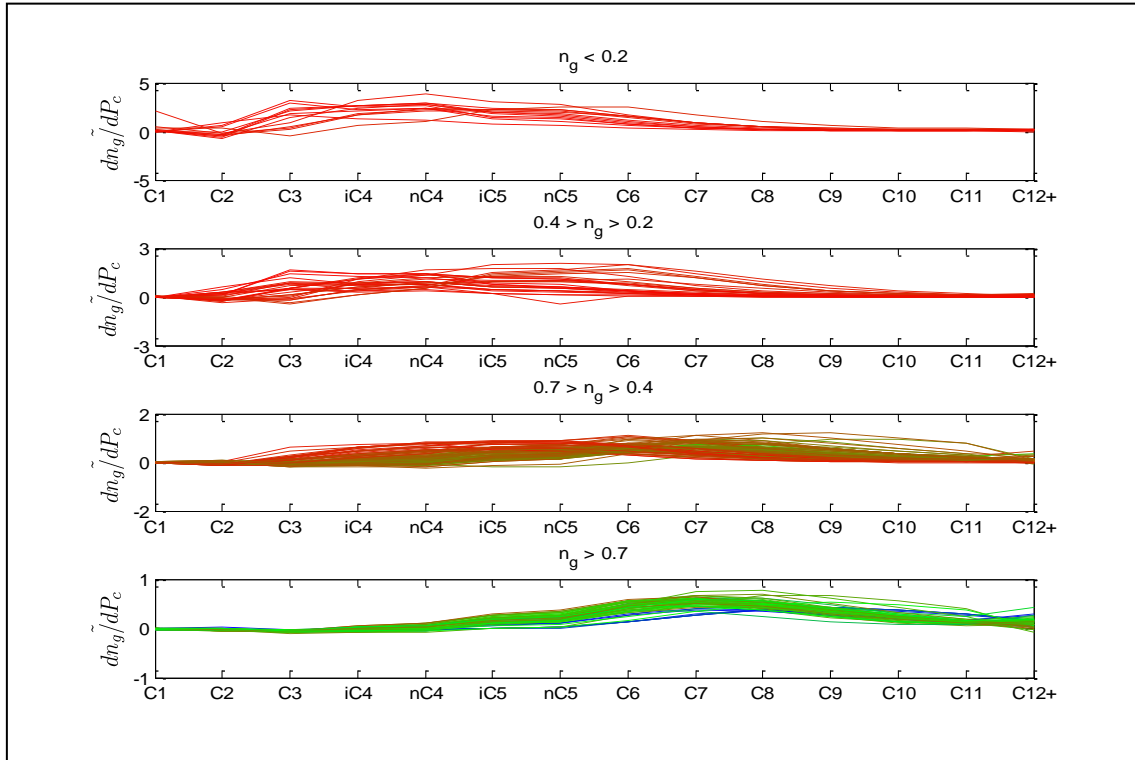
6.6.1 Ευαισθησία Ολικού Μοριακού Κλάσματος Αέριας Φάσης (η_g)

- Ευαισθησία η_g ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) κάθε συστατικού



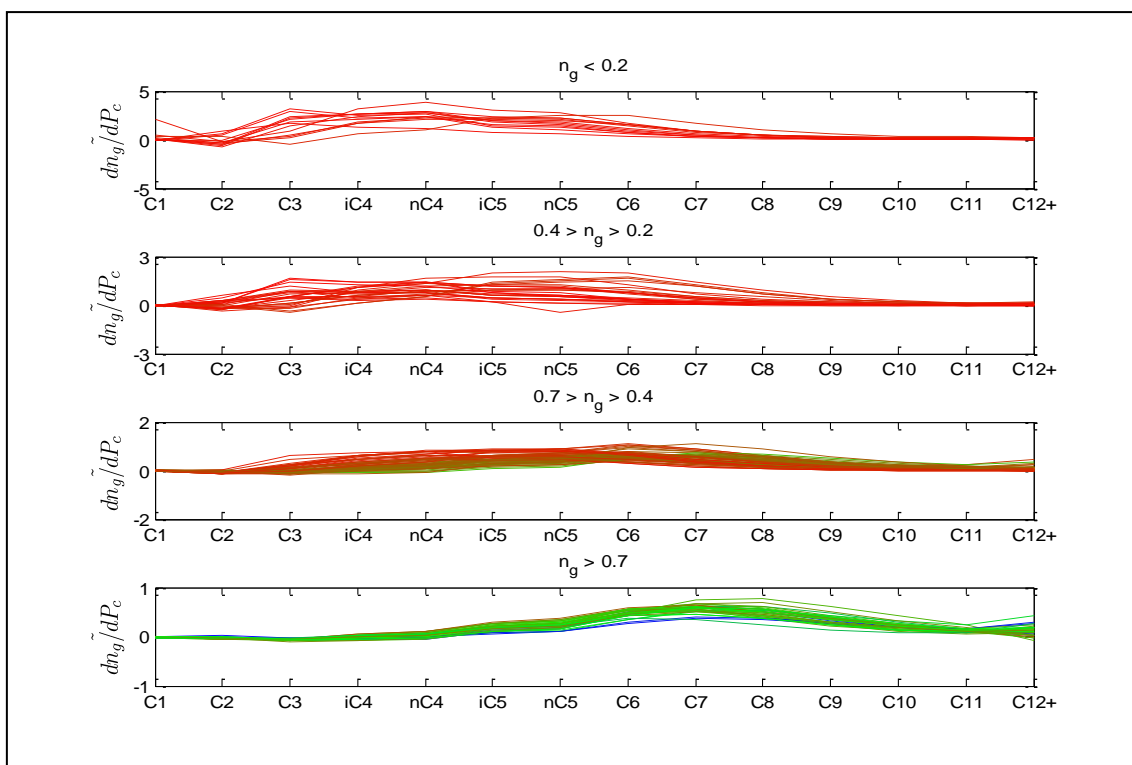
Διάγραμμα 6.9: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dP_c κάθε συστατικού.

Στο Διάγραμμα 6.9 οι καμπύλες εμφανίζουν ακανόνιστα σχήματα με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η ερμηνεία του. Για το λόγο αυτό δημιουργήθηκαν 2 νέα διαγράμματα, όπου στο πρώτο τα δείγματα διαχωρίζονται με βάση την τιμή του ολικού μοριακού κλάσματος n_g σε 4 επιμέρους διαγράμματα. Τα όρια περιοχών του n_g σύμφωνα με τα οποία γίνεται ο διαχωρισμός είναι 0.2, 0.4 και 0.7. Στο δεύτερο διάγραμμα παρουσιάζονται όλα τα δείγματα που έχουν θερμοκρασία ταμειυτήρα μικρότερη από 250F, καθώς η τιμή αυτή αποτελεί μια μέση ενδεικτική τιμή.



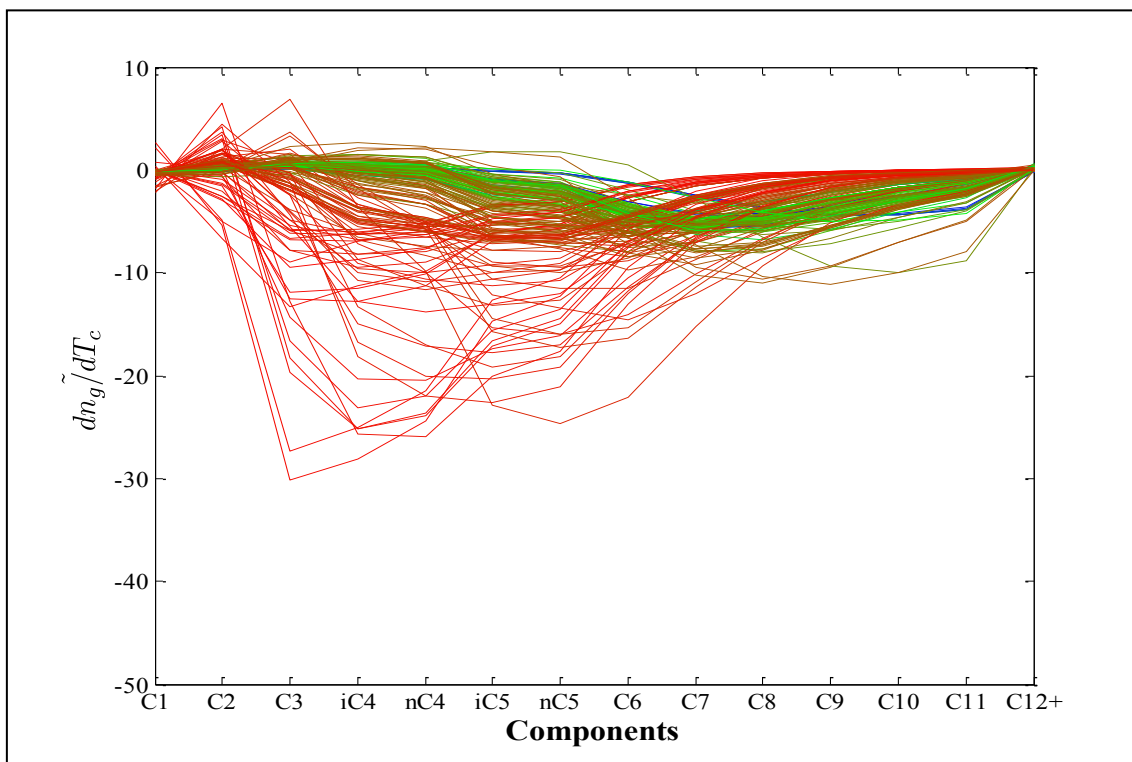
Διάγραμμα 6.10: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dP_c κάθε συστατικού και για όλα τα δείγματα, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .

Από τα Διαγράμματα 6.10-6.11 αρχικά διαπιστώνεται ότι τα πτητικά δείγματα (καμπύλες χρώματος πράσινου και μπλε) παρουσιάζουν τιμές n_g μεγαλύτερες από 0.7, ενώ τα χαμηλής πτητικότητας δείγματα (καμπύλες κόκκινου χρώματος) παρουσιάζουν τιμές μικρότερες από 0.4. Επίσης, διαπιστώνεται ότι τα χαμηλής πτητικότητας δείγματα (κόκκινες καμπύλες) εμφανίζουν μεγαλύτερη μεταβολή της παραγώγου του n_g ως προς το P_c στα συστατικά C₂-C₆, η οποία είναι θετική και κυμαίνεται μέχρι 5% και υποδηλώνει ότι αύξηση του P_c των συστατικών αυτών οδηγεί σε αύξηση της πτητικότητας, καθώς αυξάνεται το μοριακό κλάσμα συστατικών υψηλής πτητικότητας. Για τα μέσης πτητικότητας δείγματα (καμπύλες καφέ χρώματος) η μεγαλύτερη ευαισθησία του n_g εμφανίζεται ως προς το P_c των συστατικών C₃-C₉, με θετική τιμή ως 2% και υποδηλώνει ότι αύξηση του P_c των συστατικών αυτών οδηγεί σε μικρή αύξηση της πτητικότητας. Αντίθετα, για υψηλής πτητικότητας δείγματα (καμπύλες χρώματος μπλε και πράσινο) η μεγαλύτερη μεταβολή της παραγώγου του n_g εμφανίζεται ως προς το P_c των βαρύτερων συστατικών C₆-C₁₂₊, με θετική τιμή ως 1% και υποδηλώνει ότι αύξηση του P_c των συστατικών αυτών οδηγεί σε ελάχιστη αύξηση της πτητικότητας. Επίσης, από το Διάγραμμα 6.11 διαπιστώνεται ότι οι καμπύλες του Διαγράμματος 6.10 που εμφανίζουν διαφορετική τάση σε σχέση με τις υπόλοιπες είναι αυτές που έχουν υψηλή θερμοκρασία ταμειυτήρα (>250F) κάτι που αναδεικνύεται όταν η θερμοκρασία χρησιμοποιηθεί ως δεύτερη ανεξάρτητη μεταβλητή.



Διάγραμμα 6.11: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dP_c κάθε συστατικού των δειγμάτων με θερμοκρασία ταμιευτήρα $T_{res} < 250$ F, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .

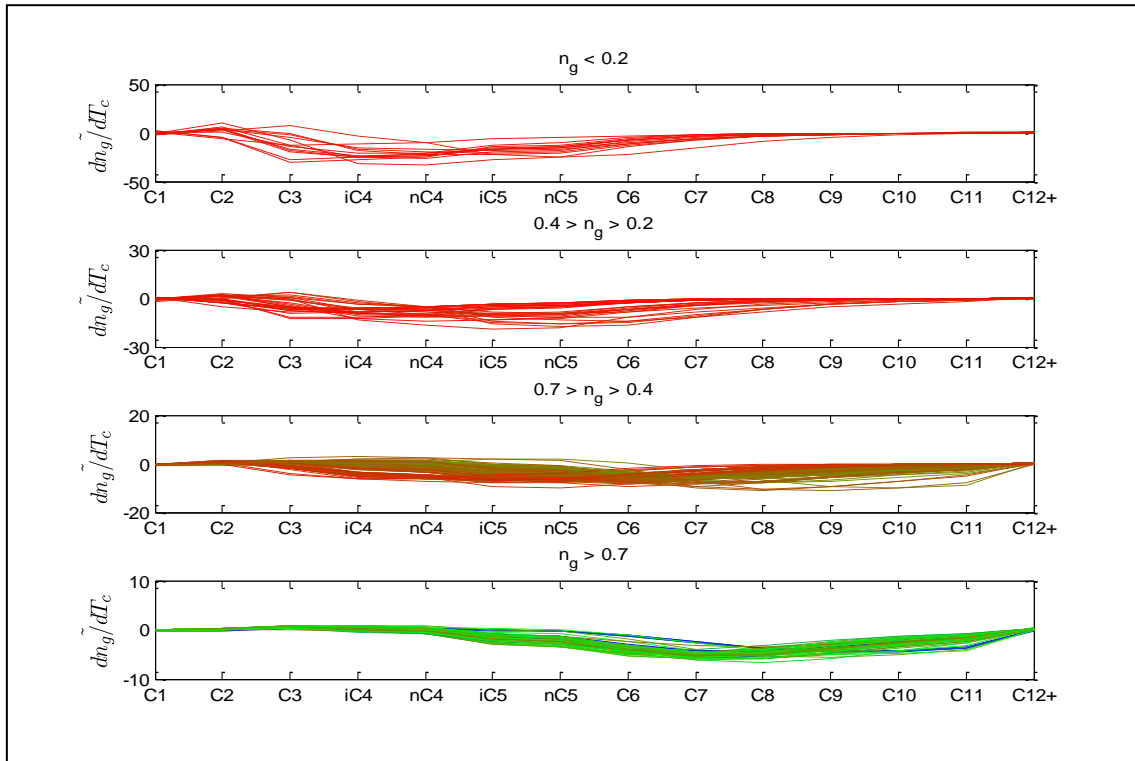
➤ Ευαισθησία n_g ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.12: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dT_c κάθε συστατικού.

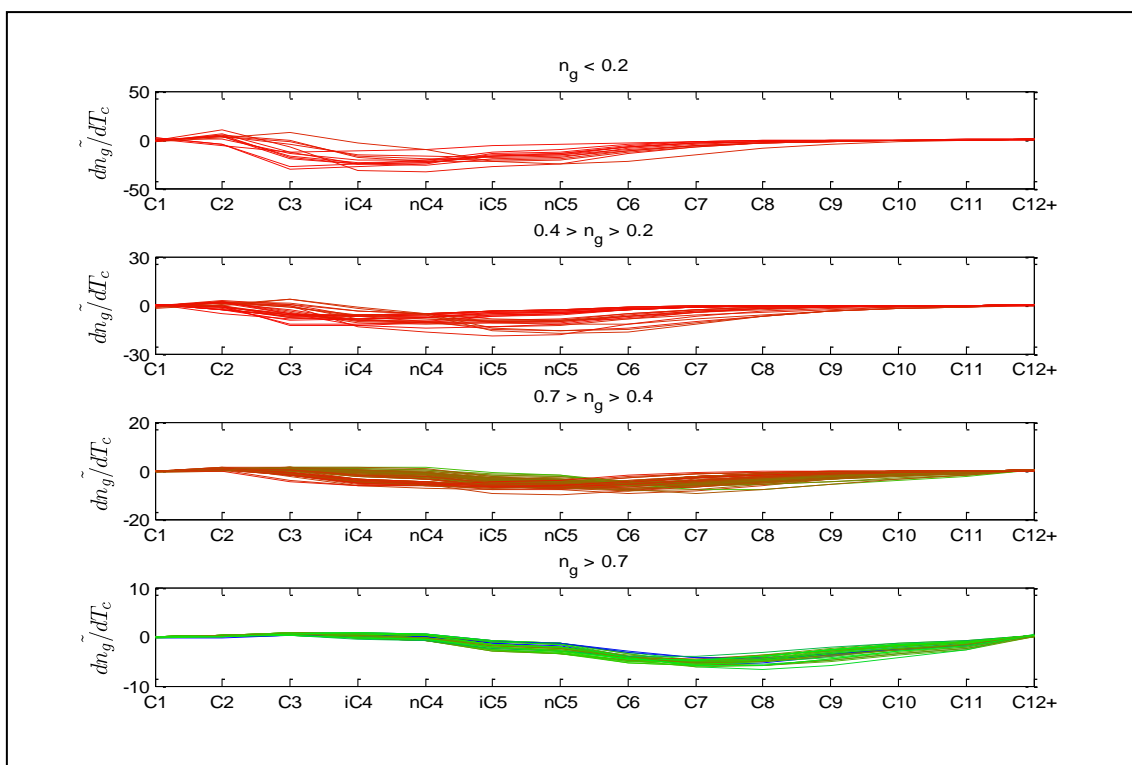
Αντίστοιχα με την περίπτωση της κρίσιμης πίεσης (P_c), στα διαγράμματα ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) εμφανίζονται επίσης ανομοιόμορφες καμπύλες καθιστώντας

αναγκαία τη δημιουργία νέων διαγραμμάτων. Συγκεκριμένα, όπως και για το P_c , δημιουργήθηκε ένα διάγραμμα στο οποίο διαχωρίζονται τα δείγματα βάσει των τιμών του ολικού μοριακού κλάσματος η_g και ένα δεύτερο διάγραμμα των δειγμάτων με θερμοκρασία ταμιευτήρα μεγαλύτερη από 250F.



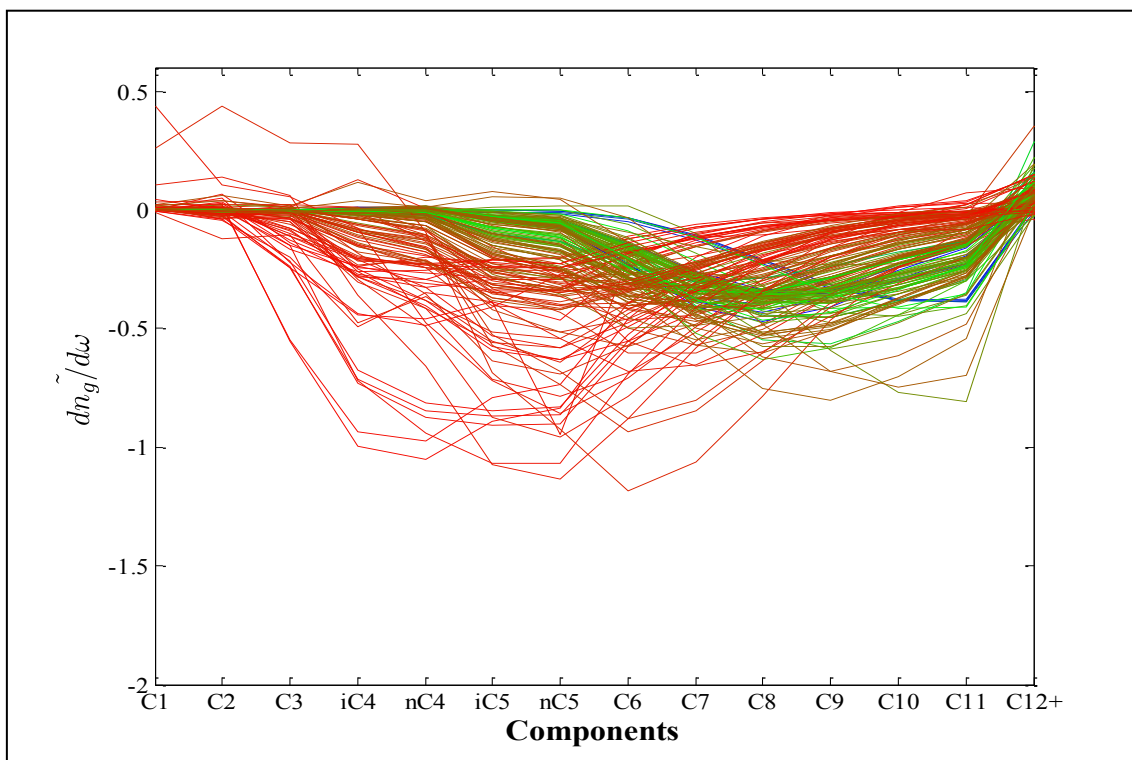
Διάγραμμα 6.13: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $d\eta_g/dT_c$ κάθε συστατικού και για όλα τα δείγματα, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα η_g .

Στις αδιαστατοποιημένες παραγώγους του η_g ως προς το T_c των Διαγραμμάτων 6.13-6.14 παρατηρείται η ίδια τάση με τις αντίστοιχες παραγώγους του P_c , με τη διαφορά ότι οι παράγωγοι ως προς το T_c είναι αρνητικές. Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι τα χαμηλής πτητικότητας δείγματα (κόκκινες καμπύλες) εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία του η_g ως προς το T_c των συστατικών C_2 - C_6 , η οποία είναι αρνητική και κυμαίνεται μέχρι 30% και υποδηλώνει ότι αύξηση του T_c των συστατικών αυτών οδηγεί σε μείωση της πτητικότητας, καθώς μειώνεται το μοριακό κλάσμα συστατικών υψηλής πτητικότητας. Για τα μέσης πτητικότητας δείγματα (καφέ καμπύλες) η μεγαλύτερη ευαισθησία του η_g ως προς το T_c εμφανίζεται στα συστατικά από C_3 - C_9 , με αρνητική τιμή μέχρι 20% και υποδηλώνει ότι αύξηση του T_c των συστατικών αυτών οδηγεί σε μικρή μείωση της πτητικότητας του όλου μείγματος. Αντίθετα, για υψηλής πτητικότητας δείγματα (πράσινες-μπλε καμπύλες) η μεγαλύτερη ευαισθησία του η_g ως προς το T_c εμφανίζεται στα συστατικά από C_6 - C_{12+} , με αρνητική τιμή ως 10% και υποδηλώνει ότι αύξηση του T_c των συστατικών αυτών οδηγεί σε ελάχιστη μείωση της πτητικότητας. Επιπλέον, οι καμπύλες που εμφανίζουν διαφορετική τάση σε σχέση με τις υπόλοιπες στο Διάγραμμα 6.13 είναι αυτές που έχουν υψηλή θερμοκρασία (>250F) κάτω που αναδεικνύεται όταν η θερμοκρασία χρησιμοποιηθεί ως δεύτερη ανεξάρτητη μεταβλητή στο Διάγραμμα 6.14.

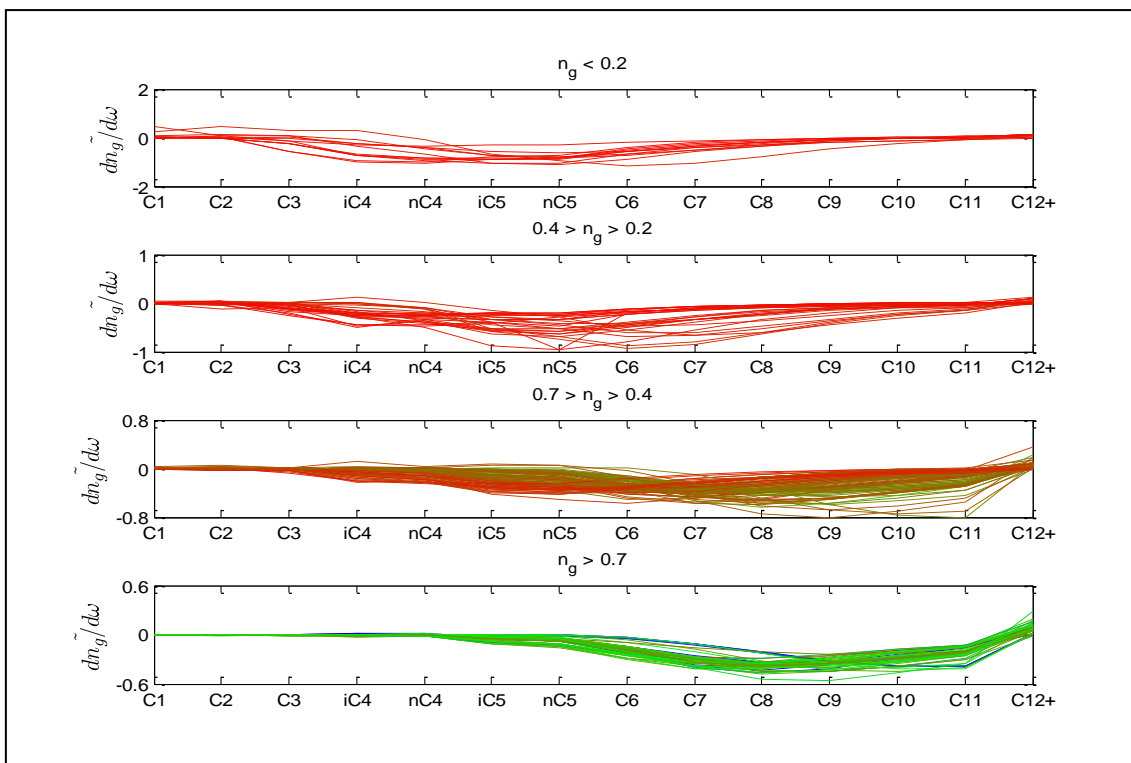


Διάγραμμα 6.14: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dT_c κάθε συστατικού των δειγμάτων με θερμοκρασία ταμιευτήρα $T_{res} < 250$ F, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .

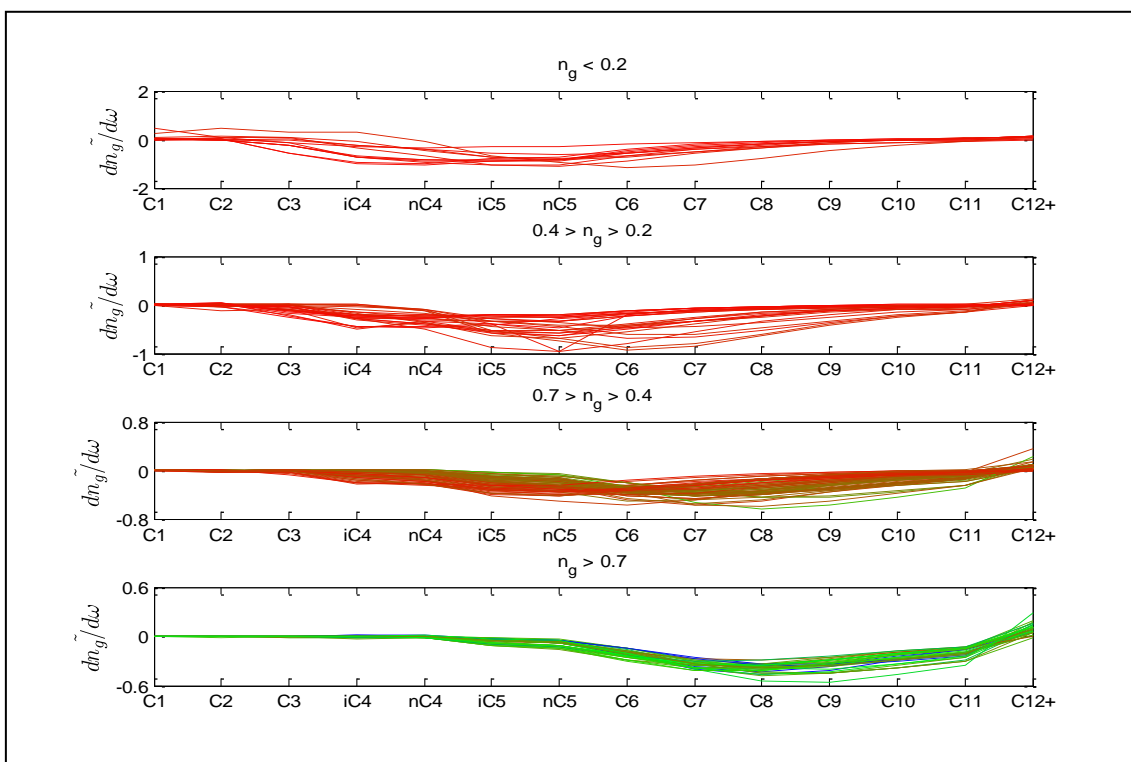
➤ Ευαισθησία n_g ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.15: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dn_g/d\omega$ κάθε συστατικού.



Διάγραμμα 6.16: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dw κάθε συστατικού και για όλα τα δείγματα, , κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .



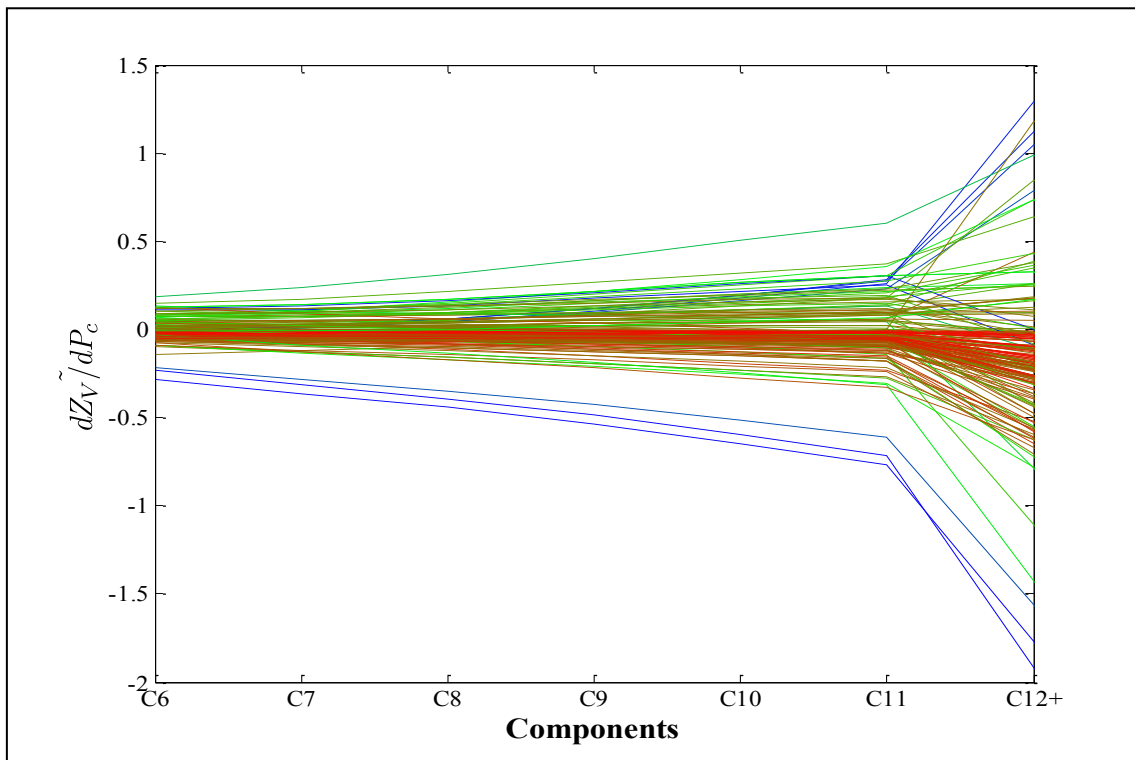
Διάγραμμα 6.17: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dn_g/dw κάθε συστατικού των δειγμάτων με θερμοκρασία ταμειυτήρα $T_{res} < 250$ F, κάθε ομάδας, ανάλογα με το ολικό μοριακό κλάσμα n_g .

Στις αδιαστατοποιημένες παραγώγους του η_g ως προς το ω των Διαγραμμάτων 6.16-6.17 παρατηρείται η ίδια τάση με τις αντίστοιχες παραγώγους του T_c , οι παράγωγοι είναι αρνητικές, αλλά με πολύ μικρότερες τιμές, που σημαίνει ότι ο ακεντρικός παράγοντας επιδρά λιγότερο στο η_g . Συγκεκριμένα, διαπιστώνεται ότι τα χαμηλής πτητικότητας δείγματα (κόκκινες καμπύλες) εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία του η_g ως προς το ω των συστατικών C_2 - C_6 , η οποία είναι αρνητική και κυμαίνεται μέχρι 2% και υποδηλώνει ότι αύξηση του ω των συστατικών αυτών οδηγεί σε μείωση της πτητικότητας. Για τα μέσης πτητικότητας δείγματα (καφέ καμπύλες) η μεγαλύτερη μεταβολή η_g ως προς το ω των συστατικών εμφανίζεται στα συστατικά C_3 - C_9 , με αρνητική τιμή ως 0.8% και υποδηλώνει ότι αύξηση του ω των συστατικών αυτών οδηγεί σε μικρή μείωση της πτητικότητας. Αντίθετα, για υψηλής πτητικότητας δείγματα (πράσινες-μπλε καμπύλες) η μεγαλύτερη μεταβολή η_g ως προς το ω των συστατικών εμφανίζεται στα συστατικά C_6 - C_{12+} , με αρνητική τιμή ως 0,6% και υποδηλώνει ότι αύξηση του ω των συστατικών αυτών οδηγεί σε ελάχιστη μείωση της πτητικότητας. Επιπλέον, οι καμπύλες που εμφανίζουν διαφορετική τάση σε σχέση με τις υπόλοιπες στο Διάγραμμα 6.16 είναι αυτές που έχουν υψηλή θερμοκρασία (>250F) κάτι που αναδεικνύεται όταν η θερμοκρασία χρησιμοποιηθεί ως δεύτερη ανεξάρτητη μεταβλητή στο Διάγραμμα 6.17.

Τελικά, από τις παραγώγους του η_g ως προς τα P_c , T_c και ω διαπιστώνεται ότι αύξηση του P_c των συστατικών C_6 - C_{12+} οδηγεί σε αύξηση του η_g , αντίστοιχα αύξηση του T_c και του ω των συστατικών C_6 - C_{12+} οδηγεί σε μείωση του η_g . Τέλος, από τις 3 χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες η μεγαλύτερη ευαισθησία του η_g εμφανίζεται ως προς το T_c κάθε συστατικού με τιμές των παραγώγων που φτάνουν μέχρι και 30%.

6.6.2 Ευαισθησία Συντελεστή Απόκλισης Αέριας Φάσης (Z_V)

- Ευαισθησία Z_V ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.18: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dZ_V/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

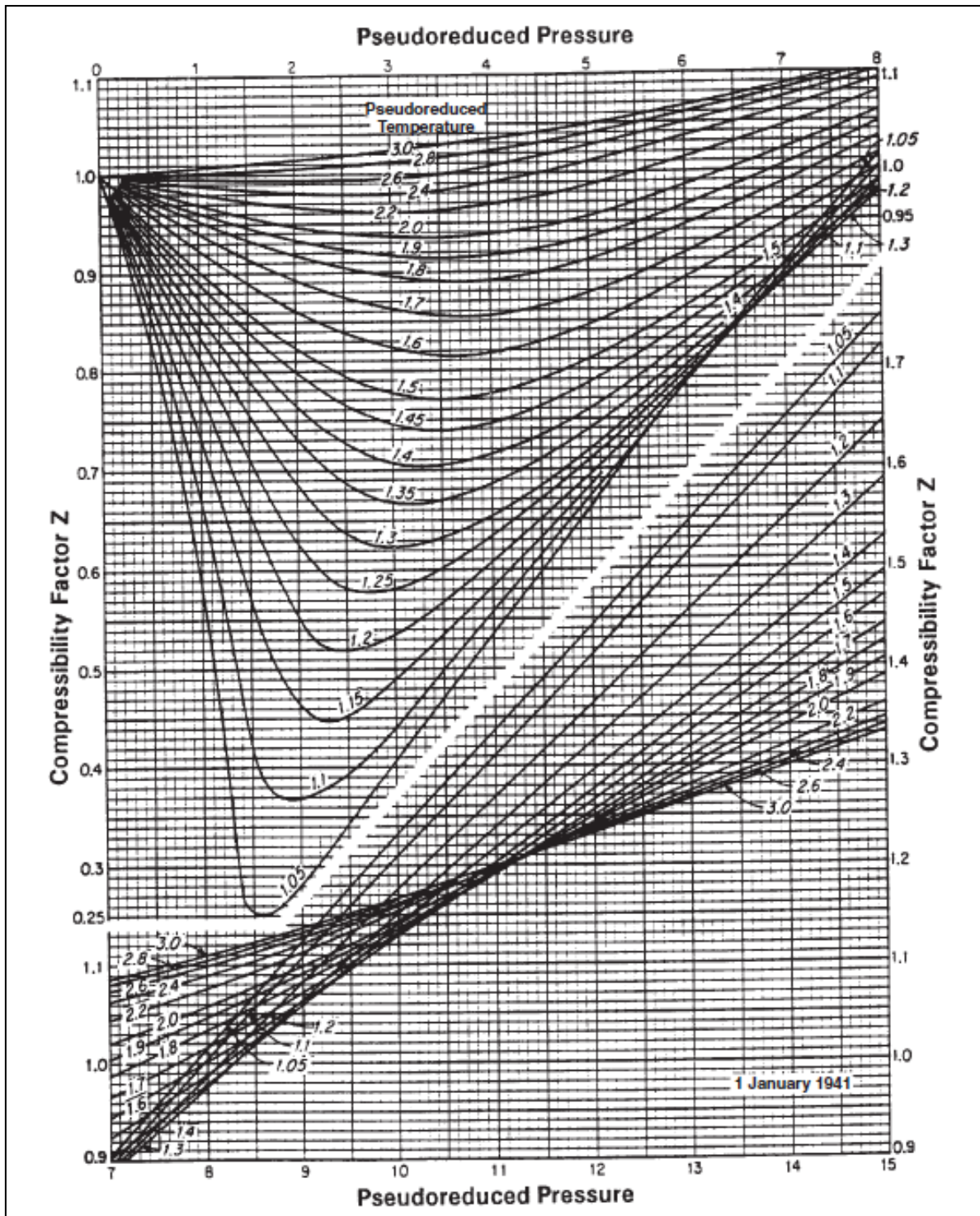
Στο Διάγραμμα 6.18 διαπιστώνεται ότι οι αδιαστατοποιημένες παράγωγοι του Z_V ως προς το P_c των συστατικών C_6 μέχρι C_{11} εμφανίζουν μικρή μεταβολή, ενώ οι παράγωγοι του P_c ως προς το C_{12+} λαμβάνουν πολύ μεγαλύτερες τιμές. Επίσης, οι παράγωγοι του P_c ως προς το C_{12+} λαμβάνουν τόσο θετικές όσο και αρνητικές τιμές και μάλιστα ανεξάρτητα από την πτητικότητα των ρευστών. Για την ερμηνεία αυτού του διαγράμματος μελετήθηκαν οι δύο περιπτώσεις που εμφανίζουν την μεγαλύτερη (δείγμα Α) και μικρότερη (δείγμα Β) παράγωγο του Z_V ως προς την κρίσιμη πίεση του C_{12+} , με χρήση του διαγράμματος του Standing των αντίστοιχων καταστάσεων, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα στην πετρελαϊκή βιομηχανία.

Για κάθε δείγμα υπολογίστηκαν η ψευδοανηγμένη πίεση και θερμοκρασία για την αρχική τιμή των P_c και για το $P_{c,C12+}$ αυξημένο κατά 0.01 (σχετική μεταβολή) οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1. Με την μεταβολή του P_c παρατηρείται μεταβολή στο P_{pr} αλλά και στο T_{pr} , διότι με μεταβολή του P_c μεταβάλλεται η σύσταση της αέριας φάσης, η οποία χρησιμοποιείται τόσο για τον υπολογισμό του P_{pr} όσο και του T_{pr} . Λόγω της μικρής μεταβολής της κρίσιμης πίεσης των ρευστών, η επίδρασή της στην τελική τιμή του Z_V δεν ήταν διακριτή στο Διάγραμμα 6.19 του Standing κι επομένως έγινε αριθμητικός προσδιορισμός του Z_V με χρήση αναλυτικών σχέσεων.

	Δείγμα	P_{pr}	T_{pr}	Z_V
αρχικά P_c (Pa)	A	6.116459	1.696417	0.90196
	B	2.914192	1.470976	0.76371
$P_{c,C12+}$ (Pa)	A	6.118127	1.694402	0.90224
	B	2.914406	1.470388	0.76339

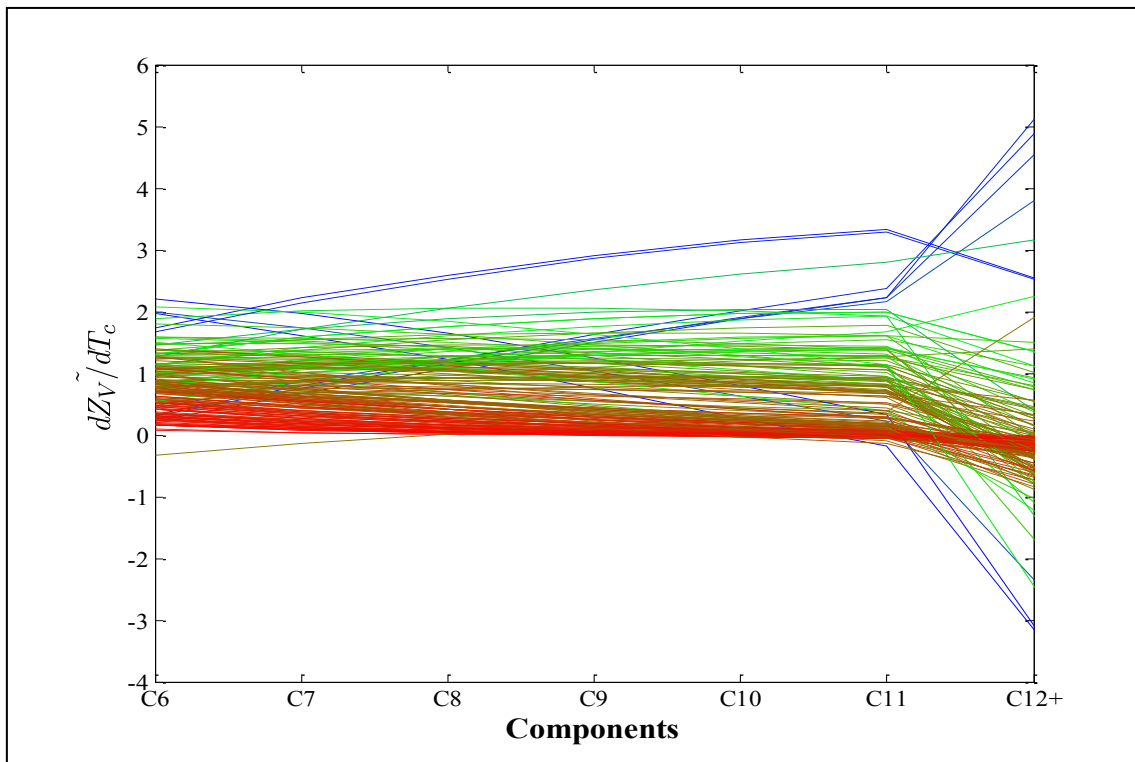
Πίνακας 6.1: Ψευδοανηγμένη πίεση και θερμοκρασία για τα δείγματα Α και Β, για τα αρχικά P_c και για αυξημένο P_c του C_{12+} .

Εισάγοντας τις τιμές του Πίνακα 6.1 στο Διάγραμμα 6.19 διαπιστώνεται ότι το δείγμα Α για την τιμή της ψευδοανηγμένης πίεσης, όπως αυτή προκύπτει από την αρχική κρίσιμη πίεση του βαρέως κλάσματος, βρίσκεται δεξιά του ελάχιστου σημείου της αντίστοιχης ισόθερμης όπου η καμπύλη είναι αύξουσα. Αν και με αύξηση της κρίσιμης πίεσης του βαρέως κλάσματος αυξάνεται το P_{pr} , ταυτόχρονα μειώνεται το T_{pr} , οπότε όπως προσδιορίστηκε αναλυτικά η τιμή του Z_V αυξάνεται. Επομένως, η συνολική επίδραση του P_c του C_{12+} στο Z_V , είναι αυξητική. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο διάγραμμα 6.19 το σημείο βρίσκεται στην αύξουσα πλευρά της καμπύλης. Αντίθετα, το δείγμα Β βρίσκεται αριστερά του ελάχιστου σημείου όπου η καμπύλη είναι φθίνουσα και με αύξηση του $P_{c,C12+}$ αυξάνεται το P_{pr} και ταυτόχρονα μειώνεται το T_{pr} οπότε υπολογίζοντας αναλυτικά το Z_V διαπιστώθηκε ότι μειώνεται, κάτι που εξηγείται από την φθίνουσα καμπύλη του διαγράμματος. Έτσι λοιπόν το πρόσημο της παραγώγου του Z_V ως προς το P_c εξηγείται με τη θέση την οποία ορίζουν οι ψευδοανηγμένες συνθήκες στο διάγραμμα του Standing. Βάσει των παραπάνω μπορεί να εξηγηθεί η συμπεριφορά των καμπυλών στο Διάγραμμα 6.18



Διάγραμμα 6.19: Διάγραμμα Standing υπολογισμού Z_v από ψευδοανηγμένη πίεση και θερμοκρασία.

➤ Ευαισθησία Z_V ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.20: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dZ_V/dT_c για τα συστατικά C₆ ως C₁₂₊.

Στο Διάγραμμα 6.20 διαπιστώνεται ανάλογη συμπεριφορά των τιμών των παραγώγων ως προς το T_c με αυτή των παραγώγων ως προς το P_c του Διαγράμματος 6.18, δηλαδή θετικές και αρνητικές τιμές των παραγώγων ως προς το T_c στο C₁₂₊ με τη διαφορά ότι στο Διάγραμμα 6.20 εμφανίζονται 2 δείγματα με διαφορετική καμπυλότητα από το C₁₁ στο C₁₂₊. Έτσι, και για την ερμηνεία αυτού του διαγράμματος μελετήθηκαν οι δύο περιπτώσεις που εμφανίζουν την μεγαλύτερη (δείγμα A) και μικρότερη (δείγμα B) παράγωγο του Z_V ως προς την κρίσιμη πίεση του C₁₂₊, καθώς και ένα από τα 2 δείγματα με διαφορετική καμπυλότητα (δείγμα Γ) ως προς το Z_V με βάση το διάγραμμα του Standing των αντίστοιχων καταστάσεων.

Για κάθε δείγμα υπολογίστηκαν οι ψευδοανηγμένη πίεση και θερμοκρασία για την αρχική τιμή των T_c και για το $T_{c,C12+}$ αυξημένο κατά 0.01 (σχετική μεταβολή) οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2. Λόγω της μικρής μεταβολής της κρίσιμης θερμοκρασίας των ρευστών, η επίδρασή της στην τελική τιμή του Z_V δεν ήταν διακριτή στο Διάγραμμα 6.19 του Standing κι επομένως έγινε αριθμητικός προσδιορισμός του Z_V με χρήση αναλυτικών σχέσεων.

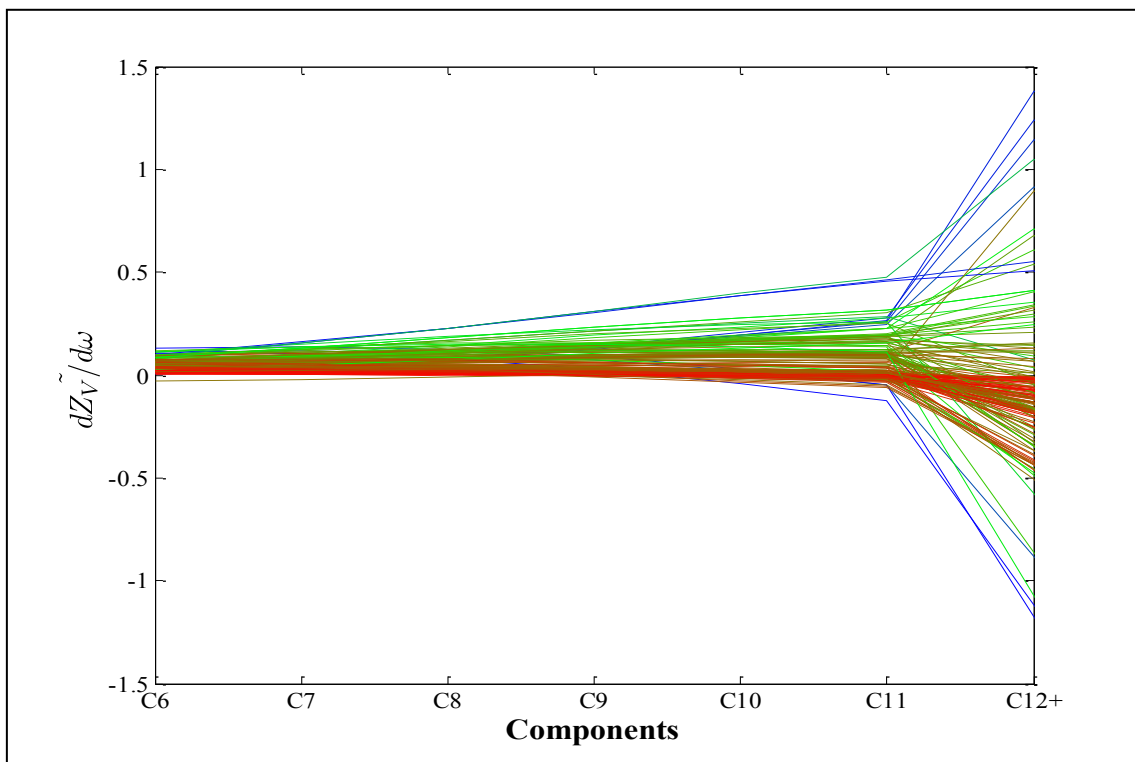
	Δείγμα	P_{pr}	T_{pr}	Z_V
αρχικά T_c (K)	A	6.116459	1.696417	0.90196
	B	2.914192	1.470976	0.76371
	Γ	4.356218	1.475542	0.76785
$T_{c,C12+}$ (K)	A	6.116050	1.696045	0.90233
	B	2.914459	1.470125	0.76339
	Γ	4.356041	1.475704	0.76778

Πίνακας 6.2: Ψευδοανηγμένη πίεση και θερμοκρασία για τα δείγματα A, B και Γ, για τα αρχικά T_c και για αυξημένο T_c του C₁₂₊.

Εισάγοντας τις τιμές του Πίνακα 6.2 στο Διάγραμμα 6.19 διαπιστώνεται ότι το δείγμα A για τις αρχικές τιμές του T_c βρίσκεται δεξιά του ελάχιστου σημείου όπου η καμπύλη είναι

αύξουσα. Με αύξηση του $T_{c,C12+}$ μειώνεται το P_{pr} , αλλά ταυτόχρονα μειώνεται ελάχιστα και το T_{pr} οπότε υπολογίζοντας αναλυτικά το Z_V διαπιστώνεται ότι η τιμή του αυξάνεται. Αντίθετα, το δείγμα B βρίσκεται αριστερά του ελάχιστου σημείου όπου η καμπύλη είναι φθίνουσα και με αύξηση του $T_{c,C12+}$ αυξάνεται το P_{pr} και ταυτόχρονα μειώνεται το T_{pr} οπότε υπολογίζοντας αναλυτικά το Z_V διαπιστώθηκε ότι το τελευταίο μειώνεται. Για το δείγμα Γ παρατηρείται μείωση του P_{pr} και αύξηση του T_{pr} , ενώ από τον αναλυτικό υπολογισμό προκύπτει ότι το Z_V μειώνεται. Επιπλέον, εισάγοντας τις τιμές της ψευδοανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας στο διάγραμμα 6.19 παρατηρείται ότι το σημείο βρίσκεται κοντά στο ελάχιστο σημείο όπου παρατηρείται μεγάλη καμπυλότητα, στην οποία και οφείλεται και η διαφορετική συμπεριφορά του δείγματος 53. Έτσι, λοιπόν διαπιστώνεται ότι το πρόσημο της παραγώγου του Z_V ως προς το T_c εξαρτάται από τη θέση την οποία ορίζουν οι ψευδοανηγμένες συνθήκες στο διάγραμμα του Standing.

➤ Ευαισθησία Z_V ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού



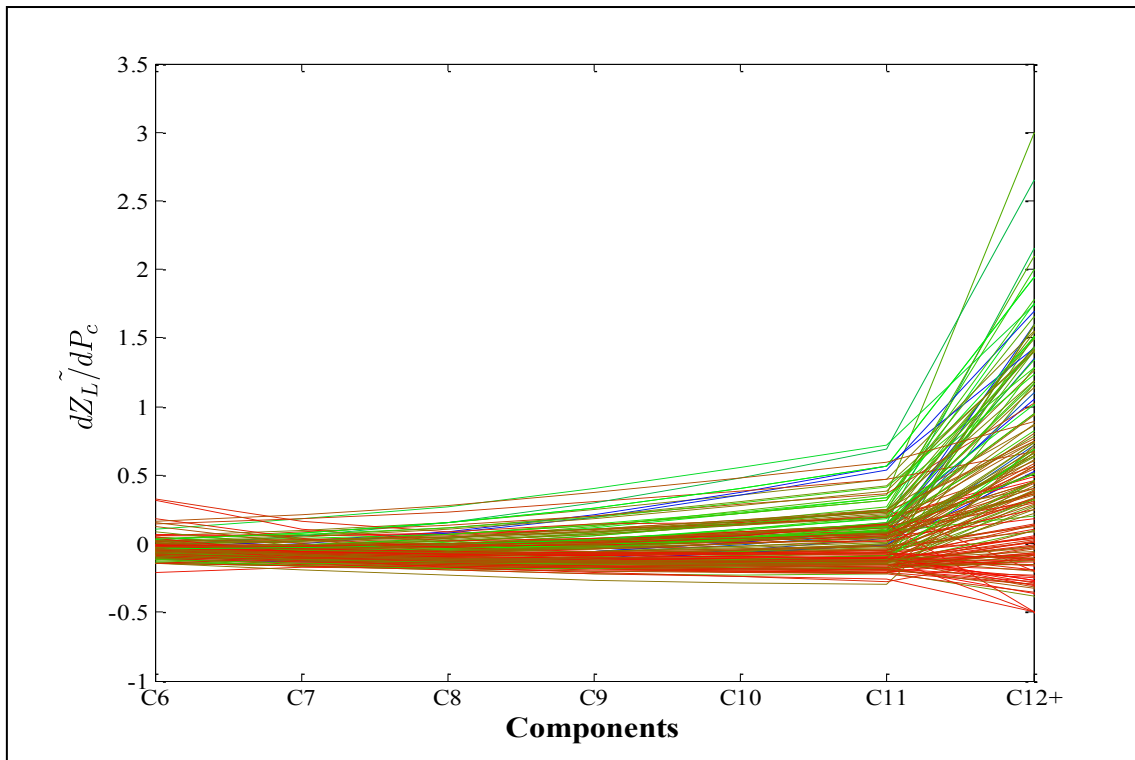
Διάγραμμα 6.21: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dZ_V/d\omega$ για τα συστατικά C₆ ως C₁₂₊.

Στο Διάγραμμα 6.21 διαπιστώνεται η ίδια μεταβολή των παραγώγων με το Διάγραμμα 6.20. Τα δείγματα με θετικές παραγώγους βρίσκονται στην αύξουσα πλευρά της καμπύλης στο Διάγραμμα 6.19, ενώ τα δείγματα με αρνητικές παραγώγους βρίσκονται στην φθίνουσα πλευρά του Διαγράμματος 6.19. Οι 2 διαφορετικές μελέτες για την μεταβολή του ω γίνονται ευθύγραμμες, που σημαίνει ότι βρίσκονται στο ελάχιστο σημείο όπου η καμπύλη σχηματίζει ένα μικρό ευθύγραμμο τμήμα. Άρα και για το ω διαπιστώνεται ότι το πρόσημο της παραγώγου του Z_V εξαρτάται από την θέση του σημείου που ορίζουν οι ψευδοανηγμένες συνθήκες στο διάγραμμα του Standing.

Συνολικά από τα Διαγράμματα 6.18, 6.20 και 6.21 διαπιστώνεται ότι την μεγαλύτερη ευαισθησία το Z_V την παρουσιάζει ως προς το T_c του C₁₂₊, καθώς σε αυτό εμφανίζονται τιμές των παραγώγων μέχρι 6%. Επίσης, το πρόσημο των παραγώγων του Z_V ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες εξαρτάται από τη θέση του σημείου που ορίζουν οι ψευδοανηγμένες συνθήκες στο διάγραμμα του Standing.

6.6.3 Ευαισθησία Συντελεστή Απόκλισης Υγρής Φάσης (Z_L)

- Ευαισθησία Z_L ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) κάθε συστατικού

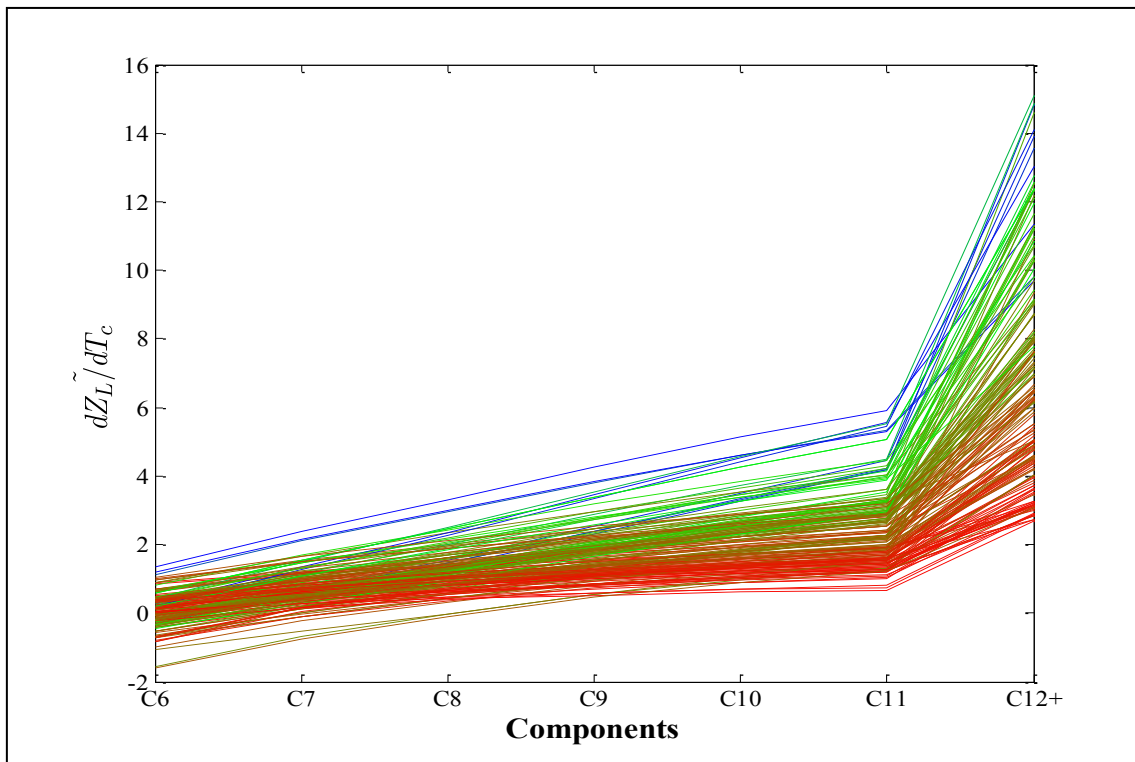


Διάγραμμα 6.22: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dZ_L/dP_c για τα συστατικά C6 ως C12+.

Για τον υπολογισμό του Z_L δεν υπάρχει μέθοδος αναλυτικού υπολογισμού ή κάποιο διάγραμμα όπως συμβαίνει για το Z_V , για αυτό και η ανάλυση της συμπεριφοράς του είναι ιδιαίτερως δύσκολη. Παρατηρώντας το Διάγραμμα 6.22 παρατηρούμε ότι οι παράγωγοι ως προς το P_c των συστατικών C6-C11 είναι θετικές αλλά και αρνητικές με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0.5 και -0.3, ενώ μεγάλη ευαισθησία του Z_L παρατηρείται ως προς το P_c του C12+. Οι παράγωγοι του Z_L , όπως παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.23, ως προς το T_c των συστατικών C6-C9 είναι αρνητικές και θετικές, ενώ ως προς το T_c των συστατικών C9 – C12+ είναι πάντα θετικές. Τέλος, οι παράγωγοι του Z_L ως προς το ω είναι σύμφωνα με το Διάγραμμα 6.24 είναι πάντα θετικές και πολύ πιο ομοιόμορφες και ομαλές.

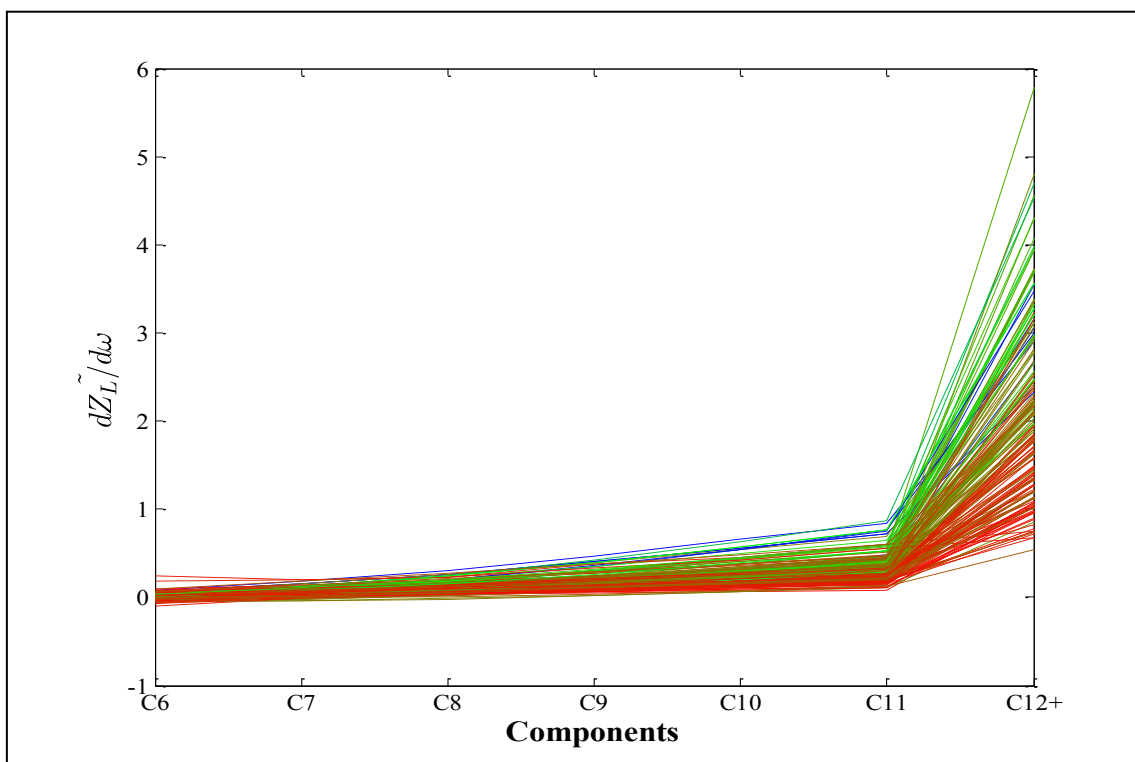
Επίσης, διαπιστώνεται ότι το Z_L παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς το T_c και συγκεκριμένα ως προς το T_c του C12+ με τιμές που φτάνουν μέχρι και το 15%.

- Ευαισθησία Z_L ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.23: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dZ_L/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

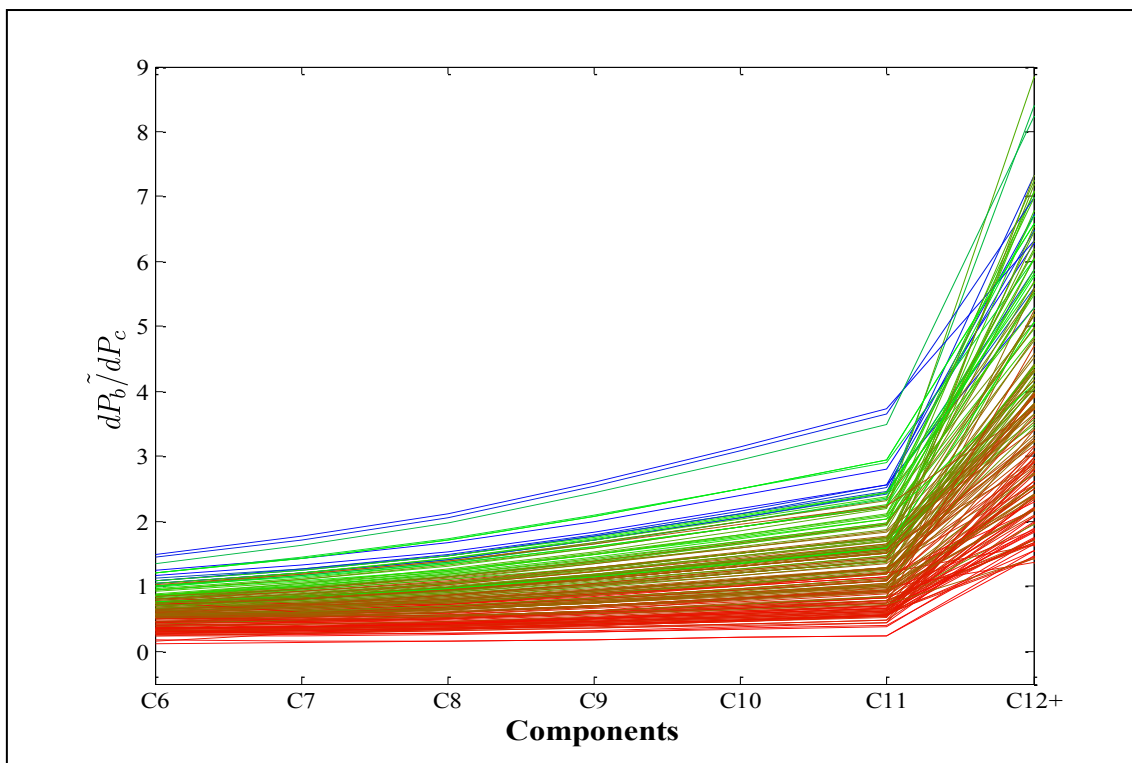
- Ευαισθησία Z_L ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.24: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dZ_L/d\omega$ για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

6.6.4 Ευαισθησία Πίεσης Κορεσμού (P_b)

- Ευαισθησία P_b ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) κάθε συστατικού

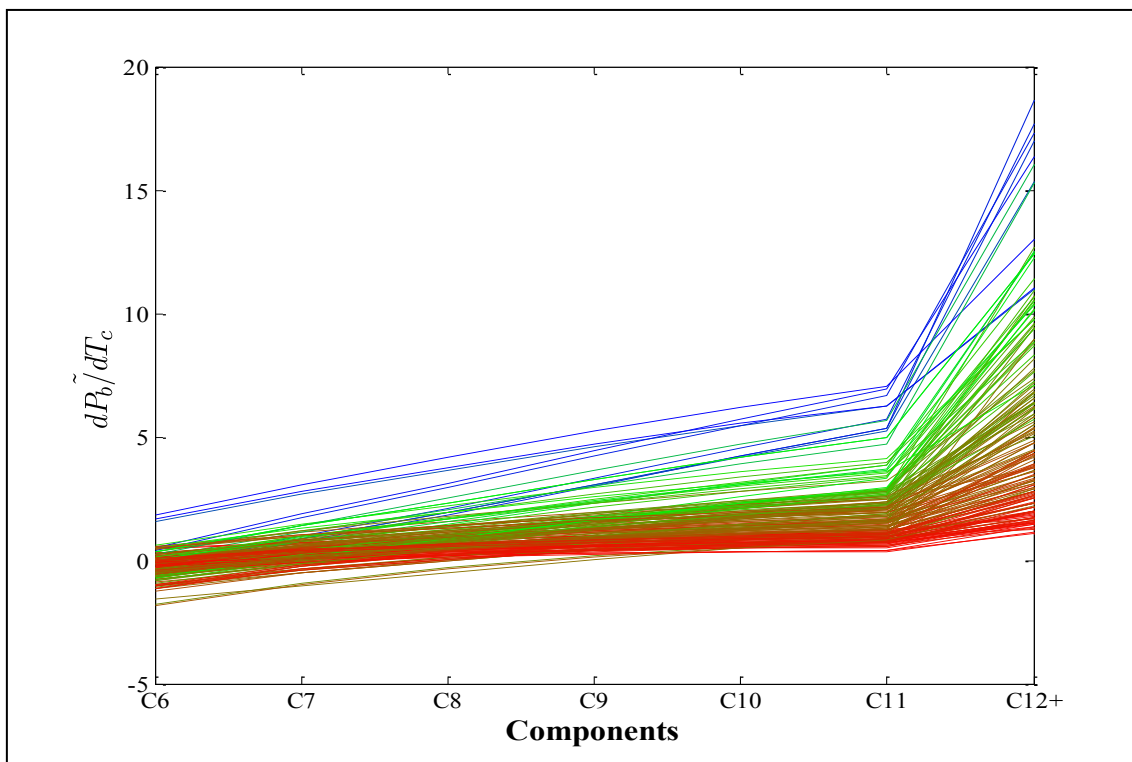


Διάγραμμα 6.25: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dP_b/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

Για τις παραγώγους του P_b στα Διαγράμματα 6.25-6.27 παρατηρείται αύξηση ως προς το P_c , T_c και ω του C_{12+} . Οι παράγωγοι ως προς το P_c και το T_c των συστατικών C_6 - C_{11} εμφανίζουν αρνητικές αλλά και θετικές τιμές. Επίσης, οι παράγωγοι του P_b ως προς το ω των συστατικών C_6 - C_7 εμφανίζουν αρνητικές και θετικές τιμές, ενώ ως προς το ω των C_8 - C_{12+} εμφανίζουν πάντα θετικές τιμές.

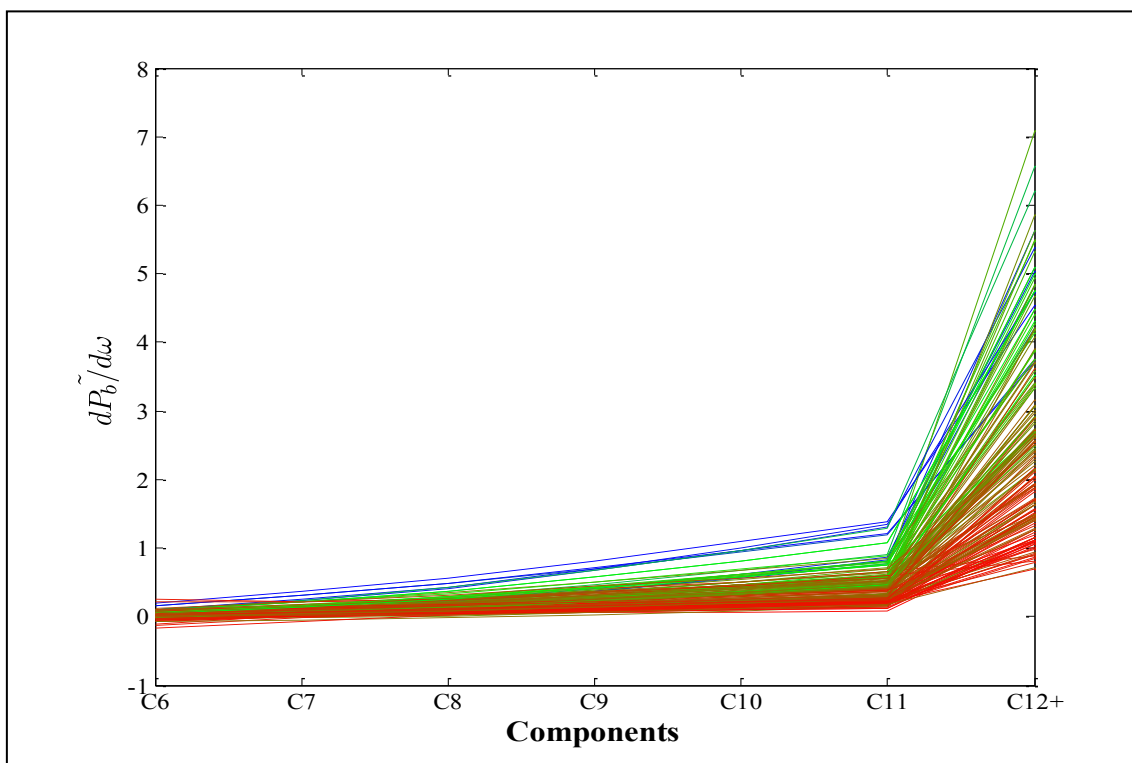
Η μεγαλύτερη ευαισθησία του P_b παρουσιάζεται ως προς το T_c και συγκεκριμένα του C_{12+} με τιμές που φτάνουν μέχρι και το 18%.

- Ευαισθησία P_b ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.26: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dP_b/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

- Ευαισθησία P_b ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού



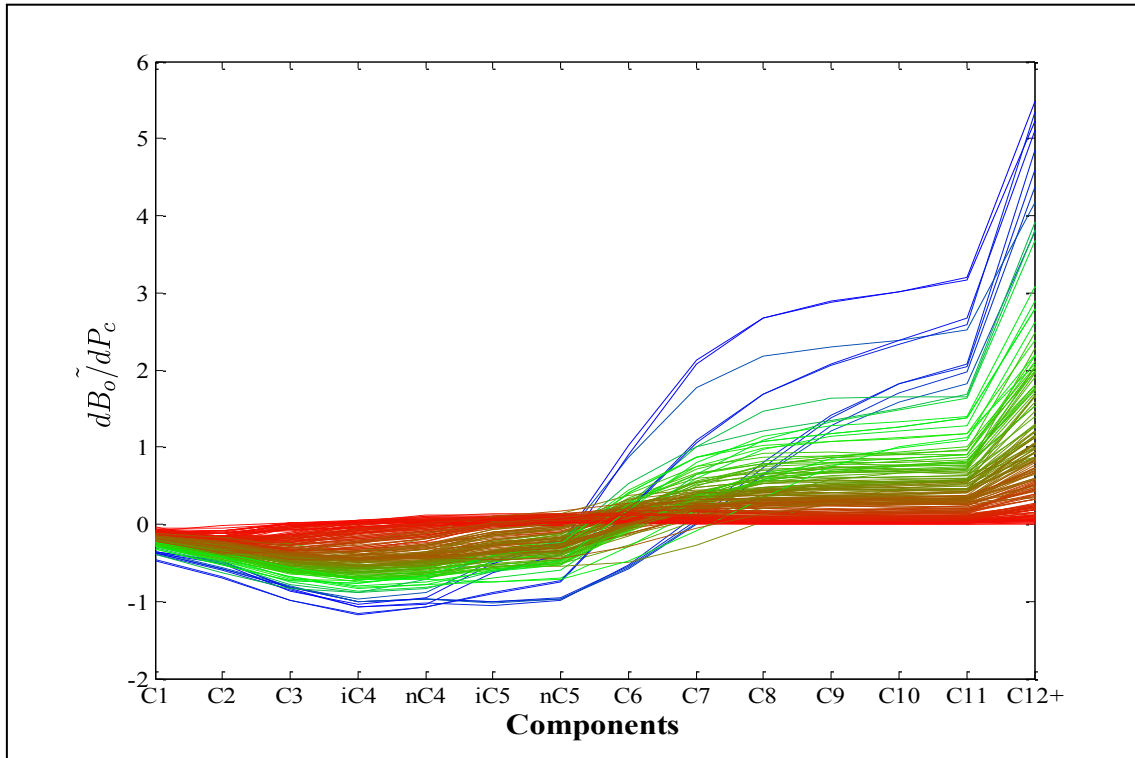
Διάγραμμα 6.27: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dP_b/d\omega$ για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

6.7 ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ PVT ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΙΣ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Έχοντας μελετήσει τις παραγώγους των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων στη συνέχεια μελετήθηκαν οι παράγωγοι των PVT ιδιοτήτων μέσω των αντίστοιχων διαγραμμάτων τους, τα οποία και παρουσιάζονται παρακάτω.

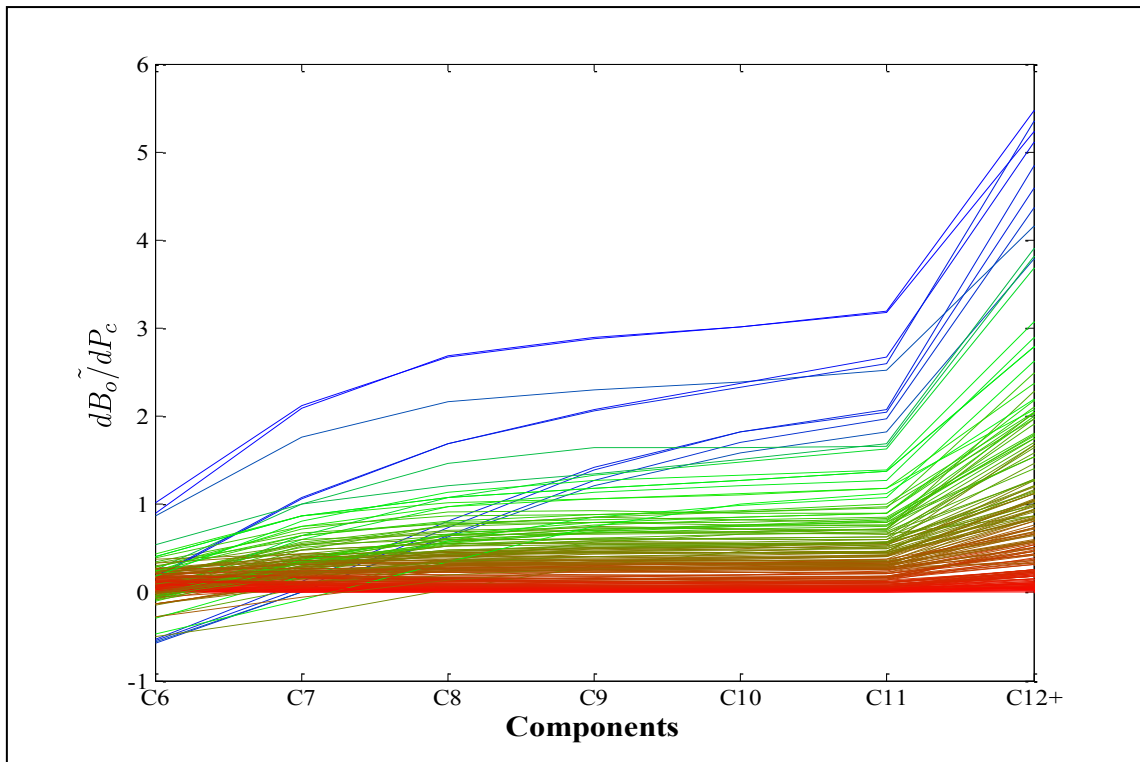
6.7.1 Ευαισθησία Ογκομετρικού Συντελεστή Σχηματισμού Υγρής φάσης (B_o)

- Ευαισθησία B_o ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) κάθε συστατικού



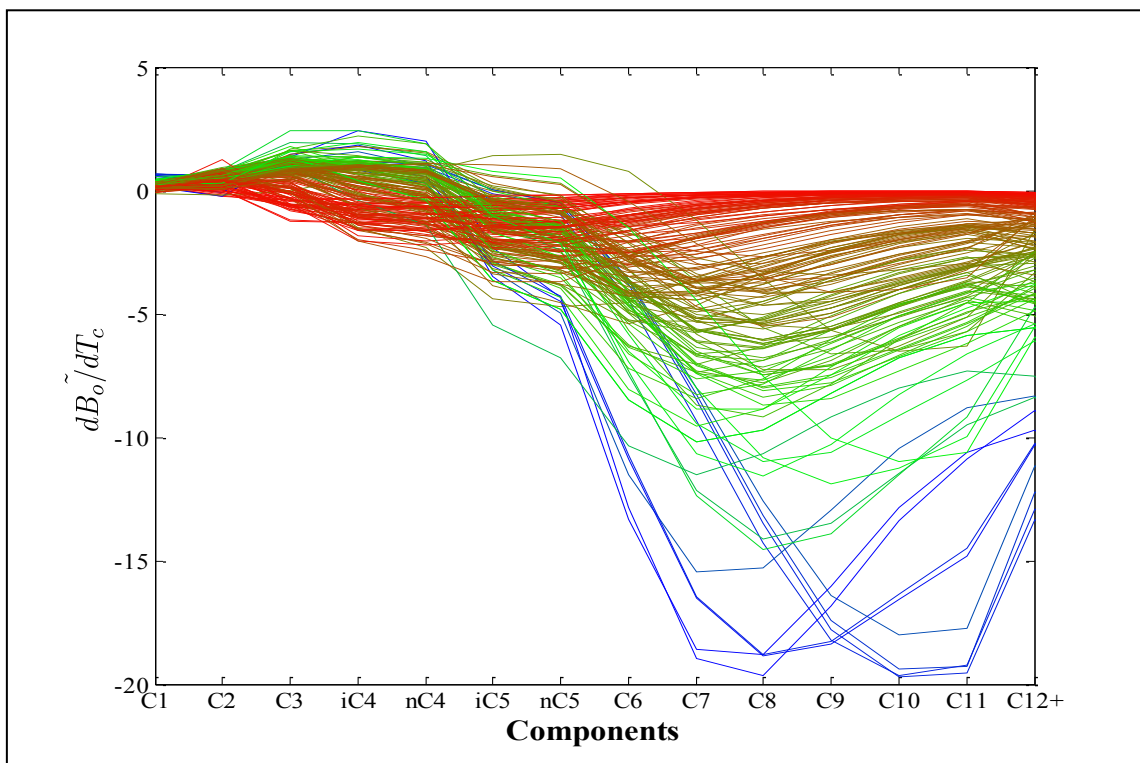
Διάγραμμα 6.28: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dP_c κάθε συστατικού.

Από τα Διαγράμματα 6.28 και 6.29 παρατηρείται ότι με αύξηση του P_c κάθε συστατικού αυξάνεται το B_o , πράγμα που οφείλεται στο γεγονός ότι με αύξηση του P_c αυξάνεται η πτητικότητα όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.1 του Katz, όπου τα ελαφριά συστατικά έχουν μεγάλο P_c και όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του μορίου το P_c μειώνεται. Επίσης, στο Διάγραμμα 6.28 παρατηρείται ότι τα πτητικά δείγματα (μπλε καμπύλες) χωρίζονται σε 3 ομάδες και κόβουν σε διαφορετικό σημείο τον οριζόντιο άξονα. Το σημείο αυτό ονομάζεται σημείο καμπής (inflection point) και αντιπροσωπεύει το σημείο στο οποίο αλλάζει η καμπυλότητα.

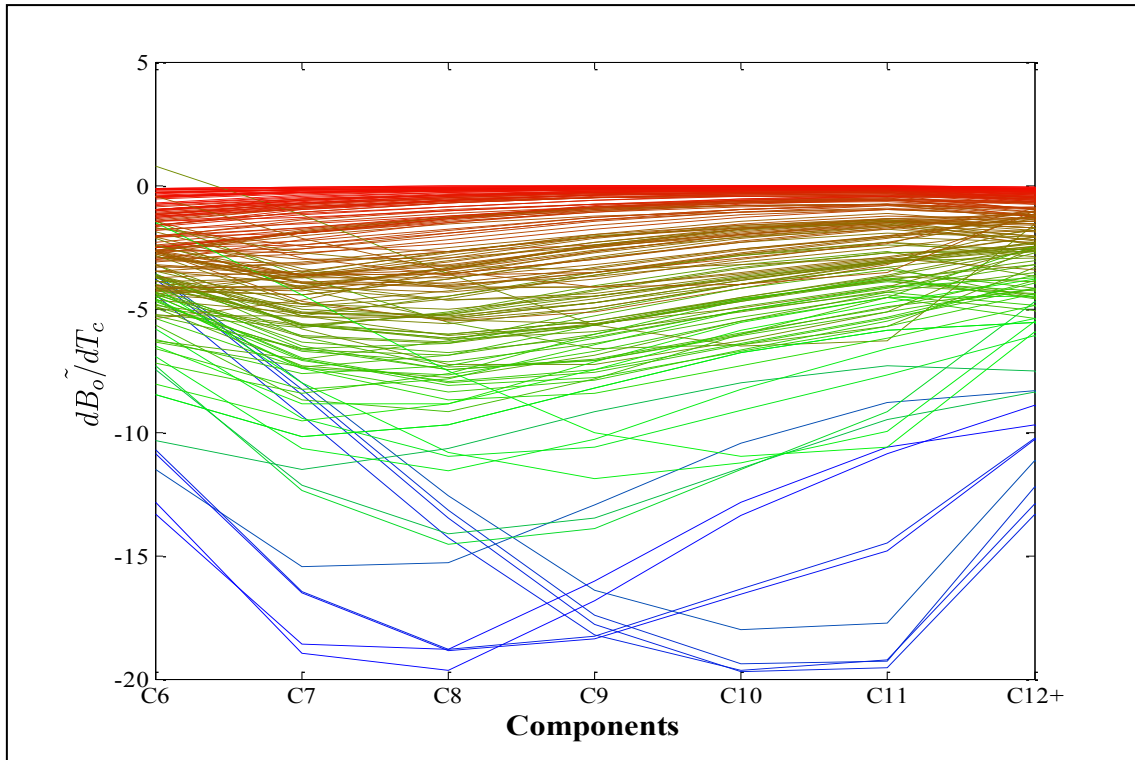


Διάγραμμα 6.29: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος \tilde{dB}_o/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

➤ Ευαισθησία B_o ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.30: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος \tilde{dB}_o/dT_c κάθε συστατικού.



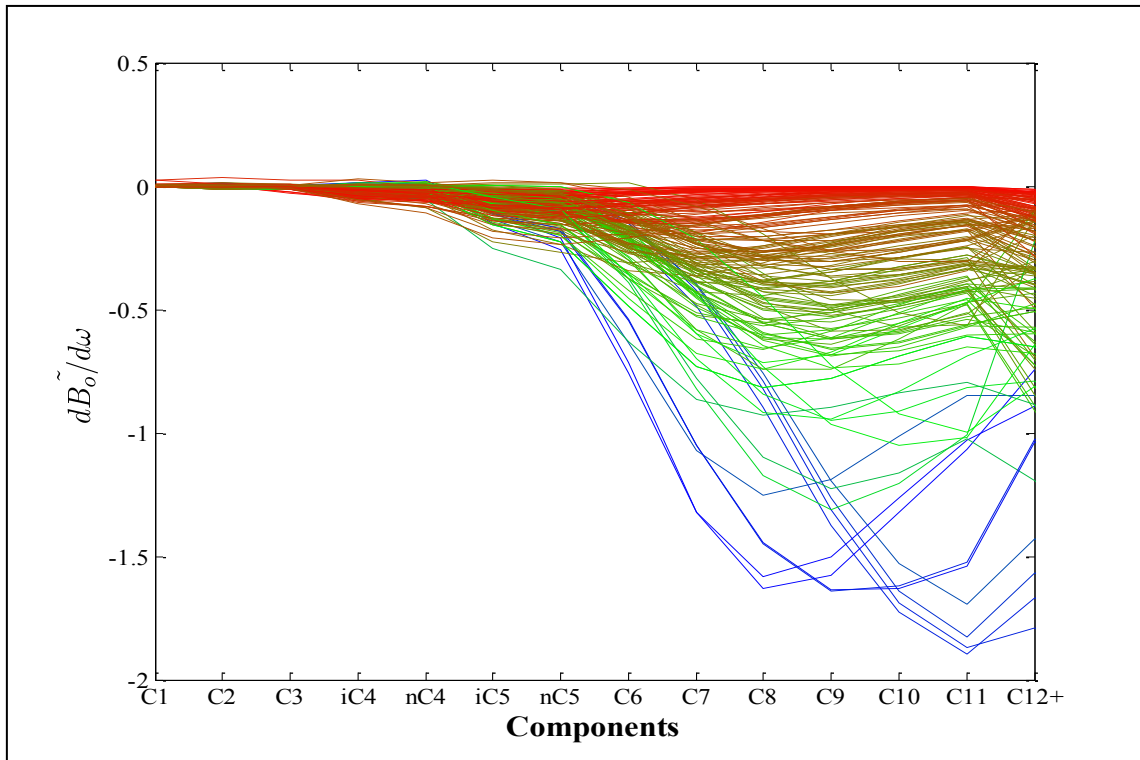
Διάγραμμα 6.31: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

Από τα Διαγράμματα 6.30 και 6.31 παρατηρείται ότι με αύξηση του T_c κάθε συστατικού μειώνεται το B_o , διότι με αύξηση του T_c μειώνεται η πτητικότητα όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.1 του Katz, όπου τα ελαφριά συστατικά έχουν μικρό T_c και όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του μορίου το T_c αυξάνεται. Επίσης, και σε αυτό το διάγραμμα παρατηρούνται οι 3 ομάδες των πτητικών καμπυλών με το διαφορετικό σημείο καμπής.

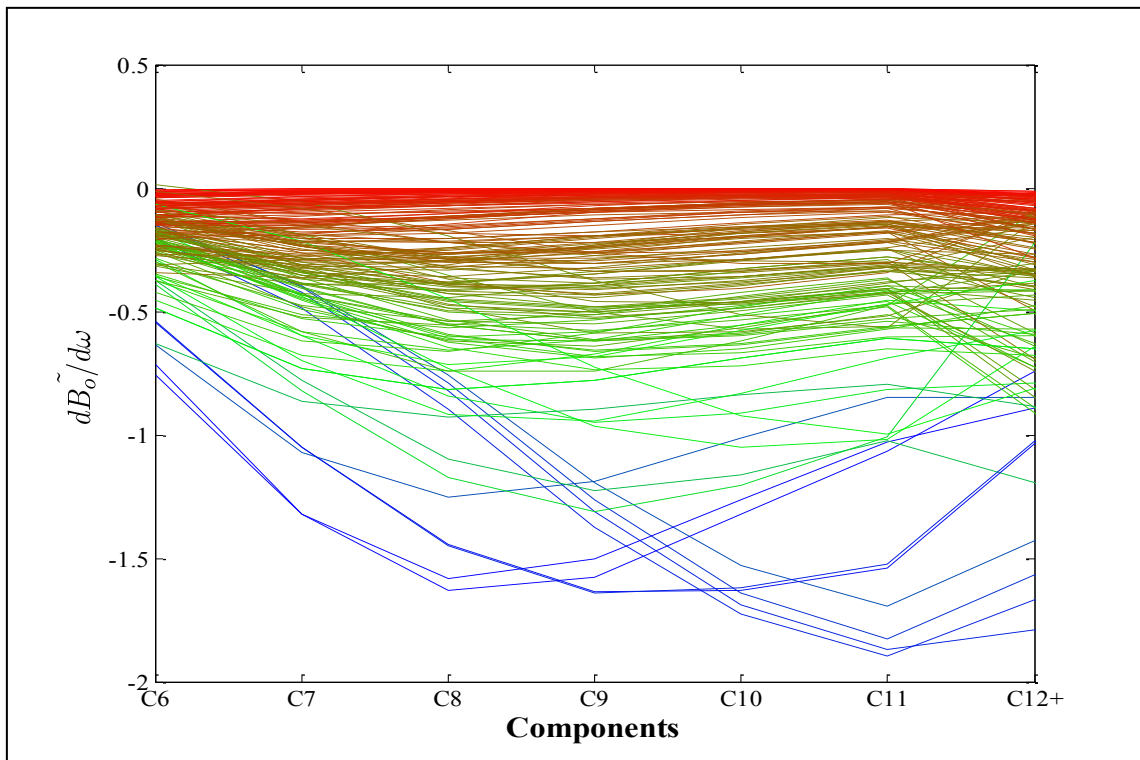
Από τα Διαγράμματα 6.32 και 6.33 παρατηρείται ότι με αύξηση του ω κάθε συστατικού μειώνεται το B_o , διότι με αύξηση του ω των συστατικών μειώνεται η πτητικότητα όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 4.1 του Katz, όπου τα ελαφριά συστατικά έχουν μικρό ω και όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα των μορίων ν το ω αυξάνεται. Αντίστοιχα με τα διαγράμματα των κρίσιμων ιδιοτήτων P_c και T_c παρατηρείται το διαφορετικό σημείο καμπής των πτητικών δειγμάτων.

Το B_o εμφανίζει μεγαλύτερη ευαισθησία στο T_c των συστατικών C_8 , C_{10} και C_{11} με μέγιστη τιμή 20%.

- Ευαισθησία B_o ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού



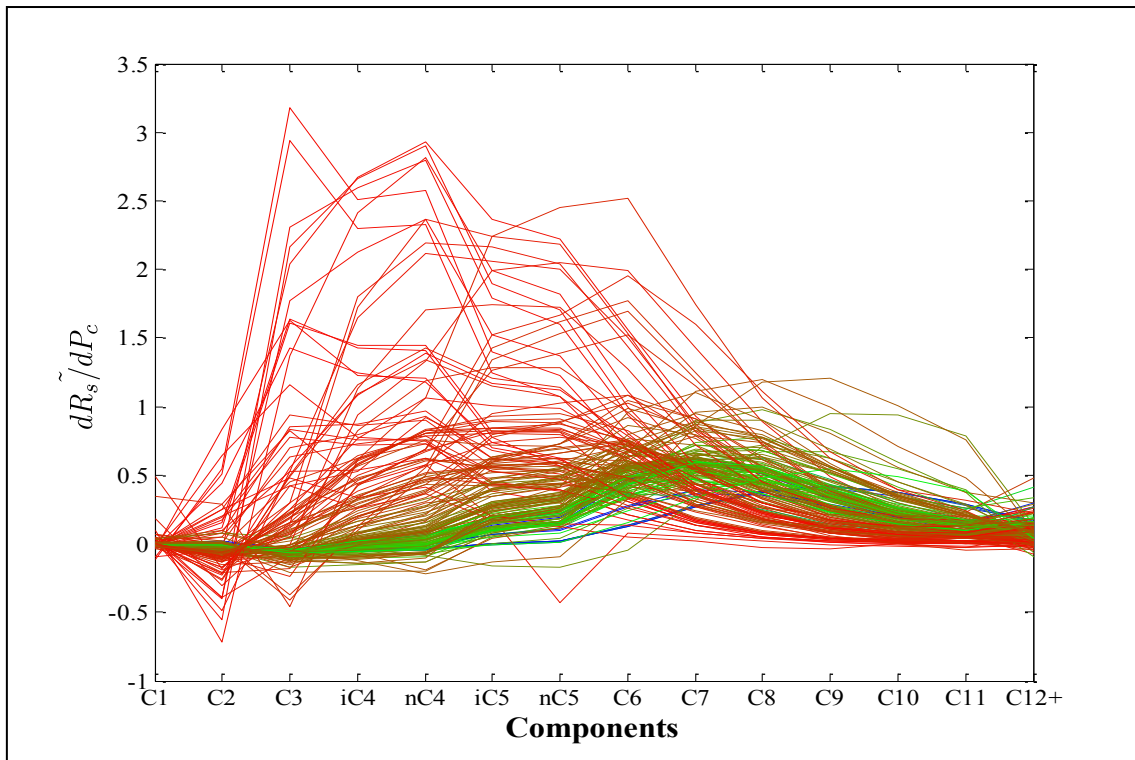
Διάγραμμα 6.32: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dB_o/d\omega$ κάθε συστατικού.



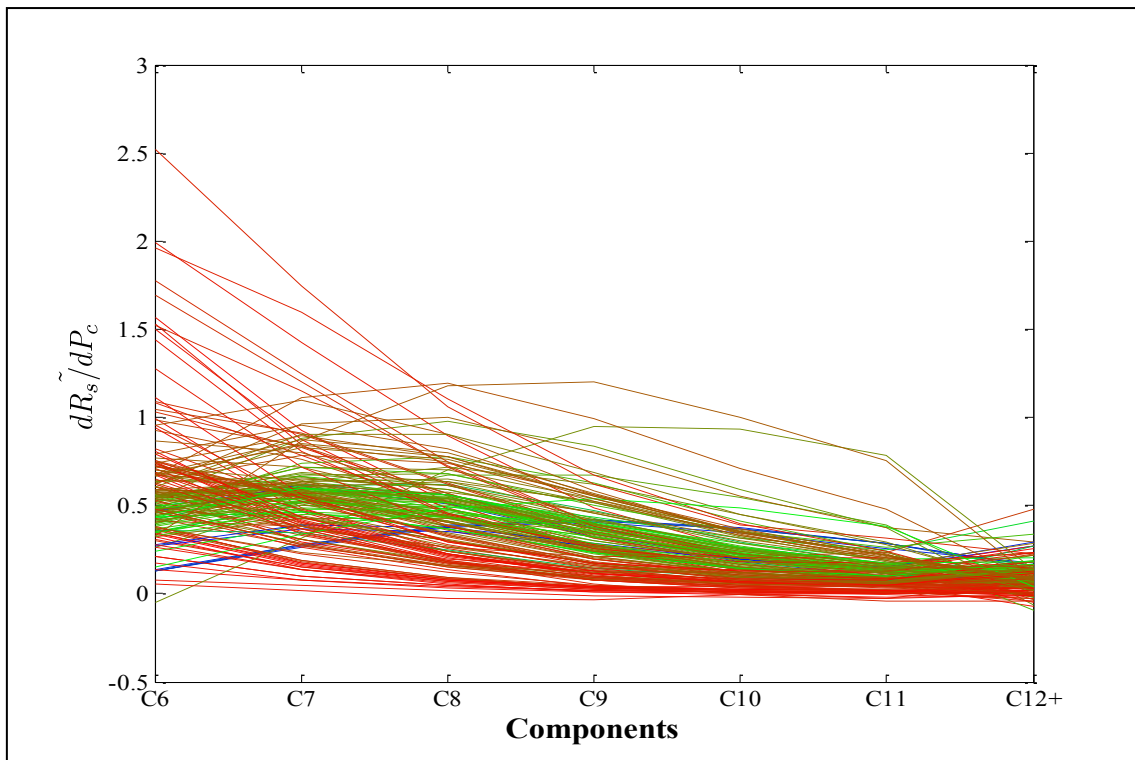
Διάγραμμα 6.33: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dB_o/d\omega$ για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

6.7.2 Ευαισθησία Λόγου Αερίου εν Διαλύσει/ Πετρελαίου (R_s)

- Ευαισθησία R_s ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) κάθε συστατικού

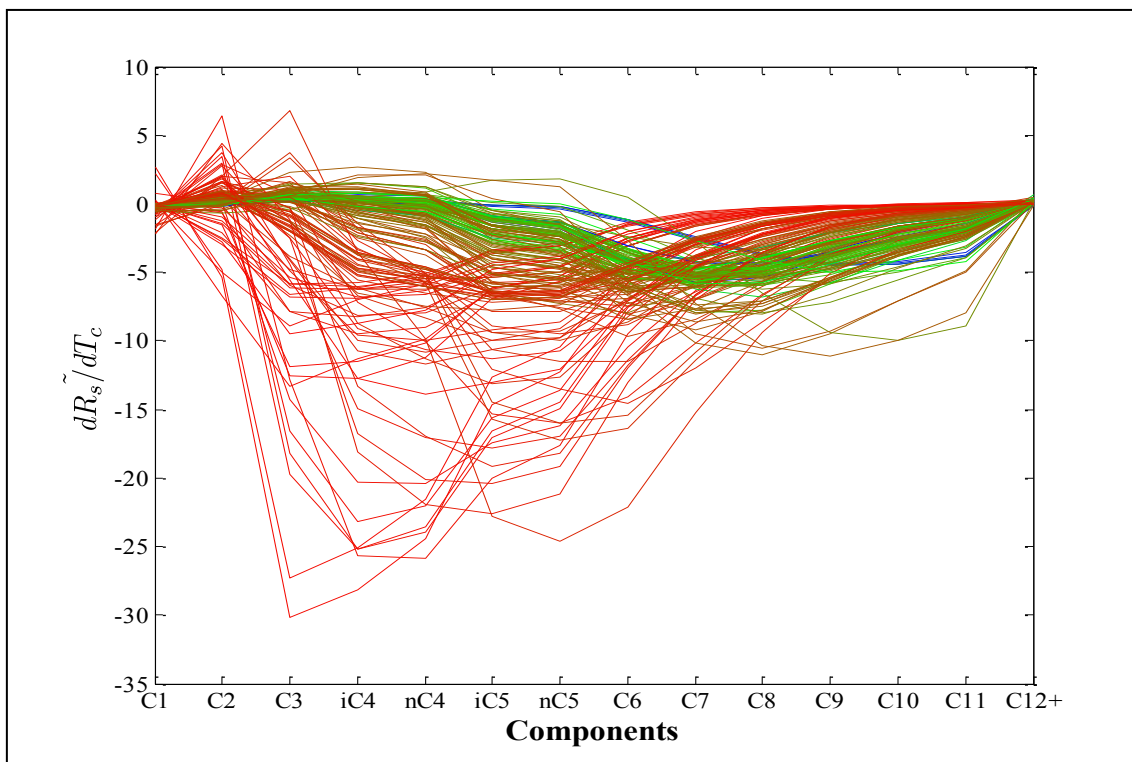


Διάγραμμα 6.34: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dR_s/dP_c κάθε συστατικού.

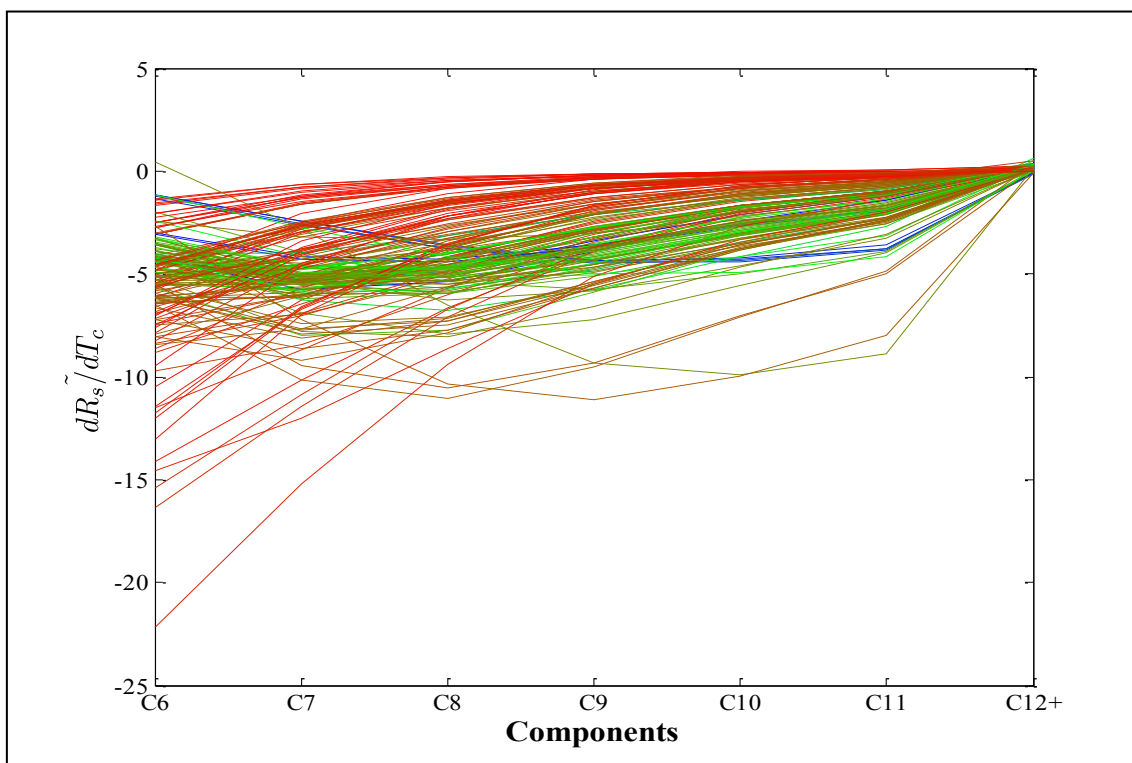


Διάγραμμα 6.35: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dR_s/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

- Ευαισθησία R_s ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) των συστατικών

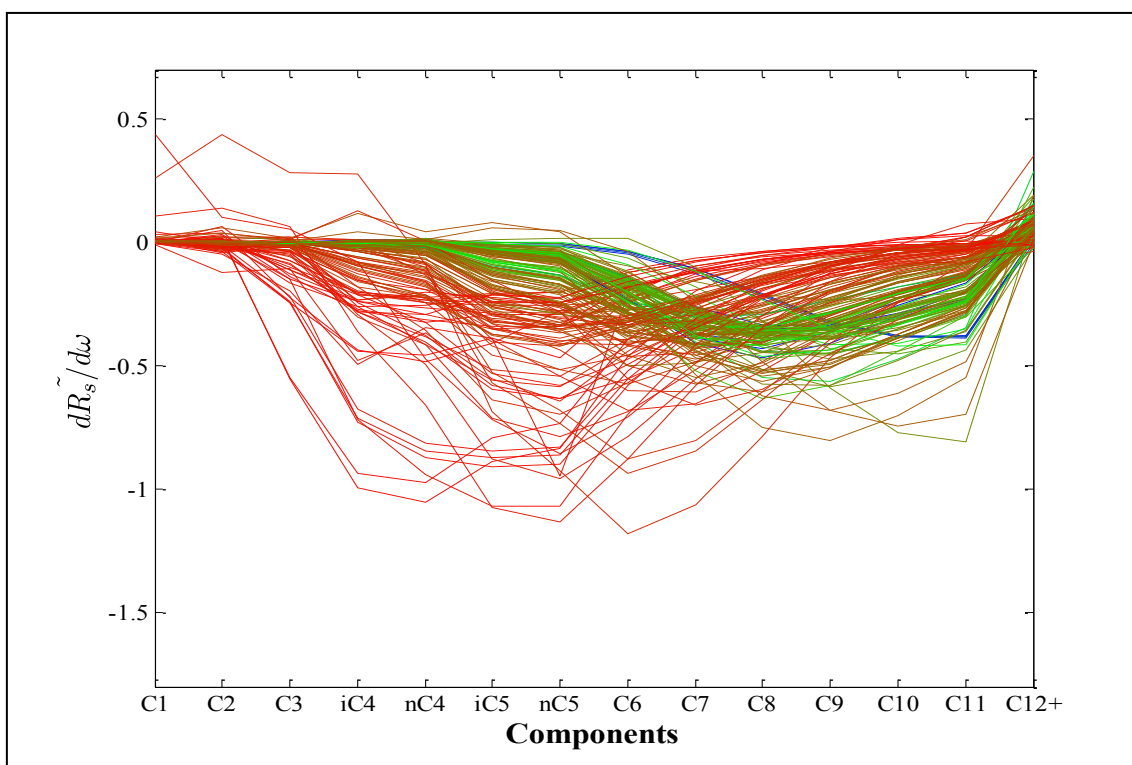


Διάγραμμα 6.36: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dR_s/dT_c κάθε συστατικού.

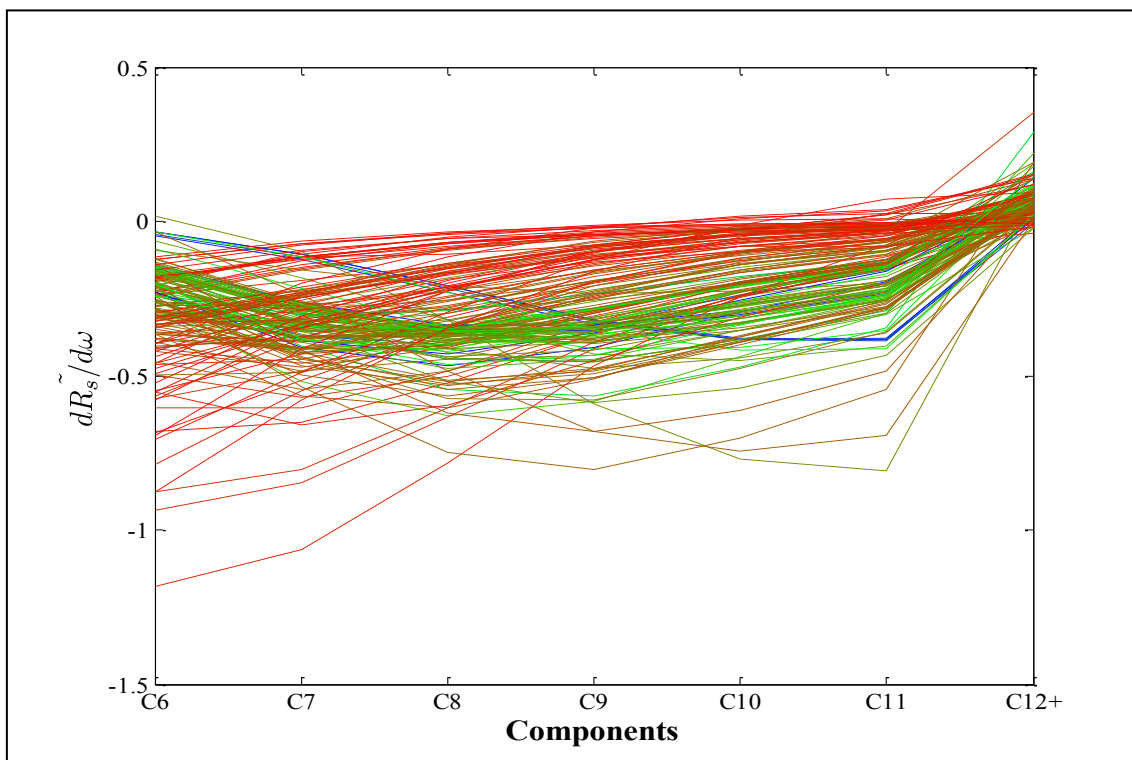


Διάγραμμα 6.37: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dR_s/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

➤ Ευαισθησία R_s ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.38: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dR_s/d\omega$ κάθε συστατικού.



Διάγραμμα 6.39: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dR_s/d\omega$ για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

Στα Διαγράμματα 6.34-6.39 οι παράγωγοι του R_s ως προς τα P_c , T_c και ω των συστατικών παρουσιάζουν την ίδια μορφή με τις παραγώγους του η_g ως προς τα P_c , T_c και ω των συστατικών όπως παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 6.9-6.17. Αυτό οφείλεται στο ότι το R_s εξαρτάται απόλυτα από το η_g όπως φαίνεται από την Εξ. 6.15 που ακολουθεί:

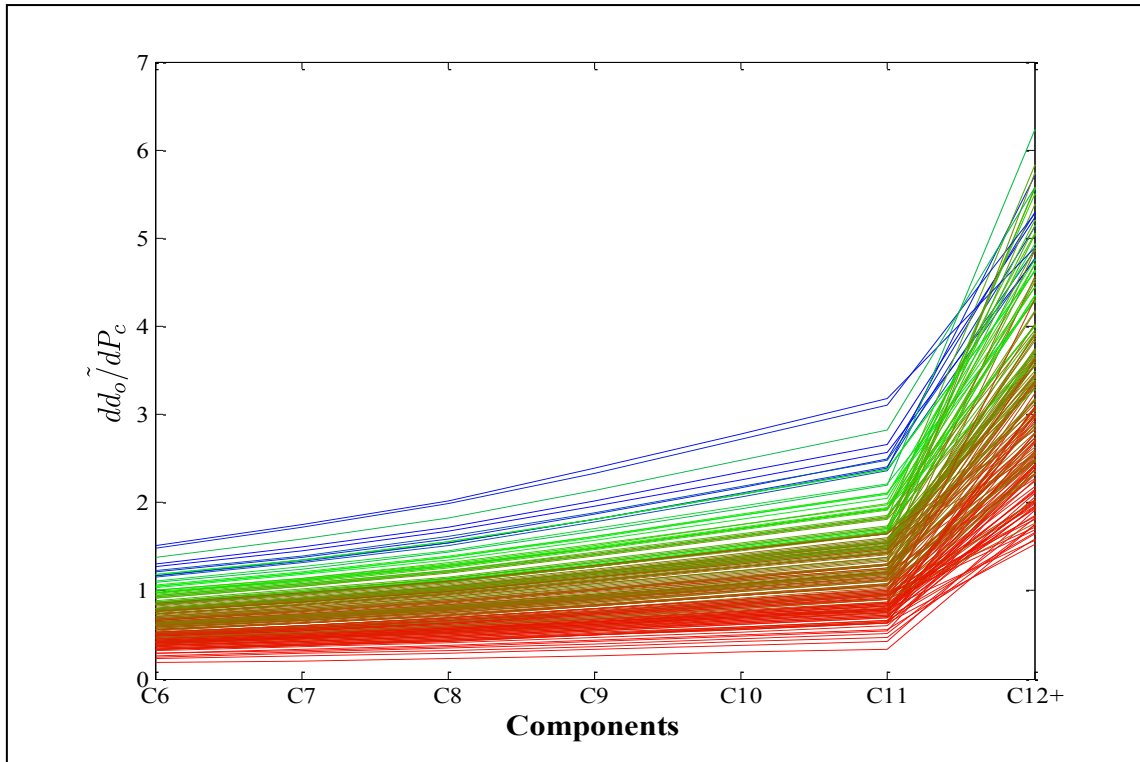
$$\left(\frac{\partial R_s}{\partial P_c}\right)_d = \frac{1}{(1-n_g)} \left(\frac{\partial n_g}{\partial P_c}\right)_d - \left(\frac{\partial Z_L^{sc}}{\partial P_c}\right)_d$$

Στην Εξ. 6.15 ο όρος $1/(1-n_g)$ είναι πάντα θετικός και μεγαλύτερος της μονάδας αφού το n_g παίρνει τιμές μεταξύ (0,1), άρα ο πρώτος όρος της εξίσωσης είναι πάντα μεγαλύτερος από τον δεύτερο. Έτσι, η εξάρτηση του R_s από το n_g είναι μεγαλύτερη από ότι του Z_L , για αυτό και οι καμπύλες τους παρουσιάζουν την ίδια τάση.

Συνολικά, το R_s εμφανίζει τη μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς το T_c διαφορετικών συστατικών ανάλογα με την πτητικότητα. Συγκεκριμένα, στα πτητικά δείγματα (καμπύλες πράσινου και κόκκινου χρώματος) το R_s εμφανίζει μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς το T_c του C_8 , ενώ στα χαμηλής πτητικότητας δείγματα το R_s εμφανίζει μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς το nC_5 .

6.7.3 Ευαισθησία Πυκνότητας Υγρής Φάσης (d_o)

- Ευαισθησία d_o ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.40: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dd_o/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

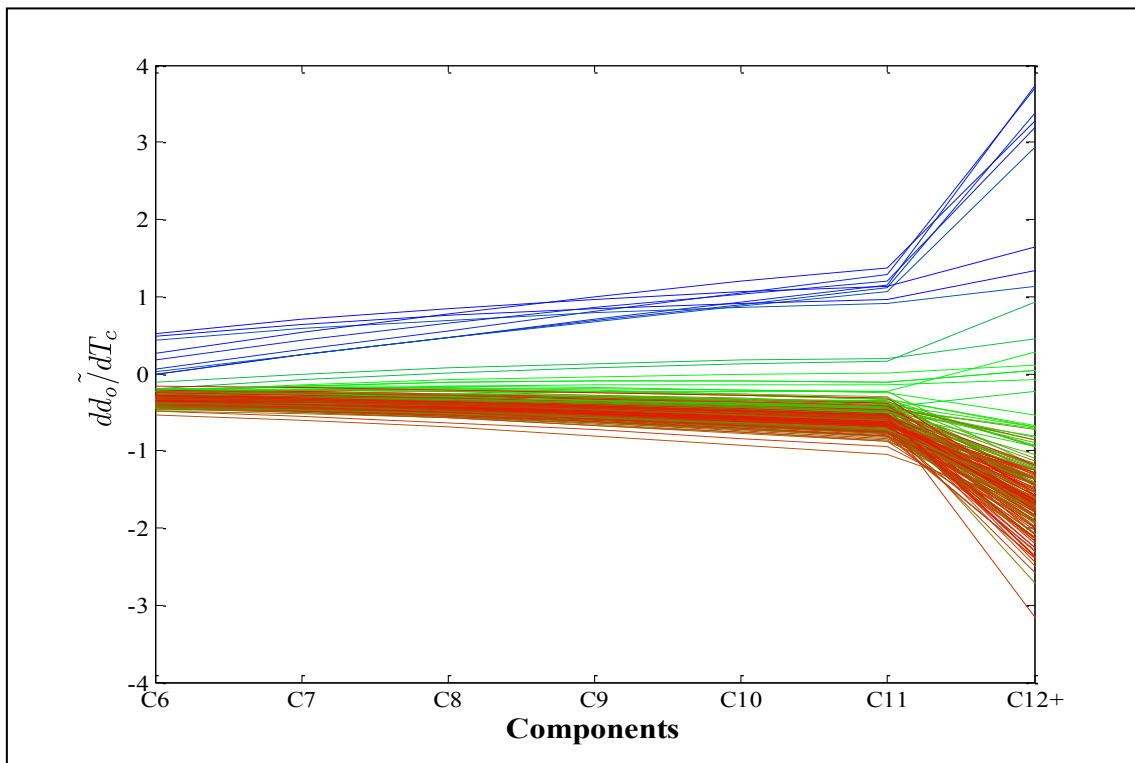
Οι παράγωγοι της πυκνότητας όπως παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.40 σύμφωνα με την Εξ.6.16 δίνεται από την:

$$\left(\frac{\partial d_o^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d = \left(\frac{\partial P_b}{\partial P_c}\right)_d - \left(\frac{\partial Z_L^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d$$

Εξαρτάται δηλαδή από την παράγωγο του P_b και του Z_L . Σύμφωνα με τα Διαγράμματα 6.22 και 6.25, οι παράγωγοι του P_b ως προς το P_c κάθε συστατικού είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες παραγώγους του Z_L . Η μέγιστη τιμή των παραγώγων του P_b ως προς το P_c κάθε συστατικού είναι ίση με 9%, ενώ οι παράγωγοι του Z_L ως προς το P_c κάθε συστατικού έχουν μέγιστη τιμή ίση με 3%. Έτσι, η παράγωγος της πυκνότητας όπως επιβεβαιώνεται και από το Διάγραμμα 6.39 είναι αύξουσα και η τάση της ακολουθεί την τάση του P_b .

➤ Ευαισθησία d_o ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) κάθε συστατικού

Αντίθετα με τις παραγώγους ως προς το P_c κάθε συστατικού οι παράγωγοι της d_o ως προς το T_c κάθε συστατικού στο Διάγραμμα 6.41 είναι πολύ διαφορετικές. Σύμφωνα με τα Διαγράμματα 6.23 και 6.26 παρατηρείται ότι οι παράγωγοι του Z_L είναι θετικές ως προς το T_c των C_6 - C_{12+} με μέγιστη τιμή μέχρι 16% και οι παράγωγοι ως προς το P_b των C_6 - C_{12+} είναι επίσης θετικές με μέγιστη τιμή το 20%. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, λόγω της αφαίρεσης των δύο όρων να προκύπτουν ανάλογα θετικές και αρνητικές παράγωγοι της πυκνότητας. Συγκεκριμένα, τα πτητικά δείγματα (μπλέ καμπύλες) έχουν θετικές παραγώγους, καθώς οι παράγωγοι P_b ως προς το T_c κάθε συστατικού είναι πάντα μεγαλύτεροι από τις αντίστοιχες παραγώγους του Z_L για τα δείγματα αυτά. Αντίθετα, τα χαμηλής πτητικότητας δείγματα έχουν αρνητικές παραγώγους καθώς οι παράγωγοι Z_L ως προς το T_c κάθε συστατικού είναι μεγαλύτεροι από τις αντίστοιχες του P_b . Τα ενδιάμεσης πτητικότητας δείγματα έχουν και αρνητικές και θετικές τιμές των παραγώγων του Z_L ως προς το T_c κάθε συστατικού.

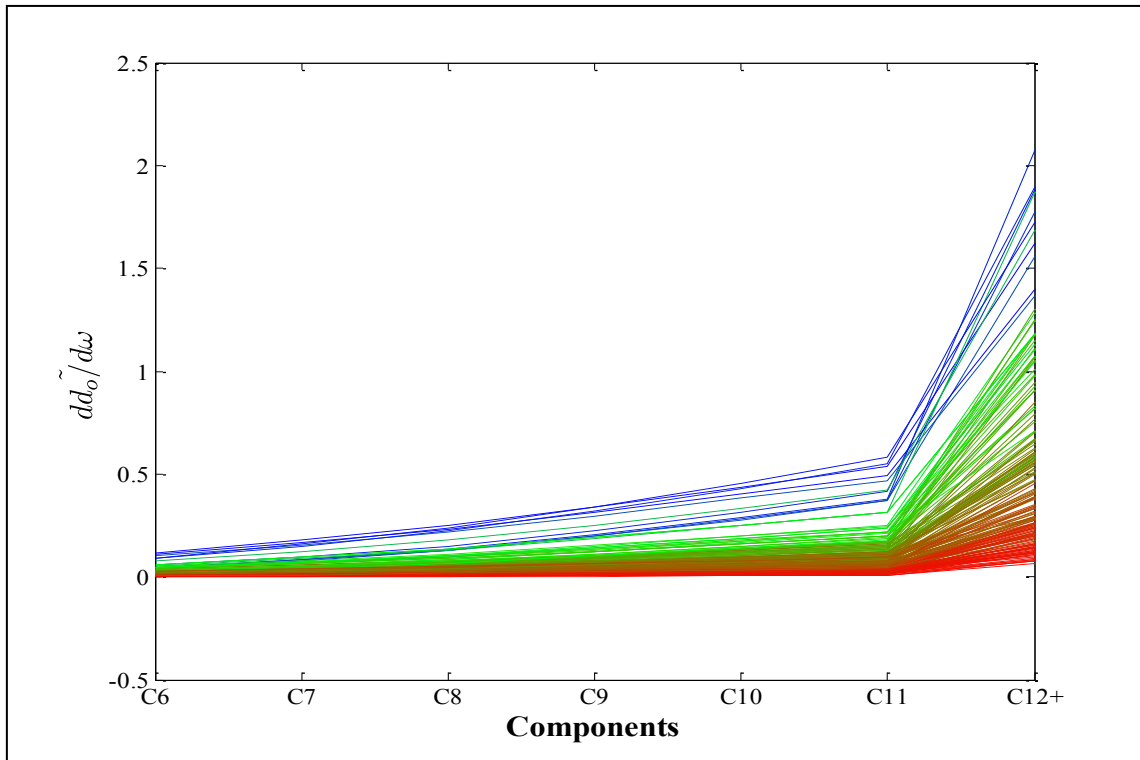


Διάγραμμα 6.41: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dd_o/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

Στις παραγώγους της d_o ως προς το ω κάθε συστατικού στο Διάγραμμα 6.42 παρατηρείται ανάλογη τάση με τις παραγώγους ως προς το P_c του κάθε συστατικού. Σύμφωνα με τα Διαγράμματα 6.24 και 6.27 παρατηρείται ότι οι παράγωγοι του P_b ως προς το ω κάθε συστατικού είναι πάντα θετικές και μεγαλύτερες των αντίστοιχων παραγώγων του Z_L με μέγιστη τιμή μέχρι 8%, ενώ οι παράγωγοι του Z_L ως προς το ω κάθε συστατικού έχουν μέγιστη τιμή το 6%. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, να προκύπτουν μόνο θετικές παράγωγοι της πυκνότητας ως προς το ω κάθε συστατικού.

Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι η πυκνότητα αυξάνεται με αύξηση ως προς τα P_c και ω κάθε συστατικού, αλλά ως προς το T_c κάθε συστατικού είτε μειώνεται, είτε αυξάνεται, ανάλογα με την πτητικότητα.

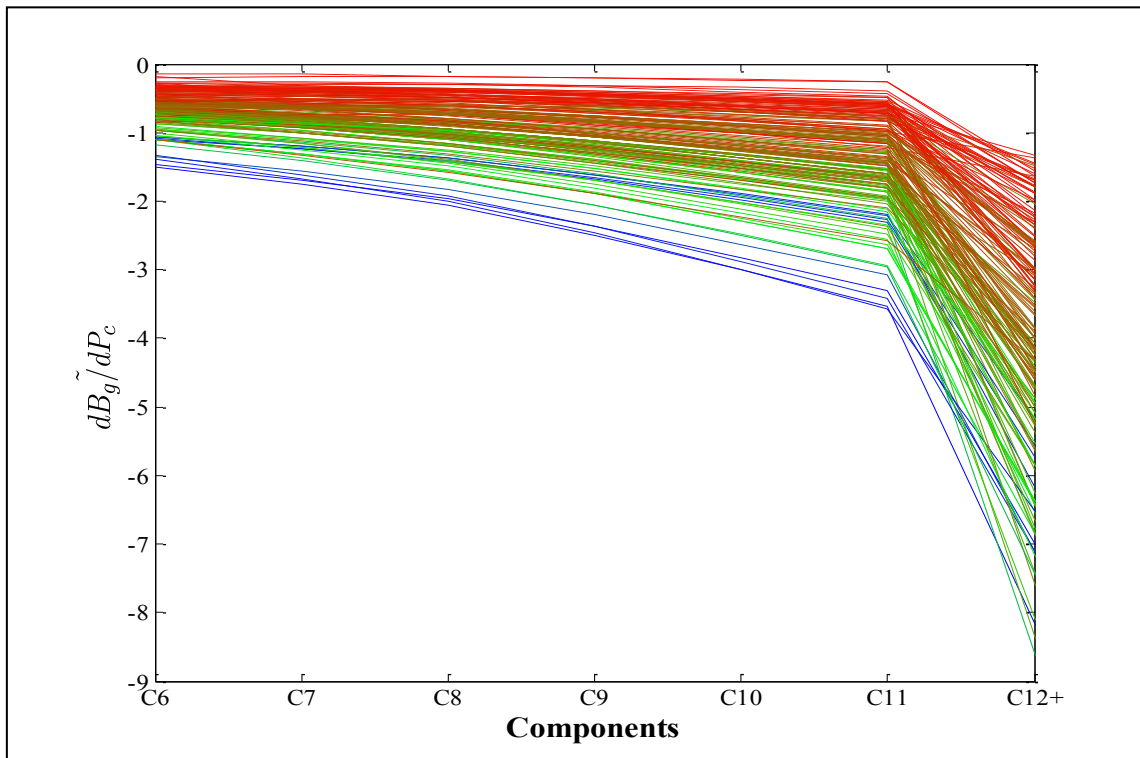
- Ευαισθησία d_o ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.42: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dd_o/d\omega$ για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

6.7.4 Ευαισθησία Ογκομετρικού Συντελεστής Σχηματισμού Αέριας Φάσης (B_g)

- Ευαισθησία B_g ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.43: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_g/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

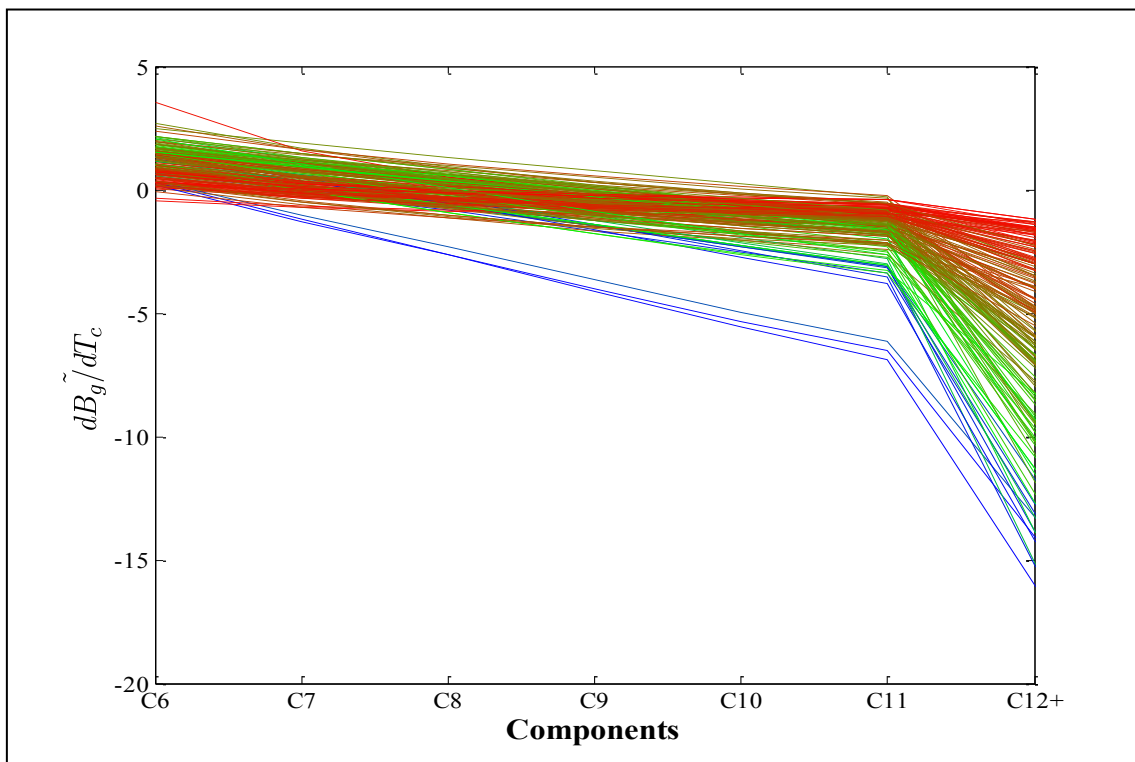
Σύμφωνα με την Εξ. 6.17 που ακολουθεί:

$$\left(\frac{\partial B_g^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d = \left(\frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d - \left(\frac{\partial P_b}{\partial P_c}\right)_d$$

Το B_g εξαρτάται από την παράγωγο του Z_V ως προς το P_c κάθε συστατικού και την παράγωγο του P_b ως προς το P_c κάθε συστατικού του. Από τα Διαγράμματα 6.18 και 6.25 παρατηρείται ότι οι παράγωγοι του B_g ως προς Z_V κάθε συστατικού παίρνουν τιμές μεταξύ (1.5,-1.5)% και οι αντίστοιχες παράγωγοι του P_b είναι πάντα θετικές με μέγιστη τιμή μέχρι 9%. Άρα όπως επιβεβαιώνεται και από το Διάγραμμα 6.43 λόγω της αφαίρεσης των όρων της Εξ. 6.17 οι παράγωγοι του B_g ως προς το P_c κάθε συστατικού βγαίνουν πάντα αρνητικές.

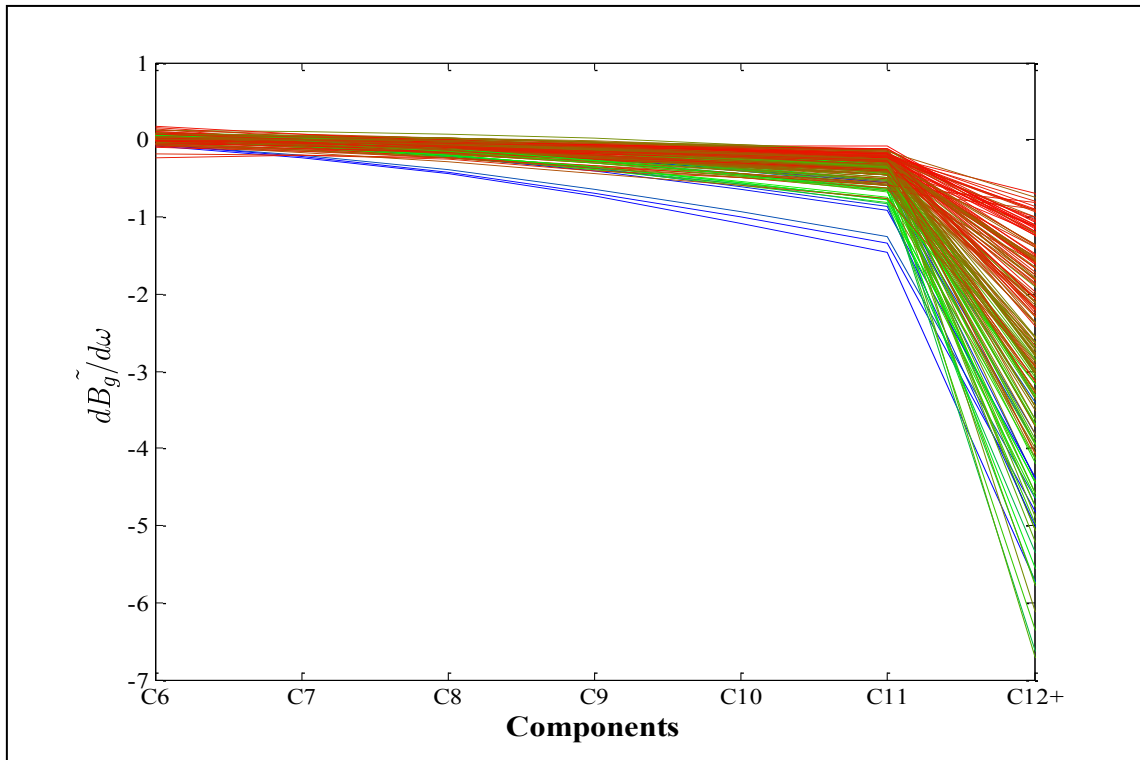
➤ Ευαισθησία B_g ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) κάθε συστατικού

Οι παράγωγοι του B_g ως προς το T_c κάθε συστατικού έχουν διαφορετική συμπεριφορά, από τις παραγώγους του B_g ως προς το P_c κάθε συστατικού. Συγκεκριμένα, από το Διάγραμμα 6.20 και 6.26 παρατηρείται ότι οι παράγωγοι του Z_V ως προς το T_c κάθε συστατικού παίρνουν τιμές μεταξύ -3 και 5 %, ενώ οι παράγωγοι του P_b ως προς το T_c των συστατικών C_6 - C_8 είναι αρνητικοί με ελάχιστη τιμή -1% και ως προς το T_c των συστατικών από C_8 - C_{12+} είναι θετικοί με μέγιστη τιμή 20%. Έτσι, στο Διάγραμμα 6.44 παρουσιάζονται θετικές τιμές των παραγώγων του B_g ως προς το T_c των συστατικών C_6 - C_8 , ενώ ως προς το T_c των συστατικών C_9 - C_{12+} παρατηρούνται αρνητικές τιμές των παραγώγων.



Διάγραμμα 6.44: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_g/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

- Ευαισθησία B_g ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού



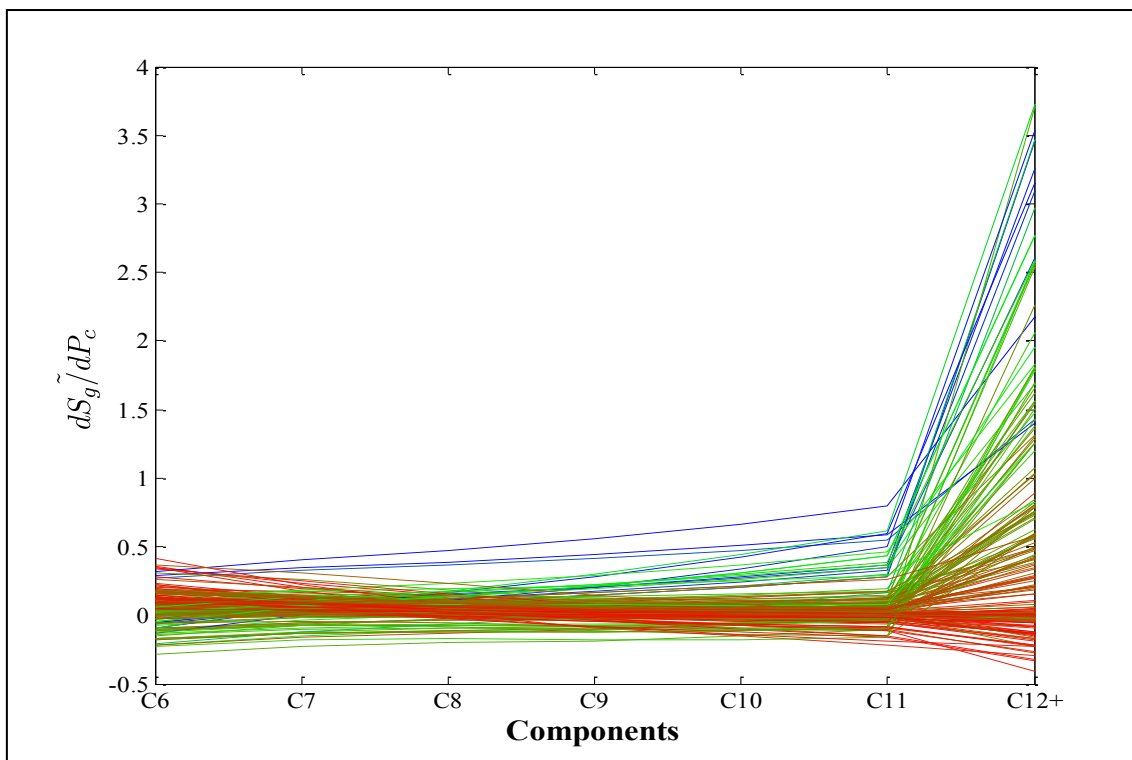
Διάγραμμα 6.45: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dB_g/d\omega$ για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

Ανάλογα με τις παραγώγους του B_g ως προς το T_c του κάθε συστατικού προκύπτουν και οι παράγωγοι του B_g ως προς το ω κάθε συστατικού από τα Διαγράμματα 6.21 και 6.27. Έτσι στο Διάγραμμα 6.45 παρατηρούνται θετικές παράγωγοι του B_g ως προς το ω των συστατικών C_6 - C_8 και αρνητικές για το B_g ως προς το ω των συστατικών C_9 - C_{12+} .

Συνολικά η μεγαλύτερη ευαισθησία του B_g εμφανίζεται ως προς το T_c του C_{12+} με μέγιστη τιμή 16%.

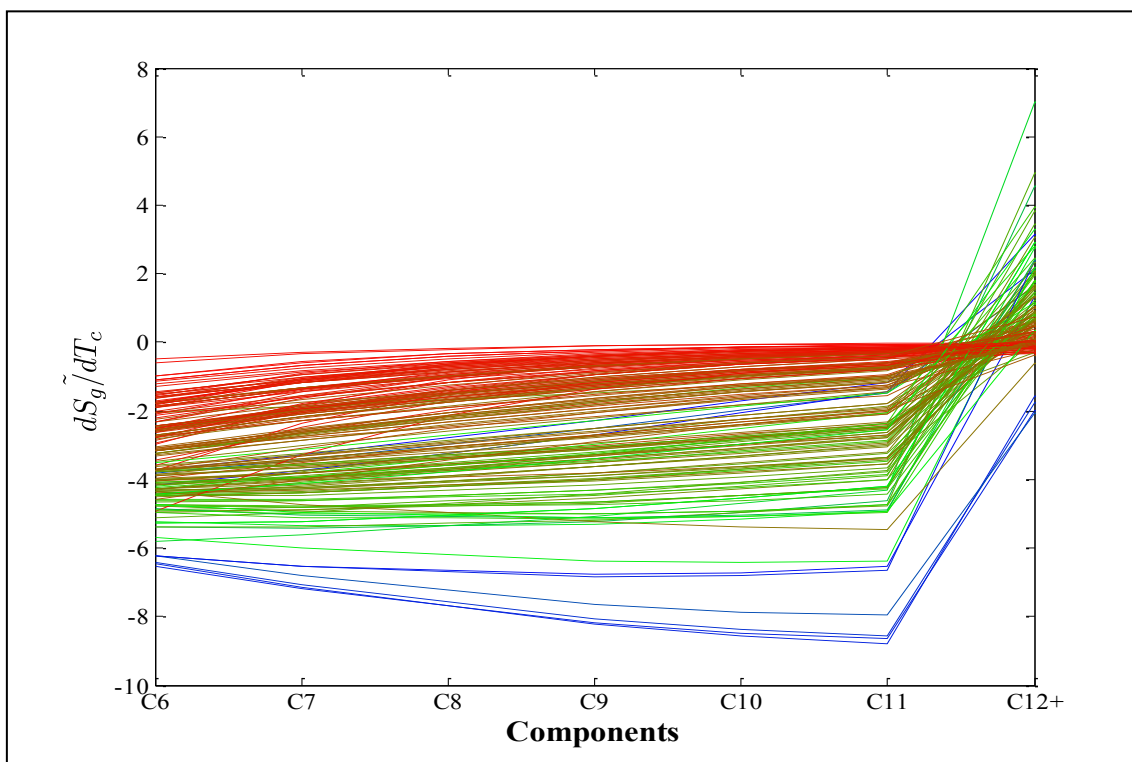
6.7.5 Ευαισθησία Σχετικής Πυκνότητα Αέριας Φάσης (S_g)

- Ευαισθησία S_g ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) κάθε συστατικού



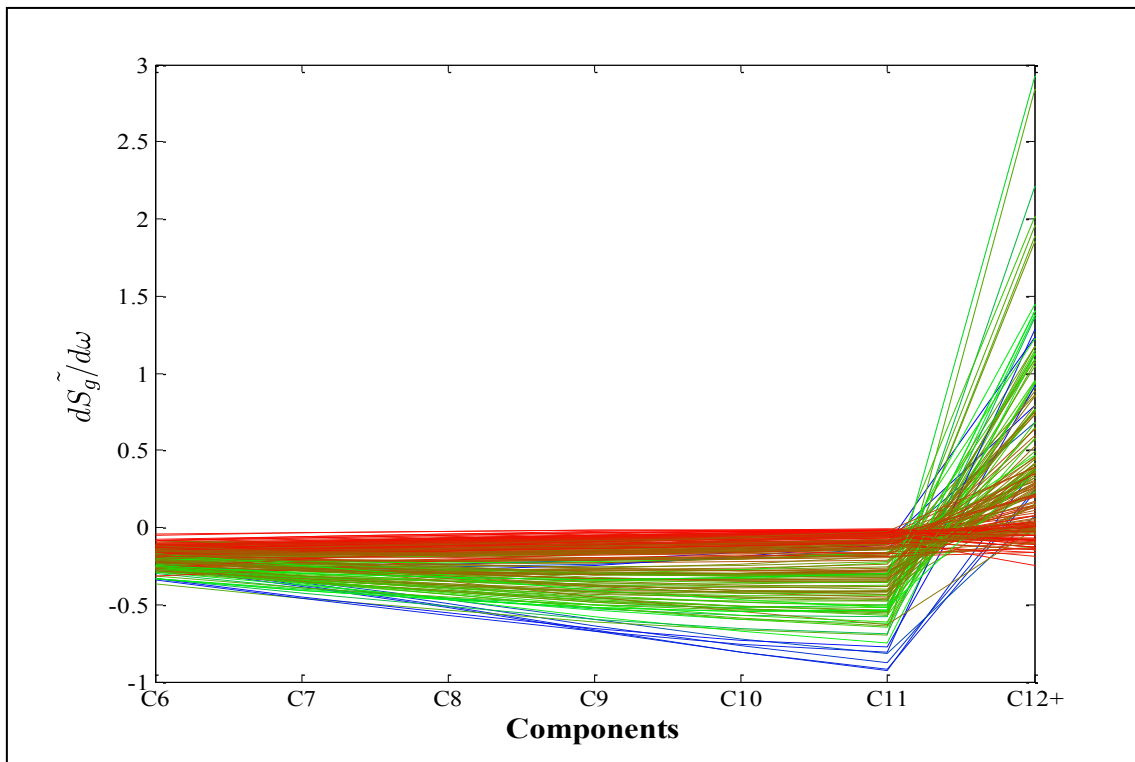
Διάγραμμα 6.46: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dS_g/dP_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

- Ευαισθησία S_g ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.47: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dS_g/dT_c για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

- Ευαισθησία S_g ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού



Διάγραμμα 6.48: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dS_g/d\omega$ για τα συστατικά C_6 ως C_{12+} .

Σύμφωνα με την Εξ.6.18 που ακολουθεί:

$$\left(\frac{\partial S_g^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d = \left(\frac{\partial d_g^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d + \left(\frac{\partial Z_V^{Pb}}{\partial P_c}\right)_d - \left(\frac{\partial P_b}{\partial P_c}\right)_d$$

Η παράγωγος του S_g ως προς τα P_c , T_c και ω κάθε συστατικού εξαρτάται από τις αντίστοιχες παραγώγους των d_g , Z_V και P_b . Οι δύο τελευταίοι όροι αποτελούν την παράγωγο του B_g , παρατηρώντας όμως τα Διαγράμματα 6.45-6.47 διαπιστώνεται μεγάλη απόκλιση από τα Διαγράμματα 6.42-6.44. Έτσι, διαπιστώνεται ότι οι παράγωγοι του S_g ως προς τα P_c , T_c και ω των συστατικών επηρεάζονται περισσότερο από τις αντίστοιχες παραγώγους του d_g .

Συνολικά από τα Διαγράμματα 6.46-6.48 η μεγαλύτερη ευαισθησία του S_g παρατηρείται ως προς το T_c του C_{12+} με μέγιστη μεταβολή 8%.

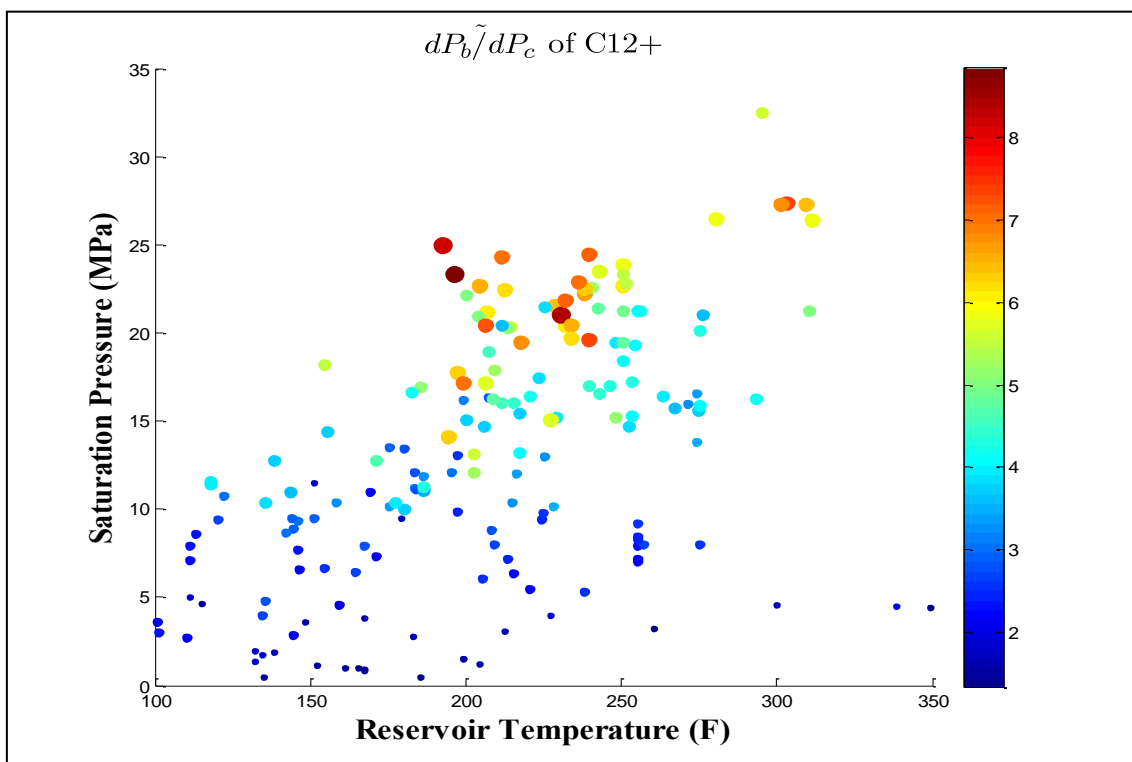
6.8 ΕΞΑΡΤΗΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΡVΤ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΠΙΕΣΗ ΚΟΡΕΣΜΟΥ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΑ

Εκτός από τα δισδιάστατα διαγράμματα στα οποία απεικονίζονται οι παράγωγοι κάθε ιδιότητας ως προς τα συστατικά παρουσιάζονται και τρισδιάστατα διαγράμματα στα οποία στον οριζόντιο άξονα απεικονίζεται η θερμοκρασία του ταμειυτήρα σε °F, στον κατακόρυφο άξονα η πίεση κορεσμού σε MPa, ενώ το χρώμα μεταβάλλεται ανάλογα με το χρώμα της παραγώγου. Συγκεκριμένα με μπλέ χρώμα απεικονίζεται οι χαμηλές τιμές των παραγώγων, ενώ με κόκκινο χρώμα οι ψηλές τιμές παραγώγων. Τα διαγράμματα αυτά δημιουργήθηκαν μόνο για το συστατικό C_{12+} καθώς οι χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες του συγκεκριμένου συστατικού απαιτούν τη μεγαλύτερη μεταβολή κατά τη διαδικασία ρύθμισης ενός μοντέλου, αφού προκύπτουν από συσχετίσεις. Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται μόνο για τις ιδιότητες P_b , B_o και d_o . Ο στόχος των διαγραμμάτων αυτών είναι να δείξουν την

σχέση των παραγώγων της εκάστοτε PVT ιδιότητας, με την θερμοκρασία ταμιευτήρα και την πίεση κορεσμού.

6.8.1 Ευαισθησία Πίεσης Κορεσμού (P_b)

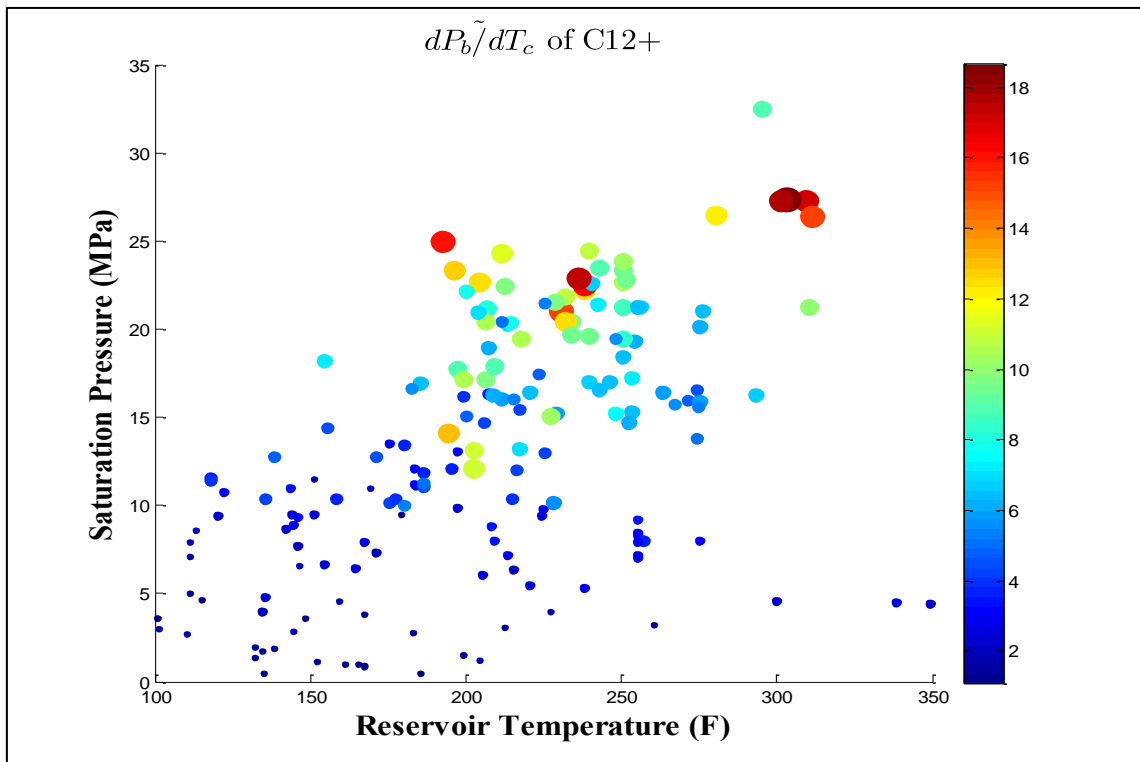
- Ευαισθησία P_b ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) των συστατικών



Διάγραμμα 6.49: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dP_b/dP_c για το συστατικό C₁₂₊ ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμιευτήρα (F).

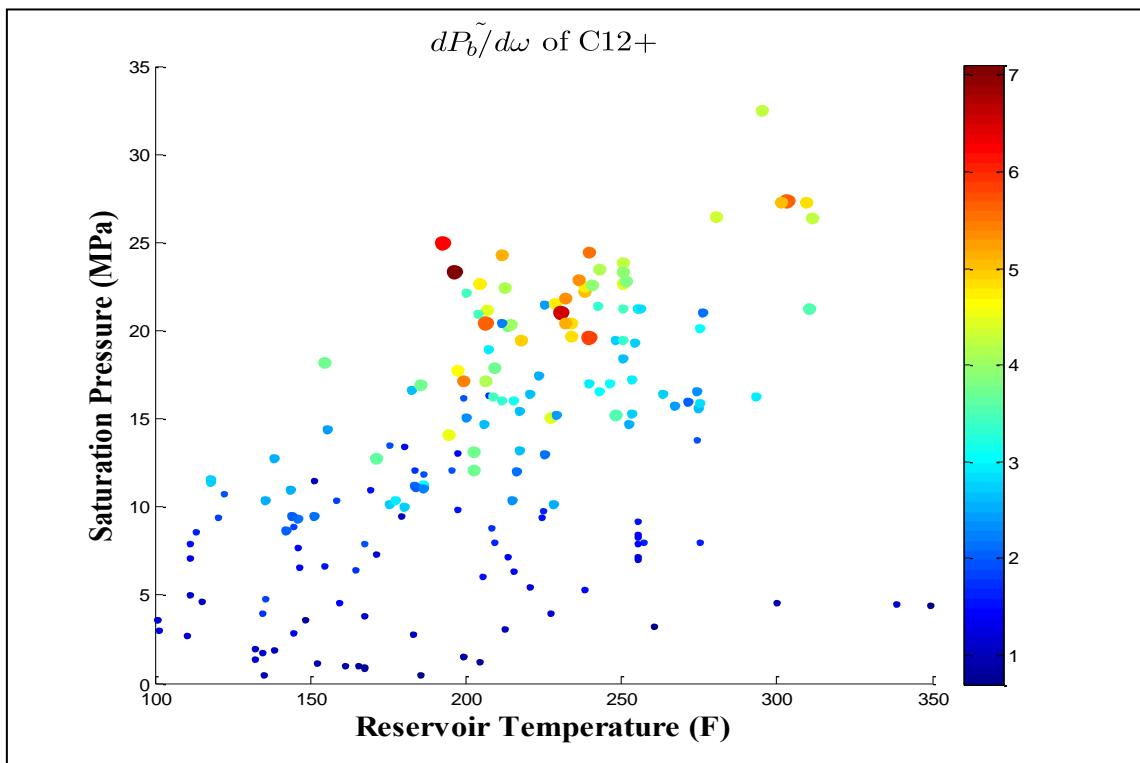
Από τα Διαγράμματα 6.49-6.51 διαπιστώνεται ότι τα δείγματα που εμφανίζουν χαμηλές πιέσεις κορεσμού σε θερμοκρασία ταμιευτήρα έχουν χαμηλές τιμές των παραγώγων του P_b ως προς όλες τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες P_c , T_c και ω του συστατικού C₁₂₊. Επιπλέον, παρατηρείται ότι καθώς αυξάνουν οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας αυξάνουν και οι τιμές των παραγώγων του P_b ως προς τα P_c , T_c και ω του C₁₂₊.

- Ευαισθησία P_b ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) των συστατικών



Διάγραμμα 6.50: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dP_b/dT_c για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).

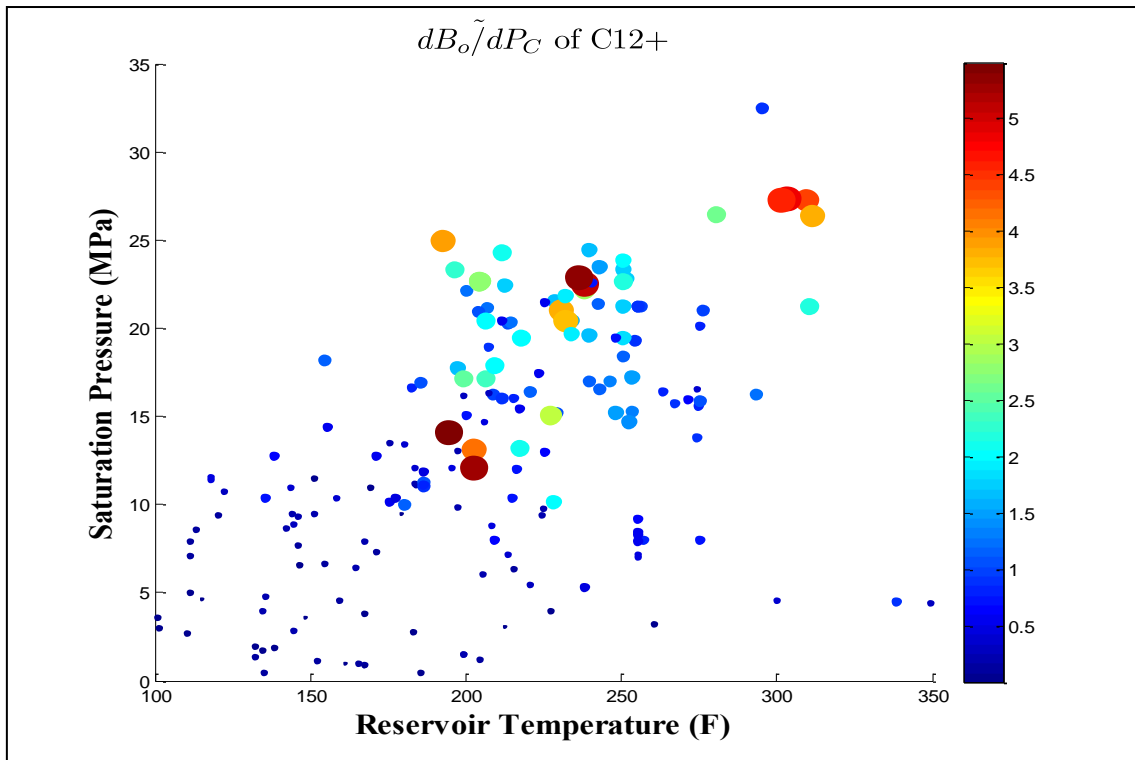
- Ευαισθησία P_b ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) των συστατικών



Διάγραμμα 6.51: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dP_b/d\omega$ για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).

6.8.2 Ευαισθησία Ογκομετρικού Συντελεστής Σχηματισμού Υγρής Φάσης (B_o)

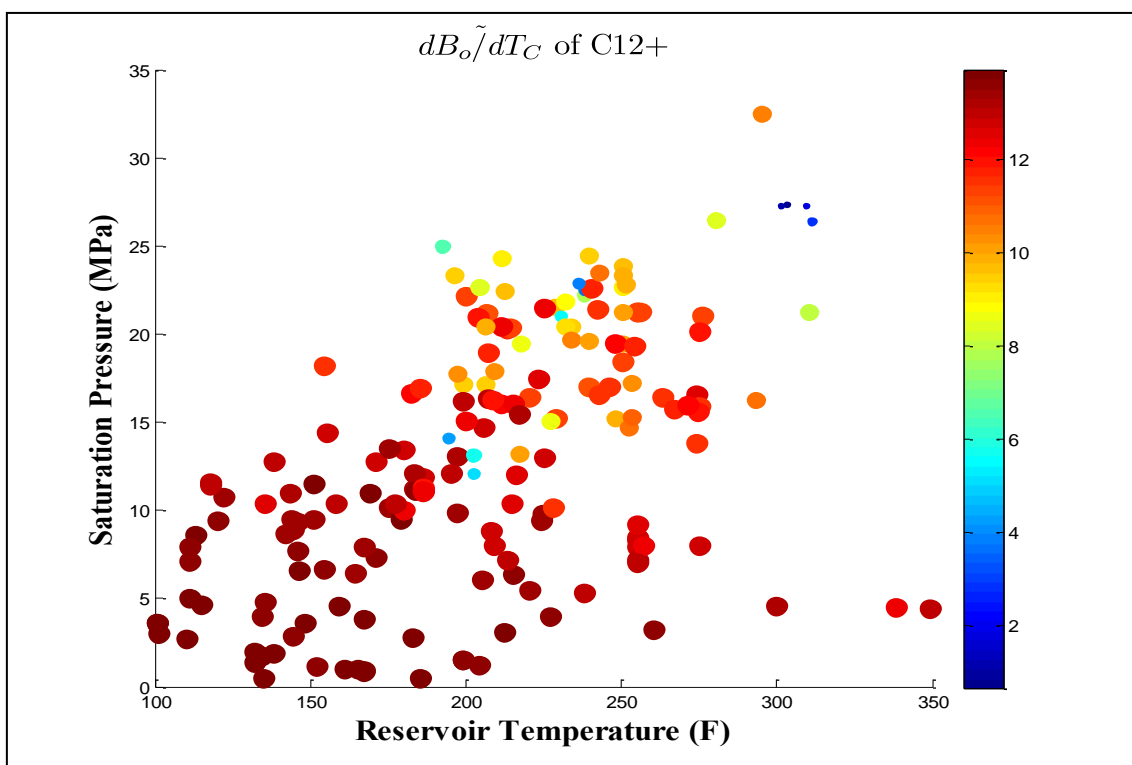
- Ευαισθησία B_o ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) των συστατικών



Διάγραμμα 6.52: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dP_c για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).

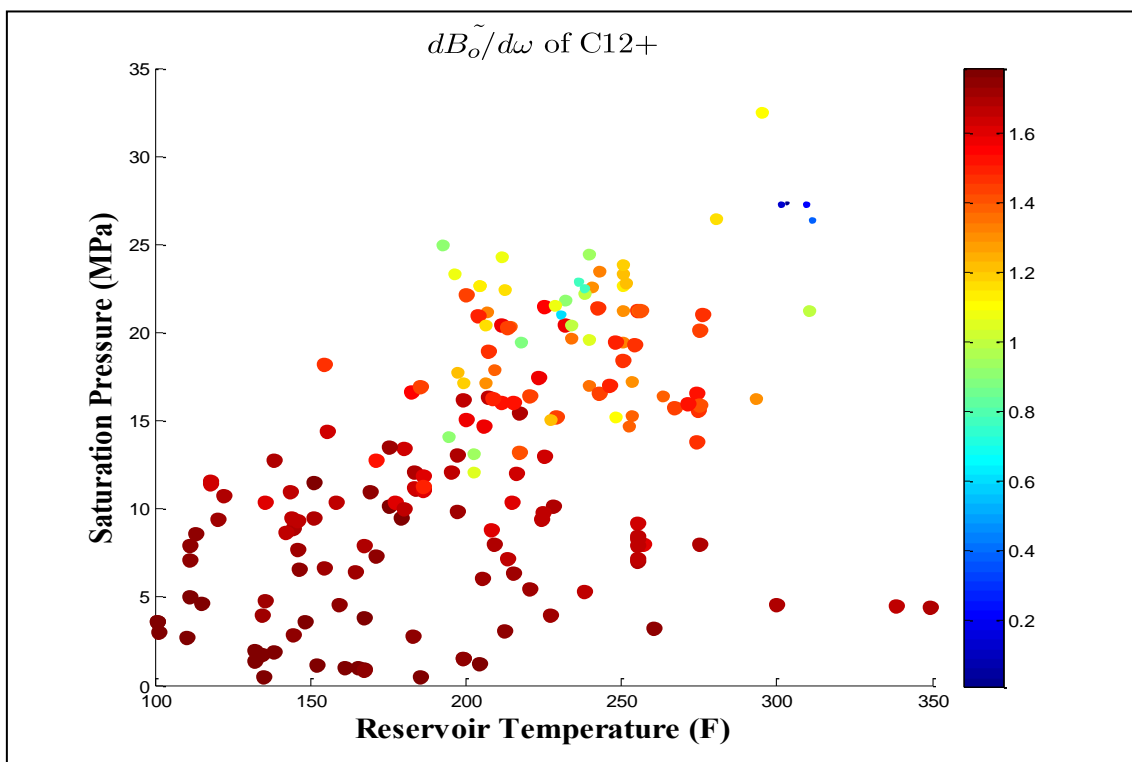
Από τα Διαγράμματα 6.52-6.54 διαπιστώνεται διαφορετική συμπεριφορά των παραγώγων του B_o ως προς το P_c του C_{12+} σε σχέση με αυτές του T_c και ω του C_{12+} . Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι τα δείγματα που εμφανίζουν χαμηλές πιέσεις κορεσμού σε θερμοκρασία ταμειυτήρα έχουν χαμηλές τιμές των παραγώγων του B_o ως προς το P_c του C_{12+} και με αύξηση των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας αυξάνουν οι τιμές των παραγώγων του B_o ως προς το P_c του C_{12+} . Αντίθετα, οι παράγωγοι του B_o ως προς το T_c και το ω του C_{12+} έχουν υψηλές παραγώγους σε χαμηλές πιέσεις κορεσμού σε θερμοκρασία ταμειυτήρα και καθώς αυξάνουν οι συνθήκες οι τιμές τους μειώνονται.

- Ευαισθησία B_o ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) των συστατικών



Διάγραμμα 6.53: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dB_o/dT_c για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).

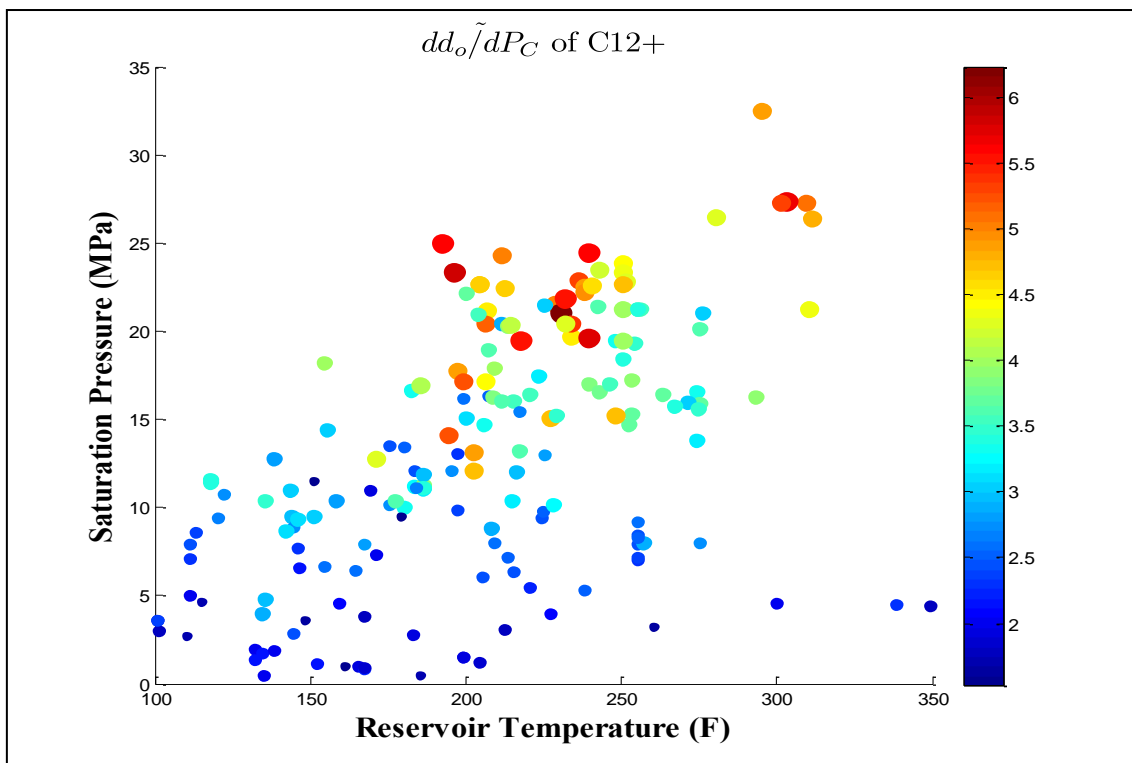
- Ευαισθησία B_o ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) των συστατικών



Διάγραμμα 6.54: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dB_o/d\omega$ για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).

6.8.3 Ευαισθησία Πυκνότητας Υγρής Φάσης (d_o)

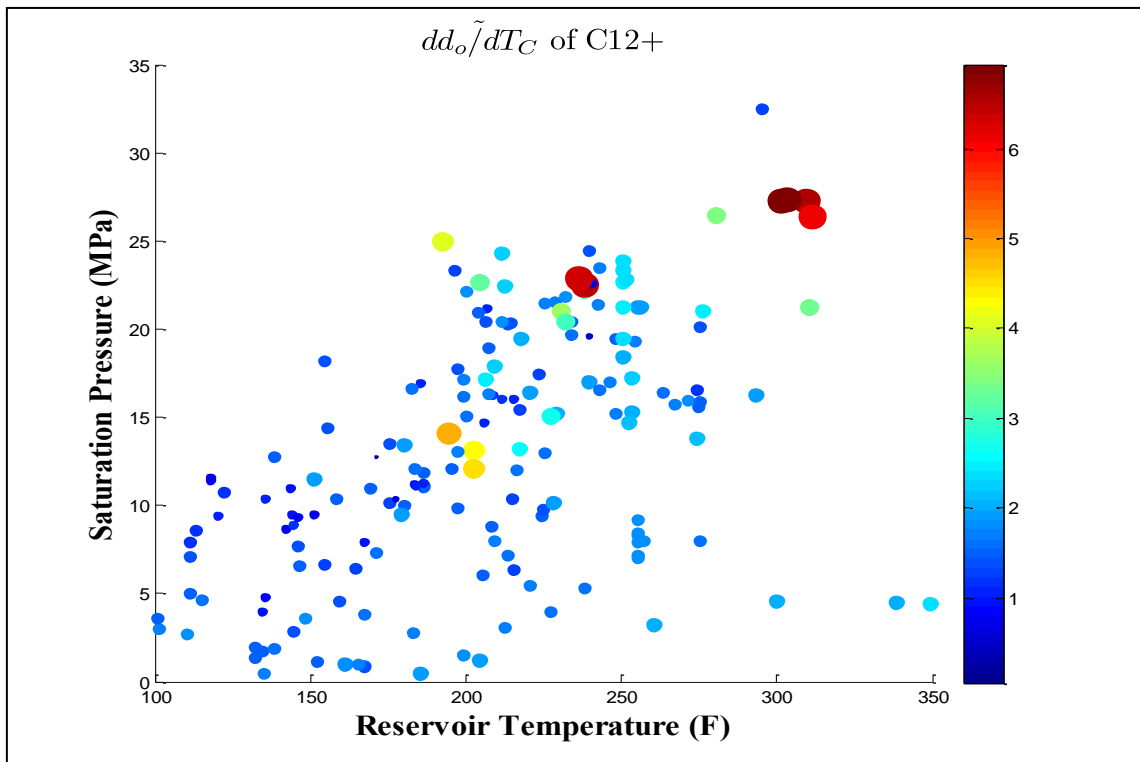
- Ευαισθησία d_o ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) των συστατικών



Διάγραμμα 6.55: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dd_o/dP_c για το συστατικό C_{12+} ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμειυτήρα (F).

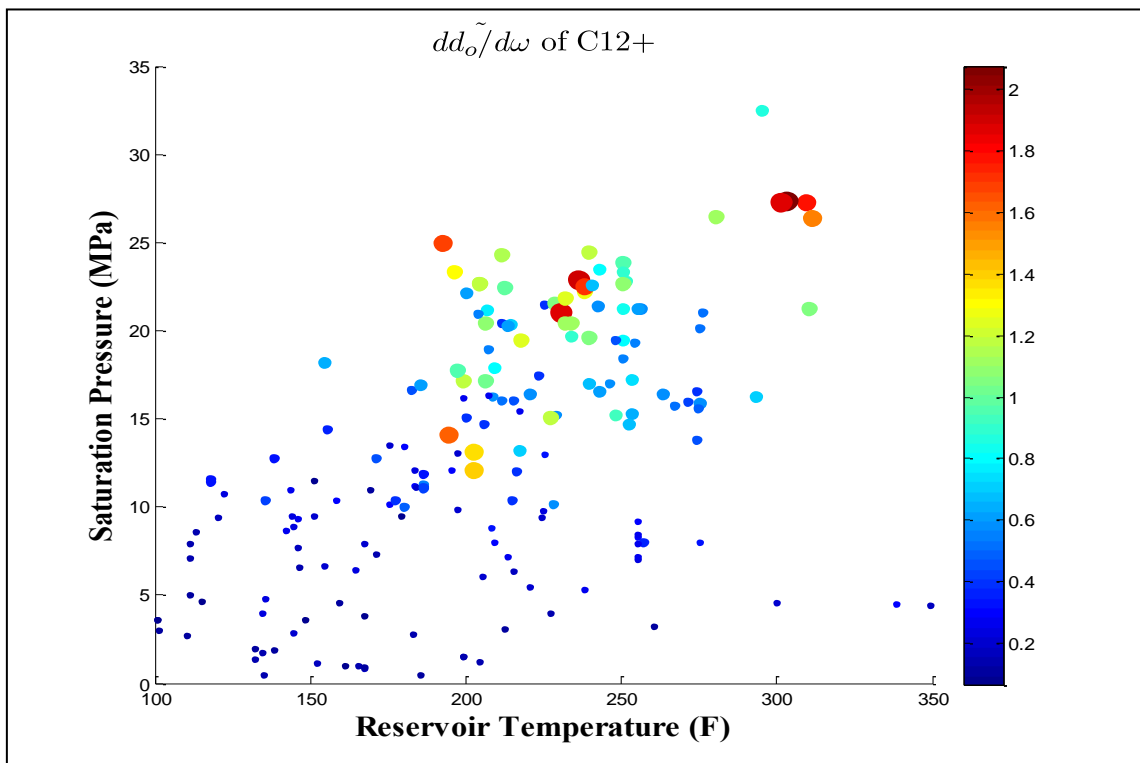
Από τα Διαγράμματα 6.55-6.57 διαπιστώνεται ότι τα δείγματα που εμφανίζουν χαμηλές πιέσεις κορεσμού σε θερμοκρασία ταμειυτήρα έχουν χαμηλές τιμές των παραγώγων του d_o ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες P_c , T_c και ω του C_{12+} . Επιπλέον, καθώς αυξάνουν οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας αυξάνουν και οι τιμές των παραγώγων αυτών.

- Ευαισθησία d_o ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) των συστατικών



Διάγραμμα 6.56: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος dd_o/dT_c για το συστατικό C₁₂₊ ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμιευτήρα (F).

- Ευαισθησία d_o ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) των συστατικών



Διάγραμμα 6.57: Αδιαστατοποιημένη παράγωγος $dd_o/d\omega$ για το συστατικό C₁₂₊ ως προς την πίεση κορεσμού (MPa) και τη θερμοκρασία ταμιευτήρα (F).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής μελετήθηκε η συμπεριφορά των παραγώγων των συνηθέστερων σύνθετων PVT ιδιοτήτων καθώς και των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων από τις οποίες αυτές παράγονται, ως προς την κρίσιμη πίεση, την κρίσιμη θερμοκρασία και τον ακεντρικό παράγοντα των βαρύτερων του πεντανίου συστατικών από τα οποία αποτελείται ένα πετρελαϊκό ρευστό. Για τον προσδιορισμό τους αναπτύχθηκαν υπολογιστικά μοντέλα σε συνδυασμό με τους αλγόριθμους i) του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας, ii) εκτόνωσης δυο φάσεων, iii) υπολογισμού σημείου φυσαλίδας, iv) της μελέτης διαφορικής εξάτμισης και v) της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson. Οι αλγόριθμοι αυτοί εφαρμόστηκαν σε υποσύνολο πετρελαίων μιας βάσης δεδομένων και υπολογίστηκαν τα θεμελιώδη μεγέθη, από τα οποία αντίστοιχα υπολογίστηκαν οι σύνθετες PVT ιδιότητες. Στη συνέχεια, με τη μέθοδο αριθμητικής παραγωγής υπολογίστηκαν οι παράγωγοι των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων από τις οποίες και προκύπτουν οι αντίστοιχες παράγωγοι των σύνθετων ιδιοτήτων PVT. Τέλος, σχηματίστηκαν διαγράμματα των παραγώγων των ιδιοτήτων ως προς τις ρυθμιζόμενες ιδιότητες κάθε συστατικού από C_6 ως C_{12+} καθώς και διαγράμματα των παραγώγων των ιδιοτήτων ως προς την πίεση κορεσμού και την θερμοκρασία ταμιευτήρα.

Από την εκτενή μελέτη των παραγώγων των θεμελιωδών μεγεθών και των PVT ιδιοτήτων ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών προέκυψαν σημαντικά συμπεράσματα.

Μοντέλα προσομοίωσης εργαστηριακών μελετών

Τα μοντέλα προσομοίωσης των εργαστηριακών μελετών, όπως δημιουργήθηκαν εκ νέου σε περιβάλλον Matlab, ήταν ιδιαιτέρως πολύπλοκα. Σημαντικό πρόβλημα δημιούργησε στη μελέτη διαφορικής εξάτμισης η εκτίμηση των αρχικών συντελεστών ισορροπίας, οι οποίοι προσδιορίζονται από την επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας στο ίδιο βήμα. Ωστόσο, είναι σαφές ότι μια τέτοια προσέγγιση οδηγεί σε σημαντική αύξηση του χρόνου εκτέλεσης των αλγορίθμων καθώς απαιτούνται πολυάριθμοι υπολογισμοί. Για την επιτάχυνση των αλγορίθμων παρακάμφθηκε ο αλγόριθμος σταθερότητας για κάθε βήμα μετά το πρώτο, εφόσον είναι βέβαιο ότι η πτώση πίεσης θα επιφέρει κατάσταση διφασικής ισορροπίας. Επομένως, ως αρχικά εκτιμώμενοι συντελεστές ισορροπίας, λαμβάνονταν οι τιμές που αυτοί είχαν λάβει μετά τη σύγκλιση του προηγούμενου βήματος. Μέσω αυτής της προσέγγισης ο χρόνος εκτέλεσης του μοντέλου μειώνεται σημαντικά.

Επίδραση του αριθμού των εκτελούμενων σταδίων της μελέτης διαφορικής εξάτμισης στην ακρίβεια των μετρήσεων

Στο εργαστήριο η μελέτη Διαφορικής Εξάτμισης πραγματοποιείται σχεδόν αποκλειστικά σε 5-8 στάδια, καθώς θεωρείται ότι οι PVT ιδιότητες δεν μεταβάλλονται αν αυξηθεί περαιτέρω ο αριθμός τους. Ωστόσο, μελετώντας με τη χρήση των υπολογιστικών μοντέλων την μεταβολή των PVT ιδιοτήτων και συγκεκριμένα του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης B_o και του λόγου αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου R_s με την αύξηση του αριθμού των σταδίων διαπιστώθηκε ότι οι τιμές των μετρούμενων ιδιοτήτων συνεχίζουν να αλλάζουν σημαντικά.

Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι αυξάνοντας τον αριθμό των σταδίων στα χαμηλής πτητικότητας πετρώματα, το B_o και το R_s παραμένουν πρακτικά αμετάβλητα, αλλά για τα ενδιαμέσως και υψηλής πτητικότητας πετρώματα παρατηρούνται ουσιαστικές μεταβολές. Σε δύο συγκεκριμένα παραδείγματα ρευστών ενδιαμέσως και υψηλής πτητικότητας, ο ογκομετρικός συντελεστής B_o όταν η μελέτη διαφορικής εξάτμισης εκτελείται σε 30 στάδια υφίσταται μείωση της τάξης του 6% και 14% συγκριτικά με τις τιμές που σημειώνονται κατά τη διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων. Για τα ίδια δείγματα, ο δείκτης R_s μειώνεται κατά 10% και

18% αντίστοιχα όταν εκτελείται με τη μελέτη διαφορικής εξάτμισης σε 30 στάδια. Στη συνέχεια, μελετώντας άλλα 3 δείγματα υψηλής πτητικότητας παρατηρήθηκε μείωση στο B_o όταν η μελέτη διαφορικής εξάτμισης εκτελείται σε 30 στάδια της τάξης του 14%, 13% και 16%, συγκριτικά με τις τιμές που σημειώνονται κατά τη διαφορική εξάτμιση 5 σταδίων και για το R_s μείωση ίση με 18%, 17% και 17% αντίστοιχα.

Ανατρέχοντας στον ορισμό του B_o , ότι δηλαδή εκφράζει το λόγο του όγκου μιας ποσότητας πετρελαίου σε συνθήκες ταμειυτήρα ως προς τον όγκο του πετρελαίου όταν εκτονωθεί σε κανονικές συνθήκες, γίνεται κατανοητό ότι για δεδομένο πετρέλαιο και θερμοκρασία ταμειυτήρα η μείωση του B_o προκαλείται από αύξηση του παραγόμενου όγκου του πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες. Ανάλογα εξηγείται και η μεταβολή του R_s , το οποίο αντιπροσωπεύει τον όγκο του διαλυμένου αερίου σε κανονικές συνθήκες προς τον όγκο του πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες. Συγκεκριμένα, αυξάνοντας τα στάδια της μελέτης διαφορικής εξάτμισης προκαλείται μείωση του R_s , διότι αυξάνεται ο παραγόμενος όγκος του πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες.

Επομένως, αυξάνοντας τα στάδια της μελέτης διαφορικής εξάτμισης, τα πτητικά πετρέλαια αποδίδουν μεγαλύτερη ποσότητα πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες.

Ευαισθησία θεμελιωδών μεγεθών και PVT ιδιοτήτων ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών

Για την μελέτη της ευαισθησίας των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων όπως το ολικό μοριακό κλάσμα n_g , ο συντελεστής απόκλισης υγρής φάσης Z_L , ο συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης Z_V και η πίεση κορεσμού P_b ως προς την κρίσιμη πίεση P_c , την κρίσιμη θερμοκρασία T_c και τον ακεντρικό παράγοντα ω δημιουργήθηκαν διαγράμματα των τιμών των αντίστοιχων παραγώγων για κάθε ρευστό της βάσης δεδομένων και για κάθε συστατικό τους. Από τη μελέτη αυτή προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Για το ολικό μοριακό κλάσμα n_g διαπιστώθηκε ότι με αύξηση του P_c κάθε συστατικού αυτό αυξάνεται, ενώ με αύξηση των T_c και ω του κάθε συστατικού το n_g μειώνεται. Επίσης, τα χαμηλής πτητικότητας δείγματα εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στα P_c , T_c και ω των συστατικών C_2-C_6 , τα ενδιάμεσης πτητικότητας στα P_c , T_c και ω των $C_3 - C_9$ και τα υψηλής πτητικότητας δείγματα στα P_c , T_c και ω των $C_6 - C_{12+}$.

Ο συντελεστής απόκλισης της αέριας φάσης Z_V σε συνθήκες κορεσμού παρουσίασε τόσο αρνητικές όσο και θετικές μεταβολές καθώς μεταβάλλονται τα P_c , T_c και ω των συστατικών του μίγματος, ανάλογα με το σημείο που ορίζουν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες στο διάγραμμα των αντιστοιχών καταστάσεων του Standing.

Σχετικά με το συντελεστή απόκλισης Z_L της υγρής φάσης σε συνθήκες κορεσμού, η αύξηση του P_c του C_{12+} προκαλεί κυρίως αύξηση του Z_L με εξαίρεση ελάχιστα πετρέλαια στα οποία παρατηρήθηκε μείωση. Αντιθέτως, η αύξηση του T_c και ω του C_{12+} προκαλεί πάντα αύξηση του Z_L .

Για την πίεση κορεσμού P_b σε θερμοκρασία ταμειυτήρα παρατηρήθηκε αύξηση με την αύξηση των P_c , T_c και ω του C_{12+} , ενώ ως προς το P_c και T_c των συστατικών C_6-C_{11} παρατηρήθηκε αύξηση αλλά και μείωση του P_b .

Από την μελέτη των παραγώγων των σύνθετων PVT ιδιοτήτων, δηλαδή του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης B_o , του λόγου αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s , της πυκνότητας υγρής φάσης d_o , του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού αέριας φάσης B_g και της σχετικής πυκνότητας αέριας φάσης S_g , προέκυψαν ανάλογα συμπεράσματα.

Αρχικά διαπιστώθηκε η αναγκαιότητα αδιαστατοποίησης των παραγώγων και της αναγωγής των τιμών τους ως προς την σύσταση, καθώς η συγκέντρωση επηρεάζει σημαντικά τις παραγώγους, με αποτέλεσμα υψηλές συγκεντρώσεις να οδηγούν και σε υψηλές τιμές στις παραγώγους. Επιπλέον χωρίς την αδιαστατοποίηση δεν μπορούσαν να συγκριθούν οι παράγωγοι των θεμελιωδών μεγεθών και σύνθετων ιδιοτήτων ως προς διαφορετικές

χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες μεταξύ τους, προκειμένου να προσδιοριστεί ποια θερμοδυναμική ιδιότητα επιδρά περισσότερο σε κάθε μέγεθος.

Για τον ογκομετρικό συντελεστή σχηματισμού της υγρής φάσης B_o στην πίεση κορεσμού διαπιστώθηκε ότι με αύξηση του P_c των συστατικών C_6-C_{12+} αυτό αυξάνεται, ενώ με αύξηση των T_c και ω των συστατικών C_6-C_{12+} αυτό μειώνεται.

Ο λόγος αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου R_s σε συνθήκες κορεσμού παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά με το n_g , δηλαδή με αύξηση του P_c κάθε συστατικού αυξάνεται και με αύξηση των T_c και ω κάθε συστατικού μειώνεται.

Σε ό,τι αφορά την πυκνότητα της υγρής φάσης d_o σε συνθήκες κορεσμού, διαπιστώθηκε ότι με αύξηση των P_c και ω του C_{12+} αυξάνεται, ενώ με την αύξηση του T_c κάθε συστατικού το d_o στα υψηλής πτητικότητας πετρέλαια αυξάνεται, στα χαμηλής πτητικότητας μειώνεται και στα ενδιάμεσης πτητικότητας είτε αυξάνεται είτε μειώνεται.

Ανάλογα συμπεράσματα προέκυψαν για τις ιδιότητες της αέριας φάσης, δηλαδή της πρώτης φυσαλίδας αερίου που παράγεται σε συνθήκες κορεσμού.

Για τον ογκομετρικό συντελεστή σχηματισμού της αέριας φάσης B_g παρατηρήθηκε ότι με αύξηση του P_c κάθε συστατικού αυτό μειώνεται. Επίσης, αύξηση των T_c και ω των συστατικών C_6-C_9 οδηγεί είτε σε αύξηση είτε σε μείωση του B_g , ενώ αύξηση των T_c και ω των C_9-C_{12+} οδηγεί πάντα σε μείωση.

Για το S_g αύξηση του P_c κάθε συστατικού οδηγεί είτε σε αύξηση είτε σε μείωση, συγκεκριμένα στα πτητικά πετρέλαια για αύξηση του P_c του C_{12+} παρατηρήθηκε αύξηση του S_g , ενώ στα μη πτητικά παρατηρήθηκε μείωση. Για αύξηση των T_c και ω των C_6-C_{11} παρατηρείται μείωση του S_g , ενώ για αύξηση του T_c και ω του C_{12+} παρατηρείται αύξηση.

Ένα γενικό συμπέρασμα το οποίο επιβεβαιώθηκε από όλα τα διαγράμματα εκτός του n_g και του R_s ήταν ότι οι θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ιδιότητες και οι σύνθετες PVT ιδιότητες εμφανίζουν μέγιστη ευαισθησία ως προς τα P_c , T_c και ω του βαρέως κλάσματος C_{12+} . Αυτό οφείλεται στο ότι οι συγκεκριμένες τιμές δεν είναι σταθερές αλλά προκύπτουν από συσχετίσεις με αποτέλεσμα μια μικρή μεταβολή σε αυτές να οδηγεί σε μεγάλη μεταβολή των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και των συνθέτων ιδιοτήτων PVT.

Από τα τρισδιάστατα διαγράμματα των παραγώγων των ιδιοτήτων P_b , B_o και d_o ως προς τα P_c , T_c και ω του C_{12+} συναρτήσει της πίεσης κορεσμού και της θερμοκρασία του κάθε δείγματος, διαπιστώθηκε ότι η ευαισθησία των P_b και d_o ως προς τα P_c , T_c και ω του C_{12+} αυξάνεται καθώς αυξάνουν η πίεση κορεσμού και η θερμοκρασία ταμειυτήρα. Αντίστοιχη είναι και η ευαισθησία το B_o ως προς το P_c του C_{12+} , όμως ως προς το T_c και ω του C_{12+} η ευαισθησία του B_o μειώνεται με αύξηση της πίεσης κορεσμού και τις θερμοκρασίας.

Προτεινόμενη μεθοδολογία ρύθμισης υπολογιστικών μοντέλων

Τα αποτελέσματα της μελέτης επιβεβαιώνουν τις συνήθεις πρακτικές ρύθμισης ενός υπολογιστικού μοντέλου προσομοίωσης της μελέτης διαφορικής εξάτμισης βασισμένο σε κυβικές καταστατικές εξισώσεις, οι οποίες επικεντρώνονται στις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες του βαρέως κλάσματος, διότι όπως ήδη αναφέρθηκε η μελέτη έδειξε ότι τόσο οι θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ιδιότητες όσο και οι σύνθετες PVT ιδιότητες εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς στις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες του C_{12+} .

Επιπλέον, η μεγάλη εξάρτηση των PVT ιδιοτήτων από τις θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ιδιότητες οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η ρύθμιση ενός μοντέλου θα έπρεπε να πραγματοποιείται ως προς αυτά τα μεγέθη και όχι ως προς τις σύνθετες ιδιότητες. Μια τέτοιου είδους ρύθμιση θα οδηγούσε σε καλύτερα αποτελέσματα καθώς μια ομαλή και ακριβής συμπεριφορά του μοντέλου ως προς τις θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ιδιότητες όπως το ολικό μοριακό κλάσμα n_g , ο συντελεστής απόκλισης υγρής φάσης Z_L , ο συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης Z_V και η πίεση κορεσμού P_b θα εξασφάλιζε την συνέπειά του ως

προς όλες τις υπόλοιπες ιδιότητες συμπεριλαμβανομένων και των συνθέτων ιδιοτήτων PVT (π.χ. τιμές του B_o που να βρίσκονται σε αρμονία με τις τιμές του R_s και της πυκνότητας).

Επίσης, η αδιαστατοποίηση αποτελεί ένα τρόπο σύγκρισης της ευαισθησίας ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστατικών και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη ρύθμιση υπολογιστικών μοντέλων, καθώς προσδιορίζει τον βαθμό επίδρασης κάθε χαρακτηριστικής θερμοδυναμικής ιδιότητας στις θεμελιώδεις θερμοδυναμικές ιδιότητες και σύνθετες PVT ιδιότητες και αναδεικνύει ποια (χαρακτηριστική θερμοδυναμική ιδιότητα) ασκεί μεγαλύτερη επίδραση σε αυτές.

Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα και συμπεράσματα που προέκυψαν παρατίθενται προτάσεις για περαιτέρω μελέτη:

- Μελέτη της ευαισθησίας των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και των σύνθετων PVT ιδιοτήτων ως προς τους συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij} .
- Επέκταση της μελέτης ευαισθησίας των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και των σύνθετων PVT ιδιοτήτων σε πιέσεις μικρότερες από την πίεση κορεσμού των πετρελαίων.
- Τυποποίηση των καμπυλών ευαισθησίας ως προς διαφορετικά συστατικά έτσι ώστε να δημιουργηθούν «πρότυπες καμπύλες» οι οποίες θα πρέπει να καθοδηγούν την διαδικασία ρύθμισης των προσομοιωτών ισορροπίας φάσεων με μοντέλα καταστατικών εξισώσεων.
- Ανάλογη μελέτη της ευαισθησίας των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και των σύνθετων PVT ιδιοτήτων αερίων συμπυκνωμάτων ως προς τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών.

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ

C = ισοθερμοκρασιακή συμπίεσιμότητα (psi^{-1})

B_o = ογκομετρικός συντελεστής υγρής φάσης (vol/vol)

B_g = ογκομετρικός συντελεστής αέριας φάσης (vol/vol)

d_o = πυκνότητα υγρής φάσης (kg/m^3)

f^V = τάση διαφυγής αέριας φάσης

f^L = τάση διαφυγής υγρής φάσης

n_g = μοριακό κλάσμα αέριας φάσης

GOR = λόγος αερίου πετρελαιο (vol/vol)

k_{ij} = συντελεστής αλληλεπίδρασης

K_i = συντελεστής ισορροπίας

n_g = μοριακό κλάσμα (mol)

P_c = κρίσιμη πίεση (Pa)

P_{pr} = ψευδοανηγμένη πίεση

P_r = ανηγμένη πίεση

R_s = λόγος αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου (vol/vol)

S_g = σχετική πυκνότητα αέριας φάσης

T_c = κρίσιμη θερμοκρασία (K)

T_{pr} = ψευδοανηγμένη θερμοκρασία

T_r = ανηγμένη θερμοκρασία

v = γραμμομοριακός όγκος (L^3/n , $\text{ft}^3/\text{lbm mol}$)

v_c = κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος (L^3/n , $\text{ft}^3/\text{lbm mol}$)

V_c = κρίσιμος όγκος (L^3 , m^3 , ft^3)

V_r = Ανηγμένος όγκος

Z_v = συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης

Z_L = συντελεστής απόκλισης υγρής φάσης

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Πασαδάκης Ν. (2009), "Ορυκτά καύσιμα", Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [2] Βαρότσης Ν. (2007), "Μηχανική ταμιευτήρων", Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- [3] Dake L.P.(1978), "Fundamentals of reservoir engineering", Elsevier, Netherlands.
- [4] Atkins P.W. (2005), "Φυσικοχημεία Τόμος 1", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- [5] Whitson C.H. and Brulé M.R. (2000), "Phase Behaviour", SPE Volume 20, Texas.
- [6] Poling B.E., Prausnitz J.M. and O'Connell J.P. (2001), "The properties of gases and liquids", McGraw-Hill, New York
- [7] Van der Waals J.D. (1873), "Continuity of the gaseous and liquid state of matter"
- [8] Redlich O. and Kwong J.N.S. (1949) "On the thermodynamics of solutions, V. An equation of state, Fugacities of gaseous solutions, " Chem. Rev.
- [9] Soave G. (1972), "Equilibrium Constants from a modified Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Sci. 27, No. 6, 1197.
- [10] Peng D.Y. and Robinson D.B. (1976), "A new-constant Equation of State, "Ind. & Eng.Chem. **15**, No. 1, 59.
- [11]http://en.wikipedia.org/wiki/Equation_of_state#Peng.E2.80.93Robinson_equation_of_state
- [12] Baker L.E., Pierce, A.C., and Luks, K.D. (1982), "Gibbs energy analysis of phase equilibria", SPEJ 731, Trans., AIIME, **273**.
- [13] Michelsen M.L. (1982), "The isothermal flash problem. Part I. Stability", Fluid Phase Equilibria , **9**, 1.
- [14] Wilson G.M. (1969), "A Modified Redlich-Kwong Equation of State, Application to General Physical Data Calculations", paper 15c presented at the AIChE Natl. Meeting, Cleveland, Ohio
- [15] Twu C.H. (1984), "An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids", Fluid Phase Equilibria No. 16, 137.
- [16]<http://mathworld.wolfram.com/NumericalDifferentiation.html>