



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**Μελέτη ευαισθησίας βασικών ιδιοτήτων PVT αερίων
συμπυκνωμάτων ως προς τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των
βαρύτερων συστατικών**

Γεωργαντάς Νικόλαος

Διπλωματική Εργασία

Εξεταστική επιτροπή:

Καθ. Νικόλαος Βαρότσης (επιβλέπων)

Καθ. Ζαχαρίας Αγιουτάντης

Δρ. Βασίλειος Γαγάνης

Χανιά,
Σεπτέμβριος 2014

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω στον επιβλέποντα Καθηγητή, κ. Νικόλαο Βαρότση, τις ευχαριστίες και την ευγνωμοσύνη μου, για την καθοδήγηση και την υποστήριξή του καθ'όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του καθώς και την αμέριστη συμπαράσταση και υποστήριξή του σε όλες τις τεχνικές δυσκολίες που παρουσιάστηκαν στην εκπόνηση της εργασίας μου, ευχαριστώ θερμά τον Διδάκτορα της σχολής, κ. Βασίλειο Γαγάνη.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Ζαχαρία Αγιουτάντη για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή, καθώς και για τις παρατηρήσεις και τις επισημάνσεις του.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου και τα αγαπημένα μου πρόσωπα, για την υποστήριξη και συμπαράστασή τους σε κάθε βήμα της ζωής μου.

Γεωργαντάς Νικόλαος
Σεπτέμβριος 2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο προσδιορισμός της ογκομετρικής συμπεριφοράς μειγμάτων υδρογονανθράκων, όπως είναι τα αέρια συμπυκνώματα, επιτυγχάνεται είτε μέσω πειραματικών μετρήσεων είτε μέσω εξειδικευμένων υπολογιστικών μοντέλων. Η λειτουργία των μοντέλων αυτών βασίζεται στην μαθηματική επίλυση κυβικών καταστατικών εξισώσεων (Equation of State, EoS). Η βελτιστοποίηση των προβλέψεων των υπολογιστικών μοντέλων, επιτυγχάνεται τροποποιώντας τους συντελεστές των κυβικών EoS, ως προς τις παραμέτρους χαρακτηρισμού των επί μέρους συστατικών των μειγμάτων. Για την εκτέλεση της ρύθμισης (tuning) του υπολογιστικού μοντέλου, είναι απαραίτητη η εκ των προτέρων γνώση της επίδρασης (ευαισθησίας) των παραμέτρων χαρακτηρισμού των συστατικών, στις θερμοδυναμικές ιδιότητες (PVT ιδιότητες) των μειγμάτων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, μελετάται η ευαισθησία των βασικών PVT ιδιοτήτων αέριων συμπυκνωμάτων ως προς τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών του ρευστού. Ο προσδιορισμός της ευαισθησίας των βασικών PVT ιδιοτήτων των αέριων συμπυκνωμάτων, έγινε εφικτός με την ανάπτυξη εξειδικευμένου κώδικα, σε περιβάλλον Matlab, ο οποίος βασίζει τη λειτουργία του στην υλοποίηση των αλγορίθμων θερμοδυναμικής σταθερότητας (Phase Stability) και εκτόνωσης δύο φάσεων (Flash Problem) σε κατάλληλο συνδυασμό με τον αλγόριθμο εύρεσης του σημείου κορεσμού (άνω σημείου δρόσου) που επίσης αναπτύχθηκε έτσι ώστε να προσομοιώνεται υπολογιστικά η πειραματική διαδικασία της μελέτης παραγωγής υπό σταθερό όγκο (Constant Volume Depletion, CVD).

Με την εφαρμογή του κώδικα προσομοίωσης που αναπτύχθηκε, σε μια βάση δεδομένων 170 πραγματικών ρευστών αέριων συμπυκνωμάτων, έγινε προσδιορισμός των θεμελιωδών μεγεθών όπως το μοριακό κλάσμα (n_g), ο συντελεστής απόκλισης αέριας και υγρής φάσης (Z_v και Z_l αντίστοιχα), καθώς και των παραγώγων μεγεθών της πυκνότητας της υγρής φάσης (d_o), της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης (S_g), των συντελεστών όγκου υγρού συμπυκνώματος (Retrograde Liquid Deposit, RLD), και του αθροιστικά παραγόμενου αερίου (Cumulative Produced Fluid, CPF). Για τα μεγέθη αυτά, πραγματοποιήθηκε αριθμητικός προσδιορισμός των παραγώγων τους, ως προς τις θερμοδυναμικές ιδιότητες κρίσιμη πίεση (P_c), κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) και ακεντρικός παράγοντας (ω) των βαρύτερων συστατικών των μειγμάτων. Με κατάλληλη επεξεργασία των παραγώγων αυτών, κατασκευάστηκαν διαγράμματα που φανερώνουν τις τάσεις των ευαισθησιών όπως προκύπτουν από την θερμοδυναμική.

Από την ανάλυση και ερμηνεία των διαγραμμάτων αυτών, προέκυψαν συμπεράσματα που αναμένεται να βοηθήσουν σημαντικά τον σχεδιασμό των αλγορίθμων ρύθμισης των υπολογιστικών μοντέλων ώστε το μοντέλο του ρευστού που θα προκύψει από τον αλγόριθμο παλινδρόμησης να είναι θερμοδυναμικά αξιόπιστο εντός ενός σημαντικού εύρους τιμών των μεταβλητών για τις οποίες θα κληθεί να παράσχει πρόβλεψη.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή	7
1.1 Γενικά περί υδρογονανθράκων	7
1.2 Χημική σύσταση ορυκτών υδρογονανθράκων	8
1.3 Συστηματική ταξινόμηση πετρελαίων	9
1.4 Θεωρία γένεσης υδρογονανθράκων	10
1.5 Μετανάστευση παγίδευση	11
1.6 Ταμιευτήρας	12
1.6.1 Περιγραφή τύπων παγίδων	12
1.6.1.1 Δομικές παγίδες	12
1.6.1.2 Στρωματογραφικές παγίδες	13
1.6.1.3 Υδροδυναμικές παγίδες	14
1.7 Μεθοδολογία έρευνας και αξιοποίησης ταμιευτήρων	15
1.7.1 Επιφανειακή έρευνα	16
1.7.2 Γεωλογική έρευνα	16
1.7.3 Γεωφυσική έρευνα	16
1.7.3.1 Μαγνητική διασκόπηση	17
1.7.3.2 Βαρυτομετρική διασκόπηση	17
1.7.3.3 Σεισμική διασκόπηση	17
1.7.4 Ερευνητικές γεωτρήσεις	18
1.7.5 Αξιολόγηση και Εκμετάλλευση Ταμιευτήρα	19
 Κεφάλαιο 2 Μοντέλα περιγραφής της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών των ταμιευτήρων και οι εργαστηριακές μελέτες για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων PVT	 21
2.1 Καταστατικές εξισώσεις	21
2.1.1 Ιδανικό αέριο	21
2.1.1.1 Νόμοι των Ιδανικών αερίων	21
2.1.2 Πραγματικό αέριο	24
2.2 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις	24
2.2.1 Καταστατική εξίσωση Van der Waals	25
2.2.2 Καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong (RK EOS)	26
2.2.3 Καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK EOS)	27
2.2.4 Κανόνες ανάμιξης	28
2.2.5 Καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR EOS)	28
2.3 Υπολογισμός Ιδιοτήτων βαρέως κλάσματος	30
2.4 Επίλυση κυβικής εξίσωσης	34
2.5 Ισορροπία φάσεων ρευστών ταμιευτήρων	39

2.5.1	PVT Ιδιότητες	39
2.5.2	Γενικά περί υπολογιστικών μοντέλων υπολογισμού PVT ιδιοτήτων	39
2.5.3	Περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ρευστών ταμιευτήρων	40
2.5.3.1	Περιγραφή του προβλήματος	40
2.5.4	Συνθήκες και δυνάμεις που καθορίζουν την ισορροπία σε ένα σύστημα	41
2.5.5	Ισορροπία φάσεων ενός συστατικού	42
2.5.6	Ισορροπία φάσεων δύο συστατικών	44
2.5.7	Ισορροπία φάσεων για μείγμα πολλών συστατικών	45
2.6	Αέριο συμπύκνωμα (Gas Condensate)	46
2.6.1	Ανάδρομη συμπύκνωση	47
2.6.2	Εργαστηριακές μέθοδοι προσδιορισμού PVT ιδιοτήτων για αέρια συμπυκνώματα	48
2.6.2.1	Μελέτη σταθερής μάζας	49
2.6.2.2	Μελέτη παραγωγής υπό σταθερό όγκο (CVD)	50
2.7	Πρόβλημα θερμοδυναμικής σταθερότητας (Phase Stability)	51
2.7.1	Ορισμός προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Baker	52
2.7.2	Πρόβλημα θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Michelsen	54
2.8	Πρόβλημα διαχωρισμού πετρελαϊκού μείγματος σε δύο φάσεις (Two Phase Flash)	60
2.8.1	Μαθηματική περιγραφή του προβλήματος εκτόνωσης δύο φάσεων	60
2.8.2	Αλγοριθμική επίλυση του προβλήματος δύο φάσεων	61
2.9	Ευαισθησία μαθηματικού μοντέλου	65

Κεφάλαιο 3 Ανάπτυξη μοντέλου για την μελέτη της ευαισθησίας των βασικών PVT ιδιοτήτων αέριων συμπυκνωμάτων ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών

3.1	Αντικείμενο Διπλωματικής εργασίας	66
3.2	Μοντέλα προσομοίωσης εργαστηριακών μελετών αέριων συμπυκνωμάτων	67
3.2.1	Αλγόριθμος ανίχνευσης ύπαρξης σημείου κορεσμού	68
3.2.2	Αλγόριθμος προσδιορισμού σημείου κορεσμού αερίου συμπυκνώματος	69
3.2.3	Αλγόριθμος προσομοίωσης δοκιμής παραγωγής υπό σταθερό όγκο (CVD)	70

Κεφάλαιο 4 Δημιουργία βάσης δεδομένων. Υλοποίηση δομής υπολογισμού παραγώγων θεμελιωδών μεγεθών

4.1	Εισαγωγή	73
4.2	Περιγραφή βάσης δεδομένων των υπό μελέτη ρευστών αέριων συμπυκνωμάτων	73
4.3	Επιλογή των καταλληλότερων μελετών	74
4.4	Περιγραφή της τελικής βάσης δεδομένων	79
4.5	Δημιουργία παραγώγων εξεταζόμενων μεγεθών	93

Κεφάλαιο 5 Ανάλυση ευαισθησίας θεμελιωδών θερμοδυναμικών και σύνθετων PVT Ιδιοτήτων αέριων συμπυκνωμάτων.	95
5.1 Εισαγωγή	95
5.2 Παράγωγος της πίεσης κορεσμού σε θερμοκρασία ταμειυτήρα	97
5.2.1 Παράγωγος της πίεσης κορεσμού ως προς την κρίσιμη πίεση	97
5.2.2 Παράγωγος της πίεσης κορεσμού ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία	98
5.2.3 Παράγωγος της πίεσης κορεσμού ως προς τον ακεντρικό παράγοντα	100
5.3 Ανάλυση ευαισθησίας θερμοδυναμικών μεγεθών στη θερμοκρασία ταμειυτήρα για το 50 ^ο βήμα της δοκιμής CVD	101
5.3.1 Ευαισθησία του μοριακού κλάσματος της αέριας φάσης	101
5.3.2 Ευαισθησία του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης	103
5.3.3 Ευαισθησία του συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης	108
5.3.4 Ευαισθησία της τιμής του συνολικού αριθμού mole	111
5.3.5 Ευαισθησία της τιμής του αριθμού mole της αέριας φάσης	113
5.3.6 Ευαισθησία της τιμής του αριθμού mole της υγρής φάσης	116
5.3.7 Ευαισθησία του όγκου της αέριας φάσης	118
5.3.8 Ευαισθησία του όγκου της υγρής φάσης	121
5.3.9 Ευαισθησία της σχετικής πυκνότητας αέριας φάσης	124
5.3.10 Ευαισθησία της πυκνότητας της υγρής φάσης	126
5.3.11 Ευαισθησία του ποσοστού σχηματισμού ανάδρομου συμπυκνώματος RLD	129
5.3.12 Ευαισθησία αθροιστικής ποσότητας παραχθέντος αερίου (CPF)	132
5.4 Συμπεράσματα	135
5.5 Προτεινόμενη μεθοδολογία για τη ρύθμιση υπολογιστικών μοντέλων	137
5.6 Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη	138
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	139

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Γενικά περί υδρογονανθράκων

Οι υδρογονάνθρακες (αέριοι και υγροί) που υπάρχουν σήμερα στο εσωτερικό του φλοιού της γης, είναι αποτέλεσμα πολύπλοκων και εξαιρετικά μακροχρόνιων γεωλογικών, θερμοχημικών και βιολογικών διεργασιών. Η κυρίαρχη θεωρία περί της δημιουργίας τους, αναφέρεται στον ενταφιασμό μεγάλων ποσοτήτων οργανικής ύλης, ως συστατικά ιζημάτων, σε πυθμένες ωκεανών και στη συνέχεια, εξαιτίας της συνεχούς βύθισής τους σε όλο και μεγαλύτερα βάθη και με την επίδραση βακτηρίων (στα μικρά βάθη) και της πίεσης και θερμοκρασίας (στα μεγαλύτερα βάθη), μετατροπή αυτών σε πολύπλοκες ενώσεις που καλούμε υδρογονάνθρακες.

Οι υδρογονάνθρακες αποτελούν σήμερα την κυρίαρχη πηγή ενέργειας, καθώς και πρώτη ύλη για την παραγωγή ποικίλων χημικών προϊόντων.

Απαντώνται σε υγρή και αέρια μορφή, και έχουν πλούσιο ενεργειακό περιεχόμενο ανά μονάδα μάζας (και αντίστοιχα όγκου σε κανονικές συνθήκες, για τους αέριους υδρογονάνθρακες), και είναι εύκολοι στην μεταφορά και αποθήκευσή τους (συγκριτικά με άλλες πηγές ενέργειας π.χ. πυρηνικά) γεγονός που τους κάνει μέχρι και σήμερα αναντικατάστατη πηγή ενέργειας.

Τα ρευστά υδρογονανθράκων που απαντώνται στα κοιτάσματα, είναι κατά κανόνα μίγματα αργού πετρελαίου (crude oil) και φυσικού αερίου (natural gas) τα οποία βρίσκονται σε συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. Οι φυσικές ιδιότητες αυτών των μειγμάτων εξαρτώνται κυρίως από τη σύστασή τους, καθώς επίσης και από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία του κοιτάσματος μπορεί να ληφθεί ως σταθερή ή έστω ως ελαφρά εξαρτώμενη από το βάθος (weak depth function), για όσο δεν υπάρχει εξωτερική θερμική παρέμβαση (π.χ. εισπίεση υπέρθερμου ατμού ή αερίου, τεχνικές waterflooding κλπ.)

Οι υδρογονάνθρακες (υγροί και αέριοι) καθώς και το νερό των σχηματισμών, συνυπάρχουν εντός του πορώδους του πετρώματος που τα φιλοξενεί και ουσιαστικά μοιράζονται τον διαθέσιμο χώρο. Όλα τα προαναφερθέντα ρευστά, βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ τους.

Εν γένει, τα ρευστά αυτά διαιρούνται σε πέντε υποκατηγορίες με αυξανόμενη χημική πολυπλοκότητα. Αυτές είναι οι εξής : ξηρό αέριο(dry gas) , υγρό αέριο(wet gas), αέριο συμπύκνωμα(gas condensate), πτητικό πετρέλαιο(volatile oil) και μαύρο πετρέλαιο(black oil). Παραδόξως όμως, η θερμοδυναμική συμπεριφορά των αέριων συμπυκνωμάτων και των πτητικών πετρελαίων θεωρείται πιο πολύπλοκη σε σχέση με τις άλλες τρεις κατηγορίες ρευστών.

Η κατανομή των συστατικών σε ένα πετρελαϊκό μίγμα, και όχι απλά ο αριθμός των συστατικών, καθώς και οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες βρίσκονται, καθορίζουν την συμπεριφορά του και το κατά πόσο ένα ρευστό είναι ή όχι κοντά στην κρίσιμη κατάσταση (critical state). Πολύπλοκες θερμοδυναμικές συμπεριφορές ρευστών, συνδέονται συνήθως με συστήματα τα οποία χαρακτηρίζονται ότι βρίσκονται πλησίον του κρίσιμου σημείου (near critical). Πολύπλοκες

συμπεριφορές συσχετίζονται επίσης και με μείγματα τα οποία περιέχουν συστατικά επτανίων ή και βαρύτερα C₇₊ σε περιεκτικότητες από 10 έως 15 % κατά mole.

Κατά τη διάρκεια της παραγωγής πετρελαίου και αερίου, η πίεση μειώνεται διαρκώς και το παραμένον ρευστό διαφοροποιείται ως προς τη σύσταση, σε σχέση με το αρχικό μείγμα, και ως συνέπεια παρουσιάζει και διαφορετική ογκομετρική και θερμοδυναμική συμπεριφορά. Διαφοροποίηση των παραπάνω μπορεί επίσης να επέλθει και ως συνέπεια διαδικασίας εισπίεσης αερίου. Η μεταβολή αυτών των μεγεθών λαμβάνει χώρα καθ' όλη τη διάρκεια της διαδικασίας παραγωγής.

1.2 Χημική σύσταση ορυκτών υδρογονανθράκων

Οι ορυκτοί υδρογονάνθρακες είναι κυρίως μίγματα ενώσεων άνθρακα και υδρογόνου ποικίλων ατομικών βαρών. Επιπροσθέτως, εμπεριέχονται στη σύστασή τους αζώτο, οξυγόνο, θείο καθώς και κάποια μεταλλικά στοιχεία. Η σύστασή τους παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις και μεγάλη ποικιλία και εξαρτάται κυρίως, από την προέλευση, την ηλικία, το είδος της οργανικής ύλης από την οποία δημιουργήθηκε. Μια μέση στοιχειακή ανάλυση των απαντήσιμων υδρογονανθράκων φαίνεται στον πίνακα 1.1, παρακάτω.

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

Πίνακας 1.1 : Συνήθης κατανομή χημικών στοιχείων σε μείγματα υδρογονανθράκων (Whitson and Brule, 2000)

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες τις οποίες αποκτούν τα μείγματα υδρογονανθράκων, εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες, οι κυριότεροι των οποίων είναι η σύσταση και η προέλευση του οργανικού υλικού, οι διάφορες επιδράσεις που δέχτηκε κατά την διάρκεια της γεωλογικής του ιστορίας καθώς και οι διάφορες αλλοιώσεις που υπέστη. Με τη σειρά τους, οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν τις παραμέτρους της μετανάστευσης και της παγίδευσης του ρευστού. Κατά δε το στάδιο της εκμετάλλευσης, οι ιδιότητες των ρευστών καθορίζουν σε ένα μεγάλο βαθμό τις μεθόδους παραγωγής και την απόδοση του κοιτάσματος.

Οι άπειροι συνδυασμοί των πιο πάνω αναφερθέντων παραγόντων που είναι δυνατόν να υπάρξουν, έχουν σαν αποτέλεσμα μια τεράστια ποικιλία χημικής σύστασης στα ανευρισκόμενα κοιτάσματα υδρογονανθράκων. Το χρώμα με το οποίο μπορεί να απαντηθεί το πετρέλαιο ποικίλει επίσης, από μαύρο σκούρο σε ανοικτό και από πρασινωπό σε σκούρο κόκκινο, και με ιξώδες από εξαιρετικά υψηλό και άρα παχύρευστο, σε εξαιρετικά μικρό και άρα λεπτόρευστο σαν το νερό.

Η μεγάλη ποικιλία της σύστασης των υδρογονανθράκων επιβάλλει μια αντίστοιχη ποικιλία στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, πράγμα που κάνει πραγματικά πολύπλοκη και επίπονη την πρόβλεψη και την θεωρητική τους διερεύνηση. Παρ' όλα αυτά μια προσεκτική ματιά στα είδη των μορίων των δειγμάτων των ρευστών αλλά και στα είδη των στοιχείων που τα αποτελούν, εμφανίζουν πιθανά μοτίβα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μια πιο ομαδοποιημένη μελέτη της χημικής σύστασης. Για αρχή, δύο μόνο στοιχεία, ήτοι ο άνθρακας και το υδρογόνο αποτελούν το 90-98% κατά βάρος της στοιχειακής ανάλυσης ενός μέσου δείγματος.

Έπειτα, το θείο βρίσκεται σε μικρές ποσότητες, αν υπάρχει καθόλου, είτε με τη μορφή μερκαπτάνων, οι οποίες αποτελούν ενώσεις άνθρακα-θείου-υδρογόνου συνήθως μεγάλου μοριακού βάρους, είτε υπό της μορφής του υδροθείου οπότε και βρίσκεται σε μεγαλύτερη σχετική περιεκτικότητα στο μείγμα.

Ίχνη οξυγόνου και αζώτου περιέχονται σε μεγαλομόρια όπως τα ασφατένια, όπου παίζουν το ρόλο γέφυρας μεταξύ σχηματισμών ατόμων κυρίως άνθρακα και υδρογόνου. Επίσης μπορεί να είναι παρόντα και σε μορφή διοξειδίου του άνθρακα ή μοριακού αζώτου.

Τέλος, στοιχεία μετάλλων περιέχονται συχνά σε οργανομεταλλική μορφή στο πετρέλαιο και παρ' ότι ευρίσκονται σε ίχνη, η παρουσία τους μπορεί να είναι καθοριστική για την τιμή του πετρελαίου εξ' αιτίας της δράσεως μερικών εξ' αυτών, όπως το νικέλιο ή το βανάδιο, σαν δηλητηρίων των καταλυτών που χρησιμοποιούνται κατά την διύλιση και επεξεργασία του αργού πετρελαίου.

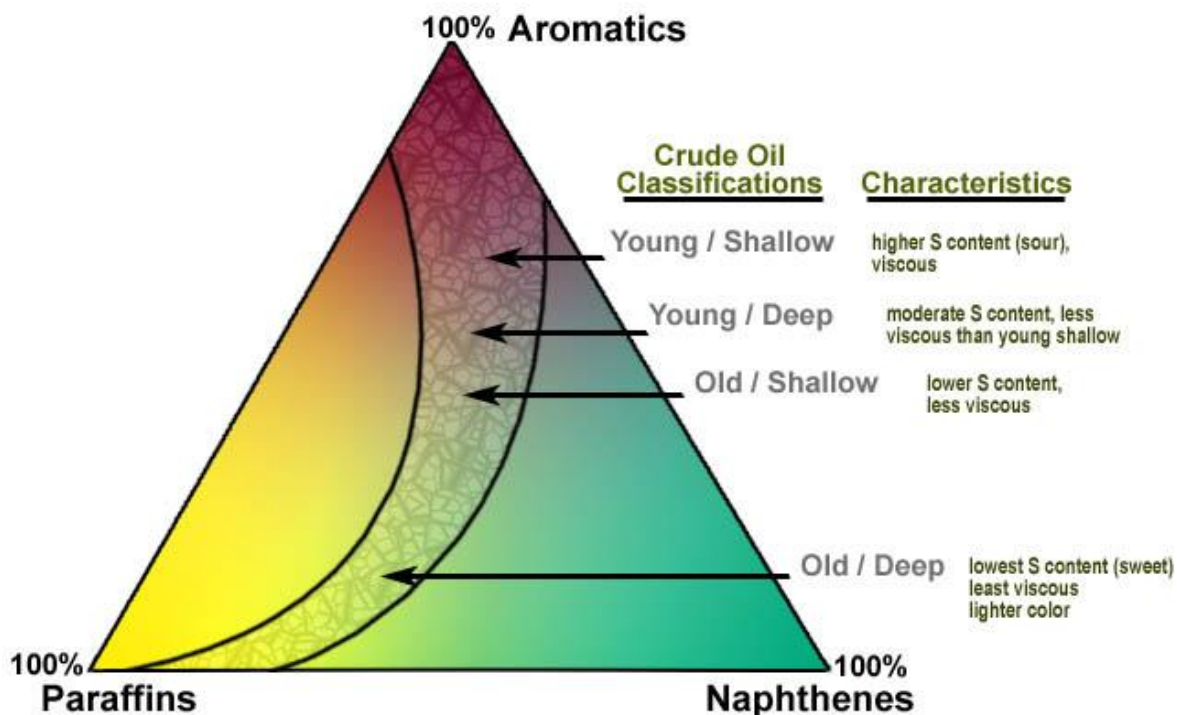
Ένα δεύτερο πλεονέκτημα στην ταξινόμηση της πολύπλοκης χημικής σύστασης, είναι το γεγονός ότι οι δεκάδες, αν όχι εκατοντάδες, ενώσεις που περιέχονται στους υδρογονάνθρακες, από πλευράς δομής, μπορούν να διαιρεθούν σε τέσσερις βασικές ομόλογες σειρές :

- Τα αλκάνια ή κανονικούς υδρογονάνθρακες ή παραφίνες
- Τα ισο-αλκάνια
- Τους κυκλικούς υδρογονάνθρακες ή ναφθένια
- Τους αρωματικούς ή ακόρεστους υδρογονάνθρακες

Η χημική σύσταση των υδρογονανθράκων συμπληρώνεται από ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους που ανήκουν στην ομάδα των ασφατενίων και ρητινών, τα μόρια των οποίων επιδεικνύουν υψηλό βαθμό πολυπλοκότητας. Περιέχουν και ετεροάτομα (άτομα εκτός άνθρακα και υδρογόνου) ως επί τω πλείστον άζωτο, θείο και οξυγόνο και για τον λόγο αυτό είναι γνωστά και σαν NSO ενώσεις. Τα ασφατένια και οι ρητίνες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι υπό στερεά μορφή. Είναι παρόντα σε όλα τα πετρώματα ως συστατικά του βαρέως κλάσματος, η συμμετοχή τους δε, στη ολική σύσταση του μείγματος, μπορεί να κυμανθεί μεταξύ 25-60%. Απεναντίας, απουσιάζουν από τα περισσότερα συμπυκνώματα (gas condensate).

1.3 Συστηματική ταξινόμηση πετρελαίων

Η συστηματική ταξινόμηση των πετρελαίων έχει τεράστια σημασία λόγω της ποικιλομορφίας με την οποία αυτό απαντάται στη φύση. Μια πρώτη απόπειρα ταξινόμησης ήταν ο χωρισμός τους σε κατά βάση παραφινικά ή ναφθενικά ή ενδιάμεσα ρευστά. Η πλειοψηφία των ρευστών εμπίπτει στην τελευταία κατηγορία. Οι προσπάθειες για μια καθολική ταξινόμηση είναι πολλές και υπάρχουν πολλά συστήματα ταξινόμησης. Παρ' όλα αυτά, το περισσότερο αποδεκτό σύστημα ταξινόμησης, διακρίνει το πετρέλαιο βάσει της περιεκτικότητάς του σε παραφίνες, αρωματικές και ναφθενικές ενώσεις.



Εικόνα 1.1 : Τριγωνικό σύστημα συστηματικής ταξινόμησης υδρογονανθράκων (EGEE 101, Energy and the environment, Lesson 5, Crude Quality Issues – (https://courseware.e-education.psu.edu/courses/egee101/L05_petroleum/L05_quality.html))

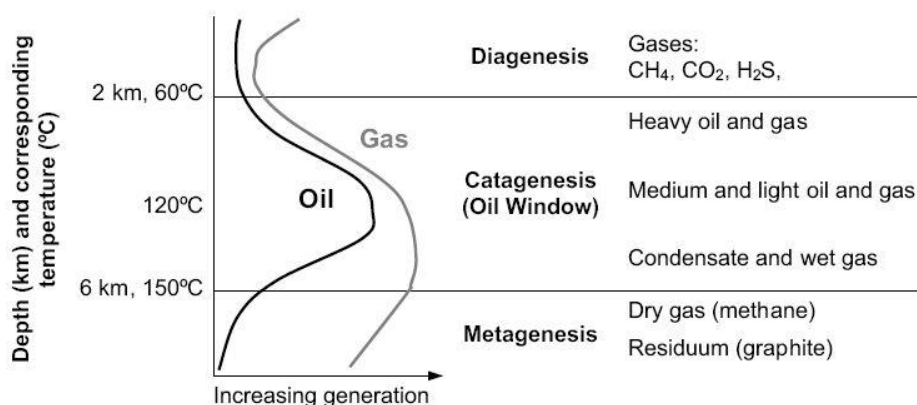
Οι Tissot και Welte πρότειναν ένα τριγωνικό διάγραμμα (εικόνα 1.1), με τις τρεις κορυφές να αναπαριστούν την 100% περιεκτικότητα σε κορεσμένους υδρογονάνθρακες η πρώτη, σε ναφθένια η δεύτερη και σε αρωματικούς και NSO η Τρίτη. Κάθε δείγμα λοιπόν, ανάλογα με τη σχετική του περιεκτικότητα στις τρεις αυτές ομάδες, μπορεί να παρασταθεί με ένα σημείο στο εσωτερικό του διαγράμματος. Σε παγκόσμια κλίμακα, η πλειοψηφία των υδρογονανθράκων κλίνει προς τα αρωματικά-ενδιάμεσα ενώ αν συμπεριληφθούν και τα τεράστια κοιτάσματα βαρέων πετρελαίων του Δυτικού Καναδά και της Βενεζουέλας, υπάρχει μετατόπιση προς τα αρωματικά-ασφαλτικά και αρωματικά-ναφθενικά.

1.4 Θεωρία γένεσης υδρογονανθράκων

Η γένεση των υδρογονανθράκων συνδέεται με την ιζηματογένεση και συγκεκριμένα με την παγίδευση, διατήρηση των ποσοτήτων οργανικής ύλης εντός των ιζημάτων και στη συνέχεια τη θερμοχημική ωρίμανση και μετανάστευσή τους σε γεωλογικές δομές που αποκαλούμε «παγίδες».

Τα οργανικά κατάλοιπα φυτών και οργανισμών, διατηρήθηκαν σε αναερόβιο περιβάλλον εντός ιζηματογενών στρωμάτων. Κατά την πρώτη φάση της ιζηματογένεσης (διαγένεση), μικροοργανισμοί μετατρέπουν μέρος του οργανικού υλικού σε μεθάνιο, ως αποτέλεσμα της μεταβολικής τους δραστηριότητας, οδηγώντας έτσι στο σχηματισμό του βιογενικού αερίου. Καθώς η διαδικασία της ιζηματογένεσης συνεχίζεται, ο ενταφιασμός των υλικών προχωράει και σαν συνέπεια η θερμοκρασία και η πίεση αυξάνουν ως το σημείο όπου αναστέλλεται η δράση των μικροοργανισμών. Αυτή η φάση σηματοδοτεί την λήξη της διαγένεσης και την είσοδο σε μια νέα φάση την καταγένεση. Σε αυτή τη φάση, λαμβάνουν χώρα ποικίλες θερμικές μετατροπές στο οργανικό υλικό, σχηματίζεται κηρογόνο το οποίο στη συνέχεια και εντός του ίδιου σταδίου

διασπάται σε μικρότερα και περισσότερο ευκίνητα μόρια τα βιτουμένα, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται σε μικρότερα μόρια υγρής και αέριας φάσης και έχουμε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία διφασικών συστημάτων πετρελαίου και αερίου. Καθώς το βάθος αυξάνει ακόμα περισσότερο, το στάδιο της καταγένεσης φτάνει στο τέλος του και μπαίνουμε πλέον στο στάδιο της μεταγένεσης, το οποίο και συνδέεται με τον πρώιμο μεταμορφισμό των πετρωμάτων. Σε αυτό το στάδιο, το εναπομείναν οργανικό υλικό, υπόκειται στην επίδραση της θερμοκρασίας του μάγματος και διαφόρων υδροθερμικών δραστηριοτήτων και έτσι αυτό καταλήγει να αποτελείται μόνο από μεθάνιο και ένα υπόλειμμα άνθρακα ως κατάλοιπο του κηρογόνου. Το υπόλειμμα αυτό εν τέλει μετατρέπεται σε γραφίτη ενώ το μεθάνιο σχηματίζει αποθέματα φυσικού αερίου. Τα παραπάνω φαίνονται σχηματικά στην εικόνα 1.2



Εικόνα 1.2 : Το «παράθυρο» σχηματισμού υδρογονανθράκων συναρτήσει του βάθους και της θερμοκρασίας και γεωθερμικής βαθμίδας 2.6 οC/100m (μέση τιμή βαθμίδος) (Selley, 1998)

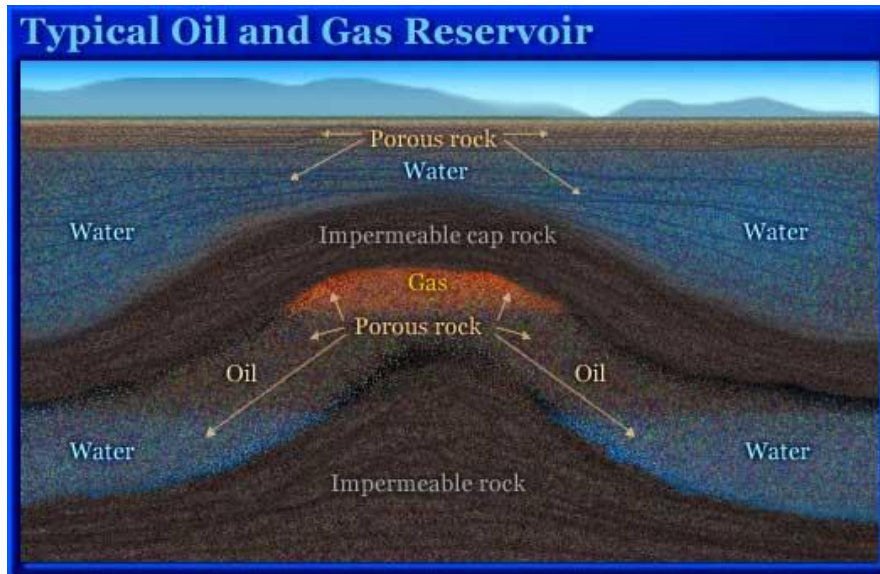
1.5 Μετανάστευση παγίδευση

Η δημιουργία των μορίων υδρογονανθράκων μέσα στα ιζηματογενή πετρώματα, όπως περιγράφηκε παραπάνω, 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 μπορούν να επαναληφθούν πολλές φορές κατά τη διάρκεια της ωρίμανσης. Η πρωτογενής μετανάστευση είναι πολύ βραδεία και λαμβάνει χώρα διαμέσου πορώδους μέσου συνήθως ελάχιστα διαπερατού μέχρις ότου οι υδρογονάνθρακες συναντήσουν ευνοϊκότερες συνθήκες ροής οπότε η δευτερογενής μετανάστευση καθίσταται πολύ ταχύτερη.

Η ροή των υδρογονανθράκων μέσα στα διαπερατά στρώματα κατά την διάρκεια της δευτερογενούς μετανάστευσης ρυθμίζεται κυρίως από τις δυνάμεις βαρύτητας καθώς οι υδρογονάνθρακες έχοντας μικρότερη πυκνότητα από το νερό του σχηματισμού 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, ευνοϊκής γεωμετρίας, όπου οι τριχοειδείς πιέσεις εισόδου στους πόρους αυτού, δεν δύναται να υπερνικηθούν από τις δυνάμεις της άνωσης. Για να είναι εκμεταλλεύσιμο ένα κοίτασμα, θα πρέπει η διαμόρφωση του πετρώματος να δημιουργεί παγίδες

εντός των οποίων να έχουν συσσωρευτεί σημαντικές ποσότητες υδρογονανθράκων και επίσης το πέτρωμα που τις φιλοξενεί να έχει κατάλληλη διαπερατότητα που να ευνοεί την κίνηση των ρευστών διαμέσου του και αν όχι, να μπορεί να δημιουργηθεί με τεχνητό τρόπο. Επίσης απαραίτητη είναι η πίεση εντός της παγίδας να είναι υψηλή έτσι ώστε να ευνοείται η άντληση του ρευστού από την επιφάνεια με τη δημιουργία παραγωγικής γεώτρησης. Εφ' όσον πληρούνται οι παραπάνω προϋποθέσεις, μιλάμε πλέον για «ταμιευτήρα» υδρογονανθράκων (εικόνα 1.3).



Εικόνα 1.3 : Σχηματική αναπαράσταση τυπικής δομής ταμιευτήρα υδρογονανθράκων (δομική παγίδα)(Richard Lau, 2011)

1.6 Ταμιευτήρας

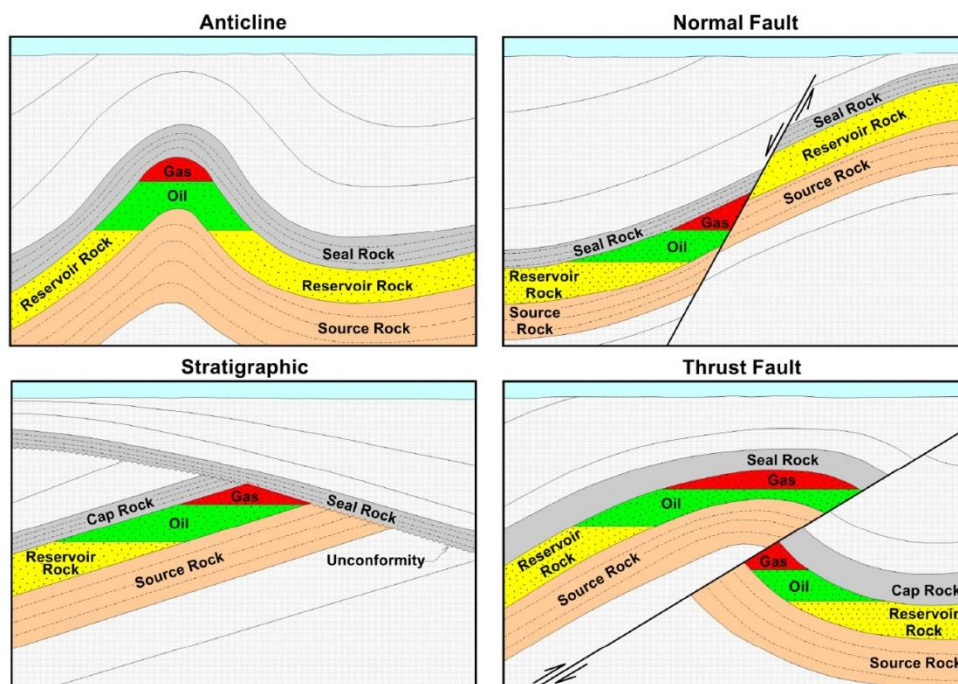
Οι γεωλόγοι πετρελαίου, ταξινομούν τους ταμιευτήρες, με βάση τα γεωλογικά χαρακτηριστικά των παγίδων (traps) σε 3 κατηγορίες

- 1) Δομικές παγίδες (structural traps)
- 2) Στρωματογραφικές παγίδες (stratigraphic traps)
- 3) Υδροδυναμικές παγίδες (Hydrodynamic traps)

1.6.1 Περιγραφή τύπων παγίδων

1.6.1.1 Δομικές παγίδες (structural traps)

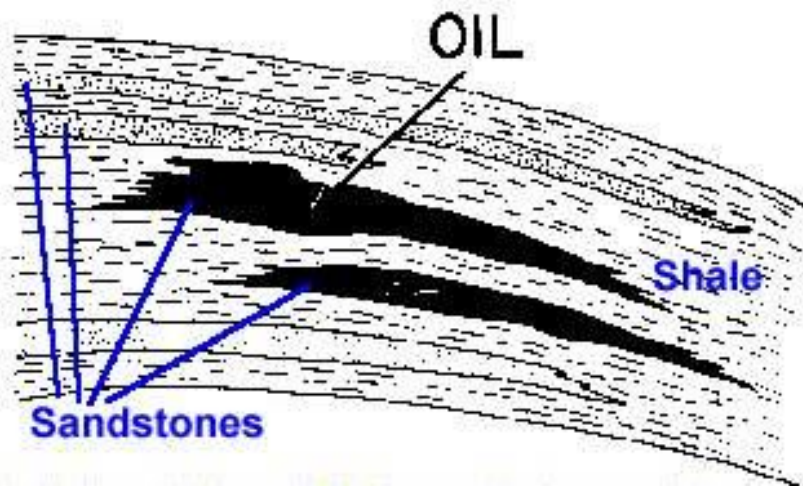
Οι δομικές παγίδες είναι αποτέλεσμα των διαφοροποιήσεων της δομής του υπεδάφους οι οποίες προκλήθηκαν από γεωλογικές τεκτονικές διεργασίες όπως είναι η πτύχωση και η αναδίπλωση και έχουν ως αποτέλεσμα την δημιουργία δομών, ικανών να συγκρατήσουν εντός τους ποσότητες υδρογονανθράκων. Τέτοιες δομές είναι οι Δόμοι (π.χ. Δόμους άλατος (salt domes)), τα Αντίκλινα, οι Αναδιπλώσεις, δομές εκατέρωθεν κανονικών ρηγμάτων, ρηγμάτων εξωθήσεως κ.α. (εικόνα 1.3 και 1.4).



Εικόνα 1.4 : Απλοποιημένα σκαριφήματα των κυριότερων τύπων παγίδων υδρογονανθράκων που απαντώνται παγκοσμίως (Alaska Energy Wiki - <http://energy-alaska.wikidot.com/natural-gas-as-a-resource>)

1.6.1.2 Στρωματογραφικές παγίδες (*stratigraphic traps*)

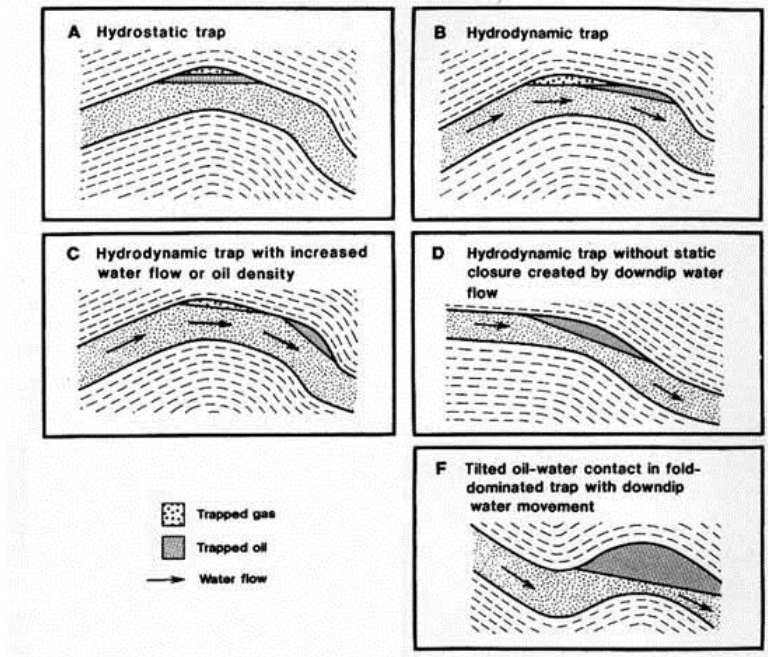
Οι στρωματογραφικές παγίδες είναι αποτέλεσμα οριζόντιων και καθέτων διαφοροποιήσεων του πάχους, της υφής, του πορώδους ή/και της λιθολογίας του πετρώματος του ταμιευτήρα. Οι διαφοροποιήσεις αυτές έχουν ως αποτέλεσμα την μετατροπή του πετρώματος από περατό σε μη περατό κάνοντας έτσι δυνατή την παγίδευση υδρογονανθράκων (εικόνα 1.4 και 1.5).



Εικόνα 1.5 : δομή στρωματογραφικής παγίδας. Το ρευστό είναι παγιδευμένο σε ψαμιτικά πετρώματα που περιβάλλονται από σχιστολίθους, οι οποίοι αποτρέπουν τη διαφυγή του ρευστού.
(<http://www.geomore.com/oil-and-gas-traps/>)

1.6.1.3 Υδροδυναμικές παγίδες (Hydrodynamic traps)

Αποτελούν ουσιαστικά υποκατηγορία των δομικών παγίδων. Η κύρια διαφορά με τις δομικές παγίδες, είναι η ύπαρξη κεκλιμένης διεπιφάνειας επαφής μεταξύ ύδατος και πετρελαίου. Οι παγίδες αυτού του τύπου είναι μακράν οι πιο σπάνιες μορφές παγίδων υδρογονανθράκων. Σχηματίζονται λόγω διαφοροποιήσεων της υδροστατικής πίεσης ρέοντος υπόγειου ύδατος, πράγμα που σημαίνει ότι σχετίζονται πάντοτε με υπόγειες ροές ύδατος. Σαν αποτέλεσμα αυτών των διαφοροποιήσεων είναι η δημιουργία της κεκλιμένης διεπιφάνειας επαφής πετρελαίου-ύδατος και παγίδευση του πρώτου στην περιοχή μεταξύ του ύδατος και του αδιαπέρατου πετρώματος. (εικόνα 1.6)



Εικόνα 1.6 : Διάφοροι τύποι υδροδυναμικών παγίδων
(<http://pages.geo.wvu.edu/~jtoro/petroleum/Review%202.html>)

1.7 Μεθοδολογία έρευνας και αξιοποίησης ταμειυτήρων

Η εξερεύνηση για εκμεταλλεύσιμα αποθέματα υδρογονανθράκων, είναι μια μακροχρόνια και πολυσταδιακή διαδικασία με πολλές επιμέρους φάσεις. Συνοπτικά μπορούν να ομαδοποιηθούν στις εξής.

A) Επιφανειακή έρευνα

B) Γεωλογική έρευνα

Γ) Γεωφυσική έρευνα

Δ) Διάνοιξη ερευνητικών γεωτρήσεων

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 έρευνα περιοχής με τους αντίστοιχους σχηματισμούς γειτονικών πετρελαιοπαραγωγών, και επομένως πιο εντατικά μελετημένων περιοχών. Ακολουθεί η γεωφυσική έρευνα, με τις τρεις βασικές μεθόδους της (σεισμική, μαγνητική, βαρυτομετρική). Η σεισμική μέθοδος αποτελεί την κυριότερη μέθοδο έρευνας υδρογονανθράκων, η οποία αξιοποιείται όχι μόνο στην έρευνα αλλά και στην παρακολούθηση της παραγωγής, όταν αυτή έχει πλέον ξεκινήσει και εξελίσσεται (monitoring). Οι άλλες δύο, μπορούν να χρησιμοποιηθούν στα πρώιμα στάδια της έρευνας, όπου και συλλέγονται ενδείξεις οι οποίες σε συνδυασμό με την γεωλογική γνώση της περιοχής, θα ενθαρρύνει ή όχι, τη συνέχιση των ερευνών στα επόμενα στάδια. Η γεωφυσική έρευνα, στο σύνολό της, δίνει εξαιρετικά ενδιαφέρουσες πληροφορίες για την γεωλογική δομή του υπεδάφους πριν ακόμα πραγματοποιηθούν οι εξαιρετικά δαπανηρές ερευνητικές γεωτρήσεις.

1.7.1 Επιφανειακή έρευνα

Αυτό το στάδιο έρευνας πραγματοποιείται σε άγνωστες, μη μελετημένες περιοχές. Προκειμένου να χαρακτηριστεί μια περιοχή υποψήφια για περαιτέρω έρευνα, πρέπει να έχουν συλλεγεί αρκετές πληροφορίες-ενδείξεις για ύπαρξη υδρογονανθράκων στο υπέδαφός της. Η επιφανειακή έρευνα, ξεκινάει με τη συλλογή πληροφοριών από π.χ την επιφανειακή τοπογραφία και τα ρηχά υπεδafικά στρώματα, με χρήση αεροφωτογραφιών και δορυφορικών εικόνων, παρμένων σε συγκεκριμένα φάσματα της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, αξιοποιώντας τεχνικές της τηλεπισκόπησης. Έτσι μπορούν να προκύψουν ενδείξεις που να ενθαρρύνουν την συνέχιση της έρευνας με πιο συστηματικές τεχνικές.

1.7.2 Γεωλογική έρευνα

Στην γεωλογική έρευνα, αξιοποιούνται πληροφορίες που προκύπτουν από τη μελέτη γεωλογικών και τεκτονικών χαρτών. Ιδιαίτερη βάση δίνεται στη μελέτη της δομής και των ιδιοτήτων, κυρίως υδραυλικής αγωγιμότητας, πορώδους και μηχανικών ιδιοτήτων, των πετρωμάτων του υπεδafους των υπό μελέτη περιοχών. Επίσης εξετάζεται το γεωλογικό παρελθόν της περιοχής, προκειμένου να εξακριβωθεί αν πληρούνταν οι προϋποθέσεις για τη συσσώρευση, ενταφιασμό και ωρίμανση, ικανής ποσότητας οργανικής ύλης ώστε από αυτήν να δύναται να προκύψει αξιόλογη ποσότητα εκμεταλλεύσιμων υδρογονανθράκων. Λαμβάνοντας υπόψη τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των ιζηματογενών πετρωμάτων, καθώς και τις συνθήκες στις οποίες αυτά ευρίσκονται, μπορεί να γίνει μια αρχική εκτίμηση για τα πιθανά αποθέματα που μπορεί να βρίσκονται στην περιοχή. Ιδιαίτερα σημαντικός είναι ο συσχετισμός με άλλες περιοχές που παρουσιάζουν συγκρίσιμα γεωλογικά χαρακτηριστικά και στις οποίες έχει εξακριβωθεί η ύπαρξη κοιτασμάτων ή ακόμα καλύτερα, ευρίσκονται ήδη υπό εκμετάλλευση. Αυτός ο συσχετισμός είναι αντικείμενο της στατιστικής αναλογικής γεωλογίας.

1.7.3 Γεωφυσική έρευνα

Αν τα προαναφερθέντα στάδια έρευνας δώσουν ενθαρρυντικά αποτελέσματα, τότε η έρευνα προχωράει στο στάδιο των γεωφυσικών διασκοπήσεων. Κατά την εκτέλεση αυτού του σταδίου, πραγματοποιούνται μετρήσεις, με τη χρήση εξειδικευμένου τεχνικού εξοπλισμού, διαφόρων φυσικών ιδιοτήτων του εδάφους και μετά από επεξεργασία των δεδομένων που καταγράφηκαν, προκύπτουν συμπεράσματα για το είδος, τη δομή, τη γεωμετρία, και την έκταση των υπεδafικών στρωμάτων. Από αυτές τις πληροφορίες, οι γεωλόγοι σε συνεργασία με ομάδες μηχανικών, επιλέγουν τα πιο ενδιαφέροντα σημεία – στόχους, για τη διάνοιξη ερευνητικών φρεάτων (γεωτρήσεων).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στις γεωφυσικές διασκοπήσεις είναι οι εξής :

A) Μαγνητική

B) Βαρυτομετρική

Γ) Σεισμική

1.7.3.1 Μαγνητική Διασκόπηση

Είναι η ταχύτερη και η λιγότερο δαπανηρή μέθοδος για γενική μελέτη του υπεδάφους σε μια εκτεταμένη περιοχή. Χρησιμοποιεί το μαγνητόμετρο (magnetometer) για την μέτρηση τοπικών διαφοροποιήσεων της τιμής του γήινου μαγνητικού πεδίου και έμμεσα το πάχος των ιζηματογενών πετρωμάτων όπου μπορεί να βρίσκεται ποσότητα υδρογονανθράκων.

Οι μετρήσεις αποτυπώνονται σε χάρτες που είναι περίπου ισοδύναμοι με τοπογραφικό χάρτη του υπεδάφους, αλλά δεν αποτυπώνουν την στρωματογραφία ή λεπτομέρειες της δομής του υπεδάφους. Είναι όμως χρήσιμοι για εντοπισμό κατακρημνίσεων ή άλλων λεκανών (basins) κάτω από χιλιόμετρα ιζηματογενών πετρωμάτων, κρυμμένες στήλες άλατος που ανέρχονται διαμέσου βαρύτερων υπερκείμενων στρωμάτων, κλπ.

Τα όργανα που χρησιμοποιούνται είναι ηλεκτρονικά και οι μετρήσεις γίνονται εν κινήσει.

1.7.3.2 Βαρυτομετρική Διασκόπηση

Τα περισσότερα εκρηξιγενή και μεταμορφωμένα πετρώματα έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τα πορώδη ιζηματογενή πετρώματα και συνεπώς ασκούν μεγαλύτερη βαρυτική έλξη. Με χρήση του βαρυτόμετρου (gravimeter) μπορούμε να μετρήσουμε τις διακυμάνσεις του βαρυτικού πεδίου, κατ' αντιστοιχία με το μαγνητικό στη μαγνητική μέθοδο.

Η Βαρυτομετρική χαρτογράφηση δίνει και αυτή μια εικόνα του υπεδάφους. Ο αισθητήρας είναι απλός αλλά μπορεί να μετρήσει διαφοροποιήσεις της τάξης του ενός δισεκατομμυριοστού της επιτάχυνσης της βαρύτητας. Οι μετρήσεις αυτές, αφού διορθωθούν με βάση το γεωγραφικό πλάτος, το υψόμετρο και άλλους παράγοντες, αποτυπώνονται σε χάρτες.

Οι δύο προηγούμενες μέθοδοι διασκοπήσεων (μαγνητική και βαρυτομετρική), μπορούν να πραγματοποιηθούν, και συνήθως έτσι γίνεται, μέσω αέρος (εναέρια διασκόπηση). Η εναέρια διασκόπηση επιτρέπει την σάρωση μεγάλης έκτασης σε μικρό σχετικά χρόνο.

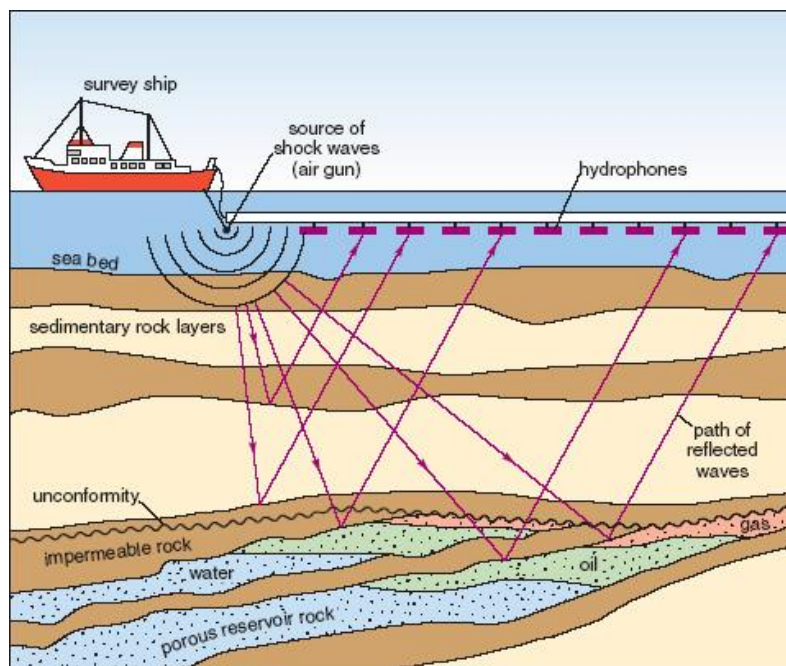
1.7.3.3 Σεισμική Διασκόπηση

Είναι η βασικότερη μέθοδος που χρησιμοποιείται στην εξερεύνηση υδρογονανθράκων για τον λόγο ότι δίνει την λεπτομερέστερη εικόνα του υπεδάφους, από όλες τις γεωφυσικές μεθόδους. Τα αποτελέσματά της μπορούν να δώσουν πληροφορίες για το είδος, το σχήμα και το βάθος των πετρωμάτων, καθώς και ενδείξεις (όχι πάντα απόλυτα ακριβείς όμως) για την ύπαρξη υγρής ή αέριας φάσης παγιδευμένης στους πόρους των ιζηματογενών πετρωμάτων.

Η μέθοδος βασίζεται στη δημιουργία τεχνητών μηχανικών κυμάτων που είναι μεν πολύ πιο αδύναμα από αυτά των φυσικών σεισμών αλλά εστιάζονται σε στρωματογραφικά ενδιαφέρουσες περιοχές δε (εικόνα 1.7).

Οι ταχύτητες των κυμάτων διαμέσου των πετρωμάτων είναι ανάλογες της πυκνότητας και αντιστρόφως ανάλογες του πορώδους. Είναι της τάξης των 340 m/s στο έδαφος, μέχρι και 6100 m/s σε μερικά μεταμορφωσιγενή πετρώματα με υψηλές πυκνότητες.

Η σεισμική χαρτογράφηση περιλαμβάνει την μέτρηση του χρονικού διαστήματος μεταξύ της δημιουργίας του ηχητικού κύματος και της άφιξης του ανακλώμενου ή του διαθλώμενου κύματος. Εάν η ταχύτητα είναι γνωστή, ο χρόνος μετατρέπεται σε βάθος της ανακλώσας επιφάνειας.



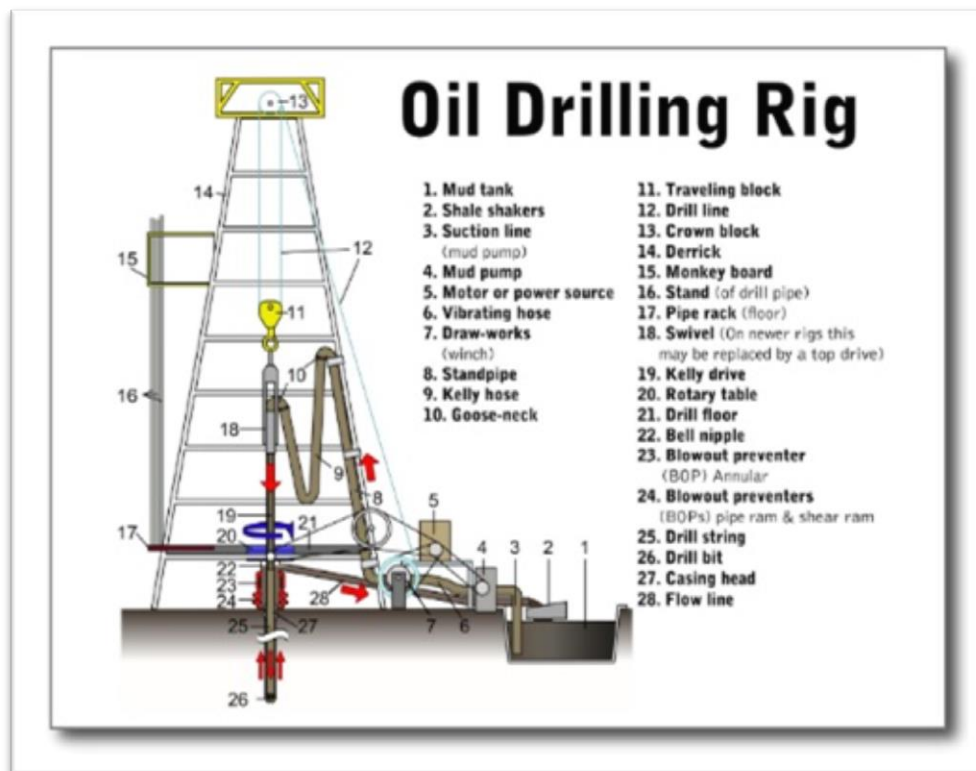
Εικόνα 1.7 : Σχηματική αναπαράσταση αρχής λειτουργίας της σεισμικής διασκόπησης (http://labspace.open.ac.uk/file.php/5177/moddata/resource/62836/Items/S278_1_section9.html)

Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται είτε στην ξηρά είτε στη θάλασσα. Οι θαλάσσιες μετρήσεις είναι ευκολότερες και γρηγορότερες από τις χερσαίες γιατί η πηγή και τα γεώφωνα ρυμουλκούνται από πλοίο καλύπτοντας μεγάλες επιφάνειες εκατοντάδων τετραγωνικών χιλιομέτρων.

Από τις πληροφορίες που προκύπτουν, επιλέγονται τα σημεία ενδιαφέροντος για τη διενέργεια ερευνητικών γεωτρήσεων.

1.7.4 Ερευνητικές γεωτρήσεις

Αφού τα αποτελέσματα όλων των προηγούμενων ερευνών συνεκτιμηθούν, ξεκινάει πλέον η φάση των ερευνητικών γεωτρήσεων. Οι ερευνητικές γεωτρήσεις έχουν σκοπό την επιβεβαίωση της λιθολογικής δομής του υπεδάφους, καθώς και την τελική απόδειξη ύπαρξης ή μη, υδρογονανθράκων. Τα σημεία των γεωτρήσεων επιλέγονται πολύ προσεκτικά έτσι ώστε να μπορεί να συλλεγεί η μέγιστη δυνατή πληροφορία με τις λιγότερες δυνατές γεωτρήσεις. Οι πληροφορίες που συλλέγονται βοηθούν στο να επαληθευτούν ή όχι οι μέχρι τότε εκτιμήσεις για τη δομή και τις ιδιότητες του υπεδάφους, καθώς και για την ύπαρξη ή όχι ρευστών στους πόρους των πετρωμάτων, τη φύση αυτού και τις ιδιότητές του. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η συλλογή δειγμάτων από το βάθος ενδιαφέροντος, όπως και η διενέργεια διαγραφιών (loggings) μέσω του φρέατος που διανοίγεται. Ακολουθεί η διενέργεια του τεστ παραγωγικότητας (well test), από τα αποτελέσματα του οποίου, θα αξιολογηθεί η παραγωγική ικανότητα του ταμιευτήρα. Η δοκιμή παραγωγικότητας, διενεργείται σε κάθε φρέαρ που διανοίγεται. Μέσω των πληροφοριών που συλλέγονται σε αυτό το βήμα, καθίσταται δυνατή η αξιολόγηση του ταμιευτήρα, και ο χαρακτηρισμός του ως παραγωγικού ή μη. Η τυπική δομή ενός συνηθισμένου γεωτρήσανου φαίνεται στην εικόνα 1.8



Εικόνα 1.8 : Τυπικό γεωτρητικό συγκρότημα και τα κύρια μέρη του

1.7.5 Αξιολόγηση και Εκμετάλλευση Ταμιευτήρα

Όλες οι πληροφορίες που συλλέγηκαν από τις προηγούμενες ερευνητικές διαδικασίες, αξιολογούνται πλέον επί του συνόλου ώστε να αποκομισθεί μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τις ιδιότητες του ταμιευτήρα και των περιεχόμενων σε αυτόν ρευστών φάσεων. Τα συμπεράσματα που εξαγονται, βοηθάνε στην κατάρτιση ενός βελτιστοποιημένου πλάνου εκμετάλλευσης, όπου θα συνυπάρχουν η μέγιστη δυνατή αποληψιμότητα με ταυτόχρονη ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής, συνεκτιμώμενου και του κόστους αρχικής ανάπτυξης του πεδίου. Έτσι αποφασίζεται όχι μόνο ο αριθμός, αλλά και οι θέσεις των παραγωγικών γεωτρήσεων στα πιο ενδεδειγμένα σημεία του εν λόγω ταμιευτήρα. Δεδομένων των προηγούμενων, καθορίζονται οι επιθυμητοί ημερήσιοι ρυθμοί παραγωγής για το κάθε φρέαρ, καθώς επίσης και οι προδιαγραφές των επιφανειακών εγκαταστάσεων επεξεργασίας των αντλούμενων ρευστών. Τέλος, θα χρησιμοποιηθούν μαθηματικά υπολογιστικά μοντέλα για την πρόβλεψη, ανά πάσα στιγμή, της παραγωγής καθώς και των κινήσεων των ρευστών στο εσωτερικό του ταμιευτήρα διαμέσου των πόρων των πετρωμάτων αυτού.

Κατά τη διάρκεια της παραγωγής, η συμπεριφορά του ταμιευτήρα καθώς και του κάθε ενός εκ των φρεάτων, παρακολουθούνται συστηματικά και ενημερώνονται τα μοντέλα προβλέψεως, έτσι ώστε να επιτευχθεί καλύτερη πρόβλεψη στο μέλλον αλλά και να καταστρωθούν διορθωτικές/τροποποιητικές ενέργειες του αρχικού πλάνου, αν αυτό κριθεί αναγκαίο.

Η ανάλυση των στοιχείων της παραγωγής, θα επιτρέψει τον καθορισμό του κυρίαρχου μηχανισμού παραγωγής, πράγμα το οποίο 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 έτσι ώστε να συμφωνήσουν με τα δεδομένα και έτσι αυτή η παραγωγή να προσομοιωθεί με καλύτερη ακρίβεια. Το γενικό μοντέλο προσομοίωσης,

συνδυάζει όλα τα δεδομένα και αποτελεί την πλέον πολύπλοκη αλλά και ολοκληρωμένη προσέγγιση για το τι συμβαίνει μέσα στον ταμιευτήρα κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσής του.

Συνήθως λαμβάνει χώρα, από πολύ νωρίς, και δευτερογενής παραγωγή, με μεθόδους εισπίεσης ύδατος, ατμού ή αερίου από συγκεκριμένα φρέατα, με σκοπό την πλήρωση των πόρων από όπου παράχθηκαν υδρογονάνθρακες, και τη διατήρηση της πίεσης σε υψηλά επίπεδα ώστε να μπορεί να συνεχιστεί η παραγωγή με τους επιθυμητούς ρυθμούς.

Τριτογενής παραγωγή δύναται να τεθεί σε εφαρμογή, αν οι οικονομικοτεχνικές συνθήκες το επιτρέπουν.

Κεφάλαιο 2

Μοντέλα περιγραφής της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών των ταμιευτήρων και οι εργαστηριακές μελέτες για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων PVT

2.1 Καταστατικές εξισώσεις

Οι καταστατικές εξισώσεις είναι σχέσεις οι οποίες συνδέουν τις καταστατικές μεταβλητές του συστήματος δηλαδή την πίεση, τον όγκο και τη θερμοκρασία των ρευστών, και περιγράφουν την ογκομετρική συμπεριφορά τους.

2.1.1 Ιδανικό αέριο

Ιδανικά αέρια καλούνται τα αέρια ή μείγματα αυτών, τα μόρια των οποίων πληρούν τις εξής συνθήκες :

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

2.1.1.1 Νόμοι των ιδανικών αερίων

Νόμος του Boyle

Ο νόμος του Boyle περιγράφει τη σχέση πίεσης-όγκου υπό σταθερή θερμοκρασία, για τα ιδανικά αέρια.

Εκφράζεται ως :

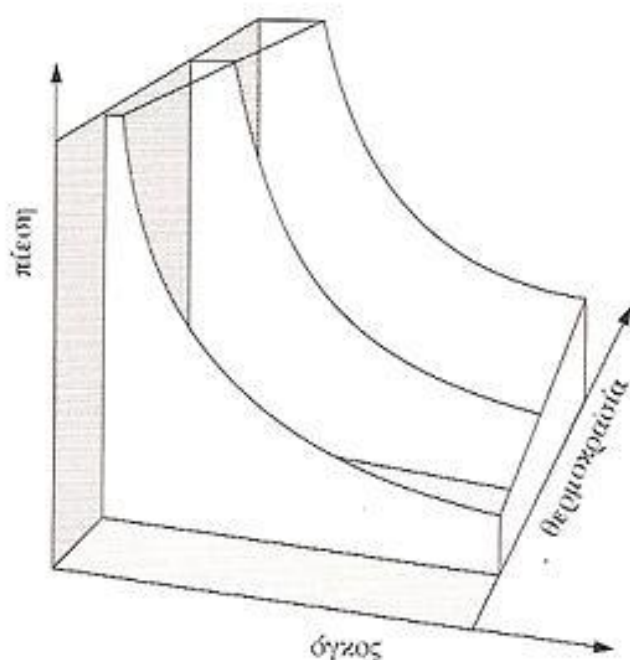
PV =σταθερό σε σταθερή θερμοκρασία.

Αυτό σημαίνει πως η πίεση ενός αερίου μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα της μεταβολής του όγκου αυτού.(εικόνα 2.1)

Ο Νόμος του Boyle χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της πίεσης ενός αερίου, όταν μεταβάλλεται η πίεσή του και αντίστροφα. Αν P_1 και V_1 είναι η πίεση και ο όγκος αντίστοιχα ενός αερίου σε μια κατάσταση 1 , και P_2 , V_2 η πίεση και ο όγκος σε μια κατάσταση σε μια κατάσταση 2, στην ίδια θερμοκρασία πάντα, τότε ισχύει :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (2.1)$$

Σε μοριακό επίπεδο ο νόμος μπορεί να εξηγηθεί από τη θεώρηση ότι η πίεση που ασκεί ένα αέριο, οφείλεται στις συγκρούσεις των μορίων του με τα τοιχώματα του δοχείου. Αν ο όγκος μειωθεί, τότε οι συγκρούσεις στη μονάδα του χρόνου θα αυξηθούν. Έτσι η μέση δύναμη που ασκείται στα τοιχώματα αυξάνεται και επομένως και η πίεση που αυτό φέρεται να έχει.



Εικόνα 2.1 : Απεικόνιση της ισοθερμοκρασιακής μεταβολής των τιμών πίεσης-όγκου ιδανικού αερίου, για διαφορετικές θερμοκρασίες

Νόμος των Gay-Lussac και Charles

Ο νόμος των Gay – Lussac και Charles ερμηνεύει τη συμπεριφορά των ιδανικών αερίων όταν αυτά υπόκεινται σε μεταβολές της θερμοκρασίας σε συνθήκες σταθερής πίεσης (ισοβαρής μεταβολή) ή σταθερού όγκου (ισόχωρη μεταβολή). Έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι :

α) Ο όγκος σταθερής ποσότητας ενός αερίου που θερμαίνεται υπό σταθερή πίεση, αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας του

και

β) Η πίεση σταθερής ποσότητας του ίδιου αερίου, όταν θερμαίνεται υπό σταθερό όγκο, αυξάνεται επίσης ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας.(εικόνα 2.2)

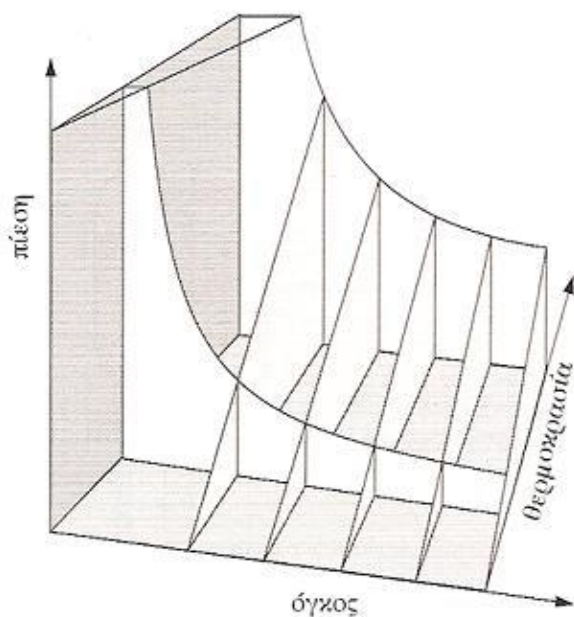
Αν V_1 , P_1 και T_1 είναι οι αρχικές συνθήκες όγκου, πίεσης και θερμοκρασίας αντίστοιχα

Και V_2 , P_2 και T_2 οι τελικές συνθήκες, τότε μπορούμε να συσχετίσουμε τα όσα ελέχθησαν ως εξής :

$$V_1 / T_1 = V_2 / T_2 \text{ (υπό σταθερή πίεση)}$$

Και

$$P_1/T_1 = P_2/T_2 \quad (\text{υπό σταθερό όγκο})$$



Εικόνα 2.2 : Απεικόνιση της ισόογκης μεταβολής των τιμών πίεσης και θερμοκρασίας ιδανικού αερίου.

Υπόθεση Avogadro

Ο Avogadro πρότεινε ότι ίσοι όγκοι αερίων σε ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, περιέχουν τον ίδιο αριθμό μορίων (σωματιδίων).

$$V \propto n \quad (\text{υπό σταθερά } P, T)$$

Καταστατική εξίσωση

Τα πραγματοποιηθέντα πειράματα τόσο των Boyle, Gay-Lussac και Charles όσο και των διαδόχων τους καθώς και τα εξαχθέντα συμπεράσματα, οδήγησαν στη δημιουργία μιας μαθηματικής συσχέτισης των βασικών θερμοδυναμικών μεγεθών των αερίων (Πίεση, Θερμοκρασία, Όγκος) , με την ποσότητα του εξεταζόμενου αερίου. Η συσχέτιση έχει ως εξής :

$$PV = nRT \quad (2.2)$$

Ο παράγοντας “ R ” ονομάζεται «παγκόσμια σταθερά των αερίων» , είναι ανεξάρτητη του είδους του αερίου που εξετάζεται και των συνθηκών, και η τιμή του εξαρτάται μόνο από τις χρησιμοποιούμενες μονάδες μέτρησης.

Ένα αέριο του οποίου η θερμοδυναμική συμπεριφορά υπακούει στην παραπάνω εξίσωση καλείται «ιδανικό αέριο».

Σε κανονικές συνθήκες (ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος) η καταστατική εξίσωση ισχύει ακόμα και για μείγματα υδρογονανθράκων, με πολύ μικρές αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά. Παρά το γεγονός ότι η φύση των μειγμάτων αυτών, απέχει πολύ από το να χαρακτηριστούν ως «ιδανικά» , ευρισκόμενα όμως στις παραπάνω συνθήκες συμπεριφέρονται σχεδόν σαν και αυτά. Αυτό συμβαίνει διότι σε αυτές τις συνθήκες, τα μόριά τους απέχουν πολύ το

ένα από το άλλο και οι μεταξύ τους ελκτικές δυνάμεις, οι οποίες είναι και οι κατά κύριο λόγο υπεύθυνες για την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά στη συμπεριφορά των αερίων, είναι πολύ ασθενείς.

2.1.2 Πραγματικό αέριο

Προκειμένου η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων, να μπορέσει να χρησιμοποιηθεί σε πραγματικές βιομηχανικές εφαρμογές, όπως είναι αυτή της παραγωγής υδρογονανθράκων, επινοήθηκε η εισαγωγή ενός διορθωτικού συντελεστή “Z” στην καταστατική εξίσωση και έτσι να καταστεί αυτή εφαρμόσιμη στις συνθήκες παραγωγής, με πολύ καλά αποτελέσματα. Ο συντελεστής “Z” ονομάζεται συντελεστής συμπιεστότητας ή συντελεστής απόκλισης και είναι συνάρτηση της σύστασης, της πίεσης και της θερμοκρασίας και προσδιορίζεται πειραματικά. Ο συντελεστής απόκλισης ορίζεται από τον λόγο του όγκου που καταλαμβάνει το αέριο προς τον όγκο που θα καταλάμβανε αν ήταν ιδανικό. Επομένως είναι αδιάστατος και στην ουσία εκφράζει την απόκλιση του αερίου από την ιδανική συμπεριφορά. Έτσι η καταστατική εξίσωση, μετά την τροποποίηση για τα πραγματικά αέρια, γίνεται :

$$PV = nZRT \quad (2.3)$$

2.2 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις (EOS), είναι εξισώσεις που συσχετίζουν τον όγκο, την πίεση 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 κάθε φάσεως υπολογίζεται λύνοντας μια απλή κυβική εξίσωση η οποία συνήθως εκφράζεται ως προς τον συντελεστή συμπιεστότητας Z, όπου :

$$Z = \frac{PV}{nRT} \quad (2.4)$$

Και η εξίσωση έχει τη μορφή:

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \quad (2.5)$$

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

Κρίσιμες και ανηγμένες ιδιότητες

Κρίσιμες συνθήκες (Critical) ονομάζονται οι συνθήκες στις οποίες η υγρή και η αέρια φάση έχουν την ίδια σύσταση και ίδιες θερμοδυναμικές ιδιότητες. Οι κρίσιμες ιδιότητες για καθαρά συστατικά έχουν προσδιοριστεί πειραματικά και είναι γνωστές ενώ αυτές των μειγμάτων προσδιορίζονται με μαθηματικές συσχετίσεις (correlations). Οι χρησιμοποιούμενοι συμβολισμοί είναι οι ακόλουθοι:

P_c : Κρίσιμη πίεση

T_c : Κρίσιμη Θερμοκρασία

V_c : Κρίσιμος Όγκος

Οι περισσότερες EOS δεν χρησιμοποιούν τις κρίσιμες ιδιότητες αλλά τις ανηγμένες(reduced) οι οποίες ορίζονται ως εξής :

$$P_r = \frac{P}{P_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c}, \quad V_r = \frac{V}{V_c}$$

Ακεντρικός παράγοντας (Acentric factor)

Ο ακεντρικός παράγοντας “ω” , προσδιορίστηκε από τον Pitzer και αποτελεί έναν δείκτη απόκλισης των μορίων από τη σφαιρικότητα. Ο μαθηματικός ορισμός του είναι :

$$\omega = -\log_{10}(P_v / P_c) - 1 \quad (2.6)$$

όπου P_v : η πίεση ατμών σε θερμοκρασία $T = 0.7 T_c$ ($T_r = 0.7$)

Ο ακεντρικός παράγοντας για καθαρά συστατικά είναι γνωστός διότι υπολογίζεται εύκολα από την παραπάνω σχέση, για τα δε μείγματα υπολογίζεται μέσω συσχετίσεων (correlations), όπως είναι η συσχέτιση των Kesler-Lee και του Edmister.

2.2.1 Καταστατική εξίσωση Van der Waals

Ο Van der Waals το 1873, πρότεινε μια διαφοροποιημένη καταστατική εξίσωση, προσπαθώντας να εξηγήσει τη συμπεριφορά των μη ιδανικών αερίων. Ο Van der Waals έλαβε υπόψιν του τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων (ελκτικές και απωστικές δυνάμεις) οι οποίες είναι και υπεύθυνες για την απόκλιση της συμπεριφοράς των αερίων από την ιδανική. Η εξίσωση που πρότεινε, δίνει μια απλή και ποιοτική σχέση μεταξύ πίεσης , θερμοκρασίας και γραμμομοριακού όγκου. Διατυπώνεται ως εξής :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.7)$$

Όπου

- v = γραμμομοριακός όγκος ορισμένος ως $v = \frac{V}{n}$
- a = παράμετρος προσέλκυσης (attraction parameter) και b = παράμετρος απώθησης (repulsion parameter)

Σε σύγκριση της Van der Waals με την εξίσωση των ιδανικών αερίων η πρώτη παρέχει καλύτερη περιγραφή της μη ιδανικής συμπεριφοράς των αερίων.

Τα κριτήρια που πρέπει να πληρούνται για τον υπολογισμό των σταθερών a και b είναι ότι η πρώτη και δεύτερη παράγωγος της πίεσης ως προς τον γραμμομοριακό όγκο μηδενίζονται αμφότερες στο κρίσιμο σημείο. Μαθηματικά εκφραζόμενα τα παραπάνω είναι :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{P_c, T_c, V_c} = 0 \quad (2.8)$$

Και

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{P_c, T_c, V_c} = 0 \quad (2.9)$$

Με επίλυση των παραπάνω εξισώσεων, καταλήγουμε στα εξής:

$$\alpha = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2.10)$$

Και

$$b = \frac{1}{8} \frac{R T_c}{P_c} \quad (2.11)$$

Ο κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος γίνεται τότε

$$v_c = \frac{3}{8} \frac{R T_c}{P_c} \quad (2.12)$$

Με βάση τα προηγούμενα προκύπτει ένας σταθερός συντελεστής συμπιεστότητας στο κρίσιμο σημείο ο οποίος ισούται με :

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{R T_c} = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (2.13)$$

Η καταστατική εξίσωση του Van der Waals, αν γραφεί συναρτήσει του συντελεστή συμπιεστότητας Z, παίρνει την ακόλουθη μορφή :

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (2.14)$$

Όπου

$$A = a \frac{P}{(RT)^2} = \frac{27}{64} \frac{P_r}{T_r^2} \quad (2.15)$$

Και

$$B = b \frac{P}{RT} = \frac{1}{8} \frac{P_r}{T_r} \quad (2.16)$$

2.2.2 Καταστατική εξίσωση Redlich – Kwong (RK EOS)

Οι Redlich και Kwong, σε μια προσπάθεια βελτίωσης των αποτελεσμάτων της Van der Waals, για τη πρόβλεψη της ογκομετρικής συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων δημιούργησαν την ομώνυμη εξίσωση η οποία είναι στην ουσία μια τροποποιημένη έκδοση της Van der Waals.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)} \quad (2.17)$$

Όπου :

$$a = \Omega_a^o \frac{R^2 T_c^2}{P_c} a(T_r) \quad (2.18)$$

και

$$b = \Omega_b^o \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.19)$$

Με

$$a(T_r) = T_r^{-0.5} \quad (2.20)$$

$$\Omega_a^o = 0.42748 \quad (2.21)$$

και

$$\Omega_b^o = 0.08664 \quad (2.22)$$

Γράφοντας την κι αυτή ως προς Z, λαμβάνουμε την εξής σχέση :

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.23)$$

Όπου :

$$A = a \frac{P}{(RT)^2} = \Omega_a^o \frac{P_r}{T_r^2} a(T_r) \quad (2.24)$$

Και

$$B = b \frac{P}{RT} = \Omega_b^o \frac{P_r}{T_r} \quad (2.25)$$

Η εξίσωση αυτή, παρ' όλη την καλύτερη γενικά ακρίβεια που παρουσιάζει σε σχέση με την Van der Waals, παρουσιάζει χαμηλή απόδοση ως προς τις υγρές φάσεις και επομένως δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό ισορροπίας αέριου – υγρού (Vapor – Liquid Equilibrium).

2.2.3 Καταστατική εξίσωση Soave – Redlich –Kwong (SRK EOS)

Ο Soave, στην προσπάθειά του να βελτιώσει τα αποτελέσματα της RK EOS, εισήγαγε μια τροποποιημένη σχέση υπολογισμού του διορθωτικού συντελεστή $a(T_r)$, ο οποίος εξαρτάται από τα συστατικά του μείγματος. Μετά την τροποποίηση, ο συντελεστής είναι πλέον συνάρτηση του ακεντρικού παράγοντα και της θερμοκρασίας, ως εξής :

$$a(T_r) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.26)$$

Όπου:

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2.27)$$

Η Soave – Redlich – Kwong είναι μια από τις πλέον διαδεδομένες καταστατικές εξισώσεις και δίνει πολύ καλά αποτελέσματα σε σχέση με προγενέστερες εξισώσεις, ιδιαίτερα σε συστήματα που απαιτούν ακριβείς προβλέψεις σε ισορροπίες υγρού - αερίου. Παρόλα αυτά όμως, παρουσιάζει μια συστηματική υπερεκτίμηση στους όγκους και υποτίμηση στις πυκνότητες υγρών φάσεων μειγμάτων υδρογονανθράκων.

2.2.4 Κανόνες Ανάμιξης

Οι προαναφερθείσες εξισώσεις περιγράφουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά καθαρών ενώσεων και όχι μειγμάτων, για τον λόγο ότι οι κρίσιμες σταθερές δεν είναι γνωστές για μείγματα. Προκειμένου λοιπόν, να γίνει δυνατή η χρήση των εξισώσεων και για τα μείγματα, χρησιμοποιούνται «κανόνες ανάμιξης» οι οποίοι προσδιορίζουν τους συντελεστές A και B του μείγματος.

Για τον συντελεστή A χρησιμοποιείται ο τετραγωνικός κανόνας ανάμιξης και για τον B ο γραμμικός κανόνας σύμφωνα με τα επόμενα :

$$A = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c z_i z_j A_{ij} \quad (2.28)$$

$$B = \sum_{i=1}^c z_i B_i \quad (2.29)$$

Με

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \quad (2.30)$$

Όπου :

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

Ο συντελεστής αλληλεπίδρασης k_{ij} είναι ένας δυαδικός συντελεστής, ο οποίος προκύπτει εμπειρικά. Χρησιμοποιείται στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις για να εκφράσει την αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων διαφορετικών συστατικών στο μείγμα. Χρησιμοποιείται για την καλύτερη πρόβλεψη της συμπεριφοράς των ρευστών. Οι τιμές του δεν είναι σταθερές, και αλλάζουν ανάλογα με τη χρησιμοποιούμενη καταστατική, τη σύσταση και τις ιδιότητες των συστατικών του μείγματος.

2.2.5 Καταστατική εξίσωση των Peng και Robinson (PR EOS)

Το 1976 οι Peng και Robinson πρότειναν μια εξίσωση ικανή για ακριβέστερες προβλέψεις και καλύτερη εκτίμηση των πυκνοτήτων των φάσεων. Η εξίσωση αυτή έχει τη μορφή :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.31)$$

Όπου:

$$\alpha = \Omega_{\alpha}^o \frac{R^2 T_c^2}{P_c} a \quad (2.32)$$

Και

$$b = \Omega_b^o \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.33)$$

Στα οποία:

$$a = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (2.34)$$

Και

$$\Omega_{\alpha}^o = 0.45724, \quad (2.35)$$

$$\Omega_b^o = 0.07780 \quad (2.36)$$

Με

$$m = \begin{cases} 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 & \omega \leq 0.49 \\ 0.3796 + 1.485\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01667\omega^3 & \omega > 0.49 \end{cases} \quad (2.37)$$

Γραμμένη στην κυβική της μορφή ως προς Z η εξίσωση γίνεται :

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.38)$$

Όπου

$$A = \alpha \frac{P}{(RT)^2} = \Omega_{\alpha}^o \frac{P_r}{T_r^2} a \quad (2.39)$$

Και

$$B = b \frac{P}{RT} = \Omega_b^o \frac{P_r}{T_r} \quad (2.40)$$

Τα χαρακτηριστικά γνωρίσματα της PR EOS είναι ότι :

- Οι παράμετροί της εκφράζονται ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα.
- Το μοντέλο παρέχει με ακρίβεια προβλέψεις κοντά στο κρίσιμο σημείο, ιδιαίτερα όταν αυτές αφορούν τον συντελεστή συμπιεστότητας και την πυκνότητα της υγρής φάσης.
- Οι κανόνες ανάμιξης δεν χρησιμοποιούν περισσότερες από μία παράμετρο αλληλεπίδρασης, η οποία είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία, την πίεση και τη σύσταση.

Η καταστατική εξίσωση PR έχει πολλές ομοιότητες με την SRK, είναι όμως καλύτερη στις προβλέψεις και ιδιαίτερα των πυκνοτήτων των υγρών φάσεων, ειδικά όταν πρόκειται για μείγματα υγρών πολλών συστατικών ιδιαίτερα των μη πολικών.

2.3 Υπολογισμός ιδιοτήτων βαρέως κλάσματος

Για το κάθε ρευστό του οποίου η συμπεριφορά θα μοντελοποιηθεί, οι κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών του, ανόργανων και οργανικών μέχρι και το C_{11} , είναι γνωστά επειδή είτε έχουν μετρηθεί πειραματικά είτε είναι διαθέσιμα από πίνακες (π.χ. Katz). Οι ιδιότητες αυτές είναι οι κρίσιμες σταθερές (κρίσιμη πίεση P_c , κρίσιμη θερμοκρασία T_c , και ο ακεντρικός παράγοντας " ω ").

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 2.1 : κρίσιμες ιδιότητες κατά Katz

Για το βαρύ κλάσμα όμως, και δεδομένης της φύσης του, καθώς και της ποικιλομορφίας που μπορεί αυτό να εμφανίζει από ρευστό σε ρευστό, δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν συγκεκριμένες τιμές των ιδιοτήτων του. Αντίθετα, οι φυσικές ιδιότητες κάθε ενός εξ αυτών, είναι συνάρτηση όλων των φυσικών ιδιοτήτων των συστατικών που εμπεριέχονται σε αυτό καθώς και από τα ποσοστά τους μέσα στο βαρύ κλάσμα. Όμως η ανάλυση και ο ποσοτικός προσδιορισμός της σύστασης του βαρέως κλάσματος είναι μια σχετικά δύσκολη διαδικασία που δεν εγγυάται πάντα απόλυτη ακρίβεια. Για αυτό το λόγο, οι ιδιότητες του βαρέως κλάσματος, υπολογίζονται προσεγγιστικά από συσχετίσεις (correlations) που έχουν αναπτυχθεί, και τις υπολογίζουν συναρτήσει του μοριακού βάρους και της

πυκνότητας του βαρύ κλάσματος. Η διαδικασία υπολογισμού των ιδιοτήτων αυτών περιγράφεται στη συνέχεια.

Συσχετίσεις Τwu για το βαρύ κλάσμα

Ο υπολογισμών των θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών ενός κλάσματος ρευστού υδρογονανθράκων κατά Τwu, χρησιμοποιεί σα βάση τα χαρακτηριστικά των κανονικών παραφινών. Αρχικά, προσδιορίζονται οι κρίσιμες σταθερές μιας κανονικής παραφίνης η οποία έχει το ίδιο σημείο ζέσεως με το υπό μελέτη κλάσμα και στη συνέχεια, μέσω συσχετίσεων, επιτυγχάνεται η εύρεση των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος.

Σύμφωνα με τη μέθοδο, τα δεδομένα του βαρέως κλάσματος που είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων του, είναι το μοριακό βάρος και η σχετική πυκνότητά του, μετρημένα σε κανονικές συνθήκες (STO). Το μοριακό βάρος ($MW_{C_{12+}}$) και η πυκνότητα ($d_{C_{12+}}$) λαμβάνονται για το κάθε ρευστό από τη βάση δεδομένων που περιγράφηκε παραπάνω. Η σχετική πυκνότητα S_g προκύπτει ως ο λόγος της πυκνότητας του κλάσματος προς την πυκνότητα του νερού μετρημένες αμφότερες σε κανονικές συνθήκες, ήτοι :

$$S_g = \frac{d^{12+}}{d_{water}} \quad (2.41)$$

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

Έχοντας λοιπόν όλα τα δεδομένα που απαιτούνται, ακολουθεί η εκτέλεση των υπολογισμών.

Υπολογισμός θερμοκρασίας ζέσεως σε συνθήκες μιας ατμόσφαιρας T_b , ως :

$$T_b = \left(\frac{MW}{(4.5673 \cdot 10^{-5}) S_g^{-1.0164}} \right) \frac{1}{2.1962} \quad (^\circ\text{R}) \quad (2.42)$$

Υπολογισμός κρίσιμης θερμοκρασίας παραφινικών υδρογονανθράκων T_{cp} , ίσου σημείου ζέσεως :

$$T_{cp} = T_b [0.533272 + (0.191017 \cdot 10^{-3}) T_b + (0.779681 \cdot 10^{-7}) T_b^2 - (0.284376 \cdot 10^{-10}) T_b^3 + \frac{(0.959468 \cdot 10^2)}{(0.01 T_b)^{13}}] - 1 \quad (2.43)$$

Σε μονάδες Rankine ($^\circ\text{R}$) επίσης

Υπολογισμός σχετικής πυκνότητας παραφινικών υδρογονανθράκων ίσου σημείου ζέσεως S_{gp} :

$$S_{gp} = 0.843593 - 0.128624a - 3.36159a^3 - 13749.5a^{12} \quad (\text{αδιάστατο}) \quad (2.44)$$

Όπου

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}} \quad (2.45)$$

Υπολογισμός κρίσιμης θερμοκρασίας (T_c)

Υπολογισμός του συντελεστή f_T από την :

$$f_T = \Delta S_{gT} \left[\frac{-0.362456}{T_b^{0.5}} + \left(0.0398285 - \frac{-0.948125}{T_b^{0.5}} \right) \Delta S_{gT} \right] \quad (2.46)$$

Όπου ,

$$\Delta S_{gT} = \exp[5(S_{gP} - S_g)] - 1 \quad (2.47)$$

Και τελικά υπολογίζεται η κρίσιμη θερμοκρασία ως εξής :

$$T_c = T_{cP} \left(\frac{1 + 2f_T}{1 - 2f_T} \right)^2 \text{ (}^\circ\text{R)} \quad (2.48)$$

Υπολογισμός κρίσιμου όγκου (V_c)

Με παρόμοιο τρόπο υπολογίζεται αρχικά ο κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος παραφινικών υδρογονανθράκων " v_{cP} " ίσου σημείου ζέσεως από την :

$$v_{cP} = [1 - (0.419869 - 0.505839 * \alpha - 1.56436 * \alpha^3 - 9481.7 * \alpha^{14})] - 8 \quad (2.49)$$

Υπολογισμός συντελεστή f_v από την :

$$f_v = \Delta S_{gv} \left[\frac{0.466590}{T_b^{0.5}} + \left(-0.182421 + \frac{3.01721}{T_b^{0.5}} \right) \Delta S_{gv} \right] \quad (2.50)$$

Όπου :

$$\Delta S_{gv} = \exp[4(S_{gp}^2 - S_g^2)] - 1 \quad (2.51)$$

Και τελικά προκύπτει ο ζητούμενος κρίσιμος όγκος ως εξής :

$$v_c = v_{cP} \left(\frac{1 + 2f_v}{1 - 2f_v} \right)^2 \text{ (ft}^3\text{/lbmole)} \quad (2.52)$$

Υπολογισμός κρίσιμης πίεσης (P_c)

Συνεχίζοντας τη διαδικασία, υπολογίζεται η κρίσιμη πίεση παραφινικών υδρογονανθράκων " P_{cP} " ίσου σημείου ζέσεως από την :

$$P_{cP} = (3.83354 + 1.19629 * \alpha^{0.5} + 34.8888 * \alpha + 36.1952 * \alpha^2 + 104.193 * \alpha^4)^2 \text{ (psia)} \quad (2.53)$$

Υπολογισμός συντελεστή “f_p” από την :

$$f_p = \Delta S_{gP} \left[2.53262 - \frac{46.1955}{T_b^{0.5}} - 0.00127885T_b + \right. \\ \left. (-11.4277 + \frac{254.14}{T_b^{0.5}} + 0.00230535T_b) \Delta S_{gP} \right] \quad (2.54)$$

Όπου

$$\Delta S_{gP} = \exp[0.5(S_{gP} - S_g)] - 1 \quad (2.55)$$

Και τελικά προκύπτει η ζητούμενη κρίσιμη πίεση ως εξής :

$$P_c = p_{cP} \left(\frac{T_c}{T_{cP}} \right) \left(\frac{v_{cP}}{v_c} \right) \left(\frac{1 + 2f_p}{1 - 2f_p} \right)^2 \text{ (psia)} \quad (2.56)$$

Υπολογισμός ακεντρικού παράγοντα “ω”

Υπολογίζεται το ανηγμένο σημείο ζέσεως T_{br} ως εξής :

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (2.57)$$

Και τελικά προκύπτει ο ακεντρικός παράγοντας ω ως εξής :

- Αν T_{br} < 0.8 τότε

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{P_c}{14.7}\right) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln T_{br} + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln T_{br} + A_8 T_{br}^6} \quad (2.58)$$

Όπου :

$$A_1 = -5.92714, A_2 = 6.09648, A_3 = 1.28862, A_4 = -0.169347, A_5 = 15.2518, \\ A_6 = -15.6875, A_7 = -13.4721 \text{ και } A_8 = 0.43577 \quad (2.59)$$

- Αν T_{br} > 0.8 τότε :

$$\omega = -7,904 + 0,1352K_w - 0.007465K_w^2 + 8.359T_{br} + (1.408 - 0.01063K_w)T_{br}^{-1} \quad (2.60)$$

Όπου :

K_w : ο συντελεστής χαρακτηρισμού Watson (Watson characterization factor),

$$K_w = \frac{T_b^{1/3}}{S_g} \quad (2.61)$$

2.4 Επίλυση κυβικής εξίσωσης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις, μπορούν να γραφούν σαν απλές κυβικές εξισώσεις της μορφής :

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \quad (2.62)$$

Όπου οι ρίζες υπολογίζονται από τις εξής σχέσεις :

$$Z_1 = -\frac{1}{3} A_2 + (S + T) \quad (2.63)$$

$$Z_{2,3} = -\frac{1}{3} A_2 \pm \frac{1}{2} (S + T) \pm \frac{1}{2} i \sqrt{3} (S - T) \quad (2.64)$$

Όπου :

$$S = \sqrt[3]{R + \sqrt{D}} \quad (2.65)$$

$$T = \sqrt[3]{R - \sqrt{D}} \quad (2.66)$$

$$D = Q^3 + R^2 \quad (2.67)$$

$$Q = \frac{3A_1^2 - A_2^2}{9} \quad (2.68)$$

$$R = \frac{9A_2 A_1 - 27A_0 - 2A_2^3}{54} \quad (2.69)$$

Οι συντελεστές S και T μπορεί να είναι είτε πραγματικοί είτε μιγαδικοί αριθμοί ενώ ανάλογα με το D προκύπτει το είδος της ρίζας. Συγκεκριμένα αν το $D > 0$ τότε υπάρχει μία πραγματική ρίζα και οι άλλες δύο είναι μιγαδικές, αν $D = 0$ τότε έχουμε πολλαπλή ρίζα και όλες είναι πραγματικές και τέλος αν $D < 0$ όλες οι ρίζες είναι πραγματικές και δίνονται από τους παρακάτω τύπους :

$$\begin{aligned} Z_1 &= 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{A_2}{3} \\ Z_2 &= 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - \frac{A_2}{3} \\ Z_3 &= 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) - \frac{A_2}{3} \end{aligned} \quad (2.70)$$

Η επιλογή της κατάλληλης ρίζας γίνεται μετά από διερεύνηση, ανάμεσα στις πραγματικές, για το σε ποια αντιστοιχεί η ελάχιστη ενέργεια Gibbs, ενώ οι μιγαδικές αγνοούνται. Αναλυτικότερα, μετά την απόρριψη των αρνητικών και μιγαδικών ριζών, υπολογίζονται οι ενέργειες Gibbs για κάθε μια από τις εναπομένουσες ρίζες. Κατά τα συνήθη, η μεγαλύτερη ρίζα δίνει τη μικρότερη ενέργεια Gibbs για τα αέρια, και η μικρότερη για τα υγρά.

Διόρθωση όγκου (Volume shift)

Το 1982, ο Peneloux και οι συνεργάτες του, ανέπτυξαν μια μεθοδολογία για τη βελτίωση των ογκομετρικών προβλέψεων της καταστατικής εξίσωσης SRK EOS.

Το κυριότερο μειονέκτημα της SRK είναι ότι δίνει στον κρίσιμο συντελεστή συμπίεστικότητας (Z_c), τη μη ρεαλιστική τιμή 0,333 σε όλα τα ρευστά. Κατά συνέπεια οι προβλέψεις των μοριακών όγκων είναι συστηματικά υπερεκτιμημένοι και αντιστοίχως, οι πυκνότητες υποεκτιμημένες.

Ο Peneloux, εισήγαγε στην SRK μια παράμετρο διόρθωσης του όγκου, " c_i ". Η παράμετρος αυτή, δεν επηρεάζει τις σταθερές ισορροπίας υγρής και αέριας φάσης, όπως είναι τα K-values και οι τάσεις διαφυγής, παρά μόνο τροποποιεί τις προβλεπόμενες τιμές των όγκων.

Η προτεινόμενη μεθοδολογία ονομάζεται "Διόρθωση όγκου" και περιγράφεται παρακάτω.

Οι διορθωμένες τιμές των όγκων της υγρής και της αέριας φάσης υπολογίζονται με τη χρήση των ακόλουθων σχέσεων.

$$\begin{aligned} V_{corr}^L &= V^L - \sum_i^c (x_i c_i) \\ V_{corr}^V &= V^V - \sum_i^c (y_i c_i) \end{aligned} \quad (2.71)$$

Όπου,

V_{corr}^L , V_{corr}^V : οι διορθωμένες τιμές του μοριακού όγκου της υγρής και αέριας φάσης αντίστοιχα. (ft³/mole)

V^L , V^V : οι τιμές όγκου, της υγρής και αέριας φάσης αντίστοιχα, που προέβλεψε η EOS πριν την εφαρμογή της διόρθωσης. (ft³/mole)

X_i , Y_i : Το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στην υγρή και στην αέρια φάση αντίστοιχα.

Στις σχετικές βιβλιογραφίες προτείνονται πολλές διαφορετικές συσχετίσεις για τον υπολογισμό της παραμέτρου c_i για κάθε συστατικό. Ο Peneloux και οι συνεργάτες του, προτείνουν ότι για πετρελαϊκά ρευστά και υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, η καλύτερη συσχέτιση για τον υπολογισμό της παραμέτρου είναι αυτή που χρησιμοποιεί τον συντελεστή συμπίεστικότητας του Rackett " Z_{RA} ". Η συσχέτιση αυτή φαίνεται παρακάτω.

$$c_i = 4.43797878 * (0.29441 - Z_{RA}) * T_{ci} / p_{ci} \quad (2.72)$$

Όπου,

c_i : Ο διορθωτικός συντελεστής όγκου για το συστατικό i . (ft³/lbmole)

T_{ci} : Η κρίσιμη θερμοκρασία για το συστατικό i (°R)

p_{ci} : Η κρίσιμη πίεση για το συστατικό i (psia)

Ο συντελεστής Z_{RA} είναι μοναδικός για κάθε συστατικό. Οι τιμές του, γενικά, δεν διαφέρουν σημαντικά από αυτές των κρίσιμων συντελεστών Z_c . Εάν οι τιμές του Z_{RA} δεν είναι διαθέσιμες, ο Peneloux (1982) προτείνει την ακόλουθη συσχέτιση για τον υπολογισμό του c_i :

$$c_i = (0.0115831168 + 0.411844152\omega_i) \left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right) \quad (2.73)$$

Όπου,

ω_i : Ο ακεντρικός παράγοντας για το συστατικό i .

Το 1984, οι Jhaveri και Youngren διαπίστωσαν ότι το σφάλμα στην πρόβλεψη του Z-factor της αέριας φάσης, μέσω της κυβικής καταστατικής Peng-Robinson, κυμαίνεται από 3% έως 5% και το σφάλμα στην εκτίμηση της πυκνότητας των υγρών φάσεων από 6% έως 12% . Παραδειγματιζόμενοι από την διόρθωση του Peneloux για την SRK EOS, οι Jhaveri και Youngren, εισήγαγαν στην PR-EOS, αντίστοιχα, την τρίτη διορθωτική παράμετρο διόρθωσης όγκου, " c_i ". Αυτή η παράμετρος έχει τις ίδιες μονάδες με την δεύτερη διορθωτική παράμετρο της PR, " b_i ", και ορίζεται ως εξής :

$$c_i = s_i * b_i \quad (2.74)$$

Όπου, S_i : αδιάστατη παράμετρος γνωστή και ως "shift parameter"

b_i : παράμετρος σύνογκου (co-volume) της PR-EOS. (εξ. 2.33)

Η διορθωτική παράμετρος " c_i " δεν επηρεάζει τις σταθερές ισορροπίας υγρής-αέριας φάσης, όπως τις τιμές των K-values ή αυτές των τάσεων διαφυγής. Οι διορθωμένοι πλέον όγκοι των φάσεων δίνονται ως εξής :

$$\begin{aligned} V_{corr}^L &= V^L - \sum_{i=1}^c (x_i c_i) \\ V_{corr}^V &= V^V - \sum_{i=1}^c (y_i c_i) \end{aligned} \quad (2.75)$$

Όπου,

V_{corr}^L, V_{corr}^V : οι διορθωμένες τιμές όγκου της υγρής και αέριας φάσης αντίστοιχα (ft^3/mole).

V^L, V^V : οι τιμές όγκου, της υγρής και αέριας φάσης αντίστοιχα, που προέβλεψε η PR πριν την εφαρμογή της διόρθωσης (ft^3/mole).

X_i, Y_i : οι συστάσεις της υγρής και αέριας φάσης αντίστοιχα.

Η παράμετρος " S_i " , όπως και η " b_i " ή οι κρίσιμες σταθερές, είναι τιμές χαρακτηριστικές των συστατικών. Για τα καθαρά συστατικά, δηλαδή ανόργανα (άζωτο, CO_2 , H_2S) και υδρογονάνθρακες από C_1 μέχρι και C_{11} , οι τιμές της παραμέτρου λαμβάνονται από πίνακες. Για το βαρύ κλάσμα C_{12+} , η τιμή της υπολογίζεται μέσω της σχέσης που προτάθηκε από τους Jhaveri και Youngren και φαίνεται παρακάτω :

$$S = 1 - \frac{d}{(MW)^e} \quad (2.76)$$

Όπου

- MW : Το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος
- d, e : αδιάστατοι συντελεστές

Στη σχετική βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ο αδιάστατος συντελεστής “e” μπορεί να τεθεί ίσος με την τιμή 0,2051 .

Ο συντελεστής “d” μπορεί να πάρει τιμές από 2,2 έως 3,2. Η τιμή που πρέπει να λάβει ο συγκεκριμένος συντελεστής, είναι αυτή η οποία θα οδηγήσει σε τέτοια διόρθωση έτσι ώστε η πυκνότητα του βαρέως κλάσματος σε κανονικές συνθήκες (STO), που υπολογίζεται με βάση τη διορθωμένη τιμή του όγκου της υγρής φάσης στις εν λόγω συνθήκες, να ταυτίζεται ουσιαστικά με την πραγματική τιμή της πυκνότητας του βαρέως κλάσματος όπως αυτή έχει προκύψει με βάση την πειραματική μέτρηση της πυκνότητας του τελικού συμπυκνώματος σε κανονικές συνθήκες (STO). Για την εύρεση της κατάλληλης τιμής του d , αναπτύχθηκε και υλοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής, μια επαναληπτική διαδικασία τύπου διχοτόμησης (bi-section), με το όνομα “ **VolShift_d_search** ”. Αυτός ο αλγόριθμος χρησιμοποιεί ως κριτήριο τερματισμού την ελαχιστοποίηση του σφάλματος μεταξύ της υπολογιζόμενης και της μετρούμενης τιμής πυκνότητας, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Ο εν λόγω αλγόριθμος :περιγράφεται στη συνέχεια.

- i. Ορισμός κανονικών συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας. Εισαγωγή των σταθερών για την επίλυση του κυβικού πολυωνύμου PR, για το βαρύ κλάσμα, του μοριακού βάρους και της πυκνότητας του βαρέως κλάσματος. Ορισμός τιμής του συντελεστή “e” ίσον με 0,2051.
- ii. Ορισμός δύο τιμών του συντελεστή “d”, θέτοντας στον κάθε ένα, μία εκ των ακραίων τιμών που μπορεί αυτός να λάβει. $d_1=2,2$ και $d_2=3,2$.
- iii. Υπολογισμός του αρχικού όγκου του βαρέως κλάσματος, μέσω της καταστατικής των μη ιδανικών αερίων και χρήση του Z-factor όπως υπολογίστηκε από την λύση του κυβικού πολυωνύμου.
- iv. Υπολογισμός του συντελεστή “S” για το βαρύ κλάσμα, μία φορά για κάθε μια από τις δύο τιμές του “d”, λαμβάνοντας έτσι δύο τιμές του “S” , S_1 και S_2 αντίστοιχα.
- v. Υπολογισμός του διορθωμένου όγκου που προκύπτει για κάθε μια από τις 2 τιμές “S”. Επομένως λαμβάνουμε V_1 και V_2 . Υπολογισμός της πυκνότητας “ρ” που προκύπτει για κάθε μια τιμή του όγκου, λαμβάνοντας έτσι ρ_1 και ρ_2 αντίστοιχα.
- vi. Υπολογισμός της διαφοράς της κάθε μιας εκ των 2 πυκνοτήτων, από την πραγματική πυκνότητα όπως αυτή έχει προκύψει από πειραματική μέτρηση. Λαμβάνονται ως αποτέλεσμα 2 διαφορές μια θετική και μια αρνητική.
- vii. Έλεγχος αν οι διαφορές είναι κατ’απόλυτη τιμή μικρότερες από 10^{-12} . Αν δεν είναι και οι 2 μικρότερες αυτής της ποσότητας, τότε έναρξη επόμενου βήματος. Αλλιώς λήξη διαδικασίας και επιλογή του ημιαθροίσματος των ισχύοντων τιμών “d” ως την ζητούμενη τιμή $[d=(d_1 + d_2)/2]$.
- viii. Αν δεν έχει επιτευχθεί σύγκλιση, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο βήμα, λήψη νέας τιμής του “d” ως το ημιάθροισμα των ισχύοντων τιμών $[d_{new}=(d_1 + d_2)/2]$.
- ix. Υπολογισμός του συντελεστή “S” που αντιστοιχεί στη νέα τιμή, του διορθωμένου όγκου, και της πυκνότητας, καθώς και της διαφοράς της από την μετρημένη, όπως στα βήματα iv, v και vi. Έλεγχος προσήμου της τιμής της νέας διαφοράς πυκνοτήτων. Αντικατάσταση της νέας τιμής του “d” ήτοι “ d_{new} ”, στην θέση της τιμής εκείνης, εκ των “ d_1 ” και “ d_2 ”, στην οποία η αντίστοιχη διαφορά των πυκνοτήτων που προέκυπτε από αυτήν, είχε το ίδιο πρόσημο με την νέα διαφορά που προέκυψε από την “ d_{new} ”, έτσι ώστε να έχουμε πάντα 2 διαφορές πυκνοτήτων με αντίθετα πρόσημα.
- x. Επιστροφή στο βήμα vii για επανάληψη της διαδικασίας με την ενημερωμένη τιμή “d”.
Μετά τη λήψη της τιμής του “d” για τον υπολογισμό του “S” του βαρέως κλάσματος, η διόρθωση όγκου μπορεί να εφαρμοστεί σε κάθε υπολογισμό όγκου αέριας ή υγρής φάσης, αρκεί να μην αλλάξουν τα χαρακτηριστικά του βαρέως κλάσματος.

2.5 Ισορροπία φάσεων ρευστών ταμιευτήρων

2.5.1 PVT Ιδιότητες

Μετά τον εντοπισμό ενός ταμιευτήρα και την πραγματοποίηση γεώτρησης, είναι απαραίτητη η συλλογή δειγμάτων για τον πειραματικό προσδιορισμό της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του πετρελαϊκού ρευστού συναρτήσει της πίεσης και της θερμοκρασίας του κοιτάσματος. Η γνώση της συμπεριφοράς αυτής, αποτελεί πληροφορία μείζονος σημασίας για τη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς του ρευστού και κατά συνέπεια του ίδιου του ταμιευτήρα. Οι εργαστηριακές μελέτες μέσω των οποίων, αποκτάται αυτή η πληροφορία, συνηθίζεται να αποκαλούνται μελέτες PVT, ως συντομογραφία των τριών βασικών φυσικών μεγεθών, πίεση, όγκος και θερμοκρασία στην Αγγλική γλώσσα (Pressure, Volume, Temperature) και οι ιδιότητες που προσδιορίζονται μέσω αυτών των μελετών, PVT ιδιότητες αντίστοιχα. Η ογκομετρική συμπεριφορά των ρευστών προσδιορίζεται μέσω των PVT ιδιοτήτων των υδρογονανθράκων. Οι PVT ιδιότητες σχετίζονται με τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των ρευστών και αποτελούν μεγέθη τα οποία εκφράζουν και ποσοτικοποιούν ιδιότητες όπως η περιεκτικότητα του υγρού σε διαλυμένο αέριο, ο βαθμός συρρίκνωσης καθώς και διάφορες σχέσεις μεταξύ όγκων, τόσο σε συνθήκες ταμιευτήρα όσο και στην επιφάνεια. Οι PVT μελέτες μπορεί να είναι η μελέτη σταθερής μάζας, η διαφορική εξάτμιση, το τεστ διαχωριστήρα, η μελέτη παραγωγής υπό σταθερό όγκο κ.α.

2.5.2 Γενικά περί υπολογιστικών μοντέλων υπολογισμού PVT ιδιοτήτων

Η γνώση των PVT ιδιοτήτων των ρευστών σε πολυάριθμες τιμές πίεσης και θερμοκρασίας που αντιστοιχούν σε διαφορετικές περιοχές και σε διαφορετικές χρονικές στιγμές εντός του ταμιευτήρα κατά την εκμετάλλευσή του, είναι απαραίτητη προϋπόθεση προκειμένου να καταστρωθεί ένα ακριβές και ρεαλιστικό πλάνο παραγωγής. Οι μελέτες PVT που δίνουν αυτές τις πληροφορίες και που πραγματοποιούνται πριν την έναρξη του σχεδιασμού παραγωγής, είναι αρκετά δαπανηρές και έτσι δεν είναι συμφέρουσα η εκτέλεσή τους για πληθώρα δειγμάτων και για κάθε πιθανό σενάριο μεταβολής των συνθηκών που ενδέχεται να προκύψει κατά την εκμετάλλευση. Για να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία, αναπτύσσονται μαθηματικά μοντέλα προσομοίωσης της συμπεριφοράς των ρευστών του ταμιευτήρα.

Για την κατάστρωση αυτών των μοντέλων, χρησιμοποιούνται εξειδικευμένοι αλγόριθμοι προσομοίωσης, που περιγράφουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των μειγμάτων υδρογονανθράκων και μπορούν ουσιαστικά να αντικαταστήσουν σε μεγάλο βαθμό τις εργαστηριακές μελέτες. Οι τελευταίες βέβαια, σε καμία περίπτωση δεν μπορούν να αντικατασταθούν πλήρως, καθώς απαιτούνται πειραματικά δεδομένα για την επιβεβαίωση της ορθότητας των προβλέψεων του μοντέλου, καθώς επίσης και για την εκτέλεση της ρύθμισης (tuning) του μοντέλου, όπως θα περιγραφεί στη συνέχεια. Οι αλγόριθμοι αυτοί βασίζονται σε καταστατικές εξισώσεις της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών, οι οποίες, όπως ήδη αναφέρθηκε, συνδέουν τα βασικά χαρακτηριστικά των ρευστών, πίεση θερμοκρασία και όγκο με τη σύσταση. Οι EOS μοντελοποιούν τη συμπεριφορά των ρευστών, αξιοποιώντας ένα σύνολο παραμέτρων οι οποίες και περιγράφουν τις ιδιότητες των επί μέρους συστατικών του μείγματος. Οι τιμές αυτών των παραμέτρων δεν είναι πάντοτε γνωστές, διότι λόγω της πολυπλοκότητας της σύνθεσής τους, τα μείγματα υδρογονανθράκων, περιγράφονται με τη χρήση ψευδοσυστατικών, τα οποία είναι και αυτά με τη σειρά τους επίσης μείγματα και άρα οι χαρακτηριστικές τους παράμετροι είναι γνωστές μόνο κατά προσέγγιση. Επομένως, προκειμένου τα προαναφερθέντα

μοντέλα, να είναι σε θέση να κάνουν ρεαλιστικές και ακριβείς προβλέψεις της συμπεριφοράς των ρευστών, είναι απαραίτητη η ρύθμιση (tuning) του μοντέλου.

Η ρύθμιση είναι μια πολύπλοκη διαδικασία κατά την οποία, αναζητώνται αυτές οι τιμές των χαρακτηριστικών θερμοδυναμικών παραμέτρων των συστατικών του μοντέλου που απαιτούνται ώστε οι προβλέψεις των τιμών των βασικών χαρακτηριστικών του ρευστού από το μοντέλο να ταυτίζονται με τις αντίστοιχες πειραματικές. Μετά το πέρας του συντονισμού, το μοντέλο θεωρείται πως είναι πλέον σε θέση να εκτελέσει σχετικά ακριβείς υπολογισμούς των σύνθετων PVT ιδιοτήτων του ρευστού του ταμιευτήρα, για όλα τα στάδια παραγωγής του και σε κάθε σημείο του με σχετική αξιοπιστία.

2.5.3 Περιγραφή της Ισορροπίας Φάσεων Ρευστών Ταμιευτήρων

Έστω ποσότητα δείγματος υδρογονάνθρακα, τοποθετημένο εντός πειραματικού κελιού σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ίδιες με αυτές του ταμιευτήρα πριν την έναρξη της παραγωγής. Αν κρατώντας τη θερμοκρασία σταθερή, ρίχνουμε την πίεση, κάποια στιγμή θα παρατηρηθεί η δημιουργία δεύτερης φάσης. αφού οι συνθήκες πλέον θα αντιστοιχούν σε περιοχή εντός φακέλου. Από αυτή τη στιγμή και έπειτα οι δύο νέες φάσεις (υγρή και αέρια) θα έχουν νέες συστάσεις διαφορετικές από αυτή του αρχικού δείγματος. Οι νέες συστάσεις ωστόσο είναι συνάρτηση της αρχικής και των συνθηκών. Αν τώρα, αφαιρέσουμε αυθαίρετα ποσότητες υγρού και αερίου, διατηρώντας σταθερό τον συνολικό όγκο του κελιού αλλά και τη θερμοκρασία και αφήσουμε να επέλθει ισορροπία στο σύστημα, η πίεση που θα προκύψει θα έχει μια νέα διαφορετική τιμή, καθώς και οι συστάσεις που θα προκύψουν θα είναι εκ νέου διαφορετικές από όλες τις προηγούμενες. Αν τώρα επανασυμπιέσουμε το σύστημα στην αρχική πίεση, το σύστημα μπορεί να επανέλθει στη μονοφασική κατάσταση, μπορεί όμως και όχι αφού πλέον το περιεκτικότητες των συστατικών εντός του, έχουν αλλάξει, άρα το ρευστό τώρα έχει διαφορετικές ιδιότητες από ότι με πριν.

Οι μεταβλητές οι οποίες καθορίζουν την εκάστοτε ισορροπία και κατ' επέκταση τις τελικές συγκεντρώσεις των φάσεων είναι η πίεση, η θερμοκρασία, οι ενώσεις που αποτελούν τις φάσεις καθώς και οι συγκεντρώσεις τους. Η μελέτη και η έκφραση μέσω εξισώσεων, του τρόπου με τον οποίο αλληλοσυνδέονται οι μεταβλητές που ορίζουν το πρόβλημα για να αποκατασταθεί η ισορροπία σε ένα σύστημα, είναι αντικείμενο της Θερμοδυναμικής της Ισορροπίας των Φάσεων.

2.5.3.1 Περιγραφή του προβλήματος

Έστω ένα μείγμα αποτελούμενο από n ενώσεις και το οποίο σε συνθήκες πίεσης p και θερμοκρασίας T χωρίζεται σε δύο φάσεις α και β οι οποίες αποκτούν σύσταση $\chi^{\alpha}_1, \chi^{\alpha}_2, \dots, \chi^{\alpha}_n$ και $\chi^{\beta}_1, \chi^{\beta}_2, \dots, \chi^{\beta}_n$ αντίστοιχα μόλις επιτευχθεί κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Ο πλήρης αριθμός των μεταβλητών που περιγράφει το πρόβλημα είναι $2n+2$. Το ζητούμενο είναι πόσες από αυτές τις εντατικές μεταβλητές πρέπει να ορίσουμε (ανεξάρτητες μεταβλητές) ώστε το πρόβλημα να είναι πλήρως ορισμένο και οι υπόλοιπες (εξαρτημένες μεταβλητές) να εξαρτώνται με καθορισμένες σχέσεις από τις πρώτες.

Ο νόμος των φάσεων του Gibbs δίνει

$$F = C - P + 2 \quad (2.77)$$

Όπου F ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας του συστήματος, C ο αριθμός των χημικών ενώσεων που λαμβάνουν χώρα στην ισορροπία και P ο αριθμός των φάσεων.

Εφαρμοζόμενο στο προηγούμενο παράδειγμα, δίνει $F=n$ και λαμβάνοντας την πίεση και την θερμοκρασία σαν ανεξάρτητες μεταβλητές μαζί με οποιεσδήποτε $n-2$ επι πλέον εντατικές ιδιότητες το πρόβλημα έχει πλήρως ορισθεί και οι εναπομένουσες $n+2$ μεταβλητές μπορούν να υπολογισθούν με εξισώσεις.

2.5.4 Συνθήκες και δυνάμεις που καθορίζουν την ισορροπία σε ένα σύστημα

Τα μείγματα υδρογονανθράκων, και εν γένει οποιοδήποτε ρευστό μείγμα πολλών συστατικών, τείνουν να αλλάξουν την ισορροπία φάσεων στην οποία ευρίσκονται, όταν μεταβληθούν οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες ευρίσκονται.. Η ισορροπία φάσεων ελέγχεται από δύο είδη διαμοριακών δυνάμεων, των ελκτικών και των απωστικών που ασκούνται επί των μορίων του μείγματος.

Αύξηση της πίεσης προκαλεί αύξηση των ελκτικών δυνάμεων που τείνουν να φέρουν τα μόρια πιο κοντά με συνέπεια την αύξηση της πυκνότητάς του ρευστού. Υπερβολική μείωση της μεταξύ τους απόστασης, έχει ως συνέπεια την ανάπτυξη απωστικών δυνάμεων, λόγω επικάλυψης των ηλεκτρικών τους πεδίων.

Αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγεται αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων και έτσι αύξηση του αριθμού των μεταξύ τους συγκρούσεων, πράγμα που έχει σαν αποτέλεσμα την ανάπτυξη απωστικών δυνάμεων. Έτσι αυξάνεται ο όγκος του ρευστού και κατά συνέπεια και η πυκνότητα.

Η ισορροπία καθορίζεται, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά, από τον συνολικό συσχετισμό όλων των αναπτυσσόμενων διαμοριακών δυνάμεων σε ένα σύστημα.

Εξετάζοντας ένα αέριο και με βάσει τα όσα ήδη αναφέρθησαν, έχουμε ότι η αύξηση της πίεσης φέρνει πιο κοντά τα μόριά του, επιφέροντας αλλαγή μόνο στις εντατικές του ιδιότητες, μέχρι τη στιγμή όπου και οι δυνάμεις έλξης υπερिσχύσουν των απωστικών οπότε και έχουμε ποιοτική αλλαγή της ισορροπίας καθώς μια δεύτερη φάση εμφανίζεται αφού μέρος του αερίου υγροποιείται. Αέρια με βαρύτερη σύσταση υγροποιούνται σε μικρότερες πιέσεις από ότι τα ελαφρότερα στα οποία και απαιτείται μεγαλύτερη πίεση για την υγροποίησή τους, λόγω του ότι τα ελαφριά μόρια αποκτούν ευκολότερα εν γένει υψηλές τιμές κινητικής ενέργειας και άρα οι απωστικές δυνάμεις λόγω των συγκρούσεων είναι ισχυρότερες, όπως αναλύθηκε ήδη. Αυτό σημαίνει ότι η εξασθένηση των ελκτικών δυνάμεων συμβαίνει πρώτα στα ελαφριά μόρια κατά την αύξηση της θερμοκρασίας, και είναι αυτά τα συστατικά που μεταβαίνουν στην αέρια κατάσταση σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες (πτητικά συστατικά) από ότι άλλα πιο βαριά.

Για μείγματα πολλών συστατικών, τα διάφορα μόρια των επιμέρους συστατικών του αντιδρούν διαφορετικά το κάθε ένα, στις μεταβολές των θερμοδυναμικών μεταβλητών. Έτσι για συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, το μείγμα χωρίζεται σε δύο φάσεις, όπου η αέρια είναι εμπλουτισμένη με τα πιο ελαφριά συστατικά και αντίστοιχα η υγρή εμπλουτίζεται στα βαρύτερα. Η σχετική περιεκτικότητα των μορίων σε κάθε φάση εξαρτάται από την ισορροπία των δυνάμεων που τείνουν να τα περιορίσουν και αυτών που τείνουν να τα απομακρύνουν. Όταν οι αντίθετες αυτές δυνάμεις, εξισωθούν, τότε το σύστημα ισορροπεί και θεωρούμε ότι είμαστε σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.

2.5.5 Ισορροπία Φάσεων ενός συστατικού

Για τη μελέτη της ισορροπίας φάσεων χρησιμοποιούνται ευρέως δισδιάστατα διαγράμματα (2 μεταβλητών). Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος τύπος διαγράμματος στη Μηχανική Πετρελαίου είναι το διάγραμμα p - T (πίεση-θερμοκρασία).

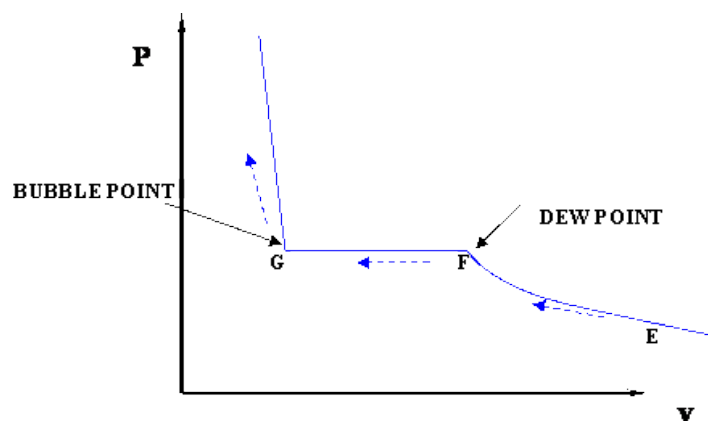
Για την κατανόηση της συμπεριφοράς των θερμοδυναμικών συστημάτων σε μεταβολές των συνθηκών τους, θα μελετήσουμε αρχικά την περίπτωση του μονοσυστατικού συστήματος.

Έστω μια ποσότητα καθαρού συστατικού (π.χ. μεθάνιο) ευρισκόμενη σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, τέτοιες ώστε να είναι στην υγρή κατάσταση. Ο νόμος φάσεων του Gibbs δίνει 2 βαθμούς ελευθερίας γι' αυτή την περίπτωση. Διατηρώντας την θερμοκρασία σταθερή, ελαττώνουμε την πίεση μέσω σταδιακής αύξησης του όγκου. Εδώ θα παρατηρηθεί ότι μικρή αύξηση στον όγκο, επιφέρει μεγάλη μεταβολή στην πίεση, λόγω της χαμηλής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας που έχει η υγρή φάση. Ελαττώνοντας σταδιακά την πίεση, θα παρατηρηθεί κάποια στιγμή η δημιουργία φυσαλίδας αερίου. Την τιμή αυτή της πίεσης στην οποία δημιουργείται η πρώτη φυσαλίδα αέριας φάσης σε ένα σύστημα για δεδομένη σταθερή θερμοκρασία, την αποκαλούμε σημείο φυσαλίδας (bubble point).

Τώρα βρισκόμαστε σε κατάσταση διφασικής ισορροπίας οπότε οι βαθμοί ελευθερίας μειώνονται σε ένα. Αυξάνοντας τον όγκο από εδώ και στο εξής, παρατηρούμε ότι η πίεση παραμένει σταθερή, ενώ αυξάνεται η ποσότητα της αέριας φάσης και ταυτόχρονα ελαττώνεται αυτή της υγρής. Η διαδικασία συνεχίζεται και η αέρια φάση αποκτάει όλο και περισσότερη από την αρχική ποσότητα του συστατικού μας, μέχρις ότου απομείνει μόνο μια τελευταία σταγόνα από την υγρή φάση. Τότε λέμε ότι φτάσαμε στο σημείο δρόσου (dew point) του συστήματός μας. Για μονοσυστατικό σύστημα, η πίεση δρόσου και η πίεση βρασμού ταυτίζονται.

Αυξάνοντας περισσότερο τον όγκο, το σύστημα πλέον γίνεται πάλι μονοφασικό αέριας φάσης αυτή τη φορά και οι βαθμοί ελευθερίας ξαναγίνονται 2. Από αυτό το σημείο και συνεχίζοντας τη διαδικασία, παρατηρούμε ότι η πίεση μειώνεται με αύξηση του όγκου. Εδώ η συμπιεστότητα έχει μεγαλύτερη τιμή και συνεπώς μεταβολές στον όγκο επιφέρουν μικρότερες μεταβολές στην πίεση από ότι συνέβη στην υγρή φάση.

Αν προβάλλουμε όλα αυτά τα σημεία πίεσης – θερμοκρασίας, πάνω σε ένα διάγραμμα P - V , θα λάβουμε την καμπύλη συμπιεστότητας του συγκεκριμένου συστατικού (εικόνα 2.1).

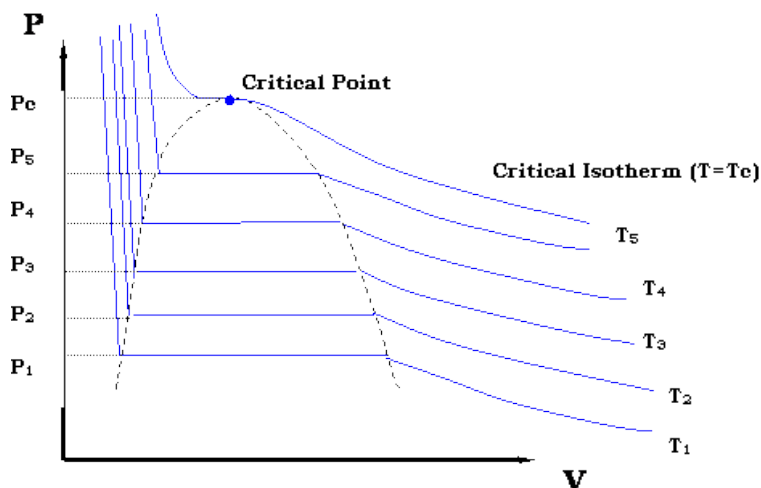


Εικόνα 2.1: Διάγραμμα πίεσης-όγκου καθαρού συστατικού (https://www.e-education.psu.edu/png520/m4_p2.html)

Παρατηρούμε ότι στη διφασική περιοχή, η πίεση παραμένει σταθερή και ίση με την πίεση κορεσμού, ήτοι ανάμεσα στα σημεία G-F. Επίσης η διαφορά στην κλίση των γραμμών πριν το σημείο G και μετά το F, όπου αντιστοιχούν στην μονοφασική υγρή και αέρια κατάσταση αντίστοιχα, οφείλεται στη διαφορετική συμπιεστότητα των φάσεων.

Εύκολα συμπεραίνεται ότι αν απεικονίσουμε τη διφασική περιοχή G-F σε ένα διάγραμμα P-T, Θα λάβουμε ως αποτέλεσμα ένα σημείο, αφού η πίεση δρόσου και φυσαλίδας, ταυτίζονται.

Αν επαναλάβουμε την ίδια ακριβώς διαδικασία σε διαφορετικές θερμοκρασίες, και απεικονίσουμε όλες τις καμπύλες που προκύπτουν σε ένα κοινό διάγραμμα, θα λάβουμε την εξής εικόνα 2.2

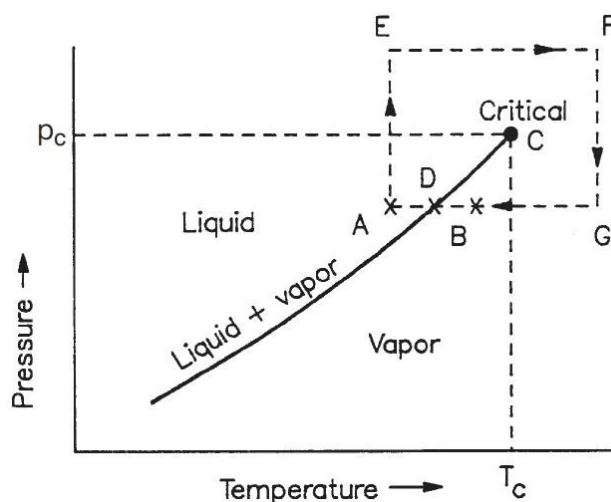


Εικόνα 2.2: Διάγραμμα πίεσης-όγκου καθαρού συστατικού για διαφορετικές θερμοκρασίες (https://www.e-education.psu.edu/png520/m4_p2.html)

Παρατηρούμε ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας, η διφασική περιοχή όλο και μικραίνει μέχρι τελικά να εκφυλιστεί σε σημείο. Στο διάγραμμα φαίνεται ως σημείο καμπής της ισόθερμης καμπύλης στην οποία πραγματοποιήθηκε η δοκιμή. Αυτό σημαίνει ότι έχουμε απότομη μετάβαση

από την υγρή στην αέρια φάση, χωρίς την παρεμβολή διφασικής περιοχής. Την συγκεκριμένη θερμοκρασία τη λέμε Κρίσιμη Θερμοκρασία (T_c) και αποτελεί χαρακτηριστική ιδιότητα του συστατικού, και αντίστοιχα το σημείο καμπής, Κρίσιμο σημείο,

Αν απεικονίσουμε τις πιέσεις όπου έχουμε διφασική ισορροπία, όλων των θερμοκρασιών σε διάγραμμα P-T θα λάβουμε την χαρακτηριστική καμπύλη κορεσμού του συστατικού μας. Σε αυτή την απεικόνιση, κάθε σημείο της καμπύλης, αντιστοιχεί και στην τιμή της πίεσης κορεσμού σε διαφορετική θερμοκρασία (εικόνα 2.3).

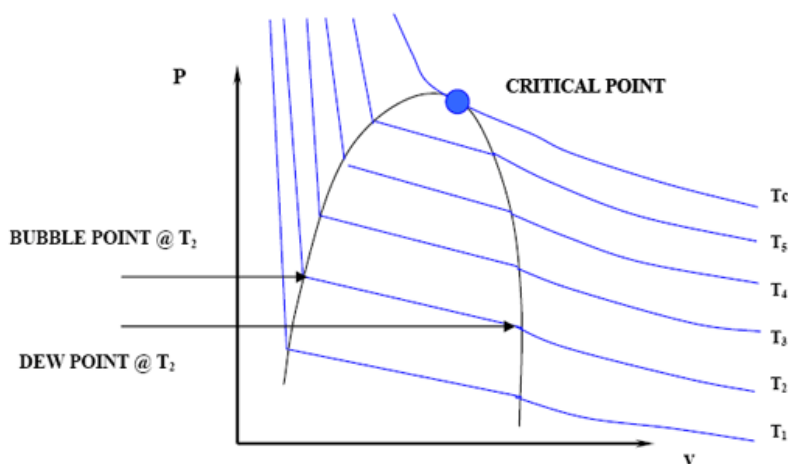


Εικόνα 2.3: Διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας καθαρού συστατικού (Whitson and Brule, 2000)

2.5.6 Ισορροπία Φάσεων δύο συστατικών

Έστω ότι επαναλαμβάνεται το παραπάνω πείραμα, αλλά με μείγμα δύο συστατικών αυτή τη φορά, με διαφορετικές κρίσιμες ιδιότητες το κάθε ένα και διαφορετικά μοριακά βάρη.

Το αποτέλεσμα που θα ληφθεί θα είναι παρόμοιο με πριν με μια βασική διαφορά όμως. Οι πιέσεις κορεσμού, ήτοι πίεση φυσαλίδας και πίεση δρόσου, δεν ταυτίζονται κατά την ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση του μείγματος. Έτσι προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα για διαφορετικές θερμοκρασίες (εικόνα 2.4).



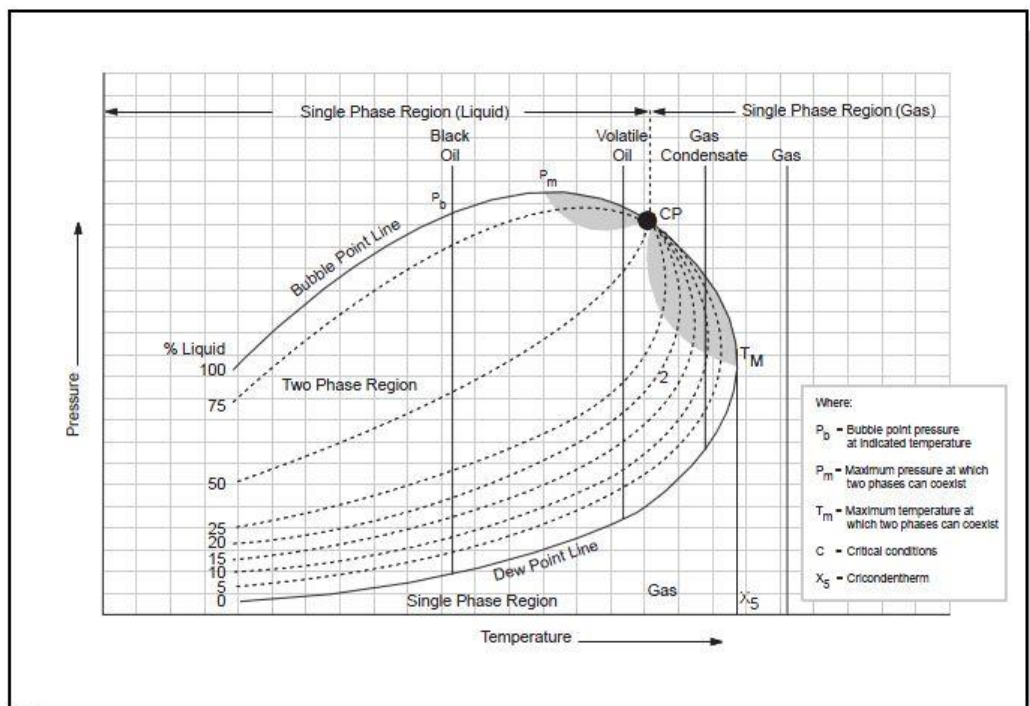
Εικόνα 2.4: Διάγραμμα πίεσης-όγκου για μείγμα δύο συστατικών για διαφορετικές θερμοκρασίες (https://www.e-education.psu.edu/png520/m4_p2.html)

Για δεδομένη θερμοκρασία, στο σημείο φυσαλίδας, η σύσταση της αέριας φάσης είναι εμπλουτισμένη με το ελαφρύτερο συστατικό. Μειούμενης της πίεσης, εμπλουτίζεται ολοένα και περισσότερο με το βαρύτερο μέχρις ότου το σύστημα να φτάσει στην πίεση δρόσου, όπου και η εναπομένουσα σταγόνα είναι πλούσια στο βαρύ συστατικό. Οι δύο μονοφασικές καταστάσεις, υγρή και αέρια κατάσταση αντίστοιχα, έχουν την ίδια ακριβώς σύσταση αφού ούτε χάθηκαν, ούτε προσφέρθηκαν επιπλέον συστατικά κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Αν προβληθούν, με όμοιο τρόπο με πριν, οι πιέσεις κορεσμού σε διάγραμμα P-T θα προκύψει μια διαφορετική εικόνα. Επειδή οι πιέσεις δεν ταυτίζονται, θα υπάρξουν δύο καμπύλες, η μία εκ των οποίων εκφράζει το σύνολο των πιέσεων φυσαλίδας και η άλλη των πιέσεων δρόσου. Έτσι σχηματίζεται φάκελος φάσεων. Εντός του φακέλου είναι η περιοχή διφασικής ισορροπίας και εκτός μονοφασική. Επιπροσθέτως, οι δύο καμπύλες συγκλίνουν στο κρίσιμο σημείο του μείγματος, το οποίο διαφέρει τόσο από το κρίσιμο του ενός συστατικού όσο και από του άλλου. Η μονοφασική περιοχή που βρίσκεται έξω από το φάκελο και αριστερά του κρίσιμου, αντιστοιχεί σε υγρή κατάσταση, και αριστερά αυτού, σε αέρια.

2.5.7 Ισορροπία φάσεων για μείγμα πολλών συστατικών

Στην περίπτωση του πολυσυστατικού μείγματος, ο φάκελος φάσεων που θα προκύψει θα είναι ανάλογης μορφής με το δυαδικό μείγμα, αλλά πιο διογκωμένος, λόγω της ποικιλίας των συστατικών που μπορεί να περιέχει το μείγμα που απεικονίζεται. Ένας τέτοιος φάκελος φαίνεται στην εικόνα 2.5



Εικόνα 2.5 : Φάκελος φάσεων σε διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας μείγματος πολλών συστατικών (Whitson and Brule, 2000)

Δεδομένου ότι δεν έχουμε απώλεια μάζας κατά την εκτέλεση της δοκιμής, αλλά ούτε και προσθήκη επιπρόσθετης ποσότητας, εξάγονται τα εξής συμπεράσματα :

- Στη μονοφασική περιοχή (αέρια και υγρή) η σύσταση παραμένει σταθερή. Αυτό που αλλάζει είναι η πυκνότητα του ρευστού.
- Εντός του φακέλου, στη διφασική δηλαδή περιοχή, οι συστάσεις κάθε φάσης συνεχώς μεταβάλλονται, με την αέρια φάση να περιέχει κατά κύριο λόγο τα πιο πτητικά συστατικά και να εμπλουτίζεται με βαρύτερα καθώς το σύστημα κινείται ισοθερμοκρασιακά από τη γραμμή των σημείων φυσαλίδας σε αυτή των σημείων δρόσου. Αντίστοιχα, η υγρή φάση «φτωχαίνει» διαρκώς από πτητικά συστατικά, για να καταλήξει εμπλουτισμένη με τα βαρύτερα καθώς προσεγγίζεται το σημείο δρόσου.
- Η ισόθερμη που αντιστοιχεί στη μέγιστη θερμοκρασία στην οποία μπορούμε, έστω και οριακά, να έχουμε διφασική κατάσταση, ονομάζεται *cricondertherm*. Η τελευταία εφάπτεται του φακέλου φάσεων p - T από δεξιά και είναι πάντα κάθετη στον οριζόντιο άξονα (σταθερή θερμοκρασία). Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερων αυτής, δεν είναι δυνατή η ύπαρξη διφασικής κατάστασης, ανεξαρτήτως πίεσης.
- Αντίστοιχα για την πίεση, έχουμε την μέγιστη πίεση στην οποία μπορεί να υπάρξει διφασική ισορροπία (*criconderbar*). Βρίσκεται πάντα στο ανώτερο σημείο του φακέλου. Σε πιέσεις μεγαλύτερων αυτής, δεν μπορούν να υπάρξουν 2 φάσεις ανεξαρτήτως της τιμής της θερμοκρασίας.

Τα διαγράμματα τύπου P - T και οι φάκελοι φάσεων σε αυτά, είναι ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον μηχανικό πετρελαίου, για τον υπολογισμό αποθεμάτων, υπολογισμό συστάσεων, σχεδιασμό εκμετάλλευσης κ.α.

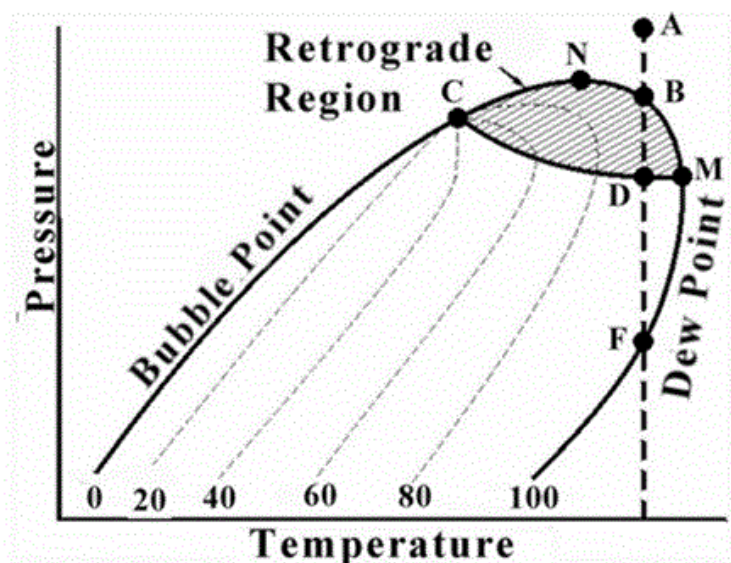
2.6 Αέριο συμπύκνωμα (gas condensate)

Μεταξύ πολλών φαινομένων που χαρακτηρίζουν τη συμπεριφορά των μειγμάτων υδρογονανθράκων, περιλαμβάνεται και αυτό της ανάδρομης συμπύκνωσης. Όπως φανερώνει και το όνομα, πρόκειται για δημιουργία υγρής φάσης, δηλαδή συμπύκνωση αερίου με μείωση της πίεσης κάτι που με μια πρώτη ματιά, δεν φαίνεται λογικό να συμβαίνει.

Αυτή η ιδιαίτερη συμπεριφορά παρατηρείται σε μια συγκεκριμένη κατηγορία αερίων και για συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών, τα αέρια συμπυκνώματα.

2.6.1 Ανάδρομη συμπύκνωση (retrograde condensation)

Έστω ότι έχουμε τον ακόλουθο φάκελο φάσεων ενός αερίου μείγματος υδρογονανθράκων.



Εικόνα 2.6 : Φάκελος φάσεων ρευστού αερίου συμπυκνώματος (Gas Condensate).
(<http://www.jmcampbell.com/tip-of-the-month/2007/06/why-do-i-care-about-phase-diagrams/>)

Λαμβάνεται ένα σημείο, στο οποίο αντιστοιχούν οι συνθήκες του ταμιευτήρα πριν την έναρξη της παραγωγής, έστω το «Α». Αυτό βρίσκεται δεξιά του κρίσιμου, άρα το ρευστό βρίσκεται σε αέρια μονοφασική κατάσταση. Διατηρώντας σταθερή τη θερμοκρασία, εκτονώνεται ισοθερμικά το σύστημα, όπως θα συνέβαινε δηλαδή κατά την αξιοποίηση του κοιτάσματος, με μειούμενη την πίεση κατά μήκος της ισόθερμης ABDF όπως φαίνεται στο σχήμα. Παρατηρείται ότι η ισόθερμη τέμνει τον φάκελο φάσεων στο σημείο «B». Όμως αυτό το σημείο βρίσκεται πάνω στην καμπύλη των σημείων δρόσου του μείγματος. Αυτό σημαίνει ότι μειούμενης της πίεσης, στη συγκεκριμένη θερμοκρασία, στην πίεση κορεσμού παρατηρούμε δημιουργία υγρής φάσης, ενώ σε υψηλότερη πίεση το μείγμα ήταν σε καθαρή αέρια φάση. Αυτή η μη αναμενόμενη συμπεριφορά ονομάζεται ανάδρομη συμπύκνωση (retrograde condensation) και τα αέρια που παρουσιάζουν αυτή την ιδιαίτερη συμπεριφορά, αέρια συμπυκνώματα (gas condensates). Πιο αυστηρά μιλώντας, σαν αέριο συμπύκνωμα χαρακτηρίζουμε ένα ρευστό όταν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα στον οποίο βρίσκεται είναι μικρότερη της cricondenthem και μεγαλύτερη της κρίσιμης του μείγματος.

Τα αέρια συμπυκνώματα έχουν στη σύστασή τους, αυξημένες τιμές στα ενδιάμεσα συστατικά (C3-C5) σε σχέση με άλλα είδη αερίων (υγρά αέρια και ξηρά αέρια), και σε αυτή τους την ιδιαιτερότητα θα πρέπει να αναζητηθεί η χαρακτηριστική θερμοδυναμική συμπεριφορά τους σε συνδυασμό με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες βρίσκονται εντός των κοιτασμάτων.

Η ερμηνεία του φαινομένου αυτού βασίζεται στην θεώρηση των διαμοριακών δυνάμεων και στον συνδυασμό της σύστασης και των συνθηκών στις οποίες ανευρίσκονται. Με την πτώση της πίεσης οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των βαρύτερων μορίων κυριαρχούν των αντίστοιχων ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των ελαφρών και των βαρέων μορίων και προκαλούν την συγκέντρωση των τελευταίων στην υγρή φάση και τον αποχωρισμό τους από τα πρώτα. Ακολουθώντας τη μείωση της πίεσης κατά μήκος της ισοθερμοκρασιακής γραμμής, παρατηρούμε πως σε πρώτη φάση, ο όγκος του

συμπυκνώματος συνεχίζει να αυξάνει έως ότου η πίεση ελαττωθεί τόσο ώστε να ανατραπεί ο συσχετισμός των διαμοριακών δυνάμεων και τα μόρια της υγρής φάσης να αρχίσουν σταδιακά να εξατμίζονται.

Η εξατμίστη της προηγουμένως συμπυκνωθείσας υγρής φάσης συνεχίζεται ώσπου σε πολύ χαμηλές πιέσεις (κοντά στην ατμοσφαιρική), η ισοθερμοκρασιακή γραμμή τέμνει το φάκελο σε ένα δεύτερο σημείο δρόσου, όπου το ρευστό επανέρχεται στην 100% αέρια κατάσταση. Στην πράξη αυτό το σημείο δεν απαντάται ποτέ για τους εξής λόγους :

- 1) Το κατώτερο σημείο δρόσου (lower dew point) έχει πολύ χαμηλή τιμή, ώστε για οικονομικοτεχνικούς λόγους, η παραγωγή στο κοίτασμα σταματάει πολύ πριν η πίεση φτάσει καν σε αυτή την τιμή.
- 2) Από τη στιγμή που η πίεση στον ταμιευτήρα φτάσει το ανώτερο σημείο δρόσου (upper dew point), και παραχθεί συμπύκνωμα, έχουμε δηλαδή διφασική ισορροπία, η ολική σύσταση του ρευστού παύει να είναι ίδια με την αρχική διότι οι δύο φάσεις παράγονται με διαφορετικούς ρυθμούς λόγω της διαφορετικής κινητικότητας (mobility) που έχουν οι 2 φάσεις κατά την κίνησή τους στους πόρους του πετρώματος του ταμιευτήρα. Επομένως η υγρή φάση εμπλουτίζεται ολοένα σε βαρύτερα συστατικά, στρέφοντας έτσι το φάκελο φάσεων προς τα δεξιά και μετατοπίζοντας το κατώτερο σημείο δρόσου σε ακόμα χαμηλότερες τιμές πίεσης.

Το ογκομετρικό ποσοστό του υγρού που παράγεται εντός του ταμιευτήρα, σε σχέση με τον διαθέσιμο όγκο του πετρώματος του ταμιευτήρα (πορώδες), μπορεί να πάρει τιμές από πολύ μικρές (της τάξης του 0,1 %), μέχρι αρκετά μεγάλες (20-30 %). Το υγρό έχει διαφορετικά ρεολογικά χαρακτηριστικά διαμέσου του πετρώματος του ταμιευτήρα, από ό,τι η αέρια φάση. Έτσι, αν ο κορεσμός του πετρώματος σε υγρό είναι κάτω μιας συγκεκριμένης τιμής, τον κρίσιμο βαθμό κορεσμού, το υγρό δεν ρέει και παραμένει παγιδευμένο εντός του ταμιευτήρα και αποτελεί σοβαρή απώλεια ποσότητας στην παραγωγή, κάτι που μεταφράζεται σε σοβαρά διαφυγόντα κέρδη. Αν η τιμή του κορεσμού είναι μεγαλύτερη του κρίσιμου, τότε το υγρό δύναται να ρέει. Παρόλα αυτά, σε καμία περίπτωση δεν είναι δυνατός να αποληφθεί όλη η ποσότητα στο σύνολό της, καθώς για τιμές κοντά στην τιμή κορεσμού οι ενεργές διαπερατότητες θα είναι πολύ χαμηλές. Σκοπός του καλού σχεδιασμού εκμετάλλευσης, είναι η ανάπτυξη κατάλληλης μεθοδολογίας έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απώλεια και να γίνει εφικτή η απόληψη όσο το δυνατόν περισσότερης ποσότητας υδρογονανθράκων είτε σε αέρια είτε σε υγρή μορφή.

2.6.2 Εργαστηριακές μέθοδοι προσδιορισμού PVT ιδιοτήτων για αέρια συμπυκνώματα

Για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των αέριων συμπυκνωμάτων, όπως και για κάθε άλλη κατηγορία μειγμάτων υδρογονανθράκων, εκτελούνται συγκεκριμένες εξειδικευμένες πειραματικές μελέτες. Η κάθε μια εξ αυτών, είναι σχεδιασμένη λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιαιτερότητες της κάθε κατηγορίας, και εκτελείται με τέτοιο τρόπο έτσι ώστε να προσομοιώνει όσο γίνεται πιστότερα την διαδικασία παραγωγής, το τι συμβαίνει δηλαδή εντός του ταμιευτήρα καθώς παράγεται ρευστό.

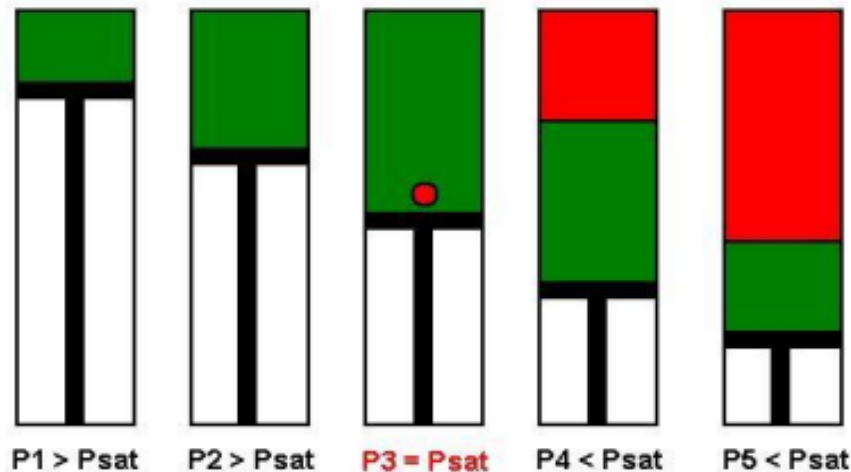
Η φάση η οποία κατ' εξοχήν παράγεται από ένα ταμιευτήρα αερίου συμπυκνώματος είναι η αέρια, καθώς η υγρή είτε παραμένει ακίνητη μέσα στους πόρους του κοιτάσματος είτε συμβάλλει κατά ένα μικρό ποσοστό στην ολική παραγωγή. Για τα αέρια συμπυκνώματα εκτελούνται κατά κύριο λόγο οι ακόλουθες μελέτες :

- Μελέτη σταθερής μάζας (Constant mass). Η συγκεκριμένη μελέτη (εικόνα 2.7) είναι κοινή για όλες τις κατηγορίες μειγμάτων υδρογονανθράκων, υγρών και αέριων, και

αυτό διότι κατά την εκτέλεσή της, δεν υπάρχει μεταβολή της συνολικής σύστασης και κύριος στόχος της είναι η μέτρηση της ισοθερμοκρασιακής συμπεριστασιότητας των ρευστών

- Μελέτη παραγωγής υπό σταθερό όγκο (Constant Volume Depletion – CVD) (εικόνα 2.8)

2.6.2.1 Μελέτη Σταθερής Μάζας



Εικόνα 2.7 : Σχηματική αναπαράσταση μελέτης σταθερής μάζας (Constant Mass Expansion) σε θερμοκρασία ταμιευτήρα

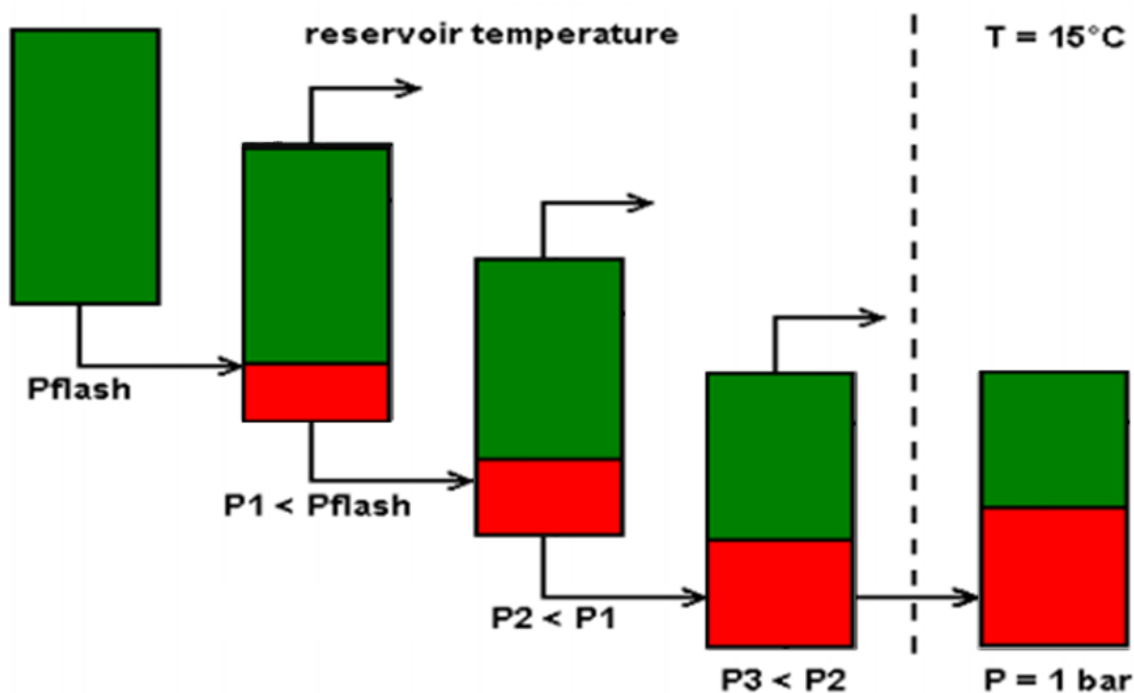
Κατά τη μελέτη σταθερής μάζας, ποσότητα δείγματος τοποθετείται σε κελί υψηλής πίεσης και θερμαίνεται στην θερμοκρασία του ταμιευτήρα. Το δείγμα αρχικά συμπιέζεται στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα χρησιμοποιώντας μηχανικό έμβολο και μετريέται ο όγκος του. Έπειτα, ξεκινάει η διαδικασία πολυβηματικής μείωσης της πίεσης μέχρι αυτή να φτάσει την πίεση που θα επικρατεί στον ταμιευτήρα τη στιγμή της προβλεπόμενης εγκατάλειψής του. Από τα δεδομένα που προκύπτουν από τις μετρήσεις της πίεσης και του όγκου κατασκευάζεται διάγραμμα p-V.

Στην περίπτωση των υγρών πετρελαίων, το σημείο κορεσμού προκύπτει ως το σημείο τομής δύο ευθειών που σχηματίζονται από τις εφαιπόμενες στις καμπύλες p-V της μονοφασικής και της διφασικής περιοχής.

Για την περίπτωση μελέτης αέριου συμπυκνώματος, το διάγραμμα P-V, δεν μπορεί να δώσει σημείο δρόσου σαν το σημείο της απότομης μεταβολής της συμπεριστασιότητας του συστήματος. Αυτό συμβαίνει διότι καθώς περνάει από την μονοφασική στην διφασική ισορροπία, η αέρια συμπεριστασιότητα κυριαρχεί και επισκιάζει την συμπεριστασιότητα της υγρής φάσης. Γι' αυτό χρησιμοποιείται οπτικό κελί εφοδιασμένο με διαφανή κρύσταλλο υψηλής αντοχής και σημειώνεται η πίεση κατά την οποία παρατηρείται με οπτικές μεθόδους η πρώτη σταγόνα υγρού να σχηματίζεται (σημείο δρόσου).

Επίσης, με τη χρήση των δεδομένων p-V, υπολογίζονται οι συμπεριστασιότητες των φάσεων στη μονοφασική περιοχή και στη διφασική, ξεχωριστά για κάθε φάση. Η όλη διαδικασία λαμβάνει χώρα χωρίς την απομάκρυνση ή επιπλέον προσθήκη οποιασδήποτε ποσότητας υγρής ή αέριας φάσης στο αρχικό δείγμα ρευστού.

2.6.2.2 Μελέτη Παραγωγής υπό Σταθερό Όγκο (Constant Volume Depletion - CVD)



Εικόνα 2.8 : Σχηματική αναπαράσταση Μελέτης Παραγωγής Υπό Σταθερό Όγκο (Constant Volume Depletion)

Η παραγωγή από ένα ταμειυτήρα αερίου συμπυκνώματος προσομοιώνεται στο εργαστήριο με μια διαδικασία κατά την οποία ο όγκος του συστήματος διατηρείται σταθερός, όπως εξ' άλλου πρακτικά συμβαίνει στον ταμειυτήρα κατά την διάρκεια της παραγωγής. Η διαδικασία έχει ως εξής :

- το σημείο δρόσου του ρευστού καθώς και ο όγκος του στο προαναφερθέν σημείο κορεσμού έχει ήδη μετρηθεί, με τη μελέτη σταθερής μάζας όπως περιγράφηκε παραπάνω.
- Επιλέγεται ένας αριθμός σταδίων πίεσης p όπου $p_d < p < p_a$ (p_a είναι μια πίεση χαμηλότερη από την πίεση εγκατάλειψης του ταμιευτήρα). Συνήθως λαμβάνονται 10 περίπου στάδια με σχεδόν ισαπέχουσες διαφορές πίεσης και κατ' αρχάς η πίεση εντός του κελιού ρυθμίζεται να είναι ίση της πίεσης κορεσμού (σημείου δρόσου).
- Αυξάνεται ο όγκος του κελιού, με την προς τα κάτω μετατόπιση του εμβόλου ώστε να μειωθεί η πίεση στο επιθυμητό επίπεδο. Δημιουργείται υγρό συμπύκνωμα το οποίο και επικάθεται στην επιφάνεια του εμβόλου.
- Το έμβολο μετατοπίζεται προς τα πάνω μέσα στο κελί και η βάνα της κορυφής ανοίγει με τρόπο τέτοιο ώστε να εκτοπιστεί ισοβαρώς ο όγκος της αέριας φάσης που απαιτείται και ο όγκος του συστήματος να επανέλθει στην τιμή την οποία είχε στο σημείο δρόσου. Ο όγκος της απομακρυνόμενης ποσότητας αερίου μετρείται τόσο σε συνθήκες ταμιευτήρα, όσο και σε κανονικές συνθήκες. Η σύσταση του αερίου αναλύεται με την βοήθεια αερίου χρωματογράφου. Επίσης μετρείται και ο όγκος του συμπυκνώματος σαν ποσοστό % του αρχικού όγκου του συστήματος στο σημείο κορεσμού.

Η ίδια διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα στάδια της πίεσης.

Τα κυριότερα μεγέθη τα οποία υπολογίζονται με βάση τα δεδομένα που λαμβάνονται από την εκτέλεση της διαδικασίας είναι ο όγκος του υγρού συμπυκνώματος εκφρασμένος ως επί τοις % του όγκου των πόρων του ταμιευτήρα, ο συντελεστής απόκλισης Z , η αθροιστική μέχρι το σημείο αυτό παραγωγή σε % mole επί του αρχικού ρευστού (CPF – Cumulative Produced Fluid) καθώς και ο όγκος υγρού ανάδρομου συμπυκνώματος (RLD – Retrograde Liquid Deposit) ως ποσοστό του όγκου των πόρων του ταμιευτήρα,. Ιδιαίτερα σημαντικό είναι το διάγραμμα $RLD - P$. Σε αυτό, το RLD, μειούμενης της πίεσης, αυξάνει αρχικά για να διέλθει από ένα μέγιστο και κατόπιν να αρχίσει να μειώνεται σταδιακά σε χαμηλότερες πιέσεις,. Το διάγραμμα αυτό, είναι ένα από τα πλέον σημαντικά εργαλεία για ένα μηχανικό ταμιευτήρων που ασχολείται με αέρια συμπυκνώματα, διότι μία από τις πιο δύσκολες αποστολές του είναι η ελαχιστοποίηση, με διάφορες τεχνικές, στο τέλος της παραγωγής, της εναπομένουσας ποσότητας υγρού στους πόρους του ταμιευτήρα.

2.7 Πρόβλημα Θερμοδυναμικής Σταθερότητας (Phase Stability)

Για να χρησιμοποιηθούν οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις για τον υπολογισμό της ισορροπίας υγρού-αερίου (Vapor-liquid equilibrium), πρέπει να είναι γνωστό εκ των προτέρων αν το μείγμα θα χωριστεί σε δύο (ή περισσότερες) φάσεις ή θα παραμείνει μονοφασικό στις δοθείσες συνθήκες. Αρχικά προκειμένου να αποκτηθεί αυτή η πληροφορία, γινόταν μόνο χρήση του αλγορίθμου εκτόνωσης φάσεων (Flash) και εκτίμηση προσεγγιστικά του σημείου κορεσμού. Το πρόβλημα ήταν πως η προηγούμενη προσέγγιση, για τον υπολογισμό του σημείου κορεσμού, υστερεί σε ακρίβεια ως προς τον προσδιορισμό της πίεσης κορεσμού, και επίσης δεν εξασφαλίζεται έτσι επίτευξη σύγκλισης, για οποιαδήποτε τιμή πίεσης και θερμοκρασίας.

Το 1982, μετά από δημοσιεύσεις των Baker και Michelsen, απεδείχθη ότι είναι δυνατόν να καθοριστεί η θερμοδυναμική σταθερότητα μιας φάσης, μέσω της χρήσης του Κριτηρίου του

Εφαπτόμενου Επιπέδου Gibbs (Gibbs Tangent-Plane Criterion) . Το κριτήριο αυτό εξετάζει αν μια φάση γνωστής σύστασης z , δύναται να αποκτήσει χαμηλότερη ενέργεια Gibbs, στις εξεταζόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, με το να διαχωριστεί σε δύο νέες φάσεις, ή όχι αφού όπως είναι γνωστό η κατάσταση ισορροπίας αντιστοιχεί σε κατάσταση ελάχιστης ενέργειας.

2.7.1 Ορισμός προβλήματος Θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Baker

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

$$G_Z = \sum_{i=1}^c n_i \mu_i(z) \quad (2.78)$$

Για ένα μείγμα δύο φάσεων συστάσεων x και y (αέρια και υγρή αντίστοιχα) σε θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ τους, όπου n_i^V και n_i^L τα moles κάθε συστατικού στην αντίστοιχη φάση, η ενέργεια Gibbs δίνεται από το άθροισμα :

$$G_{mix} = \sum_{i=1}^c n_i^V \mu_i(y) + \sum_{i=1}^c n_i^L \mu_i(x) \quad (2.79)$$

Έτσι διατυπώνεται το κριτήριο σταθερότητας ως ακολούθως :

Αν μπορούν να βρεθούν δυο συστάσεις x και y τέτοιες ώστε να μπορούν αναμειγνυόμενες σε κατάλληλη αναλογία να παραγάγουν την σύσταση τροφοδοσίας z (διατήρηση μάζας), να έχουν ίδιο χημικό δυναμικό στις δοθείσες συνθήκες (λόγω θερμοδυναμικής ισορροπίας) και να έχουν συνολική ενέργεια Gibbs G_{mix} μικρότερη από αυτή που θα είχε η σύσταση z (G_z), τότε η σύσταση z είναι ασταθής στην δοθείσα πίεση και θερμοκρασία και θα διαχωριστεί στις συστάσεις x και y . Αν δεν υπάρχουν τέτοιες συστάσεις, τότε η σύσταση z είναι σταθερή στις προαναφερθείσες συνθήκες και έτσι παραμένει μονοφασική.

Οι παραπάνω συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας περιγράφονται από τις επόμενες σχέσεις, ως εξής :

$$z = (1 - n_g)x + n_g y, \quad \text{όπου } n_g \in [0,1] \\ \mu_i(x) = \mu_i(y) = \mu_i \quad (2.80)$$

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

Η πρώτη εξίσωση εκφράζει τη διατήρηση της μάζας, όπου n_g είναι το μοριακό κλάσμα της αέριας φάσης και το οποίο παίρνει τιμές στο διάστημα $[0,1]$. Η δεύτερη εκφράζει τη θερμοδυναμική ισορροπία των δύο φάσεων που προκύπτουν. Η τρίτη εξίσωση μπορεί να γραφεί και σε πιο απλουστευμένη μορφή με το να οριστεί η ανηγμένη, ως προς τη μάζα, ενέργεια Gibbs :

$$\begin{aligned}
g_z &= \frac{G_z}{n} = \frac{G_z}{\sum_{i=1}^c n_i} = \sum_{i=1}^c z_i \mu_i(z) \\
g_x &= \sum_{i=1}^c x_i \mu_i(x) \\
g_y &= \sum_{i=1}^c y_i \mu_i(y)
\end{aligned} \tag{2.81}$$

Αντίστοιχα, η ανηγμένη ενέργεια Gibbs του μείγματος δίνεται από τη σχέση :

$$\begin{aligned}
g_{mix} &= \frac{G_{mix}}{n} = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^c n_i^V \mu_i(y) + \sum_{i=1}^c n_i^L \mu_i(x) \right) = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^c n_y y_i \mu_i(y) + \sum_{i=1}^c n_x x_i \mu_i(x) \right) \Rightarrow \\
g_{mix} &= n_g \sum_{i=1}^c y_i \mu_i(y) + (1 - n_g) \sum_{i=1}^c x_i \mu_i(x) = n_g g_y + (1 - n_g) g_x
\end{aligned} \tag{2.82}$$

Όπου n , n^L , n^V ο συνολικός αριθμός moles όλων των συστατικών του μονοφασικού μείγματος, της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα. Το κριτήριο θερμοδυναμικής σταθερότητας γίνεται τώρα :

$$G_{mix} < G_z \Rightarrow g_{mix} < g_z \Rightarrow n_g g_y + (1 - n_g) g_x < g_z \tag{2.83}$$

Η προηγούμενη έκφραση της διατήρησης της μάζας, της θερμοδυναμικής ισορροπίας των φάσεων και το προηγούμενο κριτήριο θερμοδυναμικής σταθερότητας, αποτελούν τη μαθηματική έκφραση του κριτηρίου θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Baker.

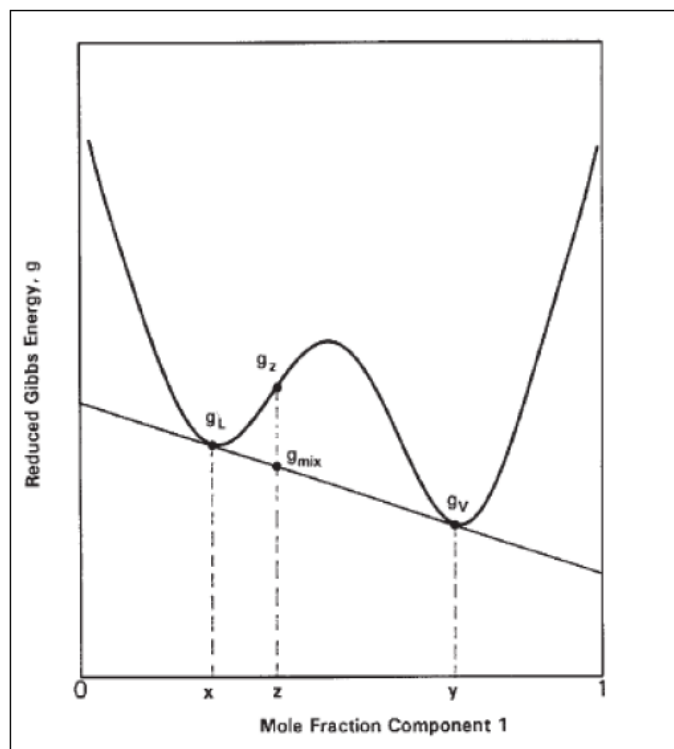
Γραφική επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Baker

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 πρώτο σύμφωνα με τη σχέση :

$$z_2 = 1 - z_1$$

Στην εικόνα 2.9 παρουσιάζεται η καμπύλη της ενέργειας Gibbs ενός μείγματος δύο συστατικών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού. Στην καμπύλη αυτή μπορούν να αχθούν πολλά εφαπτόμενα επίπεδα, ωστόσο αποδεκτό εφαπτόμενο επίπεδο θεωρείται αυτό που δεν τέμνει την καμπύλη της ενέργειας Gibbs παρά μόνο στα σημεία επαφής όπως φαίνεται 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 δύο 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 $z = y$) τότε παραβιάζεται η διατήρηση της μάζας και το μείγμα παραμένει 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 ισοδύναμου μονοφασικού (g_z), $g_{mix} < g_z$ και ως εκ τούτου, το μείγμα είναι ασταθές και θα διαχωριστεί.



Εικόνα 2.9 : Ενέργεια Gibbs μείγματος δύο συστατικών, ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού (Whitson and Brule, 2000)

Η γραφική μέθοδος επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Baker είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την περιγραφή του κριτηρίου επαφτόμενου 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 επίλυση του προβλήματος σταθερότητας.

2.7.2 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 παρακάτω σχέση :

$$G' = G(N, T, P) = \sum_{i=1}^c N_i \mu_i(z) \quad (2.84)$$

Όπου η σύσταση z ισούται με :

$$z_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^c N_j} = \frac{N_i}{N} \quad (2.85)$$

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 :

$$G'' = G(N - n, T, P) + G(n, T, P) \quad (2.86)$$

Όπου,

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^c n_j} = \frac{n_i}{n} \quad (2.87)$$

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

$$\Delta G = G'' - G' = G(N - n, T, P) + G(n, T, P) - G(N, T, P) \quad (2.88)$$

Έτσι το κριτήριο θερμοδυναμικής σταθερότητας τίθεται ως εξής :

«Αν υπάρχουν απειροστά μικρές ποσότητες αποτελούμενες από n moles των συστατικών ενός μείγματος τροφοδοσίας z , τέτοιες 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.»

Γραφική επίλυση του προβλήματος σταθερότητας κατά Michelsen

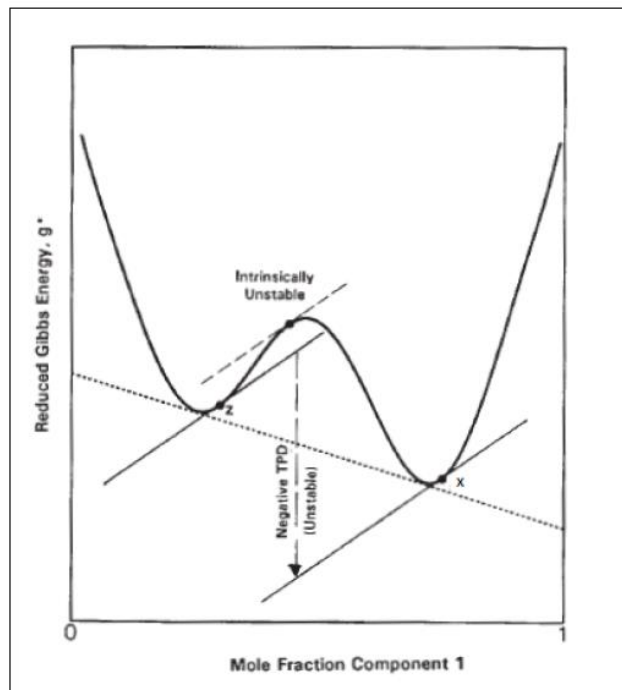
Η γραφική επίλυση του κριτηρίου θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Michelsen στηρίζεται στον εντοπισμό των συστάσεων των δεύτερων φάσεων, οι οποίες έχουν εφαπτόμενο επίπεδο παράλληλο στο εφαπτόμενο επίπεδο της σύστασης τροφοδοσίας (εικόνα 2.10). Στην περίπτωση που κάποιο από τα εφαπτόμενα επίπεδα της δεύτερης 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 :

$$g_x = \sum_{i=1}^c x_i \mu_i(x) \quad (2.89)$$

μπορεί ναδειχθεί ότι η διαφορά ενέργειας Δg για μια τυχαία σύσταση x ισούται με την απόσταση μεταξύ του επιπέδου της ενέργειας Gibbs της σύστασης x , και της εφαπτομένης της σύστασης τροφοδοσίας z που είναι παράλληλη στο προηγούμενο επίπεδο. Η διαφορά Δg 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.

Στην εικόνα 2.10 στην οποία 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.



Εικόνα 2.10 : Ενέργεια Gibbs στην περίπτωση ασταθούς μείγματος (Whitson and Brule, 2000)

Αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Michelsen

Η εξονυχιστική αναζήτηση συστάσεων x προκειμένου να διαπιστωθεί εάν κάποια εξ αυτών έχει παράλληλο εφαπτόμενο επίπεδο, το οποίο να οδηγεί σε αρνητική τιμή του $TPD(x)$ και επομένως σε θερμοδυναμική αστάθεια, είναι πρακτικά αδύνατη. Για αυτό ο Michelsen απέδειξε πως 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 της f_i^x ίση με την τάση διαφυγής των συστατικών του μείγματος f_i^z επί κάτι σταθερό :

$$\frac{f_i^z}{f_i^x} = S \quad (2.90)$$

Όπου,

S = σταθερό

Η τάση διαφυγής εκφράζει το χημικό δυναμικό μ_i , όπου :

$$\mu_i = RT \ln f_i + \lambda_i(T) \quad (2.91)$$

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

1. Υπολογισμός της τάσης διαφυγής της σύστασης τροφοδοσίας “ f_i^z ”

$$\ln \frac{f_i^z}{x_i P} = \frac{B_i}{B_z} (Z_z - 1) - \ln(Z_z - B_z) + \frac{A_z}{2\sqrt{2B_z}} \left(\frac{B_i}{B_z} - \frac{2}{A_z} \sum_{j=1}^c y_j A_{ij} \right) \ln \left(\frac{z_z + (1 + \sqrt{2})B_z}{z_z - (1 + \sqrt{2})B_z} \right) \quad (2.92)$$

2. Προσδιορισμός των αρχικών συντελεστών ισορροπίας K_i στις δοθείσες συνθήκες για τη σύσταση τροφοδοσίας z με χρήση της σχέσης που προσδιόρισε ο Wilson :

$$K_i = \frac{\exp[5.37(1 + \omega_i)(1 - T_{ri}^{-1})]}{P_{ri}} \quad (2.93)$$

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

$$X_i^V = z_i K_i^V \text{ και } X_i^L = z_i / K_i^L \quad (2.94)$$

4. Υπολογισμός των αθροισμάτων S_V και S_L από τις :

$$S_V = \sum_{i=1}^c X_i^V \text{ και } S_L = \sum_{i=1}^c X_i^L \quad (2.95)$$

5. Προσδιορισμός των συστάσεων X_V και X_L από τις :

$$x_i^V = \frac{X_i^V}{\sum_{i=1}^c X_i^V} = \frac{X_i^V}{S_V} \text{ και } x_i^L = \frac{X_i^L}{\sum_{i=1}^c X_i^L} = \frac{X_i^L}{S_L} \quad (2.96)$$

6. Υπολογισμός των τάσεων διαφυγής “ f_i^V ” και “ f_i^L ”

$$\ln \frac{f_i^V}{y_i P} = \frac{B_i}{B_V} (Z_V - 1) - \ln(Z_V - B_V) + \frac{A_V}{2\sqrt{2B_V}} \left(\frac{B_i}{B_V} - \frac{2}{A_V} \sum_{j=1}^c y_j A_{ij} \right) \ln \left(\frac{z_V + (1 + \sqrt{2})B_V}{z_V - (1 + \sqrt{2})B_V} \right) \quad (2.97)$$

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

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

$$R_V = \frac{f_i^Z}{f_i^V} \frac{1}{S_V} \text{ και } R_L = \frac{f_i^L}{f_i^Z} S_L \quad (2.98)$$

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

$$\sum_{i=1}^c (R_i^V - 1)^2 < \varepsilon \text{ και } \sum_{i=1}^c (R_i^L - 1)^2 < \varepsilon \quad (2.99)$$

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

$$(K_i^{n+1})_V = (K_i^n)_V (R_i^n)_V \text{ και } (K_i^{n+1})_L = (K_i^n)_L (R_i^n)_L \quad (2.100)$$

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

$$\sum_{i=1}^c (\ln K_i^V)^2 < \delta \quad \text{και} \quad \sum_{i=1}^c (\ln K_i^L)^2 < \delta \quad (2.101)$$

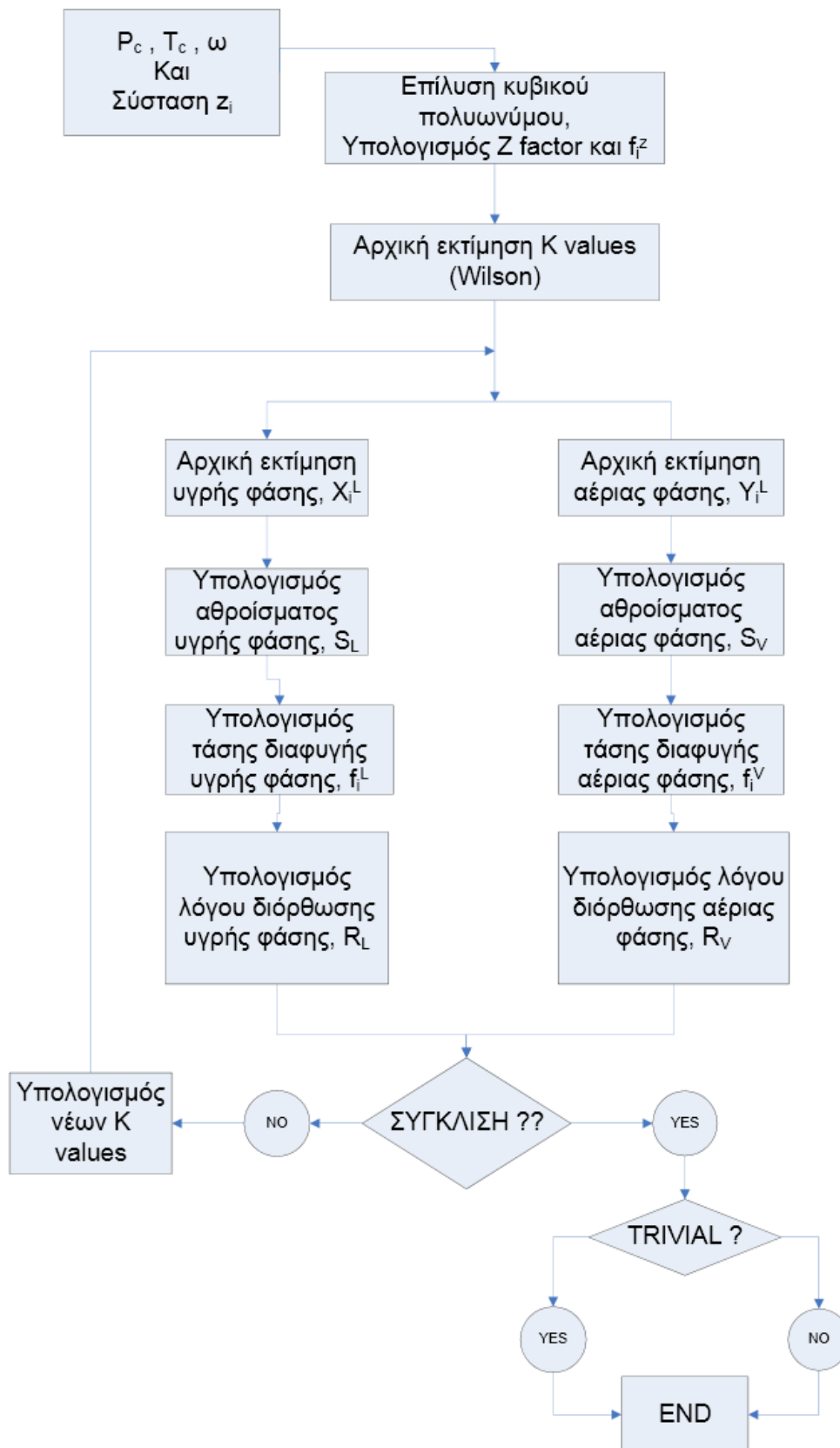
11. Αν δεν επιτευχθεί τετριμμένη λύση τότε ο αλγόριθμος επιστρέφει στο βήμα 3 για να επαναλάβει τη διαδικασία.

Μετά την επίτευξη της σύγκλισης των δύο λύσεων, ο έλεγχος θερμοδυναμικής σταθερότητας γίνεται με βάση τον επόμενο πίνακα της εικόνας 2.11:

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

Εικόνα 2.11 : Πίνακας αξιολόγησης αποτελεσμάτων αλγορίθμου Stability (μετάφραση από Whitson and Brule, 2000)

Ο αλγόριθμος θερμοδυναμικής σταθερότητας του Michelsen (εικόνα 2.12) , υλοποιήθηκε και χρησιμοποιήθηκε για όλους τους υπολογισμούς σταθερότητας φάσεων στην παρούσα διπλωματική εργασία.



Εικόνα 2.12 : Διάγραμμα ροής αλγορίθμου Stability κατά Michelsen όπως υλοποιήθηκε στη παρούσα διπλωματική

2.8 Πρόβλημα διαχωρισμού πετρελαϊκού μείγματος σε δύο φάσεις (Two Phase Flash)

Για την επίλυση του προβλήματος του διαχωρισμού πετρελαϊκού μείγματος σε δύο φάσεις αφού έχει ήδη αποδειχθεί από την επίλυση του προβλήματος της σταθερότητας ότι το μείγμα σε p & T διαχωρίζεται σε 2 φάσεις απαιτείται ο προσδιορισμός των ποσοτήτων και των συστάσεων των δύο φάσεων που προκύπτουν σε ισορροπία από δεδομένη συνολική σύσταση, σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία..

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

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

Οι δύο αυτές μέθοδοι είναι ισοδύναμες, ωστόσο η πρώτη προσέγγιση χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον επειδή μπορεί εύκολα να υλοποιηθεί με τη βοήθεια επαναληπτικών αλγορίθμων. Η πρώτη μέθοδος είναι και αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

2.8.1 Μαθηματική περιγραφή του προβλήματος εκτόνωσης δύο 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 n 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 :

$$n = n_v + n_L \quad \text{ή} \quad n z_i = n_v y_i + n_L x_i, \quad i = 1, \dots, c \quad (2.102)$$

Εισάγοντας στην προηγούμενη σχέση, το μοριακό κλάσμα αερίου n_g το οποίο ορίζεται ως:

$$n = n_g + n_o \quad (2.103)$$

Προκύπτει η εξίσωση :

$$z_i = n_g y_i + (1 - n_g) x_i \quad (2.104)$$

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

$$\sum_{i=1}^c z_i = \sum_{i=1}^c y_i = \sum_{i=1}^c x_i = 1 \quad \text{ή} \quad \sum_{i=1}^c (y_i - x_i) = 0 \quad (2.105)$$

Μια δεύτερη προϋπόθεση ισορροπίας είναι η ισότητα των τάσεων διαφυγής (fugacities).

Έτσι, ο δεύτερος περιορισμός είναι :

$$f_i^v = f_i^L \quad \text{ή} \quad \ln \frac{f_i^v}{f_i^L} = 0, \quad i = 1, \dots, c \quad (2.106)$$

Για την επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης δύο φάσεων, απαιτείται η λύση των εξ. (2.102), (2.103) και (2.105), 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 :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (2.107)$$

ο αριθμός των αγνώστων μειώνεται σε $[c + 1]$ (δηλαδή K_i και n_g). Έτσι, χρησιμοποιώντας την (2.102) και αντικαθιστώντας το $y_i = K_i x_i$ η (2.105) μπορεί να γραφεί ως προς τη μεταβλητή n_g ως :

$$h(n_g) = \sum_{i=1}^c (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^c \frac{z_i (K_i - 1)}{1 + n_g (K_i - 1)} = 0 \quad (2.108)$$

Η προηγούμενη εξίσωση, που είναι και 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 :

$$x_i = \frac{z_i}{1 + n_g (K_i - 1)} \quad \text{και} \quad y_i = \frac{z_i K_i}{1 + n_g (K_i - 1)} = K_i x_i \quad (2.109)$$

Η επίλυση του προβλήματος της εκτόνωσης δύο φάσεων πραγματοποιείται συνήθως 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 :

$$J = \frac{\partial e_i}{\partial \ln K_i} \quad (2.110)$$

Όπου :

$$e_i = \ln \frac{f_i^V}{f_i^L} \quad (2.111)$$

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

2.8.2 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. Οι υπολογισμοί στην παρούσα διπλωματική, εκτελέστηκαν με την κυβική καταστατική των Peng-Robinson. Ο αλγόριθμος έχει ως εξής:

1. Υπολογισμός, για κάθε συστατικό, των m_i , α_i , A_i και B_i σύμφωνα με τις εξ. (2.37), (2.34), (2.39) και (2.40)
2. Προσδιορισμός των αρχικών συντελεστών ισορροπίας K_i στις δοθείσες συνθήκες για τη σύσταση z με χρήση της σχέσης του Wilson :

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

3. Υπολογισμός του n_g μέσω της εξίσωσης Rachford-Rice (εκτέλεση διαδικασίας 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 την εξ (2.109)
5. Υπολογισμός των A_v και A_L , B_v και B_L για τις συστάσεις x , y σύμφωνα με τις εξ : (2.38) και (2.39)
6. Υπολογισμός των συντελεστών συμπίεστότητας Z_v και Z_L από το κυβικό πολυώνυμο της Peng – Robinson σύμφωνα με την εξ (2.40)

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

$$\begin{aligned} \ln \frac{f_i^V}{y_i P} &= \frac{B_i}{B_v} (Z_v - 1) - \ln(Z_v - B_v) + \frac{A_v}{2\sqrt{2}B_v} \left(\frac{B_i}{B_v} - \frac{2}{A_v} \sum_{j=1}^c y_j A_{ij} \right) \ln \left(\frac{z_v + (1 + \sqrt{2})B_v}{z_v - (1 + \sqrt{2})B_v} \right) \\ \ln \frac{f_i^L}{x_i P} &= \frac{B_i}{B_L} (Z_L - 1) - \ln(Z_L - B_L) + \frac{A_L}{2\sqrt{2}B_L} \left(\frac{B_i}{B_L} - \frac{2}{A_L} \sum_{j=1}^c x_j A_{ij} \right) \ln \left(\frac{z_L + (1 + \sqrt{2})B_L}{z_L - (1 + \sqrt{2})B_L} \right) \end{aligned} \quad (2.112)$$

8. Υπολογισμός της απόκλισης της εξ (2.36) και (2.37) από την ακρίβεια σύγκλισης «ε» :

$$\ln \frac{f_i^V}{f_i^L} < \varepsilon \quad (2.113)$$

9. Αν επιτευχθεί σύγκλιση, ο αλγόριθμος σταματά τις επαναλήψεις και τερματίζεται. Αν δεν επιτευχθεί σύγκλιση τότε υπολογίζεται η Ιακωβιανή (J) από την εξ (2.110) και ακολουθεί καινούργιος υπολογισμός των K_i , όπως φαίνεται παρακάτω :

$$\ln K^{(m+1)} = \ln K^{(m)} - \frac{e}{J} \quad (2.114)$$

όπου :

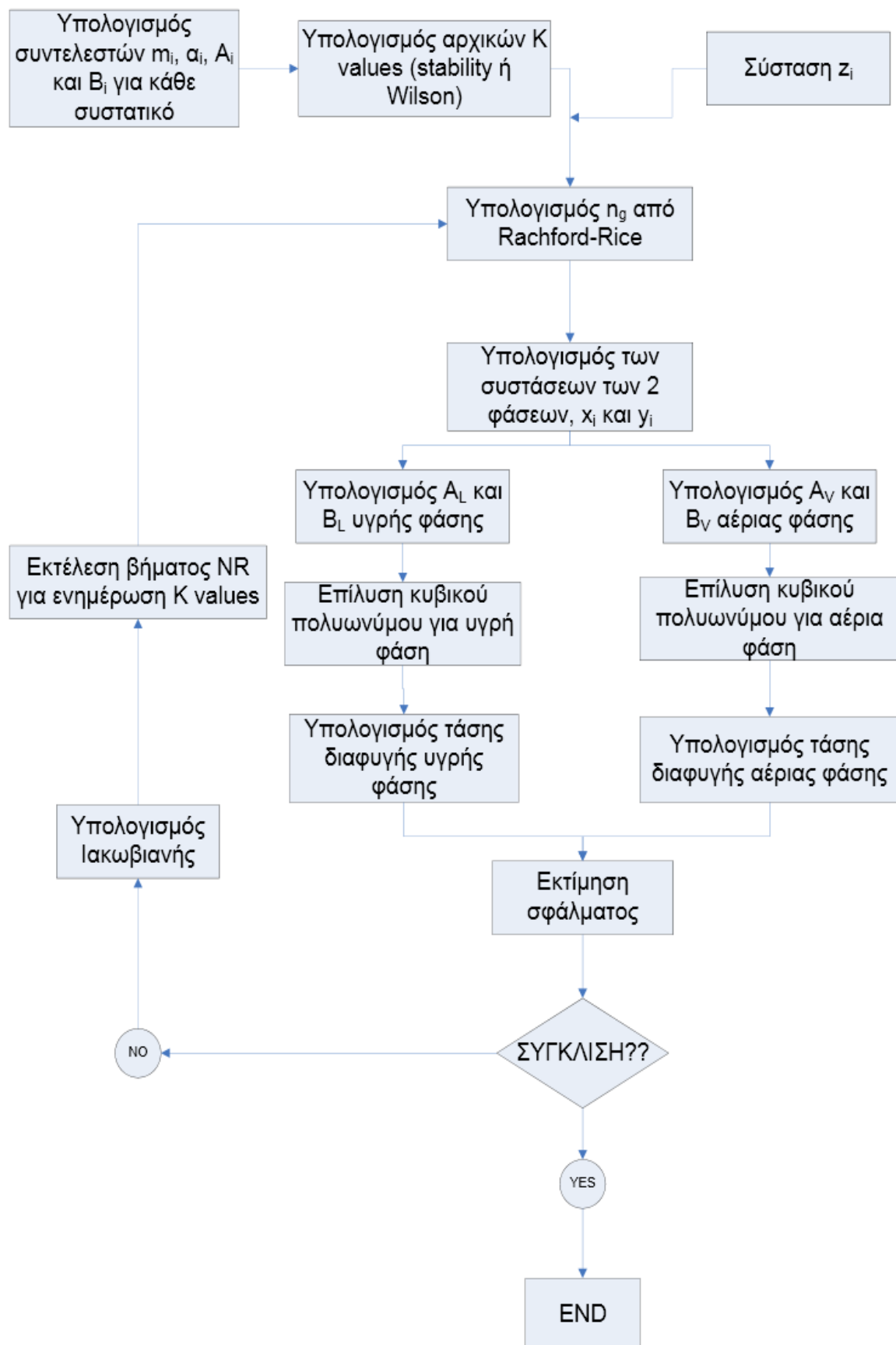
$$e = \ln \left(\frac{f^V}{f^L} \right) \quad (2.115)$$

και

$$\ln K^{(m)} = \ln(K^L * K^V) \quad (2.116)$$

Μετά τον νέο υπολογισμό των K-Values, ο αλγόριθμος εκτελείται ξανά μέχρι να επιτευχθεί σύγκλιση.

Με την χρήση του παραπάνω αλγορίθμου, προσδιορίζονται οι ποσότητες και οι συστάσεις κάθε φάσης μετά από την εκτόνωση μιας αρχικής σύστασης τροφοδοσίας (εικόνα 2.13).



Εικόνα 2.13 : Διάγραμμα ροής αλγορίθμου flash όπως υλοποιήθηκε για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής

Οι παραπάνω αλγόριθμοι (stability και flash), λήφθηκαν έτοιμοι καθώς έχουν υλοποιηθεί από το Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου της παρούσας εργασίας.

2.9 Ευαισθησία μαθηματικού μοντέλου

Ως «ευαισθησία» ορίζεται το μέγεθος της επίδρασης που επιφέρει η αλλαγή μιας ανεξάρτητης μεταβλητής σε μια εξαρτημένη, σε μια μαθηματική συσχέτιση. Μαθηματικά μιλώντας, η ευαισθησία είναι ισοδύναμη με την έννοια της παραγώγου σε μια συνάρτηση. Η παράγωγος, ορίζεται ως λόγος μεταβολής της εξαρτημένης μεταβλητής ως προς την μεταβολή της ανεξάρτητης. Γεωμετρικά, η παράγωγος μιας συνάρτησης σε ένα σημείο, απεικονίζει την κλίση που έχει η καμπύλη της συνάρτησης στο σημείο αυτό. Σε αντιπαράβολή με την έννοια της ευαισθησίας, μεγάλη τιμή παραγώγου σημαίνει μεγάλη ευαισθησία της εξαρτημένης μεταβλητής ως προς την ανεξάρτητη. Αυτό σημαίνει πως για μια μικρή μεταβολή της ανεξάρτητης μεταβλητής, η μεταβολή της εξαρτημένης θα είναι μεγάλη. Αντίθετα, μικρή τιμή παραγώγου σημαίνει χαμηλή ευαισθησία, δηλαδή για την ίδια μεταβολή της ανεξάρτητης μεταβλητής η αντίστοιχη εξαρτημένη, δεν θα μεταβληθεί σημαντικά. Για να πραγματοποιηθεί ρύθμιση σε ένα μοντέλο, είναι απαραίτητη η γνώση των ευαισθησιών των PVT ιδιοτήτων (εξαρτημένες μεταβλητές) ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές τιμές (ανεξάρτητες μεταβλητές) των συστατικών των μειγμάτων.

Σκοπός της ρύθμισης είναι η ελαχιστοποίηση των αποκλίσεων μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων PVT μεγεθών. Η ελαχιστοποίηση αυτή πραγματοποιείται μέσω της εύρεσης της βαθμίδας μεταβολής (παραγώγου) του εξαρτημένου μεγέθους ως προς το μελετούμενο ανεξάρτητο, δηλαδή της γνώσης του βαθμού ευαισθησίας του πρώτου ως προς το δεύτερο. Η γνώση των παραγώγων-ευαισθησιών, επιτρέπει τη σωστή επιλογή των ιδιοτήτων που θα πρέπει να μεταβληθούν καθώς και το πόσο θα πρέπει να μεταβληθούν προκειμένου να επιτευχθεί μια εκ των προτέρων γνωστή επιθυμητή μεταβολή της υπό εξέταση εξαρτημένης μεταβλητής, έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η διαφορά μεταξύ υπολογισμένης και πειραματικής τιμής της μεταβλητής αυτής, χωρίς να ζημιωθεί η ρεαλιστικότητα του μοντέλου.

Η διαδικασία αυτή είναι μια διαδικασία βελτιστοποίησης καθώς απαιτείται ο υπολογισμών των τιμών αυτών που ελαχιστοποιούν την απόκλιση των υπολογισμένων τιμών του μοντέλου από τις αντίστοιχες πειραματικές.

Κεφάλαιο 3

Ανάπτυξη μοντέλου για την μελέτη ευαισθησίας των βασικών PVT ιδιοτήτων αέριων συμπυκνωμάτων ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών

3.1 Αντικείμενο Διπλωματικής εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αποτελεί η μελέτη ευαισθησίας των βασικών PVT ιδιοτήτων αέριων συμπυκνωμάτων όπως αυτές υπολογίζονται από την κυβική καταστατική εξίσωση, ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών. Η εν λόγω μελέτη αποσκοπεί αφ' ενός στον προσδιορισμό της επιρροής της κάθε χαρακτηριστικής θερμοδυναμικής ιδιότητας του βαρέως συστατικού επί κάθε βασικής PVT ιδιότητας των αερίων συμπυκνωμάτων διαμέσου του υπολογισμού των αντιστοίχων παραγώγων και αφετέρου στην υποβοήθηση της διαδικασίας ρύθμισης (tuning) χρησιμοποιώντας τις παραγώγους αυτές. Για την επίτευξη των παραπάνω, μελετήθηκαν οι χαρακτηριστικές ιδιότητες μόνο του βαρέως κλάσματος (C12+) και αυτό διότι τα κλάσματα από C1 μέχρι και C11, είναι καθαρά συστατικά και όχι ψευδοσυστατικά, οπότε κατά συνέπεια οι θερμοδυναμικές τους ιδιότητες είναι πειραματικά προσδιορισμένες πράγμα που σημαίνει πως η οποιαδήποτε μεταβολή τους θα ήταν αυθαίρετη

Για την εκπόνηση της μελέτης, καταστρώθηκε και υλοποιήθηκε ένα σύνολο αλγορίθμων. Οι αλγόριθμοι αυτοί στο σύνολό τους, προσομοιώνουν εργαστηριακές μελέτες της συμπεριφοράς των αερίων συμπυκνωμάτων και συγκεκριμένα της μελέτης παραγωγής υπό σταθερό όγκο (Constant Volume Depletion – CVD). Οι αλγόριθμοι υλοποιήθηκαν κάνοντας χρήση των αλγορίθμων θερμοδυναμικής σταθερότητας (Stability) και διφασικής εκτόνωσης (Flash), οι οποίοι είχαν υλοποιηθεί από το Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων, της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Επίσης, υπήρξε ανάγκη για την ανάπτυξη δύο ακόμα αλγορίθμων για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό του άνω σημείου δρόσου (Upper dew point – P_d^u) του κάθε ρευστού. Αυτοί οι δύο αλγόριθμοι αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας και ονομάζονται “*find_PDU*” και “*locate_PDU*” αντίστοιχα.

Έπειτα, έγινε χρήση βάσης δεδομένων, με καταγεγραμμένες διεξαχθείσες εργαστηριακές μελέτες CVD σε πραγματικά ρευστά αέρια συμπυκνώματα, και η θερμοδυναμική τους συμπεριφορά προσομοιώθηκε με τη χρήση των αλγορίθμων. Για κάθε ένα από τα ρευστά, υπολογίστηκαν αριθμητικά οι ευαισθησίες των βασικών μεγεθών ως προς τις χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών. Στα βασικά μεγέθη συμπεριλαμβάνονται το ολικό μοριακό κλάσμα (n_g), ο συντελεστής απόκλισης υγρής (Z_L) και αέριας (Z_V) φάσης, η άνω πίεση σχηματισμού σταγόνας (P_d^u) καθώς και ο αριθμός mole της αέριας και υγρής φάσης. Ως χαρακτηριστικές ιδιότητες των βαρέων συστατικών λαμβάνονται η κρίσιμη πίεση (P_c), η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) και ο ακεντρικός παράγοντας (ω). Στη συνέχεια υπολογίστηκαν ως παράγωγα μεγέθη, οι σύνθετες PVT ιδιότητες όπως ο αθροιστικός συντελεστής παραγωγής συμπυκνώματος (CPF) και ο συντελεστής

ανάδρομης εναπόθεσης συμπυκνώματος (RLD), η πυκνότητα της υγρής φάσης (d_L) και η σχετική πυκνότητα αέριας φάσης (S_g). Για κάθε μέγεθος, υπολογίστηκαν αριθμητικά οι αντίστοιχες ευαισθησίες όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Για κάθε περίπτωση δημιουργήθηκαν και ερμηνεύτηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα.

3.2 Μοντέλα προσομοίωσης εργαστηριακών μελετών αερίων συμπυκνωμάτων

Για τον υπολογισμό των PVT ιδιοτήτων των αερίων συμπυκνωμάτων, απαιτείται ο συνδυασμός των αλγορίθμων θερμοδυναμικής σταθερότητας και εκτόνωσης δύο φάσεων, οι οποίοι συζητήθηκαν ήδη. Απαιτείται επίσης και μια μέθοδος προσδιορισμού του σημείου κορεσμού (άνω σημείου δρόσου – upper dew point) και της προσομοίωσης της εργαστηριακής μελέτης του CVD (Μελέτη παραγωγής υπό σταθερό όγκο). Για την κάλυψη των αναγκών αυτών, αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσης διπλωματικής, εξειδικευμένοι αλγόριθμοι για τον προσδιορισμό του σημείου κορεσμού και της δοκιμής CVD.

Για την εύρεση του σημείου κορεσμού των αερίων συμπυκνωμάτων, είχε γίνει αρχικά απόπειρα υλοποίησης σύνθετου επαναληπτικού αλγορίθμου τύπου Newton-Raphson. Ο συγκεκριμένος αλγόριθμος, για την ενημέρωση των τιμών πίεσης, αξιοποιούσε την κλίση της συνάρτησης του μοριακού κλάσματος του αερίου. Σε κάθε νέα τιμή πίεσης εκτελούνταν οι αλγόριθμοι Stability και Flash. Ως κριτήριο τερματισμού, είχε οριστεί η πίεση στην οποία, το μοριακό κλάσμα θα λάμβανε την τιμή “1” που ισοδυναμεί με την ύπαρξη σημείου δρόσου. Στα αέρια συμπυκνώματα, υπάρχουν 2 τέτοια σημεία, το άνω και το κάτω σημείο δρόσου. Ενδιάμεσα των δύο αυτών τιμών, το μοριακό κλάσμα λαμβάνει θετικές τιμές μικρότερες της μονάδας. Τα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν στην εκτέλεση του εν λόγω αλγορίθμου, ήταν τα εξής.

1. Ο αλγόριθμος δεν ξεχώριζε τα 2 διαφορετικά σημεία δρόσου. Επομένως δεν υπήρχε εξασφάλιση ότι θα κινηθεί προς το επιθυμητό άνω σημείο. Πράγματι, σε αρκετές περιπτώσεις, η σύγκλιση είχε κινηθεί προς το κάτω σημείο. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος, αναπτύχθηκαν περιοριστικές δικλείδες που εξανάγκαζαν τον αλγόριθμο να κινηθεί υποχρεωτικά προς το σημείο δρόσου με την υψηλότερη τιμή πίεσης. Αυτές οι δικλείδες, αύξησαν την πολυπλοκότητα του αλγορίθμου και έτσι τον κατέστησαν αργό και δύσχρηστο.
2. Μεταξύ των τιμών πιέσεων των δύο σημείων δρόσου, η συνάρτηση του μοριακού κλάσματος είναι φθίνουσα αρχικά μέχρι μια ελάχιστη τιμή και μετά αύξουσα πάλι λόγω του φαινομένου της ανάδρομης συμπύκνωσης. Για τιμές πίεσης κοντά στην ελάχιστη τιμή όμως, οι μεταβολές του μοριακού κλάσματος είναι πολύ μικρές, που σημαίνει ότι σε αυτή την περιοχή η κλίση της συνάρτησης, είναι σχεδόν μηδενική, δηλαδή η συνάρτηση γίνεται σχεδόν οριζόντια. Σε διαδικασίες Newton-Raphson, η ύπαρξη περιοχής οριζοντιότητας της υπό μελέτη συνάρτησης, αποτελεί λόγο κατάρρευσης της διαδικασίας (μηδενική παράγωγος). Αυτός ήταν και ο λόγος, που είχε παρατηρηθεί σε αρκετές δοκιμαστικές εκτελέσεις, κατάρρευση του αλγορίθμου.

Για τους ανωτέρω λόγους, εγκαταλείφθηκε η ιδέα χρήσης μεθόδου Newton-Raphson για την ανάπτυξη του αλγορίθμου εύρεσης του σημείου κορεσμού του αερίου συμπυκνώματος. Αντί αυτού, αναπτύχθηκε συνδυασμός αλγορίθμων βασισμένος σε διαδικασία διχοτόμησης. Αυτοί οι αλγόριθμοι περιγράφονται στη συνέχεια.

3.2.1 Αλγόριθμος ανίχνευσης ύπαρξης σημείου κορεσμού (Upper dew point – P_d^u)

Προκειμένου να εκτελεστεί ο αλγόριθμος εύρεσης της πίεσης κορεσμού για ένα ρευστό στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα, πρέπει πρώτα να διαπιστωθεί εάν υπάρχει τέτοια πίεση στην εν λόγω θερμοκρασία. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της εκτέλεσης του αλγορίθμου **“find_PDU”**. Ο εν λόγω αλγόριθμος εντοπίζει αν υπάρχει κάποια τιμή πίεσης στη θερμοκρασία ταμιευτήρα, στην οποία το ρευστό είναι θερμοδυναμικά ασταθές και επομένως θα σχηματίσει δύο φάσεις. Αυτό σημαίνει ότι μεταξύ αυτής της τιμής της πίεσης και κάποιας άλλης υψηλότερης στην οποία είναι γνωστό ότι το μείγμα είναι σταθερό και μονοφασικό, υπάρχει σίγουρα κάποια τιμή πίεσης στην οποία η αέρια φάση του ρευστού βρίσκεται σε ισορροπία με μια υγρή φάση απειροστής ποσότητας (σταγόνα). Το εν λόγω σημείο πίεσης είναι το άνω σημείο δρόσου (σημείο κορεσμού) των αέριων συμπυκνωμάτων, και το οποίο πλέον δύναται να προσδιοριστεί.

Υλοποίηση αλγορίθμου ανίχνευσης ύπαρξης σημείου κορεσμού (find_PDU) αερίου συμπυκνώματος

Σε αυτήν την παράγραφο αναλύεται το πως βρίσκονται οι δύο διαφορετικές τιμές πίεσης με τη χρήση του αλγορίθμου **“find_PDU”** για κάθε μείγμα.

Αρχικά, και μετά από την εισαγωγή των δεδομένων κάθε νέου μείγματος, λαμβάνεται ως θερμοκρασία ελέγχου, αυτή του ταμιευτήρα από τον οποίο προέρχεται το ρευστό. Έπειτα, λαμβάνεται μια πολύ υψηλή τιμή πίεσης τέτοια ώστε να εξασφαλιστεί ότι σε αυτήν την πίεση το ρευστό είναι μονοφασικό. Επιλέχθηκε η τιμή των 15 Kpsi, έτσι ώστε να καλύπτεται και η περίπτωση της ύπαρξης μειγμάτων τύπου HPHT (high pressure high temperature). Σε αυτήν την πίεση εκτελείται έλεγχος θερμοδυναμικής σταθερότητας προκειμένου να επιβεβαιωθεί η θερμοδυναμική σταθερότητα του μείγματος. Ακολουθεί σταδιακή μείωση της πίεσης και εκτέλεση του αλγορίθμου θερμοδυναμικής σταθερότητας σε κάθε στάδιο, προκειμένου να εντοπιστεί κάποια τιμή πίεσης στην οποία το μείγμα να είναι ασταθές και να διαχωρίζεται σε δύο φάσεις. Μόλις μια τέτοια πίεση βρεθεί, αυτή και η αμέσως προηγούμενη τιμή (η τελευταία τιμή δηλαδή στην οποία το μείγμα ήταν μονοφασικό), λαμβάνονται ως πιέσεις αναφοράς για την εκτέλεση του αλγορίθμου **“locate_PDU”**. Τα βήματα που ακολουθεί ο αλγόριθμος **“find_PDU”** παρουσιάζονται παρακάτω.

1. Ορισμός θερμοκρασίας ελέγχου, αυτής του ταμιευτήρα T_{res} , ορισμός αρχικής τιμής πίεσης ελέγχου $P = P_{init} = 15 \text{ Kpsi}$. Έλεγχος θερμοδυναμικής σταθερότητας σε αυτή την πίεση για επιβεβαίωση θερμοδυναμικής σταθερότητας του μείγματος (μονοφασική κατάσταση).
2. Ορισμός τιμής συντελεστή μείωσης πίεσης, “d”, ίσο με «2» αρχικά.
3. Μείωση πίεσης $P^{(2)} = P^{(1)} - (P_{init} / d)$. Έλεγχος θερμοδυναμικής σταθερότητας στη νέα πίεση.
4. Αν δεν προκύψει διφασική ισορροπία, επανάληψη προηγούμενου βήματος.
5. Αν η πίεση φτάσει σε μηδενική τιμή και δεν έχει προκύψει κατάσταση διφασικής ισορροπίας μέχρι εκείνη τη στιγμή, τότε επιστροφή στην αρχική πίεση “ P_{init} ”, αύξηση του “d” κατά 1, ήτοι, $d^{(2)} = d^{(1)} + 1$, και επιστροφή στο βήμα “3” για επανάληψη αλγορίθμου.
6. Αν βρεθεί σημείο διφασικής ισορροπίας, τότε τερματισμός αλγορίθμου και ορισμός πίεσης διφασικής ισορροπίας μαζί με την αμέσως προηγούμενη τιμή (μονοφασική κατάσταση) ως πιέσεις αναφοράς.
7. Αν ο συντελεστής μείωσης “d” φτάσει την τιμή «100» και δεν έχει εντοπιστεί ακόμα σημείο διφασικής ισορροπίας, τότε τερματισμός αλγορίθμου και επιστροφή μηνύματος αδυναμίας εύρεσης σημείου κορεσμού στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.

Μετά τον τερματισμό του προηγούμενου αλγορίθμου, και τη λήψη των 2 πιέσεων αναφοράς, ακολουθεί ο προσδιορισμός του σημείου κορεσμού.

3.2.2 Αλγόριθμος προσδιορισμού σημείου κορεσμού αερίου συμπυκνώματος (“locate_PDU”)

Ο σκοπός του αλγορίθμου “*locate_PDU*”, είναι η εύρεση της τιμής της πίεσης, στην οποία το υπό μελέτη ρευστό βρίσκεται σε ισορροπία με μια απειροστή ποσότητα μιας δεύτερης (υγρής) φάσης. Ψάχνουμε δηλαδή το σημείο εκείνο, το οποίο στη δεδομένη θερμοκρασία (T_{res}), βρίσκεται ακριβώς πάνω στην καμπύλη κορεσμού στο φάκελο φάσεων του ρευστού.

Ο αλγόριθμος χρησιμοποιεί μια τροποποιημένη μέθοδο διχοτόμησης διαστήματος, προκειμένου να εντοπίσει την πίεση αυτή, αξιοποιώντας τις δύο τιμές αναφοράς που προέκυψαν από τον προηγούμενο αλγόριθμο “*find_PDU*”. Αναλυτικά τα στάδια εκτέλεσης του αλγορίθμου “*locate_PDU*” έχουν ως εξής :

1. Υπολογισμός των δύο τιμών πιέσεων αναφοράς από τα αποτελέσματα του αλγορίθμου “*find_PDU*”. Το μείγμα είναι σταθερό στη μία και ασταθές στην άλλη.
2. υπολογισμός της ενδιάμεσης πίεσης ως εξής $P_{new} = (P_1 + P_2)/2$
3. Έλεγχος θερμοδυναμικής σταθερότητας για τη νέα πίεση.
 - A) Αν το ρευστό είναι μονοφασικό στη νέα πίεση, τότε αυτή η πίεση λαμβάνεται πλέον ως η νέα πίεση αναφοράς, στη θέση της προηγούμενης πίεσης στην οποία το μείγμα ήταν μονοφασικό.
 - B) Αν το ρευστό είναι διφασικό στη νέα πίεση, τότε αυτή λαμβάνεται πλέον ως η νέα πίεση αναφοράς, στη θέση της προηγούμενης πίεσης στην οποία το μείγμα ήταν διφασικό, αντιστοίχως.

4. Έλεγχος για σύγκλιση των τιμών πίεσης. Αν η σύγκλιση δεν έχει επιτευχθεί, τότε επιστροφή στο βήμα “2” για επανάληψη του αλγορίθμου με τις νέες πιέσεις αναφοράς. Αν έχει επιτευχθεί σύγκλιση, τότε τερματισμός αλγορίθμου και λήψη πίεσης κορεσμού.

Προκειμένου να εξασφαλίζεται η ικανοποιητική ακρίβεια του υπολογισμού του σημείου κορεσμού, τίθεται το όριο σύγκλισης σε εξαιρετικά χαμηλή τιμή (η διαφορά μεταξύ των δύο πιέσεων να είναι μικρότερη των 0,01 Pascal), έτσι ώστε, όταν επιτευχθεί η σύγκλιση, οι 2 τιμές πιέσεων που θα έχουν προκύψει, πρακτικά να ταυτίζονται. Δεδομένης όμως της δομής του αλγορίθμου, είναι προφανές ότι πάντα η μία τιμή θα δίνει μονοφασικό και η άλλη διφασικό μείγμα. Επιλέγεται ως πίεση κορεσμού, εκείνη η οποία δίνει διφασική ισορροπία, καθώς η δεύτερη φάση θα είναι μια απειροστή ποσότητα δεύτερης φάσης (σταγόνα) όπως ακριβώς ορίζεται δηλαδή το σημείο κορεσμού.

Μετά την εύρεση και του σημείου κορεσμού, του άνω σημείου δρόσου δηλαδή για την περίπτωση των αέριων συμπυκνωμάτων, ακολουθεί η ανάπτυξη αλγορίθμου προσομοίωσης της διαδικασίας CVD όπως αυτή διεξάγεται πραγματικά σε εργαστήρια μελέτης ρευστών ταμιευτήρων. Ο αλγόριθμος αυτός θα λαμβάνει ως τιμή πίεσης εκκίνησης, το σημείο κορεσμού που υπολογίζεται μέσω των προηγούμενων αλγορίθμων. Η εκτέλεση της διαδικασίας CVD θα λαμβάνει χώρα, πάντα στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα από όπου και προήλθε το κάθε ρευστό. Παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία υλοποίησης και εκτέλεσης του αλγορίθμου προσομοίωσης CVD.

3.2.3 Αλγόριθμος προσομοίωσης δοκιμής παραγωγής υπό σταθερό όγκο (CVD)

Σε προηγούμενο κεφάλαιο αναφέρθηκε και περιγράφηκε η διαδικασία της δοκιμής παραγωγής υπό σταθερό όγκο (CVD). Η δοκιμή αυτή εφαρμόζεται κατα κύριο λόγο στη μελέτη των αέριων συμπυκνωμάτων, καθώς προσομοιώνει με τον καλύτερο δυνατό τρόπο, τη συμπεριφορά του ρευστού κατά τη διάρκεια της παραγωγής και συγκεκριμένα κατά το στάδιο κατά το οποίο, το εναπομείναν ρευστό εντός του ταμιευτήρα έχει εισέλθει στη διφασική περιοχή, έχει σχηματιστεί δηλαδή υγρή φάση εντός των πόρων του πετρώματος του ταμιευτήρα. Η γνώση εκ των προτέρων, της επικείμενης συμπεριφοράς του ρευστού, είναι κρίσιμης σημασίας, όπως έχει ήδη αναφερθεί, στον επιτυχή σχεδιασμό μιας βέλτιστης παραγωγής. Στα πλαίσια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής, αναπτύχθηκε αλγόριθμος προσομοίωσης της πειραματικής διαδικασίας, υπό την ονομασία “**CVD_Code**”

Παρακάτω περιγράφεται αναλυτικά ο αλγόριθμος αυτός

Μεγέθη που προσδιορίζονται

Κατα τη διάρκεια της εκτέλεσης της διαδικασίας και σε κάθε τιμή πίεσης του εκάστοτε βήματος, υπολογίζονται τα μεγέθη εκείνα τα οποία είναι απαραίτητα για την μετέπειτα περιγραφή και κατανόηση της ολικής θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του ρευστού.

Τα μεγέθη αυτά είναι οι συστάσεις της αέριας και υγρής φάσης y και x αντίστοιχα, οι συντελεστές συμπίεστικότητας της αέριας και της υγρής φάσης (Z_v και Z_L αντίστοιχα), οι όγκοι V_v , V_L της αέριας και της υγρής φάσης αντίστοιχα, οι αριθμοί moles της κάθε φάσης, το μοριακό κλάσμα n_g , καθώς και η πυκνότητα της υγρής φάσης και η σχετική πυκνότητα της αέριας φάσης. Επίσης, σε κάθε βήμα, και με βάση τα προηγούμενα βήματα, υπολογίζονται ο όγκος υγρού ανάδρομης συμπύκνωσης (RLD –

ποσοστό % επί του συνολικού όγκου), καθώς και η συσσωρευμένη παραγωγή υγρού (CPF – ποσοστό moles % επί της αρχικής ποσότητας ρευστού). Επίσης σε κάθε βήμα, καταγράφεται ο αριθμός του συγκεκριμένου βήματος καθώς και η πίεση.

Υλοποίηση του αλγορίθμου “CVD Code”

Προκειμένου να εκτελεστεί ο αλγόριθμος “CVD_Code”, πρέπει να είναι γνωστός ο αριθμός των βημάτων που θα πραγματοποιηθούν, καθώς και η ελάχιστη τιμή της πίεσης που είναι επιθυμητό να φτάσει ο αλγόριθμος (P_{ab}). Επίσης, πρέπει να είναι γνωστό το άνω σημείο δρόσου (P_d'') του υπό μελέτη ρευστού, για τη δοθείσα θερμοκρασία ταμιευτήρα (T_{res}). Όπως ελέγχθη στα προηγούμενα, αυτά τα μεγέθη έχουν ήδη ανιχνευθεί και προσδιορίζεται από τους κατάλληλους αλγορίθμους (P_d''), ή έχουν δοθεί (T_{res}). Λαμβάνοντάς τα λοιπόν σαν δεδομένα, μαζί με τη σύσταση και τις θερμοδυναμικές σταθερές του κάθε συστατικού, υλοποιείται η δοκιμή.

Σαν πίεση τερματισμού (P_{ab}) για την προσομοίωση ορίζονται τα 50 psia , καθώς αυτή είναι μια τιμή εξαιρετικά χαμηλή, πλησίον της ατμοσφαιρικής, και επιτρέπει έτσι τη μελέτη της συμπεριφοράς του ρευστού για μεγάλο εύρος πιέσεων.

Προκειμένου να καλυφθεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη περιοχή στο φάσμα τιμών πίεσης, επιλέχθηκε αρκετά μεγάλος αριθμός εκτελούμενων βημάτων (ίσως με 100), έτσι ώστε να είναι οι μετρήσεις πιο πυκνά κατανεμημένες μεταξύ τους και έτσι να προκύψει μια πιο αντιπροσωπευτική εικόνα της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του υπό μελέτη ρευστού.

Τα εκτελούμενα βήματα του αλγορίθμου έχουν ως εξής :

1. Εισαγωγή δεδομένων ρευστού, σύσταση, κρίσιμες σταθερές, ακεντρικός παράγοντας κάθε συστατικού, θερμοκρασία ταμιευτήρα και άνω σημείο δρόσου (έχει υπολογιστεί από προηγούμενο αλγόριθμο).
2. Προσδιορισμός βαθμίδας μείωσης πίεσης για εκτέλεση βημάτων (ΔP) ως εξής : $\Delta P = (P_d^u - P_{ab})/D$, όπου "D" ο αριθμός των επιθυμητών βημάτων. (στην περίπτωση μας $D=100$)
3. Ορισμός πίεσης άνω σημείου δρόσου ως σημείο εκκίνησης. Υπολογισμός θερμοδυναμικών μεγεθών του ρευστού στην πίεση αυτή, μέσω εκτέλεσης αλγορίθμων θερμοδυναμικής ισορροπίας και κατόπιν διφασικής εκτόνωσης, Υπολογισμός συνολικού όγκου (V_T).
4. Μείωση πίεσης κατά ΔP .
5. Εκτέλεση αλγορίθμου θερμοδυναμικής ισορροπίας και διφασικής εκτόνωσης στη νέα πίεση για τη σύσταση τροφοδοσίας (feed). Υπολογισμός τιμών όγκου και των 2 φάσεων, υπολογισμός συνολικού όγκου ως άθροισμα των επιμέρους όγκων ($V_t = V_L + V_G$).
6. Επαναφορά όγκου σε τιμή ίση με αυτή του αρχικού (V_T), ως αφαίρεση της διαφοράς μεταξύ του V_T και του V_t , από τον όγκο, της προκύπτουσας μετά την εκτόνωση, αέριας φάσης. Διατήρηση σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας. Θεώρηση ως τελικό στάδιο βήματος. Υπολογισμός θερμοδυναμικών μεγεθών για τις 2 φάσεις.
7. Υπολογισμός της συνολικής σύστασης του ρευστού (z_{eq}), δηλαδή υπολογισμός της σύστασης που θα είχε πλέον το μείγμα, αν γινόταν μονοφασικό. Αποθήκευση δεδομένων 6^{ου} και 7^{ου} βήματος.
8. Επιστροφή στο 4^ο βήμα και επανάληψη διαδικασίας, εισάγοντας τη σύσταση z_{eq} ως σύσταση τροφοδοσίας (feed).
9. Μόλις ολοκληρωθεί και το τελευταίο βήμα του CVD, τερματισμός αλγορίθμου και επιστροφή των αποθηκευμένων δεδομένων.

Όλοι οι υπολογισμοί όγκων, τιμών moles, καθώς και τα παράγωγα μεγέθη ήτοι αυτά των πυκνοτήτων και των τιμών RLD και CPF υπολογίσθηκαν με χρήση της καταστατικής εξίσωσης των μη ιδανικών αερίων, αξιοποιώντας κάθε φορά την τιμή του Z factor όπως προκύπτει από την επίλυση της κυβικής EOS Peng-Robinson για την εκάστοτε ευρισκόμενη τιμή πίεσης. Υπενθυμίζεται ότι η θερμοκρασία διατηρείται πάντα σταθερή και ίση με αυτή της θερμοκρασίας ταμιευτήρα (T_{res}).

Κεφάλαιο 4

Δημιουργία βάσης δεδομένων. Υλοποίηση δομής υπολογισμού παραγώγων θεμελιωδών μεγεθών.

4.1 Εισαγωγή

Στο προηγούμενο κεφάλαιο περιγράφηκε αναλυτικά ο τρόπος με τον οποίο μοντελοποιούνται αλγοριθμικά, οι απαραίτητες διαδικασίες προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι επιθυμητές δοκιμές στα υπό μελέτη ρευστά, και εν τέλει να εξαχθούν τα ζητούμενα συμπεράσματα σχετικά με την ευαισθησία των θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων.

Στο παρόν κεφάλαιο, θα επεξηγηθούν και θα αναλυθούν τόσο η πρωτογενής βάση δεδομένων των ρευστών που χρησιμοποιήθηκε για τους υπολογισμούς με όλες τις πληροφορίες που εμπεριέχει για το κάθε ρευστό, όσο και η δημιουργία της δομής αποθήκευσης των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την εκτέλεση του αλγορίθμου CVD για όλα τα ρευστά της βάσης δεδομένων. Επίσης, θα επεξηγηθεί ο τρόπος που υπέστησαν επεξεργασία τα αποτελέσματα προκειμένου να υπολογιστούν οι απαραίτητες παράγωγοι των υπο μελέτη μεγεθών.

Η βάση δεδομένων των ρευστών που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των δοκιμών, προήλθε από την συγκέντρωση εργαστηριακών δεδομένων για το κάθε ρευστό που μελετήθηκε από μεγάλη εταιρεία εξειδικευμένων μελετών. Τα παραπάνω αναλύονται διεξοδικότερα κατωτέρω.

4.2 Περιγραφή βάσης δεδομένων των υπό μελέτη ρευστών αέριων συμπυκνωμάτων.

Η βάση δεδομένων περιείχε πληροφορίες για περισσότερα από 170 ρευστά αέριων συμπυκνωμάτων, ποικίλων συστάσεων και χαρακτηριστικών προελεύσεως από όλα τα μέρη της υφηγίου. Οι πληροφορίες που συνόδευαν το κάθε ρευστό ήταν οι εξής :

- Χαρακτηριστικός αριθμός ταυτοποίησης μελέτης (π.χ. 95PHL075). Ο αριθμός αυτός αποτελεί την ταυτότητα του ρευστού μέσα στους καταλόγους των μελετημένων ρευστών.
- Θερμοκρασία ταμειυτήρα από όπου και προήλθε το ρευστό.
- Πίεση κορεσμού για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία.
- Μοριακό βάρος του ρευστού.
- Σύσταση του ρευστού, αποτελούμενη από τα εξής συστατικά : CO_2 , N_2 , H_2S , C_1 , C_2 , C_3 , iC_4 , nC_4 , iC_5 , nC_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} και βαρύ κλάσμα υπό τη μορφή του C_{12+} . Έχουμε δηλαδή συστάσεις των 17 συνολικά συστατικών.
- Σύσταση του συμπυκνώματος που παρήχθη σε κανονικές συνθήκες (STO), με την ίδια ανάλυση όπως περιγράφηκε προηγουμένως.

- Μοριακό βάρος συμπυκνώματος STO.
- Πυκνότητα του συμπυκνώματος STO.
- Μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος της τροφοδοσίας.
- Πυκνότητα του βαρέως κλάσματος της τροφοδοσίας.

Από τις προηγούμενες πληροφορίες για το κάθε ρευστό, είναι δυνατόν σε συνδυασμό με κατάλληλες συσχετίσεις και τιμές από Πίνακες για το κάθε συστατικό, και αξιοποιώντας τα όσα εξηγήθηκαν σε προηγούμενα κεφάλαια, να μοντελοποιηθεί με επιτυχία η θερμοδυναμική τους συμπεριφορά. Προκειμένου όμως να εξασφαλιστεί ότι η μοντελοποιημένη συμπεριφορά, προσεγγίζει ικανοποιητικά την πραγματική, θα πρέπει να γίνει σύγκριση των τιμών κάποιων επιλεγμένων χαρακτηριστικών μεγεθών, όπως αυτές έχουν υπολογιστεί από το μεντέλο, με τις αντίστοιχες πειραματικά μετρημένες τιμές, για κάθε ένα από τα υπό μελέτη ρευστά. Ήδη, στην προαναφερθείσα βάση δεδομένων, περιέχεται πληροφορία για την πίεση κορεσμού που εμφανίζει κάθε ρευστό στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα. Επί πλέον, χρησιμοποιήθηκε και η τιμή του μέγιστου ποσοστού ανάδρομης συμπύκνωσης (RLD), από τις εργαστηριακές μελέτες CVD για το κάθε ρευστό. Το RLD έχει στενή εξάρτηση από την θερμοκρασία του ταμιευτήρα του εκάστοτε εξεταζόμενου αερίου συμπυκνώματος. Για αέρια συμπυκνώματα που η θερμοκρασία του ταμιευτήρα τους, βρίσκεται κοντά στο κρίσιμο σημείο του φακέλου φάσεων (near critical), το RLD θα λάβει σχετικά υψηλές τιμές της τάξης του 40% και άνω. Αντίθετα, σε ταμιευτήρες των οποίων η θερμοκρασία πλησιάζει την *cricondentherm*, είναι κοντά δηλαδή στα όρια του φακέλου, οι τιμές του RLD θα είναι σημαντικά χαμηλότερες, της τάξης του 0% - 5%. Από την τιμή του θα λάβει το RLD, δύναται να εξαχθούν συμπεράσματα για το αν το ρευστό βρίσκεται κοντά ή όχι στο κρίσιμο σημείο. Αυτό οφείλεται στο ότι οι γραμμές ποιότητας (quality lines) είναι πυκνότερα κατανεμημένες κοντά στο κρίσιμο και αραιώνουν αυξανόμενης της θερμοκρασίας, όσο δηλαδή η ισοθερμοκρασιακή γραμμή, προσεγγίζει τα όρια του φακέλου φάσεων σε διάγραμμα $p - T$. Οι γραμμές ποιότητας (quality lines) είναι καμπύλες, που ξεκινάνε από το κρίσιμο σημείο του φακέλου φάσεων και κινούνται εντός του, ακολουθώντας την καμπυλότητα των ορίων του, των καμπύλων δηλαδή κορεσμού. Η γραμμή ποιότητας εκφράζει την κατάσταση ισορροπίας με σταθερή αναλογία, σε ογκομετρικό ποσοστό επί τοις εκατό, υγρού-αερίου κατά μήκος της (εικόνα 2.5, κεφάλαιο 2). Από το ποσοστό αυτό, προκύπτει και το όνομα της εκάστοτε γραμμής (π.χ. γραμμή ποιότητας 10% υγρής φάσης)

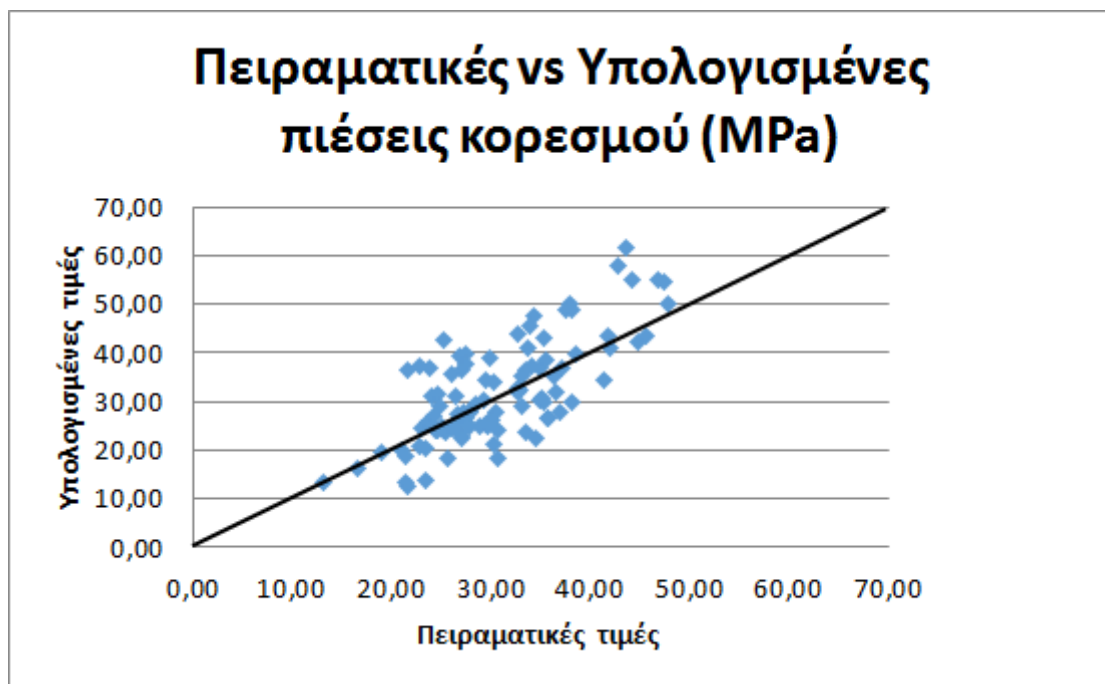
Κατά τη συγκέντρωση των προηγούμενων πληροφοριών, διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρχε η πληροφορία του πειραματικά μετρημένου, μέγιστου ποσοστού ανάδρομης συμπύκνωσης για όλα τα υπό μελέτη ρευστά. Για το λόγο αυτό αφαιρέθηκαν όσες μελέτες δεν ήταν πλήρεις. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τα προς μελέτη ρευστά να μειωθούν από 170 περίπου σε 99. Αυτό δεν αποτελεί πρόβλημα για τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας, καθώς η ποσότητα των δεδομένων, παραμένει ικανοποιητική για να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα.

4.3 Επιλογή των καταλληλότερων μελετών

Για να υπάρχει η δυνατότητα ορθής αξιολόγησης των αποτελεσμάτων που θα προκύψουν, πρέπει να προηγηθεί έλεγχος ποιότητας των αποθηκευμένων δεδομένων. Για να επιτευχθεί αυτό, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία. Αρχικά, εκτελέσθηκε μια φορά ο αλγόριθμος *CVD_Code*, χωρίς να γίνει κανένα είδος ρύθμισης, για το κάθε ένα από τα 99 ρευστά. Μόλις ολοκληρώθηκε η προσομοίωση και για τα 99 ρευστά, συγκρίθηκε η πίεση κορεσμού του κάθε ρευστού (P_d^u) και του

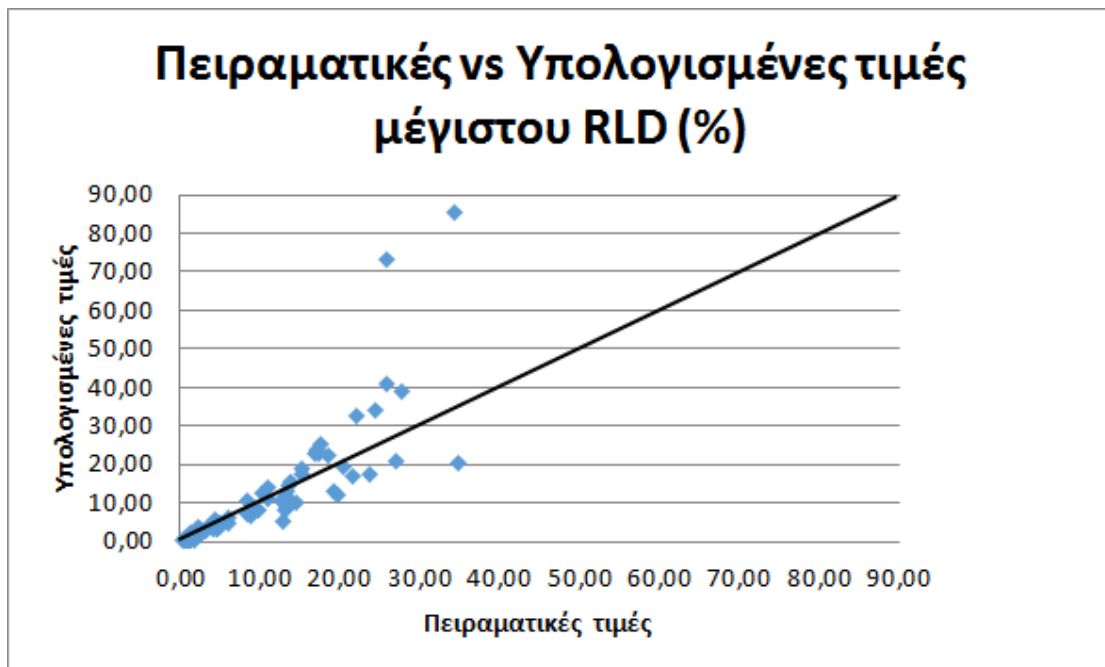
μέγιστου ποσοστού ανάδρομης συμπύκνωσης (max RLD) με τα αντίστοιχα μεγέθη που έχουν προσδιοριστεί πειραματικά.

Η σύγκριση των τιμών των υπολογισθέντων με τα μετρημένα μεγέθη για τα ρευστά της βάσης δεδομένων παρουσιάζεται στα ακόλουθα διαγράμματα.



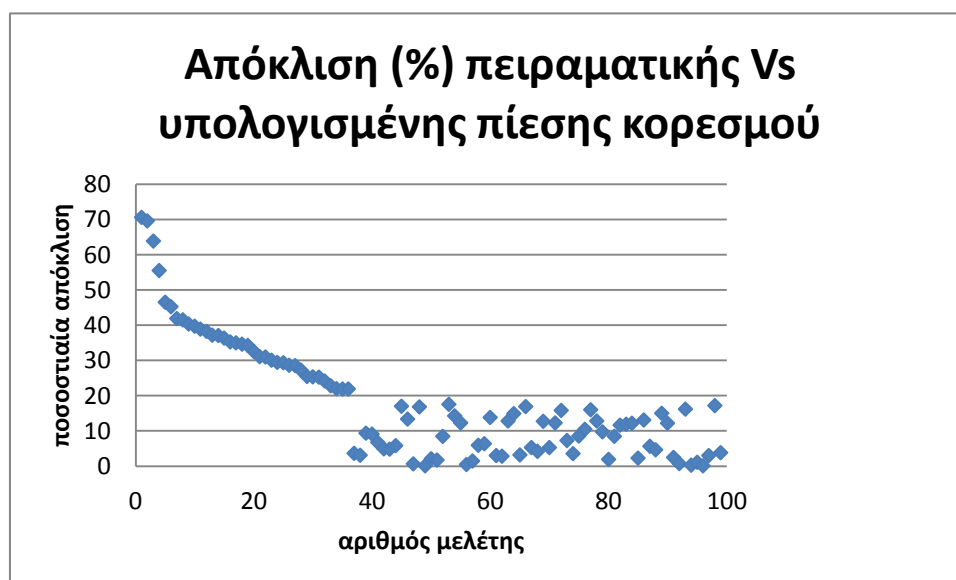
Εικόνα 4.1 : Απεικόνιση των πειραματικών τιμών της πίεσης κορεσμού ως προς τις αντίστοιχες υπολογιστικά προσδιορισμένες για τα 99 επιλεγμένα αέρια συμπυκνώματα,.

Στις εικόνες 4.1 και 4.2, φαίνεται η απεικόνιση των τιμών που μετρήθηκαν εργαστηριακά ως προς αυτών που προέκυψαν υπολογιστικά, για κάθε ρευστό, για την πίεση κορεσμού και του μέγιστου ποσοστού ανάδρομης συμπύκνωσης (maxRLD %) αντίστοιχα. Όσο πιο πολύ αποκλίνει ένα σημείο από τη διαγώνιο, τόσο μεγαλύτερη είναι και η απόκλιση μεταξύ της μετρημένης και της υπολογισμένης τιμής.

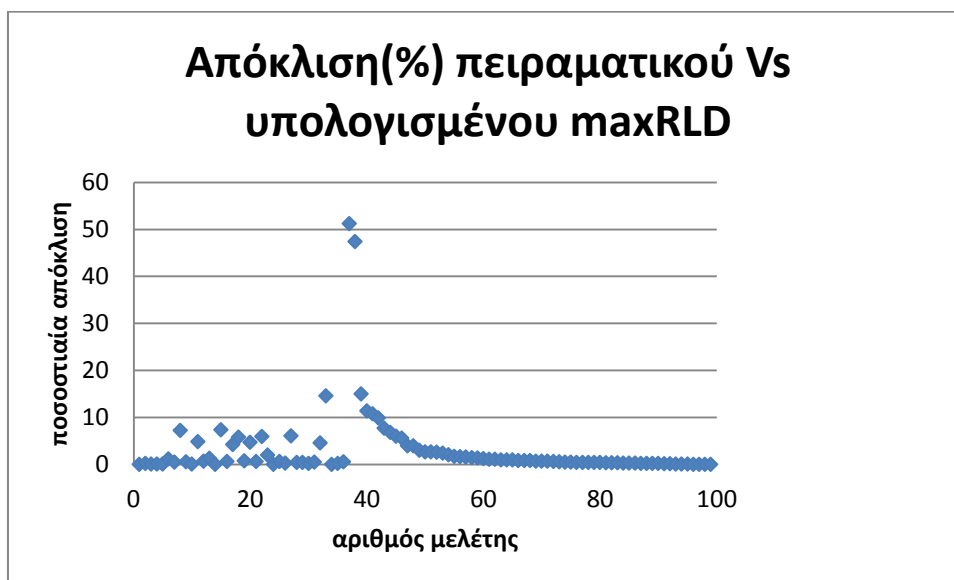


Εικόνα 4.2 : Απεικόνιση των πειραματικών τιμών του μέγιστου ποσοστού ανάδρομης συμπύκνωσης (maxRLD %) ως προς τις αντίστοιχες υπολογιστικά προσδιορισμένες, για τα 99 αέρια συμπυκνώματα.

Στα επόμενα διαγράμματα (4.3 και 4.4) παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες αποκλίσεις των προηγούμενων μεγεθών, μεταξύ μετρημένης και υπολογισμένης τιμής.



Εικόνα 4.3 : Ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ μετρημένης και υπολογισμένης τιμής της πίεσης κορεσμού για κάθε μελέτη.



Εικόνα 4.4 : Ποσοστιαία απόκλιση μεταξύ μετρημένης και υπολογισμένης τιμής του μέγιστου ποσοστού σχηματισμού ανάδρομου συμπυκνώματος (maxRLD %)

Μελετώντας τα προηγούμενα διαγράμματα, είναι εμφανές ότι ο *CVD_Code* έχει καταφέρει να προσομοιώσει σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό τη συμπεριφορά των ρευστών για τα περισσότερα από αυτά. Παρόλα αυτά, υπάρχει ένας αριθμός ρευστών για τα οποία φαίνεται πως η απόκλιση που παρουσιάζεται, είναι αρκετά μεγάλη. Γενικά μιλώντας, δεν είναι παράδοξο να παρουσιάζονται μεγαλύτερες αποκλίσεις στη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς αέριων συμπυκνωμάτων από ότι σε άλλα είδη ρευστών (π.χ dry gas, black oil κλπ). Οι αποκλίσεις αυτές, στα αέρια συμπυκνώματα οφείλονται κυρίως στην ιδιαίτερη φύση τους. Το φαινόμενο της ανάδρομης συμπύκνωσης, δημιουργεί δυσκολία στον πειραματικό προσδιορισμό του άνω σημείου δρόσου, ο οποίος, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 3, γίνεται με οπτικές μεθόδους. Αυτό αφήνει πολλά περιθώρια για εισαγωγή ανθρώπινου σφάλματος στον ορθό προσδιορισμό της ακριβής πίεσης όπου σχηματίζεται η πρώτη σταγόνα ανάδρομου συμπυκνώματος. Επίσης, η περιοχή του φακέλου φάσεων, όπου χαρακτηρίζεται ως περιοχή ανάδρομης συμπύκνωσης, συχνά είναι αρκετά κοντά στο κρίσιμο σημείο του μείγματος κάτι που μπορεί να εισαγάγει μεγαλύτερα σφάλματα, αν τα υπο μελέτη ρευστά πλησιάζουν το κρίσιμο σημείο, καθώς οι υπολογισμοί κοντά στο σημείο αυτό συγκλίνουν δυσκολότερα και με όχι τόσο καλές ακρίβειες. Ακόμα, οι ισότιμες καμπύλες αναλογίας υγρού-αερίου εντός του φακέλου, γνωστές και ως quality lines είναι πολύ πυκνά κατανομημένες στην περιοχή της ανάδρομης συμπύκνωσης. Αυτό σημαίνει ότι ένα πολύ μικρό σφάλμα στον υπολογισμό κάποιας τιμής πίεσης εντός του φακέλου, μπορεί να επιφέρει σχετικά μεγάλο σφάλμα στον υπολογισμό της ποσότητας σχηματιζόμενου υγρού. Εκεί οφείλεται και το γεγονός, ότι το RLD παρουσιάζει τις μεγαλύτερες αποκλίσεις, μεταξύ υπολογισμένης και πειραματικής τιμής, για τιμές από 20% και άνω. Ήδη φαίνεται, ότι τα near critical ρευστά είναι πιο πιθανό να παρουσιάσουν αποκλίσεις μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων τιμών.

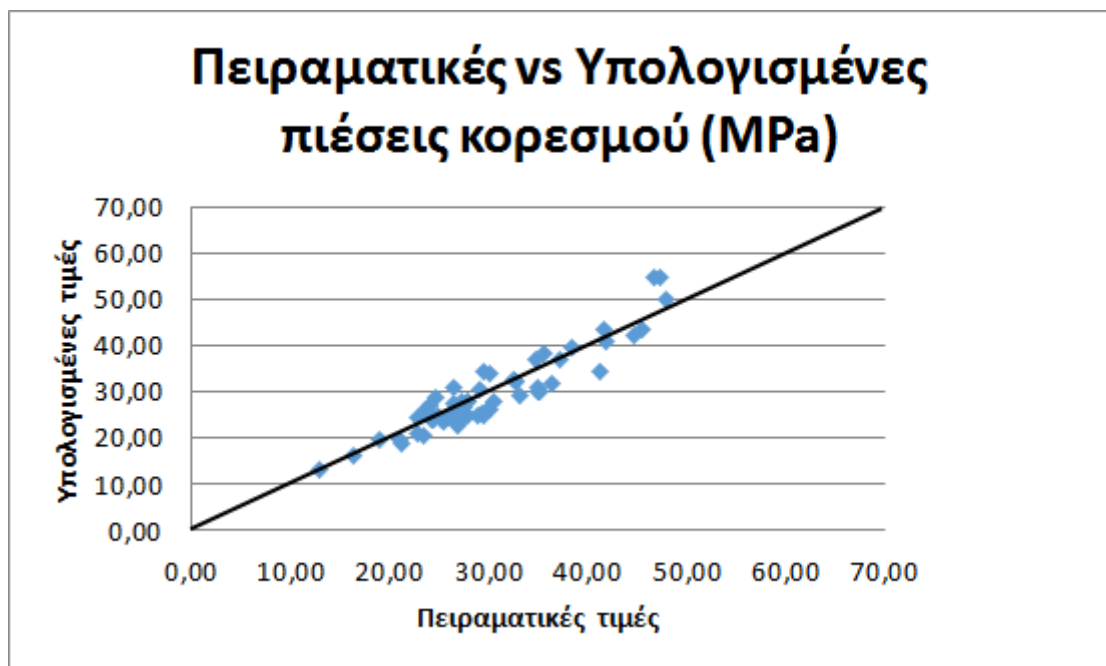
Μετά από καλύτερη παρατήρηση των τιμών των αποκλίσεων, προκύπτει ότι η πλειοψηφία των ρευστών βρίσκονται στην περιοχή με αποκλίσεις μικρότερες από 20% για την πίεση κορεσμού και μικρότερες από 10% για το μέγιστο ποσοστό ανάδρομου συμπυκνώματος. Επιλέχθηκε επομένως, να απορριφθούν τα ρευστά εκείνα για τα οποία οι αποκλίσεις στον υπολογισμό της πίεσης κορεσμού είναι πάνω από 20%, καθώς και όσα έχουν αποκλίσεις στον προσδιορισμό του μέγιστου RLD μεγαλύτερες του 10%.

Πριν τη χρήση οποιουδήποτε υπολογιστικού μοντέλου, πρέπει να προηγηθεί ρύθμιση (tuning) έτσι ώστε οι πειραματικά μετρημένες τιμές, να αποκλίνουν ελάχιστα ή και καθόλου αν είναι αυτό δυνατόν, από τις αντίστοιχες υπολογισμένες από το εκάστοτε μοντέλο. Στην παρούσα εργασία, δεν έγινε ρύθμιση. Ο λόγος είναι ότι το αντικείμενο της μελέτης δεν είναι η επίτευξη ακρίβειας, αλλά η εύρεση των βαθμών ευαισθησίας του μοντέλου ως προς τις μεταβλητές ρύθμισης, που όταν ληφθούν υπόψιν κατά τη διαδικασία ρύθμισης, θα επιφέρουν τη βέλτιστη ταύτιση των τιμών των θερμοδυναμικών μεγεθών. Για αυτό το λόγο, απορρίφθηκαν τα ρευστά εκείνα τα οποία οι αποκλίσεις τους ήταν πολύ μεγάλες και τα οποία ακόμα και μετά από ρύθμιση δεν αναμένεται να πετύχουν ταύτιση τιμών.

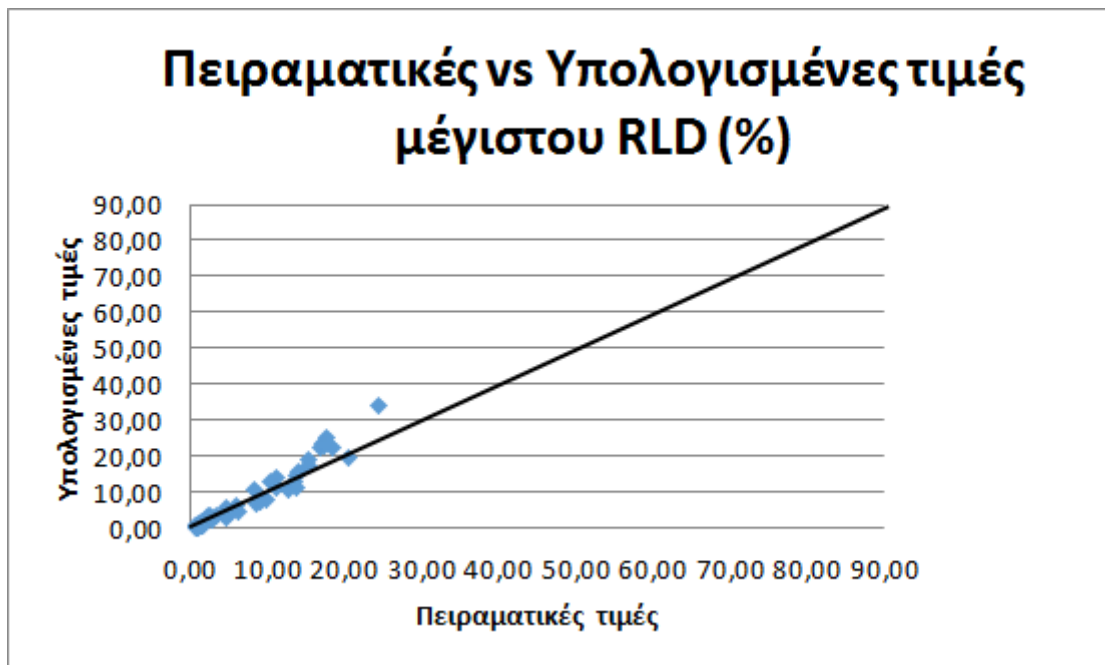
Επίσης, 2 ρευστά επιπλέον απορρίφθηκαν, με περιεκτικότητα σε CO₂ που ξεπερνούσε την τιμή 70% κατά mole. Ο λόγος για την απόρριψή τους, ήταν ότι στα υπόλοιπα ρευστά, το μέγιστο ποσοστό περιεκτικότητας σε ανόργανα συστατικά δεν ξεπερνούσε την τιμή 20%. Επομένως ορθότερο θα ήταν, τέτοιου τύπου ρευστά με υψηλές περιεκτικότητες σε ανόργανα συστατικά και ειδικά σε CO₂, να μελετηθούν ως ξεχωριστή ειδική κατηγορία ρευστών, επειδή πιθανώς να παρουσιάσουν διαφορετικού τύπου θερμοδυναμική συμπεριφορά.

Με τις παραπάνω απορρίψεις ρευστών από τη βάση δεδομένων, τα προς ανάλυση ρευστά μειώθηκαν σε 56. Ο αριθμός παραμένει ικανοποιητικός για τον εντοπισμό κοινών προτύπων συμπεριφοράς στα θέματα ευαισθησίας τα οποία και είναι υπό μελέτη στην παρούσα εργασία.

Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνονται πλέον οι αποκλίσεις από τη διαγώνιο, για τα μεγέθη της πίεσης κορεσμού και του μέγιστου ποσοστού ανάδρομης συμπύκνωσης, μετά τις απορρίψεις των ακατάλληλων ρευστών (εικόνα 4.5 και 4.6).



Εικόνα 4.5 : Απεικόνιση των πειραματικών τιμών ως προς τις αντίστοιχες υπολογιστικά προσδιορισμένες, για κάθε ρευστό, της πίεσης κορεσμού.



Εικόνα 4.6 : Απεικόνιση των πειραματικών τιμών ως προς τις αντίστοιχες υπολογιστικά προσδιορισμένες, για κάθε ρευστό, του μέγιστου ποσοστού ανάδρομης συμπύκνωσης (maxRLD%).

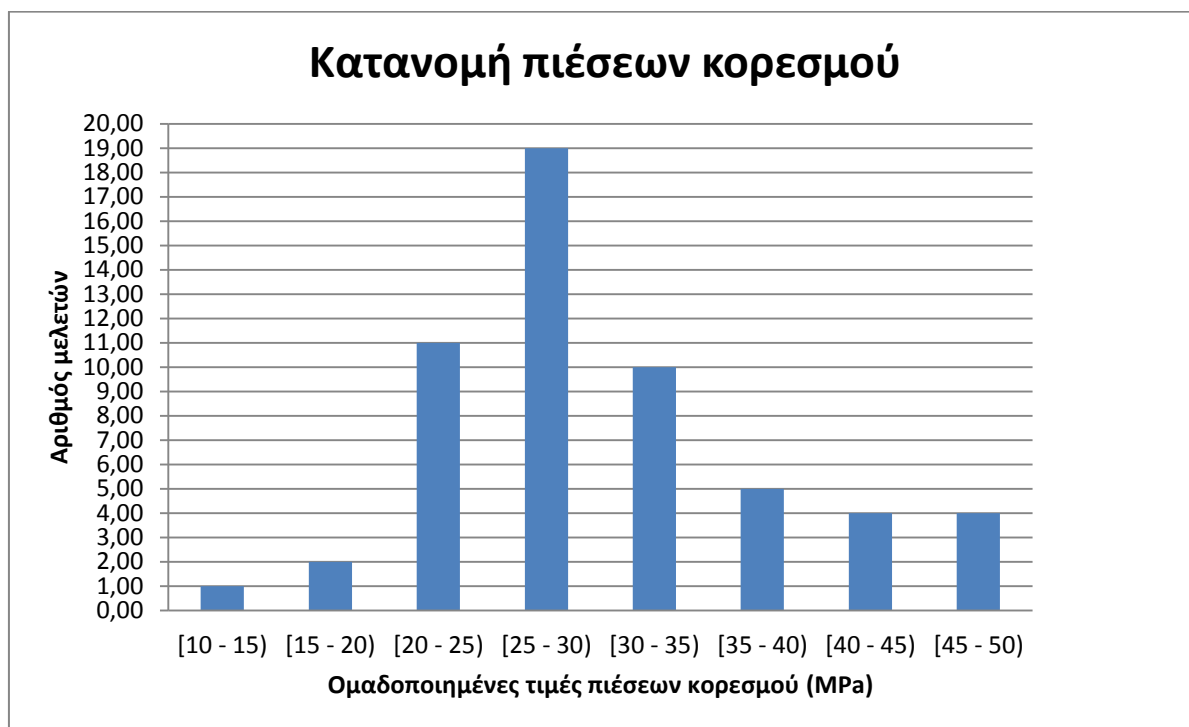
4.4 Περιγραφή της τελικής βάσης δεδομένων

Περιγραφή των ρευστών τροφοδοσίας

Τα ρευστά αερίων συμπυκνωμάτων, που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζουν ποικίλες θερμοκρασίες ταμειυτήρα καθώς και πιέσεις κορεσμού στις εν λόγω θερμοκρασίες. Ενδεικτικά, και όπως φαίνεται στον πίνακα 4.1, αναφέρεται ότι οι θερμοκρασίες ταμειυτήρα, κυμαίνονται από 331 έως και 447 στην κλίμακα Kelvin (58 έως 174 °C) με μέση τιμή στους 385 K (112 °C). Αντίστοιχα, οι πιέσεις κορεσμού που είναι καταγεγραμμένες, κυμαίνονται από 12 έως και 47 MPa (1882 έως 6934 psia) με τη μέση τιμή να βρίσκεται στα 30 MPa (4386 psia).

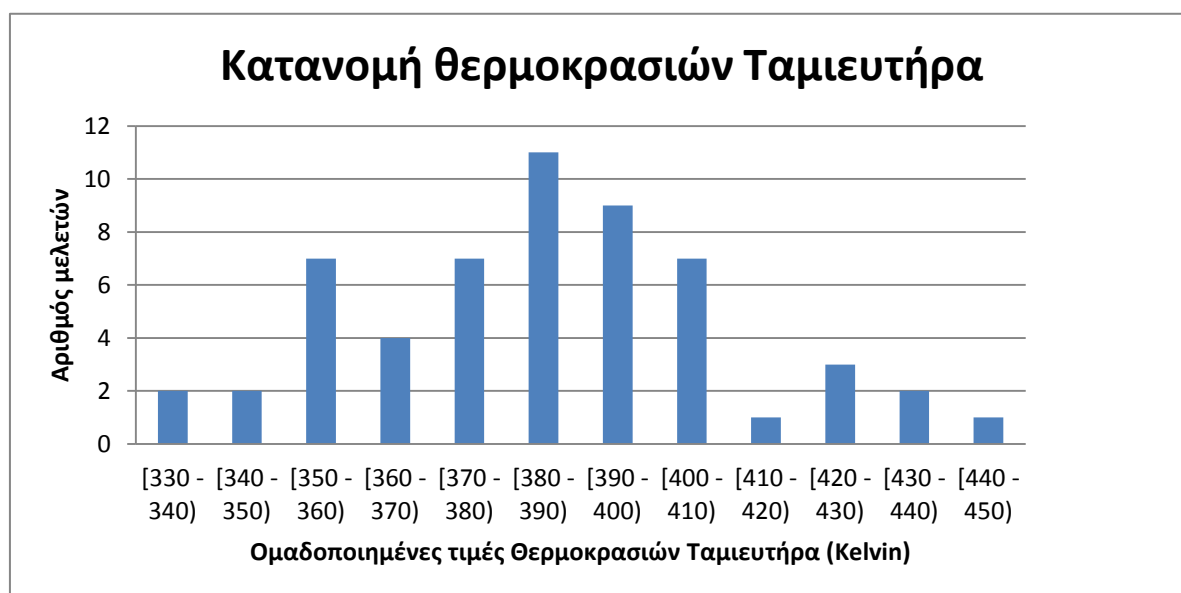
	TRES (K)	Pdu (MPa)
MAX	447.04 (174 oC)	47.82 (6934.994 psia)
MIN	331.48 (58 oC)	12.98 (1882.996 psia)
AVERAGE	385.21 (112 oC)	30.24 (4386.467 psia)

Πίνακας 4.1 : Εύρος θερμοκρασιών και σημείων κορεσμού



Εικόνα 4.7 : Κατανομή πιέσεων κορεσμού των υπό μελέτη ρευστών Ταμιευτήρα

Στην εικόνα 4.7 φαίνεται ο τρόπος που κατανέμονται οι πιέσεις κορεσμού για όλα τα ρευστά, μέσα στη βάση δεδομένων. Η αντίστοιχη κατανομή για τις θερμοκρασίες κορεσμού, φαίνεται στην εικόνα 4.8



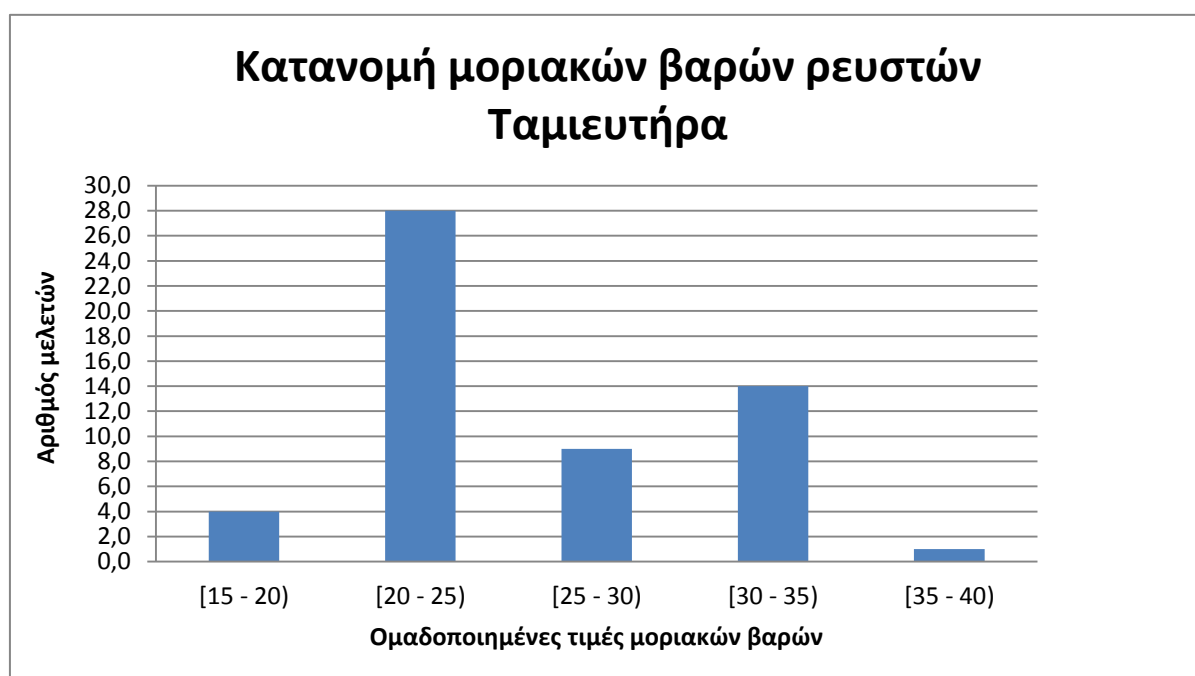
Εικόνα 4.8 : Κατανομή των θερμοκρασιών Ταμιευτήρα στη βάση δεδομένων

Αντίστοιχη εικόνα παρατηρείται και όσο αφορά τα μοριακά βάρη των ρευστών τροφοδοσίας, (πίνακας 4.2) με τις τιμές τους να κυμαίνονται μεταξύ της τιμής 18 και 35 με τη μέση τιμή να είναι 26.

	Μοριακό βάρος
MAX	35.4
MIN	18.88
AVERAGE	26.07

Πίνακας 4.2 : Εύρος μοριακών βαρών

Στην εικόνα 4.9 φαίνεται η κατανομή των μοριακών βαρών στη βάση δεδομένων



Εικόνα 4.9 : Κατανομή των μοριακών βαρών των ρευστών ταμιευτήρα της βάσης δεδομένων

Οι συστάσεις των ρευστών τροφοδοσίας, αν και παρουσιάζουν ανάλογη εικόνα εύρους τιμών, χαρακτηρίζονται , όπως είναι αναμενόμενο, από υψηλές περιεκτικότητες σε ελαφρούς υδρογονάνθρακες, κυρίως μεθάνιο και σε μικρότερη κλίμακα αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο. Τα ενδιάμεσα συστατικά (C_5 - C_{11}) λαμβάνουν τιμές περιεκτικότητας, σημαντικά μικρότερες, η κατανομή των οποίων ακολουθεί την κανονική κατανομή. Οι περιεκτικότητες των ανόργανων συστατικών (N_2 , CO_2 , και H_2S) συνεισφέρουν στην ολική σύσταση σε μικρό βαθμό κατά mole. Η περιεκτικότητα του C_{12+} παρουσιάζει τιμές που ομοιάζουν με αυτές των επτανίων και οκτανίων, κατά μέσο όρο. Το εύρος των συστάσεων φαίνεται στον πίνακα 4.3

	MAX	MIN	AVERAGE
CO ₂	15.18	0.00	2.53
N ₂	4.78	0.00	1.02
H ₂ S	2.72	0.00	0.16
C1	91.75	60.70	77.00
C2	14.23	3.56	7.58
C3	7.93	1.37	3.69
iC4	1.84	0.29	0.74
nC4	3.64	0.38	1.37
iC5	1.64	0.18	0.58
nC5	1.64	0.13	0.56
C6	1.68	0.19	0.77
C7	2.25	0.21	0.91
C8	2.00	0.23	0.92
C9	1.48	0.15	0.59
C10	1.13	0.07	0.42
C11	0.73	0.03	0.27
C12+	3.55	0.02	0.90

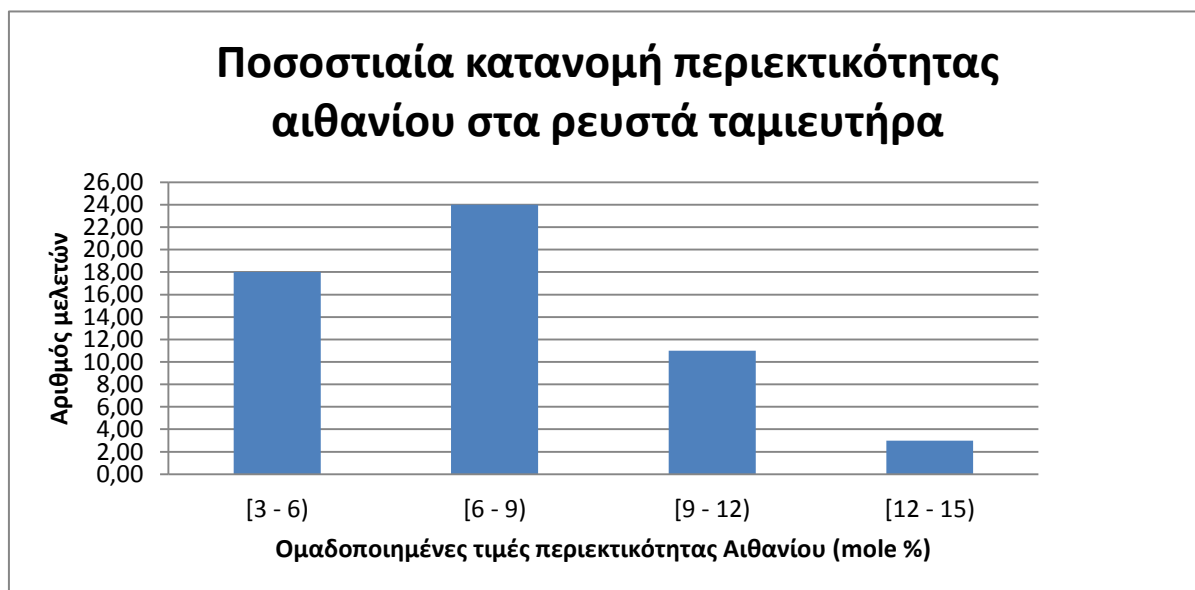
Πίνακας 4.3 : Μέγιστη, ελάχιστη και κατα μέσο όρο σύσταση κατά mole ρευστών ταμιευτήρα.

Αναλύοντας περισσότερο τις συστάσεις των ρευστών των ταμιευτήρων, φαίνεται ότι το μεθάνιο έχει κυρίαρχο ρόλο. Στην εικόνα 4.10 φαίνεται η κατανομή της περιεκτικότητας του μεθανίου, στα ρευστά της βάσης δεδομένων.



Εικόνα 4.10 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας μεθανίου στα ρευστά ταμιευτήρα της βάσης δεδομένων.

Ακολουθούν τα συστατικά αιθάνιο και προπάνιο, ως τα επόμενα του μεθανίου, επικρατέστερα συστατικά. Η κατανομή τους φαίνεται στις εικόνες 4.11 και 4.12.

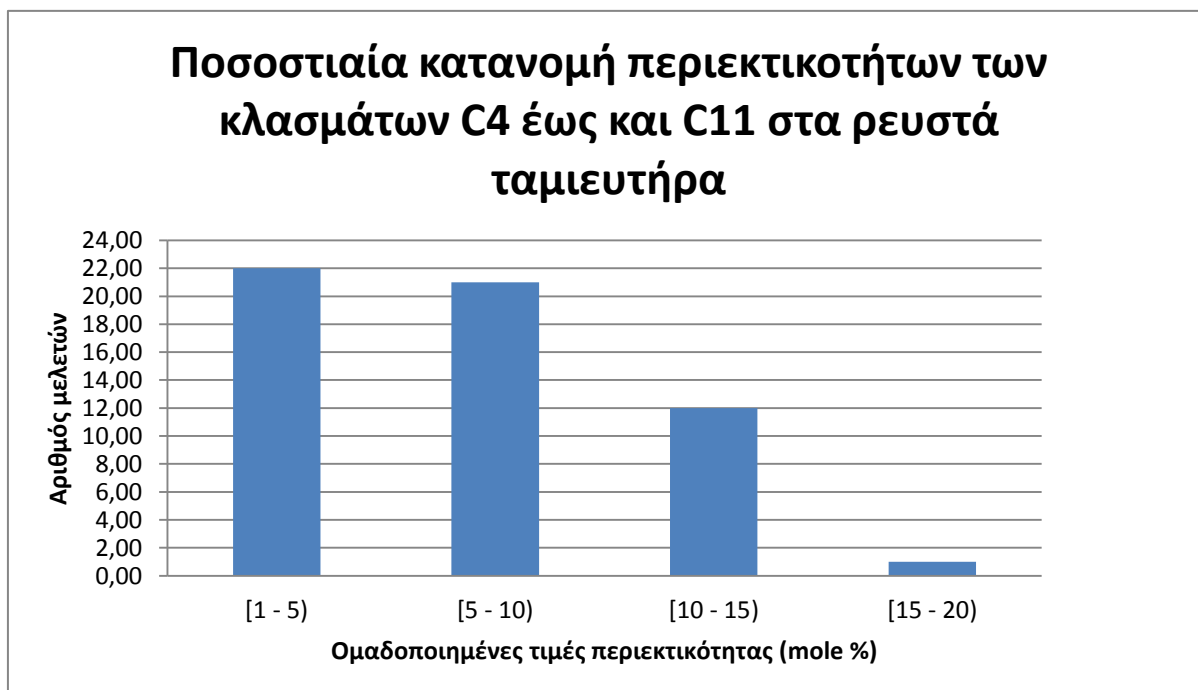


Εικόνα 4.11 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας αιθανίου στα ρευστά ταμιευτήρα της βάσης δεδομένων.



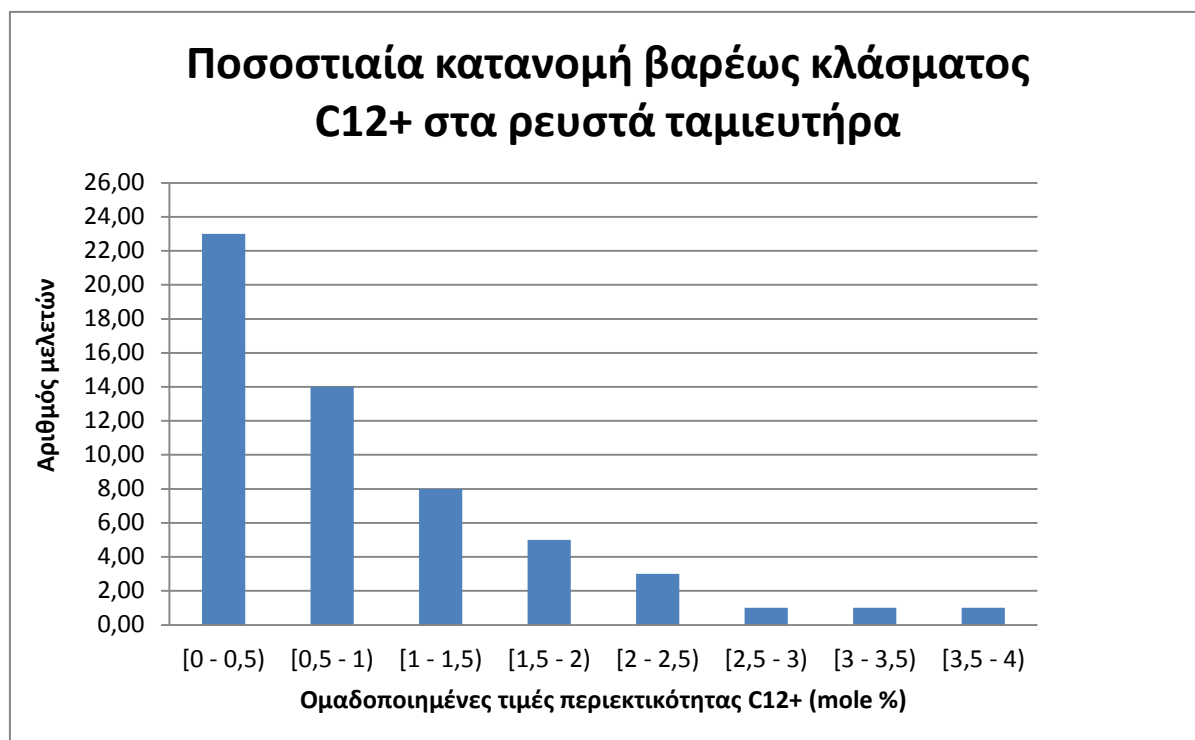
Εικόνα 4.12 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας προπανίου στα ρευστά ταμιευτήρα της βάσης δεδομένων

Τα επόμενα συστατικά από, C4 έως και C11, έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις στα ρευστά ταμιευτήρα. Αθροιζόμενα τα ποσοστά τους, δεν ξεπερνούν την τιμή περιεκτικότητας 16% κατά mole, ενώ εμφανίζουν να έχουν μέση τιμή κοντά στο 7% κατά mole. Στην εικόνα 4.13 φαίνεται το πως κατανέμονται εντός της βάσης δεδομένων.



Εικόνα 4.13 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας των κλασμάτων C4 έως και C11 στα ρευστά ταμιευτήρα

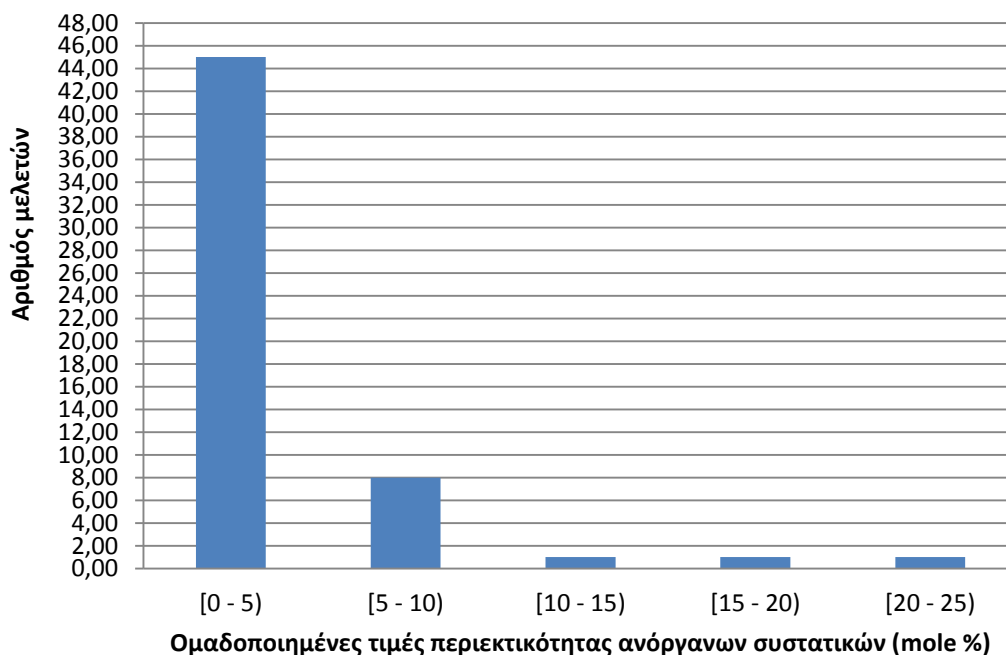
Τα βαρέα κλάσματα C12+ που εμπεριέχονται στις συστάσεις των ρευστών ταμειυτήρα, παρουσιάζουν πιο έντονες διακυμάνσεις στην ποσοστιαία κατανομή τους. (εικόνα 4.14)



Εικόνα 4.14 : Ποσοστιαία κατανομή βαρέως κλάσματος C12+ στα ρευστά ταμειυτήρα της βάσης δεδομένων.

Τα ανόργανα συστατικά (CO_2 , N_2 , και H_2S) συνεισφέρουν ελάχιστα στην συνολική σύσταση ως προς mole. Η κατανομή του αθροίσματος των περιεκτικότητων των ανόργανων συστατικών στα ρευστά ταμειυτήρα της βάσης δεδομένων, φαίνεται στην εικόνα 4.15

Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας ανόργανων συστατικών στα ρευστά Ταμιευτήρα



Εικόνα 4.15 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας ανόργανων συστατικών στα ρευστά ταμιευτήρα της βάσης δεδομένων

Περιγραφή των πετρελαίων τανκ (STO) που προκύπτουν από τα αέρια συμπυκνώματα

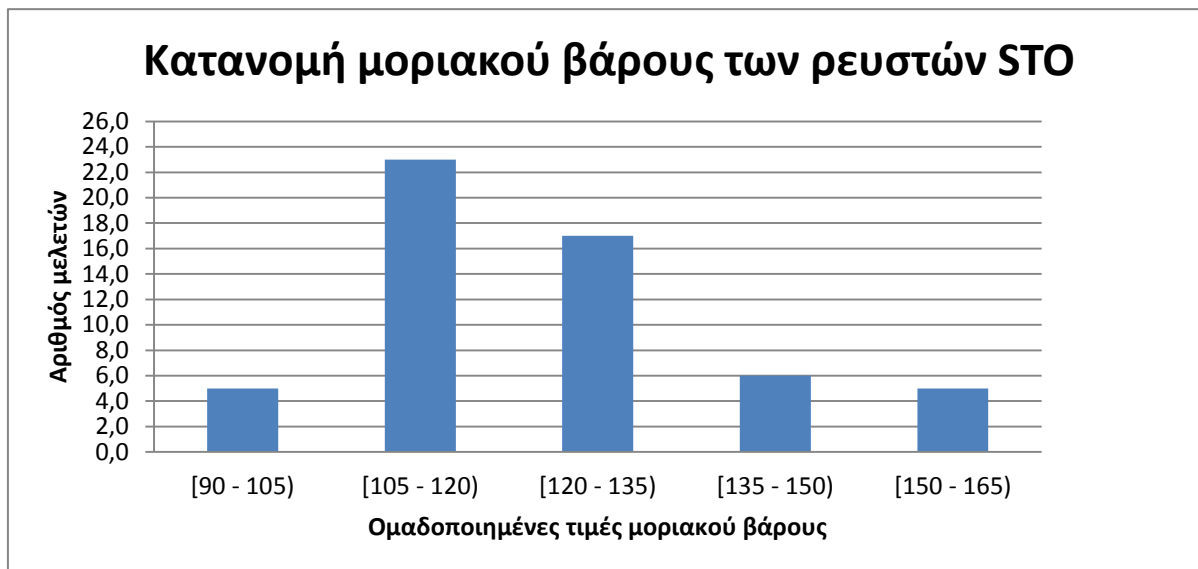
Παρατηρώντας τα χαρακτηριστικά των πετρελαίων τανκ STO για κάθε ρευστό, βλέπουμε μια εντελώς διαφορετική εικόνα, σε σχέση με τα χαρακτηριστικά των αρχικών ρευστών ταμιευτήρα. Υπενθυμίζεται ότι το συμπύκνωμα STO είναι το υγρό που προκύπτει μετά από εκτόνωση του αρχικού ρευστού σε κανονικές συνθήκες.

Όπως αναμένεται, τα ανόργανα συστατικά απουσιάζουν σχεδόν εξ ολοκλήρου. Τα ελαφρά συστατικά έχουν λάβει υπερβολικά χαμηλές τιμές με το μεθάνιο και το αιθάνιο σχεδόν να απουσιάζουν και τα αμέσως βαρύτερα μέχρι και το βουτάνιο να αυξάνονται σταδιακά με την αύξηση του μοριακού βάρους. Το προπάνιο και το βουτάνιο παρουσιάζουν αυξημένη περιεκτικότητα σε σχέση με την αντίστοιχη των ρευστών ταμιευτήρα. Τα βαρύτερα του βουτανίου συστατικά μέχρι και το C_{11} παρουσιάζουν τιμές που ομοιάζουν επίσης της κανονικής κατανομή ως προς την ποσοστιαία περιεκτικότητά τους, με τα ενδιάμεσου βάρους συστατικά (C_7 , C_8) να εμφανίζουν το μέγιστο της κατανομής. Όπως και στην περίπτωση των ρευστών ταμιευτήρα, το βαρύ κλάσμα εμφανίζει μια ξαφνική απότομη αύξηση της περιεκτικότητάς του σε σχέση με τις περιεκτικότητες των αμέσως προηγούμενων, ελαφρύτερων κλασμάτων.

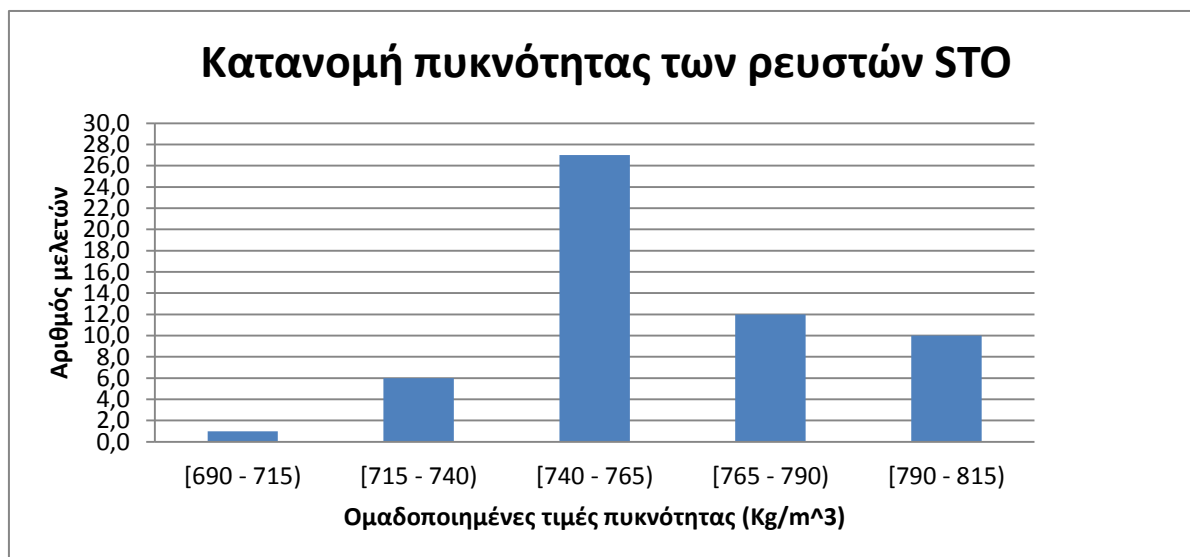
Αξίζει να αναφερθεί ότι η απόληψη τέτοιων συμπυκνωμάτων STO, είναι οικονομικά ενδιαφέρουσα, καθώς τα κλάσματα τα οποία περιέχουν, μπορούν να αποδώσουν σημαντικές ποσότητες υγρών καυσίμων, αφού υποστούν επεξεργασία.

Στον πίνακα 4.4 φαίνονται οι μέγιστες, ελάχιστες και οι μέσες τιμές των επί τοις εκατό κατα mole περιεκτικοτήτων των συστατικών των ρευστών STO. Στον πίνακα 4.5 φαίνονται οι μέγιστες , ελάχιστες και οι μέσες τιμές των πυκνοτήτων και των μοριακών βαρών των ρευστών STO

Στην εικόνα 4.16 απεικονίζεται η κατανομή των μοριακών βαρών των ρευστών STO στη βάση δεδομένων και στην εικόνα 4.17 η κατανομή των πυκνοτήτων τους.



Εικόνα 4.16 : Κατανομή μοριακού βάρους των ρευστών STO στη βάση δεδομένων



Εικόνα 4.17 : Κατανομή πυκνότητας των ρευστών STO στη βάση δεδομένων

	MAX	MIN	AVERAGE
CO ₂	0.18	0.00	0.01
N ₂	0.00	0.00	0.00
H ₂ S	0.01	0.00	0.00
C1	0.19	0.00	0.02
C2	0.68	0.00	0.26
C3	5.49	0.04	1.71
iC4	3.46	0.09	1.25
nC4	11.61	0.32	3.85
iC5	7.28	0.40	3.73
nC5	10.27	0.53	4.51
C6	18.24	2.08	10.04
C7	21.27	6.87	15.12
C8	22.86	11.58	17.18
C9	15.68	7.25	11.42
C10	13.88	4.38	8.15
C11	9.12	1.88	5.30
C12+	39.80	1.26	17.45

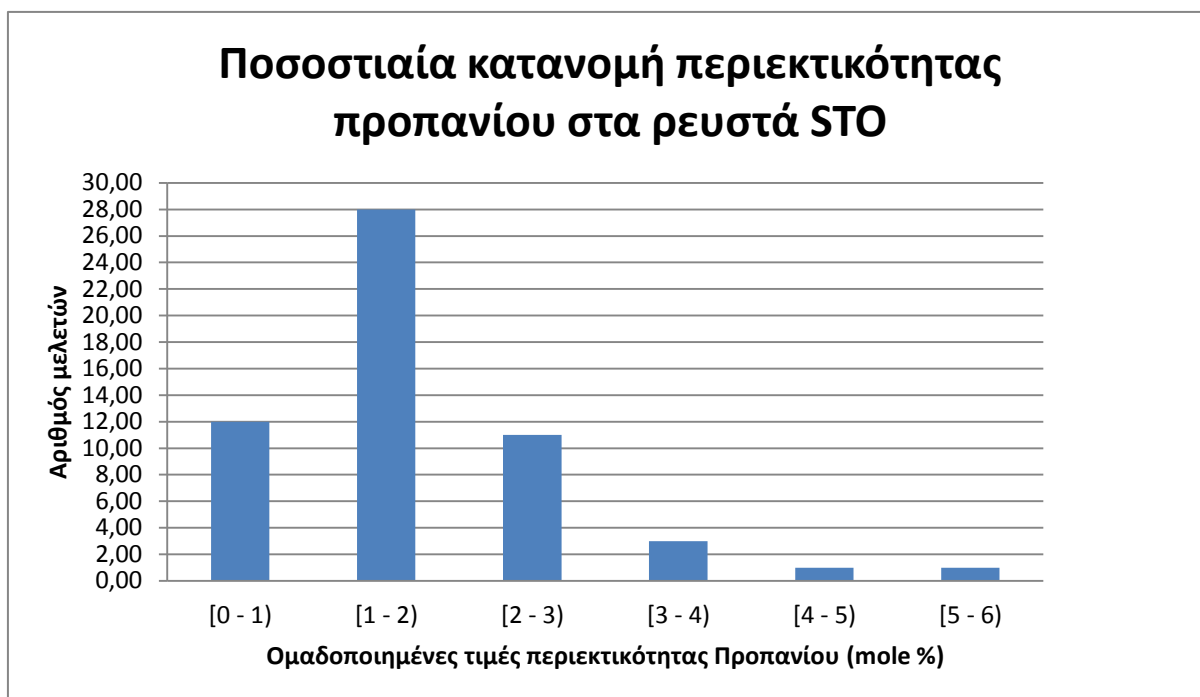
Πίνακας 4.4 : Μέγιστη, ελάχιστη και κατα μέσο όρο σύσταση κατά mole ρευστών STO.

	Πυκνότητα STO (kg/m ³)	Μοριακό βάρος STO
MAX	812.70	162.88
MIN	698.41	93.77
AVERAGE	763.61	123.20

Πίνακας 4.5 : Εύρος πυκνοτήτων και μοριακών βαρών στα ρευστά STO

Στα ρευστά STO, το μεθάνιο και το αιθάνιο σχεδόν απουσιάζουν, με ποσοστιαίες περιεκτικότητες κατά mole να λαμβάνουν τιμές της τάξης του επί τοις %, 0.02 και 0.2 αντίστοιχα. Το προπάνιο και το

βουτάνιο παρουσιάζουν σημαντικές περιεκτικότητες κατα mole , όπως φαίνεται και από τις εικόνες 4.18 και 4.19.



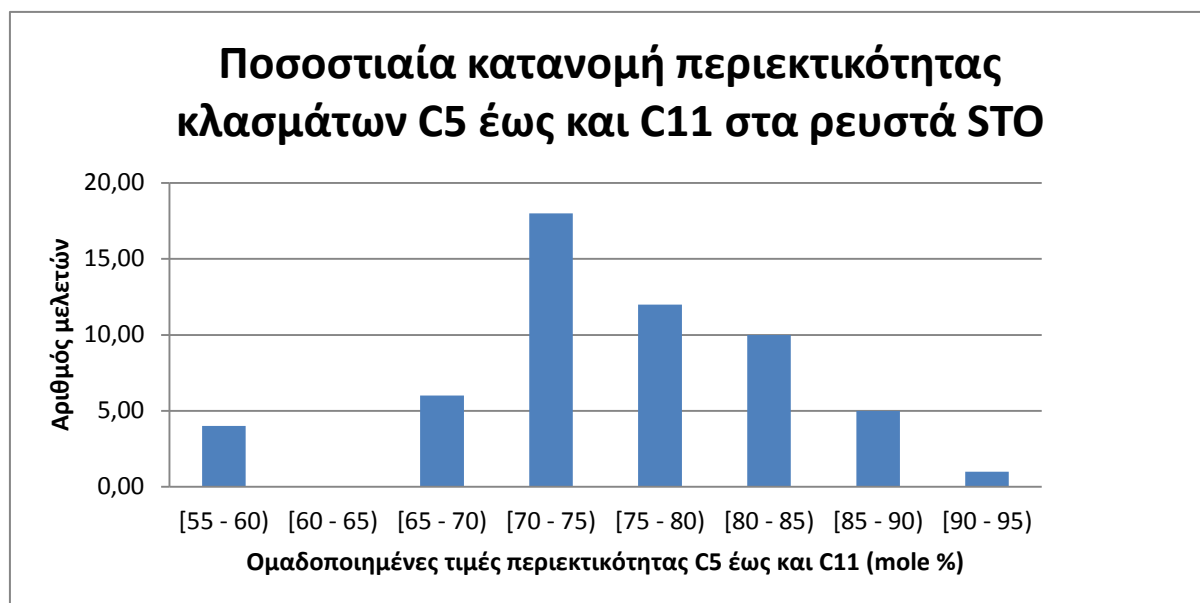
Εικόνα 4.18 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας προπανίου στα ρευστά STO



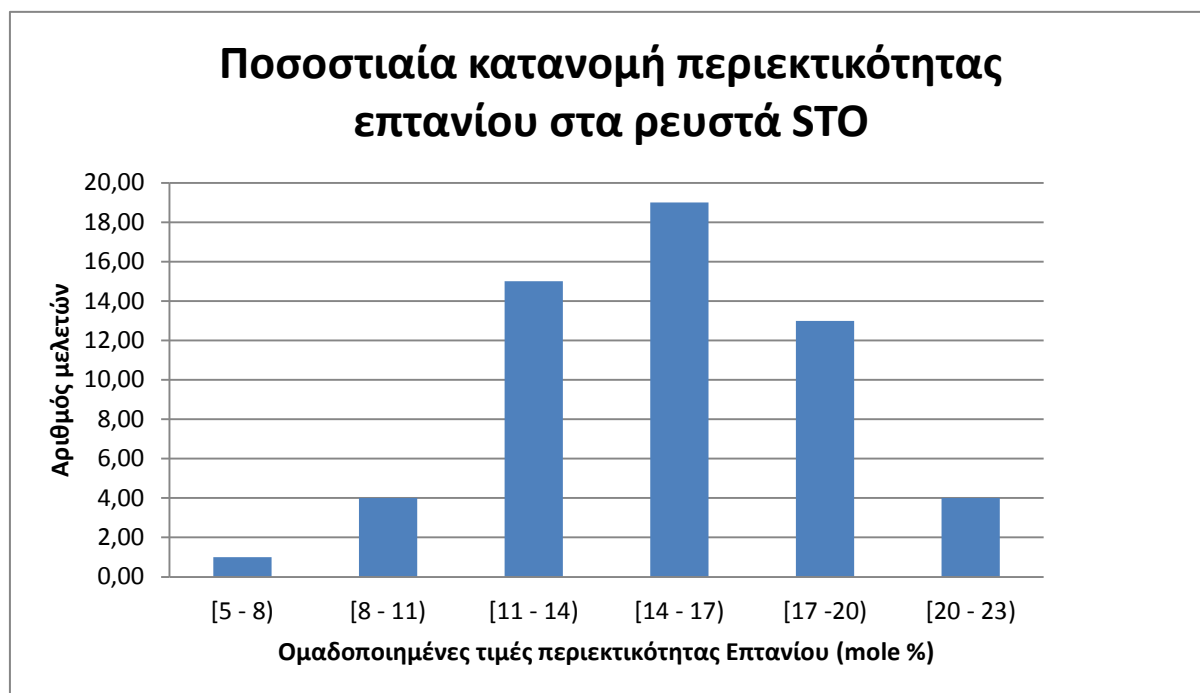
Εικόνα 4.19 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας βουτανίου στα ρευστά STO

Τα συστατικά από το πεντάνιο μέχρι και το C11 αποτελούν το πιο εμπλουτισμένο μέρος των ρευστών STO, ως προς mole. Σε αυτή τη μεγάλη ομάδα, τα επτάνια και τα οκτάνια έχουν την κυρίαρχη θέση με περιεκτικότητες της τάξης του 20% κατα mole αφήνοντας τα υπόλοιπα συστατικά

με μικρότερες περιεκτικότητες κατά mole. Στις εικόνες 4.20, 4.21 και 4.22 φαίνονται οι ποσοστιαίες κατανομές περιεκτικότητας των κλασμάτων αυτών.



Εικόνα 4.20 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας κλασμάτων C5 έως C11 στα ρευστά STO



Εικόνα 4.21 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας επτανίου στα ρευστά STO



Εικόνα 4.22 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας οκτανίου στα ρευστά STO

Το βαρέα κλάσματα C12+, παρουσιάζουν υψηλές ποσοστιαίες περιεκτικότητες κατά mole ως προς τη συνολική σύσταση των ρευστών STO (εικόνα 4.23)



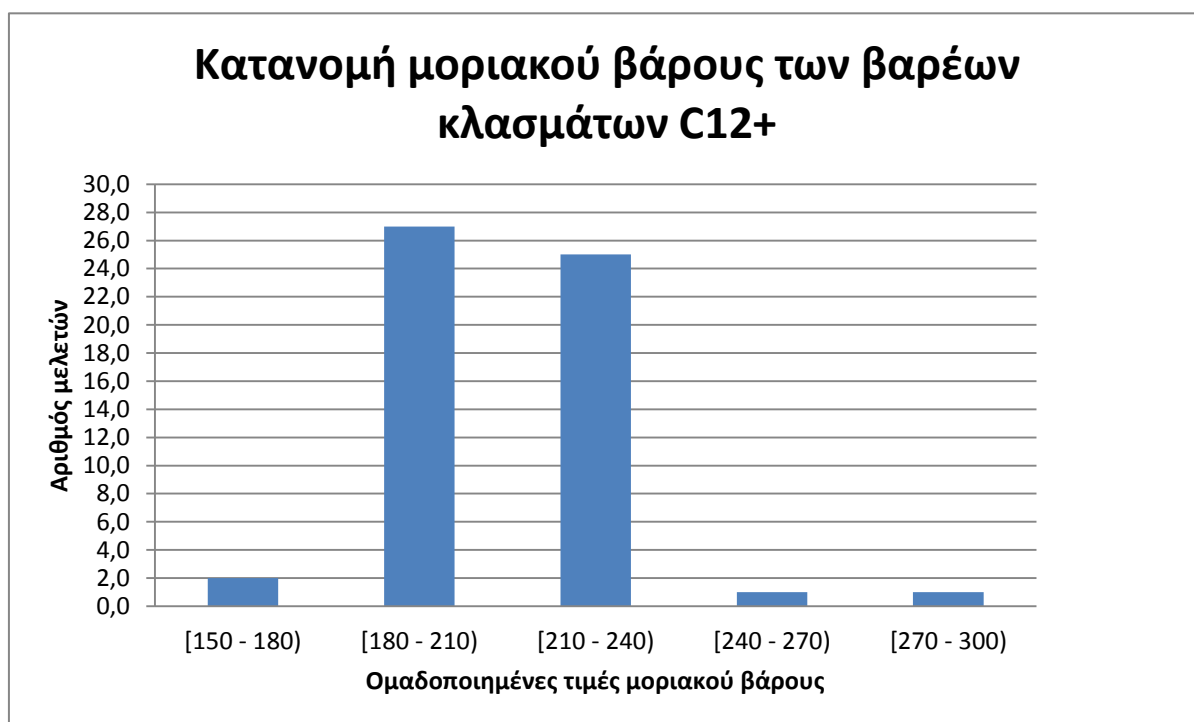
Εικόνα 4.23 : Ποσοστιαία κατανομή περιεκτικότητας βαρέως κλάσματος C12+ στα ρευστά STO

Χαρακτηριστικά βαρέως κλάσματος

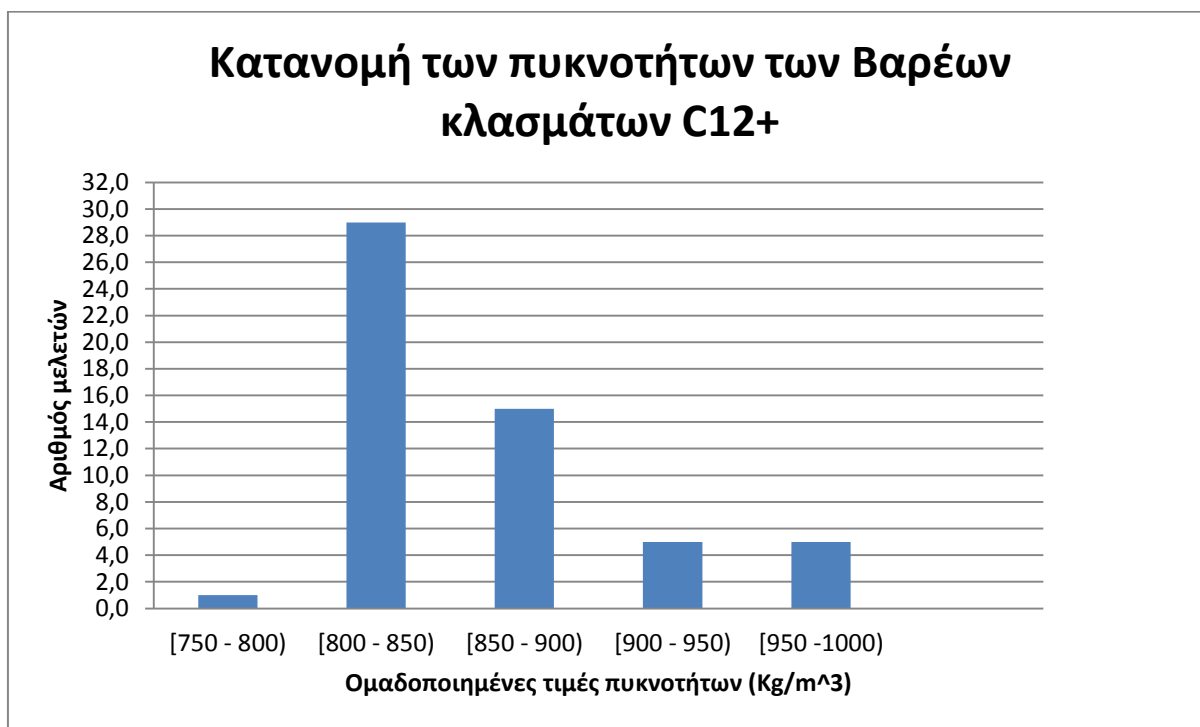
Τα βαρέα κλάσματα, παρουσιάζουν υψηλές τιμές πυκνοτήτων και μοριακών βαρών (πίνακας 4.6). Ειδικά, όσον αφορά την πυκνότητα, σημειώνεται ότι κατά μέσο όρο πλησιάζει εκείνη του νερού. Αυτό είναι λογικό, καθώς το βαρύ κλάσμα εκφράζει όλα τα συστατικά τα βαρύτερα του ενδεκανίου που μπορεί να υπάρχουν στα ρευστά. Το εύρος των συστάσεων των βαρέων κλασμάτων είναι άγνωστο. Κρίνοντας από τα χαρακτηριστικά που τους έχουν αποδοθεί, όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 2.3, προκύπτει συμπερασματικά ότι τα επί μέρους συστατικά τους μπορούν να φτάνουν μέχρι και κλάσματα του C_{30} , C_{40} , ή και βαρύτερα κατά περίπτωση. Στις εικόνες 4.24 και 4.25 απεικονίζονται οι κατανομές των εν λόγω μεγεθών.

	Πυκνότητα C12+ (Kg/m ³)	Μοριακό βάρος C12+
MAX	994.42	271.81
MIN	789.57	167.65
AVERAGE	861.32	210.85

Πίνακας 4.6 : Εύρος πυκνοτήτων και μοριακών βαρών του βαρέως κλάσματος



Εικόνα 4.24 : Κατανομή του μοριακού βάρους των βαρέων κλασμάτων C12+ στη βάση δεδομένων



Εικόνα 4.25 : Κατανομή των πυκνοτήτων των βαρέων κλασμάτων C12+ στη βάση δεδομένων

4.5 Δημιουργία παραγώγων εξεταζόμενων μεγεθών

Για τον υπολογισμό των απαιτούμενων παραγώγων, εφαρμόζεται απλή αριθμητική παραγωγή. Ο λόγος για τον οποίο επιλέχθηκε η αριθμητική παραγωγή είναι το ότι οι εξισώσεις που διέπουν την όλη διαδικασία υπολογισμών του μοντέλου, είναι μη γραμμικές, και επομένως δύσκολος ο αναλυτικός υπολογισμός των παραγώγων. Παρακάτω περιγράφονται οι δομές οι οποίες δημιουργούν τα απαραίτητα δεδομένα για τον υπολογισμό των παραγώγων αριθμητικά.

Για κάθε ένα από τα 56 ρευστά, μετά την πρώτη εκτέλεση του αλγορίθμου CVD με τις ενδεδειγμένες τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων για όλα τα συστατικά, επαναλαμβάνεται εκτέλεση του αλγορίθμου CVD, έχοντας μεταβάλει κατά 1% την υπάρχουσα τιμή, ενός μόνο εκ των κρίσιμων ιδιοτήτων (P_c , T_c , ω), καθενός εκ των συστατικών. Μετά το πέρας του αλγορίθμου, τα αποτελέσματα αποθηκεύονται σε ξεχωριστή δομή από αυτή των αρχικών αποτελεσμάτων. Επίσης η νέα τιμή της κρίσιμης ιδιότητας, αφού αποθηκευτεί και αυτή σε ανάλογη δομή, επαναφέρεται στην αρχική της τιμή. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για το ίδιο ρευστό πολλές φορές, αλλάζοντας κάθε φορά, μία μόνο κρίσιμη ιδιότητα, μέχρις ότου έχει γίνει εκτέλεση για κάθε μια εκ των τριών ιδιοτήτων (P_c , T_c , ω), για κάθε ένα εκ των 17 συστατικών. Μετά το πέρας των προηγούμενων, έχουμε στη διάθεσή μας, δύο διαφορετικές δομές αποτελεσμάτων τόσο με αποθηκευμένες τις τιμές των μεταβεβλημένων κατά 1% της αρχικής τιμής τους, κρίσιμων ιδιοτήτων, όσο και με τα διαφοροποιημένα εξ' αιτίας της προαναφερθείσας μεταβολής, τελικά αποτελέσματα της διαδικασίας CVD, για την κάθε μεταβολή. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλα τα 56 ρευστά.

Έχοντας διαθέσιμα τα δεδομένα που περιγράφησαν παραπάνω, μπορεί να υλοποιηθεί ο υπολογισμός των επιθυμητών παραγώγων.

Αριθμητική παραγωγή μεγεθών

Ο υπολογισμός μιας παραγώγου με την αριθμητική μέθοδο, βασίζεται στον μαθηματικό ορισμό αυτής, ως λόγος μεταβολών, ήτοι :

$$\frac{df}{dx} = \frac{\Delta f}{\Delta x} = \frac{f(x_2) - f(x_1)}{x_2 - x_1} \quad (4.1)$$

Όπου :

- $f(x)$: η εξαρτημένη μεταβλητή (μέγεθος που μεταβλήθηκε εξ αιτίας της μεταβολής της ανεξάρτητης μεταβλητής)
- x : ανεξάρτητη μεταβλητή.

Έχοντας δημιουργήσει τα δεδομένα που απαιτούνται για την παρούσα μελέτη, από τις προαναφερθείσες επαναληπτικές διαδικασίες, προχωράμε στη δημιουργία των παραγώγων σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό για κάθε ένα εξεταζόμενο μέγεθος, ως προς τη μεταβολή κάθε ενός εκ των θερμοδυναμικών χαρακτηριστικών, για κάθε ένα εκ των εξεταζόμενων ρευστών. Ως ανεξάρτητες μεταβλητές, λαμβάνονται οι κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών. Οπότε ο παρανομαστής στη σχέση (4.1) γίνεται :

$$(\text{Κρίσιμη ιδιότητα μετά την μεταβολή, } x_2) - (\text{Κρίσιμη ιδιότητα πριν μεταβληθεί, } x_1) \quad (4.2)$$

Και τελικώς για τον υπολογισμό της ζητούμενης παραγώγου κάθε μεγέθους, ο αριθμητής γίνεται :

$$(\text{Μέγεθος για την τιμή } x_2) - (\text{Μέγεθος για την τιμή } x_1) \quad (4.3)$$

Οπότε η παράγωγος προκύπτει διαιρώντας την (4.3) με την (4.2)

Η υλοποίηση και ο υπολογισμός των λόγων των διαφορών αυτών γίνεται με έναν απλό αλγόριθμο. Τα αποτελέσματα αυτής της διαδικασίας, αποθηκεύονται σε μια νέα βάση δεδομένων. Η βάση δεδομένων αυτή, ονομάζεται “final_deriv” επειδή ακριβώς περιέχει τις επιθυμητές παραγώγους όλων των υπό εξέταση μεγεθών ως προς όλες τις κρίσιμες ιδιότητες όλων των συστατικών για όλα τα υπό εξέταση ρευστά.

Με κατάλληλη διαχείριση της τελικής βάσης δεδομένων, δημιουργήθηκαν κατάλληλα διαγράμματα, από τα οποία μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα όσο αφορά τις ζητούμενες ευαισθησίες.

Κεφάλαιο 5

Ανάλυση ευαισθησίας θεμελιωδών θερμοδυναμικών και σύνθετων PVT ιδιοτήτων των αέριων συμπυκνωμάτων

5.1 Εισαγωγή

Η εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την ευαισθησία που παρουσιάζουν οι θερμοδυναμικές ιδιότητες που προκύπτουν υπολογιστικά, όπως έχει αναλυθεί στα μέχρι τώρα κεφάλαια, ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών γίνεται αξιοποιώντας τις σχετικές παραγώγους. Ο τρόπος με τον οποίο έχουν υπολογιστεί οι παράγωγοι αυτοί, έχει εξηγηθεί αναλυτικά σε προηγούμενο κεφάλαιο.

Στο παρόν κεφάλαιο, θα γίνει παρουσίαση των διαγραμμάτων που απεικονίζουν τις εν λόγω παραγώγους, για κάθε μέγεθος και θα γίνει περιγραφή και ερμηνεία τους. Από την ερμηνεία των διαγραμμάτων θα προκύψουν συμπεράσματα σχετικά με τα κοινά πρότυπα θερμοδυναμικής συμπεριφοράς, που εμφανίζει το κάθε μέγεθος που εξετάζεται, όταν μεταβάλλονται οι κρίσιμες ιδιότητες των βαρέων συστατικών. Η γνώση εκ των προτέρων, της συμπεριφοράς αυτής, είναι ιδιαίτερα χρήσιμη σε διαδικασίες ρύθμισης των θερμοδυναμικών μοντέλων που λαμβάνει χώρα στα πλαίσια της Μηχανικής Ταμειυτήρων κατά τη διαχείριση των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων. Η ρύθμιση είναι ιδιαίτερα κρίσιμη διαδικασία, καθώς εάν γίνει αυθαίρετα και χωρίς γνώση της αλληλεπίδρασης των μεταβολών μεταξύ των μεγεθών, μπορεί να οδηγήσει σε ρύθμιση του μοντέλου που σε περιοχές συνθηκών εκτός αυτών που χρησιμοποιήθηκαν για τη ρύθμιση (extrapolation) να προβλέπει τιμές μη ρεαλιστικές και καταφανώς λανθασμένες.

Στα σχήματα που παρουσιάζονται, απεικονίζονται οι ευαισθησίες των υπό μελέτη μεγεθών, ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες των επί μέρους συστατικών. Όμως, ουσιαστική σημασία έχει η ευαισθησία του κάθε μεγέθους ως προς τις ιδιότητες του βαρέως κλάσματος, αφού αυτές είναι οι ρυθμιστικές παράμετροι οι οποίες τροποποιούνται κατάλληλα κατά τη διαδικασία της ρύθμισης. Οι κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών πλην του βαρέως, δεν συνίσταται να αποτελούν παράμετρους ρύθμισης, καθώς οι ιδιοτήτές τους, έχουν προσδιοριστεί πειραματικά και με ακρίβεια, ως καθαρά συστατικά και μια πιθανή τροποποίησή τους, θέτει σε κίνδυνο την ρεαλιστικότητα του μοντέλου.

Αρχικά θα παρουσιαστεί η ευαισθησία που παρουσιάζει η πρόβλεψη της πίεσης κορεσμού (άνω σημείου δρόσου) σε θερμοκρασία ταμειυτήρα, όταν μεταβάλλονται οι κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών, όλων των υπό μελέτη αέριων συμπυκνωμάτων. Η γνώση της μεταβολής της πίεσης κορεσμού, δίνει στοιχεία για το πως μεταβλήθηκε η καμπύλη κορεσμού του φακέλου φάσεων, στην κάθε θερμοκρασία. Η πληροφορία αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη, γιατί επιτρέπει την εκτίμηση για το πως έχουν μεταβληθεί και οι γραμμές ποιότητας εντός του φακέλου, και έτσι γίνεται πιο εύκολη η ερμηνεία των διαγραμμάτων ευαισθησίας άλλων μεγεθών.

Οι παράγωγοι των μεγεθών που θα αναλυθούν στη συνέχεια, έχουν ληφθεί για το μεσαίο βήμα πίεσης της διαδικασίας CVD. Όπως έχει ήδη εξηγηθεί, ο αλγόριθμος “CVD_code”, εκτελεί 100 βήματα της δοκιμής CVD. Το μεσαίο βήμα είναι το υπ’ αριθμόν 50. Ο λόγος που επιλέχθηκε το ενδιάμεσο αυτό στάδιο, για την ερμηνεία των παραγώγων, είναι ότι για αυτό το βήμα θεωρήθηκε σαν πιο αντιπροσωπευτικό της συμπεριφοράς του ρευστού εφόσον η πίεση σε αυτό βρίσκεται εντός του φακέλου φάσεων και άρα είναι εφικτό να εξαχθούν πιο βάσιμα συμπεράσματα αφού αν αντιθέτως λαμβανόταν το σημείο κορεσμού για τη μελέτη, ούτε συμπύκνωμα υγρού θα είχε

σχηματιστεί, ούτε ποσότητα αερίου θα είχε εξαχθεί. Τα διαγράμματα ευαισθησίας που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια, είναι οι παράγωγοι για το 50° βήμα του “CVD_code”, των συντελεστών απόκλισης της υγρής και της αέριας φάσης, των διαγραμμάτων της συνολικής ποσότητας moles που υπάρχει εντός του κελίου της δοκιμής CVD, καθώς και των moles της αέριας και υγρής φάσης αντίστοιχα ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες των επί μέρους συστατικών των ρευστών.

Επίσης, θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν, τα αντίστοιχα διαγράμματα, για το συγκεκριμένο στάδιο, της σχετικής πυκνότητας S_g της αέριας φάσης και της πυκνότητας d_o της υγρής.

Τελικώς, θα παρουσιαστούν τα διαγράμματα των ευαισθησιών (παραγώγων) των σύνθετων μεγεθών PVT, RLD και CPF, πάντοτε για το συγκεκριμένο στάδιο.

Τα προαναφερθέντα διαγράμματα παραγώγων, για όλα τα εξεταζόμενα μεγέθη ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες των επί μέρους συστατικών, αποκαλύπτουν, αν υπάρχουν, τις τάσεις μεταβολής των μεγεθών. Με βάση τη γνώση των τάσεων αυτών, δύναται να δοθούν καθοδηγητικοί κανόνες για τη ρύθμιση των μοντέλων.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε κατασκευή των διαγραμμάτων αυτών και αποκάλυψη των κοινών προτύπων των τάσεων που ακολουθούν οι παράγωγοι των μεγεθών.

Για να αποκτήσουν γενική ισχύ οι παράγωγοι των μεγεθών αυτών, είναι σημαντικό να σταθμιστούν ως προς την ποσοστιαία περιεκτικότητα κατά mole των επι μέρους συστατικών, αφού οι συστάσεις δεν είναι ίδιες σε όλα τα μελετούμενα ρευστά και επομένως, σε κάθε περίπτωση, οι ιδιότητες των συστατικών έχουν διαφορετικό βαθμό συμμετοχής στην επίδραση της μεταβολής της εκάστοτε κρίσιμης ιδιότητας του εκάστοτε συστατικού στη συνολική θερμοδυναμική συμπεριφορά του ρευστού.

Επίσης, κατά ανάλογο τρόπο οι παράγωγοι εμπεριέχουν επιδράσεις ως προς τη θερμοκρασία ταμιευτήρα του κάθε ρευστού καθώς και ως προς την πίεση κορεσμού που εμφανίζει το κάθε μείγμα.

Ο συσχετισμός των παραγώγων που έχουν προκύψει, με τις εκάστοτε θερμοκρασίες ταμιευτήρα και την πίεση κορεσμού του κάθε ρευστού, σε συνδυασμό με την στάθμιση ως προς τη σύσταση των μειγμάτων, θα αποδώσουν γενική ισχύ στα πρότυπα που προκύπτουν από την ερμηνία των διαγραμμάτων των παραγώγων των μεγεθών ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών.

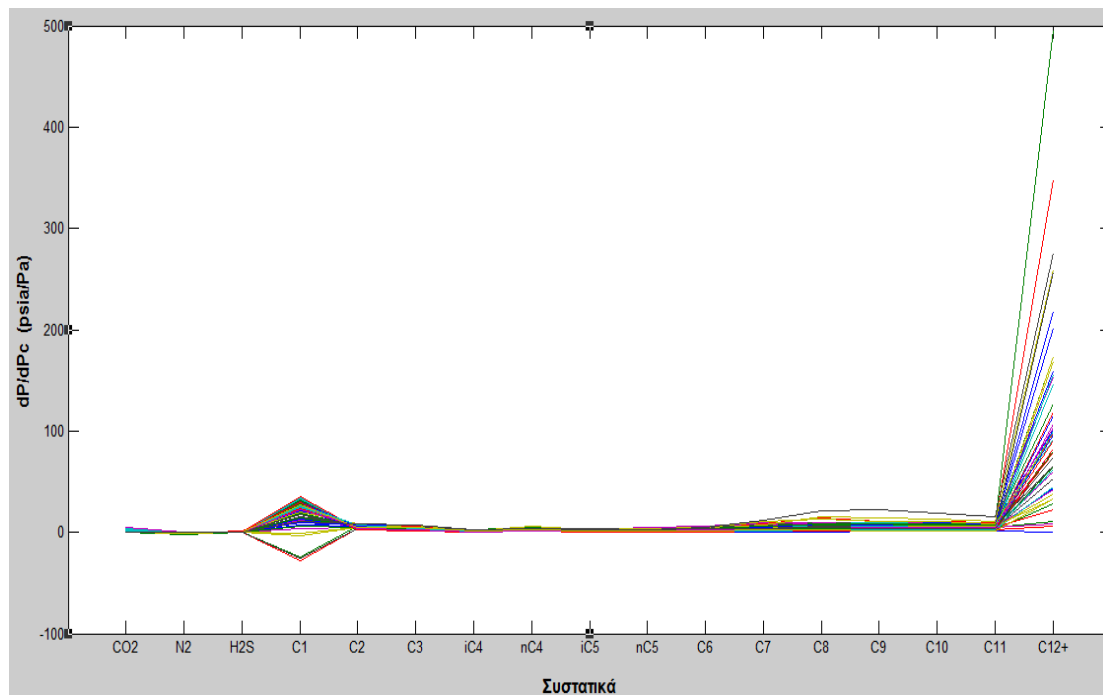
Για μια ικανοποιητική ρύθμιση ενός μοντέλου, οι μεταβολές των παραμέτρων, πρέπει να ακολουθούν τις φυσικές τάσεις ώστε να μην προκύπτουν συστατικά με μη ρεαλιστικές ιδιότητες. Επίσης, ρύθμιση με βάση τις κρίσιμες ιδιότητες καθαρών συστατικών, όπως το μεθάνιο, ουσιαστικά δεν νοείται αφού οι ιδιοτήτές τους έχουν προσδιοριστεί πειραματικά και δεν είναι αμφισβητήσιμες. Η ρύθμιση έχει νόημα, όταν γίνεται ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες των σύνθετων συστατικών, εκείνων δηλαδή των οποίων οι τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων έχουν προσδιοριστεί κατά προσέγγιση ή με τη χρήση συσχετίσεων (correlations). Τα συστατικά αυτά ονομάζονται ψευδοσυστατικά. Ψευδοσυστατικά είναι, κατά κύριο λόγο το βαρύ κλάσμα, και τα αμέσως προηγούμενα κλάσματα που αποτελούν στην ουσία μείγμα μορίων ευθείας αλυσίδας με διάφορα ισομερή και κυκλικά μόρια με ίδιο αριθμό ανθράκων στο μόριό τους. Το βαρύ κλάσμα είναι και ο κύριος μοχλός ρύθμισης, με τα άλλα ψευδοσυστατικά να έχουν συμπληρωματικό ρόλο στη διεργασία αυτή. Στις ευαισθησίες ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών αυτών που αξιοποιούνται σε διαδικασίες ρύθμισης (tunable), θα δοθεί η μέγιστη προσοχή.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα των παραγώγων των υπό εξέταση μεγεθών ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών.

5.2 Παράγωγος της πίεσης κορεσμού (P_d^u) σε θερμοκρασία ταμειυτήρα.

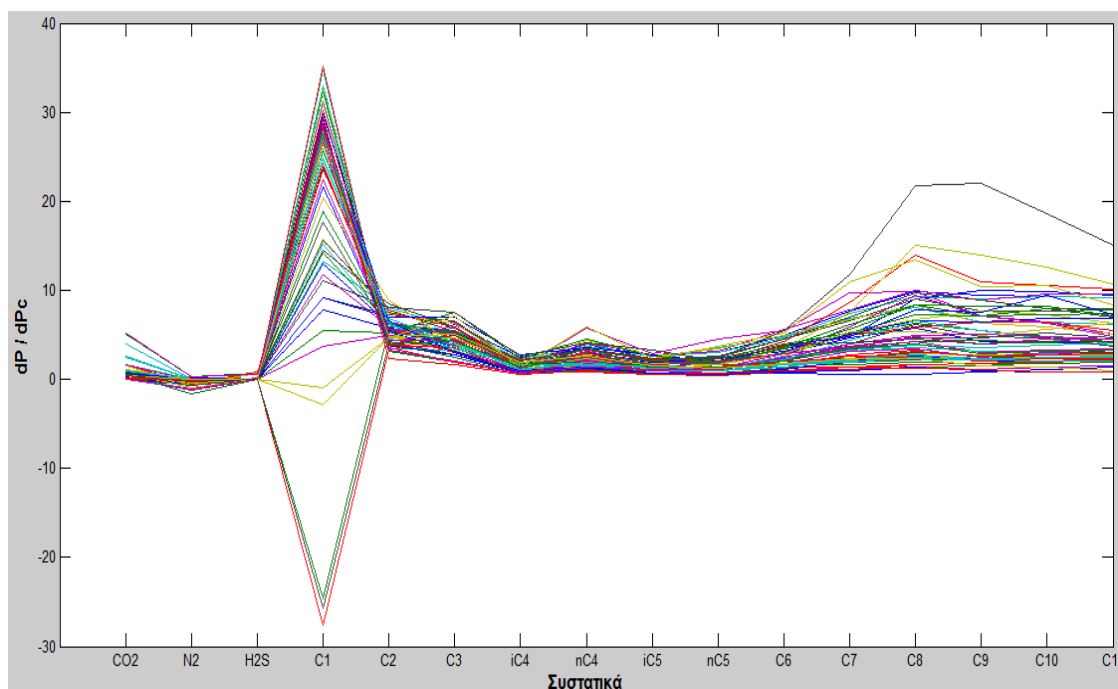
5.2.1 Παράγωγος της πίεσης κορεσμού ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c)

Στην εικόνα 5.1 που ακολουθεί, απεικονίζεται η παράγωγος της πίεσης κορεσμού ως προς την κρίσιμη πίεση των συστατικών.



Εικόνα 5.1 : Παράγωγος πίεσης κορεσμού ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα.

Οι παράγωγοι που παρατηρούνται για την πίεση κορεσμού ως προς την κρίσιμη πίεση του βαρέως κλάσματος, είναι έντονα θετικές με τέτοιο εύρος που επισκιάζουν τις τιμές των τιμών της παραγώγου ως προς τις κρίσιμες πιέσεις των αμέσως ελαφρύτερων συστατικών. Για να γίνουν καλύτερα παρατηρήσιμες οι τάσεις του διαγράμματος, παρατίθεται η εικόνα 5.1.1 η οποία είναι η ίδια εικόνα 5.1 αλλά χωρίς την τάση ως προς το p_c του βαρέως κλάσματος.



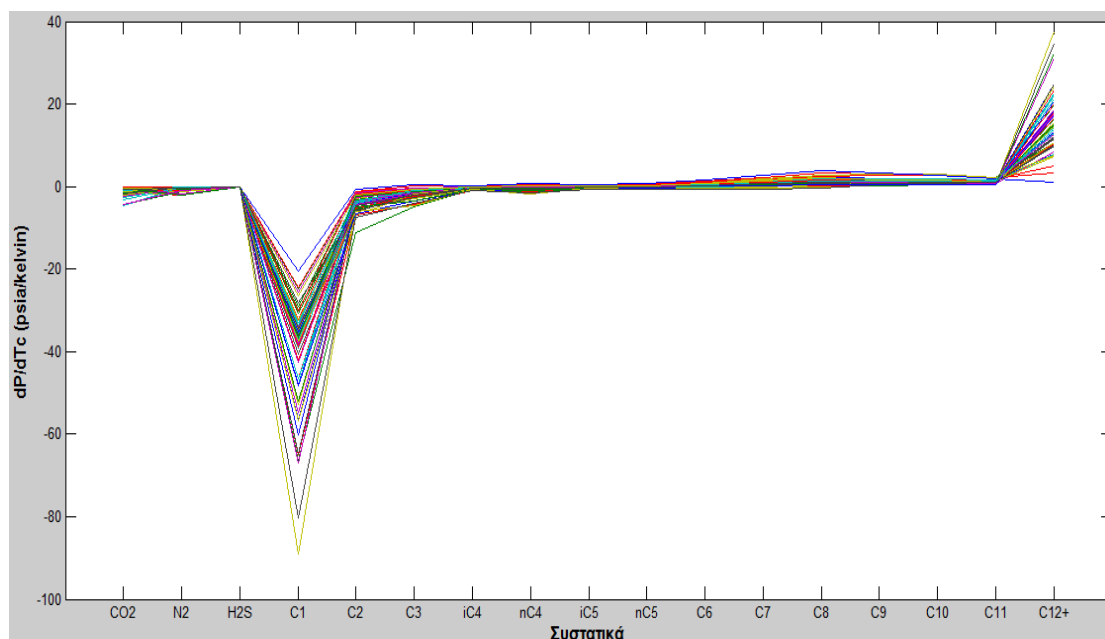
Εικόνα 5.1.1 : Παράγωγος πίεσης κορεσμού ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών πλην του βαρέως κλάσματος για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα.

Στην εικόνα 5.1.1 φαίνεται ότι οι τιμές της παραγώγου είναι θετικές για τις κρίσιμες πιέσεις των κλασμάτων από C6 μέχρι και C11, σε μικρότερο βαθμό από ό,τι παρατηρήθηκε για τις αντίστοιχες τιμές ως προς την κρίσιμη πίεση του βαρέως κλάσματος. Οι τάσεις ως προς τις p_c του βουτανίου και του πεντανίου είναι πολύ χαμηλότερες από ότι αυτές των C6 – C11 αλλά και αυτές είναι θετικές.

5.2.2 ευαισθησία πίεσης κορεσμού ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c)

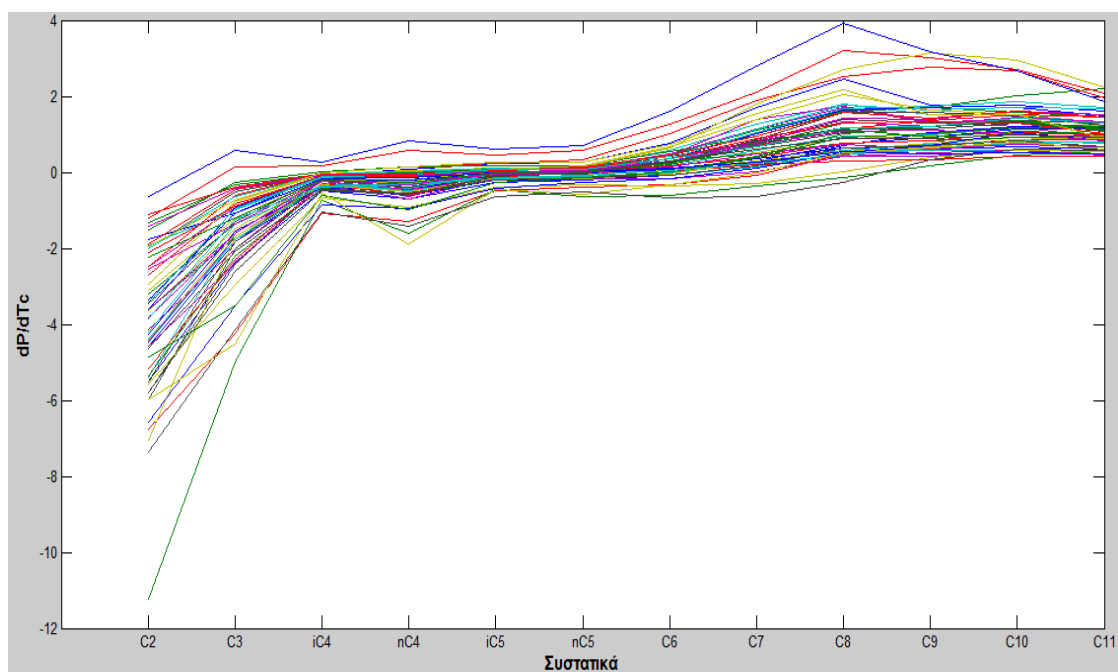
Στην εικόνα 5.2, παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα της παραγώγου της πίεσης κορεσμού για τη θερμοκρασία ταμιευτήρα ως προς τη μεταβολή της κρίσιμης θερμοκρασίας κάθε συστατικού, για όλα τα υπό μελέτη ρευστά.

Στο διάγραμμα φαίνεται ότι οι τάσεις της παραγώγου της πίεσης κορεσμού ως προς την T_c των ενδιάμεσων συστατικών, C6 – C11, είναι ασθενώς θετικές. Η τάση ως προς την T_c των βαρέων κλασμάτων, φαίνεται πως ακολουθεί μια ανοδική πορεία με θετικές τιμές.



Εικόνα 5.2 : Παράγωγος πίεσης κορεσμού ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα.

Για να γίνουν πιο κατανοητές οι παράγωγοι ως προς τις T_c των συστατικών από C2 έως και C11, παρουσιάζονται ξεχωριστά στην επόμενη εικόνα 5.2.1

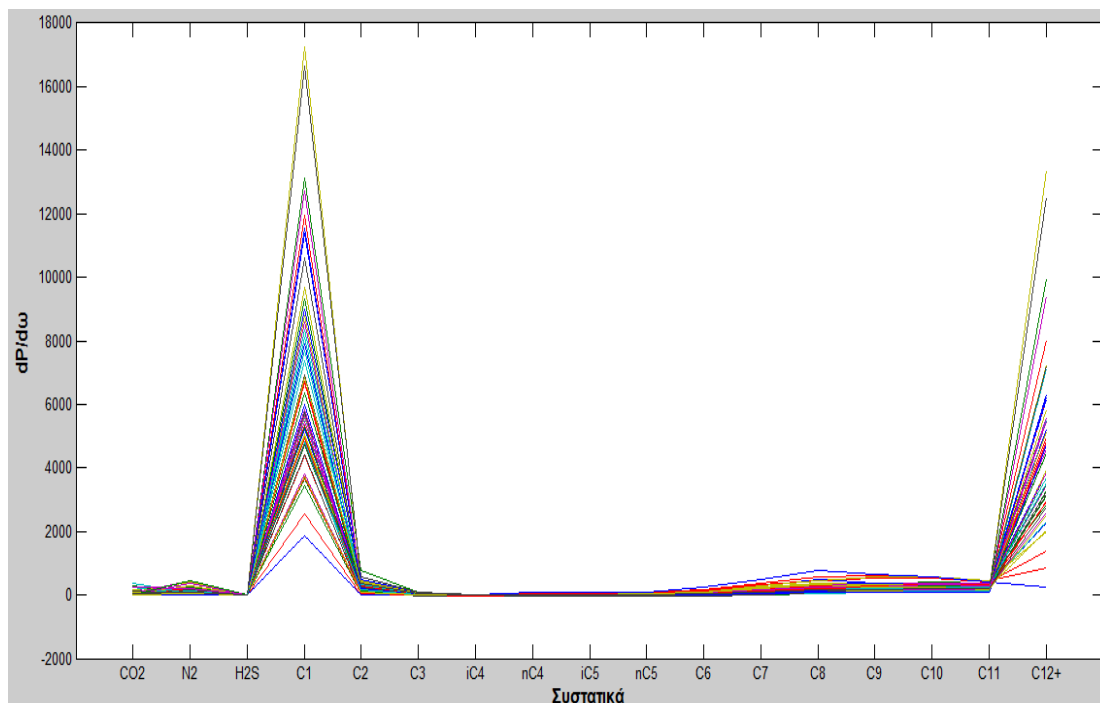


Εικόνα 5.2.1 : Παράγωγος πίεσης κορεσμού ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία των συστατικών C2 έως και C11, για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα.

Στην εικόνα 5.2.1 φαίνεται ότι οι παράγωγοι της πίεσης κορεσμού ως προς τις κρίσιμες θερμοκρασίες των οκτανίων και των βαρύτερων έως C11 συστατικών, τείνουν προς σταθεροποίηση των τιμών τους.

5.2.3 ευαισθησία πίεσης κορεσμού ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω)

Στην εικόνα 5.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι παράγωγοι της πίεσης κορεσμού ως προς τον ακεντρικό παράγοντα " ω " του κάθε συστατικού. Από την πρώτη κιόλας ματιά, γίνεται αντιληπτό ότι η πίεση κορεσμού είναι εξαιρετικά ευαίσθητο μέγεθος ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του βαρέως συστατικού.



Εικόνα 5.3 : Παράγωγος πίεσης κορεσμού ως προς τον ακεντρικό παράγοντα " ω " όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα.

Η τάση ως προς το " ω " του βαρέως συστατικού, είναι έντονα θετική, ενώ ως προς τα " ω " των βαρύτερων του πεντανίου, ενδιάμεσων συστατικών οι τιμές είναι ελαφρώς θετικές.

Όλες οι προαναφερθείσες τάσεις, της πίεσης κορεσμού, εμπεριέχουν ζυγισμένες επιδράσεις, της εκάστοτε κρίσιμης ιδιότητας, ως προς την περιεκτικότητα του κάθε συστατικού. Προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα με γενική ισχύ, θα πρέπει οι τιμές να αναχθούν ανά μονάδα σύστασης του κάθε συστατικού στο ρευστό, καθώς επίσης και να συσχετιστούν ως προς τη θερμοκρασία ταμειυτήρα που βρίσκεται το κάθε ρευστό.

5.3 Ανάλυση ευαισθησίας θερμοδυναμικών μεγεθών στη θερμοκρασία ταμειυτήρα για το 50° βήμα της δοκιμής CVD

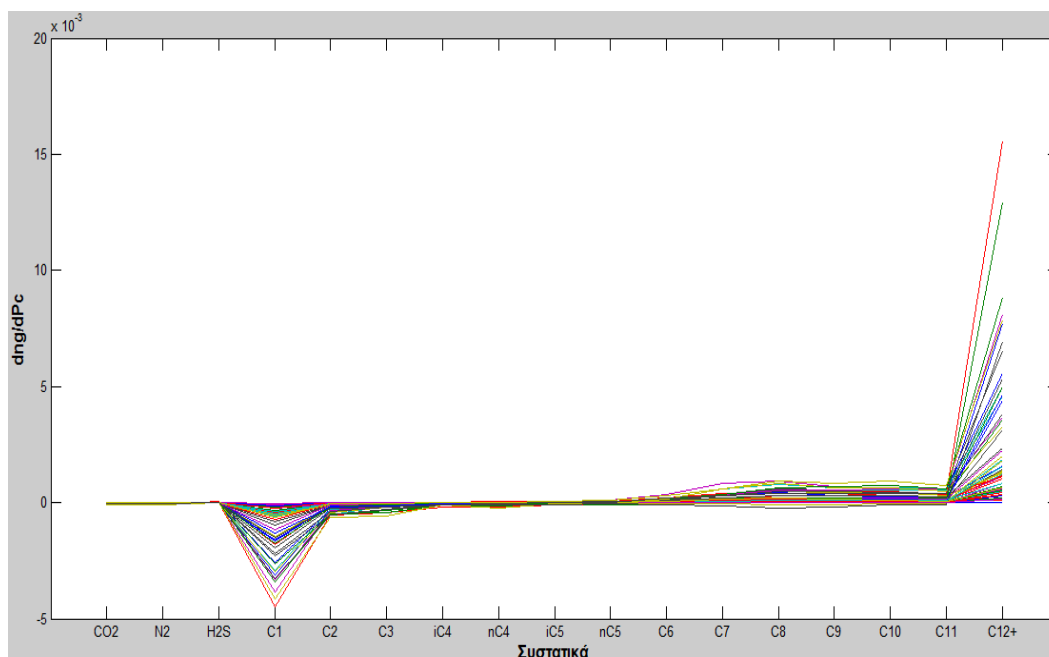
Η ανάλυση των διαγραμμάτων θα δείξει το πόσο έχει μεταβληθεί το κάθε μέγεθος σε σχέση με την τιμή που αυτό είχε στο 50° βήμα του CVD με την αρχική σύσταση. Σημαντικό είναι να σημειωθεί, ότι τα εν λόγω βήματα, δεν λαμβάνουν χώρα στην ίδια τιμή πίεσης, καθώς η πίεση κορεσμού έχει μεταβληθεί και ως συνέπεια έχουν επίσης μεταβληθεί οι πιέσεις όλων των βημάτων σε σχέση με την αρχική εκτέλεση του CVD για το κάθε ρευστό.

Παρακάτω παρουσιάζονται και αναλύονται όλες οι ευαισθησίες των θερμοδυναμικών μεγεθών.

5.3.1 Ευαισθησία του μοριακού κλάσματος της αέριας φάσης (n_g)

Ευαισθησία του μοριακού κλάσματος της αέριας φάσης (n_g) ως προς την κρίσιμη πίεση (P_c) του κάθε συστατικού.

Στην εικόνα 5.4 απεικονίζεται η παράγωγος του μοριακού κλάσματος της αέριας φάσης, συναρτήσει της μεταβολής της κρίσιμης πίεσης των συστατικών, για όλα τα υπό μελέτη ρευστά.

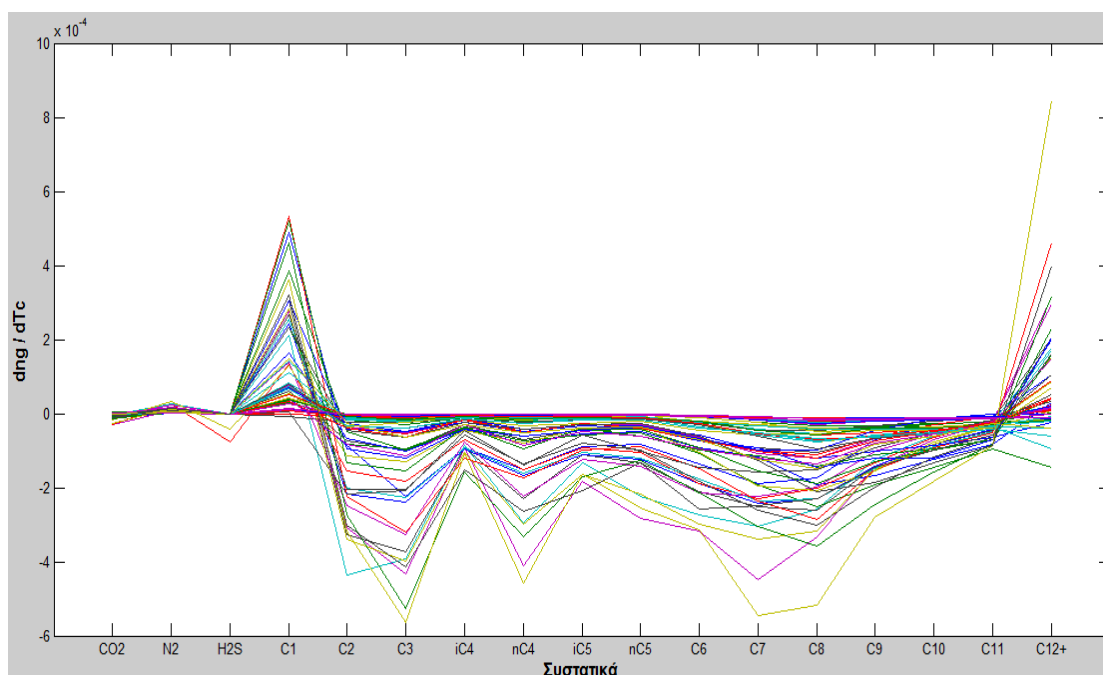


Εικόνα 5.4 : Παράγωγος του μοριακού κλάσματος αέριας φάσης (n_g) ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Το μοριακό κλάσμα εκφράζει την αναλογία των moles που βρίσκονται στην αέρια φάση ως προς τον συνολικό αριθμό moles και των δύο φάσεων, υγρής και αέριας,.

Η παράγωγος του μοριακού κλάσματος ως προς την κρίσιμη πίεση του εξανίου έως και του ενδεκανίου απεικονίζεται να είναι ελαφρώς θετική. Η τάσεις που φαίνονται για την παράγωγο του n_g ως προς την κρίσιμη πίεση του βαρέως κλάσματος, είναι από ελάχιστα ως έντονα θετικές.

Ευαισθησία του μοριακού κλάσματος της αέριας φάσης (n_g) ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) του κάθε συστατικού.



Εικόνα 5.5 : Παράγωγος του μοριακού κλάσματος αέριας φάσης (n_g) ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Οι διακυμάνσεις των τιμών σε αυτό το διάγραμμα της εικόνας 5.5 φαίνονται ότι είναι κατά πολύ πιο έντονες και με μεγαλύτερο εύρος. Αρνητικές κατα κύριο λόγο είναι οι τιμές της παραγώγου του n_g ως προς τις κρίσιμες θερμοκρασίες των συστατικών από C6 μέχρι και C11.

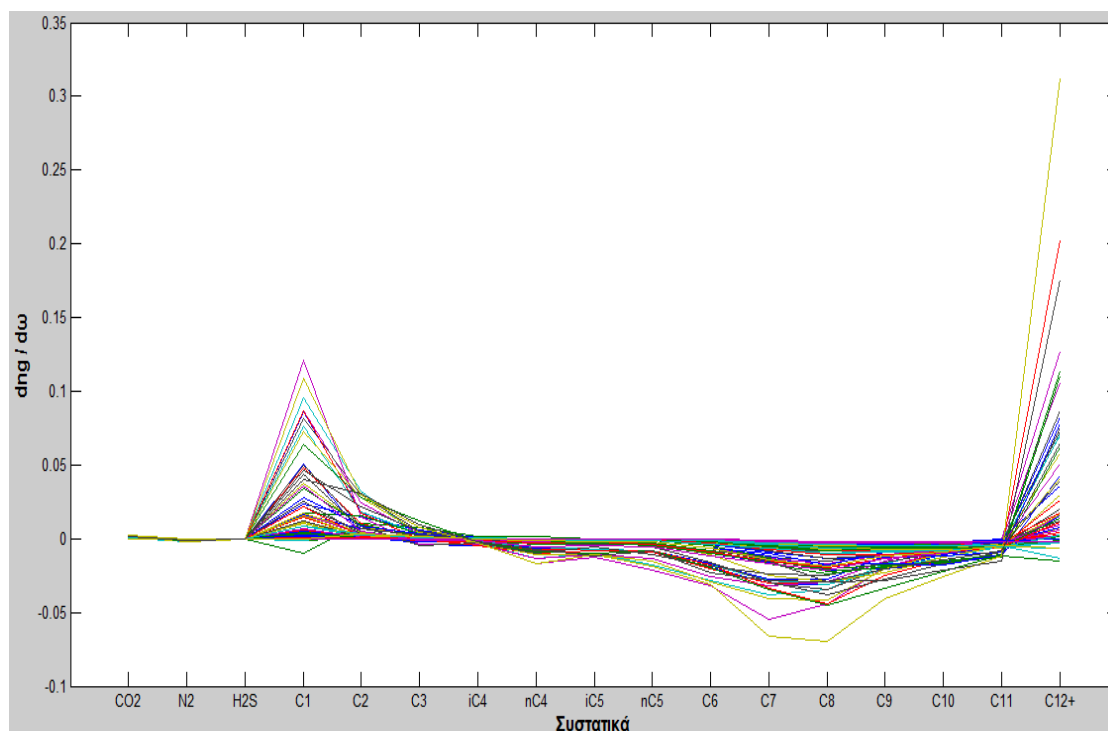
Για την παράγωγο του μοριακού κλάσματος ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του βαρέως κλάσματος, οι τιμές είναι κυρίως θετικές ή κοντά στο μηδέν. Υπάρχουν όμως και μερικές τιμές αρνητικές με μικρότερο εύρος από ό,τι οι θετικές.

Εδώ φαίνεται η σημασία της αναγκαίας στάθμισης ως προς την περιεκτικότητα του ρευστού στο συγκεκριμένο συστατικό αλλά και επίσης της συσχέτισης των παραγώγων ως προς τη θερμοκρασία που ευρίσκεται το κάθε ρευστό, καθών και ως προς την πίεση κορεσμού του.

Σκόπιμο είναι επίσης να υπενθυμιστεί, ότι μεγέθη όπως είναι το μοριακό κλάσμα, επηρεάζονται όχι μόνο από τη μεταβολή των τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων, αλλά και από τη μεταβολή της πίεσης κορεσμού, εξαιτίας της μεταβολής των κρίσιμων ιδιοτήτων των συστατικών. Η παράγωγος δηλαδή που φαίνεται στο διάγραμμα, είναι άθροισμα των μερικών παραγώγων της μεταβολής του μεγέθους ως προς τη μεταβολή της κρίσιμης ιδιότητας και αυτής της μεταβολής του μεγέθους ως προς τη μεταβολή της πίεσης κορεσμού που προκλήθηκε από τη μεταβολή της κρίσιμης ιδιότητας.

Ευαισθησία του μοριακού κλάσματος της αέριας φάσης (n_g) ως προς τον ακεντρικό παράγοντα (ω) του κάθε συστατικού.

Στην εικόνα 5.6 που φαίνεται παρακάτω, απεικονίζεται το διάγραμμα των παραγώγων του μοριακού κλάσματος της αέριας φάσης ως προς τη μεταβολή του ακεντρικού παράγοντα των συστατικών.



Εικόνα 5.6 : Παράγωγος του μοριακού κλάσματος αέριας φάσης (n_g) ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Οι τιμές της παραγώγου του μοριακού κλάσματος ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών C6 έως και C11 παρατηρούνται αρνητικές κυρίως τάσεις. Αντίθετα, η τάση ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του βαρέως κλάσματος γίνεται κατά κύριο λόγο θετική. Με πραγματοποίηση στάθμισης ως προς τη σύσταση των ρευστών και συσχετισμό με θερμοκρασία και πίεση κορεσμού, όπως έχει αναφερθεί, οι καμπύλες αναμένονται να γίνουν πιο αντιπροσωπευτικές και οι τάσεις πιο ξεκάθαρες και σαφείς.

5.3.2 Ευαισθησία του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης (Z^V)

Ο συντελεστής απόκλισης της αέριας φάσης είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό μέγεθος. Με τη γνώση της ακριβούς τιμής του, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν σωστοί υπολογισμοί για πολλά μεγέθη τα οποία απορρέουν από την επίλυση της καταστατικής εξίσωσης των πραγματικών αερίων. Η σωστή πρόβλεψη του όγκου και της πυκνότητας είναι κάποια από τα μεγέθη αυτά.

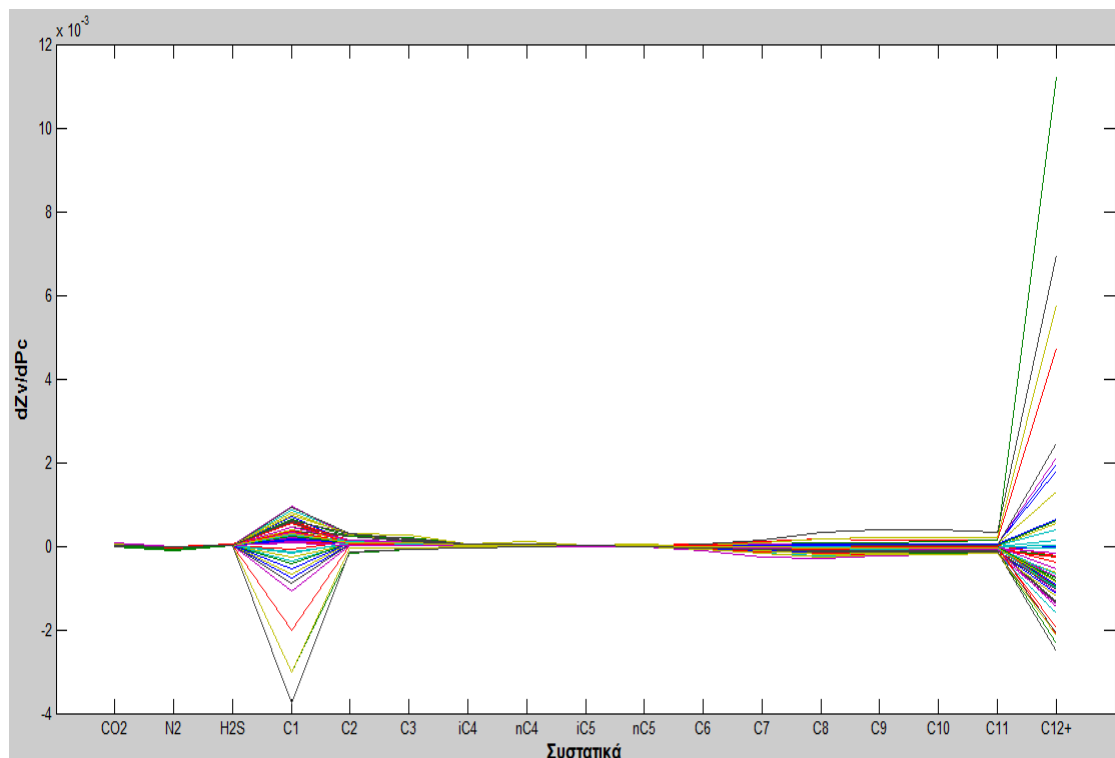
Η συμπεριφορά του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης, στη μελέτη ευαισθησίας, αποδείχθηκε ιδιαίτερα περίπλοκη. Η εξήγηση των πολλών διαφορετικών προτύπων συμπεριφοράς που επέδειξε, δεν επέτρεψε την εξαγωγή κάποιου γενικού κανόνα για την πρόβλεψη της μεταβολής του κατά τη μεταβολή των κρίσιμων ιδιοτήτων των ρευστών.

Εξήγηση για αυτή τη συμπεριφορά αναζητήθηκε λαμβάνοντας υπ'όψιν τη μέθοδο υπολογισμού του συντελεστή απόκλισης, βάσει της μεθόδου των Standing και Katz.

Ακολουθεί η παρουσίαση και επεξήγηση των σχετικών παραγώγων.

Ευαισθησία του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού.

Στην εικόνα 5.7 απεικονίζεται η παράγωγος του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης συναρτήσει των κρίσιμων πιέσεων των συστατικών των μειγμάτων, για όλα τα μελετούμενα ρευστά.



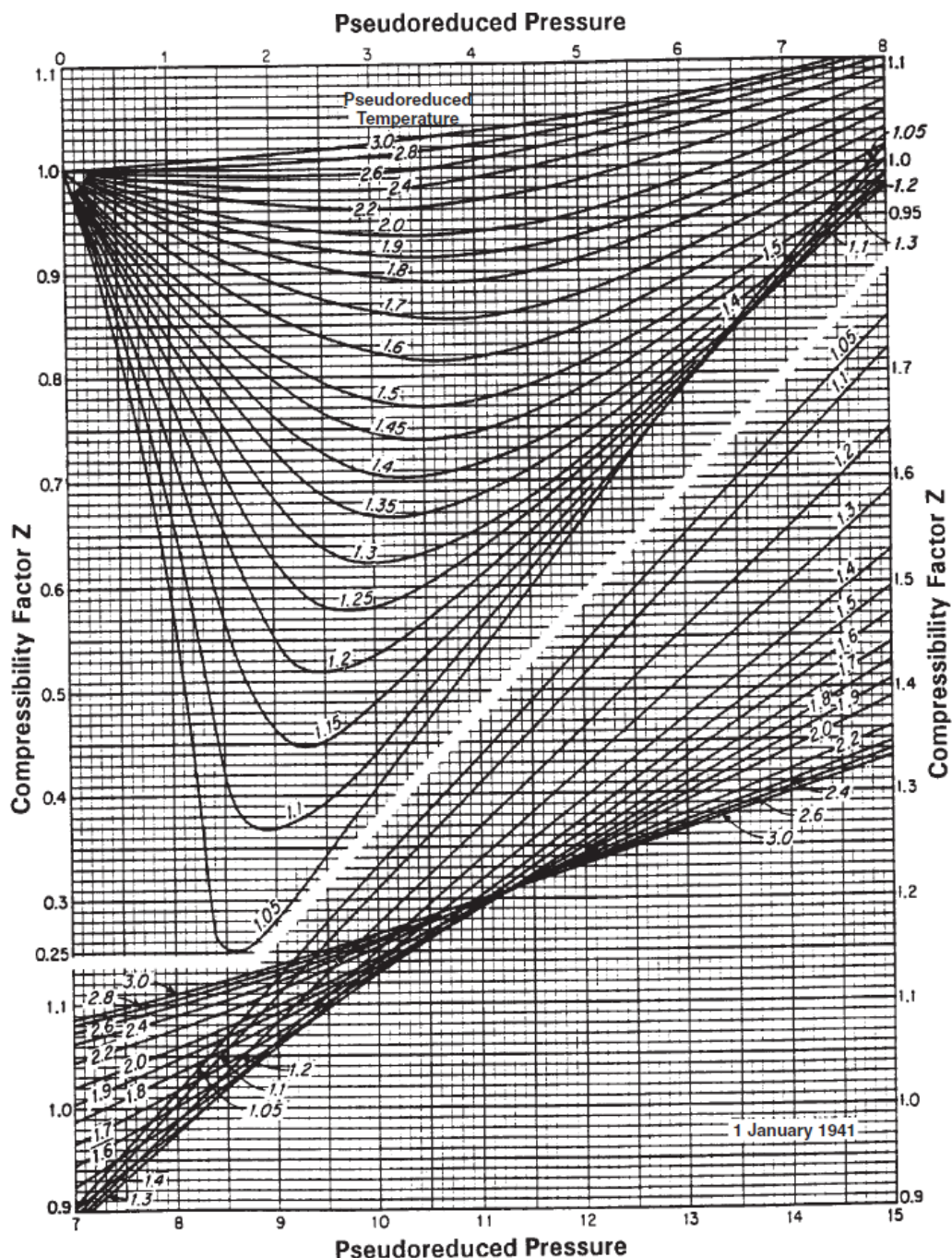
Εικόνα 5.7 : Παράγωγος του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Το εύρος των τιμών της παραγώγου του συντελεστή απόκλισης ως προς την κρίσιμη πίεση του εξανίου έως και του ενδεκανίου αυξάνεται σταδιακά αλλά με μικρό μέγιστο εύρος.

Για τις αντίστοιχες τιμές της παραγώγου ως προς το p_c του βαρέως κλάσματος, το εύρος αυξάνεται απότομα. Οι τιμές είναι εμφανές πως λαμβάνουν και πάλι, και θετικό και αρνητικό πρόσημο. Έτσι προκύπτει το σχήμα “βεντάλιας” που φαίνεται στο σχετικό διάγραμμα της εικόνας 5.7.

Η μέθοδος των Standing και Katz για την εύρεση του συντελεστή απόκλισης Z της αέριας φάσης, βασίζεται στον υπολογισμό ψευδοανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας. Οι μεταβλητές αυτές είναι συναρτήσεις της ανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας του υπό μελέτη αερίου. Οι ανηγμένες ιδιότητες με τη σειρά τους, είναι συνάρτηση της σύστασης του αερίου.

Με τη γνώση των ψευδοανηγμένων μεταβλητών, ο συντελεστής Z υπολογίζεται από σχετικό διάγραμμα το οποίο φαίνεται στο διάγραμμα 5.1 .



Διάγραμμα 5.1 : Συντελεστής απόκλισης αέριας φάσης (Z_v) συναρτήσει ψευδοανηγμένων ιδιοτήτων κατά Standing και Katz. (Whitson and Brule, 2000)

Λαμβάνοντας υπόψιν τις καμπύλες εύρεσης του συντελεστή Z , φαίνεται ότι η σύγκλιση των τιμών ψευδοανηγμένης πίεσης και ψευδοανηγμένης θερμοκρασίας για κάποιο αέριο, μπορεί να βρίσκεται αριστερά του ελάχιστου σημείου της καμπύλης, όπου η πορεία της καμπύλης είναι φθίνουσα, ως προς την αύξηση της ψευδοανηγμένης πίεσης, ή να βρίσκεται στα δεξιά του ελάχιστου όπου αντίστοιχα η πορεία είναι αύξουσα. Υπάρχει επίσης και η πιθανότητα, η σύγκλιση να βρίσκεται ακριβώς πάνω στο ελάχιστο σημείο της καμπύλης.

Με αύξηση της κρίσιμης πίεσης ενός συστατικού, αλλάζει και η ψευδοανηγμένη πίεση του ρευστού. Όταν όμως το ρευστό περάσει από ένα αριθμό σταδίων όπως συμβαίνει και κατά τη διαδικασία CVD, αλλάζει και η σύσταση της αέριας φάσης συγκριτικά με το ποια θα ήταν πριν την αλλαγή της κρίσιμης ιδιότητας. Επομένως, με αλλαγμένη πλέον και τη σύσταση, η ψευδοανηγμένη πίεση

υφίσταται και δεύτερη επίδραση η οποία τώρα μεταβάλλει και την ψευδοανηγμένη θερμοκρασία, η οποία και αυτή εξεργάται από τη σύσταση της αέριας φάσης.

Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα προηγούμενα, και παρατηρώντας το διάγραμμα 5.1, είναι εμφανές ότι η μεταβολή του συντελεστή απόκλισης μπορεί να λάβει απρόβλεπτη τροπή. Μεγάλη σημασία για την εκτίμηση της μεταβολής, παίζει η θερμοκρασία και η πίεση, το σημείο στο διάγραμμα που απεικονίζεται το υπό μελέτη ρευστό, προτού γίνει οποιαδήποτε μεταβολή σε οποιαδήποτε κρίσιμη ιδιότητα., καθώς και η καμπυλότητα της αντίστοιχης καμπύλης ψευδοανηγμένης θερμοκρασίας.

Από τα προηγούμενα, δίδονται εξηγήσεις για τη συμπεριφορά του συντελεστή απόκλισης, που παρατηρήθηκε στην εικόνα 5.7 .

Η συγκεκριμένη προσέγγιση στην ερμηνεία των παραγώγων του συντελεστή Z_v εφαρμόζεται και στις επόμενες περιπτώσεις.

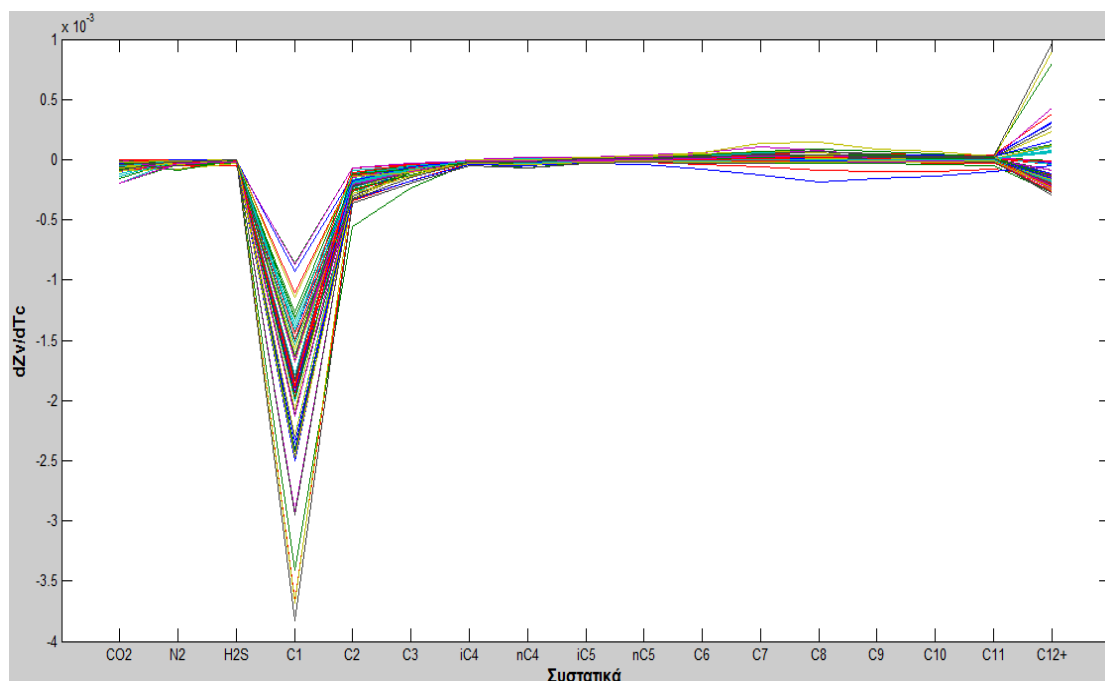
Ευαισθησία του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού.

Και σε αυτή την περίπτωση, η εικόνα είναι παρόμοια με πριν με μικρές διαφοροποιήσεις.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 5.8, η παράγωγος του Z της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του μεθανίου, είναι έντονα αρνητική για όλα τα ρευστά. Αυτό συμβαίνει επειδή, λόγω της υψηλής του περιεκτικότητας στα υπό εξέταση ρευστά, το μεθάνιο, επηρεάζει πολύ έντονα την ψευδοανηγμένη θερμοκρασία, όταν μεταβάλλεται η κρίσιμη θερμοκρασία του αντίστοιχα. Η έντονη αρνητικότητα οφείλεται στη μείωση της ψευδοανηγμένης θερμοκρασίας. Η ψευδοανηγμένη πίεση επηρεάζεται σε μικρό βαθμό, λόγω της μεταβολής της σύστασης του αερίου, και δεν μπορεί να αναιρέσει την επίδραση της ψευδοανηγμένης θερμοκρασίας.

Στα ενδιάμεσα συστατικά, το εύρος της επίδρασης είναι σημαντικά περιορισμένο, με θετικά και αρνητικά πρόσημα, όπως και πριν.

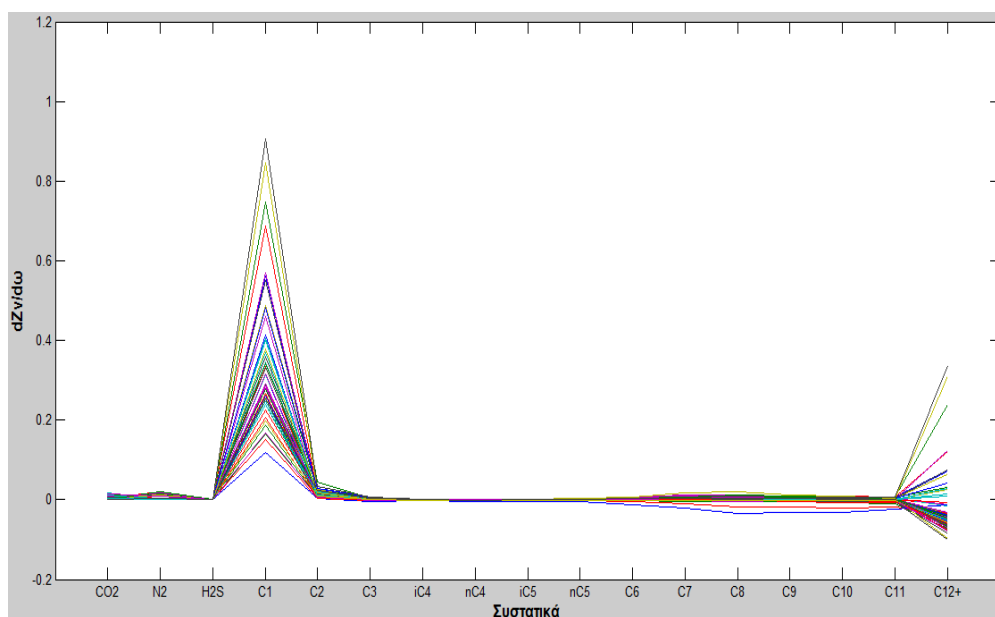
Στα βαρέα συστατικά, η εικόνα δεν αλλάζει ιδιαίτερα. Και εδώ οι τιμές των παραγώγων έχουν θετικές, μηδενικές αλλά και αρνητικές τιμές. Με βάση την ανάλυση πάνω στη διαδικασία εύρεσης του Z κατά Standing και Katz μπορεί και αυτή η εικόνα να ερμηνευτεί ανάλογα. Εδώ φαίνεται, ότι η μεταβολή στην ψευδοανηγμένη πίεση που προκλήθηκε από τη μεταβολή της σύστασης του αερίου και η οποία είχε με τη σειρά της προκληθεί από τη μεταβολή της κρίσιμης θερμοκρασίας του βαρέως κλάσματος, είναι συγκρίσιμη με την μεταβολή της ψευδοανηγμένης θερμοκρασίας και σε αυτό το γεγονός οφείλεται το ότι δεν παρατηρείται συγκεκριμένο ενιαίο πρότυπο συμπεριφοράς για τα βαρέα συστατικά.



Εικόνα 5.8 : Παράγωγος του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Ευαισθησία του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού.

Στην εικόνα 5.9 απεικονίζεται η παράγωγος του Z_v ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού. Ο ακεντρικός παράγοντας φαίνεται πως δεν επιφέρει ιδιαίτερες ευαισθησίες για τα κλάσματα του βουτανίου και του πεντανίου.



Εικόνα 5.9 : Παράγωγος του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Για τα κλάσματα από εξάνιο έως και ενδεκάνιο οι τιμές της παραγώγου λαμβάνουν τιμές μικρές γύρω από το μηδέν, με τα δύο ρευστά, που είναι φτωχά σε βαρύ κλάσμα, να παίρνουν τιμές αρνητικές μεγαλύτερες κατά απόλυτη τιμή από τα υπόλοιπα.

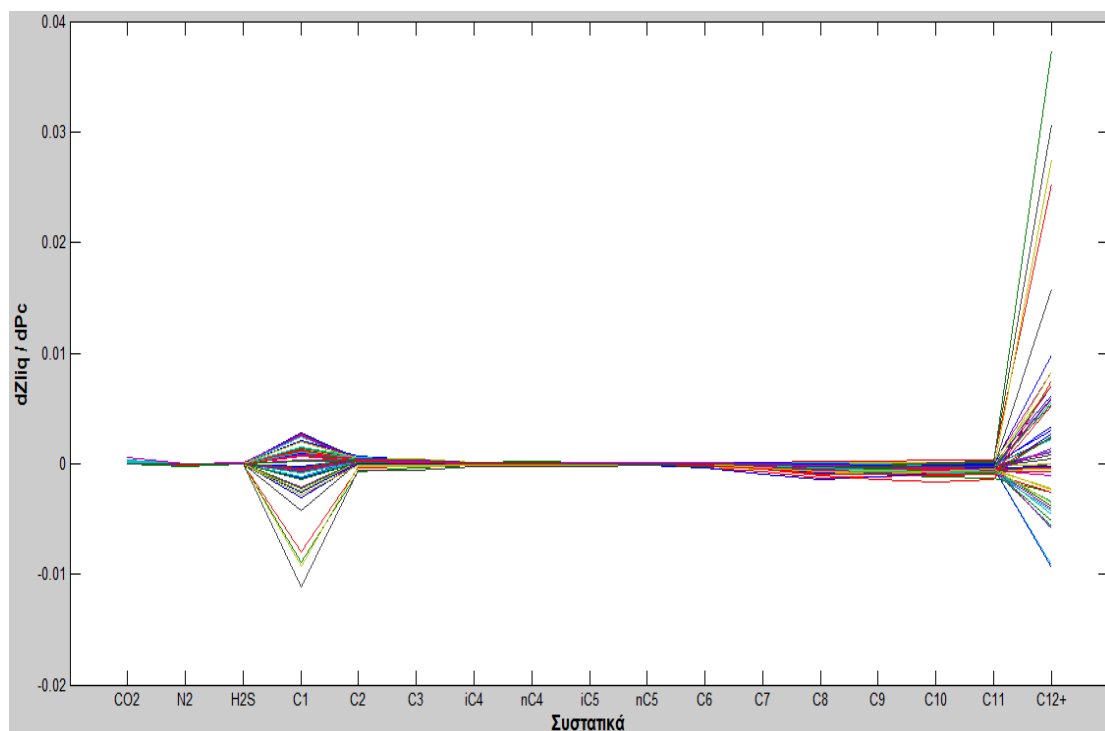
Για το βαρύ κλάσμα C12+, επαναλαμβάνεται η ίδια μορφή όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Και πάλι η προσέγγιση με βάση τη διαδικασία εύρεσης του συντελεστή απόκλισης κατά Standing και Katz, ερμηνεύει την συμπεριφορά αυτή. Λαμβάνοντας υπόψιν τις κλίμακες των διαγραμμάτων, φαίνεται ότι ο ακεντρικός παράγοντας παρουσιάζει τις μεγαλύτερες επιδράσεις στον συντελεστή. Ακολουθεί η κρίσιμη πίεση και τελευταία σε ισχύ επίδραση είναι η κρίσιμη θερμοκρασία.

5.3.3 Ευαισθησία του συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης (Z^l)

Για τον προσδιορισμό του συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης, δεν υπάρχει κάποια υπολογιστική μέθοδος αντίστοιχη με αυτή των Standing και Katz για τα αέρια, πράγμα που δυσκολεύει αρκετά την ερμηνεία της συμπεριφοράς του συντελεστή απόκλισης για την υγρή φάση.

Ευαισθησία του συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού.

Στην εικόνα 5.10 παρουσιάζεται η παράγωγος του συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης, ως προς την κρίσιμη πίεση των συστατικών. Η εικόνα που φαίνεται στο σχήμα, ομοιάζει σε πολλά σημεία με την παράγωγο του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης. Η επίδραση του βαρέως κλάσματος σχηματίζει και πάλι το σχήμα βεντάλιας, και τα εύρη καθώς και τα πρόσημα των τιμών, ποικίλουν.



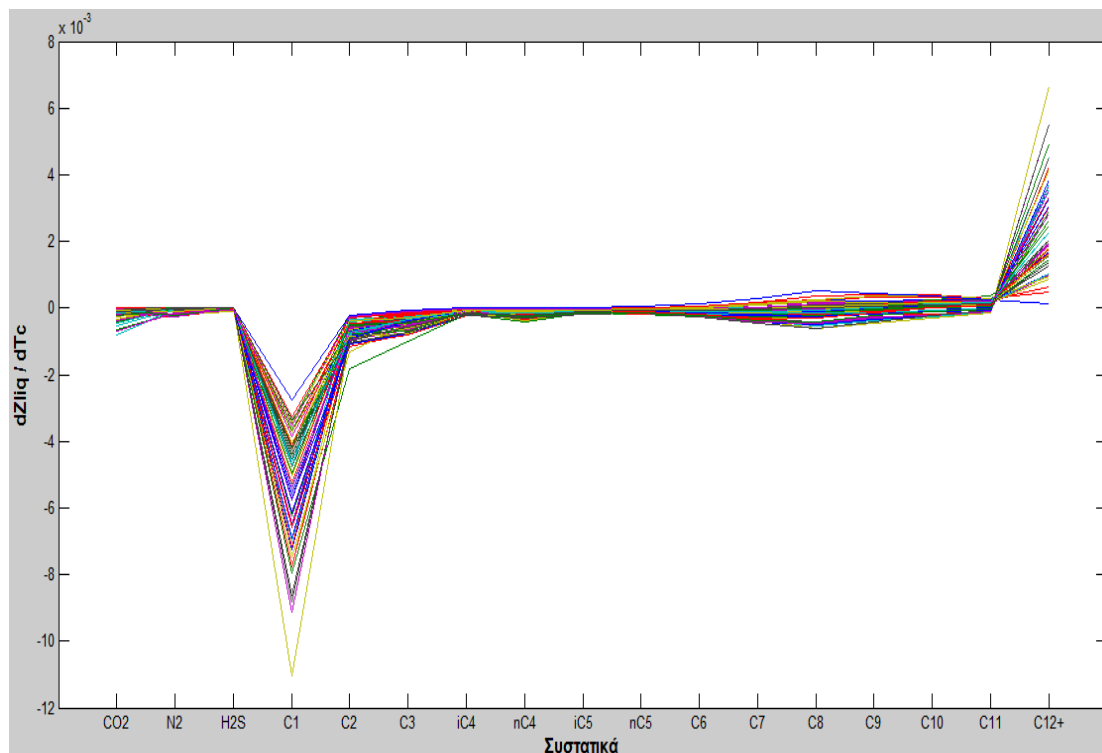
Εικόνα 5.10 : Παράγωγος του συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Η θεωρία βάσει της διαδικασίας κατά Standing και Katz, μπορεί να δώσει ερμηνεία στην εικόνα αυτή, με τρόπο ανάλογο της περίπτωσης του συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης.

Στην περίπτωση της ευαισθησίας ως προς P_c , φαίνεται ότι οι επιδράσεις που έχουν οι διάφορες ιδιότητες, στην τελική διαμόρφωση της τιμής του συντελεστή, είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους και με ποικιλία προσήμων στην τιμή της επίδρασης.

Ευαισθησία του συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού.

Στην εικόνα 5.11 παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα των παραγώγων του συντελεστή Z_L ως προς τη μεταβολή των κρίσιμων θερμοκρασιών των συστατικών.



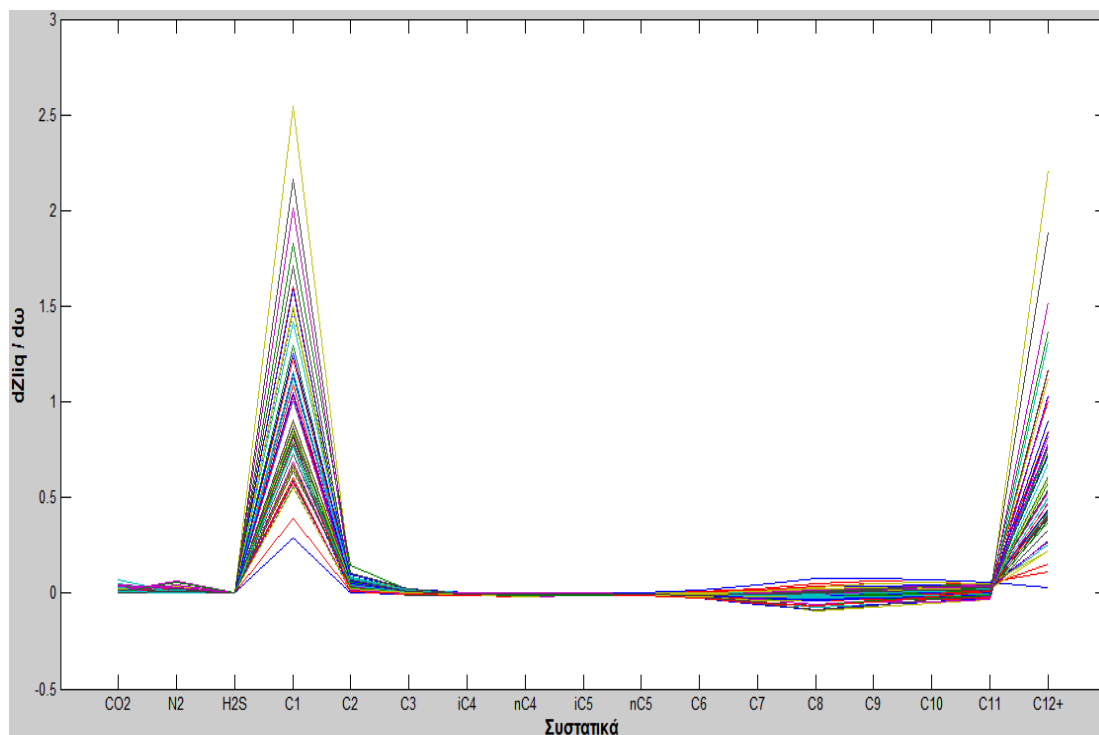
Εικόνα 5.11 : Παράγωγος του συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Η εικόνα σε αυτή την περίπτωση είναι διαφορετική από ότι στην προηγούμενη περίπτωση. Στο μεθάνιο οι επιδράσεις είναι έντονα αρνητικές και οι αρνητικές τιμές συνεχίζουν μέχρι και την περιοχή του πεντανίου, αλλά με πολύ μικρότερο εύρος. Από το εξάνιο και μέχρι το ενδεκάνιο, οι τιμές των παραγώγων λαμβάνουν ποικίλες τιμές γύρω από το μηδέν.

Για την περίπτωση του βαρέως κλάσματος, οι επιδράσεις φαίνεται ότι είναι από σχεδόν μηδενικές μέχρι έντονα θετικές. Εδώ φαίνεται πως παίζει σημαντικό ρόλο, η περιεκτικότητα του ρευστού σε C_{12+} κατά mole. Η μπλε γραμμή που φαίνεται να είναι κοντά στο μηδέν, αντιστοιχεί στο ρευστό με περιεκτικότητα 0,02% κατά mole σε C_{12+} . Για να αρθεί η επίδραση της περιεκτικότητας του βαρέως, και να φανεί η καθαρή τάση της παραγώγου, πρέπει όπως έχει ήδη ειπωθεί, να λάβει χώρα στάθμιση των ευαισθησιών ως προς τη σύσταση.

Ευαισθησία του συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης ως προς ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού.

Και σε αυτή την περίπτωση, η εικόνα που παρουσιάζεται φαίνεται να είναι πιο ομαλή. Στην εικόνα 5.12 φαίνεται η παράγωγος του Z_L να είναι έντονα θετική για την περίπτωση του μεθανίου, σχεδόν μηδενική για τα ενδιάμεσα μέχρι και το πεντάνιο, ενώ τιμές γύρω από το μηδέν, λαμβάνονται για τα μέχρι και το C11 συστατικά. Για το βαρύ κλάσμα, οι τιμές είναι έντονα θετικές με τις χαμηλές περιεκτικότητες σε C12+ να είναι κοντά στο μηδέν. Αυτό το γεγονός δίνει την ερμηνεία της εξάρτησης της επίδρασης από την περιεκτικότητα του C12+ κατά mole.

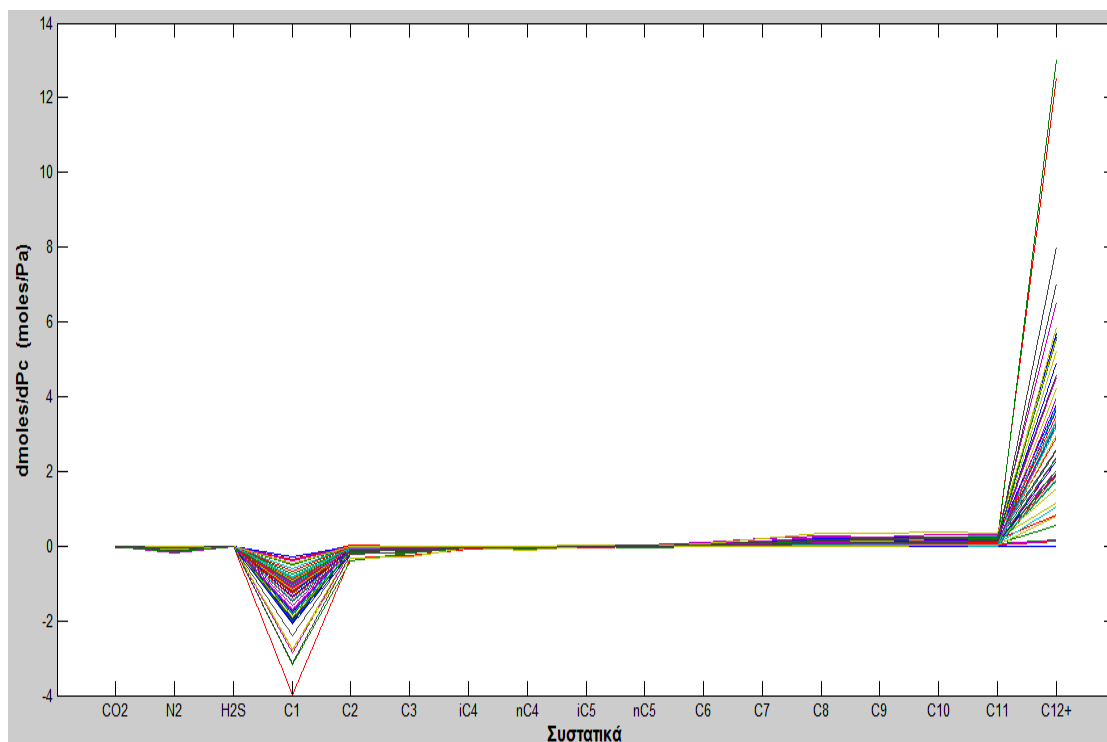


Εικόνα 5.12 : Παράγωγος του συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

5.3.4 Ευαισθησία της τιμής του συνολικού αριθμού mole

Στις παραγράφους που ακολουθούν, περιγράφεται η μεταβολή του αριθμού mole συνολικά και των δύο φάσεων που υπάρχουν μέσα στο κελί της δοκιμής CVD, για το 50^ο βήμα της διαδικασίας, κατά τη μεταβολή των κρίσιμων ιδιοτήτων των συστατικών των μειγμάτων.

Ευαισθησία του συνολικού αριθμού mole ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού



Εικόνα 5.13 : Παράγωγος του συνολικού αριθμού mole ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

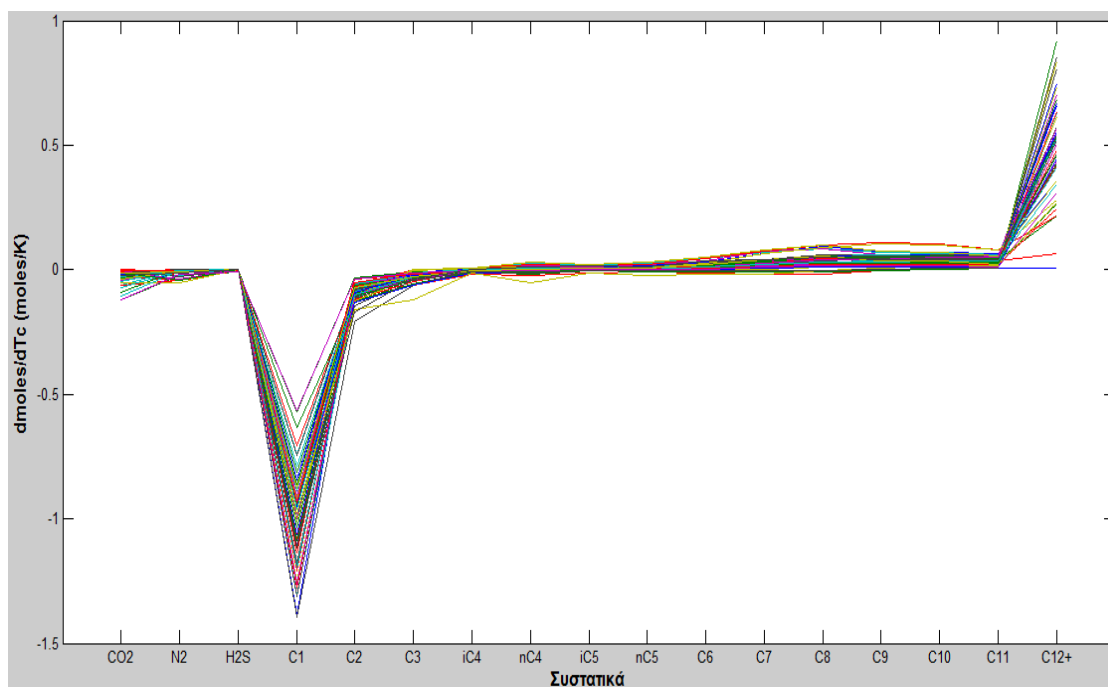
Στην εικόνα 5.13 παρουσιάζεται η μεταβολή του συνολικού αριθμού mole ως προς την κρίσιμη πίεση των συστατικών για όλα τα ρευστά.

Για την τιμή της παραγώγου του αριθμού mole ως προς την κρίσιμη πίεση του C12+ οι τιμές κυμαίνονται από μηδενικές μέχρι έντονα θετικές. Οι τιμές ως προς τις κρίσιμες πιέσεις των κλασμάτων C6 έως και C11 εμφανίζονται ελαφρώς θετικές.

Ευαισθησία του συνολικού αριθμού mole ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού

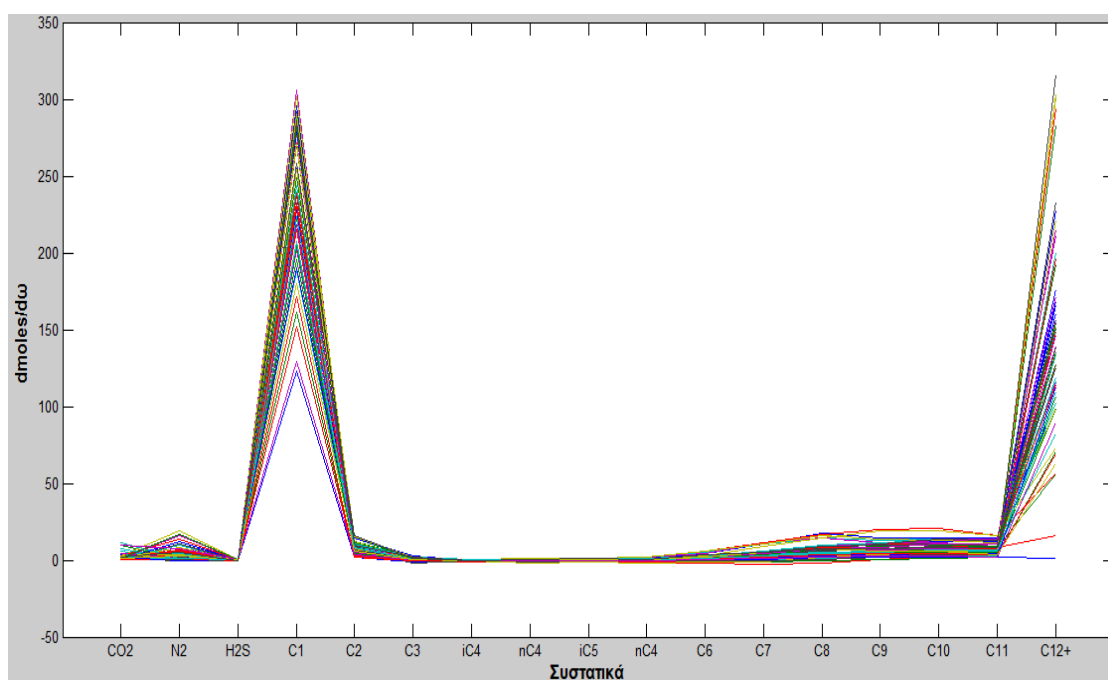
Για την περίπτωση της κρίσιμης θερμοκρασίας, που φαίνεται στην εικόνα 5.14, η συμπεριφορά των ενδιαμέσων στοιχείων είναι παρόμοια με την προηγούμενη περίπτωση.

Για την ευαισθησία του αριθμού mole ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του βαρέως κλάσματος, οι τιμές είναι έντονα θετικές και μόνο οι δύο περιπτώσεις με χαμηλή περιεκτικότητα σε C12+ είναι κοντά στο μηδέν. Η μπλε και η κόκκινη γραμμή, αντιστοιχούν σε ρευστά με περιεκτικότητες σε βαρύ κλάσμα, 0,02 και 0,07 επί τοις εκατό κατά mole, αντίστοιχα, που υποδεικνύει για άλλη μια φορά την αναγκαιότητα στάθμισης ως προς τις συστάσεις των ρευστών.



Εικόνα 5.14 : Παράγωγος του συνολικού αριθμού mole ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Ευαισθησία του συνολικού αριθμού mole ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού



Εικόνα 5.15 : Παράγωγος του συνολικού αριθμού mole ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

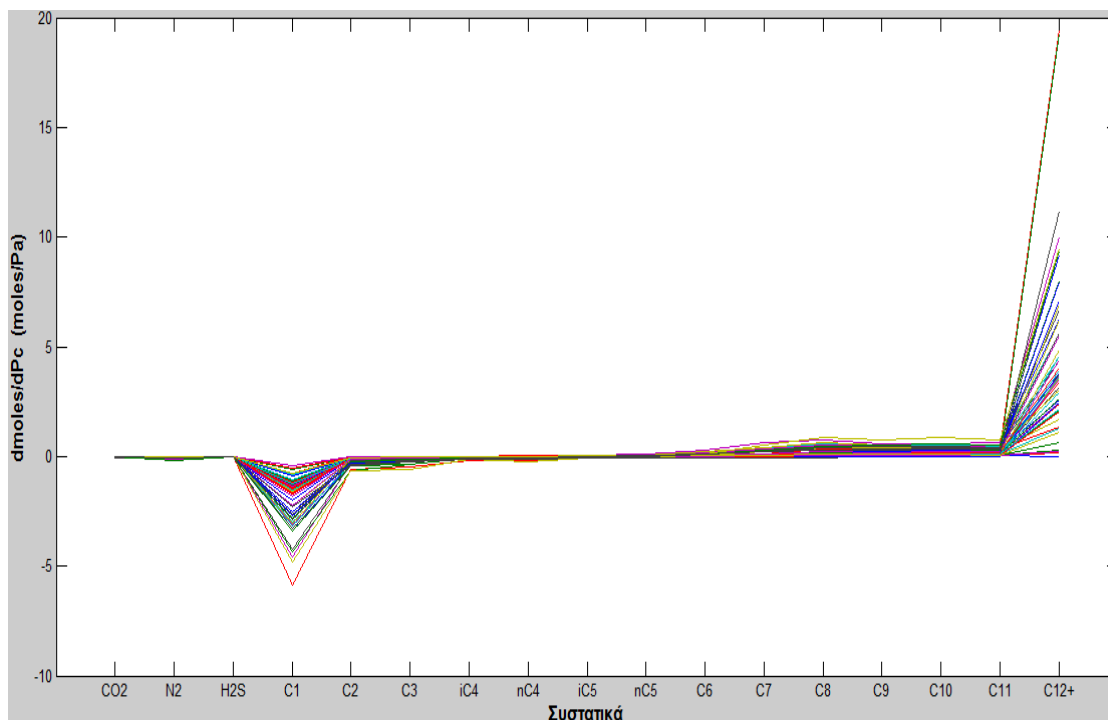
Στην εικόνα 5.15, φαίνεται η αντίστοιχη περίπτωση της ευαισθησίας του συνολικού αριθμού mole, ως προς την μεταβολή του ακεντρικού παράγοντα των συστατικών.

Η παράγωγος του συνολικού αριθμού mole ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών από το εξάνιο έως και το C11 παίρνει τιμές ελαφρώς θετικές.

Για τις αντίστοιχες τάσεις του αριθμού mole ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του βαρέως κλάσματος, η παράγωγος παίρνει μέτριες έως υψηλές θετικές τιμές, και μόνο τα ρευστά τα φτωχά σε C12+ έχουν χαμηλή και μηδενική σχεδόν τιμή.

5.3.5 Ευαισθησία της τιμής του αριθμού mole της αέριας φάσης

Ευαισθησία του αριθμού mole της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού



Εικόνα 5.16 : Παράγωγος του αριθμού mole της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Στην εικόνα 5.16 απεικονίζεται η παράγωγος του αριθμού mole της αέριας φάσης συναρτήσει της κρίσιμης πίεσης του κάθε συστατικού. Οι τάσεις της παραγώγου ως προς τα p_c των συστατικών από C6 έως και C11 έχουν ελαφρώς θετικές τιμές.

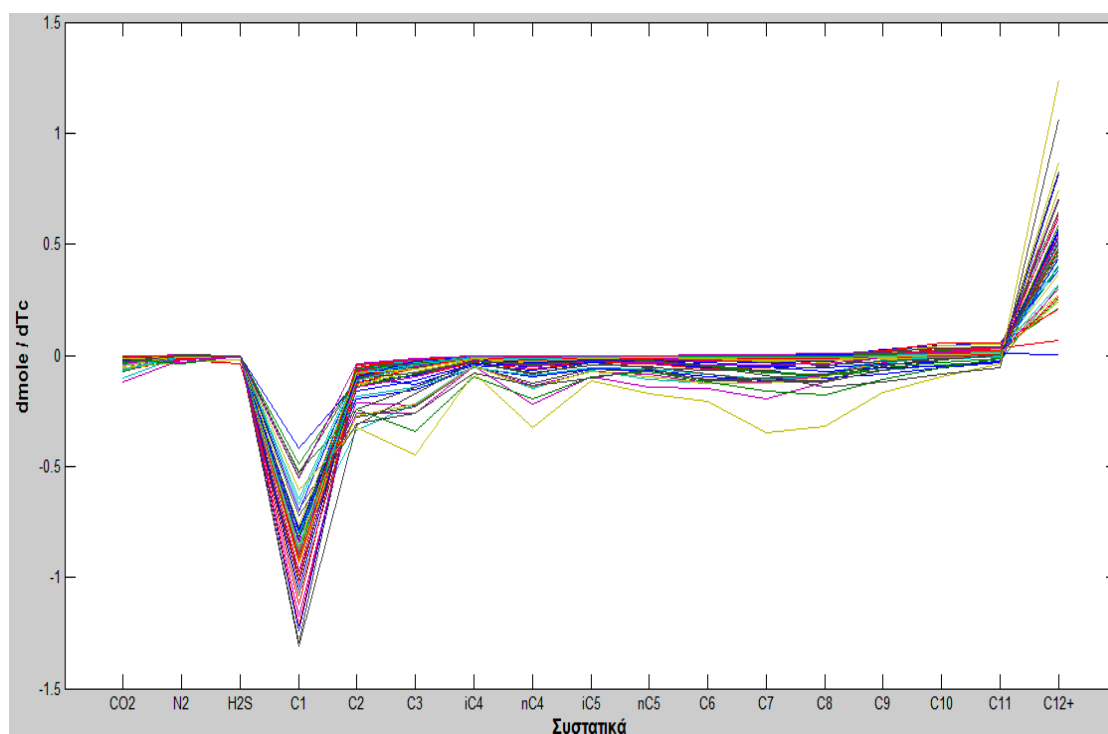
Οι αντίστοιχες τάσεις ως προς τις κρίσιμες πιέσεις των βαρέων κλασμάτων είναι από σχεδόν μηδενικές έως πολύ θετικές, εμφανίζοντας μια εμφανή τάση προς τη θετικότητα.

Ευαισθησία του αριθμού mole της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού

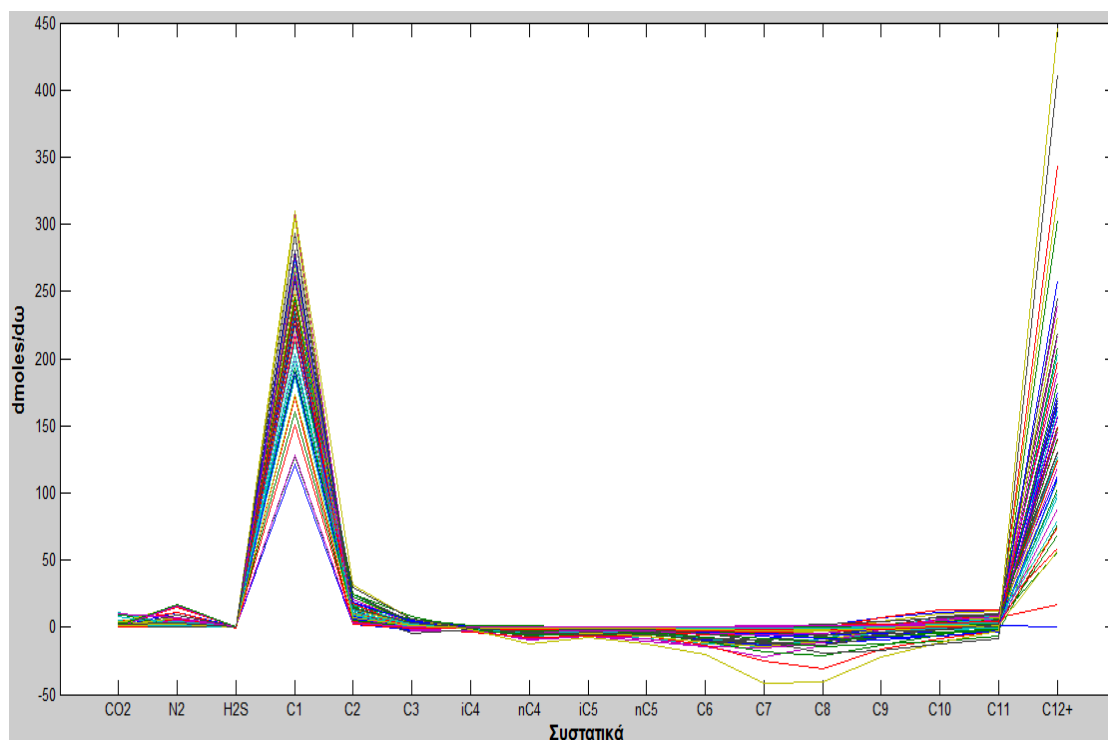
Στην εικόνα 5.17 απεικονίζεται η ίδια παράγωγος συναρτήσει της κρίσιμης θερμοκρασίας αυτή τη φορά.

Η τάση ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του εξανίου εμφανίζει ελαφρώς αρνητικές τιμές που παραμένουν σχεδόν σταθερές, μέχρι και την τιμή της παραγώγου ως προς τα T_c του ενδεκανίου.

Η παράγωγος ως προς την T_c του βαρέως κλάσματος έχει έντονα θετικές τιμές, ενώ και σε αυτή την περίπτωση, οι χαμηλές περιεκτικότητες σε C12+ λαμβάνουν σχεδόν μηδενική τιμή.



Εικόνα 5.17 : Παράγωγος του αριθμού mole της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα



Εικόνα 5.18 : Παράγωγος του αριθμού mole της αέριας φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

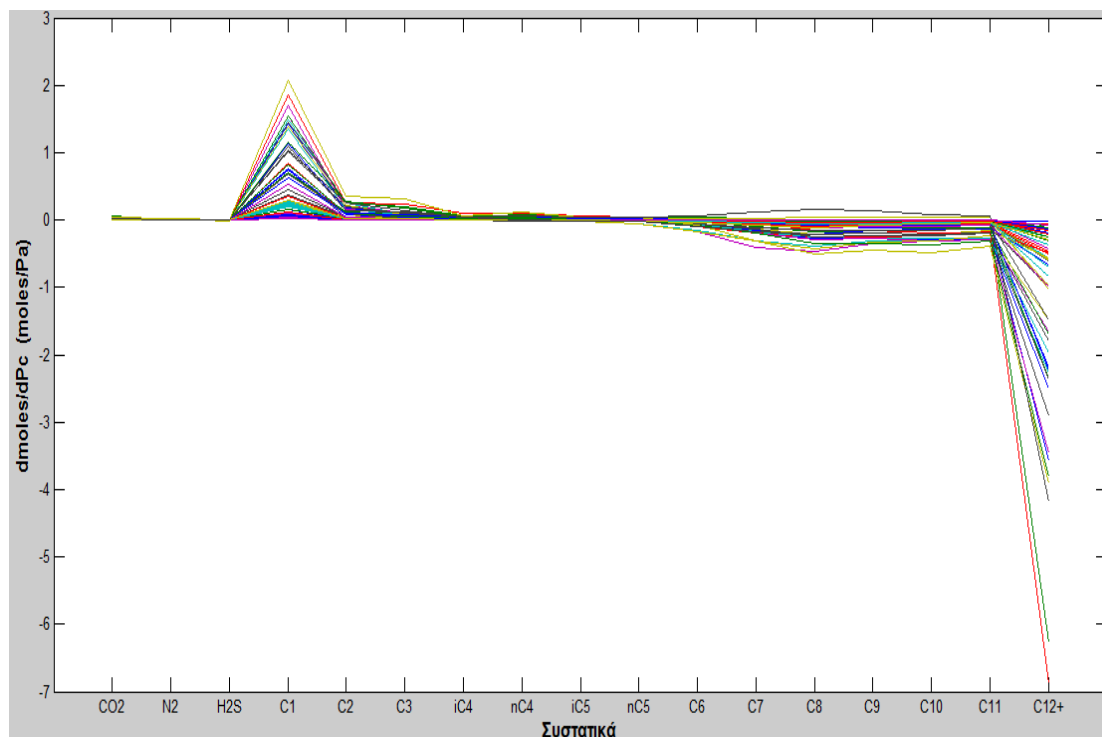
Στην εικόνα 5.18 απεικονίζεται η επίδραση του ακεντρικού παράγοντα στον αριθμό mole της αέριας φάσης.

Η ευαισθησία του αριθμού mole ως προς το “ω” των συστατικών C6 έως C11 λαμβάνει κυρίως αρνητικές τιμές, με μερικά ρευστά να παρουσιάζουν μεγαλύτερο εύρος.

Για τις αντίστοιχες ευαισθησίες ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του βαρέως κλάσματος, συτρυπτική πλειοψηφία των τάσεων είναι έντονα θετικές

5.3.6 Ευαισθησία της τιμής του αριθμού mole της υγρής φάσης

Ευαισθησία του αριθμού mole της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού



Εικόνα 5.19 : Παράγωγος του αριθμού mole της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Στην εικόνα 5.19 απεικονίζεται η παράγωγος του αριθμού mole της υγρής φάσης, ως προς την κρίσιμη πίεση των συστατικών.

Το εύρος των τιμών της παραγώγου αυξάνεται ως προς τα p_c των συστατικών από το εξάνιο και έπειτα, με τα πρόσημα των τιμών να είναι και θετικά και αρνητικά, με τις αρνητικές τιμές να υπερσχύουν ελάχιστα.

Η παράγωγος της τιμής του αριθμού mole ως προς το p_c του βαρέως κλάσματος, είναι είτε μηδενικές είτε αρνητικές έως έντονα αρνητικές. Η τάση προς την αρνητικότητα είναι εμφανής.

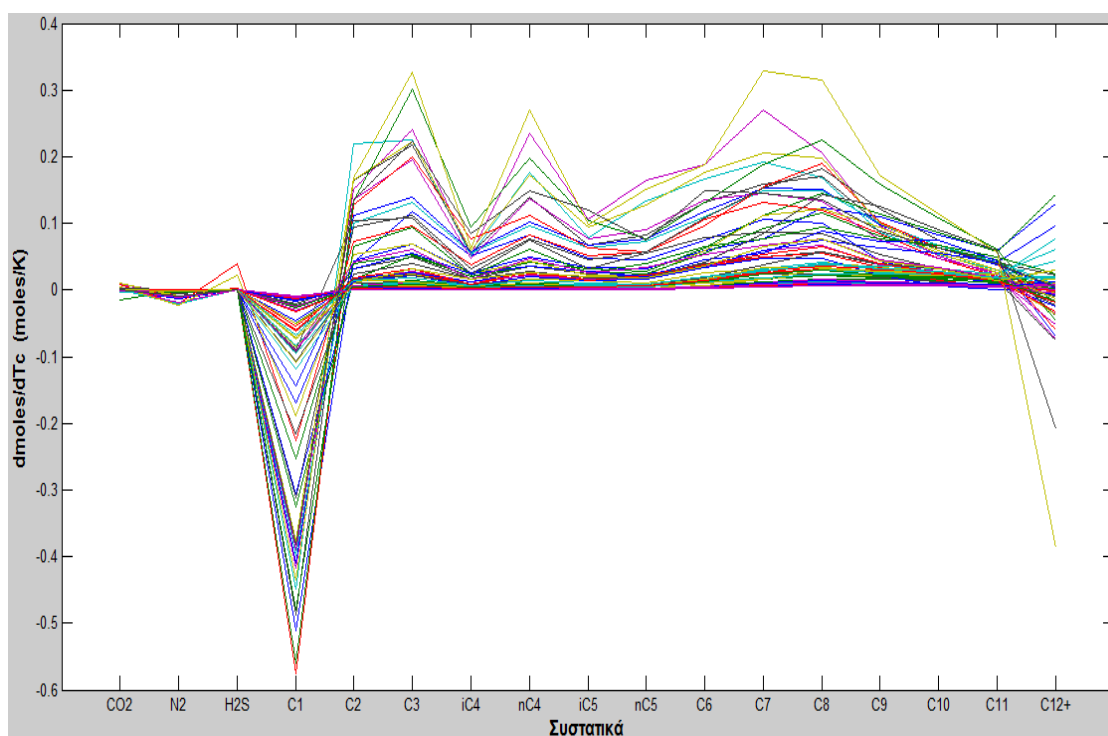
Ευαισθησία του αριθμού mole της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού

Η εικόνα 5.20 παρουσιάζει την παράγωγο του αριθμού mole της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού.

Η εικόνα που προκύπτει ομοιάζει σε πολλά σημεία με την παράγωγο του μοριακού κλάσματος της αέριας φάσης ως προς την ίδια μεταβλητή.

Η παράγωγος του αριθμού mole της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία των συστατικών από εξάνιο έως και ενδεκάνιο είναι κυρίως θετική μέχρι μηδενική.

Η τάση ως προς την T_c του βαρέως κλάσματος δεν έχει κάποια ευδιάκριτη κατεύθυνση. Ο λόγος είναι ότι μέσα στις τάσεις που παρουσιάζονται, υπάρχουν επιπρόσθετες επιδράσεις από τις περιεκτικότητες των κλασμάτων στο ρευστό, της θερμοκρασίας ταμιευτήρα και της πίεσης κορεσμού.



Εικόνα 5.20 : Παράγωγος του αριθμού mole της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

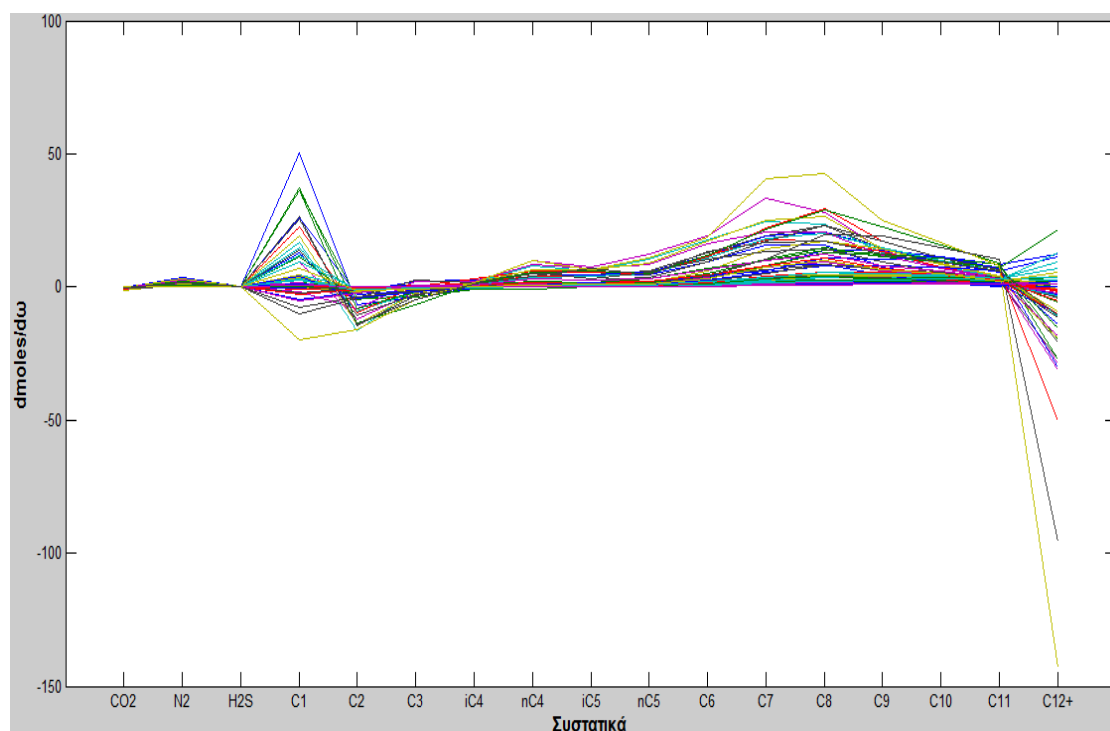
Ευαισθησία του αριθμού mole της υγρής φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού

Η ανάλυση συνεχίζεται με την παράγωγο του αριθμού mole της υγρής φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού. Η εικόνα που προκύπτει φαίνεται στην εικόνα 5.21 .

Και εδώ οι ομοιότητες με την παράγωγο του μοριακού κλάσματος ως προς την ίδια μεταβλητή, ειδικά για την περίπτωση του βαρέως συστατικού είναι περισσότερο από εμφανείς.

Οι τιμές της παραγώγου του αριθμού mole ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών C6 έως και C11 είαι κατά κύριο λόγο θετικές.

Οι τιμές των παραγώγων ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του βαρέως κλάσματος, δεν εμφανίζουν κάποια σαφή, ξεκάθαρη τάση, παρ' ότι η πλειοψηφία των γραμμών έχουν αρνητικές τιμές.



Εικόνα 5.21 : Παράγωγος του αριθμού mole της υγρής φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

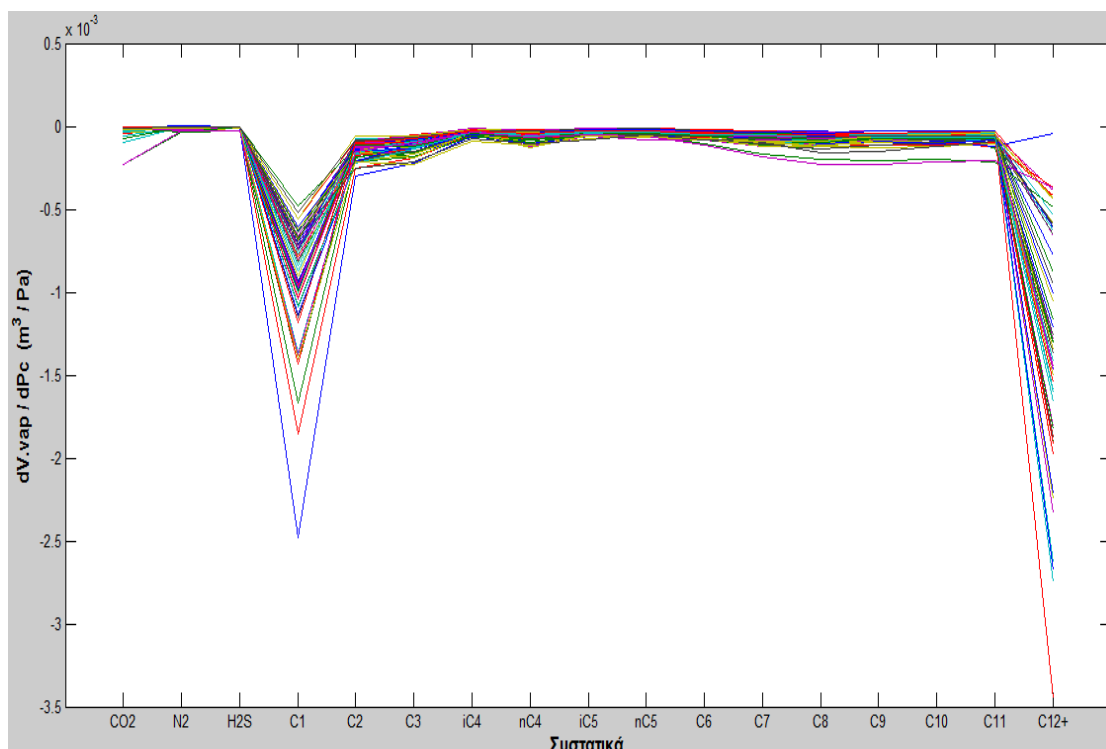
5.3.7 Ευαισθησία του όγκου της αέριας φάσης (V_v)

Ευαισθησία του όγκου της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.22 απεικονίζεται η επίδραση της μεταβολής της κρίσιμης πίεσης στην τιμή του όγκου της αέριας φάσης για το συγκεκριμένο βήμα που μελετάται. Το πρότυπο όπου ακολουθεί η παράγωγος σε αυτή την περίπτωση είναι περισσότερο από εμφανές.

Οι τάσεις που εμφανίζει η παράγωγος του όγκου ως προς τα p_c του επτανίου έως και του ενδεκανίου είναι ελαφρώς αρνητικές.

Για τις αντίστοιχες τάσεις ως προς την κρίσιμη πίεση του βαρέως κλάσματος, οι τιμές είναι έντονα αρνητικές, με εξαίρεση το ρευστό με την πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε C12+ ,0,02% κατά mole, που απεικονίζεται με την μπλε γραμμή και για το οποίο η τιμή είναι κοντά στο μηδέν.



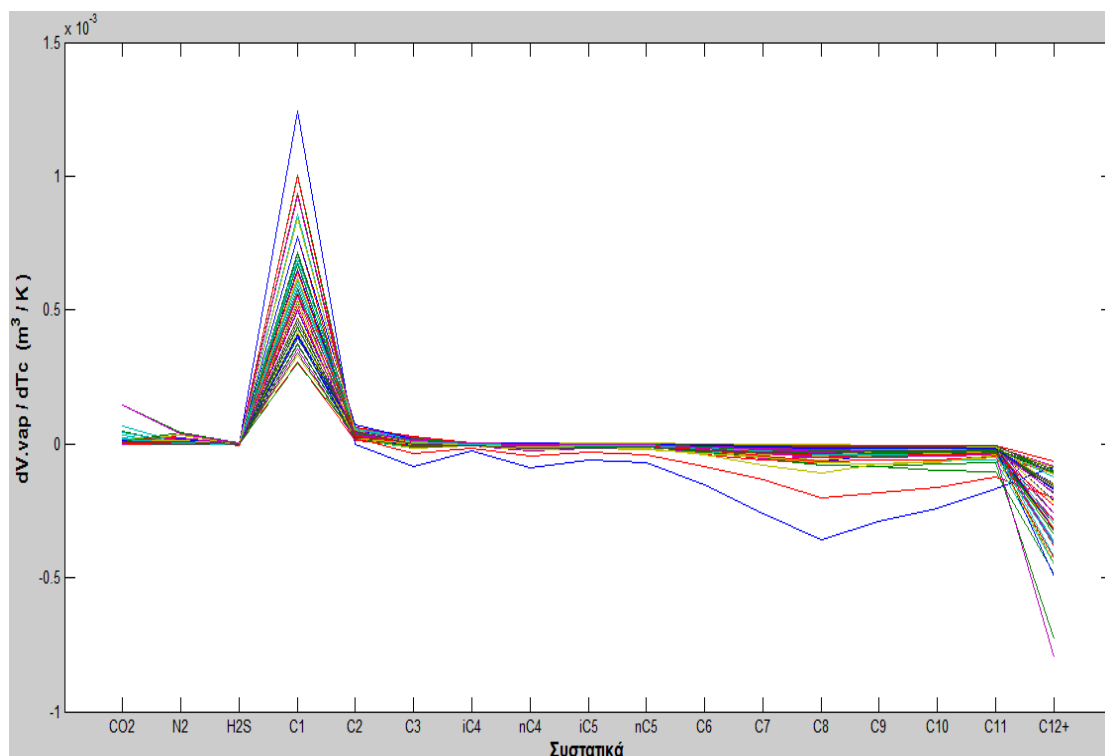
Εικόνα 5.22 : Παράγωγος του όγκου της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Ευαισθησία του όγκου της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.23, φαίνεται η παράγωγος του όγκου της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού. Και εδώ, η συμπεριφορά ακολουθεί ομαλό κοινό πρότυπο για τα διαφορετικά ρευστά.

Οι τάσεις των παραγώγων του όγκου της αέριας φάσης, συναρτήσει των κρίσιμων θερμοκρασιών των συστατικών από το εξάνιο είναι ελαφρώς αρνητικές με μειούμενη σταδιακά τιμή έως και το C11. Τα δύο ρευστά που παρουσιάζουν πιο έντονες αρνητικές τιμές στα ενδιάμεσα κλάσματα, είναι αυτά με πολύ χαμηλή περιεκτικότητα σε βαρύ κλάσμα.

Για τις τιμές της παραγώγου συναρτήσει των T_c των βαρέων κλασμάτων, η τιμή είναι αρνητική.



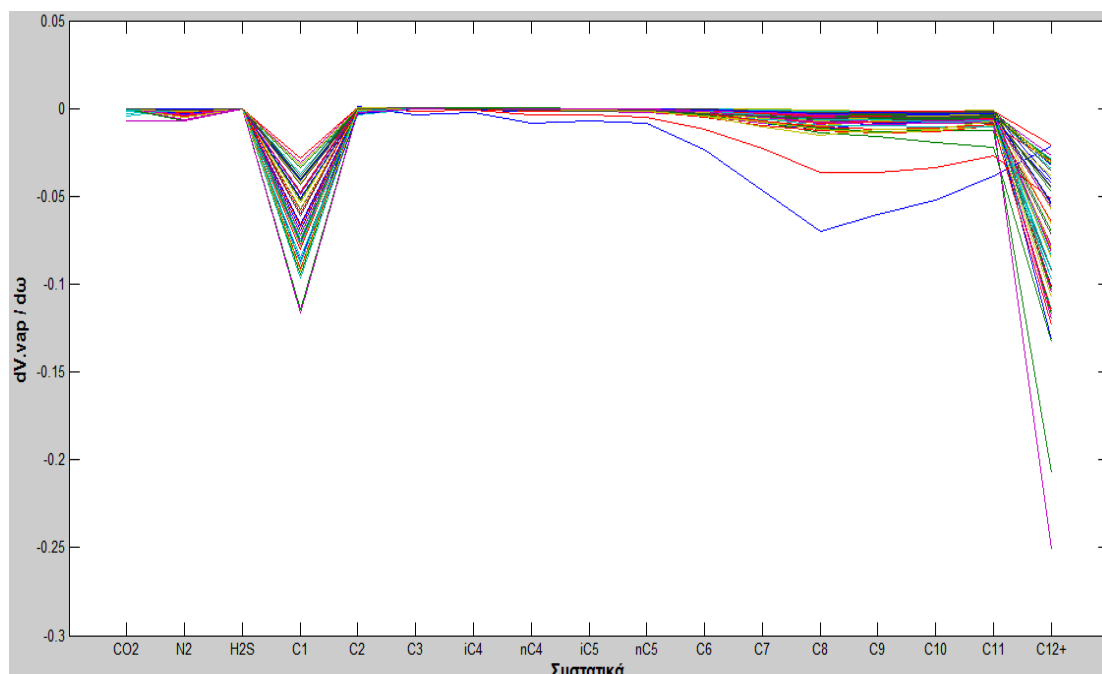
Εικόνα 5.23 : Παράγωγος του όγκου της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Ευαισθησία του όγκου της αέριας φάσης ως προς ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.24 φαίνεται η παράγωγος του όγκου της αέριας φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού.

Οι τιμές της παραγώγου του όγκου, συναρτήσει του ακεντρικού παράγοντα του εξανίου είναι αρνητικές και γίνονται ελαφρώς μεγαλύτερες κατ' απόλυτη τιμή, μέχρι τον ακεντρικό παράγοντα του C11.

Για την παράγωγο του όγκου ως προς το “ω” του βαρέως κλάσματος C12+ , οι τιμές παίρνουν έντονα την κατιούσα με τις αρνητικές τιμές να κάνουν την εμφάνισή τους. Είναι εμφανές ξανά, ότι η περιεκτικότητα σε C12+ παίζει καθοριστικό ρόλο στην επίδραση των κρίσιμων ιδιοτήτων των βαρέων κλασμάτων, στη συνολική ογκομετρική συμπεριφορά του ρευστού.



Εικόνα 5.24 : Παράγωγος του όγκου της αέριας φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

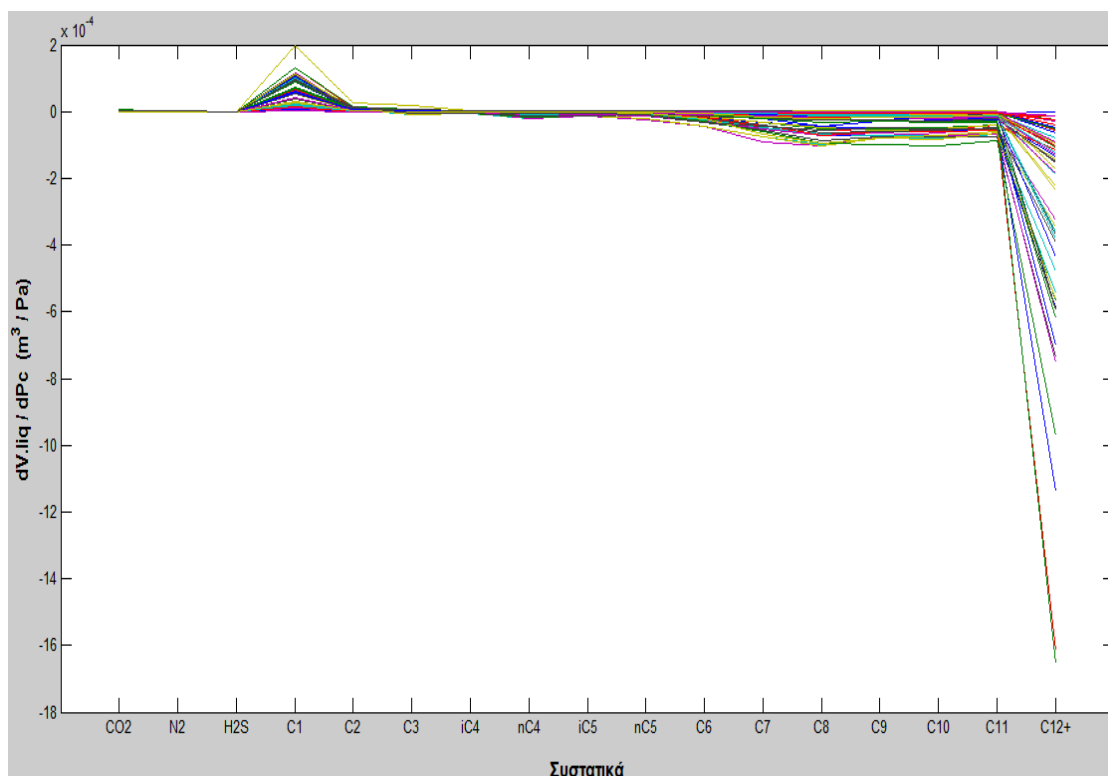
5.3.8 Ευαισθησία του όγκου της υγρής φάσης (V_L)

Ευαισθησία του όγκου της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.25 φαίνεται η ευαισθησία της τιμής του όγκου της υγρής φάσης, ως προς τη μεταβολή της κρίσιμης πίεσης.

Οι τιμές των παραγώγων του όγκου του υγρού, ως προς τα p_c των συστατικών από το εξάνιο μέχρι και το ενδεκάνιο, γίνονται αρνητικές, με το εύρος των τιμών να αυξάνει σταδιακά.

Η ίδια παράγωγος ως προς τα p_c των βαρέων κλασμάτων, λαμβάνει τιμές από μηδενικές σχεδόν, μέχρι έντονα αρνητικές.



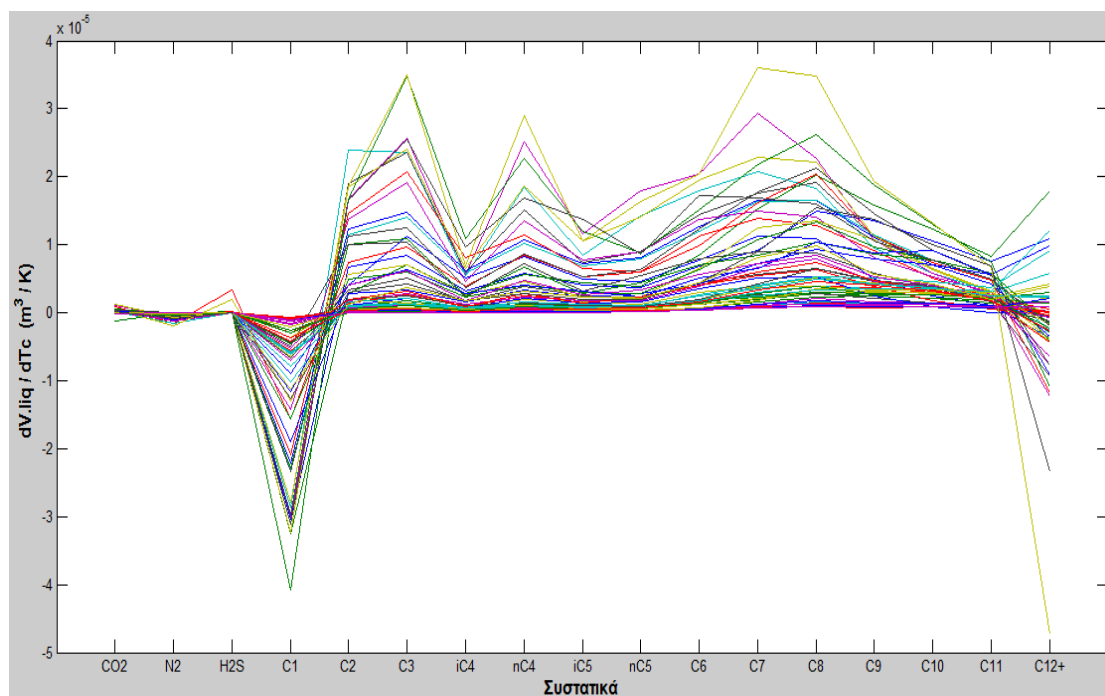
Εικόνα 5.25 : Παράγωγος του όγκου της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Ευαισθησία του όγκου της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.26 φαίνεται η παράγωγος της τιμής του όγκου της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία των συστατικών.

Οι τάσεις που εμφανίζονται για την προαναφερθείσα παράγωγο, ως προς τις κρίσιμες θερμοκρασίες των συστατικών του εξανίου έως και του ενδεκανίου, είναι θετικές στο σύνολό τους.

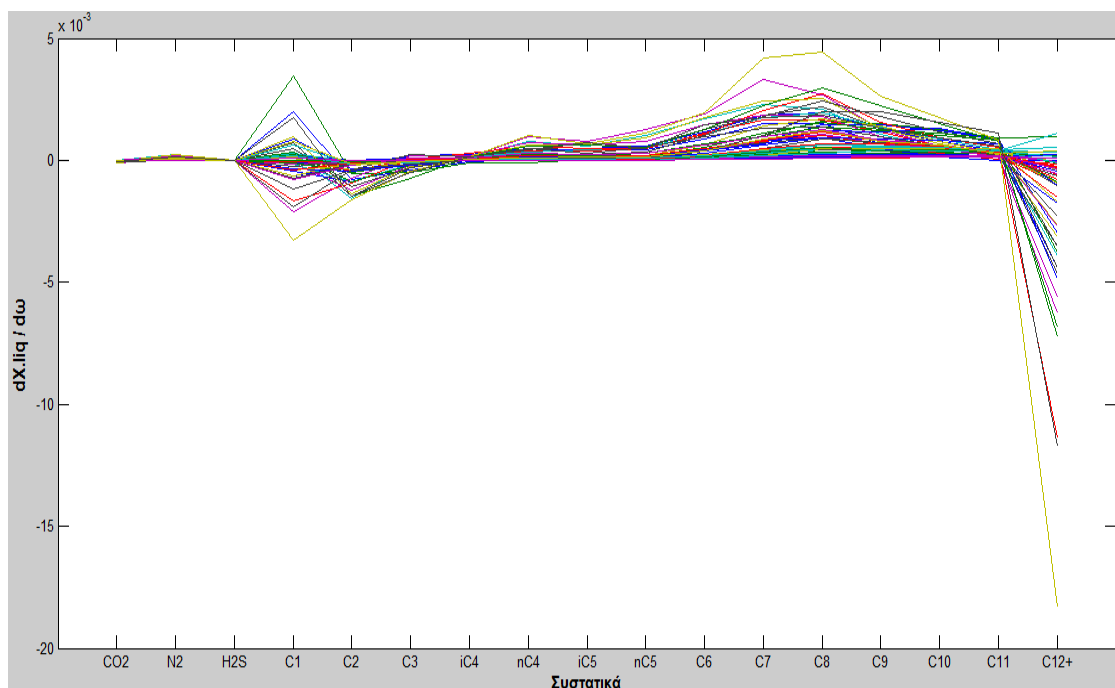
Η παράγωγος ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του βαρέως κλάσματος δεν επιδεικνύει κάποια κοινή τάση για όλα τα ρευστά. Προκειμένου να εξαχθεί κάποιο σαφές συμπέρασμα για το αν υπάρχει πρότυπο θερμοδυναμικής συμπεριφοράς και σε αυτήν την περίπτωση, είναι η πραγματοποίηση στάθμισης ως προς τη σύσταση και ο συσχετισμός των μελετών ως προς τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα και την πίεση κορεσμού του κάθε ρευστού, όπως έχει ήδη εξηγηθεί.



Εικόνα 5.26 : Παράγωγος του όγκου της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Ευαισθησία του όγκου της υγρής φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.27 παρουσιάζεται η παράγωγος της τιμής του όγκου της υγρής φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών.



Εικόνα 5.27 : Παράγωγος του όγκου της υγρής φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

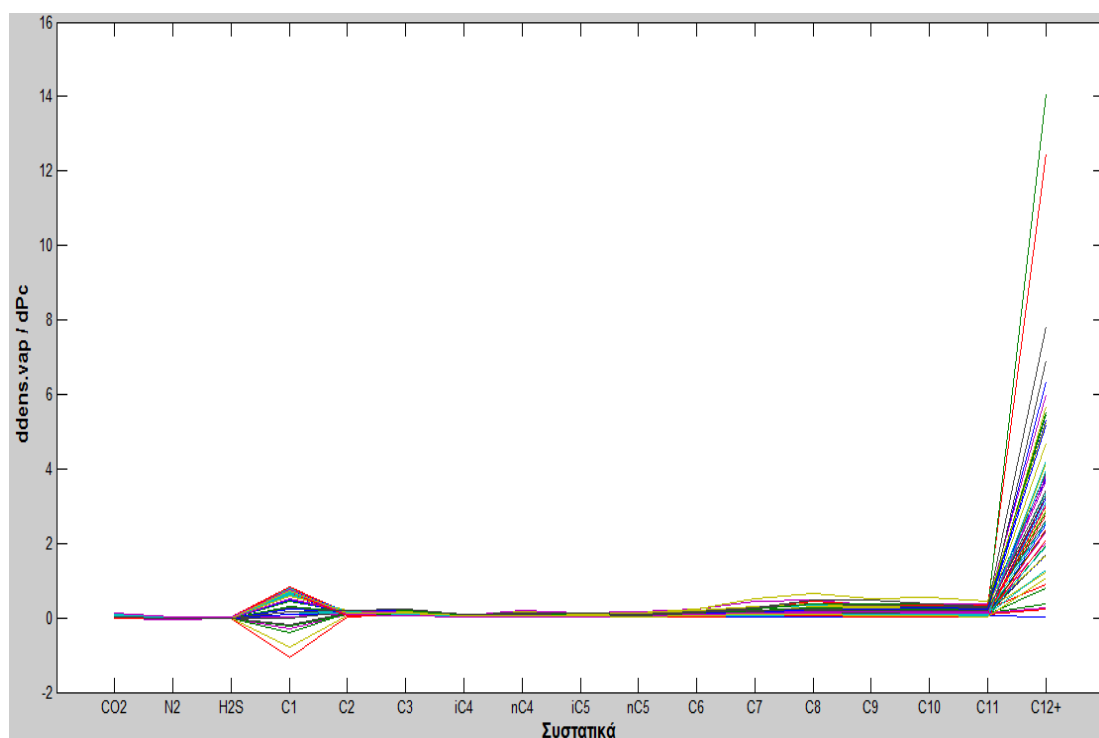
Η παράγωγος της τιμής του όγκου της υγρής φάσης, ως προς το “ω” των συστατικών C6 έως και C11 έχουν θετικές τιμές.

Η τιμή της ίδιας παραγώγου ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του βαρέως κλάσματος, είναι κυρίως αρνητική, με κάποιες να είναι σχεδόν μηδενικές ή ελαφρά θετικές. Και εδώ φαίνεται η ανάγκη για τις κατάλληλες σταθμίσεις και συσχετίσεις για να εξαχθούν γενικά συμπεράσματα.

5.3.9 Ευαισθησία της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης (S_g)

Ευαισθησία της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης (S_g) ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού

Στο διάγραμμα 5.28 παρουσιάζεται η παράγωγος της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης ως προς την μεταβολή της κρίσιμης πίεσης των συστατικών. Η επίδραση που έχει η μεταβολή της κρίσιμης πίεσης στη σχετική πυκνότητα, φαίνεται πως είναι περιορισμένη για την πλειοψηφία των συστατικών με ισχυρή εξαίρεση το βαρύ κλάσμα.



Εικόνα 5.28 : Παράγωγος της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

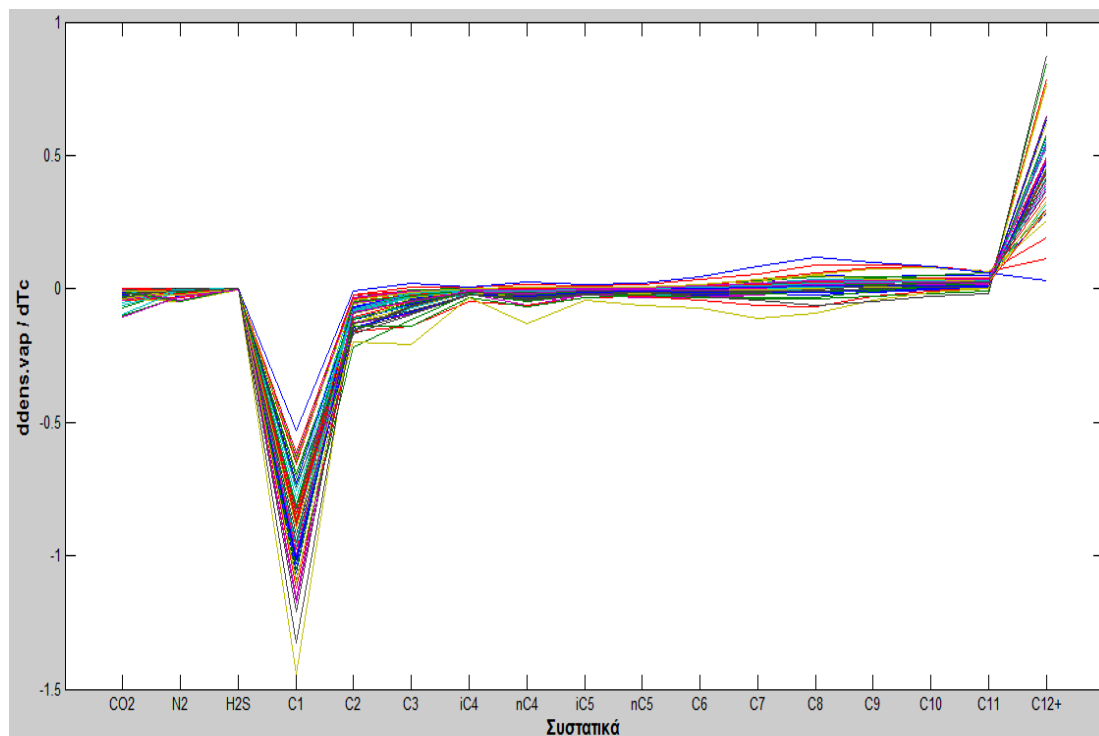
Η τιμή της παραγώγου της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση των συστατικών C6 έως και C11 δείχνει να έχει ελαφρώς θετική τάση.

Οι αντίστοιχες τιμές, ως προς την κρίσιμη πίεση του βαρέως κλάσματος, είναι ισχυρά θετικές.

Ευαισθησία της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης (S_g) ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.29 απεικονίζεται η παράγωγος της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία των επί μέρους συστατικών.

Η παράγωγος του S_g ως προς την T_c του εξανίου μέχρι και του ενδεκανίου, λαμβάνει και θετικές και αρνητικές τιμές.



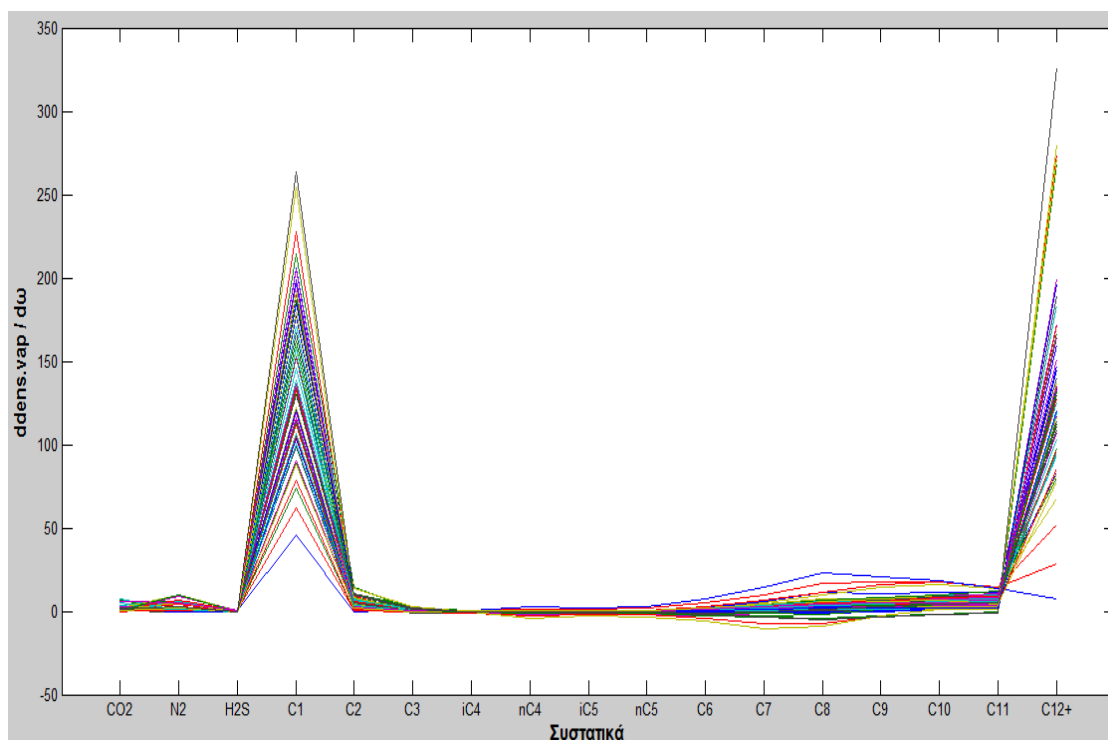
Εικόνα 5.29 : Παράγωγος της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Οι τιμές της ίδιας παραγωγού ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία των βαρέων κλασμάτων είναι θετικές.

Ευαισθησία της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης (S_g) ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.30 απεικονίζεται η παράγωγος της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα.

Η παράγωγος της σχετικής πυκνότητας ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών από το εξάνιο και μέχρι το ενδεκάνιο έχουν τιμές με αυξανόμενο εύρος οι οποίες κυρίως οδεύουν προς την θετική περιοχή.



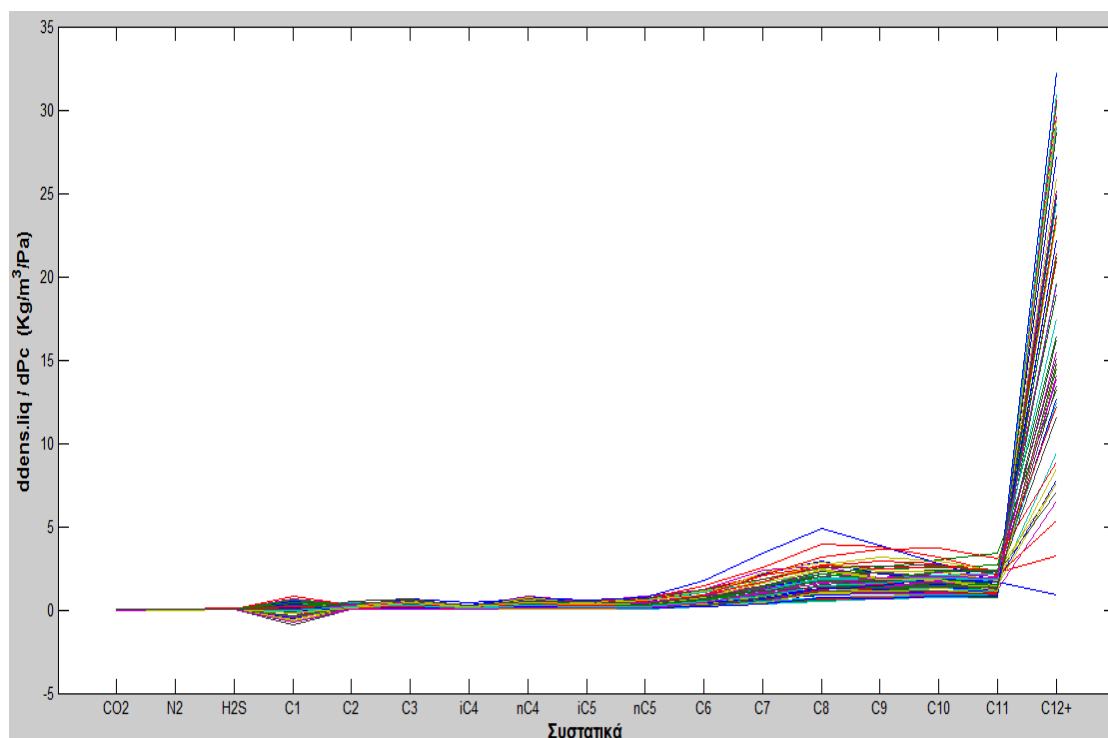
Εικόνα 5.30 : Παράγωγος της σχετικής πυκνότητας της αέριας φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Η παράγωγος της σχετικής πυκνότητας ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του βαρέως κλάσματος έχει έντονες θετικές τμές.

5.3.10 Ευαισθησία της πυκνότητας της υγρής φάσης (d_o)

Ευαισθησία της πυκνότητας της υγρής φάσης (d_o) ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.31 παρουσιάζεται η παράγωγος της πυκνότητας της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού. Η επίδραση φαίνεται να είναι σχετικά μικρή για τα πιο ελαφριά κλάσματα του ρευστού, και να γίνεται όλο και πιο έντονη με την αύξηση του βάρους των συστατικών.



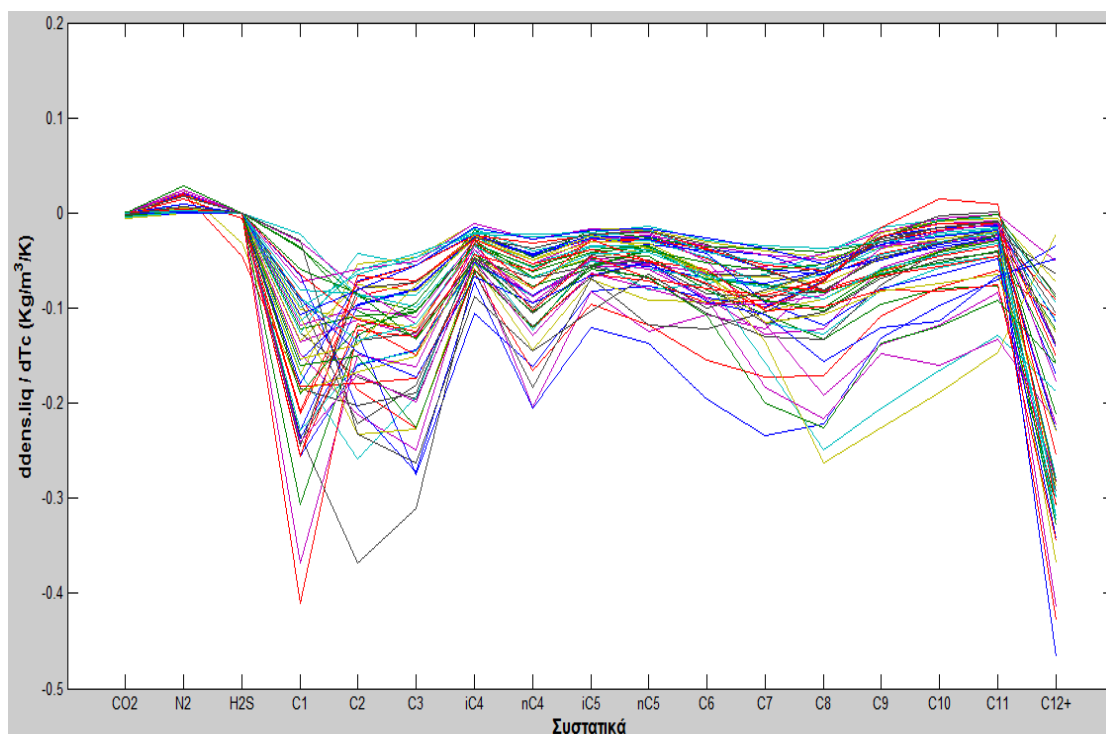
Εικόνα 5.31 : Παράγωγος της πυκνότητας της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Η παράγωγος της πυκνότητας της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη πίεση του εξανίου έως και αυτή του ενδεκανίου, λαμβάνει θετικές τιμές.

Η ίδια παράγωγος ως προς το p_c του βαρέως κλάσματος έχει θετικές τιμές που ξεχωρίζουν χαρακτηριστικά.

Ευαισθησία της πυκνότητας της υγρής φάσης (d_o) ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού

Η εικόνα 5.32 αναπαριστά τις παραγώγους της πυκνότητας της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία των συστατικών.



Εικόνα 5.32 : Παράγωγος της πυκνότητας της υγρής φάσης ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Η παράγωγος της πυκνότητας της υγρής φάσης, ως προς την T_c των συστατικών C6 μέχρι και το C11, λαμβάνει αρνητικές τιμές.

Ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του βαρέως κλάσματος C12+, οι τιμές των παραγώγων γίνονται αρνητικές.

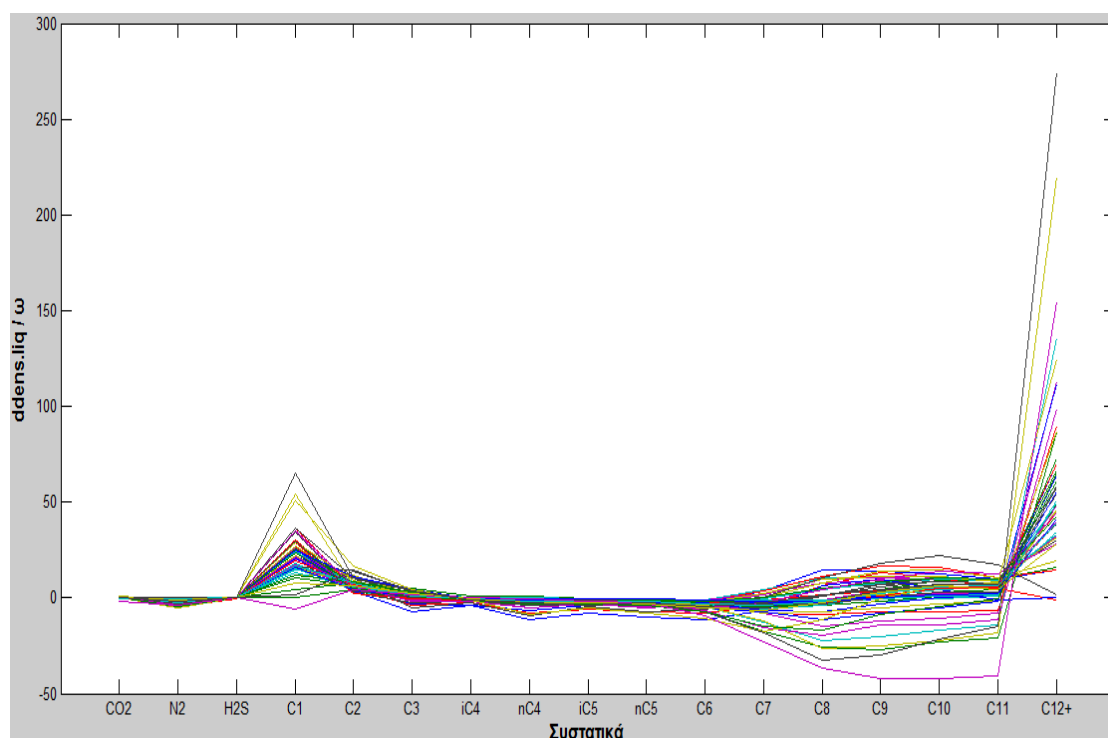
Έχει θιγεί στις προηγούμενες παραγράφους, η αναγκαιότητα των κατάλληλων σταθμίσεων ως προς τις συστάσεις των ρευστών και των συσχετισμών με τη θερμοκρασία ταμιευτήρα και πίεση κορεσμού. Εδώ είναι ιδιαίτερα εμφανής η ανάγκη αυτή, καθώς αυτές οι διαδικασίες θα εξομαλύνουν τη μορφή των καμπυλών, αποκαλύπτοντας το πρότυπο που ακολουθούν οι παράγωγοι.

Ευαισθησία της πυκνότητας της υγρής φάσης (d_o) ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.33 απεικονίζεται ο βαθμός ευαισθησίας της πυκνότητας της υγρής φάσης συναρτήσει του ακεντρικού παράγοντα.

Οι παράγωγοι της πυκνότητας της υγρής φάσης, ως προς το “ω” των συστατικών από το εξάνιο έως και το ενδεκάνιο, λαμβάνουν τιμές γύρω από το μηδέν με μικρό εύρος τιμών ενώ από το επτάνιο και έπειτα τα εύρη των τιμών αυξάνουν.

Οι προαναφερθείσες παράγωγοι ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των βαρέων συστατικών λαμβάνουν τιμές έντονα θετικές για την πλειοψηφία των ρευστών.



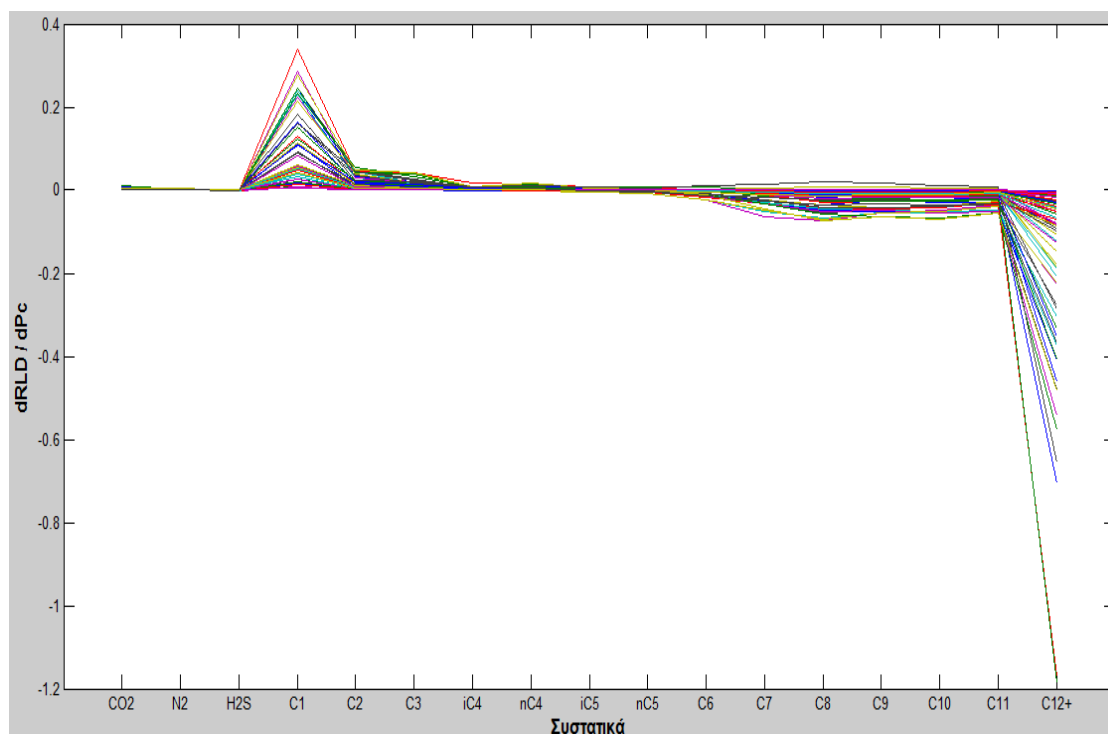
Εικόνα 5.33 : Παράγωγος της πυκνότητας της υγρής φάσης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

5.3.11 Ευαισθησία του ποσοστού σχηματισμού ανάδρομου συμπυκνώματος (RLD)

Το RLD είναι παράγωγο μέγεθος που εκφράζει το ποσοστό του όγκου που καταλαμβάνει η υγρή φάση σε σχέση με τον συνολικό όγκο που καταλαμβάνουν και οι δύο φάσεις, το σύνολο δηλαδή της ποσότητας του ρευστού. Είναι μέτρο εκτίμησης του βαθμού συμπύκνωσης του ρευστού, και εξαρτάται από την ογκομετρική συμπεριφορά του ρευστού εντός του φακέλου φάσεων.

Ευαισθησία του ποσοστού σχηματισμού ανάδρομου συμπυκνώματος (RLD) ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.34 απεικονίζεται η παράγωγος του RLD ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού. Η εικόνα είναι ξεκάθαρη ως προς την ευαισθησία του μεγέθους.



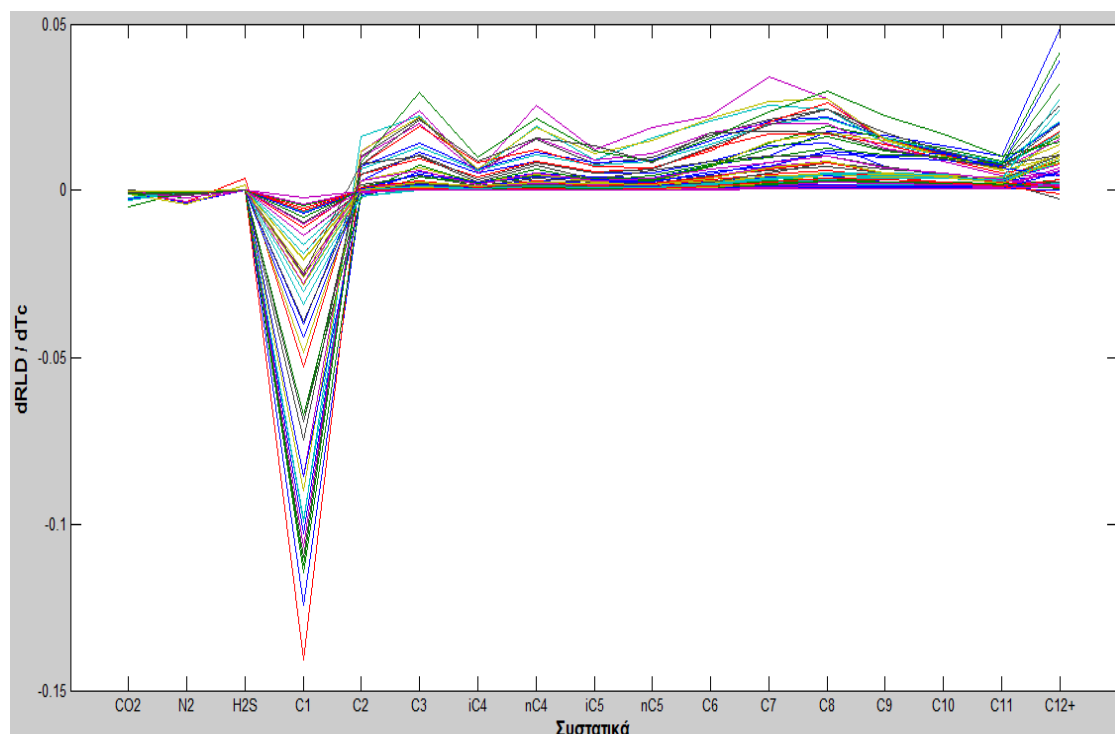
Εικόνα 5.34 : Παράγωγος του ποσοστού σχηματισμού ανάδρομου συμπυκνώματος (RLD) ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Η παράγωγος του RLD ως προς την κρίσιμη πίεση των συστατικών του πεντανίου έως και του ενδεκανίου λαμβάνει αρνητικές αξίες με το εύρος των τιμών να αυξάνεται όσο το μοριακό βάρος αυξάνει.

Ως προς την κρίσιμη πίεση του βαρέως κλάσματος, οι τιμές της παραγώγου είναι από μηδενικές έως έντονα αρνητικές, ομοιόμορφα κατανεμημένες.

Ευαισθησία του ποσοστού σχηματισμού ανάδρομου συμπυκνώματος (RLD) ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.35 φαίνεται η επίδραση στο RLD, της κρίσιμης θερμοκρασίας κάθε συστατικού. Τα εύρη των τιμών είναι πιο απλωμένα σε σύγκριση με το προηγούμενο διάγραμμα της εικόνας 5.34 αλλά η τάση είναι εμφανής, οπότε μπορεί εύκολα σχετικά να γίνει ερμηνεία της συμπεριφοράς.



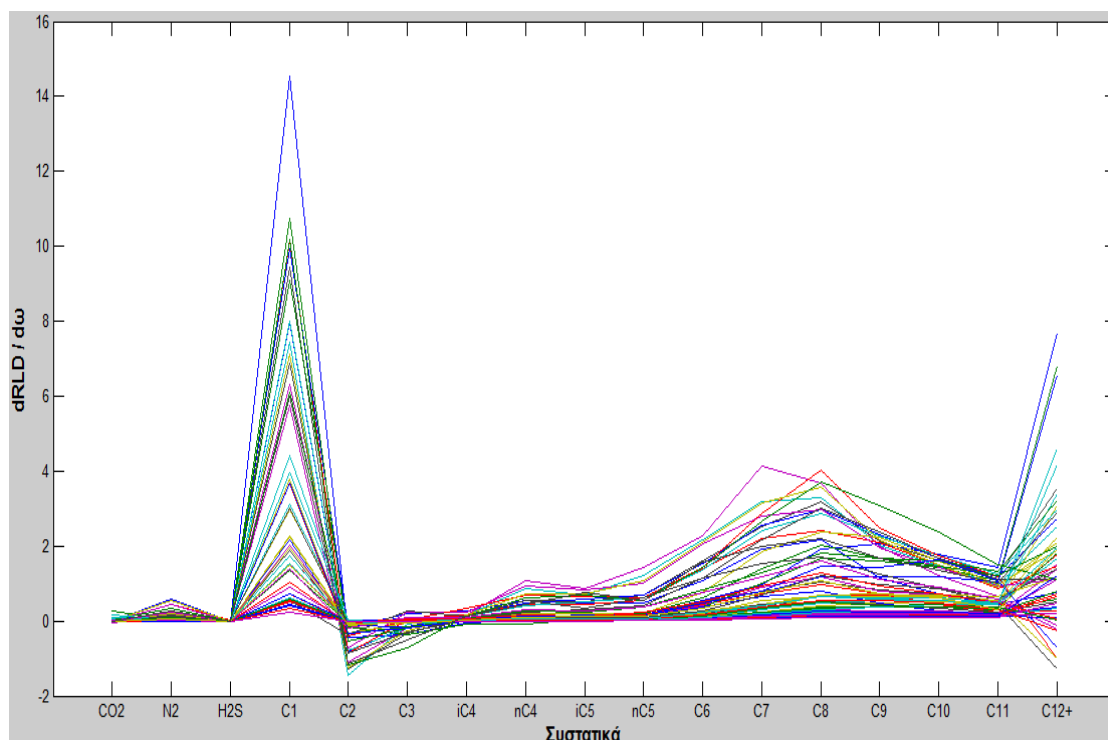
Εικόνα 5.35 : Παράγωγος του ποσοστού σχηματισμού ανάδρομου συμπυκνώματος (RLD) ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Η παράγωγος του RLD ως προς την T_c του εξανίου έως και αυτή του ενδεκανίου εμφανίζει θετικές τιμές.

Ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του βαρέως κλάσματος, η παράγωγος του RLD έχει θετικές τιμές μικρού σχετικά εύρους, σε σχέση με τα υπόλοιπα κλάσματα στο διάγραμμα, ενώ αρκετές βρίσκονται κοντά στο μηδέν. Ορισμένες παίρνουν και πολύ μικρές αρνητικές τιμές.

Ευαισθησία του ποσοστού σχηματισμού ανάδρομου συμπυκνώματος (RLD) ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού

Ολοκληρώνοντας την ανάλυση για το RLD, σειρά έχει η ευαισθησία του μεγέθους αυτού ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται στην εικόνα 5.36



Εικόνα 5.36 : Παράγωγος του ποσοστού σχηματισμού ανάδρομου συμπυκνώματος (RLD) ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

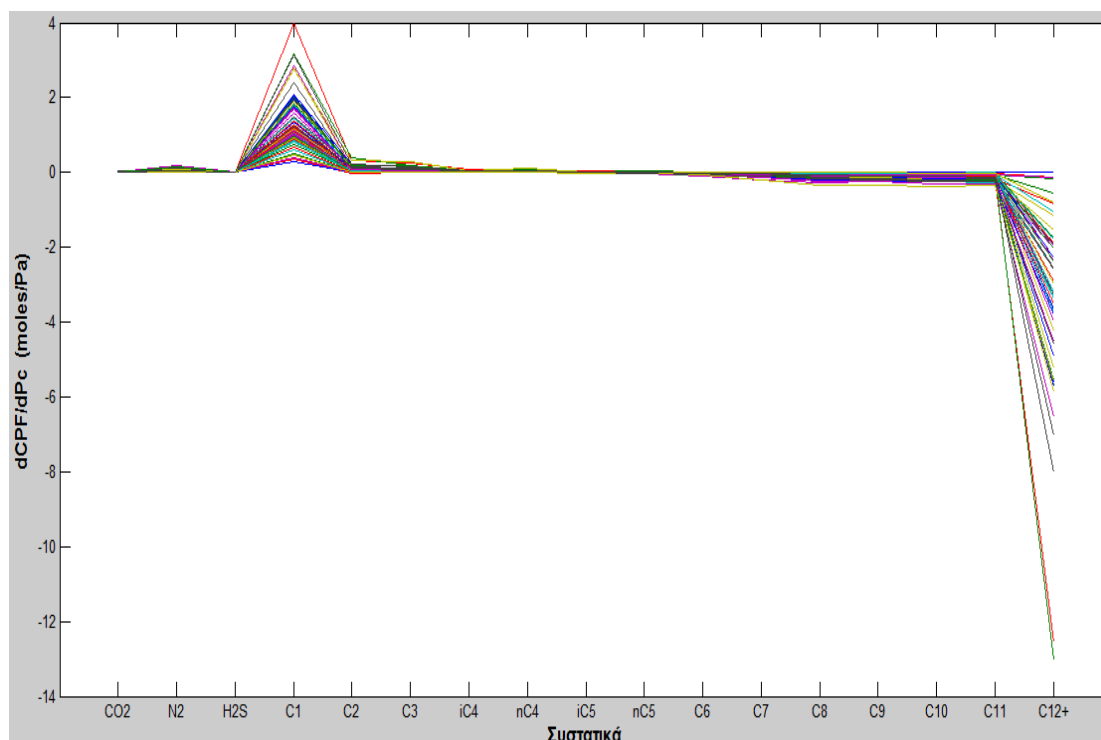
Η παράγωγος του RLD ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των κλασμάτων C6 έως και C11 εμφανίζεται να έχει θετικές τιμές.

Ως προς το “ω” του βαρέως κλάσματος, η παράγωγος λαμβάνει κατά κύριο λόγο θετικές τιμές, με κάποιες να εμφανίζουν μικρή αρνητική τάση.

5.3.12 Ευαισθησία αθροιστικής ποσότητας παραχθέντος αερίου (CPF)

Το CPF είναι ένα αθροιστικό μέγεθος το οποίο δείχνει τον συνολικό αριθμό mole που έχουν αφαιρεθεί υπό την μορφή της αέριας φάσης σε κάθε βήμα. Μπορεί έτσι να συνδεθεί με την μεταβολή του συνολικού αριθμού mole που απομένουν στο κελί.

Ευαισθησία της αθροιστικής ποσότητας παραχθέντος αερίου (CPF) ως προς την κρίσιμη πίεση του κάθε συστατικού



Εικόνα 5.37 : Παράγωγος της αθροιστικής ποσότητας παραχθέντος αερίου (CPF) ως προς την κρίσιμη πίεση όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

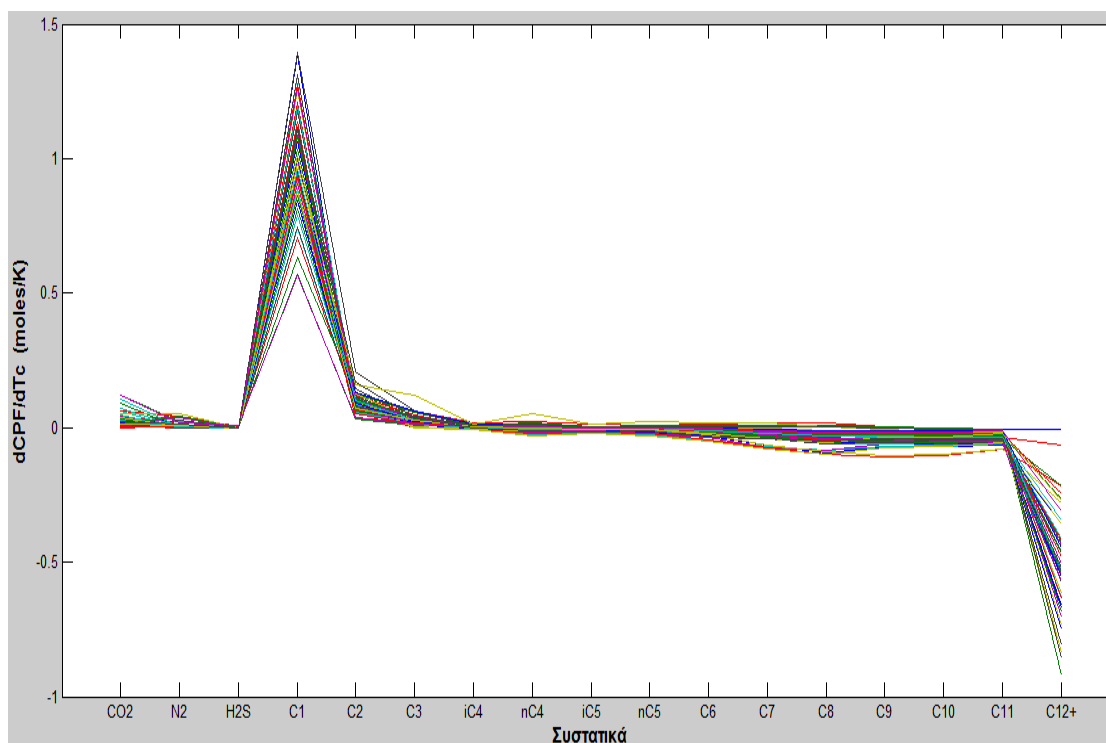
Στην εικόνα 5.37 φαίνεται η επίδραση που έχει η μεταβολή της κρίσιμης πίεσης των συστατικών στο μέγεθος CPF.

Η παράγωγος του CPF ως προς την κρίσιμη πίεση των συστατικών του κλάσματος του εξανίου έως και του ενδεκανίου, εμφανίζει τιμές είναι ελαφρώς αρνητικές.

Για την ίδια παράγωγο του CPF ως προς την p_c του βαρέως κλάσματος, οι τιμές είναι εμφανώς αρνητικές με κάποιες να είναι κοντά στο μηδέν.

Ευαισθησία της αθροιστικής ποσότητας παραχθέντος αερίου (CPF) ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.38 φαίνεται η παράγωγος του CPF ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία των συστατικών του μείγματος.



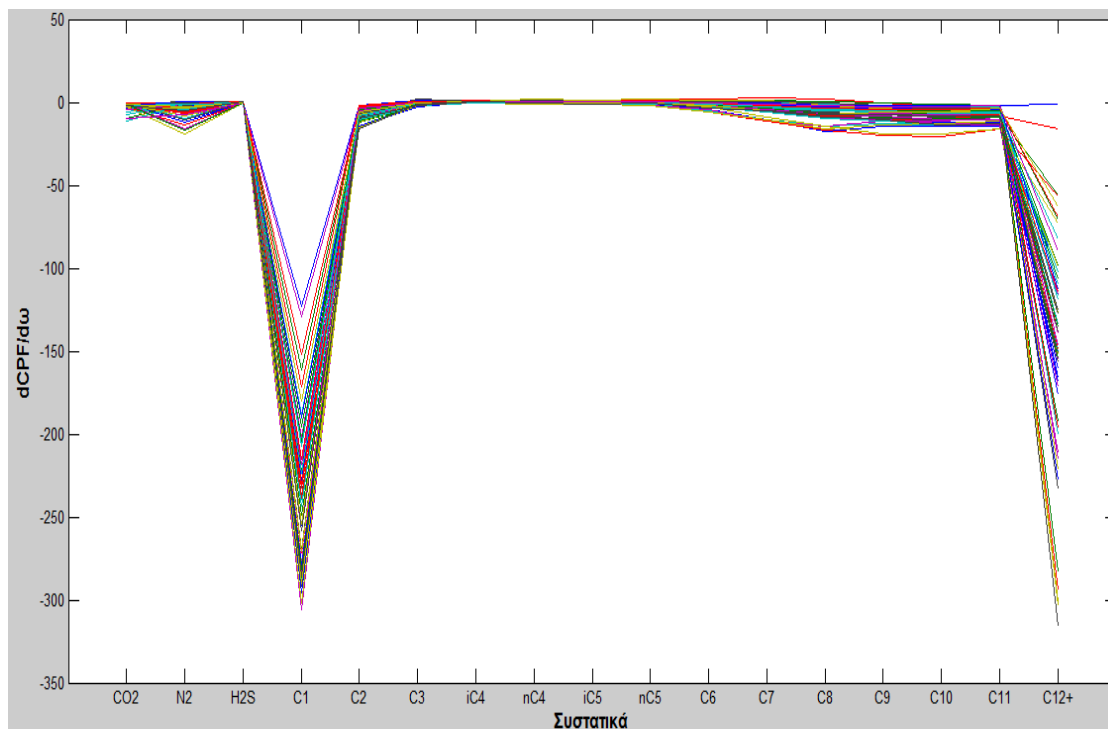
Εικόνα 5.38 : Παράγωγος της αθροιστικής ποσότητας παραχθέντος αερίου (CPF) ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Η παράγωγος του CPF ως προς την T_c των συστατικών C6 έως και C11 έχει ελαφρώς αρνητικές τιμές.

Ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία του βαρέως κλάσματος, οι τιμές της παραγώγου του CPF είναι έντονα αρνητικές για όλα σχεδόν τα ρευστά, με εξαίρεση τα 2 ρευστά για τα οποία είναι γνωστό ότι οι περιεκτικότητές τους σε C12+ είναι πολύ μικρές σε ποσοστό επί τοις εκατό κατά mole. Είναι εμφανής η αναγκαιότητα για στάθμιση ως προς τη σύσταση.

Ευαισθησία της αθροιστικής ποσότητας παραχθέντος αερίου (CPF) ως προς ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού

Στην εικόνα 5.39 απεικονίζεται η παράγωγος του CPF ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών.



Εικόνα 5.39 : Παράγωγος της αθροιστικής ποσότητας παραχθέντος αερίου (CPF) ως προς τον ακεντρικό παράγοντα όλων των συστατικών για όλα τα υπό μελέτη αέρια συμπυκνώματα

Η παράγωγος του CPF ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών του εξανίου έως και του ενδεκανίου παρουσιάζει αρνητικές τιμές.

Ως προς τον ακεντρικό παράγοντα του βαρέως κλάσματος, οι τιμές της παραγώγου του CPF είναι ιδιαίτερα αρνητικές για την πλειοψηφία των ρευστών. Οι δύο γραμμές που βρίσκονται κοντά στο μηδέν, αντιστοιχούν στα γνωστά ρευστά με πολύ χαμηλές περιεκτικότητες σε C12+ .

5.4 Συμπεράσματα

Από την μελέτη των διαγραμμάτων των παραγώγων των θερμοδυναμικών μεγεθών, ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών των υπό μελέτη αέριων συμπυκνωμάτων, προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα.

Για την πίεση κορεσμού των ρευστών, διαπιστώθηκε ότι η αύξηση των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος, οδηγεί σε αύξησή της. Με αύξηση της κρίσιμης πίεσης των κλασμάτων C6 έως και C11 η πίεση κορεσμού παρουσιάζει ελαφρά αύξηση. Ανάλογη αύξηση παρατηρείται και κατά την αύξηση του ακεντρικού παράγοντα των εν λόγω συστατικών, ενώ κατά την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας τους, η πίεση κορεσμού παρουσιάζει τόσο αυξητικές όσο και φθίνουσες τάσεις, ενώ σε κάποιες περιπτώσεις οι τάσεις ήταν κοντά στο μηδέν.

Για το μοριακό κλάσμα της αέριας φάσης (n_g), διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της κρίσιμης πίεσης του βαρέως κλάσματος, οδηγεί πάντα σε αύξησή του, ενώ για την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας και του ακεντρικού παράγοντα, παρατηρήθηκε κυρίως αυξητική τάση. Υπήρξαν παρ' όλα αυτά και κάποιες τιμές που έλαβαν αρνητικά πρόσημα. Αυξάνοντας την κρίσιμη πίεση των συστατικών C6 – C11, η τάση που παρατηρήθηκε ήταν ελαφρώς θετική, ενώ για την ανάλογη αύξηση των κρίσιμων

θερμοκρασιών και των ακεντρικών παραγόντων, των ίδιων συστατικών, οι τάσεις ήταν κυρίως αρνητικές με έντονες διακυμάνσεις στις τιμές.

Για τον συντελεστή απόκλισης της αέριας φάσης (Z_v), παρατηρήθηκε ότι με αύξηση των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος, ο συντελεστής απόκλισης είτε αυξάνει, είτε μειώνεται, είτε μένει σταθερός. Ως προς την αύξηση των κρίσιμων ιδιοτήτων των κλασμάτων C6 – C11, ο συντελεστής παρουσιάζει ανάλογη συμπεριφορά, με μικρότερο εύρος τιμών. Η πορεία που θα ακολουθήσει η μεταβολή του συντελεστή εξαρτάται από το σημείο που ορίζουν οι συνθήκες και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες στο διάγραμμα των αντιστοίχων καταστάσεων των Standing και Katz.

Για τον συντελεστή απόκλισης της υγρής φάσης (Z_L), παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της κρίσιμης πίεσης του βαρέως κλάσματος η μεταβολή του είναι είτε θετική είτε αρνητική, ενώ με αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας και του ακεντρικού παράγοντα του βαρέως κλάσματος, η μεταβολή της τιμής του συντελεστή είναι πάντα θετική. Ως προς την μεταβολή των κρίσιμων ιδιοτήτων των κλασμάτων C6 – C11, η μεταβολή του συντελεστή Z_L είναι είτε θετική, είτε αρνητική, είτε σταθερή με πολύ μικρότερο εύρος τιμών από ό,τι παρατηρήθηκε ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες του C12+.

Για την σχετική πυκνότητα της αέριας φάσης (S_g), παρατηρήθηκε ότι με αύξηση των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος, εκείνη παρουσιάζει πάντα αύξηση της τιμής της. Ως προς την αύξηση της κρίσιμης πίεσης των συστατικών C6 – C11, η τιμή της S_g αυξάνεται, ενώ ως προς την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας και του ακεντρικού παράγοντα των ίδιων συστατικών, η τιμή της σχετικής πυκνότητας παρουσιάζει αυξητικές αλλά και φθίνουσες τάσεις.

Για την πυκνότητα της υγρής φάσης (d_o), παρατηρήθηκε ότι με αύξηση της κρίσιμης πίεσης και του ακεντρικού παράγοντα του βαρέως κλάσματος, οι τάσεις είναι αυξητικές, ενώ με αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας του C12+, η τάση της πυκνότητας της υγρής φάσης είναι φθίνουσα. Ως προς την αύξηση της κρίσιμης πίεσης των συστατικών από C6 έως και C11, η τιμή της πυκνότητας παρουσιάζει άυξηση σε όλες τις περιπτώσεις, ως προς την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας τους, η πυκνότητα μειώνεται σε όλες τις περιπτώσεις ενώ ως προς την αύξηση του ακεντρικού παράγοντα των εν λόγω συστατικών, οι τιμές της πυκνότητας παρουσιάζουν είτε μείωση είτε αύξηση.

Για το ποσοστό σχηματισμού ανάδρομου συμπυκνώματος (RLD), παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της κρίσιμης πίεσης του βαρέως κλάσματος η τιμή του μειώνεται, ενώ με την αύξηση της κρίσιμης θερμοκρασίας του βαρέως κλάσματος η τιμή του RLD κυρίως αυξάνεται αλλά υπάρχουν και κάποιες περιπτώσεις για τις οποίες η μεταβολή είναι σχεδόν μηδενική. Ως προς την αύξηση του ακεντρικού παράγοντα του βαρέως κλάσματος, η τιμή του RLD είτε αυξάνεται είτε μειώνεται, με την αυξητική τάση να είναι η επικρατέστερη μεταξύ των παραγώγων. Ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία και τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών C6 έως και C11, η τάση του RLD είναι θετική, ενώ ως προς την αύξηση της κρίσιμης πίεσης των συστατικών αυτών, οι τάσεις μεταβολής του RLD είναι κυρίως μειωτικές, με την ύπαρξη κάποιων αυξητικών.

Για την αθροιστική ποσότητα παραχθέντος αερίου (CPF), η τάση που παρατηρείται ως προς την αύξηση των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος, είναι αρνητική σε όλες τις περιπτώσεις. Η ίδια τάση επικρατεί, για το συγκεκριμένο μέγεθος, και ως προς την αύξηση των κρίσιμων σταθερών των συστατικών C6 έως και C11, για όλες τις περιπτώσεις.

Η στάθμιση ως προς την σύσταση των ρευστών καθώς και ο συσχετισμός των αποτελεσμάτων ως προς τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα καθώς επίσης και την πίεση κορεσμού του ρευστού, είναι απαραίτητες διεργασίες που πρέπει να πραγματοποιηθούν, προκειμένου οι παράγωγοι που έχουν παρουσιαστεί στην παρούσα διπλωματική, να είναι συγκρίσιμες μεταξύ τους.

5.5 Προτεινόμενη μεθοδολογία για ρύθμιση υπολογιστικών μοντέλων

Προκειμένου να εξαχθούν γενικοί κανόνες συμπεριφοράς, θα πρέπει τα διαγράμματα που έχουν προκύψει να σταθμιστούν ως προς την σύσταση των αέριων συμπυκνωμάτων καθώς επίσης και να γίνει συσχετισμός ως προς τη θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται ο ταμιευτήρας του κάθε ρευστού και ως προς την πίεση κορεσμού τους. Έτσι θα είναι δυνατόν να εξαχθούν παράγωγοι, απαλλαγμένες από τις επιπρόσθετες επιδράσεις άλλων παραγόντων.

Οι παράγωγοι που έχουν παρουσιαστεί, απεικονίζουν τάσεις οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καθοδηγητικές κατά τις διαδικασίες ρύθμισης των θερμοδυναμικών υπολογιστικών μοντέλων. Κατά τη διάρκεια της ρύθμισης, θα πρέπει να δίδεται η δέουσα προσοχή, ώστε οι μεταβολές των μεγεθών, ως προς την εκάστοτε κρίσιμη θερμοδυναμική ιδιότητα, να συμφωνεί με τις τάσεις των αντίστοιχων ευαισθησιών που έχουν παρουσιαστεί.

Οι αλγόριθμοι βελτιστοποίησης των μοντέλων θα πρέπει να αξιοποιούν τις παραγώγους οι οποίες στο πολυδιάστατο επίπεδο αποκαλύπτουν τις βέλτιστες τροποποιήσεις έτσι ώστε να επιτευχθεί η καλύτερη δυνατή ρύθμιση ενός μοντέλου πρόβλεψης της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ενός αέριου συμπυκνώματος.

Επίσης, οι μεταβολές που θα πραγματοποιηθούν στις ιδιότητες θα πρέπει να μην παραβιάζουν τη φυσική πορεία της αλληλουχίας των τιμών τους (π.χ τα p_c φθίνουν καθώς αυξάνεται το μοριακό βάρος ενώ τα T_c αυξάνουν αντίστοιχα).

Η πορεία που προτείνεται να ακολουθηθεί κατά τη ρύθμιση είναι τα μοντέλα να ρυθμίζονται κατά κύριο λόγο με βάση τα βασικά θερμοδυναμικά τους μεγέθη, όπως είναι η πίεση κορεσμού (P_d^u), το μοριακό κλάσμα (η_g), και οι συντελεστές απόκλισης της αέριας και της υγρής φάσης (Z_v) και (Z_L) αντίστοιχα. Οι πυκνότητες της αέριας και της υγρής φάσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά τον έλεγχο τη ορθής σύγκλισης και αν κριθεί απαραίτητο να πραγματοποιηθούν διορθώσεις ως προς τα μεγέθη αυτά. Μια τέτοια ρύθμιση θα εξασφάλιζε την ομαλότητα των προβλέψεων του μοντέλου και προς τα παράγωγα μεγέθη RLD και CPF.

Οι κρίσιμες ιδιότητες, του βαρέως συστατικού, οι οποίες αποτελούν το βασικό εργαλείο της ρύθμισης, θα πρέπει να μεταβάλλονται με μειούμενη σειρά ευαισθησίας, όπως παρατηρείται στα διαγράμματα. Τα ψευδοσυστατικά C6 – C11 μπορούν να συνεισφέρουν ελάχιστα, αν κριθεί ότι υπάρχει περιθώριο για καλύτερη ρύθμιση.

5.6 Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα και τα συμπεράσματα που προέκυψαν, προτείνονται τα εξής θέματα για περαιτέρω μελέτη:

- Επέκταση της μελέτης ευαισθησίας των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και των σύνθετων PVT ιδιοτήτων, ως προς τους συντελεστές k_{ij} .
- Μελέτη της ευαισθησίας των θεμελιωδών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων και των σύνθετων PVT ιδιοτήτων, ως προς τις κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών, για ρευστά με υψηλές περιεκτικότητες σε ανόργανα συστατικά.
- Στάθμιση των ευαισθησιών που προέκυψαν, ως προς τη σύσταση των ρευστών, προκειμένου οι σταθμισμένες παράγωγοι να μπορούν να εφαρμοστούν απ' ευθείας σε διαδικασίες ρύθμισης υπολογιστικών μοντέλων.
- Γενίκευση των σταθμισμένων παραγώγων ως προς πίεση και θερμοκρασία και ανάπτυξη πρότυπων καμπύλων ευαισθησίας κάθε συστατικού για μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών, για μετέπειτα χρήση τους για την καθοδήγηση κατά τις διαδικασίες ρύθμισης των μοντέλων προσομοίωσης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Βαρότσης Ν. (2007), “Μηχανική Ταμιευτήρων”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- [2] Φώσκολος Α. – Παπανικολάου Κ (1994), “Οργανική Γεωχημεία των Ιζηματογενών Πετρωμάτων”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- [3] Κελεσίδης Β (2006), “Τεχνική Γεωτρήσεων”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
- [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] 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
- [7] Van der Waals, J.D. (1873), “Continuity of the Gaseous and Liquid State of Matter”, PhD dissertation, U. of Leiden
- [8] Standing, M.B. (1981), “Volumetric and Phase Behavior of Oil Field Hydrocarbon Systems”, SPE, Richardson, Texas
- [9] Whitson C.H. (1983), “Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions”, SPEJ 683, Trans, AIME, 275.
- [10] Michelsen, M.L. (1981), “Partial Derivatives of Thermodynamic Properties from Equations of State”, report, Inst. for Kemiteknik, Denmark Technical U., Lyngby, Denmark.
- [11] Redlich, O. and Kwong, J.N.S. (1949), “On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions”, Chem. Rev. 44, 233

- [12] Peng, D.Y. and Robinson, D.B. (1976), "A New-Constant Equation of State", Ind. & Eng. Chem. 15, No. 1, 59.
- [13] Soave, G. (1972), "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State", Chem. Eng. Sci. 27, No. 6, 1197.
- [14] Peneloux, A., Rauzy, E., and Freze, R. (1982), "A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes", Fluid Phase Equilibria 8, 7.
- [15] Michelsen, M.L. (1982), "The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation", Fluid Phase Equilibria 9, 21.
- [16] Jhaveri, B.S. and Youngren, G.K. (1988), "Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State To Improve Volumetric Predictions", SPERE 1033.
- [17] Michelsen, M.L. (1982), "The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability", Fluid Phase Equilibria 9, 1.
- [18] Trangenstein, J.A. (1985), "Minimization of Gibbs Energy in Compositional Reservoir Simulation", Chem. Eng. Sci. 12, 2847
- [19] Rachford, H.H. and Rice, J.D. (1952), "Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium", JPT 19; Trans., AIME, 195.
- [20] Baker, L.E., Pierce, A.C., and Luks, K.D. (1982), "Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria", SPEJ 731; Trans., AIME, 273
- [21] Watson, K.M., Nelson, E.F., and Murphy, G.B. (1935), "Characterization of Petroleum Fractions", Ind. Eng. Chem. 27, 1460.
- [22] Watson, K.M., and Nelson, E.F. (1933), "Improved Methods for Approximating Critical and Thermal Properties of Petroleum", Ind. Eng. Chem. 25, No. 8, 880.

[23] Richard C. Selley (1998), "Elements of Petroleum Geology", Second Edition, Imperial College, London, U.K.

[24] Richard Lau (2011), "Reservoir Performance, Chapter 5 Part 1", Educational Petroleum Engineering Video Series, The Petroleum Institute, Abu Dhabi, UAE.

[25] 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.