

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ



Μασούντ Καριμί

«Σύγκριση ακρίβειας πρόβλεψης και αξιολόγηση μεθόδων υπολογισμού της
πυκνότητας πετρελαίων σε συνθήκες ταμειευτήρων»



Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής Βαρότσης Νικόλαος (επιβλέπων)

Καθηγητής Πασαδάκης Νικόλαος

Δρ. Γαγάνης Βασίλειος

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ
ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ

ΧΑΝΙΑ 2015

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την διπλωματική μου εργασία θα ήταν μεγάλη μου παράλειψη να μην ευχαριστήσω τους αρωγούς σε αυτήν την προσπάθεια.

Αρχικά, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Βαρότση, για την καθοδήγηση του και την πολύτιμη συμβολή του σε κάθε φάση της δημιουργίας της παρούσας εργασίας, ο οποίος με τίμησε ιδιαίτερα με την εμπιστοσύνη του για την ανάθεση της στο πρόσωπο μου.

Επίσης, στον κ. Νικόλαο Πασαδάκη για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω στο προσωπικό του εργαστηρίου ανάλυσης ρευστών και πυρήνων υπόγειων ταμιευτήρων, στον Διδάκτορα της σχολής κ. Βασίλειο Γαγάνη, διότι χωρίς την τεχνική και ηθική του υποστήριξη και τις ατελείωτες ώρες που μου αφιέρωσε η υλοποίηση των μεθόδων υπολογισμού της πυκνότητας θα ήταν αδύνατη. Όπως επίσης, ευχαριστώ θερμά και τον κ. Μαρινάκη Δημήτριο.

Ακόμα, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στο προσωπικό του εργαστηρίου Γεωστατιστικής για την συμβολή τους στην στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων των μεθόδων υπολογισμού της πυκνότητας πετρελαίων (ρ , T).

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους και συμφοιτητές μου (ιδιαίτερα τον Κορδιστό Δημήτριο) για τις αξέχαστες εμπειρίες και την συμπαράσταση που μου παρείχαν κατά την διάρκεια των σπουδών μου ως φοιτητής.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αφιερώνεται στον δάσκαλο χημείας κ. Μιχάλη Στεφανουδάκη.

Περίληψη

Στην Μηχανική Ταμιευτήρων η τιμή της πυκνότητας σε συνθήκες ταμιευτήρα, είναι κρίσιμη ιδιότητα διότι προσδιορίζει τη θέση των ρευστών στο πορώδες μέσο, την απόδοση των μεθόδων ανάκτησης, τις πιέσεις που επικρατούν στα διάφορα σημεία του ταμιευτήρα, την αναγκαιότητα ή μη εφαρμογής μεθόδων τεχνητής άντλησης, όπως επίσης και διάφορων άλλων παραμέτρων που χρειάζονται για τους υπολογισμούς της Μηχανικής Ταμιευτήρων και Παραγωγής Πετρελαίου όπως η προσομοίωση του ταμιευτήρα, η μοντελοποίηση της ροής στο πορώδες μέσο, ο υπολογισμός αποθεμάτων, κλπ. Ακόμα η πυκνότητα των ρευστών δεν είναι σταθερή κατά την διάρκεια της εκμετάλλευσης. Έχει άμεση σχέση με την πίεση, την θερμοκρασία και τη σύσταση τους. Για τους παραπάνω λόγους μια ακριβής εκτίμηση της πυκνότητας αποτελεί μείζονος σημασίας για την Μηχανική Ταμιευτήρων και Παραγωγής Πετρελαίου.

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η σύγκριση ακρίβειας πρόβλεψης διαφόρων μεθόδων εκτίμησης/υπολογισμού της πυκνότητας πετρελαίων σε συνθήκες ταμιευτήρων με έμφαση στη χρήση όσο το δυνατόν λιγότερων διαθέσιμων δεδομένων όπως συμβαίνει κατά τα πρώτα στάδια της έρευνας. Οι διάφορες αυτές μέθοδοι μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα εμπειρικά μοντέλα και τα μοντέλα με θεωρητικό υπόβαθρο. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι σχέσεις/εξισώσεις οι οποίες βασίζονται σε δεδομένα παραγωγής. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι καταστατικές εξισώσεις που απορρέουν από την θεωρία των ιδανικών αερίων και χρησιμοποιούν πειραματικά δεδομένα σύστασης και χαρακτηρισμού των ρευστών για την ανάπτυξη τους. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα διπλωματική εργασία εκτός από την σύγκριση ακρίβειας πρόβλεψης των διαφόρων μεθόδων υπολογισμού της πυκνότητας γίνεται και εκτεταμένη ανάλυση ως προς την επιρροή που έχουν οι τυχόν αποκλίσεις των πειραματικών μετρήσεων και των δεδομένων παραγωγής. Η επιρροή αυτή εξετάζεται με την χρήση της παραγώγου της πυκνότητας ως προς τα δεδομένα αυτά.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1.....	11
Εισαγωγή	11
1.1 Εισαγωγή	11
1.2 Ταμιευτήρες υδρογονανθράκων.....	13
1.3 Κατηγορίες πετρελαίου σε συνθήκες ταμιευτήρα	13
1.4 Ιδιότητες ρευστών ταμιευτήρων.....	14
1.5 Ιδιότητες υγρών φάσεων υδρογονανθράκων	16
1.6 Ιδιότητες διφασικών συστημάτων	18
1.7 Σημασία της πυκνότητας.....	20
1.8 Εξέλιξη της τεχνολογίας	21
1.9 Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας	23
Κεφάλαιο 2.....	25
Εργαστηριακός προσδιορισμός ιδιοτήτων ρευστών ταμιευτήρων	25
2.1 Εισαγωγή	25
2.2 Εργαστηριακές μελέτες προσδιορισμού ιδιοτήτων πετρελαίων.....	26
2.2.1 Μελέτη σταθερής μάζας	27
2.2.2 Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (Differential Vaporisation)	28
2.2.3 Τεστ διαχωριστήρα (Separation test).....	29
Κεφάλαιο 3.....	31
Καταστατικές εξισώσεις	31
3.1 Εισαγωγή	31
3.2 Καταστατικές εξισώσεις.....	32
3.2.1 Ιδανικό αέριο.....	33
3.2.2 Καταστατική εξίσωση.....	33
3.2.3 Πραγματικό Αέριο	33
3.3 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις.....	34
3.4 Καταστατική εξίσωση Peng – Robinson (PR EOS)	35
3.5 Κανόνες ανάμειξης.....	37
3.6 Επίλυση κυβικού πολυωνύμου	38
3.7 Ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου	40

Κεφάλαιο 4	43
Υφιστάμενες μεθοδολογίες υπολογισμού της πυκνότητας πετρελαίων	43
4.1 Εισαγωγή	43
4.2 Μέθοδος Standing-Katz	43
4.3 Μέθοδος Alani – Kennedy	49
4.4 Μέθοδος πρόβλεψης πυκνότητας κατά Katz με χρήση μόνο δεδομένων παραγωγής	52
Κεφάλαιο 5	55
Βάση δεδομένων	55
5.1 Εισαγωγή	55
5.2 Βάση δεδομένων	55
5.3 Υπολογισμός κρίσιμων ιδιοτήτων	55
5.4 Σύσταση πετρελαίου	60
5.5 Στατιστική περιγραφή της βάσης δεδομένων	60
Κεφάλαιο 6	65
Αποτελέσματα	65
6.1 Εισαγωγή	65
Μέθοδος Standing-Katz	65
Μέθοδος Alani-Kennedy	66
Μέθοδος Katz	67
Μέθοδος Peng – Robinson	68
6.2 Υπολογισμοί πυκνότητας στην αρχική πίεση ταμειυτήρα	69
Κεφάλαιο 7	73
Ευαισθησία των μεθόδων μέτρησης πυκνότητας ως προς κάθε μεταβλητή εισόδου	73
7.1 Εισαγωγή	73
7.2 Ευαισθησία της πυκνότητας ως προς το MW_{C7+}	74
Μέθοδος Standing-Katz	77
7.3 Ευαισθησία της πυκνότητας ως προς S_{g7+}	78
7.4 Ευαισθησία της πυκνότητας ως προς το GOR	81
7.5 Ευαισθησία της πυκνότητας ως προς την πίεση κορεσμού	83
Peng-Robinson EOS	88
Κεφάλαιο 8	91
Συμπεράσματα	91

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή

Το πετρέλαιο ή αργό πετρέλαιο ή διαφορετικά μαύρος χρυσός είναι ένα σύνθετο μείγμα αποτελούμενο κυρίως από υδρογονάνθρακες (90%-98% κατά βάρος της στοιχειακής ανάλυσης)[1] που περιέχουν θείο, άζωτο και στοιχεία μετάλλων ως δευτερεύοντα συστατικά. Το πετρέλαιο είναι ζωτικός παράγοντας πολυποικίλων εφαρμογών σε ουσιώδεις τομείς της καθημερινής ζωής όπως η παραγωγή ενέργειας, οι μεταφορές, η βιομηχανία, κλπ. Η παγκόσμια αύξηση της ζήτησης πετρελαίου οδηγεί σε εξάντληση των αποθεμάτων και σε ανάγκη εξεύρεσης νέων κοιτασμάτων σε απροσπέλαστες μέχρι πρότινος περιοχές, όπως ταμιευτήρες μεγάλου βάθους, απομακρυσμένες περιοχές της Αρκτικής, σχηματισμούς μεγάλου βάθους σε ερήμους, κλπ. Το βάθος των γεωτρήσεων έχει αυξηθεί εντυπωσιακά με συνέπεια την αξιοποίηση ταμιευτήρων με υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Η πλειονότητα των μαθηματικών εργαλείων και των εμπειρικών σχέσεων που έχουν αναπτυχθεί αναφέρονται για συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας πολύ χαμηλότερες από αυτές που συναντάμε στα κοιτάσματα που πλέον εκμεταλλεύομαστε. Λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και της πίεσης, καθώς αυξάνεται το βάθος του ταμιευτήρα, προκύπτουν σημαντικά σφάλματα στον υπολογισμό, με την χρήση των εργαλείων αυτών, των θερμοδυναμικών μεγεθών ή των παραμέτρων που χρειάζονται για τους υπολογισμούς της Μηχανικής Ταμιευτήρων και Παραγωγής Πετρελαίου όπως η προσομοίωση του ταμιευτήρα, η μοντελοποίηση της ροής στο πορώδες μέσο, ο υπολογισμός αποθεμάτων, κλπ.

Η πραγματοποίηση των εργαστηριακών μελετών προσδιορισμού των ιδιοτήτων ρευστών ταμιευτήρων απαιτεί μεγάλη ποσότητα δείγματος η οποία δεν είναι πάντοτε διαθέσιμη. Επίσης, οι συνθήκες λειτουργίας του συστήματος διαχωρισμού δεν είναι πάντα γνωστές τη στιγμή που ανατίθεται η μελέτη PVT. Ακόμα, το κόστος των μελετών αυτών είναι ιδιαίτερα ακριβό καθώς

περιλαμβάνει το κόστος δειγματοληψίας, αποθήκευσης και μεταφοράς των δειγμάτων, αλλά και το κόστος εκτέλεσης των εργαστηριακών δοκιμών. Σημαντικός παράγοντας είναι και ο χρόνος ο οποίος απαιτείται για κάθε μελέτη. Για τους παραπάνω λόγους οι μελέτες αυτές δεν μπορούν να πραγματοποιηθούν ανα πάσα στιγμή της εκμετάλλευσης. Στην προσομοίωση ταμιευτήρα (Reservoir Simulation), όπου ο ταμιευτήρας διακριτοποιείται σε τμήματα και πραγματοποιείται η μελέτη της ογκομετρικής συμπεριφοράς κάθε τμήματος ξεχωριστά, απαιτούνται πολυάριθμοι υπολογισμοί, που απαιτούν δεδομένα που είναι αδύνατον να μετρηθούν με τις εργαστηριακές μελέτες σε σύντομο χρονικό διάστημα.

Ο όγκος των υδρογονανθράκων σε ένα ταμιευτήρα μπορεί να υπολογιστεί με βάση εργαστηριακές μετρήσεις σε δείγμα από τη γεώτρηση, ωστόσο η διαδικασία αυτή είναι χρονοβόρα και δεν καλύπτει το σύνολο των πιθανών καταστάσεων / συστάσεων των ρευστών. Για το λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα που μπορούν να δώσουν γρήγορη εκτίμηση των σχετικών όγκων της κάθε φάσης του ταμιευτήρα σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή της εκμετάλλευσης. Επίσης, τα αριθμητικά υπολογιστικά μοντέλα περιγράφουν με ακρίβεια την ογκομετρική συμπεριφορά των φάσεων τόσο καθαρών ενώσεων, όσο και μειγμάτων. Κατ'ουσία πρόκειται για αλγορίθμους προσομοίωσης των εργαστηριακών αυτών μελετών, οι οποίοι χρησιμοποιούν καταστατικές εξισώσεις, συνήθως κυβικής μορφής (Equation of State, EoS). Για να μπορούν να χρησιμοποιηθούν αυτά τα μοντέλα πρέπει να προηγηθεί ρύθμιση/σύγκριση του μοντέλου με βάση τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μελετών. Η ρύθμιση (tuning) ενός μοντέλου είναι η διαδικασία μεταβολής των παραμέτρων του, προκειμένου οι υπολογιζόμενες τιμές να πλησιάσουν όσο το δυνατόν τις πειραματικές. Γι' αυτό αρχικά, διεξάγονται οι εργαστηριακές μελέτες και ρυθμίζονται τα μοντέλα κατάλληλα βάση των αποτελεσμάτων τους, ώστε να υπάρχει η μεγαλύτερη δυνατή ταύτιση μεταξύ πειραματικών και υπολογιστικών αποτελεσμάτων. Στη συνέχεια, το ήδη ρυθμισμένο μοντέλο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό όλων των απαραίτητων ιδιοτήτων των ρευστών. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται χρήση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson και άλλων υφιστάμενων μεθοδολογιών για τον υπολογισμό της πυκνότητας διαφορετικών πετρελαϊκών δειγμάτων σε συνθήκες ταμιευτήρα όπως επίσης αξιολογείται και η απόδοση τους για ένα μεγάλο αριθμό πετρελαίων για τα οποία διατίθενται οι μετρημένες τιμές των πυκνοτήτων τους σε συνθήκες ταμιευτήρα.

1.2 Ταμιευτήρες υδρογονανθράκων

Ως ταμιευτήρας υδρογονανθράκων καλείται η υπεδαφική περιοχή όπου οικονομικά εκμεταλλεύσιμη ποσότητα πετρελαίου ή αερίου βρίσκεται εγκλωβισμένη μέσα στους πόρους του πετρώματος. Τα βασικά χαρακτηριστικά του πετρώματος που καθιστούν εκμεταλλεύσιμη την ποσότητα των υδρογονανθράκων είναι η υψηλή διαπερατότητα και το υψηλό ποσοστό πορώδους του πετρώματος όπως και η ποσότητα των ανακτήσιμων υδρογονανθράκων. Οι κατηγορίες ταμιευτήρων υδρογονανθράκων είναι οι ταμιευτήρες πετρελαίου και οι ταμιευτήρες αερίου.

1.2.1 Ταμιευτήρας πετρελαίου

Εάν η θερμοκρασία T του ταμιευτήρα είναι χαμηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία T_c του ρευστού του ταμιευτήρα, τότε ο ταμιευτήρας κατατάσσεται ως ταμιευτήρας πετρελαίου.

1.2.2 Ταμιευτήρας αερίου

Εάν η θερμοκρασία T του ταμιευτήρα είναι υψηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία T_c του ρευστού του ταμιευτήρα, τότε ο ταμιευτήρας κατατάσσεται ως ταμιευτήρας αερίου.

1.3 Κατηγορίες πετρελαίου σε συνθήκες ταμιευτήρα

1.3.1 Ακόρεστο πετρέλαιο

Το ρευστό υπο πίεση $P > P_b$ είναι μονοφασικό υγρό και καλείται ακόρεστο (undersaturated) διότι στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που βρίσκεται τυχόν διαθέσιμη επιπλέον ποσότητα αερίου θα μπορούσε να διαλυθεί σε αυτό.

1.3.2 Κορεσμένο ρευστό

Το πετρέλαιο υπο πίεση $P < P_b$ καλείται κορεσμένο (saturated) διότι ευρισκόμενο ήδη σε διφασική ισορροπία δεν μπορεί να διαλύσει επιπλέον αέριο

1.3.3 Ταμιευτήρας ζώνης αερίου (Gas Cap)

Σην περίπτωση αυτή ο ταμιευτήρας είναι κορεσμένος και περιέχει μια ζώνη αερίου (gas cap) και μια ζώνη υγρού πετρελαίου σε θερμοδυναμική ισορροπία με το υπερκείμενο αέριο. Το σημείο φυσαλίδος του υγρού και το σημείο δρόσου του αερίου συμπίπτουν με την πίεση του κοιτάσματος και κάθε φάση διαθέτει το δικό της διάγραμμα φάσεων και τις δικές της ιδιότητες.

Σημείωση:

Σαν σημείο φυσαλίδος σε μία θερμοκρασία T μπορεί να ορισθεί η πίεση κατά την οποία η πρώτη φυσαλίδα αερίου απελευθερώνεται από το υγρό στο οποίο ευρίσκετο μέχρι τώρα διαλυμένη. Το σημείο αυτό αναφέρεται ως P_b .

1.4 Ιδιότητες ρευστών ταμιευτήρων

Στην παρούσα διπλωματική εξετάζονται οι ιδιότητες πετρελαίων, ωστόσο τα περισσότερα ρευστά στις συνθήκες παραγωγής και άντλησης βρίσκονται σε διφασική ισορροπία υγρού — αερίου. Για αυτό θεωρείται σκόπιμη η αναφορά και των ιδιοτήτων των αερίων φάσεων.

1.4.1 Ιδιότητες αερίων φάσεων υδρογονανθράκων

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

Πετρελαίου οι βασικές ιδιότητες αερίων οι οποίες μελετώνται είναι η σύσταση, η σχετική πυκνότητα του αερίου και ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης.

Σχετική πυκνότητα αέριας φάσης

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

$$s_g = \frac{\rho_{gas}^{SC}}{\rho_{air}^{SC}} \quad (1.1)$$

Για αέρια σε χαμηλή πίεση ο λόγος των πυκνοτήτων μπορεί να εκφραστεί και σαν λόγος μοριακών βαρών και ονομάζεται ειδικό βάρος αερίου μείγματος υδρογονανθράκων. Όπου και ορίζεται ως το μοριακό βάρος του αερίου, προς το μοριακό βάρος ενός αερίου αναφοράς. Για τα αέρια, σαν υλικό αναφοράς χρησιμοποιείται ο ξηρός αέρας:

$$s_g = \frac{MW_{gas}}{MW_{air}} = \frac{MW_{gas}}{28.97 \frac{g}{mole}} \quad (1.2)$$

Το ειδικό βάρος είναι αδιάστατο μέγεθος.

Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης

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

$$B_g = \frac{V_g^{res}}{V_g^{S.C.}} \quad (1.3)$$

Εξ ορισμού το B_g είναι αδιάστατο, ωστόσο πολλές φορές οι δύο όγκοι εκφράζονται με διαφορετικές μονάδες και συγκεκριμένα σε bbl (barrels-βαρέλια) ο όγκος του αερίου σε συνθήκες ταμιευτήρα και σε scf (standard cubic feet -κυβικά πόδια) ο όγκος του αερίου σε κανονικές συνθήκες. Προσοχή πρέπει να δίδεται επίσης αν σαν αποτέλεσμα συμπυκνώσεως μέρους του αερίου εντός της γεώτρησης ή στο σύστημα διαχωρισμού, η σύσταση του αερίου στην επιφάνεια ενδέχεται να είναι διαφορετική από αυτήν στον ταμιευτήρα. Στην περίπτωση αυτή ο όγκος του συμπυκνώματος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη για τον υπολογισμό του όγκου σε συνθήκες ταμιευτήρα.

1.5 Ιδιότητες υγρών φάσεων υδρογονανθράκων

Σαν υγρό ορίζεται το ρευστό εκείνο το οποίο δεν έχει δικό του σχήμα, αλλά έχει δεδομένο όγκο για μια δεδομένη μάζα σε δεδομένες συνθήκες. Παρόλο που η ογκομετρική συμπεριφορά των υγρών έχει μελετηθεί εντατικά, στον τομέα της θεωρίας διατίθενται λιγότερο αξιόπιστα εργαλεία πρόβλεψης από ότι για τα αέρια. Στη Μηχανική Πετρελαίου οι βασικές ιδιότητες των υγρών οι οποίες μελετώνται είναι η σύσταση, η σχετική πυκνότητα υγρού, η συμπιεστότητα υγρών και η πυκνότητα.

1.5.1 Σχετική πυκνότητα υγρής φάσης

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

$$s_o = \frac{\rho_{oil}^{SC}}{\rho_{water}^{SC}} \quad (1.4)$$

1.5.2 Συμπιεστότητα υγρών

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

$$c = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \quad (1.5)$$

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

1.5.3 Πυκνότητα υγρών φάσεων υδρογονανθράκων

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

$$\rho_{oil} = \frac{m_{oil}}{V_{oil}}, \text{ μονάδα μέτρησης στο S.I. είναι } \frac{kg}{m^3} \quad (1.6)$$

Η πυκνότητα μπορεί να προσδιοριστεί υπολογιστικά από τη σύσταση του ρευστού, χρησιμοποιώντας δεδομένα παραγωγής αλλά και πειραματικά.

Ένας άλλος δείκτης ευρύτατης εφαρμογής είναι και η πυκνότητα API η οποία ορίζεται ως ακολούθως:

$$API = \left(\frac{141.5}{s_o^{s.c.}} \right) - 131.5 \quad (1.7)$$

Είναι προφανές ότι τα βαριά πετρέλαια ενώ έχουν υψηλή σχετική πυκνότητα (0.92 – 0.97) έχουν χαμηλό API (22 - 14) το δε αντίστροφο συμβαίνει για τα ελαφρά πετρέλαια.

1.6 Ιδιότητες διφασικών συστημάτων

Στους περισσότερους ταμιευτήρες τα ρευστά στις συνθήκες παραγωγής και άντλησης βρίσκονται σε κατάσταση διφασικής ισορροπίας οπότε το σημείο που συμβολίζει στο διάγραμμα φάσεων p-T τις συνθήκες βρίσκεται εντός του φακέλου φάσεων. Αποτέλεσμα λοιπόν αυτού είναι να συνυπάρχουν δύο φάσεις η υγρή και η αέρια. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της ισορροπίας διφασικών συστημάτων περιλαμβάνει τον υπολογισμό των ολικών μοριακών κλασμάτων κάθε φάσης καθώς και της σύστασης του αερίου και του υγρού. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η κατάσταση μέσα στον ταμιευτήρα με την συνύπαρξη των δυο φάσεων. Από τη στιγμή που η αέρια φάση έχει σχηματιστεί, καθώς η πίεση έχει πέσει κάτω από το σημείο φυσαλίδας κάθε περαιτέρω πτώση της πίεσης έχει σαν αποτέλεσμα:

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

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

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

1.6.1 Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης

Σαν Ογκομετρικός Συντελεστής Σχηματισμού Υγρής Φάσης (Oil Formation Volume Factor) ορίζεται ο λόγος του όγκου που ένα υγρό μείγμα (συμπεριλαμβανομένων και των αερίων που περιλαμβάνει εν διαλύσει) καταλαμβάνει στις συνθήκες ταμιευτήρα, προς τον όγκο του υγρού που θα απομείνει αφού το μείγμα ισορροπήσει σε κανονικές συνθήκες στην επιφάνεια (τα εν διαλύσει αέρια έχουν απελευθερωθεί). Ο συντελεστής αυτός συμβολίζεται με B_o .

$$B_o = \frac{V_o^{res}}{V_o^{S.C.}} \quad (1.8)$$

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

1.6.2 Λόγος αερίου/ πετρελαίου (GOR)

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

$$GOR = \frac{V_g^{S.C.}}{V_o^{S.C.}} \quad (1.9)$$

1.6.3 Λόγος αερίου εν διαλύσει/ πετρελαίου R_s

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

$$R_s = \frac{V_{g,dis}^{S.C.}}{V_o^{S.C.}} \quad (1.10)$$

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

1.7 Σημασία της πυκνότητας

Ένα από τα μεγέθη κεφαλαιώδους σημασίας στην Μηχανική Πετρελαίου είναι η πυκνότητα των φάσεων του φυσικού αερίου και του πετρελαίου, η οποία σε συνθήκες ταμιευτήρα, είναι κρίσιμη ιδιότητα διότι προσδιορίζει τη θέση των ρευστών στο πορώδες μέσο, την απόδοση των μεθόδων ανάκτησης, τις πιέσεις που επικρατούν στα διάφορα σημεία του ταμιευτήρα, την αναγκαιότητα ή μη εφαρμογής μεθόδων τεχνητής άντλησης, κ.λ.π.

Η πυκνότητα των ρευστών δεν είναι σταθερή κατά την διάρκεια της εκμετάλλευσης. Έχει άμεση σχέση με την πίεση, την θερμοκρασία και τη σύσταση τους. Η πίεση του ταμιευτήρα μεταβάλλεται (μειώνεται) συνεχώς κατά την διάρκεια άντλησης του πετρελαίου με αποτέλεσμα να απελευθερώνονται όλο και περισσότερα πτητικά συστατικά του πετρελαίου και την συνεχή μεταβολή (αύξηση) της πυκνότητας του. Ακόμα, σε ορισμένες περιπτώσεις οι γεωτρήσεις εισπίεσης CO_2 στον ταμιευτήρα επηρεάζουν την τιμή της πυκνότητας λόγω της υψηλής αναμειξιμότητας υδρογονανθράκων και CO_2 .

Το CO_2 χρησιμοποιείται ευρέως για την τριτογενή παραγωγή του πετρελαίου. Έρευνες^[7] έδειξαν ότι η έγχυση CO_2 στον ταμιευτήρα πετρελαίου έχει άμεση επίδραση (αύξηση) στην πυκνότητα του πετρελαίου όταν πετρέλαιο και CO_2 αναμειγνύονται. Οι Lansagman and Smith (1993) προτείνουν ότι η αύξηση της πυκνότητας του πετρελαίου οφείλεται στις διαμοριακές δυνάμεις Coulomb ανάμεσα στα μόρια υδρογονανθράκων και CO_2 όταν αναμειχθούν μεταξύ τους. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι αύξηση της πυκνότητας του πετρελαίου δεν συνεπάγεται παραίτητα και αύξηση του ιξώδους^[8].

Επίσης, ο ρυθμός διαχωρισμού υγρού-αερίου κατά την διάρκεια εκμετάλλευσης έχει άμεση σχέση με την πυκνότητα των ρευστών του ταμιευτήρα. Ο διαχωρισμός αυτός οφείλεται στις βαρυτικές δυνάμεις, όσο μεγαλύτερη η πυκνότητα του ρευστού του ταμιευτήρα σε σχέση με την πυκνότητα του αερίου τόσο ο ρυθμός διαχωρισμού είναι εντονότερος. Το συγκεκριμένο φυσικό φαινόμενο ονομάζεται διαχωρισμός λόγω βαρύτητας (Gravity Segregation). Συγκεκριμένα σε ταμιευτήρες με υψηλή διαπερατότητα σε κατακόρυφη διεύθυνση, η βαρύτητα επηρεάζει σημαντικά την κατανομή των ρευστών στο χώρο και την ανακτησιμότητα των υδρογονανθράκων.

Επιπλέον, η σύσταση του υγρού και η πυκνότητα του διαφέρουν ως προς το βάθος του ταμιευτήρα. Όσο αυξάνεται το βάθος μέσα στον ταμιευτήρα, τόσο μειώνεται το γραμμοριακό κλάσμα των ελαφριών συστατικών στην ολική σύσταση με αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της πυκνότητας σε μεγαλύτερα βάθη. Επιπρόσθετα, η διαφορά δυναμικού ($\Delta\Phi$) στο πορώδες μέσο που είναι αναγκαία για τη ροή μιας φάσης έχει άμεση σχέση με την πυκνότητα του ρευστού αυτού στον ταμιευτήρα σύμφωνα με την εξίσωση του δυναμικού ροής που απορρέει από τον νόμο του Darcy.

Για ένα ρευστό υπο κλίση, όπου είναι και η συνηθέστερη μορφή ροής ρευστών στον ταμιευτήρα, ο νόμος του Darcy τροποποιείται ως εξής:

$$U_L = -\frac{k \cdot \rho}{\mu} \cdot \frac{\Delta\Phi}{\Delta L} \quad (1.11)$$

όπου,

$$\Delta\Phi = \frac{P_A - P_B}{\rho} + g \cdot z \quad (1.12)$$

Για τους παραπάνω λόγους μια γρήγορη και αξιόπιστη εκτίμηση της πυκνότητας, χωρίς την ανάγκη από χρονοβόρες εργαστηριακές μελέτες, είναι άκρως σημαντική για τον μηχανικό πετρελαίου.

1.8 Εξέλιξη της τεχνολογίας

Με την εξέλιξη της έρευνας στο αντικείμενο της ισορροπίας φάσεων των ρευστών καθώς και με τον μεγάλο όγκο των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν, επέτράπη η ανάπτυξη μαθηματικών/υπολογιστικών μοντέλων με σκοπό τον εύκολο, γρήγορο, αξιόπιστο, με την χρήση Η/Υ, προσδιορισμό της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών. Η ακρίβεια των μοντέλων αυτών βελτιώνεται συνεχώς, βέβαια ένα ορθά σχεδιασμένο και εκτελεσμένο πείραμα είναι πάντα πολύ πιο αξιόπιστο. Ωστόσο, η ευκολία και η ταχύτητα υπολογισμού που προσφέρουν τα μοντέλα αυτά οδήγησε στην σταδιακή ανάπτυξη σύνθετων μοντέλων περιγραφής της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς και της ροής πραγματικών πολυφασικών μειγμάτων μέσα σε ταμιευτήρες. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι ότι πλέον είμαστε σε θέση να προσομοιώσουμε την διαδικασία εκμετάλλευσης ενός ταμιευτήρα από τα αρχικά στάδια μέχρι και το στάδιο εγκατάλειψης του.

Για να πραγματοποιηθεί μία πλήρης μελέτη ενός κοιτάσματος υδρογονανθράκων, χρησιμοποιείται η μέθοδος της προσομοίωσης του ταμιευτήρα. Ως προσομοίωση ταμιευτήρων πετρελαίου^[2] (reservoir simulation) ορίζεται η διαδικασία που συνδυάζει τη φυσική, τα μαθηματικά, τη μηχανική ταμιευτήρων και τις γεωεπιστήμες με σκοπό την ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης της απόδοσης των ταμιευτήρων ανάλογα με τα εκάστοτε χαρακτηριστικά τους και τις συνθήκες παραγωγής. Η βιομηχανία πετρελαίου τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιεί υπολογιστικά μοντέλα προσομοίωσης προκειμένου να καταστήσει όσο το δυνατό πιο αποδοτική την εκμετάλλευση των ταμιευτήρων υδρογονανθράκων αξιολογώντας διαφορετικά σενάρια παραγωγής. Τα μοντέλα προσομοίωσης αποτελούν την πλέον πολύπλοκη αλλά ολοκληρωμένη προσέγγιση για την περιγραφή της κατάστασης στο εσωτερικό του ταμιευτήρα κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσης των υδρογονανθράκων.

Αρχικά, για την προσομοίωση ενός ταμιευτήρα απαιτείται η συλλογή ενός μεγάλου αριθμού δεδομένων από την έρευνα, την περιχάραξη, την ανάπτυξη του κοιτάσματος υδρογονανθράκων αλλά και από τις εργαστηριακές μελέτες προκειμένου να αναπτυχθεί το φυσικό μοντέλο του ταμιευτήρα. Συνεργάζονται επομένως Γεωλόγοι, Γεωφυσικοί, Μηχανικοί Πετρελαίου αλλά και άλλες ειδικότητες για να προσδιορίσουν τις ιδιότητες και τις ιδιομορφίες του σχηματισμού, και πιο συγκεκριμένα τις ιδιότητες των ρευστών και του πορώδους μέσου. Μέσω αυτής της διαδικασίας θα προκύψουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις φυσικές ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα πετρελαιοφόρα στρώματα όπως το πορώδες, η διαπερατότητα και ο βαθμός κορεσμού σε υδρογονάνθρακες. Επιπλέον, θα προσδιοριστεί η γεωμετρία και η λιθολογική σύσταση του ταμιευτήρα καθώς και η σύσταση του ρευστού. Για την πληρέστερη μελέτη της δομής των υπόγειων σχηματισμών και της σύστασης του ρευστού, εκτός από τις σημειακές τιμές των ανωτέρω μεγεθών, προσδιορίζονται και οι μεταβολές τους στο χώρο. Εφόσον προσδιοριστούν τα μεγέθη αυτά και αναπτυχθεί το φυσικό μοντέλο, στη συνέχεια διατυπώνεται με εξισώσεις το μαθηματικό μοντέλο και μοντελοποιούνται η ροή και οι φυσικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Επίσης, τα δεδομένα παραγωγής του ταμιευτήρα υδρογονανθράκων, που συλλέγονται σε κάθε στάδιο της εκμετάλλευσής του, θα χρησιμοποιηθούν για την υποστήριξη μεταγενέστερων υπολογισμών. Γενικά, για την ανάπτυξη ενός μοντέλου προσομοίωσης συνδυάζονται όλα τα αρχικά διαθέσιμα δεδομένα τα οποία στη συνέχεια ενημερώνονται κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσης προκειμένου το μοντέλο, και επομένως οι προβλέψεις του, να βελτιωθούν.

Οι θεμελιώδεις αρχές που διέπουν τη μοντελοποίηση της ροής των ρευστών είναι η αρχή διατήρησης της μάζας και της ενέργειας και ο νόμος που διέπει τη ροή ρευστών μέσα σε πορώδες μέσο (Νόμος του Darcy). Επίσης, συνήθως λόγω του αργού ρυθμού μετακίνησης των ρευστών μέσα στον ταμιευτήρα θεωρείται ότι σε κάθε σημείο και κάθε χρονική στιγμή επικρατούν συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αναπτύχθηκαν διάφορα εργαλεία προσέγγισης των ζητούμενων τιμών, όπου η βασική αρχή πάνω στην οποία στηρίζεται κάθε τέτοια προσέγγιση είναι η διακριτοποίηση του συνεχούς του ταμιευτήρα σε στοιχειώδη τμήματα (σύνολα διακεκριμένων τιμών) τα οποία ονομάζονται κελία (cells ή grid blocks). Η διακριτοποίηση αναφέρεται τόσο ως προς τον χώρο όσο και ως προς το χρόνο. Κατά αυτό τον τρόπο, προσδιορίζονται οι σημειακές τιμές των μεγεθών σε κάθε σημείο χώρου και χρόνου. Ο ταμιευτήρας διαχωρίζεται σε ένα μεγάλο αριθμό κελίων ή διαφορετικά σε ένα μεγάλο αριθμό τμημάτων χώρου και χρόνου, όπου κάθε κελίο μελετάται ξεχωριστά. Η μέθοδος της προσομοίωσης υποθέτει ότι το κάθε κελίο του ταμιευτήρα συμπεριφέρεται σαν μία δεξαμενή (tank model) με ενιαία πίεση και θερμοκρασία ρευστών καθώς και σύσταση των επιμέρους φάσεων για κάθε συγκεκριμένη χρονική στιγμή και κατά τη ροή του ρευστού επικοινωνεί με όλα τα γειτονικά κελία μεταφέροντας μάζα και ενέργεια. Υπάρχουν σήμερα διάφοροι τύποι προσομοίωσης ταμιευτήρων που εφαρμόζονται στο χώρο του πετρελαίου και οι οποίοι διακρίνονται ως προς τις παραδοχές που ο καθένας δέχεται (Black Oil, Compositional, Thermal models) καθώς και ως προς τις διαστάσεις υπό τις οποίες πραγματοποιείται η μοντελοποίηση (μονοδιάστατη, δισδιάστατη, τρισδιάστατη).

1.9 Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας

Το αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η σύγκριση ακρίβειας πρόβλεψης διαφόρων μεθόδων εκτίμησης/υπολογισμού της πυκνότητας πετρελαίων σε συνθήκες ταμιευτήρων με έμφαση στη χρήση όσο το δυνατόν λιγότερων διαθέσιμων δεδομένων όπως συμβαίνει κατά τα πρώτα στάδια της έρευνας. Οι διάφορες αυτές μέθοδοι μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα εμπειρικά μοντέλα και τα μοντέλα με θεωρητικό υπόβαθρο. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι σχέσεις/εξισώσεις οι οποίες βασίζονται σε δεδομένα παραγωγής. Στην δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι καταστατικές εξισώσεις που απορρέουν από την θεωρία των ιδανικών αερίων και χρησιμοποιούν πειραματικά δεδομένα σύστασης και χαρακτηρισμού των ρευστών για την ανάπτυξη τους. Τα δεδομένα παραγωγής όπως και τα πειραματικά δεδομένα είναι δυνατόν να

αποκλίνουν από τις πραγματικές τιμές με αποτέλεσμα και η τιμή της πυκνότητας που υπολογίζεται να μην μπορεί να έχει πλήρη ταύτιση με την πραγματική της τιμή. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα διπλωματική εργασία εκτός από την σύγκριση ακρίβειας πρόβλεψης των διαφόρων μεθόδων υπολογισμού της πυκνότητας γίνεται και εκτεταμένη ανάλυση ως προς την επιρροή που έχουν οι τυχόν αποκλίσεις των πειραματικών μετρήσεων και των δεδομένων παραγωγής. Η επιρροή αυτή εξετάζεται με την χρήση της παραγώγου της πυκνότητας ως προς τα δεδομένα αυτά. Ο υπολογισμός των παραγώγων των ιδιοτήτων έγινε με αριθμητικές μεθόδους και συγκεκριμένα με αριθμητική παραγωγή.

Στην παρούσα εργασία η μελέτη των ευαισθησιών γίνεται μέσω του υπολογισμού των παραγώγων των βασικών ιδιοτήτων της κάθε μεθόδου υπολογισμού της πυκνότητας. Χαρακτηριστικές ιδιότητες κάθε μεθόδου είναι το μοριακό βάρος και η σχετική πυκνότητα του βαρέως κλάσματος, όπως επίσης η πίεση κορεσμού και το GOR.

Η αριθμητική παραγωγή^[9] είναι η διαδικασία της εύρεσης της αριθμητικής τιμής της παραγώγου μιας συνάρτησης $f(x)$ χρησιμοποιώντας τιμές της ίδιας της συνάρτησης. Η πιο απλή μορφή αριθμητικής παραγωγής είναι η προσέγγιση 2 σημείων. Συγκεκριμένα για ένα σημείο x προσδιορίζεται η τιμή της $f(x)$, στη συνέχεια επιλέγεται μια μικρή ποσότητα h (είτε αρνητική είτε θετική), η οποία αντιπροσωπεύει μια μικρή μεταβολή του x , και υπολογίζεται η τιμή της $f(x+h)$. Η παράγωγος προκύπτει από την εξίσωση:

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (1.13)$$

Κεφάλαιο 2

Εργαστηριακός προσδιορισμός ιδιοτήτων ρευστών ταμιευτήρων

2.1 Εισαγωγή

Οι πειραματικές μελέτες ιδιοτήτων ρευστών ταμιευτήρων βοηθούν στο να υπολογιστούν σημαντικές ιδιότητες οι οποίες έχουν άμεση σχέση με την εξόρυξη του πετρελαίου και φυσικού αερίου όπως είναι οι ογκομετρικοί συντελεστές σχηματισμού αέριας και υγρής φάσης (B_g και B_o αντίστοιχα), ο λόγος αερίου/πετρελαίου (GOR), ο λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο (R_s) καθώς και ο συντελεστής ισοθεμοκρασιακής συμπίεστότητας (c).

Οι μελέτες των ιδιοτήτων των ρευστών του ταμιευτήρα έχει καθιερωθεί να αποκαλούνται και μελέτες PVT, όπου PVT η συντομογραφία στα αγγλικά των τριών βασικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που είναι η πίεση (P), ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T). Κατα τη διάρκεια μελέτης ενός PVT πειράματος βασικός στόχος είναι η προσδιορισμός της συμπεριφοράς του αερίου που ήδη υπάρχει διαλυμένο στο πετρέλαιο καθώς η πίεση του ταμιευτήρα πέφτει κάτω από το σημείο βρασμού. Η πτώση πίεσης στον ταμιευτήρα επιτυγχάνεται με την συνεχή άντληση του πετρελαίου. Εργαστηριακά επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας τον κατάλληλο εξόπλισμο. Οι βασικές εργαστηριακές μελέτες που πραγματοποιούνται σε ένα PVT εργαστήριο είναι η Μελέτη Σταθερής Μάζας (Constant Mass Study), Μελέτη Διαφορικής Εξάτμισης (Differential Vaporisation) και Μελέτη αριστοποίησης των Συνθηκών Διαχωρισμού (Separation Test).

2.2 Εργαστηριακές μελέτες προσδιορισμού ιδιοτήτων πετρελαίων

Για την εκμετάλλευση ενός ταμιευτήρα είναι απαραίτητη η γνώση των φάσεων που σχηματίζονται μέσα σε αυτόν κατά τη διάρκεια της εκμετάλλευσης, καθώς και οι ιδιότητές τους αλλά και οι μεταβολές αυτών με τις συνθήκες. Η ύπαρξη μεγάλης ποσότητας διαλυμένου αερίου στο πετρέλαιο σε συνθήκες ταμιευτήρα, οδηγεί στην συρρίκνωση του πετρελαίου όταν αυτό εκτονωθεί σε επιφανειακές συνθήκες. Επίσης, το ελεύθερο αέριο σε συνθήκες ταμιευτήρα εκτονώνεται μέχρι και μερικές εκατοντάδες φορές όταν βρεθεί σε επιφανειακές συνθήκες. Οι παραπάνω παρατηρήσεις οδήγησαν στην ανάγκη επινόησης κάποιων μεγεθών τα οποία να εκφράζουν και να ποσοτικοποιούν αυτές τις αλληλεπιδράσεις, ώστε να διευκολύνονται οι υπολογισμοί. Οι PVT ιδιότητες προσδιορίζονται με εργαστηριακές μεθόδους σε εξειδικευμένα εργαστήρια τα οποία ανήκουν είτε στις ίδιες εταιρείες πετρελαίου ή τις περισσότερες φορές σε εταιρείες που ειδικεύονται στην εκπόνηση εργαστηριακών μελετών και προσφέρουν υπηρεσίες υψηλής τεχνολογίας. Οι μελέτες αυτές όσον αφορά την προέλευση των δειγμάτων χωρίζονται σε μελέτες επί επιφανειακών δειγμάτων και μελέτες επί υπόγειων δειγμάτων. Στην περίπτωση των επιφανειακών δειγμάτων, απαιτείται να πραγματοποιηθεί ανάμειξη των δειγμάτων υγρού και αερίου του διαχωριστήρα στην κατάλληλη αναλογία που ορίζεται από το GOR το οποίο μετρήθηκε στο εργοτάξιο κατά τη διάρκεια της δειγματοληψείας. Επίσης, ανάλογα με την θέση της θερμοκρασίας του ταμιευτήρα ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία στο διάγραμμα φάσεων, διακρίνονται σε μελέτες πετρελαίων και μελέτες αέριων συμπυκνωμάτων. Στην παρούσα διπλωματική, η οποία περιορίζεται στη μελέτη πετρελαίων θα γίνει αναφορά μόνο στις μελέτες πετρελαίων.

Για την ορθή επίτευξη του προσδιορισμού των ιδιοτήτων αυτών του ρευστού απαιτείται εργαστηριακός εξοπλισμός και ογκομετρική βαθμονόμηση του συστήματος PVT. Τα κυριότερα στοιχεία του εξοπλισμού ενός εργαστηρίου PVT είναι τα ακόλουθα:

- Κελία υψηλής πίεσης (αυτόκλειστα)
- Εργαστηριακός κλίβανος
- Πυκνόμετρο
- Συσκευή μέτρησης όγκου αερίων
- Φιάλες μεταφοράς ρευστών
- Μανόμετρο

- Συσκευή μέτρησης όγκου αερίων

Είναι προφανές ότι η δυνατότητα χρήσης του εξοπλισμού στο πεδίο δεν είναι άμεση και οι εργαστηριακές μελέτες απαιτούν αρκετό χρόνο που μπορεί να είναι επιζήμιος τις περισσότερες των περιπτώσεων.

Μια από τις βασικές ιδιότητες που μετρώνται σε μία μελέτη PVT, είναι η πυκνότητα του πετρελαίου. Στο εργαστήριο χρησιμοποιείται το πυκνόμετρο DMA 35 Anton Paar. Λειτουργεί σε θερμοκρασίες από 0 °C μέχρι 40 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση μετρώντας πυκνότητες υγρών μέχρι $1.999 \frac{gr}{cm^3}$ με ακρίβεια $\pm 0.0001 \frac{gr}{cm^3}$. Η λειτουργία του στηρίζεται στον προσδιορισμό από μικροεπεξεργαστή της περιόδου ταλάντωσης ενός σωλήνα σχήματος U τοποθετημένου εντός ηλεκτρικού πεδίου. Ο χρόνος αυτός είναι συνάρτηση της πυκνότητας του υγρού που βρίσκεται στο εσωτερικό του.

Οι βασικές μελέτες PVT για τα πετρέλαια είναι:

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

2.2.1 Μελέτη σταθερής μάζας

Η μελέτη σταθερής μάζας χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της πίεσης κορεσμού, δηλαδή της πίεσης στην οποία εμφανίζεται η δεύτερη φάση, της ισοθερμοκρασιακής συμπεστότητας της υγρής φάσης και του σχετικού της όγκου σε θερμοκρασία ταμιευτήρα. Επίσης, μέσω της μελέτης αυτής προσδιορίζεται η ογκομετρική συμπεριφορά των δύο φάσεων κάτω από την πίεση κορεσμού. Αρχικά, το δείγμα τοποθετείται σε κελί υψηλής πίεσης και θερμαίνεται στην θερμοκρασία του ταμιευτήρα (το κελί είτε περιβάλλεται με μανδύα κυκλοφορίας θερμού υγρού είτε είναι τοποθετημένο μέσα σε αερόλουτρο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας). Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το δείγμα με τη βοήθεια αντλίας αρχικά συμπιέζεται στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα p_i και μετρείται ο όγκος του. Ακολούθως η πίεση μειώνεται σταδιακά μέχρι το σημείο φυσαλίδας το οποίο και προσδιορίζεται γραφικά από το διάγραμμα p - V (σημείο καμπής). Επίσης προσδιορίζεται η συμπεστότητα (προσδιορισμός

παραγώγου με αριθμητική παραγωγή) του ρευστού στην μονοφασική περιοχή. Η ίδια διαδικασία συνεχίζεται και κάτω από το σημείο κορεσμού έως ότου η πίεση μειωθεί κατά στάδια μέχρι μια τιμή που εκτιμάται ότι θα είναι χαμηλότερη από την τελική πίεση που θα επικρατεί στον ταμιευτήρα κατά την στιγμή που θα σταματήσει η παραγωγή. Στο δεύτερο στάδιο της μελέτης μετριέται η συμπιεστότητα του διφασικού ρευστού σε πιέσεις εντός του φακέλου φάσεων χωρίς να έχει πραγματοποιηθεί καμία απομάκρυνση αέριας ή υγρής φάσης. Το δείγμα αναταράσσεται αρκετά κατά τη διάρκεια του πειράματος, ώστε να εξασφαλιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία. Μετά την ισορροπία του διφασικού πλέον μείγματος μετριέται ο συνολικός όγκος (υγρού και αερίου). Έτσι συγκρίνονται οι όγκοι σε κάθε πίεση ως προς τον όγκο του υγρού στην πίεση του σημείου φυσαλίδας και προκύπτει ο σχετικός όγκος.

2.2.2 Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (Differential Vaporisation)

Η μελέτη διαφορικής εξάτμισης έχει ως στόχο να προσομοιώσει στο εργαστήριο τις μεταβολές στη θερμοδυναμική ισορροπία που λαμβάνουν χώρα μέσα στον ταμιευτήρα κατά την διάρκεια της παραγωγής κάτω από το σημείο φυσαλίδας του πετρελαίου, καθώς για λόγους διαφορετικής κινητικότητας η αέρια φάση συνεχώς απομακρύνεται από την υγρή φάση με την οποία έχει αποκαταστήσει προηγουμένως ισορροπία. Το δείγμα που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη σταθερής μάζας επανασυμπιέζεται στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα και αναταράζεται για να εξασφαλιστεί η πλήρης επαναδιάλυση του αερίου στο υγρό. Ακολούθως, η πίεση του υγρού αποκαθίσταται στο επίπεδο της πίεσης φυσαλίδας. Το διάστημα πίεσης μεταξύ του σημείου φυσαλίδας και της ατμοσφαιρικής πίεσης χωρίζεται σε στάδια (συνήθως 5 έως 10) και για κάθε στάδιο ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία αρχίζοντας από το μονοφασικό σύστημα στο σημείο φυσαλίδας:

Απομακρύνεται ρευστό από τον πυθμένα του κελιού αυξάνοντας κατά αυτόν τον τρόπο τον όγκο του δείγματος και μειώνοντας την πίεση στο επίπεδο του επόμενου σταδίου. Το σύστημα τώρα είναι σε διφασική ισορροπία.

Αφού το σύστημα ισορροπήσει πλήρως, ολόκληρη η ποσότητα του υπερκείμενου αερίου απομακρύνεται ισοβαρώς από το κελί και μετριέται ο όγκος της τόσο υπό τις επικρατούσες

συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, όσο και υπό κανονικές συνθήκες. Ένα δείγμα του παραχθέντος αερίου εισάγεται στον χρωματογράφο για την μέτρηση της σύστασής του.

Μετρίεται ο όγκος του απομένοντος υγρού μετά την απομάκρυνση μέρους των πτητικών εν διαλύσει συστατικών του.

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

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

Από την μελέτη αυτή υπολογίζονται οι ογκομετρικοί συντελεστές σχηματισμού υγρής και αέριας φάσης, οι λόγοι αερίου εν διαλύσει/πετρέλαιο Rs και πυκνότητες της υγρής φάσης σε κάθε στάδιο.

2.2.3 Τεστ διαχωριστήρα (Separation test)

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

Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα του ρευστού του ταμιευτήρα υφίσταται μια αλληλουχία εκτονώσεων ίδια με αυτές που υφίσταται το ρευστό του κοιτάσματος όταν διέλθει από το σύστημα παραγωγής στην επιφάνεια. Αρχικά, το δείγμα βρίσκεται σε συνθήκες κορεσμού και μετρίεται ο όγκος του. Στη συνέχεια, το δείγμα εκτονώνεται στη πίεση και τη θερμοκρασία του πρώτου διαχωριστήρα. Ο όγκος του υγρού και του αερίου μετρώνται και το αέριο απομακρύνεται για

ανάλυση χρωματογραφίας. Το υγρό που απέμεινε μετά την απομάκρυνση του αερίου εκτονώνεται στις συνθήκες του δεύτερου διαχωριστήρα και ακολουθείται η ίδια διαδικασία μέχρι τις επιφανειακές συνθήκες, όπου μετριέται ο τελικός όγκος του υγρού και η σχετική πυκνότητα.

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

Το ισοζύγιο μάζας μεταξύ των moles του αρχικού υγρού που εισέρχεται και των προϊόντων που εξέρχονται από το σύστημα, χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό μεγεθών όπως ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης B_o , ο συντελεστής συρρίκνωσης SF και το GOR.

Κεφάλαιο 3

Καταστατικές εξισώσεις

3.1 Εισαγωγή

Οι καταστατικές εξισώσεις EoS είναι πολλές σε αριθμό και βασίζονται στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων αποτελεί συνδυασμό των νόμων του Boyle του Charles-Gay Lussac και του Avogadro (1661, 1787, 1808 αντίστοιχα). Εμπειρικά αποδείχτηκε ότι οι καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν σημαντικό σφάλμα στον υπολογισμό του όγκου του υγρού κυρίως αλλά και του αέριου σε συνθήκες διάφορες των κανονικών. Αργότερα αναπτύχθηκαν κυβικές καταστατικές εξισώσεις βασιζόμενες στην εξίσωση του van Der Waals (1873), οι οποίες έδιναν πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα στον υπολογισμό του όγκου συγκριτικά με την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Έχουν συνήθως δύο [2] ή τρεις [3] παραμέτρους a , b , c , ή συνδυασμό αυτών. Ωστόσο, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις cEoS, παρ'όλο που είναι ισχυρά μαθηματικά εργαλεία δεν μπορούν να προβλέψουν με ακρίβεια το γραμμομοριακό όγκο των ρευστών, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση στον υπολογισμό των πυκνοτήτων των υγρών, καθώς και των αερίων σε υψηλές πιέσεις. Για τον ακριβή υπολογισμό του όγκου των υγρών υδρογονανθράκων, είτε στον ταμιευτήρα είτε στην επιφάνεια, απαιτείται η χρήση συντελεστών διόρθωσης των τιμών που υπολογίζονται με τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις όπως είναι ο Συντελεστής Διόρθωσης Γραμμομοριακού Όγκου (Volume Shift Factor, or Volume Translation). Ο συντελεστής αυτός προστίθεται στον εκτιμώμενο γραμμομοριακό όγκο των κυβικών καταστατικών εξισώσεων για ρεαλιστικότερη πρόβλεψη του όγκου. Οι πλέον διαδομένες κυβικές καταστατικές εξισώσεις στην πετρελαιοβιομηχανία είναι αυτές των Soave-Redlich-Kwong (SRK) και των Peng-Robinson (PR) (Peng και Robinson, 1976).

3.2 Καταστατικές εξισώσεις

Οι καταστατικές εξισώσεις αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις οι οποίες συνδυάζουν τις βασικές θερμοδυναμικές μεταβλητές p , V και T ενός ρευστού σε κατάσταση ισορροπίας^[11] με τη σύσταση του. Η ανάπτυξη τους με την πάροδο του χρόνου υπήρξε εξαιρετικά εντυπωσιακή δεδομένου ότι ενώ οι πρώτες προσπάθειες ξεκίνησαν με χρήση του νόμου Van Der Waals για την περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς απλών συστατικών, πλέον μπορούν να περιγράψουν με ικανοποιητική ακρίβεια τη συμπεριφορά σύνθετων ρευστών που αποτελούνται από πολλά επιμέρους συστατικά συμπεριλαμβανομένων των πολικών και πολυμερών. Ειδικά στο χώρο της Μηχανικής Πετρελαίου, η δυνατότητα περιγραφής πολυσυστατικών ρευστών με χρήση κανόνων μείξης και η εφαρμογή τους για την μαθηματική περιγραφή της θερμοδυναμικής ισορροπίας φάσεων τις έχει καταστήσει ως ένα ευρύτατα χρησιμοποιούμενο εργαλείο.

Η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη κατηγορία καταστατικών εξισώσεων για την περιγραφή της συμπεριφοράς των πετρελαιοειδών ρευστών είναι αυτή των κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Στη γενικότερη τους μορφή, μπορούν να περιγραφούν από τη σχέση :

$$p = \frac{R \cdot T(V^2 + \alpha \cdot V + \beta)}{V^3 + \lambda \cdot V^2 + \mu \cdot V + \nu} \quad (3.1)$$

όπου οι επιμέρους παράμετροι αποτελούν εν γένει συναρτήσεις της θερμοκρασίας και, εάν πρόκειται για μείγμα, της σύστασης του ρευστού. Αν και οι κλασικές συνθήκες του σημείου καμπής της πίεσης ως προς τον όγκο στο κρίσιμο σημείο:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{p_c, T_c, V_c} = \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{p_c, T_c, V_c} = 0 \quad (3.2)$$

περιορίζουν τους βαθμούς ελευθερίας των παραμέτρων α , β , λ , μ και ν , εντούτοις από τις διαφορετικές τιμές που μπορούν να προκύψουν διαφορετικές κυβικές καταστατικές εξισώσεις όπως η Soave-Redlich-Kwong, η Peng-Robinson, η Zudkevitch-Joffe και η Schmidt-Wenzel κάθε μια από τις οποίες εμφανίζει διαφορετική απόδοση στη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς των πετρελαιοειδών ρευστών.

3.2.1 Ιδανικό αέριο

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

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

3.2.2 Καταστατική εξίσωση

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

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (3.3)$$

Η παραπάνω εξίσωση γίνεται όλο και πιο ακριβής όσο ελαττώνεται η πυκνότητα. Η σταθερά των αερίων R , είναι μια θεμελιώδης σταθερά, ανεξάρτητη από την φύση του αερίου. Ένα αέριο η θερμοδυναμική συμπεριφορά του οποίου υπακούει με ακρίβεια την καταστατική εξίσωση ονομάζεται ιδανικό αέριο. Σε πολύ χαμηλές πιέσεις (της τάξεως της ατμοσφαιρικής πίεσης) και θερμοκρασίες όχι μακριά από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, η καταστατική εξίσωση των αερίων ισχύει ακόμα και για τα μείγματα υδρογονανθράκων τα οποία μολονότι γενικά απέχουν πολύ από το να χαρακτηριστούν ιδανικά αέρια συμπεριφέρονται σαν αυτά κάτω από τις ανωτέρω συνθήκες. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι τα μόριά τους απέχουν πολύ το ένα από το άλλο και οι μεταξύ τους ελκτικές δυνάμεις είναι πολύ ασθενείς.

3.2.3 Πραγματικό Αέριο

Η βιομηχανία του πετρελαίου εισήγαγε και εφαρμόζει έναν απλό διορθωτικό συντελεστή στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων που της επέτρεψε να επεκτείνει το πεδίο εφαρμογής

της με καλά αποτελέσματα στα μίγματα αερίων υδρογονανθράκων στις συνήθεις συνθήκες παραγωγής. Ο συντελεστής αυτός που ονομάζεται συντελεστής συμπιεστότητας ή συντελεστής απόκλισης συμβολίζεται με Z και όντας συνάρτηση της πίεσης της θερμοκρασίας και της σύστασης προσδιορίζεται πειραματικά. Ο συντελεστής απόκλισης ορίζεται σαν ο λόγος του πραγματικού όγκου του αερίου προς τον όγκο που θα καταλάμβανε αν το αέριο συμπεριφερόταν σαν ιδανικό υπό τις ίδιες συνθήκες. Επομένως το Z είναι αδιάστατο και εκφράζει το μέτρο της απόκλισης της συμπεριφοράς ενός πραγματικού αερίου από αυτήν του ιδανικού. Η καταστατική εξίσωση για τα πραγματικά αέρια είναι:

$$p \cdot V = n \cdot Z \cdot R \cdot T \quad (3.4)$$

3.3 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις (cEOS)^[4] είναι εξισώσεις που σχετίζονται με την πίεση, τον όγκο και τη θερμοκρασία. Περιγράφουν με ακρίβεια την ογκομετρική συμπεριφορά και τις φάσεις των καθαρών ενώσεων και μειγμάτων, απαιτώντας μόνο τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα του κάθε συστατικού. Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων όλων των φάσεων. Η ογκομετρική συμπεριφορά υπολογίζεται λύνοντας μια απλή κυβική εξίσωση, η οποία συνήθως εκφράζεται ως προς τον συντελεστή συμπιεστότητας Z , όπου

$$Z = \frac{p \cdot V}{n \cdot R \cdot T} \quad (3.5)$$

και έχει τη μορφή:

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \quad (3.6)$$

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

Κρίσιμες και ανηγμένες ιδιότητες

Κρίσιμες συνθήκες (Critical) ενός ρευστού ονομάζονται οι συνθήκες εκείνες στις οποίες η αέρια και η υγρή φάση έχουν ίδιες θερμοδυναμικές ιδιότητες και σύσταση. Οι κρίσιμες ιδιότητες

για καθαρά συστατικά είναι γνωστές ενώ για μείγματα υπολογίζονται μέσω συσχετίσεων (correlations). Οι συμβολισμοί που χρησιμοποιούνται είναι:

p_c = κρίσιμη πίεση

T_c = κρίσιμη θερμοκρασία

V_c = κρίσιμος όγκος

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

$$p_r = \frac{p}{p_c}, T_r = \frac{T}{T_c}, V_r = \frac{V}{V_c} \quad (3.7)$$

Ακεντρικός Παράγοντας (Acentric Factor)

Ο ακεντρικός παράγοντας^[5], ο οποίος προσδιορίστηκε το 1955 από τον Pitzer αποτελεί ένα δείκτη της απόκλισης των μορίων από τη σφαιρικότητα. Ορίζεται από την σχέση :

$$\omega = -\log_{10} \left[\lim_{\left(\frac{T}{T_c}\right) \rightarrow 0.7} \frac{p_v}{p_c} \right] - 1 \quad (3.8)$$

όπου,

p_v = πίεση αέριας φάσης, σε θερμοκρασία T

Ο ακεντρικός παράγοντας για καθαρά συστατικά είναι γνωστός ενώ για μείγματα υπολογίζεται μέσω συσχετισμών (correlations) όπου και θα αναλυθεί εκτεταμένα παρακάτω.

3.4 Καταστατική εξίσωση Peng – Robinson (PR EOS)

Από τις πολυάριθμες κυβικές καταστατικές εξισώσεις που υπάρχουν, στην παρούσα διπλωματική εργασία, για τον υπολογισμό της πυκνότητας πετρελαίων σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας χρησιμοποιήθηκε η καταστατική εξίσωση των Peng-Robinson (PR EOS) που αναπτύχθηκε το 1976 και είναι η κάτωθι.

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{\alpha \cdot a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (3.9)$$

$$a_i = \Omega_a \frac{(R^2 \cdot T_c^2)}{p_c}, \Omega_a = 0.45724 \quad (3.10)$$

$$b_i = \Omega_b \frac{(R \cdot T_c)}{p_c}, \Omega_b = 0.0778 \quad (3.11)$$

$$\alpha_i = [1 + m \cdot (1 - \sqrt{T_r})]^2, \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3.12)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \quad (3.13)$$

εάν όμως $\omega > 0,49$ τότε

$$m_i = 0.36796 + 1.485 \cdot \omega - 0.1644 \cdot \omega^2 + 0.01667 \cdot \omega^3 \quad (3.14)$$

όπου:

ω = ακεντρικός παράγοντας

όπου :

R = η σταθερά αερίων, $10.73 \frac{psia \cdot ft^3}{lb \cdot mol \cdot ^\circ R}$

V = μοριακός όγκος, $\frac{ft^3}{lb \cdot mol}$

T = θερμοκρασία, $^\circ R$

P = πίεση, $psia$

a_i, b_i, α_i = παράμετροι

Αναδιατάσσοντας την εξίσωση (3.9) σε μορφή τέτοια, έτσι ώστε να υπολογίζει τον συντελεστή συμπίεστικότητας παίρνει την παρακάτω πολυωνυμική μορφή τρίτου βαθμού:

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 3B^2 - 2B) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.15)$$

όπου:

$$A = a \cdot \frac{P}{(R \cdot T)^2} \quad (3.16)$$

$$B = b \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (3.17)$$

Εφόσον υπολογίστηκε ο συντελεστής συμπιεστότητας εν συνεχεία, γνωρίζοντας το M_a , το φαινόμενο μοριακό βάρος, $M_a = \sum x_i M_i$ μπορούμε να υπολογίσουμε την πυκνότητα του υγρού πετρελαίου με την παρακάτω εξίσωση:

$$\rho = \frac{P \cdot M_a}{R \cdot T \cdot Z} \quad (3.18)$$

όπου,

$$\rho = \text{πυκνότητα πετρελαίου, } \frac{lb}{ft^3}$$

3.5 Κανόνες ανάμειξης

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

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

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

$$A = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n z_i z_j A_{ij} \quad (3.19)$$

$$B = \sum_{i=1}^n z_i B_i \quad (3.20)$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \quad (3.21)$$

όπου,

z_i = σύσταση

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

Ο συντελεστής αλληλεπίδρασης k_{ij} είναι δυαδικός συντελεστής, ο οποίος προκύπτει εμπειρικά.

Ο συντελεστής αυτός χρησιμοποιείται στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις για την καλύτερη πρόβλεψη της συμπεριφοράς των ρευστών. Οι τιμές του δεν είναι σταθερές αλλά εξαρτώνται την σύσταση των συστατικών.

3.6 Επίλυση κυβικού πολυωνύμου

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

$$Z^3 + \alpha_2 Z^2 + \alpha_1 Z + \alpha_0 = 0 \quad (3.22)$$

όπου,

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= A - 3B^2 - 2B \\ \alpha_0 &= -AB + B^2 + B^3 \\ \alpha_0 &= -AB + B^2 + B^3 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Τα α_2 , α_1 και α_0 είναι συντελεστές συναρτήσεων της πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασης. Στη συνέχεια, υπολογίζεται η διακρίνουσα η οποία δίνεται από την σχέση :

$$D = Q^3 + R^2 \quad (3.24)$$

όπου,

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{R}{\sqrt{-Q^3}} \right) \quad (3.25)$$

$$R = \frac{9a_1 a_2 - 27a_0 - 2a_2^3}{54} \quad (3.26)$$

Εάν $\Delta > 0$ τότε η εξίσωση έχει μια πραγματική και δύο μιγαδικές ρίζες. Ο υπολογισμός των συντελεστών συμπίεστότητας δίνεται από τις εξισώσεις:

$$\begin{aligned}
Z_1 &= -\frac{a_3}{3} + (S + T) \\
Z_2 &= -\frac{a_3}{3} - \frac{1}{2}(S + T) + \frac{1}{2}i\sqrt{3}(S - T) \\
Z_3 &= -\frac{a_3}{3} - \frac{1}{2}(S + T) - \frac{1}{2}i\sqrt{3}(S - T)
\end{aligned} \tag{3.27}$$

όπου:

$$\begin{aligned}
S &= \sqrt[3]{R + \sqrt{D}} \\
T &= \sqrt[3]{R - \sqrt{D}}
\end{aligned} \tag{3.28}$$

Οι συντελεστές S και T μπορεί να είναι είτε πραγματικοί αριθμοί είτε μιγαδικοί. Εάν $D < 0$ τότε οι ρίζες της εξίσωσης είναι πραγματικές και ο υπολογισμός των συντελεστών συμπιεστότητας δίνεται από τις εξισώσεις:

$$\begin{aligned}
Z_1 &= 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{a_2}{3} \\
Z_2 &= 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - \frac{a_2}{3} \\
Z_3 &= 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) - \frac{a_2}{3}
\end{aligned} \tag{3.29}$$

όπου:

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{R}{\sqrt{-Q^3}}\right) \tag{3.30}$$

Η επίλυση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης εφαρμόζεται και για την υγρή και για την αέρια φάση. Από τους υπολογισμένους συντελεστές συμπιεστότητας μπορεί να υπάρξει μια πραγματική ρίζα ή και τρεις. Η ενδιάμεση τιμή πάντα απορρίπτεται ως μια αφύσικη τιμή. Για μείγματα, η σωστή ρίζα της εξίσωσης επιλέγεται αυτή με την μικρότερη ενέργεια Gibbs. Συγκεκριμένα, αφού αγνοηθούν οι αρνητικές και μιγαδικές ρίζες, υπολογίζεται η ενέργεια Gibbs του ρευστού για κάθε πραγματική ρίζα. Συνήθως η μεγαλύτερη ρίζα δίνει την μικρότερη ενέργεια Gibbs για τα αέρια και η μικρότερη για τα υγρά.

3.7 Ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου

Οι μεθοδολογίες που θα παρουσιαστούν αφορούν τη διόρθωση των αποτελεσμάτων γραμμομοριακού όγκου των υγρών με βάση την καταστατική εξίσωση του Peng-Robinson.

Ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου VSF είναι μια προσθετική διόρθωση επί του όγκου που κανονικά θα προέβλεπε η καταστατική εξίσωση του Peng-Robinson (PR). Ο συντελεστής του volume shift βελτιώνει τον υπολογισμό της πυκνότητας του υγρού με βάση της κυβικές καταστατικές εξισώσεις ενώ έχει ελάχιστη επίδραση στην πυκνότητα των αερίων σε χαμηλές και μέτριες πιέσεις. Παρόλο που οι προσπάθειες αυτές μείωσαν σημαντικά τις αποκλίσεις των εκτιμώμενων τιμών όγκου από τις πραγματικές, απαιτούν πολλές παραμέτρους για τη διόρθωση του όγκου, ενώ παρατηρούνται γενικά σημαντικά σφάλματα στις περιπτώσεις μειγμάτων.

Οι Peneloux et al. ήταν οι πρώτοι που εισήγαγαν την έννοια του συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (Volume Shift) και το εφάρμοσαν στην καταστατική του SRK. Οι Jhaveri και Youngren, παρόμοια με τους Peneloux et al., εφάρμοσαν την ιδέα του volume shift στην εξίσωση του PR, και τη συσχέτιση c με την παράμετρο b , ορίζοντας μια αδιάστατη διορθωτική παράμετρο S με την παρακάτω εξίσωση:

$$c_i = S_i \cdot b_i \quad (3.31)$$

όπου,

c_i = ο όρος της διόρθωσης

S_i = αδιάστατη παράμετρος, *shift parameter*

b_i = σύνογκος των P-R και δίνεται από την εξίσωση

Ο διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος δίνεται από την σχέση :

$$v_{corr}^L = v^L - \sum (x_i \cdot c_i) \quad (3.32)$$

όπου :

v_{corr}^L = διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος

v^L = ο όγκος της υγρής φάσης όπως υπολογίστηκε από την PR EOS, $\frac{ft^3}{mol}$

x_i = γραμμομοριακό κλάσμα μίγματος

Οι τιμές για την αδιάστατη παράμετρο S_i κάθε συστατικού για την εξίσωση των P-R δόθηκαν από τους Whitson and Brule (2000) και είναι οι παρακάτω :

Compound	PR EOS
N ₂	-0.1927
CO ₂	-0.0817
H ₂ S	-0.1288
C ₁	-0.1595
C ₂	-0.1134
C ₃	-0.0863
i - C ₄	-0.0844
n - C ₄	-0.0675
i - C ₅	-0.0608
n - C ₅	-0.0390
n - C ₆	-0.0080
n - C ₇	0.0033
n - C ₈	0.0314
n - C ₉	0.0408
n - C ₁₀	0.0655

Πίνακας 1: (Tarek Ahmed, Reservoir engineering Handbook, Gulf professional publishing)

Οι Jhaveri και Youngren (1984) πρότειναν την παρακάτω εξίσωση για τον υπολογισμό της αδιάστατης παραμέτρου S_i του βαρέως κλάσματος C_{7+} ,

$$S = 1 - \frac{d}{(M)^e} \quad (3.33)$$

όπου :

M = μοριακό βάρος του του βαρέως κλάσματος C_{7+}

d, e = συντελεστές συσχέτισης

Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης είναι εμπειρικοί και αναλόγως την κατηγορία που κατατάσσονται οι υδρογονάνθρακες προτείνεται και διαφορετική τιμή. Στη συνέχεια ακολουθεί πίνακας των συντελεστών συσχέτισης για διάφορες κατηγορίες υδρογονανθράκων:

Hydrocarbon Family	d	e
Paraffins	2.258	0.1823
Naphthenes	3.044	0.2324
Aromatics	2.516	0.2008

Πίνακας 2: (Tarek Ahmed, Reservoir engineering Handbook, Gulf professional publishing)

Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης προσδιορίστηκαν μέσω ρύθμισης (tuning) έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί η απόκλιση μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών πυκνότητας. Μεταβάλλοντας τα d, e αλλάζει ο τρόπος προσδιορισμού της παραμέτρου S του βαρέως κλάσματος του κάθε ρευστού, όπως φαίνεται από την Εξ. 3.33. Επομένως, αλλάζει η συμμετοχή του βαρέως κλάσματος στη συνολική διόρθωση όγκου (Volume Shift σύμφωνα με τις Εξ. 3.31 και 3.32) κι επομένως στην πυκνότητα του κάθε ρευστού. Οι τιμές d, e που υπολογίστηκαν μέσω του tuning είναι 4.479 και 0.306 αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 4

Υφιστάμενες μεθοδολογίες υπολογισμού της πυκνότητας πετρελαίων

4.1 Εισαγωγή

Ο μηχανικός στην προσπάθεια του να περιγράψει ένα σύστημα χρησιμοποιεί ένα μαθηματικό μοντέλο, το οποίο θεωρεί ότι το περιγράφει με ακρίβεια. Ο προσδιορισμός της πυκνότητας των υγρών φάσεων υδρογονανθράκων σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης μπορεί να γίνει είτε πειραματικά στο εργαστήριο ή υπολογιστικά με βάση τη σύσταση του ρευστού. Παρ'όλον ότι η μέτρηση της πυκνότητας μπορεί να πραγματοποιηθεί με την χρήση πυκνομέτρου πολλές φορές ο μηχανικός πετρελαίων είναι αναγκασμένος να υπολογίσει με σχετική ακρίβεια την πυκνότητα ενός ρευστού σε διάφορες συνθήκες. Οι συνηθέστερες μέθοδοι προσδιορισμού είναι η μέθοδος της ιδανικής διάλυσης (Standing – Katz) και η μέθοδος του Katz. Με την πάροδο του χρόνου αναπτύχθηκαν και άλλες μέθοδοι βασισμένες στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων με σχετικά μικρότερο σφάλμα υπολογισμού της πυκνότητας όπως η μέθοδος των Alani-Kennedy και οι διάφορες κυβικές καταστατικές εξισώσεις που και αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 3.

4.2 Μέθοδος Standing-Katz

Κοντά στις κανονικές συνθήκες η συμπεριφορά των μειγμάτων υγρών υδρογονανθράκων πλησιάζει την συμπεριφορά ιδανικής διάλυσης. Δηλαδή αν μία μονάδα όγκου ενός υγρού προστεθεί στην μονάδα όγκου ενός άλλου στοιχείου θα προκύψουν δύο μονάδες όγκου και επομένως οι όγκοι είναι προσθετικοί. Άρα από την σύσταση ενός STO και από τις πυκνότητες των επιμέρους συστατικών μπορούμε εύκολα να υπολογίσουμε την πυκνότητα του υγρού σε πίεση

14.7 psia και σε θερμοκρασία 60F. Κατόπιν, αν ο όγκος του μείγματος διοθωθεί βάσει της συμπιεστότητας και της θερμικής διαστολής του υγρού, θα προκύψει ο όγκος του σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας και εν συνεχεία η πυκνότητα. Η μέθοδος αναλύεται εκτεταμένα παρακάτω.

Οι Standing-Katz^[12] (1942) πρότειναν μια γραφική συσχέτιση για τον υπολογισμό πυκνότητας υγρών μειγμάτων υδρογονανθράκων. Οι συγγραφείς ανέπτυξαν την συσχέτιση από αξιολόγηση πειραμάτων και από δεδομένα πυκνότητας 15 διαφορετικών δειγμάτων αργού πετρελαίου τα οποία περιείχαν μέχρι 60 mol % C_1 . Η μέθοδος απέδωσε ένα μέσο όρο σφάλματος 1.2 % με μέγιστο σφάλμα 4% για τα δεδομένα των παραπάνω πετρελαίων υπο πίεση. Η μέθοδος δεν προτείνεται για δείγματα που περιέχουν σημαντικές ποσότητες εν διαλύσει αερίων (C_1, C_2, \dots) όπως επίσης και για σημαντικές ποσότητες N_2, CO_2 και H_2S .

Οι συγγραφείς εξέφρασαν την πυκνότητα των υγρών μειγμάτων υδρογονανθράκων, συσχετίζοντας την με την πίεση και την θερμοκρασία, με την παρακάτω εξίσωση :

$$\rho_o = \rho_{sc} + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T \quad (4.1)$$

όπου,

$$\rho_o = \text{πυκνότητα αργού πετρελαίου σε συνθήκες } p \text{ και } T, \frac{lb}{ft^3}$$

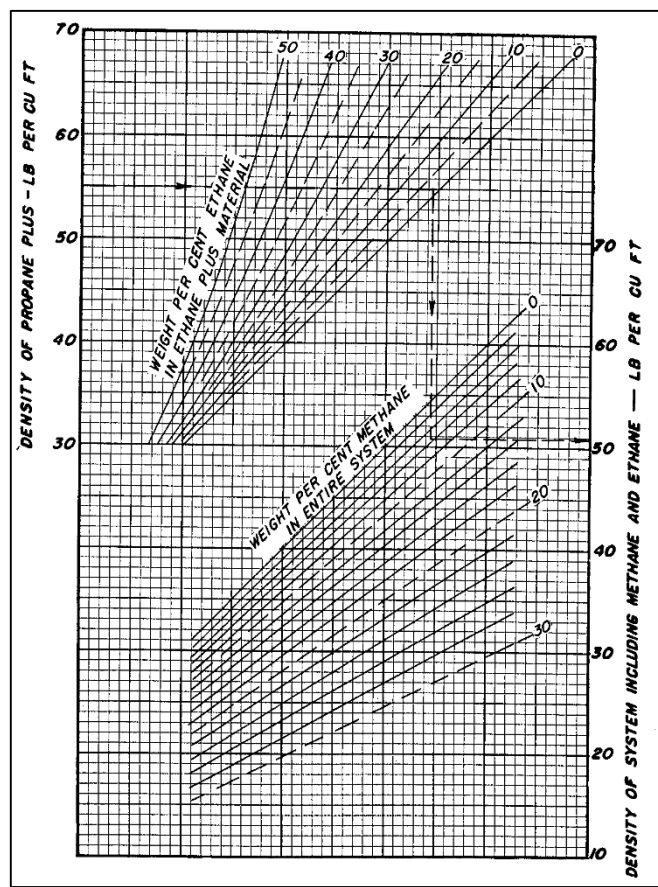
$$\rho_{sc} = \text{ψευτοπυκνότητα αργού πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες (εμπεριέχοντας το διαλελυμένο αέριο)}$$

$$\Delta\rho_p = \text{διόρθωση για την συμπίεση των πετρελαίων, } \frac{lb}{ft^3}$$

$$\Delta\rho_T = \text{διόρθωση για την θερμική διαστολή των πετρελαίων, } \frac{lb}{ft^3}$$

Οι Standing-Katz συσχέτισαν γραφικά την πυκνότητα υγρού σε κανονικές συνθήκες όπως εμφανίζεται στο ακόλουθο διάγραμμα (1):

- Με την πυκνότητα του κλάσματος $\rho_{C_{3+}}$
- Το ποσοστό βάρους του C_1 σ'όλο το σύστημα, $(m_{C_2})_{C_{2+}}$
- Το ποσοστό βάρους του C_2 στο C_{2+} , $(m_{C_2})_{C_{2+}}$



Σχήμα 2.1 : Ψευδοπυκνότητας υγρών μειγμάτων περιεχόντων μεθάνιο και αιθάνιο (Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, M.B. Standing)

Τα βήματα για τον υπολογισμό πυκνότητας πετρελαίου σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία με την μέθοδο Standing-Katz είναι τα ακόλουθα :

Υπολογισμός της συνολικής μάζας και της μάζας κάθε συστατικού από τις ακόλουθες σχέσεις :

$$m_i = x_i M_i \quad (4.2)$$

$$m_t = \sum_{i=1}^n x_i M_i$$

όπου:

$$m_i = \text{μάζα συστατικού } i \text{ στο μίγμα, } \frac{lb}{lb \cdot mol}$$

$$x_i = \text{γραμμομοριακό κλάσμα κάθε συστατικού } i \text{ στο μίγμα}$$

$$M_i = \text{μοριακό βάρος κάθε συστατικού } i$$

$$m_t = \text{ολικό βάρος ενός } lb \cdot mol \text{ του μίγματος, } \frac{lb}{lb \cdot mol}$$

Υπολογισμός περιεκτικότητας % κατά μάζα C_1 στο μίγμα και % κατά μάζα C_2 στο C_{2+}

$$(m_{C_1})_{C_{1+}} = \left[\frac{x_{C_1} M_{C_1}}{\sum_{i=1}^n x_i M_i} \right] 100 = \left[\frac{m_{C_1}}{m_t} \right] 100 \quad (4.3)$$

$$(m_{C_2})_{C_{2+}} = \left[\frac{m_{C_2}}{m_{C_{2+}}} \right] 100 = \left[\frac{m_{C_2}}{m_t - m_{C_1}} \right] 100 \quad (4.4)$$

όπου:

$$(m_{C_1})_{C_{1+}} = \text{το ποσοστό βάρους } C_1 \text{ του σ'όλο το σύστημα}$$

$$m_{C_1} = \text{το βάρος του } C_1 \text{ σε ένα } lb \cdot mol \text{ μίγματος}$$

$$(m_{C_2})_{C_{2+}} = \text{το ποσοστό βάρους του } C_2 \text{ στο } \rho_{C_{3+}}$$

$$m_{C_2} = \text{το βάρος του } C_2 \text{ σε ένα } lb \cdot mol \text{ μίγματος}$$

Υπολογισμός $\rho_{C_{3+}}$ σε κανονικές συνθήκες με την παρακάτω εξίσωση :

$$\rho_{C_{3+}} = \frac{m_{C_{3+}}}{V_{C_{3+}}} = \frac{m_t - m_{C_1} - m_{C_2}}{V_{C_{3+}}} \quad (4.5)$$

όπου:

$$\rho_{C_{3+}} = \text{πυκνότητα } C_{3+}, \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$$

$$m_{C_{3+}} = \text{μάζα } C_{3+}, \frac{\text{lb}}{\text{lb} \cdot \text{mol}}$$

$$m_t = \text{ολική μάζα μίγματος}, \frac{\text{lb}}{\text{lb} \cdot \text{mol}}$$

$$V_{C_{3+}} = \text{όγκος}$$

Χρησιμοποιώντας το Σχήμα 1.1 υπολογίζεται η πυκνότητα πετρελαίου ρ_{sc} σε κανονικές συνθήκες

$$\begin{aligned} \rho_{sc} = \rho_{C_{2+}} & \left[1 - 0.012 \cdot (m_{C_1})_{C_{1+}} - 0.000158 \cdot (m_{C_{1+}})^2_{C_{1+}} \right] + \\ & + 0.0133 \cdot (m_{C_1})_{C_{1+}} + 0.00058 \cdot (m_{C_1})^2_{C_{1+}} \end{aligned} \quad (4.6)$$

όπου :

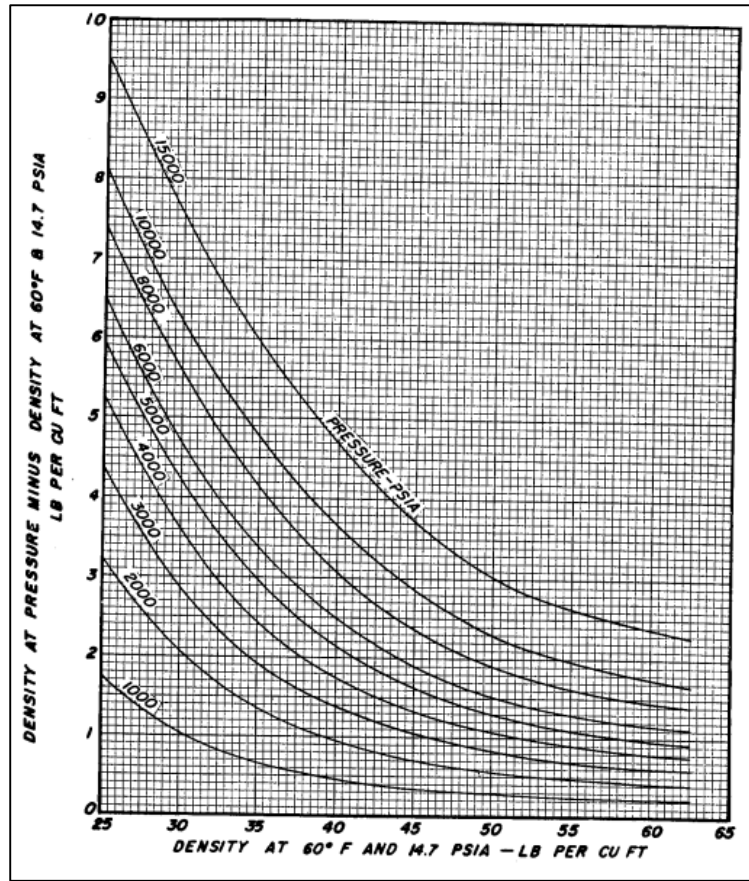
$$\begin{aligned} \rho_{C_{2+}} = \rho_{C_{3+}} & \left[(1 - 0.01386 \cdot (m_{C_{2+}})_{C_{2+}} - 0.00028 \cdot (m_{C_{2+}})^2_{C_{2+}}) \right] + \\ & + 0.379 \cdot (m_{C_{2+}})_{C_{2+}} + 0.0042 \cdot (m_{C_{2+}})^2_{C_{2+}} \end{aligned} \quad (4.7)$$

όπου:

$$\rho_{C_{2+}} = \text{πυκνότητα } C_{2+}, \frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$$

διόρθωση για την συμπίεση των πετρελαίων,

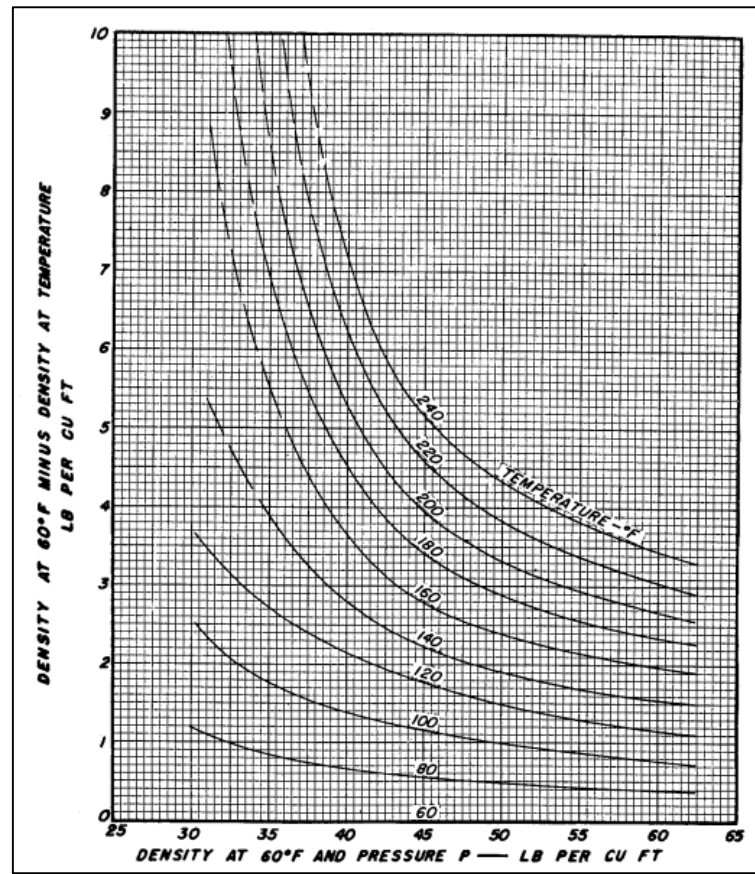
$$\Delta \rho_p = \left(0.167 + 16.181 \cdot 10^{-0.0425 \rho_{sc}} \right) \left(\frac{P}{1000} \right) - 0.01 (0.299 + 263 \cdot 10^{0.06038 \cdot \rho_{sc}}) \left(\frac{P}{1000} \right)^2 \quad (4.8)$$



Διάγραμμα 1: (Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, M.B. Standing)

διόρθωση για την θερμική διαστολή των πετρελαίων, $\frac{lb}{ft^3}$

$$\Delta\rho_T = \left[0.0133 + 152.4(\rho_{ao} + \Delta\rho_p)^{-2.45} \right] \cdot (T - 60) - \left[8.1 \cdot 10^{-6} - 0.0622 \cdot 10^{-0.0764(\rho_{sc} + \Delta\rho_p)} \right] \cdot (T - 60)^2 \quad (4.9)$$



Διάγραμμα 2: (Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, M.B. Standing)

4.3 Μέθοδος Alani – Kennedy

Μια εναλλακτική μέθοδος για τον υπολογισμό της πυκνότητας πετρελαίου σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι η μέθοδος των Alani-Kennedy η οποία βελτιώνει την καταστατική εξίσωση van Der Waals υπολογίζοντας τις τιμές a και b συναρτήσει της θερμοκρασίας δημιουργώντας έτσι μια νέα κυβική καταστατική εξίσωση. Οι τιμές των a και b υπολογίστηκαν για κάθε συστατικό και δεδομένου της γνώσης της σύστασης του υπάρχοντος πετρελαίου στον ταμειευτήρα το σφάλμα εκτίμησης της πυκνότητας μειώθηκε αισθητά σε σχέση με τις άλλες μεθόδους. Οι Alani – Kennedy^[13] (1960) ανέπτυξαν μία μέθοδο για να υπολογίσουν το μοριακό όγκο υγρών (V_m) υδρογονανθράκων διαφόρων θερμοκρασιών και πιέσεων. Η εξίσωση των Alani – Kennedy είναι της μορφής :

$$V_m^3 - \left(\frac{R \cdot T}{p} + b \right) \cdot V_m^2 + \frac{(a \cdot V_m)}{p} - \frac{(a \cdot b)}{p} = 0 \quad (4.10)$$

όπου :

$$R = \eta \text{ σταθερά αερίων, } 10.73 \frac{\text{psia} \cdot \text{ft}^3}{\text{lb} \cdot \text{mol} \cdot ^\circ R}$$

$$T = \text{θερμοκρασία, } ^\circ R$$

$$V_m = \text{μοριακός όγκος, } \frac{\text{ft}^3}{\text{lb} \cdot \text{mol}}$$

$$a, b = \text{παράμετροι}$$

Οι Alani – Kennedy θεώρησαν τις παραμέτρους a , b ως συναρτήσεις της θερμοκρασίας και πρότειναν τις ακόλουθες εξισώσεις για τον υπολογισμό των παραπάνω παραμέτρων :

$$a = K \cdot e^{n/T} \quad (4.11)$$

$$b = m \cdot T + c$$

	<u>K</u>	<u>n</u>	<u>m*10⁴</u>	<u>c</u>
<u>C1 (70-300 F)</u>	<u>9160.6413</u>	<u>61.893223</u>	<u>3.3162472</u>	<u>0.50874303</u>
<u>C1 (301-460 °F)</u>	<u>147.47333</u>	<u>3247.4533</u>	<u>- 14.072637</u>	<u>1.8326695</u>
<u>C2 (100-249 °F)</u>	<u>46709.573</u>	<u>- 404.48844</u>	<u>5.1520981</u>	<u>0.52239654</u>
<u>C2 (250-460 °F)</u>	<u>17495.343</u>	<u>34.163551</u>	<u>2.8201736</u>	<u>0.62309877</u>
<u>C3</u>	<u>20247.757</u>	<u>190.24420</u>	<u>2.1586448</u>	<u>0.90832519</u>
<u>i-C4</u>	<u>32204.420</u>	<u>131.63171</u>	<u>3.3862284</u>	<u>1.1013834</u>
<u>n-C4</u>	<u>33016.212</u>	<u>146.15445</u>	<u>2.9021257</u>	<u>1.1168144</u>
<u>C5</u>	<u>37046.234</u>	<u>299.62630</u>	<u>2.1954785</u>	<u>1.4364289</u>
<u>CO</u>	<u>52093.006</u>	<u>254.56097</u>	<u>3.6961858</u>	<u>1.5929406</u>
<u>H2S*</u>	<u>13200.0</u>	<u>0</u>	<u>17.900</u>	<u>0.3945</u>
<u>N2*</u>	<u>4300.0</u>	<u>2.293</u>	<u>4.490</u>	<u>0.3853</u>
<u>CO2*</u>	<u>8166.0</u>	<u>126.00</u>	<u>1.8180</u>	<u>0.3872</u>

Πίνακας 3: Alani – Kennedy σταθερές

Όπου K , n , m και c είναι σταθερές για κάθε καθαρό συστατικό. Οι τιμές για κάθε συστατικό συνοψίζονται στον παραπάνω πίνακα (3). Πρέπει να αναφερθεί ότι οι παράμετροι a και b για το C_{7+} υπολογίζονται από τις ακόλουθες εξισώσεις (4.12 και 4.13):

$$\ln(a_{C_{7+}}) = 3.8405985(10^{-3}) \cdot M_{C_{7+}} - 9.5638281 \cdot (10^{-4}) \cdot \frac{M_{C_{7+}}}{\gamma_{C_{7+}}} + \frac{261.80818}{T} + 7.3104464 \cdot (10^{-6}) \cdot M_{C_{7+}}^2 + 10.753517 \quad (4.12)$$

$$b_{C_{7+}} = 0.03499274 M_{C_{7+}} - 7.275403 \gamma_{C_{7+}} + 2.232395 \cdot 10^{-4} T - 0.016322572 \frac{M_{C_{7+}}}{\gamma_{C_{7+}}} + 6.2256545 \quad (4.13)$$

όπου:

$M_{C_{7+}}$ = μοριακό βάρος του C_{7+}

$\gamma_{C_{7+}}$ = σχετική πυκνότητα του C_{7+}

$a_{C_{7+}}, b_{C_{7+}}$ = παράμετροι του C_{7+}

T = θερμοκρασία, $^{\circ}R$

Για μίγματα υδρογονανθράκων οι σταθερές a και b υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις :

$$a_m = \sum_{i=1}^{C_{7+}} (a_i \cdot x_i) \quad (4.14)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{C_{7+}} (b_i \cdot x_i)$$

όπου :

$$a_i = \frac{a_{1i}}{T} + \log a_{2i}, i \neq C_{7+}$$

$$b_i = b_{1i} \cdot T + b_{2i}, i \neq C_{7+}$$

x_i = γραμμομοριακό κλάσμα μίγματος .

Εν συνεχεία οι τιμές των a_m και b_m χρησιμοποιούνται στην εξίσωση 1 ούτως ώστε να λυθεί η εξίσωση ως προς V_m .

Τέλος η πυκνότητα του μίγματος υπολογίζεται από :

$$\rho = \frac{M_a}{V_m} \quad (4.15)$$

όπου :

$$\rho_o = \text{πυκνότητα πετρελαίου, } \frac{lb}{ft^3}$$

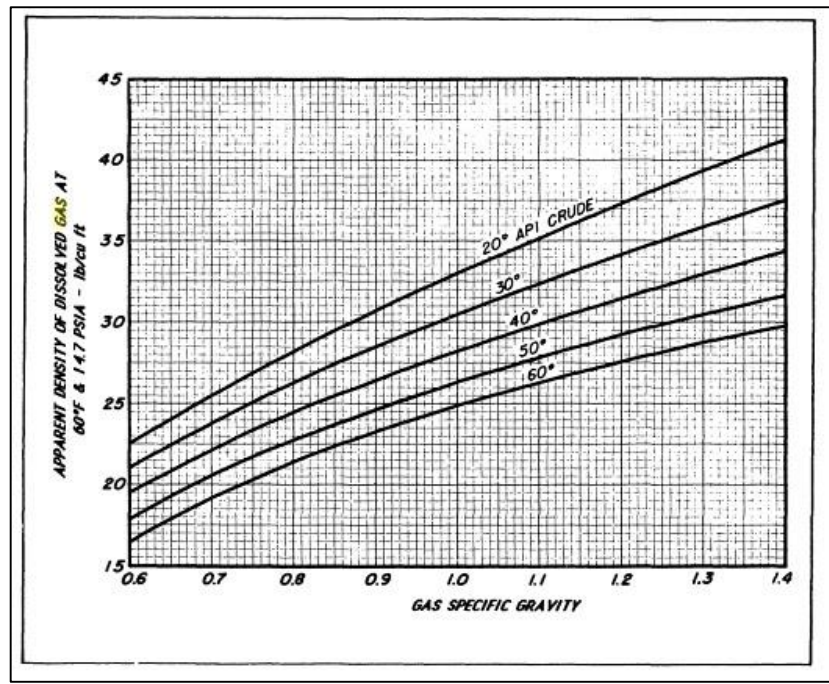
$$M_a = \text{φαινόμενο μοριακό βάρος μίγματος}$$

$$V_m = \text{μοριακός όγκος, } \frac{ft^3}{lb \cdot mol}$$

4.4 Μέθοδος πρόβλεψης πυκνότητας κατά Katz με χρήση μόνο δεδομένων παραγωγής

Συνήθως κατά την έρευνα αλλά και κατά τα πρώτα στάδια εκμετάλλευσης υδρογονανθράκων η σύσταση του ρευστού είναι άγνωστη ενώ δεδομένες είναι οι ειδικές πυκνότητες του πετρελαίου τανκ και το παραγόμενο GOR καθώς και η διαλυτότητα του αερίου στο πετρέλαιο στις συνθήκες ταμειυτήρα. Ο Katz έκανε χρήση αυτών και πρότεινε μια ακριβής σχετικά μεθοδολογία για τον υπολογισμό της πυκνότητας πετρελαίου η οποία και αναλύεται εκτεταμένα παρακάτω. Ο Katz χρησιμοποίησε την έννοια της φαινόμενης πυκνότητας για τον υπολογισμό της πυκνότητας πετρελαίου ως εξής :

$$\rho_o = \rho_{ao} + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T \quad (4.16)$$



Σχήμα 1.2: φαινόμενη πυκνότητα διαλελυμένου αερίου σε σχέση με τις σχετικές πυκνότητες του αερίου τάνκ και του πετρελαίου τάνκ. (Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, M.B. Standing)

Υπολογίζοντας τις σχετικές πυκνότητες αερίου και πετρελαίου τάνκ υπολογίζεται η φαινόμενη πυκνότητα του διαλελυμένου αερίου από το διάγραμμα του σχήματος (1.2).

$$\rho_{al} = 38.52 \cdot 10^{-0.00326^\circ API} + (94.75 - 33.93 \log^\circ API) \log S_g \quad (4.17)$$

όπου:

$$\rho_{al} = \text{φαινόμενη πυκνότητα του διαλελυμένου αερίου, } \frac{lbm}{ft^3}$$

$$API = \text{πυκνότητα πετρελαίου}$$

$$S_g = \text{σχετική πυκνότητα αερίου}$$

Η φαινόμενη πυκνότητα πετρελαίου υπολογίζεται από την παρακάτω εξίσωση

$$\rho_{ao} = \frac{[0.07621 R_s S_g + 350 S_o]}{5.61 + \left(\frac{0.07621 R_s S_g}{\rho_{al}} \right)} \quad (4.18)$$

όπου :

ρ_{ao} = φαινόμενη πυκνότητα πετρελαίου

R_s = αέριο εν διαλύση στο πετρέλαιο

S_o = σχετική πυκνότητα πετρελαίου

διόρθωση για την συμπίεση των πετρελαίων, $\frac{lb}{ft^3}$

$$\Delta\rho_p = \left(0.167 + 16.181 \cdot 10^{-0.0425\rho_{sc}}\right) \cdot \frac{P}{1000} - 0.01 \cdot (0.299 + 263 \cdot 10^{0.06038 \cdot \rho_{sc}}) \cdot \left(\frac{P}{1000}\right)^2 \quad (4.8)$$

διόρθωση για την θερμική διαστολή των πετρελαίων, $\frac{lb}{ft^3}$

$$\Delta\rho_T = \left[0.0133 + 152.4(\rho_{ao} + \Delta\rho_p)^{-2.45}\right] \cdot (T - 60) - \left[8.1 \cdot 10^{-6} - 0.0622 \cdot 10^{-0.0764 \cdot (\rho_{sc} + \Delta\rho_p)}\right] \cdot (T - 60)^2 \quad (4.9)$$

Κεφάλαιο 5

Βάση δεδομένων

5.1 Εισαγωγή

Όπως προαναφέρθηκε, στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύγκριση ακρίβειας πρόβλεψης των ήδη χρησιμοποιούμενων από την βιομηχανία πετρελαίου μεθόδων υπολογισμού πυκνότητας υγρών υδρογονανθράκων σε συνθήκες ταμειυτήρα. Για την επίτευξη του στόχου αυτού χρησιμοποιήθηκε μια βάση δεδομένων (database) αποτελούμενη από μεγάλο αριθμό πετρελαίων ποικίλης σύστασης.

5.2 Βάση δεδομένων

Η βάση δεδομένων αποτελείται από 393 δείγματα πετρελαίων από διάφορους ταμειυτήρες ανά τον κόσμο. Αναλυτικότερα, για τον υπολογισμό της πυκνότητας πετρελαίου, οι διάφορες μέθοδοι απαιτούν την γνώση διάφορων χαρακτηριστικών του ταμειυτήρα όπως η πίεση κορεσμού, η θερμοκρασία ταμειυτήρα, το MW_{C7+} , η πυκνότητα του βαρέως κλάσματος και τα mol του υγρού στο τανκ όπως επίσης και το γραμμομοριακό κλάσμα κάθε στοιχείου στο μίγμα όπου ήταν απαραίτητο για όλες τις μεθόδους εκτός από την μέθοδο του Katz.

5.3 Υπολογισμός κρίσιμων ιδιοτήτων

Για την χρήση του υπολογιστικού μοντέλου Peng-Robinson, απαιτούνται οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας για κάθε συστατικό. Έτσι για κάθε δείγμα έπρεπε να προσδιοριστούν οι κρίσιμες ιδιότητες p , T καθώς και ο ακεντρικός παράγοντας ω κάθε συστατικού. Ωστόσο για τα

ψευδοσυστατικά, αντιπροσωπευτικές τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων έχουν προσδιοριστεί από τον Katz και παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

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

Πίνακας 5.1: Πίνακας Κρίσιμων ιδιοτήτων κατά Katz

Συσχετίσεις Τwu για το βαρύ κλάσμα

Δεδομένου ότι η επιμέρους σύσταση του βαρέως κλάσματος C_{7+} κάθε ρευστού ποικίλει, δεν υπάρχει μια συγκεκριμένη τιμή για κάθε ιδιότητα που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε όλα τα δείγματα. Για αυτό για κάθε δείγμα πρέπει να υπολογιστεί κάθε κρίσιμη ιδιότητα ξεχωριστά σύμφωνα με κάποιες συσχετίσεις. Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκαν οι συσχετίσεις του Twu. Ο υπολογισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα ενός κλάσματος πετρελαίου από τις συσχετίσεις αυτές πραγματοποιείται με τις παρακάτω εξισώσεις.

Σύμφωνα λοιπόν, με τον Twu, οι ιδιότητες $p_{C_{7+}}$, $T_{C_{7+}}$ και $Z_{C_{7+}}$ μπορούν να υπολογιστούν από το Stock Tank Oil $MW_{C_{12+}}$, και από τη σχετική πυκνότητα S_{g7+} η οποία υπολογίζεται από την:

$$S_{g7+} = \frac{d^{C7+}}{d_{water}}$$

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

Γνωρίζοντας λοιπόν το $STO \text{ MW}$ (g/mol) και το S_g για το C_{7+} υπολογίζεται η θερμοκρασία στο σημείο ζέσεως T_b (°R) σε 1 atm από την:

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

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

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

Ο συντελεστής α από την:

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}}$$

Η σχετική πυκνότητα παραφινικών υδρογονανθράκων S_g ίσου σημείου ζέσεως από την:

$$S_{gP} = 0.843593 - 0.128624 \cdot a - 3.36159 \cdot a^3 - 137949.5 \cdot a^{12}$$

Κρίσιμη θερμοκρασία (T_c)

Υπολογίζεται ο συντελεστής f_T από την:

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

όπου,

$$\Delta S_{gv} = e \left[5(S_{gP}^2 - S_g^2) \right] - 1$$

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

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

Κρίσιμος όγκος (v_c)

Ο κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος παραφινικών υδρογονανθράκων $v_{cP} \left(\frac{ft^3}{lbm \cdot mol} \right)$ ίσου σημείου ζέσεως υπολογίζεται από την:

$$v_{cP} = \left[1 - (0.419869 - 0.505839 \cdot a - 1.56436 \cdot a^3 - 9481.7 \cdot a^{14}) \right] - 8$$

Υπολογίζεται ο συντελεστής f_v από την:

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

όπου,

$$\Delta S_{gv} = e \left[5(S_{gP}^2 - S_P^2) \right] - 1$$

Τελικά προκύπτει ο κρίσιμος όγκος $v_c \frac{ft^3}{lbm \cdot mol}$ από την:

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

Κρίσιμη πίεση (p_c)

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

$$p_{cP} = \left(3.83354 + 1.19629 \cdot a^{0.5} + 34.8888 \cdot a + 36.1952 \cdot a^2 + 104.193 \cdot a^4 \right)^2$$

Υπολογίζεται ο συντελεστής f_p από την :

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

όπου,

$$\Delta S_{gv} = e \left[5(S_{gP}^2 - S_P^2) \right] - 1$$

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

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

Ακεντρικός παράγοντας (ω)

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

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$$

Τελικά προκύπτει ο ακεντρικός παράγοντας ω ως εξής:

Αν $T_{br} < 0.8$ τότε

$$\omega = \frac{-\ln \frac{p_c}{14.7} + A_1 + A_2 \cdot T_{br}^{-1} + A_3 \cdot \ln T_{br} + A_4 \cdot T_{br}^6}{A_5 \cdot A_6 \cdot T_{br}^{-1} + \ln T_{br} + A_8 \cdot T_{br}^6}$$

όπου,

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

Αν $T_{br} > 0.8$ τότε

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

όπου,

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

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

5.4 Σύσταση πετρελαίου

Τα πετρελαικά δείγματα της βάσης δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνται από 12 συστατικά, τα οποία είναι τα παρακάτω :

CO_2, N_2, H_2S, C_{1-6} και C_{7+}

5.5 Στατιστική περιγραφή της βάσης δεδομένων

Για την καλύτερη περιγραφή των πετρελαίων της βάσης δεδομένων ακολουθεί μια εκτεταμένη ανάλυση των βασικών χαρακτηριστικών ιδιοτήτων τους.

5.5.1 Εύρη διακύμανσης των συστάσεων πετρελαίων

Τα επιλεγθέντα 393 δείγματα έχουν τον ίδιο αριθμό συστατικών, αλλά διαφορετική σύσταση, πυκνότητα, θερμοκρασία και πίεση κορεσμού, καλύπτοντας έτσι ένα ευρύ φάσμα πετρελαίων.

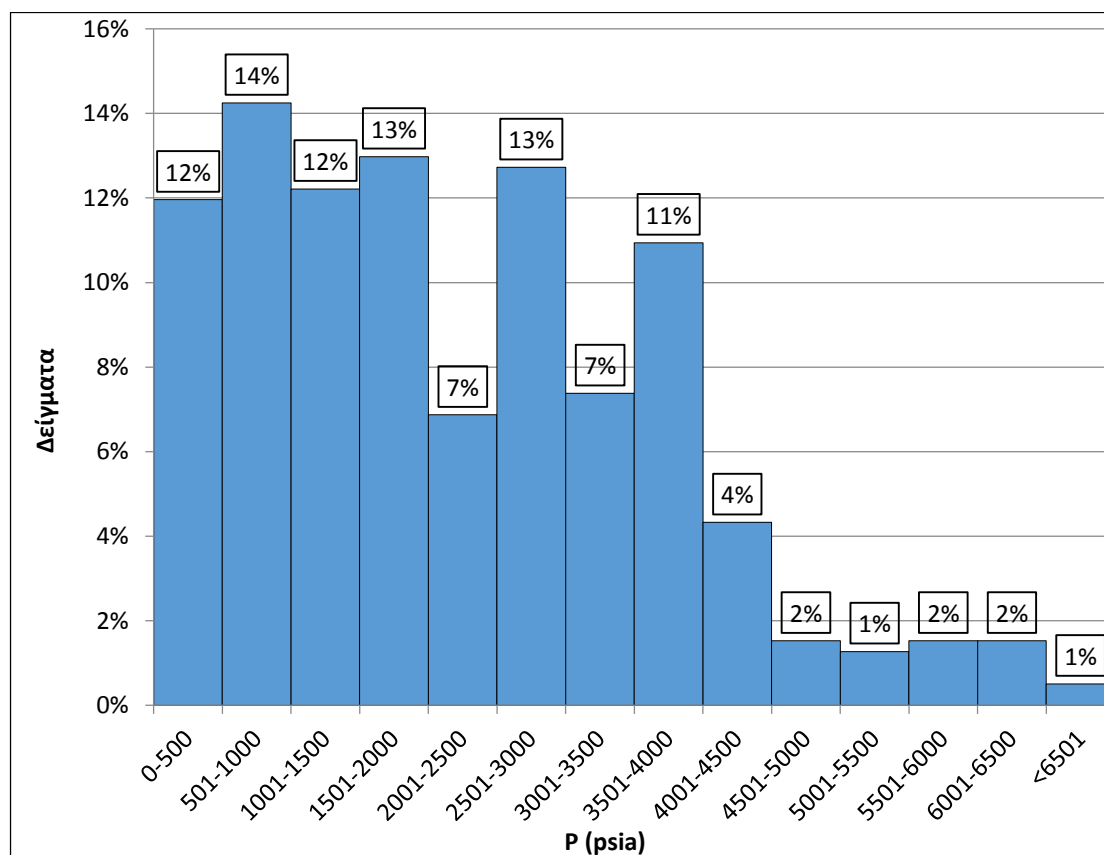
Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται οι ελάχιστες και οι μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων για τα συστατικά της βάσης .

Συστατικό	Ελάχιστη τιμή (mole %)	Μέγιστη τιμή (mole %)
N ₂	0.0	5.00
CO ₂	0.0	39
H ₂ S	0.0	28
C ₁	0.0	70
C ₂	0.0	15
C ₃	0.0	14
i-C ₄	0.0	5
n-C ₄	0.0	7
i-C ₅	0.0	4
n-C ₅	0.0	5
C ₆	0.0	10.0
C ₇₊	11.0	98.0

Πίνακας 4: Ελάχιστη και μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης (mole %) κάθε συστατικού στη βάση δεδομένων.

5.5.2 Πιέσεις κορεσμού

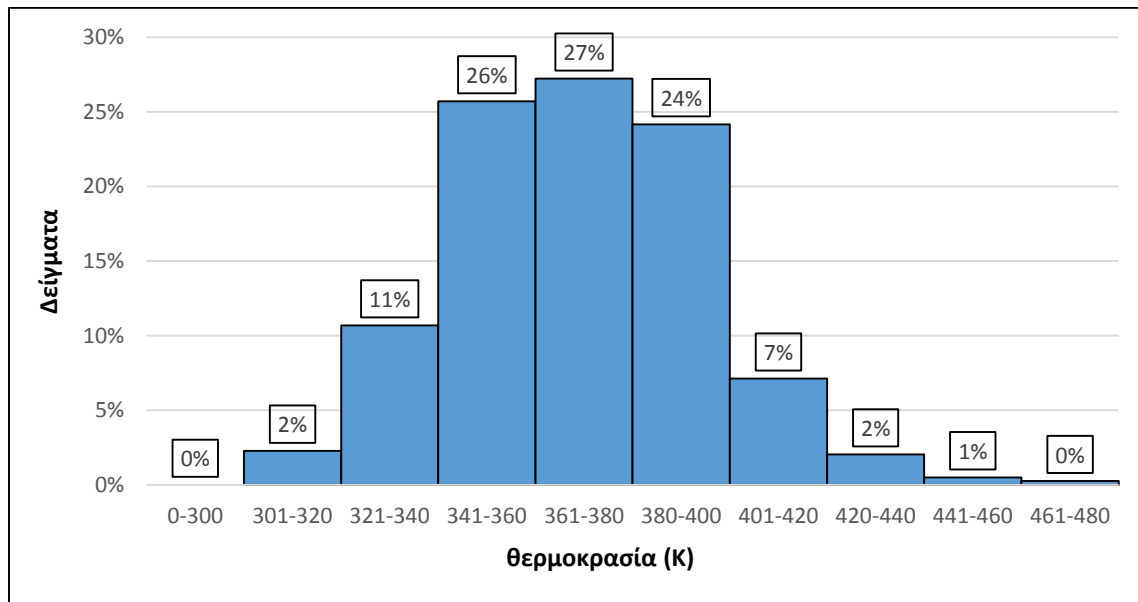
Η μέγιστη πίεση κορεσμού των δειγμάτων είναι 46.7 MPa ενώ η ελάχιστη 0.25 MPa με ένα μέσο όρο 15.3 MPa.



Διάγραμμα 5.1: Κατανομή πίεσης κορεσμού των πετρελαίων της βάσης δεδομένων

5.5.3 Θερμοκρασίες ταμιευτήρα

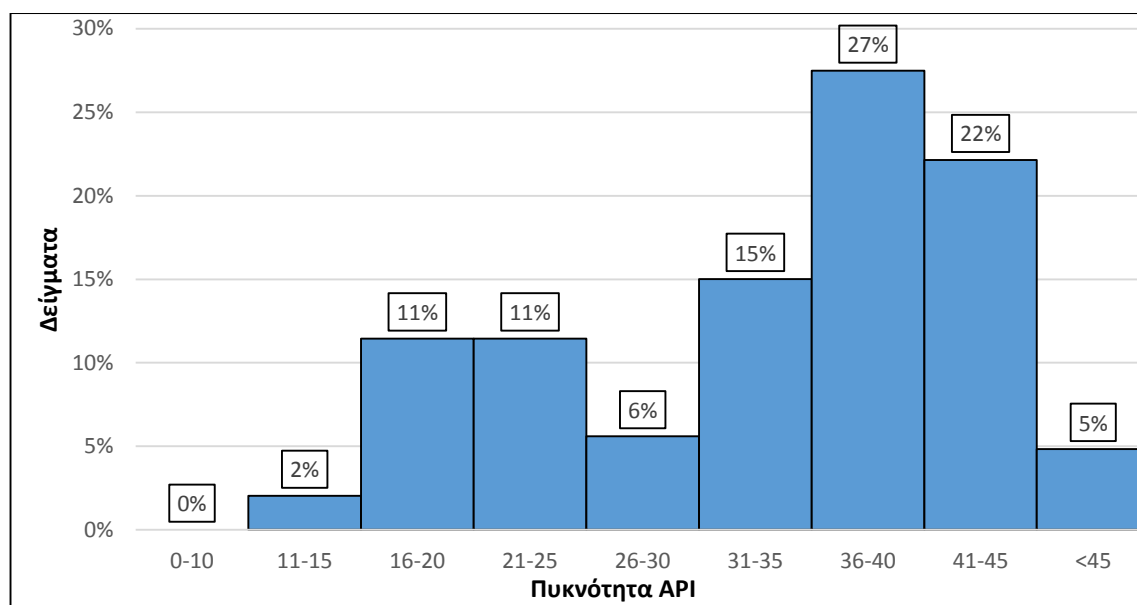
Η θερμοκρασία των διάφορων ταμιευτήρων κυμαίνεται από 303 K όπου είναι και η ελάχιστη τιμή έως 464 K που είναι η μέγιστη με ένα μέσο όρο 369 K.



Διάγραμμα 5.2: Κατανομή θερμοκρασίας των ταμιευτήρων της βάσης δεδομένων

5.5.4 Πυκνότητα κατά API

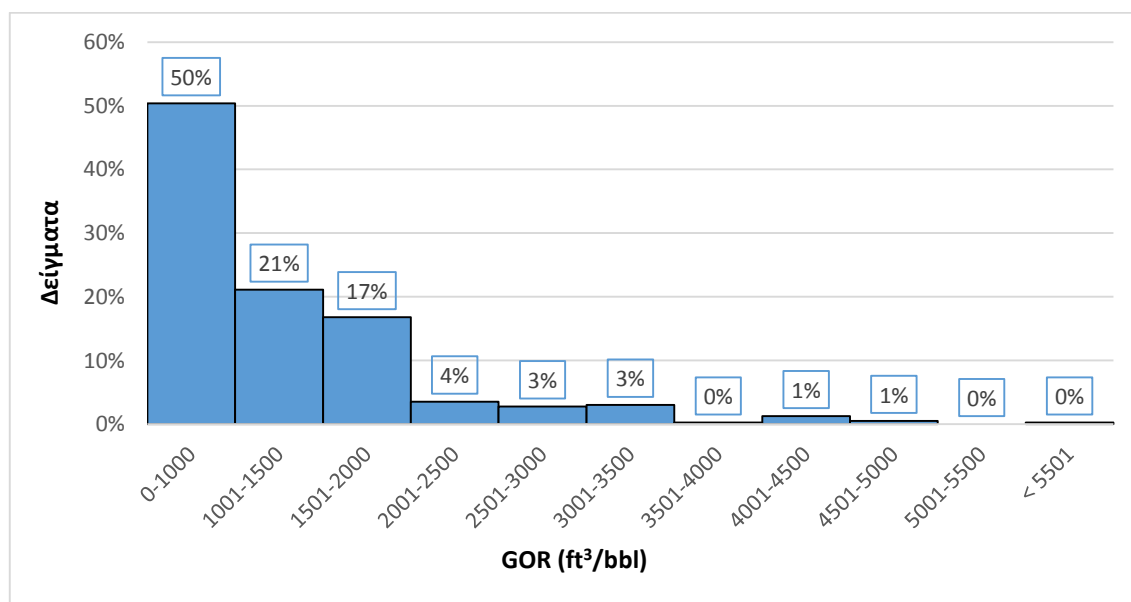
Η πυκνότητα κατά API των υγρών υδρογονανθράκων που είχαμε στη διάθεσή μας κυμαίνεται από 10.3 που είναι η ελάχιστη τιμή έως 48.4 με ένα μέσο όρο της τιμής 33.4.



Διάγραμμα 5.3: Κατανομή πυκνότητας API των πετρελαίων της βάσης δεδομένων

5.5.5 Λόγος αερίου/πετρελαίου (GOR)

Από το διάγραμμα 5.4 παρατηρούμε ότι το 50% του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR) των πετρελαίων της βάσης δεδομένων κυμαίνεται από 0 έως 1000 ft^3/bbl . Το 21% κυμαίνεται μεταξύ 1001-1500 ft^3/bbl ενώ το 17% των πετρελαίων κυμαίνεται μεταξύ 1501-2000 ft^3/bbl .



Διάγραμμα 5.4: Κατανομή GOR των πετρελαίων της βάσης δεδομένων

Κεφάλαιο 6

Αποτελέσματα

6.1 Εισαγωγή

Οι μέθοδοι υπολογισμού πυκνότητας που εξετάστηκαν (Alani-Kennedy, Standing-Katz, Katz και Peng Robinson) εκτιμούν την τιμή της πυκνότητας πετρελαίων με σχετικά ικανοποιητικό σφάλμα. Στην συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται εκτεταμένη ανάλυση των μεθόδων. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι αποκλίσεις στην πρόβλεψη των πυκνοτήτων στο σημείο φυσαλίδας ενός μεγάλου αριθμού πετρελαίων οι εργαστηριακές μετρήσεις των οποίων περιέχονται στην βάση δεδομένων. Στη συνέχεια του κεφαλαίου γίνεται εκτεταμένη ανάλυση της απόδοσης της κάθε μεθόδου.

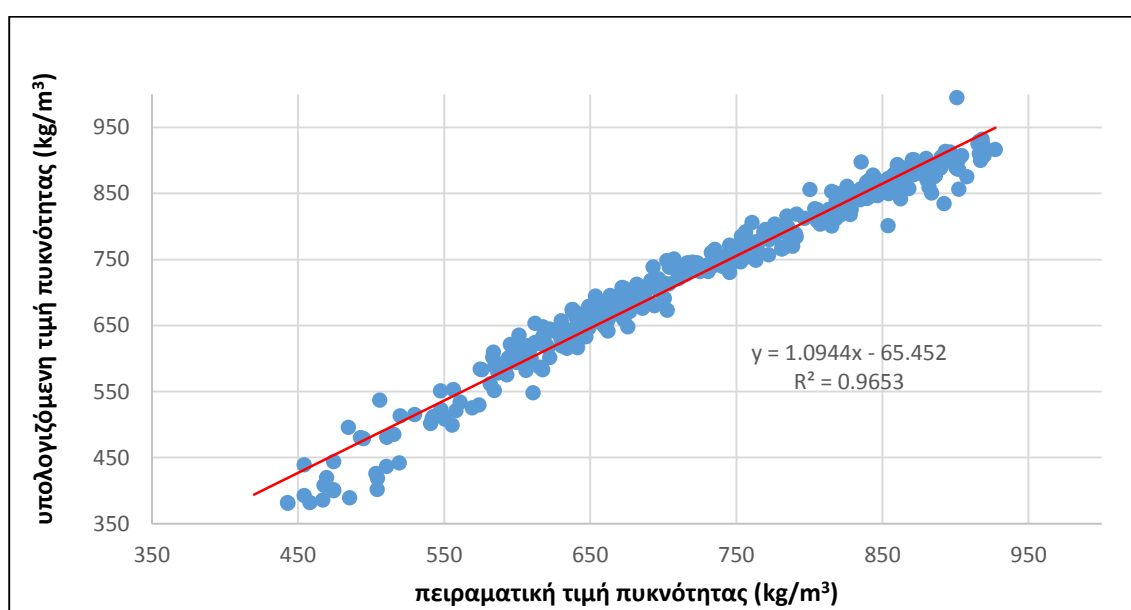
<u>Μέθοδος</u>	<u>Τυπική Απόκλιση (kg/m³)</u>	<u>Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (%)</u>	<u>Μέγιστη τιμή μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (%)</u>
<u>Alani-Kennedy</u>	<u>20.6</u>	<u>2.3</u>	<u>12.4</u>
<u>Standing-Katz</u>	<u>27.1</u>	<u>2.9</u>	<u>42.2</u>
<u>Katz</u>	<u>19.5</u>	<u>3.1</u>	<u>12.1</u>
<u>Peng-Robinson</u>	<u>25.3</u>	<u>2.4</u>	<u>19.9</u>

Πίνακας 5: Στατιστικά στοιχεία απόκλισης από την πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας για κάθε μέθοδο.

Μέθοδος Standing-Katz

Η μέθοδος των Standing-Katz απαιτεί την γνώση της σύστασης του πετρελαίου, την πίεση κορεσμού του πετρελαίου, την θερμοκρασία ταμιευτήρα, το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος (C₇₊) όπως επίσης και την σχετική πυκνότητα του βαρέως κλάσματος (S_{g7+}), διότι χωρίς αυτά δεν είναι δυνατό να υπολογιστούν οι διάφορες παράμετροι με συνέπεια και η πυκνότητα του

πετρελαίου. Απο τους διάφορους υπολογισμούς διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος για τα 393 δείγματα υγρών υδρογονανθράκων που είχαμε στη διάθεση μας είχε ένα απόλυτο σχετικό μέσο σφάλμα των 2,9% σε σχέση με την πειραματικά μετρούμενη πυκνότητα. Επίσης υπολογίστηκε και η τυπική απόκλιση των τιμών της πυκνότητας όπου και αναφέρεται στο πίνακα (5). Πρέπει να αναφερθεί ότι το υψηλότερο σφάλμα σε σχέση με την πειραματικά μετρούμενη τιμή της πυκνότητας δημιουργείται όταν η περιεκτικότητα μεθανίου υπερβαίνει το 60%. Συγκεκριμένα στο δείγμα 91PHI086 με περιεκτικότητα 70% C₁ υπολογίζεται σφάλμα υπολογισμού της πυκνότητας 42% όπου είναι και το υψηλότερο σφάλμα της μεθόδου. Το ίδιο δείγμα στις μεθόδους Alani-Kennedy και Katz έχει σφάλμα 1% και 6% αντίστοιχα.

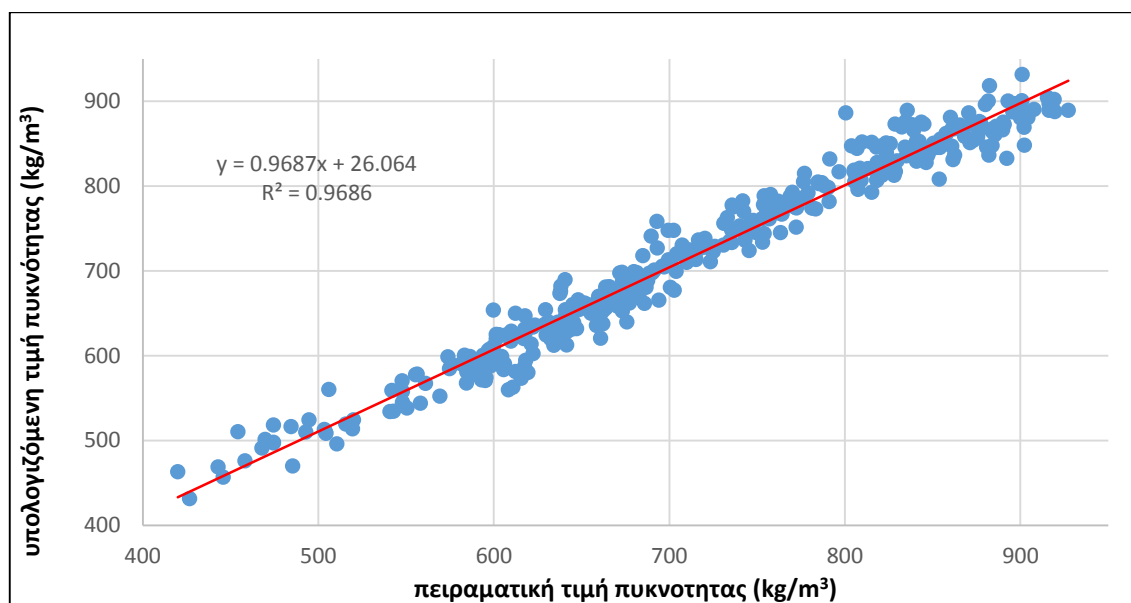


Διάγραμμα 6.1: πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας με την μέθοδο Standing-Katz.

Μέθοδος Alani-Kennedy

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας του πετρελαίου με την μέθοδο Alani-Kennedy θα πρέπει να γνωρίζουμε τη σύσταση του πετρελαίου, την πίεση κορεσμού του πετρελαίου, την θερμοκρασία ταμειυτήρα, το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος (C₇₊) όπως επίσης και την σχετική πυκνότητα του βαρέως κλάσματος (S_{g7+}), διότι χωρίς αυτά δεν μπορεί να υλοποιηθεί η μέθοδος. Απο τους διάφορους υπολογισμούς διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος για όλα τα δείγματα της βάσης δεδομένων που είχαμε στη διάθεση μας έδειξε ένα απόλυτο σχετικό μέσο σφάλμα των 2,3% σε σχέση με την

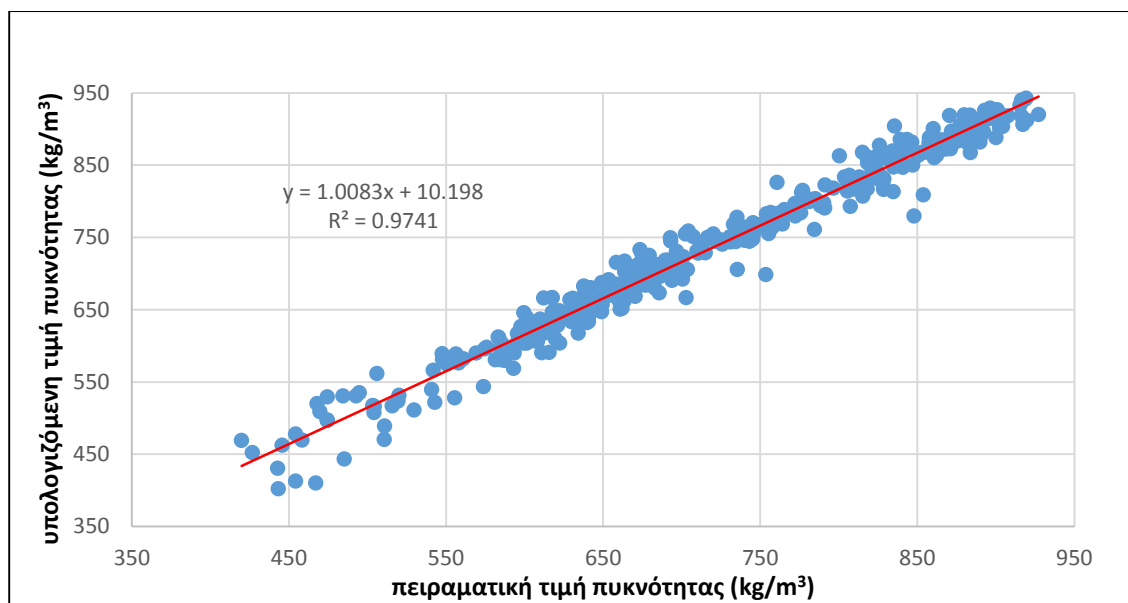
πειραματικά μετρούμενη πυκνότητα. Επίσης υπολογίστηκε και η τυπική απόκλιση των τιμών της πυκνότητας όπου και αναφέρεται στο πίνακα (5).



Διάγραμμα 6.2: πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας με την μέθοδο Alani-Kennedy.

Μέθοδος Katz

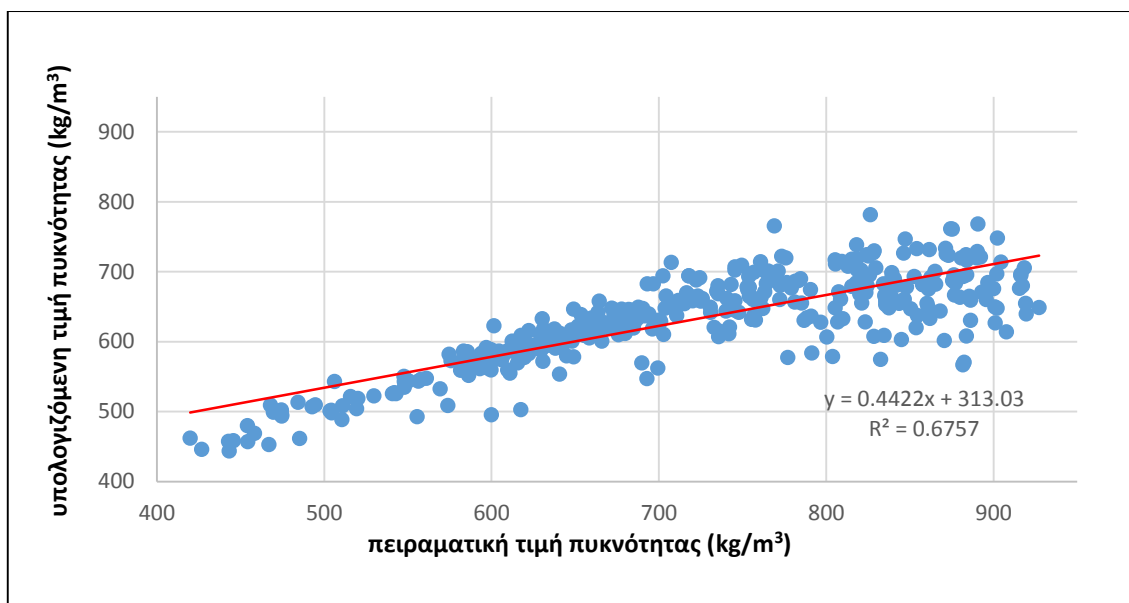
Η μέθοδος φαινόμενης πυκνότητας ή αλλιώς Katz, όπως προαναφέρθηκε, είναι η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της πυκνότητας στα αρχικά στάδια εκμετάλλευσης ενός κοιτάσματος υδρογονανθράκων όπου και δεν γνωρίζουμε την σύσταση του πετρελαίου επακριβώς. Η μέθοδος απαιτεί γνώση της πίεσης κορεσμού η οποία μπορεί να προσεγγιστεί από την αρχική πίεση του κοιτάσματος, την θερμοκρασία του ταμιευτήρα, την πυκνότητα του πετρελαίου στο τανκ, τα mole αερίου από την εκτόνωση του πετρελαίου και το μοριακό του βάρος του. Απο τους διάφορους υπολογισμούς διαπιστώθηκε ότι η μέθοδος για τα δείγματα υγρών υδρογονανθράκων που είχαμε στη διάθεση μας είχε ένα απόλυτο μέσο σφάλμα των 3,1% σε σχέση με την πειραματικά μετρούμενη πυκνότητα. Η μέθοδος έχει το μεγαλύτερο σφάλμα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους αλλά εάν λάβουμε υπόψη μας ότι χρησιμοποιεί τις λιγότερες παραμέτρους για τον υπολογισμό της πυκνότητας είναι η πλέον αξιόπιστη και ταχύτερη μέθοδος για την εκτίμηση της πυκνότητας. Επίσης υπολογίστηκε και η τυπική απόκλιση των τιμών της πυκνότητας όπου και αναφέρεται στο πίνακα (5).



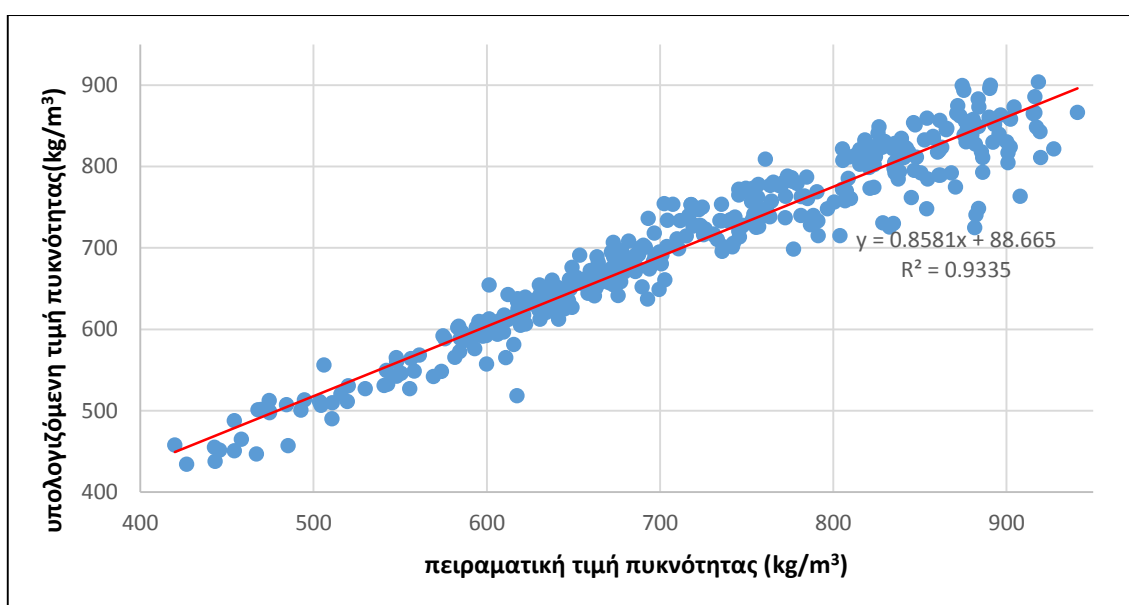
Διάγραμμα 6.3: πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας με την μέθοδο Katz.

Μέθοδος Peng – Robinson

Η μέθοδος των Peng-Robinson είναι η πλέον διαδεδομένη μέθοδος για τον υπολογισμό της πυκνότητας. Βασικό χαρακτηριστικό της είναι η χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson. Όπως και στις παραπάνω μεθόδους χρησιμοποιεί την πίεση κορεσμού, την θερμοκρασία ταμειυτήρα, την σύσταση του πετρελαίου, το $MW_{C_{7+}}$ και το $S_{g_{7+}}$ αλλά και τις κρίσιμες ιδιότητες για κάθε συστατικό. Στο κεφάλαιο 3 παρατίθενται οι απαραίτητοι υπολογισμοί. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο υπολογισμού της πυκνότητας, υπολογίστηκε μέσο σφάλμα 2,4% όπου και αποτελεί το δεύτερο μικρότερο μέσο σφάλμα σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους. Βέβαια για να έχει αξιόλογα αποτελέσματα η μέθοδος θα πρέπει να προστεθεί στον υπολογιζόμενο όγκο και ο διορθωτικός συντελεστής γραμμοριακού όγκου (VSF).



Διάγραμμα 6.4: πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας με την μέθοδο P-R χωρίς το VSF.



Διάγραμμα 6.5: πειραματική και υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας με την μέθοδο P-R με το VSF

6.2 Υπολογισμοί πυκνότητας στην αρχική πίεση ταμιευτήρα

Οι υπολογισμοί των μεθόδων εκτίμησης της πυκνότητας έγιναν στην πίεση φυσαλίδας των πετρελαίων. Πολλές φορές όμως κατά την διάρκεια των τεστ η πίεση φυσαλίδας είναι άγνωστη, ενώ γνωστή είναι η αρχική πίεση του ταμιευτήρα. Για το λόγο αυτό επιχειρήθηκε να υπολογιστεί η

πυκνότητα των πετρελαίων στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα με την κάθε μέθοδο και να συγκριθούν οι διαφορές από την πυκνότητα σε συνθήκες φυσαλίδας που προβλέπει με την πραγματική διαφορά όπως μετρήθηκε εργαστηριακά. Βέβαια η σύγκριση αυτή έγινε μόνο σε πετρέλαια (της βάσης δεδομένων) που έχουν μεγάλη διαφορά ανάμεσα στις τιμές της πίεσης φυσαλίδας και αρχικής πίεσης του ταμιευτήρα.

Η πιο αξιόπιστη μέθοδος αποδείχθηκε η μέθοδος Peng-Robinson cEOS συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους, διότι το σφάλμα υπολογισμού της διαφοράς των πυκνοτήτων μεταξύ p_b και p_i είναι το μικρότερο συγκριτικά με την πειραματική διαφορά των πυκνοτήτων μεταξύ p_b και p_i όπως φαίνεται από τον Πίνακα (6). Τα αποτελέσματα των μεθόδων για τους ανωτέρω υπολογισμούς αναγράφονται στον Πίνακα (6). Βέβαια, το μικρότερο μέσο σφάλμα υπολογισμού της πυκνότητας για όλα τα πετρέλαια της βάσης δεδομένων, συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους βάσει της πειραματικά μετρηθείσας τιμής της πυκνότητας στην αρχική πίεση ταμιευτήρα αποδίδει η μέθοδος Katz όπως φαίνεται από τον Πίνακα (6β).

Υπολογισμοί με τις διάφορες μεθόδους της μέσης συμπιεστότητας πετρελαίων μεταξύ αρχικής πίεσης ταμιευτήρα και σημείου φυσαλίδας.

Υπολογίστηκαν οι μέσες συμπιεστότητες μεταξύ αρχικής πίεσης και σημείου φυσαλίδας έξι πετρελαίων της βάσης δεδομένων που καλύπτουν ολόκληρο το φάσμα πτητικότητας χρησιμοποιώντας τις τέσσερις μεθόδους υπολογισμού της πυκνότητας και συγκρίθηκαν οι προβλέψεις με τις πειραματικές μετρήσεις. Από τα εξεταζόμενα πετρέλαια που αναγράφονται στον Πίνακα (6α) μόνο η μέθοδος Peng-Robinson cEOS έδωσε αξιόπιστα αποτελέσματα. Τα αποτελέσματα των μεθόδων για τους ανωτέρω υπολογισμούς αναγράφονται στον Πίνακα (6α).

			95SPL030	97LJA10	98SPL005	98SPL028	98SPL035	95SPL008
Πειραματικά δεδομένα		ρ_b (MPa)	26	4	13	23	39	42
		ρ_i (MPa)	67	45	64	72	84	84
		ρ_b (kg/m ³)	454	809	692	569	548	542
		ρ_{pi} (kg/m ³)	540	847	758	645	622	610
		$\Delta\rho$ ($\rho_{pi} - \rho_{pb}$)	<u>86</u>	<u>38</u>	<u>66</u>	<u>76</u>	<u>75</u>	<u>68</u>
Αποτελέσματα των μεθόδων υπολογισμού πυκνότητας σε ρ_b και ρ_i	Alani-Kennedy	ρ_b (kg/m ³)	511	821	701	552	558	559
		ρ_{pi} (kg/m ³)	570	858	763	608	599	596
		$\Delta\rho$ ($\rho_{pi} - \rho_{pb}$)	<u>59</u>	<u>37</u>	<u>62</u>	<u>56</u>	<u>41</u>	<u>37</u>
	Standing-Katz	ρ_b (kg/m ³)	439	818	718	525	523	509
		ρ_{pi} (kg/m ³)	570	840	750	580	565	550
		$\Delta\rho$ ($\rho_{pi} - \rho_{pb}$)	<u>131</u>	<u>22</u>	<u>32</u>	<u>54</u>	<u>43</u>	<u>40</u>
	Katz	ρ_b (kg/m ³)	478	828	719	590	582	566
		ρ_{pi} (kg/m ³)	533	849	751	635	618	601
		$\Delta\rho$ ($\rho_{pi} - \rho_{pb}$)	<u>55</u>	<u>22</u>	<u>32</u>	<u>45</u>	<u>36</u>	<u>35</u>
	Peng-Robinson	ρ_b (kg/m ³)	484	815	705	539	559	552
		ρ_{pi} (kg/m ³)	581	849	770	629	631	618
		$\Delta\rho$ ($\rho_{pi} - \rho_{pb}$)	<u>97</u>	<u>34</u>	<u>65</u>	<u>90</u>	<u>71</u>	<u>67</u>

Πίνακας 6: Αποτελέσματα των μεθόδων υπολογισμού πυκνότητας πετρελαίων συγκριτικά με την πειραματικά μετρηθείσα διαφορά πυκνότητων σε ρ_b και ρ_i , των επιλεγθέντων πετρελαίων της βάσης δεδομένων

			95SPL030	97LJA10	98SPL005	98SPL028	98SPL035	95SPL008
<u>Πειραματικά δεδομένα</u>		Tres (K)	441	380	411	396	422	425
		p_b (MPa)	26	4	13	23	39	42
		p_i (MPa)	67	45	64	72	84	84
		ρ_b (kg/m ³)	454	809	692	569	548	542
		ρ_{pi} (kg/m ³)	540	847	758	645	622	610
		c (Mpa ⁻¹)	0.00424693	0.00112546	0.00181139	0.00253178	0.00285608	0.00285092
<u>Αποτελέσματα πρόβλεψης συμπίεσότητας βάσει των μεθόδων υπολογισμού πυκνότητας πετρελαίων σε συνθήκες ταμειυτήρα</u>	<u>Alani-Kennedy</u>	ρ_b (kg/m ³)	511	821	701	552	558	559
		ρ_{pi} (kg/m ³)	570	858	763	608	599	596
		c (Mpa ⁻¹)	0.00269819	0.00108311	0.00167278	0.00194143	0.00160244	0.00153674
		Σφάλμα c (%)	36.5	3.8	7.7	23.3	43.9	46.1
	<u>Standing-Katz</u>	ρ_b (kg/m ³)	439	818	718	525	523	509
		ρ_{pi} (kg/m ³)	570	840	750	580	565	550
		c (Mpa ⁻¹)	0.00639181	0.00064953	0.00085611	0.00199618	0.00175071	0.00183800
		Σφάλμα c (%)	50.5	42.3	52.7	21.2	38.7	35.5
	<u>Katz</u>	ρ_b (kg/m ³)	478	828	719	590	582	566
		ρ_{pi} (kg/m ³)	533	849	751	635	618	601
		c (Mpa ⁻¹)	0.00267400	0.00064098	0.00087186	0.00147397	0.00135876	0.00144121
		Σφάλμα c (%)	3.7	4.3	5.2	4.2	5.2	4.9
	<u>Peng-Robinson</u>	ρ_b (kg/m ³)	484	815	705	539	559	552
		ρ_{pi} (kg/m ³)	581	849	770	629	631	618
		c (Mpa ⁻¹)	0.00450511	0.00099065	0.00173914	0.00312223	0.00268044	0.00274588
		Σφάλμα c (%)	0.6	1.2	0.4	2.3	0.6	0.4

Πίνακας 6α: Αποτελέσματα πρόβλεψης της συμπίεσότητας μεταξύ p_b και p_i των μεθόδων υπολογισμού πυκνότητας πετρελαίων ως προς την πειραματικά μετρηθείσα τιμή συμπίεσότητας, των επιλεχθέντων πετρελαίων της βάσης δεδομένων

Μέθοδος	Μέσο απόλυτο σφάλμα (%)
<u>Alani-Kennedy</u>	<u>3.1</u>
<u>Standing-Katz</u>	<u>3.3</u>
<u>Katz</u>	<u>2.3</u>
<u>Peng-Robinson</u>	<u>4.2</u>

Πίνακας 6β: Στατιστικά στοιχεία απόκλισης από την πειραματική τιμή της πυκνότητας στην αρχική πίεση ταμειυτήρα για κάθε μέθοδο.

Κεφάλαιο 7

Ευαισθησία των μεθόδων μέτρησης πυκνότητας ως προς κάθε μεταβλητή εισόδου

7.1 Εισαγωγή

Ο όρος ευαισθησία ενός μαθηματικού μοντέλου χρησιμοποιείται γενικά για να δηλώσει τον τρόπο μεταβολής της εξόδου του (πυκνότητα) καθώς μεταβάλλονται οι είσοδοί του (π.χ. μοριακό βάρος βαρέως κλάσματος). Για την περίπτωση των μεθόδων υπολογισμού της πυκνότητας, η ευαισθησία ταυτίζεται με τη παράγωγο της πυκνότητας ως προς κάθε μια από τις ιδιότητες από τις οποίες εξαρτάται σύμφωνα με την κάθε μέθοδο. Ως παράδειγμα αναφέρεται ένα μοντέλο το οποίο προβλέπει την πυκνότητα ενός μονοφασικού ρευστού ως συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας του.

Όταν η είσοδος μπορεί να διασπαστεί σε δύο σύνολα A και B τέτοια ώστε οι μεταβλητές του δευτέρου συνόλου να εξαρτώνται από αυτές του πρώτου, η γενικευμένη ευαισθησία ορίζεται μόνο ως προς τα στοιχεία του συνόλου A από την :

$$\forall i \in A : s = \frac{df}{dx_i} = \frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{j \in B} \frac{\partial f}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial x_i} \quad (7.1)$$

και εκφράζει τη μεταβολή που θα προκληθεί στην έξοδο όχι μόνο όταν μεταβληθεί η είσοδος i αλλά όταν μεταβληθούν ταυτόχρονα και όλες οι είσοδοι του συνόλου B που εξαρτώνται από την είσοδο i. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι παράγωγοι των ιδιοτήτων της κάθε μεθόδου υπολογίζεται αριθμητικά. Πιο συγκεκριμένα κάθε μια από τις βασικές ιδιότητες της κάθε μεθόδου υπαίσκει ποσοστιαία μεταβολή που είχε σαν αποτέλεσμα μεταβολή στην νέα υπολογιζόμενη πυκνότητα σε σχέση με την αρχικά αμετάβλητη πυκνότητα. Εν συνεχεία διαιρέθηκαν οι παραπάνω μεταβολές

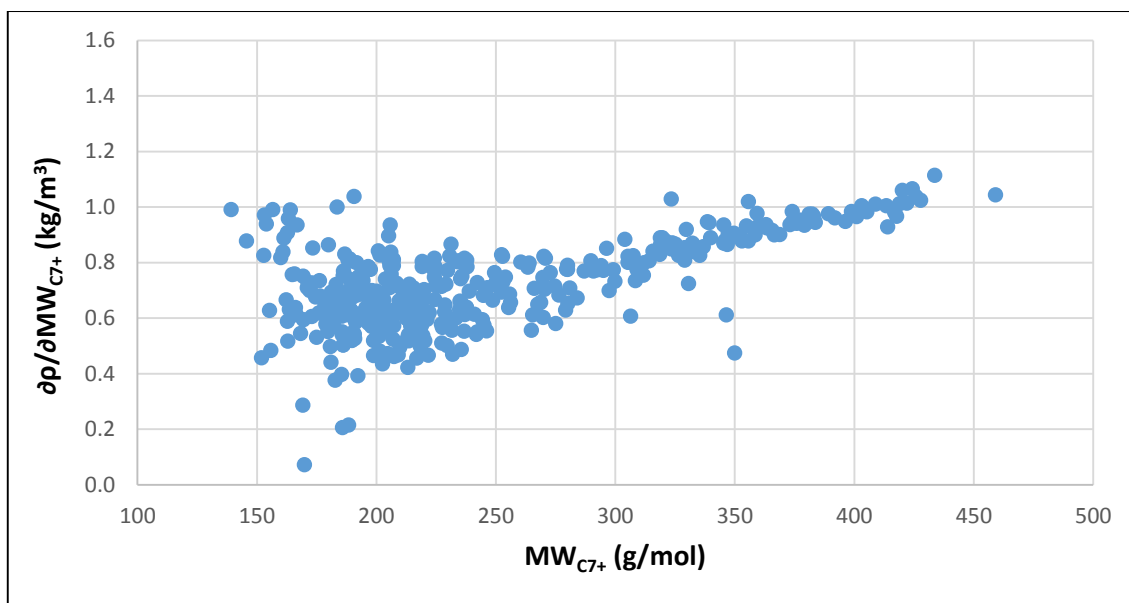
και υπολογίστηκε ο ρυθμός μεταβολής της πυκνότητας σε σχέση με την εκάστοτε μεταβολή της κάθε βασικής ιδιότητας της κάθε μεθόδου. Τέλος για την καλύτερη κατανόηση των ευαισθησιών της κάθε μεθόδου υπολογισμού της πυκνότητας παρατίθενται και τα αντίστοιχα διαγράμματα των παραγώγων ως προς την πυκνότητα (διαγράμματα 7.8α-7.11α).

7.2 Ευαισθησία της πυκνότητας ως προς το $MW_{C_{7+}}$

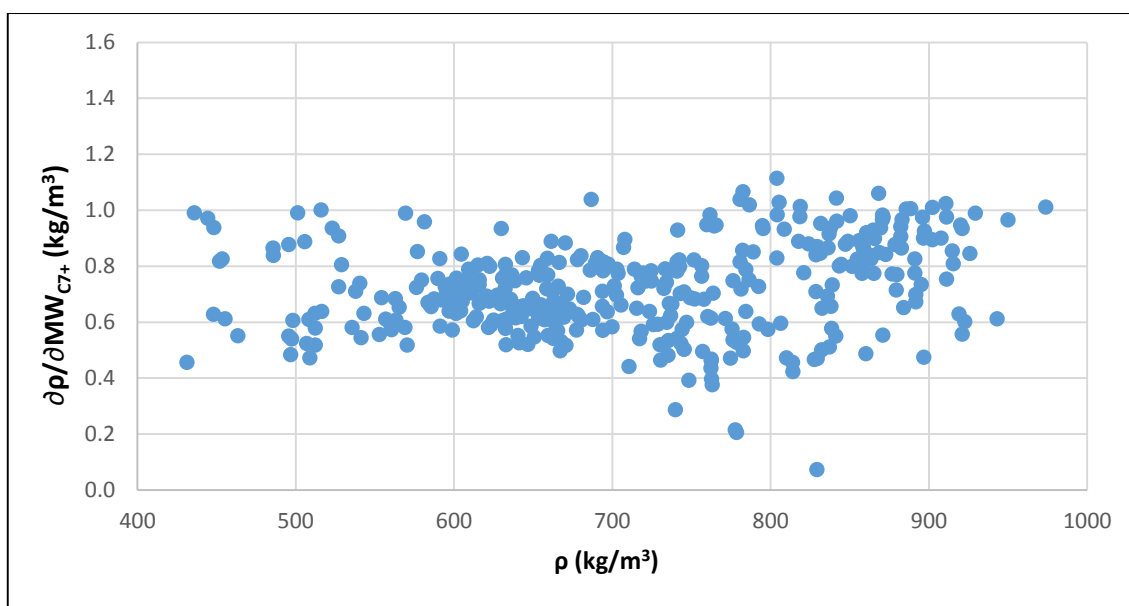
Ένα από τα βασικά μετρούμενα φυσικά μεγέθη ενός πετρελαίου είναι το $MW_{C_{7+}}$. Όλες οι μέθοδοι εκτίμησης της πυκνότητας των πετρελαίων που αναλύθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιούν το $MW_{C_{7+}}$ για τον υπολογισμό της πυκνότητας. Επομένως, η ακρίβεια των εκτιμώμενων τιμών της πυκνότητας εξαρτώνται από την ακρίβεια του $MW_{C_{7+}}$. Για τους παραπάνω λόγους γίνεται εκτεταμένη ανάλυση ως προς την ευαισθησία των μεθόδων ως προς το $MW_{C_{7+}}$ προκειμένου να διαπιστωθεί πόσο ευαίσθητες είναι οι προβλέψεις πυκνότητας στα σφάλματα του $MW_{C_{7+}}$.

Μέθοδος Peng-Robinson

Από το διάγραμμα 7.1 παρατηρείται ότι η ευαισθησία της πυκνότητας ως προς το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος είναι ελάχιστη, συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους υπολογισμού της πυκνότητας, όταν μεταβάλεται το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος. Η μέγιστη τιμή της παραγώγου της πυκνότητας είναι $1.2 \text{ (kg/m}^3\text{)}$ για μεταβολή του μοριακού βάρους κατά 1%.



Διάγραμμα 7.1: Παράγωγος $\partial \rho / \partial MW_{C7+}$ για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Peng-Robinson

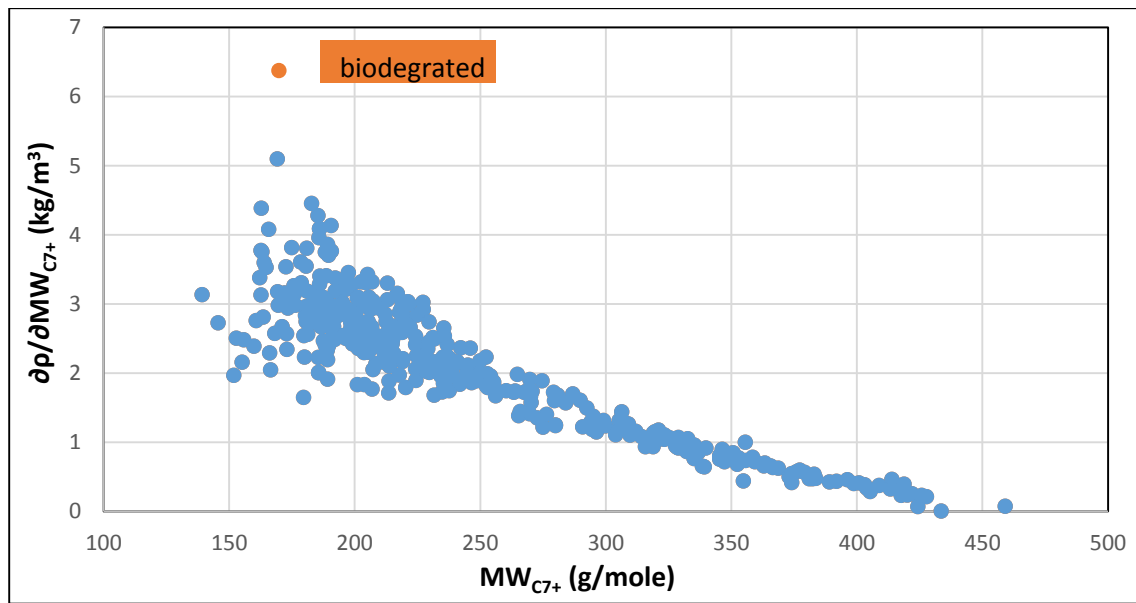


Διάγραμμα 7.1α: Παράγωγος $\partial \rho / \partial MW_{C7+}$ συναρτήσει της πυκνότητας για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Peng-Robinson

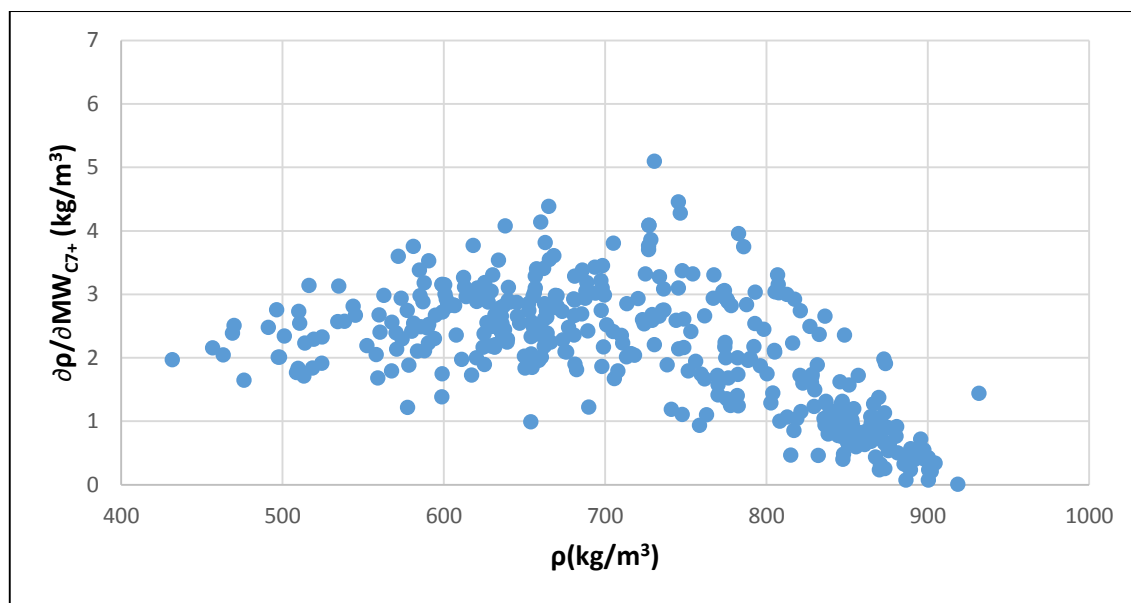
Μέθοδος Alani-kennedy

Από το διάγραμμα 7.2 διαπιστώνεται ότι η ευαισθησία της πυκνότητας ως προς το MW_{C7+} είναι υψηλή συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους. Πιο συγκεκριμένα στο ακόλουθο διάγραμμα (7.2)

παρατηρείται ότι η παράγωγος της πυκνότητας ως προς το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος είναι φθίνουσα όσο αυξάνεται το $MW_{C_{7+}}$. Η μέγιστη τιμή της παραγώγου είναι $6.4 \text{ (kg/m}^3\text{)}$. Το συγκεκριμένο πετρέλαιο είναι το δείγμα 85MEL018, στο οποίο, μελετώντας τις βασικές ιδιότητες του διαπιστώθηκε ότι είναι βιοαποδομημένο πετρέλαιο με περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες μόνο στο γραμμομοριακό κλάσμα του μεθανίου και του βαρέως κλάσματος.



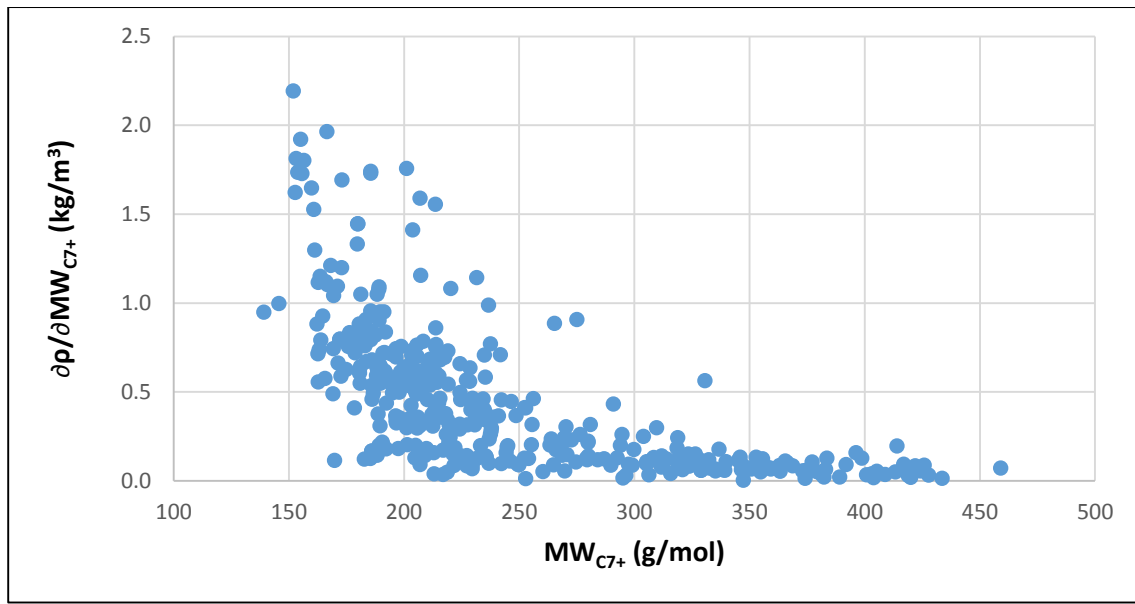
Διάγραμμα 7.2: Παράγωγος $d\rho/dMW_{C_{7+}}$ για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Alani-Kennedy



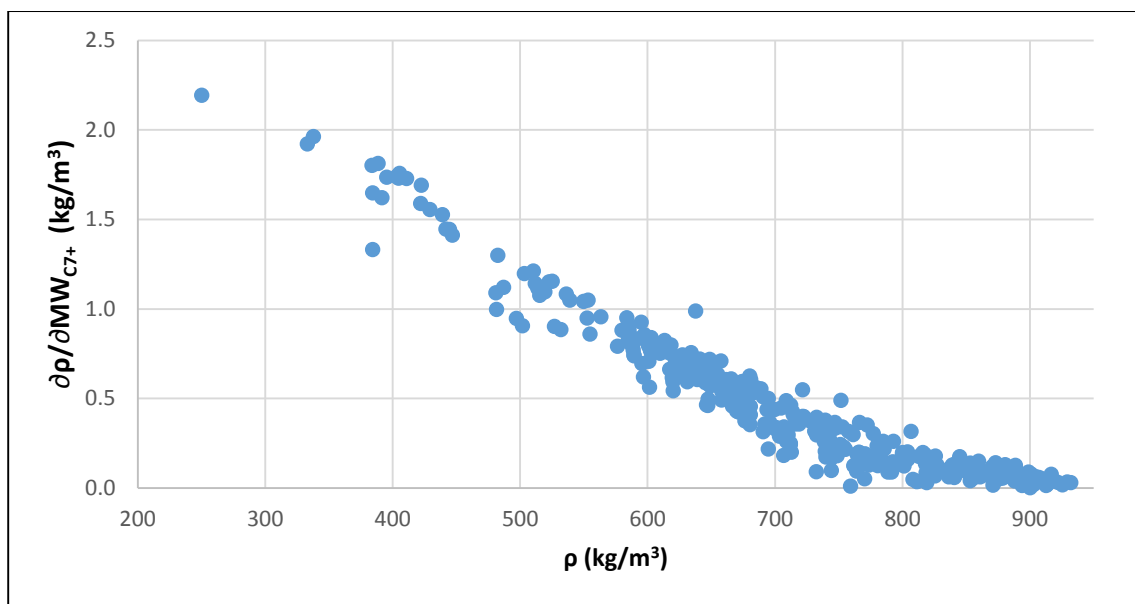
Διάγραμμα 7.2α: Παράγωγος $\delta\rho/\delta MW_{C7+}$ συναρτήσει της πυκνότητας για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Alani-Kennedy

Μεθοδος Standing-Katz

Από το διάγραμμα 7.3 παρατηρείται ότι η ευαισθησία της πυκνότητας ως προς το $MW_{C_{7+}}$ είναι ελάχιστη συγκριτικά με την ευαισθησία της πυκνότητας ως προς το $MW_{C_{7+}}$ με την μέθοδο Alani-Kennedy. Η παράγωγος της πυκνότητας ως προς το $MW_{C_{7+}}$ είναι μέγιστη στα πιο ελαφριά κλάσματα, πράγμα λογικό, εφόσον η τιμή της πυκνότητας εξαρτάται άμεσα από την τιμή του $MW_{C_{7+}}$.



Διάγραμμα 7.3: Παράγωγος $\partial \rho / \partial MW_{C7+}$ για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Standing-Katz



Διάγραμμα 7.3α: Παράγωγος $\partial \rho / \partial MW_{C7+}$ συναρτήσει της πυκνότητας για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Standing-Katz

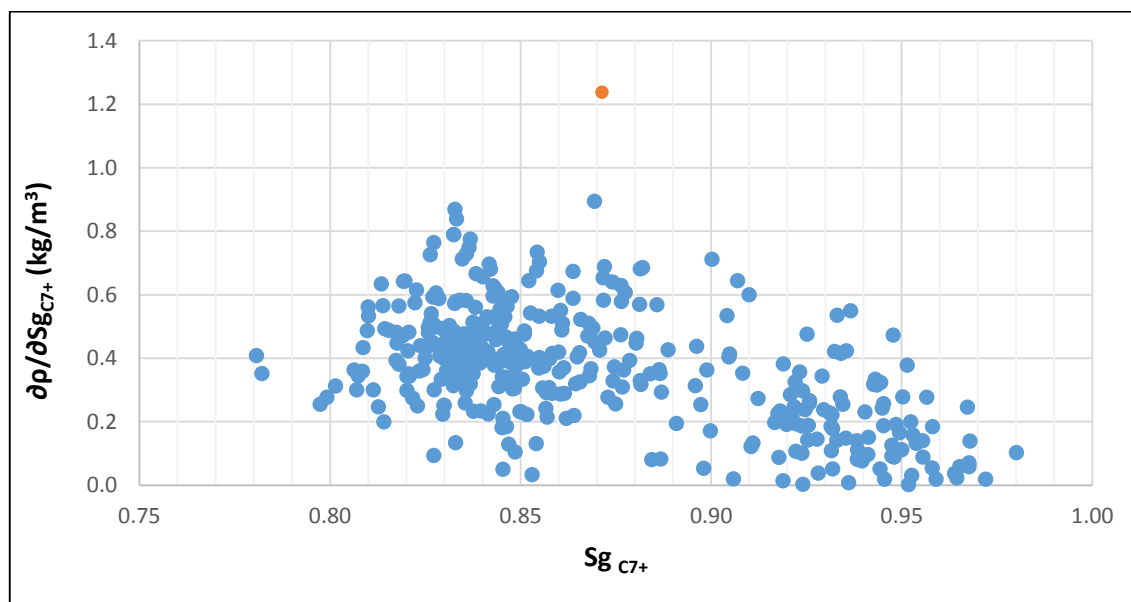
7.3 Ευαισθησία της πυκνότητας ως προς s_{g7+}

Όπως το MW_{C7+} έτσι και η σχετική πυκνότητα του βαρέως κλάσματος είναι φυσικά μεγέθη που μετρώνται εργαστηριακά με ιδιαίτερα προσεγγιστικές μεθόδους όπου και επιφέρουν σημαντικό

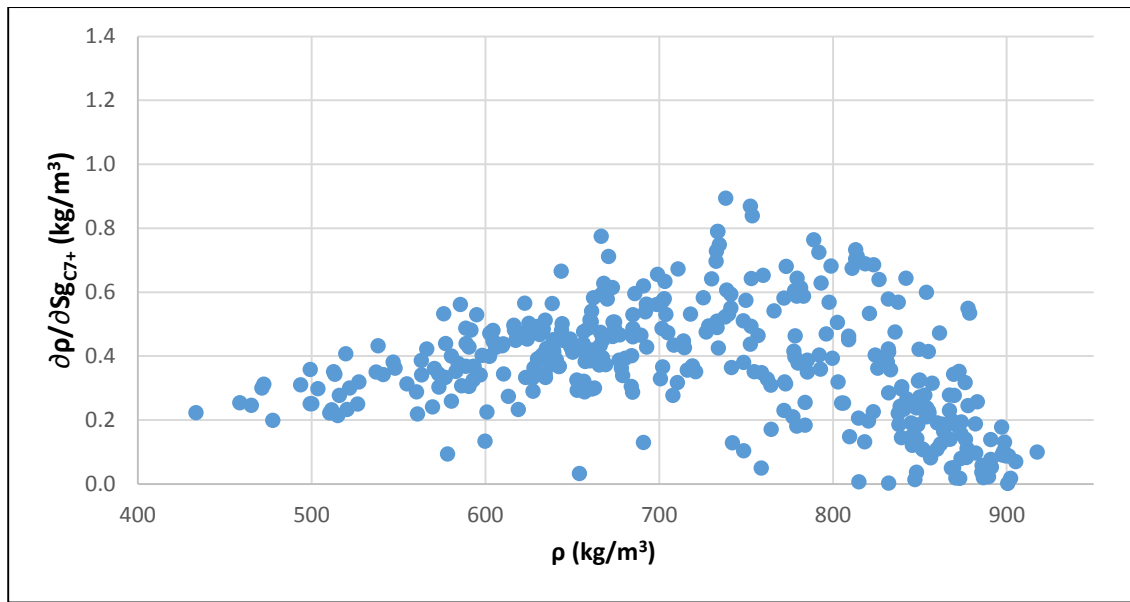
σφάλμα. Για το λόγο αυτό είναι σκόπιμη η αναφορά της ευαισθησίας των μεθόδων ως προς S_{gC7+} . Οι μέθοδοι εκτίμησης της πυκνότητας που εξετάστηκαν ως προς την ευαισθησία της πυκνότητας για μεταβολή της S_{gC7+} είναι η μέθοδος Standing-Katz και Alani-Kennedy. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η μεταβολή της S_{gC7+} είναι κατά 0,001.

Alani – kennedy

Από το διάγραμμα 7.4 παρατηρείται ότι η τιμή της παραγώγου της πυκνότητας ως προς το S_{gC7+} είναι σταθερή. Το πετρέλαιο με την υψηλότερη ευαισθησία είναι το βιοαποδομημένο πετρέλαιο 85MEL018.



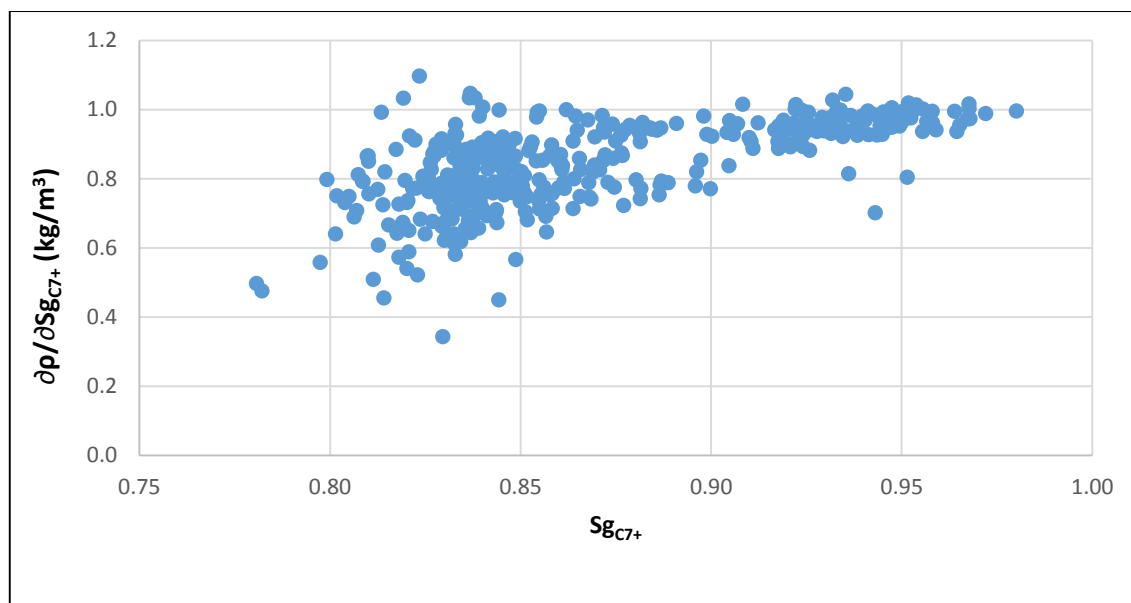
Διάγραμμα 7.4: Παράγωγος $\partial \rho / \partial S_{gC7+}$ για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Alani-Kennedy



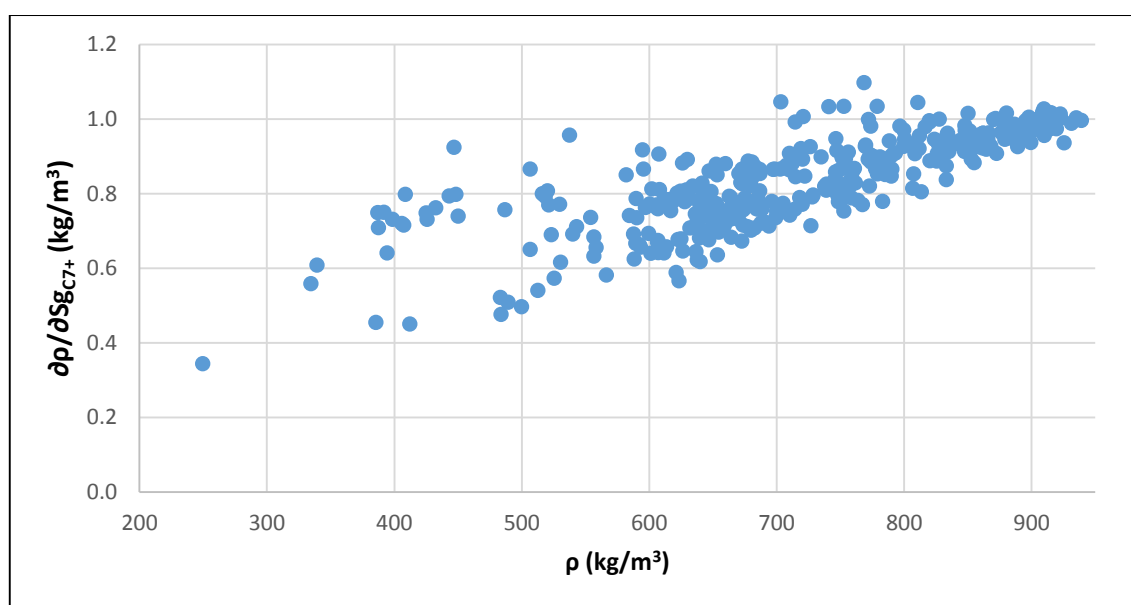
Διάγραμμα 7.4α: Παράγωγος $\partial\rho/\partial S_{gC7+}$ συναρτήσει της πυκνότητας για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Alani-Kennedy

Standing-Katz

Από το διάγραμμα 7.5 παρατηρείται ότι η παράγωγος της πυκνότητας του κάθε πετρελαίου ως προς την S_{gC7+} έχει αυξητική τάση ως προς την τιμή του S_{gC7+} . Μεταβολή της S_{gC7+} κατά 1% επιφέρει αύξηση στην πυκνότητα του πετρελαίου έως και 1.1 kg/m^3 .



Διάγραμμα 7.5: Παράγωγος $\partial \rho / \partial S_{gC7+}$ για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Standing-Katz

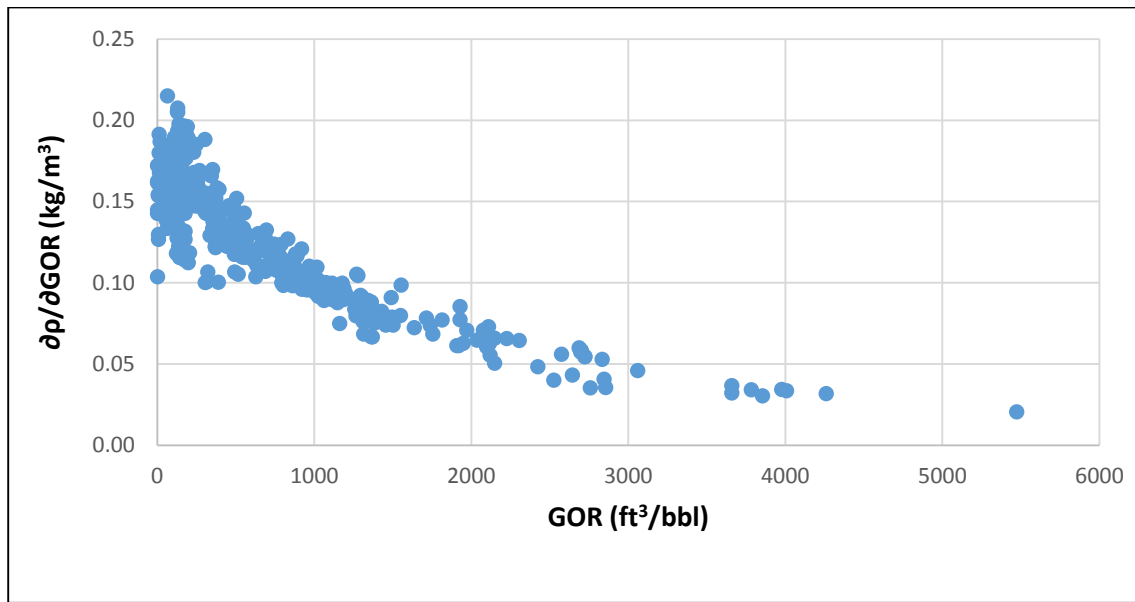


Διάγραμμα 7.5: Παράγωγος $\partial \rho / \partial S_{gC7+}$ συναρτήσει της πυκνότητας για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Standing-Katz

7.4 Ευαισθησία της πυκνότητας ως προς το GOR

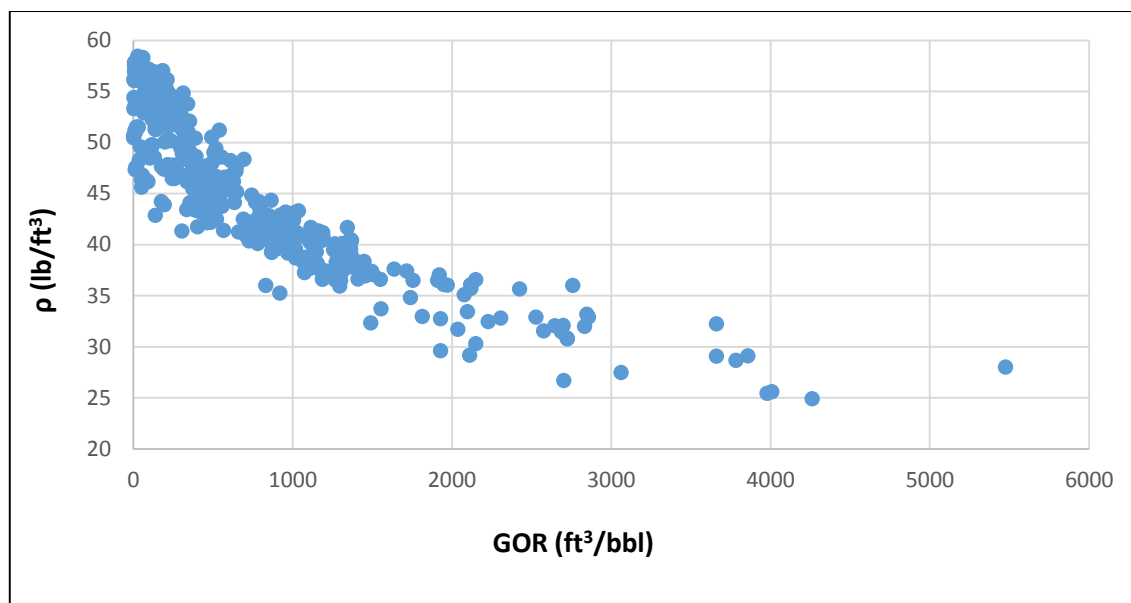
Η μέθοδος που χρησιμοποιεί το GOR για τον προσδιορισμό της πυκνότητας είναι η μέθοδος του Katz. Είναι φανερό από το διάγραμμα 7.6 ότι η μέθοδος είναι ευαίσθητη ως προς το GOR μόνο σε

πετρέλαια με ελάχιστη ποσότητα αερίου εν διαλύσει. Η μέγιστη τιμή της παραγώγου της πυκνότητας του πετρελαίου για μεταβολή του GOR κατά 1% είναι 0.22 kg/m³. Είναι προφανές ότι τυχόν σφάλματα στον υπολογισμό του GOR έχουν μηδαμινή επιρροή στην εκτίμηση της πυκνότητας του πετρελαίου με την μέθοδο του Katz.

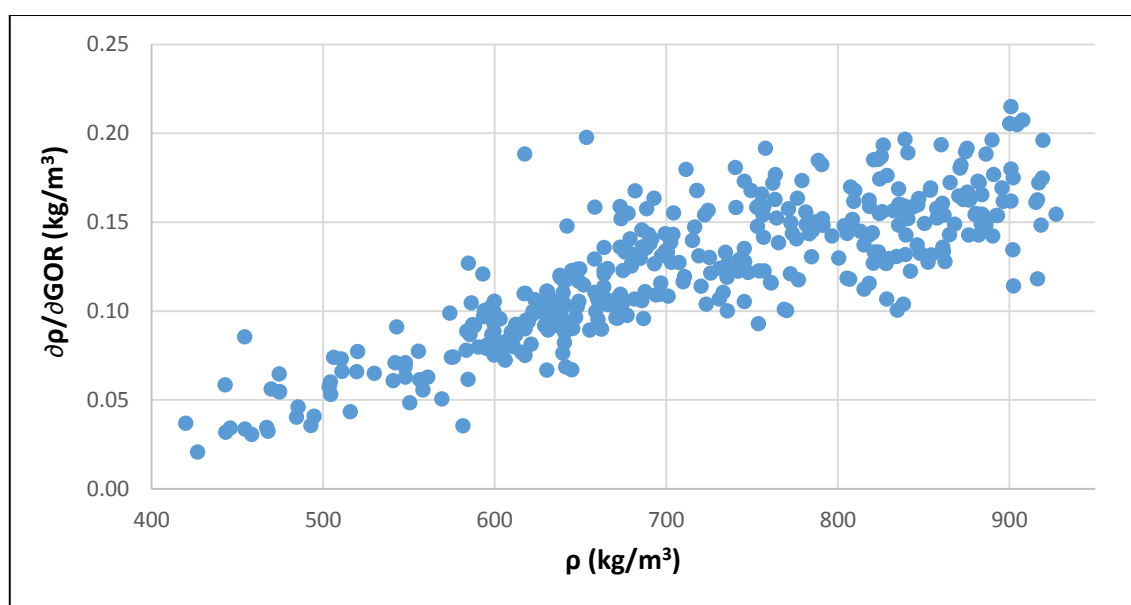


Διάγραμμα 7.6: Παράγωγος $\delta\rho/\delta\text{GOR}$ για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο του Katz

Στο ακόλουθο διάγραμμα εμφανίζεται το GOR συναρτήσει της πυκνότητας του πετρελαίου. Αυξημένο GOR έχει ως αποτέλεσμα μικρή πυκνότητα πετρελαίου.



Διάγραμμα 7.7: Πυκνότητα πετρελαίων συναρτήσει του GOR για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο του Katz



Διάγραμμα 7.7α: Παράγωγος $\partial\rho/\partial\text{GOR}$ συναρτήσει της πυκνότητας για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο του Katz

7.5 Ευαισθησία της πυκνότητας ως προς την πίεση κορεσμού

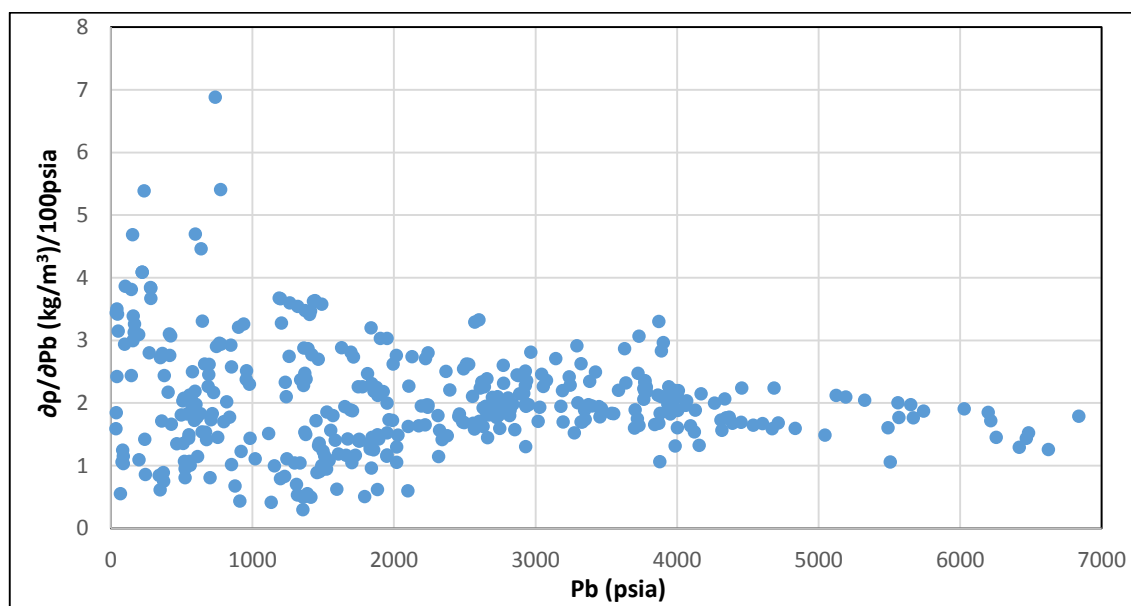
Σε όλες τις μεθόδους χρησιμοποιήθηκε η πίεση κορεσμού του ταμιευτήρα για τον υπολογισμό της πυκνότητας και για το λόγο αυτό εξετάστηκε η ευαισθησία των μεθόδων ως προς την ιδιότητα

αυτή. Για μεταβολή της πίεσης κορεσμού κατά 1% σε όλα τα πετρέλαια παρατηρήθηκε μικρή διαφορά στην νέα υπολογιζόμενη πυκνότητα. Η ευαισθησία των μεθόδων ως προς την πίεση κορεσμού είναι αισθητή μόνο σε μεγάλες διαφορές της πίεσης. Στα διαγράμματα 7.8-7.11 παρατίθεται η τιμή της παραγώγου της πίεσης κορεσμού των πετρελαίων ως προς την υπολογιζόμενη πυκνότητα. Η μέθοδος με την μεγαλύτερη ευαισθησία ως προς την πίεση κορεσμού είναι η Peng-Robinson σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους, όπου και οι μεγαλύτερες αλλαγές στην πυκνότητα παρατηρήθηκαν στα πετρέλαια με την μεγαλύτερη ποσότητα H_2S . Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στον υπολογισμό της παραγώγου της πίεσης κορεσμού ως προς την υπολογιζόμενη πυκνότητα και στις μεθόδους Standing-Katz και Katz. Συγκεκριμένα τα πετρέλαια 96LJA11, 96LJA33 και 96LJA38 με 25%, 28% και 24% H_2S αντίστοιχα έχουν την υψηλότερη ευαισθησία ως προς την ευαισθησία της πυκνότητας ως προς την πίεση κορεσμού στις παραπάνω μεθόδους. Τα παραπάνω πετρέλαια (96LJA11, 96LJA33 και 96LJA38) στην μέθοδο Peng- Robinson EOS η ευαισθησία της πυκνότητας ως προς την πίεση κορεσμού φτάνει έως και τα 9 $((kg/m^3)/100 \text{ psia})$ ενώ στις μεθόδους Standing-Katz και Katz φτάνει τα 4 $((kg/m^3)/100 \text{ psia})$ και 3.5 $((kg/m^3)/100 \text{ psia})$ αντίστοιχα. Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα αναφέρονται αναλυτικότερα στον πίνακα 7. Στην μέθοδο των Alani-Kennedy το πετρέλαιο με την υψηλότερη ευαισθησία είναι το πετρέλαιο 95FRL042, το οποίο μελετώντας τις βασικές ιδιότητες του διαπιστώθηκε ότι έχει υψηλή θερμοκρασία ταμιευτήρα (443 K). Η θερμοκρασία του ταμιευτήρα επηρεάζει την τιμή των εμπειρικών σταθερών K, n, m και c, στην μέθοδο των Alani-Kennedy όπου αυτές με την σειρά τους επηρεάζουν τις παραμέτρους a, b όπως φαίνεται από την εξ. 4.11 και επομένως αλλάζει η συμμετοχή των a, b στην εξ. 4.10 και αυτών στην εξ. 4.15. Τέλος, στην μέθοδο Standing-Katz παρατηρείται ότι τα πετρέλαια με την υψηλότερη ευαισθησία ως προς την πίεση κορεσμού είναι τα πετρέλαια με χαμηλή τιμή πυκνότητας (διάγραμμα 7.9α).

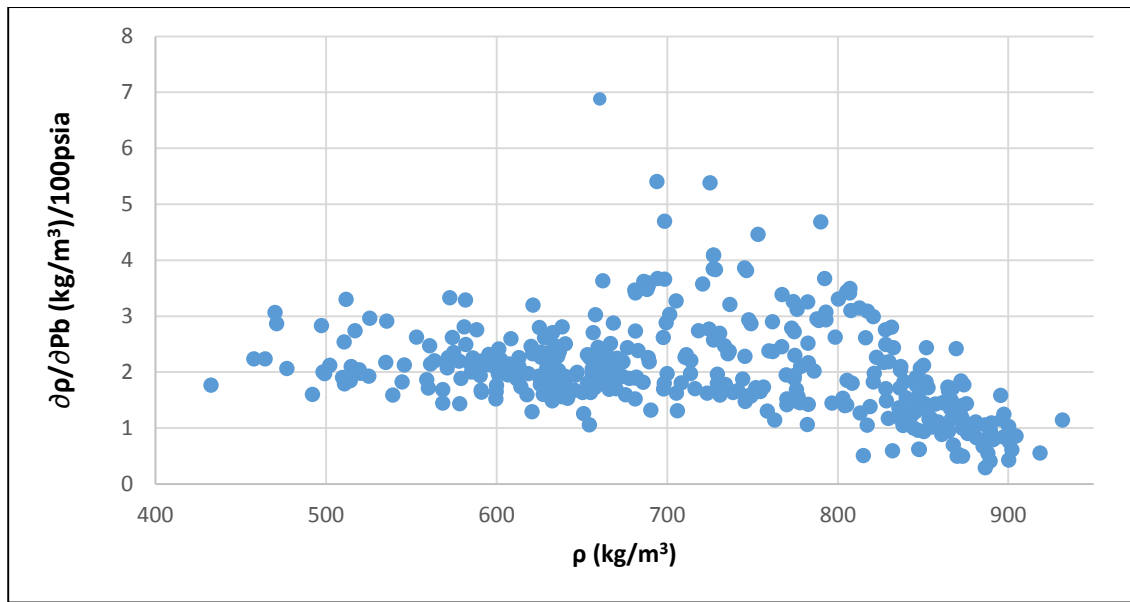
Μέθοδος	Δείγματα πετρελαίων από την βάση δεδομένων	Ποσοστό H ₂ S (%)	Ευαισθησία της πυκνότητας ως προς την πίεση κορεσμού ((kg/m ³)/100 psia)
Standing-Katz	96LJA11	25	3.8
	96LJA33	28	4.1
	96LJA38	24	3.9
Katz	96LJA11	25	3.5
	96LJA33	28	3.8
	96LJA38	24	3.6
Peng-Robinson	96LJA11	25	8.1
	96LJA33	28	9.1
	96LJA38	24	8.2

Πίνακας7:Αποτελέσματα από την μελέτη ευαισθησίας της πυκνότητας ως προς την πίεση κορεσμού για τις μεθόδους Standing-Katz, Katz και Peng-Robinson

Alani-Kennedy

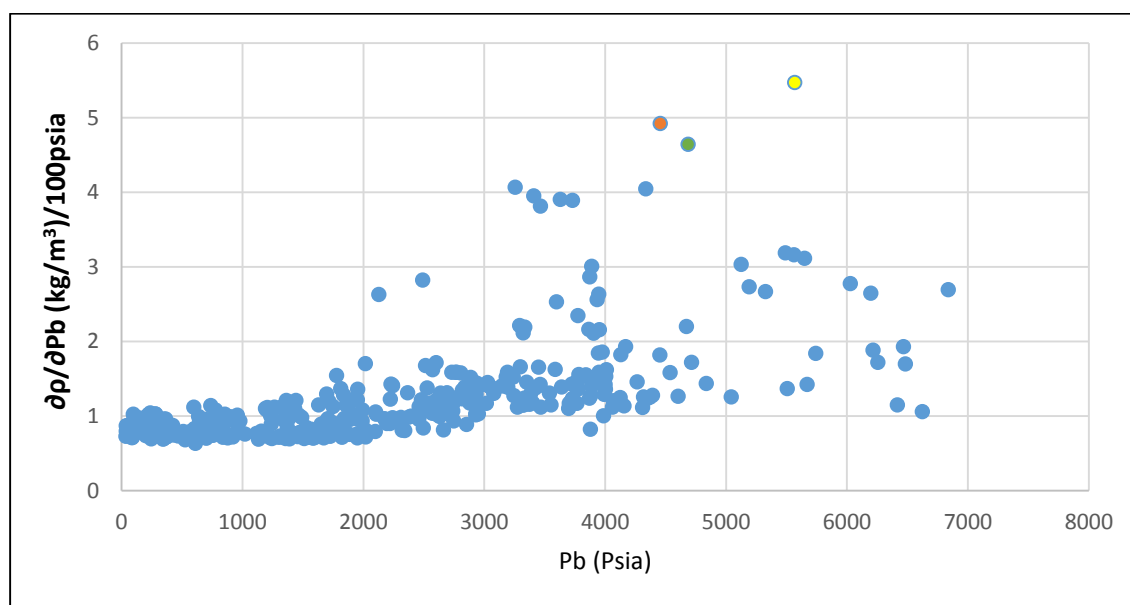


Διάγραμμα 7.8: Παράγωγος $\Delta\rho/\Delta P_b$ για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Alani-Kennedy

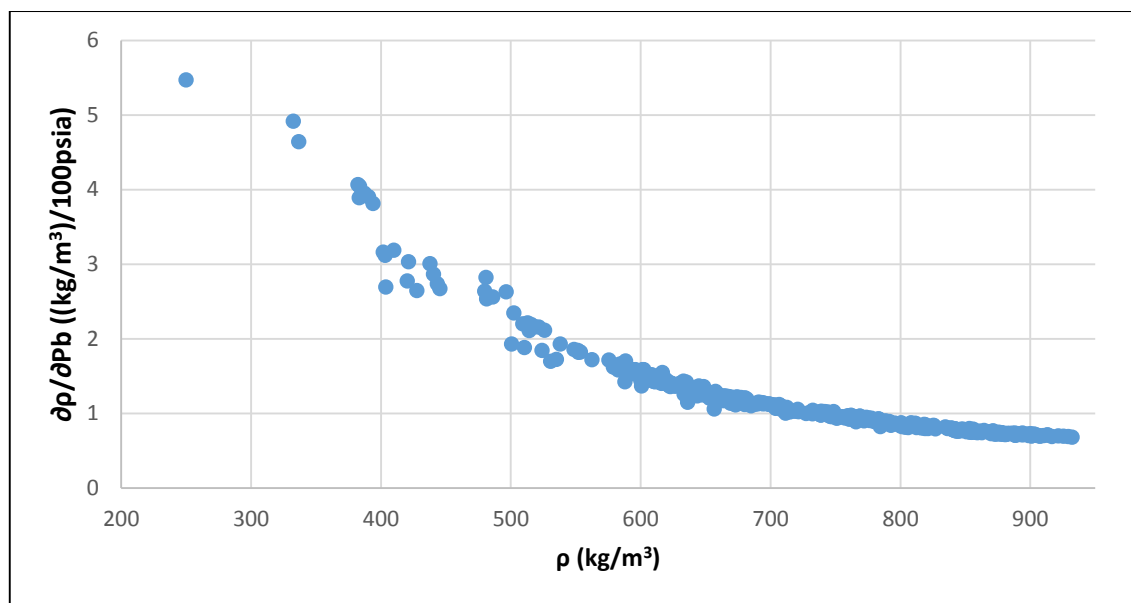


Διάγραμμα 7.8: Παράγωγος $\delta\rho/\delta P_b$ συναρτήσει της πυκνότητας για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Alani-Kennedy

Standing-Katz

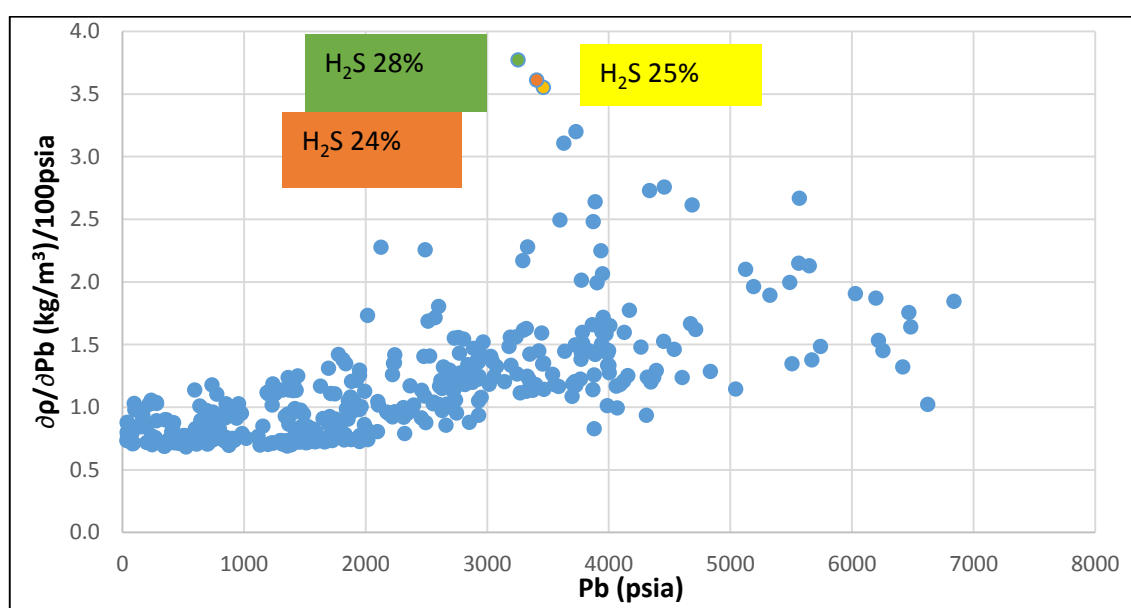


Διάγραμμα 7.9: Παράγωγος $\delta\rho/\delta P_b$ για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Standing-Katz

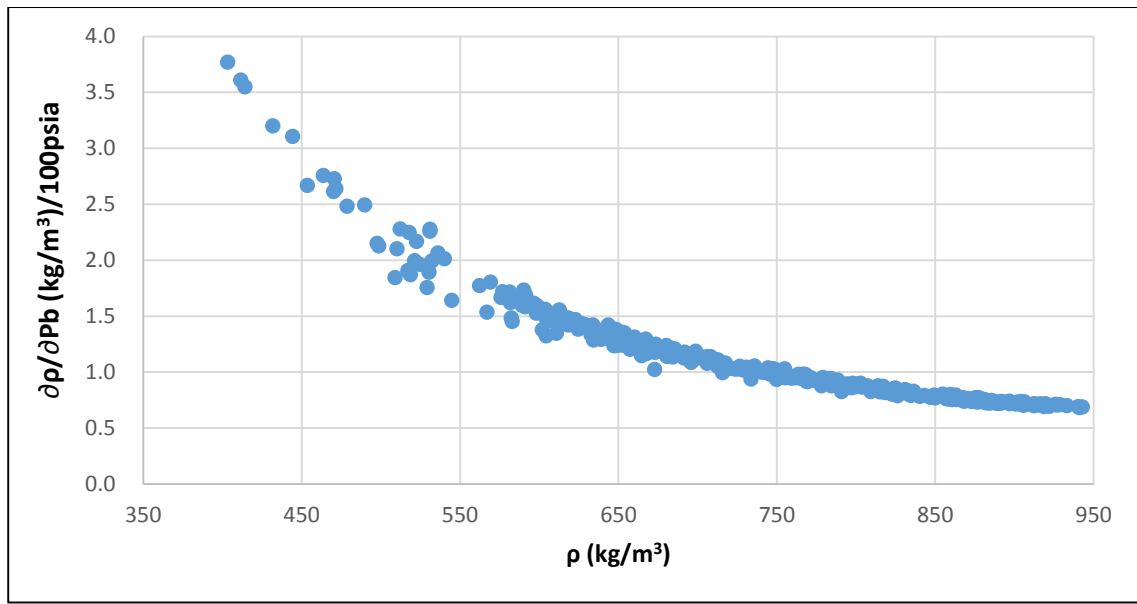


Διάγραμμα 7.9α: Παράγωγος $\partial\rho/\partial P_b$ συναρτήσει της πυκνότητας για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Standing-Katz

Katz

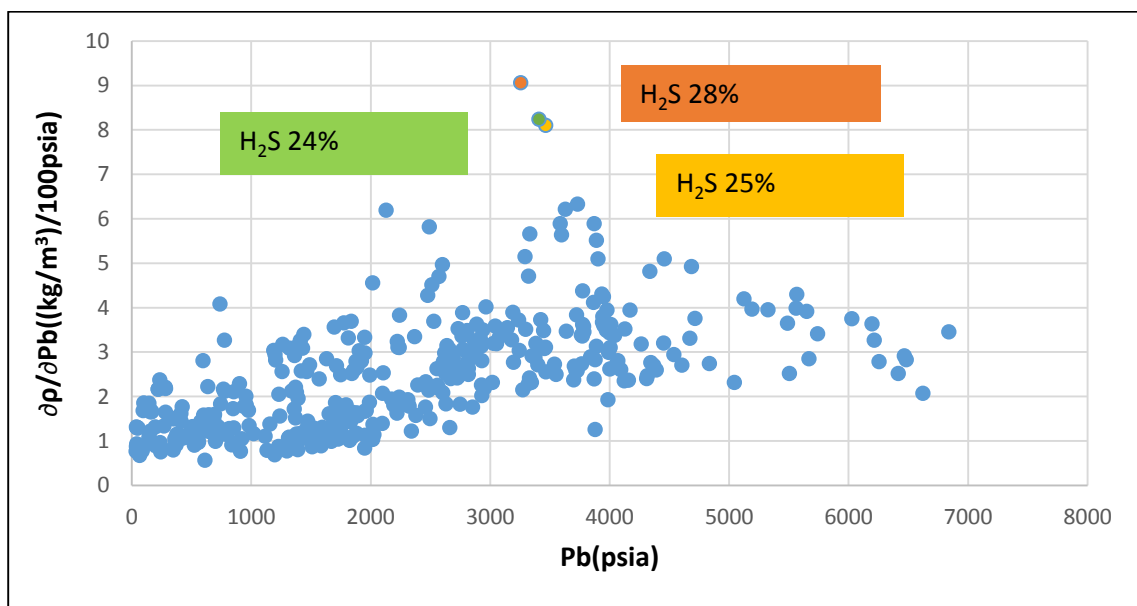


Διάγραμμα 7.10: Παράγωγος $\partial\rho/\partial P_b$ για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Katz

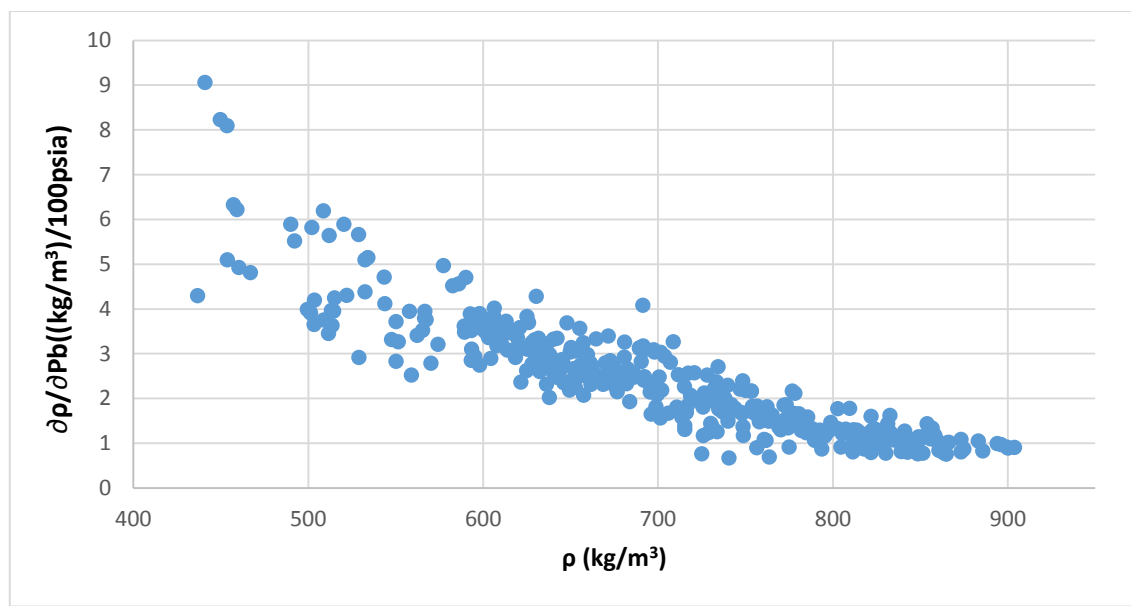


Διάγραμμα 7.10α: Παράγωγος $\partial \rho / \partial P_b$ συναρτήσει της πυκνότητας για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Katz

Peng-Robinson EOS



Διάγραμμα 7.11: Παράγωγος $\partial \rho / \partial P_b$ για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων Peng-Robinson EOS



Διάγραμμα 7.11α: Παράγωγος $\partial\rho/\partial P_b$ συναρτήσει της πυκνότητας για κάθε δείγμα πετρελαίου της βάσης δεδομένων με την μέθοδο Peng-Robinson EOS

Κεφάλαιο 8

Συμπεράσματα

Όλες οι μέθοδοι υπολογισμού της πυκνότητας (Alani-Kennedy, Standing-Katz, Katz και Peng Robinson) σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία εκτιμούν την πυκνότητα πετρελαίου σε συνθήκες σημείου φυσαλίδας με σχετικά ικανοποιητικό σφάλμα. Βέβαια, σε καμία περίπτωση η ακρίβεια ενός ορθά σχεδιασμένου και εκτελεσμένου πειράματος δεν μπορεί να συγκριθεί με τα μαθηματικά μοντέλα υπολογισμού της πυκνότητας πετρελαίων σε συνθήκες ταμειυτήρα. Αλλά στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε η ακρίβεια μεθόδων που μπορούν να παρέχουν άμεσα, δίπλα στην γεώτρηση χωρίς, με λίγα δεδομένα και χωρίς να έχουν προηγηθεί εργαστηριακές μετρήσεις, αξιόπιστες προβλέψεις αυτής της τόσο σημαντικής παραμέτρου της υγρής φάσης. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στα πτητικά πετρέλαια διότι αυξημένες συγκεντρώσεις ελαφρών συστατικών όπως και αυξημένες συγκεντρώσεις H_2S επηρεάζουν σημαντικά το σφάλμα υπολογισμού της πυκνότητας σε σχέση με την πειραματικά μετρημένη τιμή. Συγκεκριμένα, στην μέθοδο υπολογισμού πυκνότητας πετρελαίων των Alani-Kennedy, υψηλές συγκεντρώσεις (άνω των 10%) H_2S δημιουργούν τα υψηλότερα σφάλματα στον υπολογισμό της πυκνότητας. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα δείγματα πετρελαίων 96LJA11, 96LJA33 και 96LJA38 της βάσης δεδομένων με 25%, 28% και 24% περιεκτικότητα σε H_2S αντίστοιχα όπου παρουσιάζεται και το μεγαλύτερο σφάλμα υπολογισμού της πυκνότητας σε σχέση με τις πειραματικά μετρημένες τιμές, στις μεθόδους Alani-Kennedy, Standing-Katz, Katz και Peng Robinson αντίστοιχα.

Η πιο αξιόπιστη μέθοδος στον υπολογισμό της πυκνότητας σε συνθήκες φυσαλίδας αποδείχθηκε πως είναι η μέθοδος Katz διότι παρόλο που, απαιτεί γνώση ελάχιστων δεδομένων περι της σύστασης του πετρελαίου αποδίδει, σχετικά μικρό σφάλμα σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Επίσης, αν αντί για την πίεση φυσαλίδας, που κατά την διάρκεια των τεστ είναι πιθανώς άγνωστη, δοθεί η αρχική πίεση του ταμειυτήρα η εκτίμηση της πυκνότητας από την μέθοδο Katz

θα δώσει την μικρότερη απόκλιση από τις πειραματικές τιμές από όλες τις υπόλοιπες μεθόδους. Τέλος, η μέθοδος με το μικρότερο σφάλμα πρόβλεψης της συμπιεστότητας συγκριτικά με την πειραματικά μετρηθείσα τιμή συμπιεστότητας είναι η μέθοδος Peng-Robinson cEOS.

Βιβλιογραφία :

- [1] Βαρότσης Ν., Μηχανική ταμιευτήρων, Χανιά, Σεπτέμβριος 2007,σελ.18)
- [2] Islam M.R., Moussavizadegen S.H., Mustafiz S. and Abou Kassem J.H. (2010), "Advanced petroleum reservoir simulation", J wiley & Sons and Scrivener Publishing, Canada
- [3] Atkins P.W. (2005), "Φυσικοχημεία Τόμος 1", Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- [4] Whitson C.H. and Brulé M.R. (2000), "Phase Behaviour", SPE Volume 20, Texas
- [5] Poling B.E., Prausnitz J.M. and O'Connell J.P. (2001), "The properties of gases and liquids", McGraw-Hill, New York
- [6] Van der Waals J.D. (1873), "Continuity of the gaseous and liquid state of matter"
- [7] Lansangan, R.M. and Smith, J.L. 1993a. Viscosity, Density, and Composition Measurements of CO₂/West Texas Oil Systems. SPE Res Eng 8(3). 175-182. doi: 10.2118/21017-PA.
- Lansangan, R.M. and Smith, J.L. 1993b. Supplement to SPE 21017, Viscosity, Density, and Composition Measurements of Certain CO₂ /West Texas Oil Systems. doi: 10.2118/26300-MS.
- DeRuiter, R.A., Nash, L.J., and Singletary, M.S. 1994. Solubility and Displacement Behavior of a Viscous Crude with CO₂ and Hydrocarbon Gases. SPE Res Eng 9(2): 101-106. Doi: 10.2118/20523-PA.
- [8] Grigg, R.B. 1995. Dynamic Phase Composition, Density, and Viscosity Measurements During CO₂ Displacement of Reservoir Oil. Paper SPE 28974 presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, USA, 14–17 February. Doi: 10.2118/28974-MS.
- [9] <http://mathworld.wolfram.com/NumericalDifferentiation.html>
- [10] Ostermann A. (2004), Sensitivity Analysis in Analyzing Uncertainty in Civil Engineering (eds. W. Fellin, H. Lessman, M. Oberguggenberger, R. Vieider), Springer, Berlin, pp.100-114
- [11] Wei Y., Sadus R. (2000), "Evaluation of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria", AiChE J., Vol.46, pp. 196-169-
- [12] Tarek Ahmed, Reservoir engineering Handbook, Gulf professional publishing

[13] Alani-Kennedy, paper, Volumes of Liquid Hydrocarbons at High Temperatures and Pressures, TEXAS PETROLEUM RESEARCH COMMITTEE COLLEGE STATION, TEX.

Ali Danesh, PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids, Elsevier Science & Technology Books

M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, Millet the printer, Dallas

Curtis H. Whitson, phase behavior, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers Inc., Richardson, Texas, 2000