



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΩΝ
ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Αξιολόγηση μεθόδων εκτίμησης πυκνότητας
πετρελαίων σε συνθήκες ταμειευτήρων με χρήση
της σύστασης του μίγματος»**

Μπαμπίλη Φανή

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθηγητής Βαρότσης Νικόλαος (επιβλέπων)

Καθηγητής Πασαδάκης Νικόλαος

Επ. Καθηγητής Γαγάνης Βασίλειος

Χανιά, 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες και την βαθιά εκτίμησή μου στον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Βαρότση για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, την υποστήριξη και την πολύτιμη καθοδήγησή του στην υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω την μεγάλη ευγνωμοσύνη μου στον επίκουρο καθηγητή κ. Βασίλειο Γαγάνη για τις συμβουλές, την καθοδήγηση, την υπομονή του και τις ατελείωτες ώρες που αφιέρωσε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Νικόλαο Πασαδάκη, για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στην οικογένειά μου και στα αγαπημένα μου πρόσωπα για την αγάπη τους, την αμέριστη στήριξη και την συμπαράστασή τους.

Μπαμπίλη Φανή

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πυκνότητα σε συνθήκες σχηματισμού αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα των πετρελαϊκών ρευστών με πλήθος εφαρμογών στην βιομηχανία του πετρελαίου. Συνδέοντας τη μάζα με τον όγκο η πυκνότητα έχει άμεσο ρόλο στον υπολογισμό των αποθεμάτων και στην επιλογή του κατάλληλου σχεδίου δράσης για την παραγωγή. Καθορίζει μεταξύ άλλων τη θέση των ρευστών στο πορώδες μέσο, τη μοντελοποίηση του συστήματος ροής και την κατανομή των πιέσεων με το βάθος στον ταμιευτήρα. Τέλος, βρίσκει εφαρμογή στον προσδιορισμό των παραμέτρων που απαιτούνται για την προσομοίωση του ταμιευτήρα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν μέθοδοι εκτίμησης της πυκνότητας των πετρελαίων σε συνθήκες ταμιευτήρα, οι οποίες βασίζονται τόσο στη σύσταση του πετρελαϊκού ρευστού όσο και σε δεδομένα παραγωγής. Στην πρώτη κατηγορία περιλαμβάνονται ημιθεωρητικά μοντέλα όπως η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson και ημιεμπειρικές συσχετίσεις όπως η Alani-Kennedy και η Standing-Katz. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκει η ημιεμπειρική συσχέτιση Katz. Για την επίτευξη των σκοπών της εργασίας αξιοποιήθηκε μια βάση δεδομένων αποτελούμενη από 484 πετρελαϊκά ρευστά από διαφορετικούς ταμιευτήρες ανά τον κόσμο. Για κάθε πετρελαϊκό ρευστό της βάσης δεδομένων περιέχονταν πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση, την πίεση και τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα κ.α.

Η αξιολόγηση των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων των ημιθεωρητικών και ημιεμπειρικών μεθόδων πραγματοποιήθηκε μέσω σύγκρισης των προβλέψεων των πυκνοτήτων με πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας, οι οποίες ήταν διαθέσιμες στη βάση δεδομένων υπό τη μορφή εξίσωσης παλινδρόμησης.

Καλύτερες προσεγγίσεις των πυκνοτήτων των πετρελαίων της βάσης δεδομένων παρείχε η μέθοδος Katz με τη χρήση μόνο δεδομένων παραγωγής, με το μικρότερο μέσο σχετικό (0,30%) και μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (2,60%). Ακολούθησαν οι μέθοδοι Standing-Katz και Alani-Kennedy με παραπλήσιας ακρίβειας εκτιμήσεις. Η πρώτη έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από τη δεύτερη όσον αφορά το μέσο σχετικό

σφάλμα (0,35% για τη μέθοδο Standing-Katz και 0,80% για την μέθοδο Alani-Kennedy). Το αντίστροφο συνέβη στο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (2,75% για την μέθοδο Alani-Kennedy και 3,14% για την μέθοδο Standing-Katz). Λιγότερο ακριβής ήταν η μέθοδος Peng-Robinson (χωρίς ρύθμιση παραμέτρων-Tuning) με το υψηλότερο μέσο σχετικό (1,09%) και μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (3,80%). Την καλύτερη τυπική απόκλιση μέσου σχετικού σφάλματος εμφάνισε η μέθοδος Alani-Kennedy (3,89%) και ύστερα με τη σειρά οι μέθοδοι Katz (4,06%), Peng-Robinson (4,83%) και Standing-Katz (5,36%).

Τέλος, έγινε ανάλυση της εξάρτησης των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων των προβλέψεων των μεθόδων από παράγοντες όπως ο λόγος αερίου/πετρελαίου (GOR), η πυκνότητα API και οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του σχηματισμού. Οι μέθοδοι Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy με αύξηση των παραπάνω παραγόντων, εμφάνιζαν γενικά υψηλότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα. Εξαίρεση αποτέλεσε η μέθοδος Peng-Robinson η ακρίβεια των προβλέψεων της οποίας δεν παρουσίασε εξάρτηση από τις διαφορετικές τιμές του GOR και της θερμοκρασίας ενώ με την αύξηση της πίεσης και του API το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα της είχε φθίνουσα πορεία.

ABSTRACT

Density in reservoir conditions is a fundamental property of petroleum fluids with many applications in the oil industry. By linking mass to volume density has a direct role in calculating oil reserves and choosing the right production plan. It defines, among other things, the location of fluids in the porous media, the modeling of the flow system and the distribution of pressures with depth in the reservoir. Finally, it finds application in determining the parameters needed in reservoir simulation.

In this diploma thesis methods of estimating the density of the oil in reservoir conditions, which are based both on the composition of the reservoir fluid and on production data, have been studied and evaluated. In the first category are included semi-theoretical models such as the Peng-Robinson equation of state and semi-empirical correlations such as the Alani-Kennedy and Standing-Katz. The second category refers to the semi-empirical correlation of Katz. In order to achieve the goals of the thesis a database of 484 petroleum fluids from different reservoirs around the world was used. For each petroleum fluid of the database there has been among others information including the composition, pressure and temperature of the reservoir.

The assessment of densities predictions that were provided by the semi-theoretical and semi-empirical methods was performed by comparing the density predictions against the experimental density measurements that were available in the database in the form of regression equations.

The best approach for matching the database densities was found to be the Katz method which uses only production data without the need for composition, exhibiting lowest mean relative (0,30%) and average absolute relative error (2,60%). The Standing-Katz and Alani-Kennedy methods followed with almost similar accurate estimates. The former provided better results than the second one with respect to the average relative error (0,35% for Standing-Katz and 0,80% for Alani-Kennedy). The opposite occurred

with respect to the mean absolute relative error (2,75% for Alani-Kennedy and 3,14% for Standing-Katz). Less accurate was found to be the Peng-Robinson (without Tuning) method which exhibited the highest average relative (1,09%) and average absolute relative error (3,80%). The best standard deviation of the mean relative error was achieved by the Alani-Kennedy method (3,89%) followed by the Katz method (4,06%), and then the Peng-Robinson (4,83%) and the Standing-Katz (5,36%) ones.

Finally, an analysis was made of the dependence of the mean absolute relative errors on the gas / oil ratio, API density of the data base oils as well as on the conditions of pressure and temperature of the formation. The mean absolute relative errors of the Katz, Standing-Katz and Alani-Kennedy methods were found in general to increase with the volatility of the fluids (GOR) and with pressure and temperature. The exception was the Peng-Robinson method, the accuracy of the densities predictions of which, did not show to depend on GOR and temperature, while its mean absolute relative error showed a decrease with pressure and API density.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

<u>ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ</u>	i
<u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</u>	iii
<u>ABSTRACT</u>	v
<u>ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ</u>	vii
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ</u>	1
1.1 Εισαγωγή	1
1.1.1 Γενικά	1
1.1.2 Σύγκριση μοντέλων πρόβλεψης ιδιοτήτων των πετρελαίων που βασίζονται σε δεδομένα παραγωγής και μοντέλων που βασίζονται στη σύσταση (<i>Comparison of Black-Oil versus Compositional Simulation methods</i>)	2
1.2 Ταμιευτήρες υδρογονανθράκων	4
1.2.1 Ταξινόμηση ταμιευτήρων υδρογονανθράκων	5
1.2.2 Προϋποθέσεις για την ύπαρξη ταμιευτήρων	5
1.2.3 Πίεση ταμιευτήρων	6
1.2.4 Θερμοκρασία ταμιευτήρων	7
1.3 Χημική σύσταση μιγμάτων υδρογονανθράκων	9
1.4 Ισορροπία φάσεων	9
1.5 Αέρια, υγρά και διφασικά συστήματα υδρογονανθράκων	10
1.5.1 Αέριες φάσεις υδρογονανθράκων	11
1.5.2 Υγρές φάσεις υδρογονανθράκων	14
1.5.3 Διφασικά συστήματα υδρογονανθράκων	16
1.6 Δείκτης UOP και πυκνότητα API	18
1.7 Μεταβολές και σημασία της πυκνότητας	19
1.8 Αντικειμενικός στόχος της εργασίας	22
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ</u>	25
2.1 Εισαγωγή	25
2.2 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις (Cubic Equations of State - CEOS)	26
2.3 Εξίσωση Van der Waals (VdW EOS)	28
2.4 Εξίσωση Redlich – Kwong (RK EOS)	33
2.5 Εξίσωση Soave – Redlich – Kwong (SRK EOS)	34
2.6 Εξίσωση Peng-Robinson (PR EOS)	35
2.7 Κανόνες ανάμιξης και δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης (Mixing Rules and Binary Interaction Parameters-BIP's)	36
2.8 Βαρύ κλάσμα (Heavy End)	37
2.8.1 Κρίσιμες ιδιότητες (<i>Critical Properties</i>)	38

2.8.2	<i>Ακεντρικός παράγοντας (Acentric Factor)</i>	38
2.8.3	<i>Συσχετίσεις κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος κατά Twu</i>	39
2.9	Μέθοδος Cardano (μεθοδολογία επίλυσης κυβικού πολωνύμου)	42
2.10	Διόρθωση όγκου (Volume Translation)	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ		49
3.1	Εισαγωγή	49
3.2	Μέθοδος Katz (πρόβλεψη πυκνότητας με χρήση μόνο δεδομένων παραγωγής)	49
3.3	Μέθοδος Standing–Katz ή ιδανικής διάλυσης (πρόβλεψη πυκνότητας με χρήση σύστασης)	53
3.4	Μέθοδος Alani - Kennedy (πρόβλεψη πυκνότητας με χρήση σύστασης)	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ		63
4.1	Εισαγωγή	63
4.2	Βάση δεδομένων	63
4.3	Συστάσεις των πετρελαϊκών ρευστών	63
4.4	Στατιστική περιγραφή της βάσης δεδομένων	64
4.4.1	<i>Διακύμανση συγκεντρώσεων (mole%) των συστατικών των πετρελαϊκών ρευστών της βάσης δεδομένων</i>	64
4.4.2	<i>Θερμοκρασίες ταμιευτήρων</i>	66
4.4.3	<i>Πιέσεις ταμιευτήρων</i>	67
4.4.4	<i>Πιέσεις κορεσμού ή πιέσεις στο σημείο φυσαλίδας</i>	68
4.4.5	<i>Πυκνότητες στο σημείο φυσαλίδας</i>	69
4.4.6	<i>Μοριακά βάρη βαρέων κλασμάτων</i>	70
4.4.7	<i>Λόγοι αερίου-πετρελαίου (GOR)</i>	71
4.4.8	<i>Πυκνότητες API</i>	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΑ ΡΕΥΣΤΑ ΤΗΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ		73
5.1	Εισαγωγή	73
5.2	Περιγραφή πεδίου πειραματικών τιμών πυκνότητας	73
5.3	Υποβιβασμός σε C ₇₊ (Heavy End to C ₇₊ Reduction)	75
5.4	Μέθοδοι πρόβλεψης πυκνότητας	76
5.4.1	<i>Κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson</i>	76
5.4.1.1	<i>Δεδομένα εισαγωγής του ρευστού του ταμιευτήρα</i>	77
5.4.1.2	<i>Αναλυτική περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας</i>	77
5.4.1.3	<i>Διαγράμματα σύγκρισης αποτελεσμάτων</i>	92
5.4.2	<i>Μέθοδος Katz</i>	95
5.4.3.1	<i>Δεδομένα εισαγωγής του ρευστού του ταμιευτήρα</i>	95
5.4.1.2	<i>Αναλυτική περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας</i>	96
5.4.3.3	<i>Διαγράμματα σύγκρισης αποτελεσμάτων.</i>	100
5.4.3	<i>Μέθοδος Standing–Katz</i>	102
5.4.3.1	<i>Δεδομένα εισαγωγής του ρευστού του ταμιευτήρα.</i>	102
5.4.1.2	<i>Αναλυτική περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας</i>	102
5.4.3.3	<i>Διαγράμματα σύγκρισης αποτελεσμάτων</i>	105
5.4.4	<i>Μέθοδος Alani–Kennedy</i>	107

5.4.4.1	Δεδομένα εισαγωγής του ρευστού του ταμιευτήρα	107
5.4.4.2	Αναλυτική περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας	108
5.4.4.3	Διαγράμματα σύγκρισης αποτελεσμάτων	112
5.5.	Στατιστικά στοιχεία - Ανάλυση σφαλμάτων των μεθόδων πρόβλεψης πυκνότητας	114
5.5.1	Ιστογράμματα σφαλμάτων κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson	115
5.5.2	Ιστογράμματα σφαλμάτων μεθόδου Katz	120
5.5.3	Ιστογράμματα σφαλμάτων μεθόδου Standing-Katz	124
5.5.4	Ιστογράμματα σφαλμάτων μεθόδου Alani-Kennedy.	128
5.6	Σύγκριση των σφαλμάτων των μεθόδων πρόβλεψης πυκνότητας	132
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ		145
6.1	Εισαγωγή	145
6.2	Συσχέτιση των σφαλμάτων των προβλέψεων με τιμές των δεδομένων εισαγωγής	145
6.2.1	Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν με τις τιμές του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR)	146
6.2.2	Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν με τις τιμές της πυκνότητας API	155
6.2.3	Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν με τις τιμές πίεσης του ταμιευτήρα	163
6.2.4	Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν με τις τιμές της θερμοκρασίας του ταμιευτήρα	171
6.3	Πετρέλαια με σημαντικές αποκλίσεις των προβλέψεων της πυκνότητας με τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν	178
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ		189
7.1	Συμπεράσματα	189
7.2	Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	193
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		195
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ		199
I.	Πίνακας του Katz	199
II.	Πίνακας δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης [k_{ij} ή Binary - Interaction Parameters (BIP's for PR EOS)]	200

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Εισαγωγή

1.1.1 Γενικά

Το πετρέλαιο κατέχει μια εξέχουσα θέση τόσο ως πρώτη ύλη στην πετροχημική βιομηχανία όσο και ως πηγή ενέργειας. Ο προσδιορισμός των αποθεμάτων του και ο καθορισμός της συμπεριφοράς του στον ταμιευτήρα απαιτεί γνώση των φυσικών ιδιοτήτων του (PVT properties) όπως η πίεση στο σημείο φυσαλίδας, η αναλογία αερίου-πετρελαίου στην υγρή φάση, ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού, το ιξώδες, η πυκνότητα, η συμπιεστότητα κ.α. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας από τις φυσικές ιδιότητες εξετάζεται συγκεκριμένα η πυκνότητα του πετρελαίου και πραγματοποιείται αξιολόγηση των μεθόδων εκτίμησης της σε συνθήκες ταμιευτήρων.

Η γνώση της πυκνότητας των πετρελαϊκών ρευστών είναι δυνατόν είτε να προκύψει εργαστηριακά μέσω των μελετών PVT είτε να μετρηθεί στο εργαστήριο με τη χρήση οργάνων που ονομάζονται πυκνόμετρα. Ωστόσο, ο εργαστηριακός προσδιορισμός δεν είναι πάντα εύκολο να πραγματοποιηθεί και ως διαδικασία μπορεί είναι χρονοβόρα και εξαιρετικά δαπανηρή. Συνεπώς, προκύπτει η ανάγκη πρόβλεψης της πυκνότητας. Χρησιμοποιούνται για αυτό το σκοπό μοντέλα πρόβλεψης τα οποία διακρίνονται σε ημιθεωρητικές μεθόδους, οι οποίες αποτελούν φυσικούς νόμους (όπως οι καταστατικές εξισώσεις) καθώς και σε ημιεμπειρικές συσχετίσεις οι οποίες βασίζονται σε φυσικούς νόμους αλλά έχουν υποστεί σημαντικές μεταβολές των παραμέτρων τους. Ορισμένες από αυτές χρησιμοποιούν τη σύσταση του ρευστού για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων, ενώ άλλες βασίζονται σε επιφανειακά δεδομένα παραγωγής.

Οι καταστατικές εξισώσεις παρέχουν την δυνατότητα προσδιορισμού όχι μόνο της πυκνότητας αλλά και άλλων ιδιοτήτων (όπως ο συντελεστής απόκλισης, ο μοριακός όγκος κ.α) των πετρελαϊκών ρευστών. Οι συσχετίσεις που θα εξεταστούν στη παρούσα

εργασία, έχουν δημιουργηθεί αποκλειστικά και μόνο για τον προσδιορισμό της πυκνότητας.

Τέλος, γίνονται προβλέψεις των πυκνοτήτων (όπως και των υπόλοιπων ιδιοτήτων) των πετρελαίων και με πιο σύγχρονα μοντέλα όπως τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (Artificial Neural Networks-ANN's), τα οποία χρησιμοποιούν αλγορίθμους από τον χώρο της μηχανικής μάθησης (Machine Learning).

1.1.2 Σύγκριση μοντέλων πρόβλεψης ιδιοτήτων των πετρελαίων που βασίζονται σε δεδομένα παραγωγής και μοντέλων που βασίζονται στη σύσταση (Comparison of Black-Oil versus Compositional Simulation models)

Στη βιομηχανία πετρελαίου χρησιμοποιούνται εν γένει δύο προσεγγίσεις για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων PVT των ρευστών των ταμιευτήρων. Η πρώτη είναι ένα μοντέλο προσομοίωσης το οποίο βασίζεται σε δεδομένα διαχωρισμού (Separation Data) και θεωρεί ότι το ρευστό του ταμιευτήρα είναι μίγμα του αερίου που διαχωρίζεται στην επιφάνεια και του πετρελαίου του τανκ στις διάφορες πιέσεις (Black-Oil Simulation model), με διάφορες κάθε φορά αναλογίες όγκων, ενώ η δεύτερη είναι ένα μοντέλο που χρησιμοποιεί τη σύσταση του ρευστού και θερμοδυναμικές σχέσεις (Compositional Simulation model).

Μοντέλο προσομοίωσης για τον υπολογισμό των PVT ιδιοτήτων βασισμένο σε δεδομένα παραγωγής (Black-Oil Simulation model)

Η προσέγγιση βασίζεται σε δεδομένα διαχωρισμού^[37] (Black-Oil Simulation method) και θεωρεί ότι το ρευστό αποτελείται από δύο ‘ψευδοσυστατικά’ το πετρέλαιο και το αέριο στην επιφάνεια. Οι ιδιότητες των ρευστών καθορίζονται από την εκάστοτε πίεση του πετρελαίου και την πίεση στο σημείο φυσαλίδας. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιεί για την υλοποίηση του παράγοντες όπως το αέριο εν διαλύσει στο πετρέλαιο (R_s), ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού πετρελαίου (B_o), ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αερίου (B_g) (Ενότητα 1.5.3) και το πετρέλαιο που βρίσκεται εξατμισμένο στο αέριο (Vaporised Oil/Gas Ratio ή R_v που ορίζεται ως ο λόγος του ολικού όγκου του πετρελαίου, υπολογισμένου σε κανονικές συνθήκες, που βρίσκεται σε εξάτμιση στο αέριο στις συνθήκες P,T του ταμιευτήρα προς τον όγκο του αερίου το οποίο θα απομείνει όταν το πετρέλαιο θα παραχθεί σε συνθήκες επιφάνειας).

Το μοντέλο αυτό προσομοίωσης έχει τις εξής παραδοχές:

- Τα ρευστά των ταμιευτήρων θεωρείται ότι αποτελούνται από δύο μόνο συστατικά, τα οποία είναι το αέριο σε επιφανειακές συνθήκες (Total Surface Gas) και το πετρέλαιο στο τανκ (Stock-Tank Oil).
- Το αέριο του ταμιευτήρα δεν αποδίδει συμπύκνωμα όταν παράγεται στην επιφάνεια.
- Οι ιδιότητες του πετρελαίου στο τανκ και του επιφανειακού αερίου δεν μεταβάλλονται με την πίεση του ταμιευτήρα.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα του μοντέλου είναι:

- Εύκολες προβλέψεις χωρίς την ανάγκη πολλών δεδομένων και υψηλής υπολογιστικής ισχύος.
- Συνήθως επαρκής ακρίβεια των προβλέψεων.

Τα κύρια μειονεκτήματα του μοντέλου είναι:

- Η αδυναμία στην περιγραφή πτητικών ρευστών και μιγμάτων κοντά στο κρίσιμο σημείο τους όπως τα αέρια συμπυκνώματα.
- Η αδυναμία χρήσης σε περιπτώσεις μεθόδων ανάκτησης όπου η μεταφορά μάζας μεταξύ των φάσεων είναι έντονη όπως στις μεθόδους ανάκτησης με έγχυση αερίου.

Παρά τα μειονεκτήματα του το μοντέλο αυτό μπορεί να εφαρμοστεί αποτελεσματικά σε χαμηλής και μέσης πτητικότητας πετρέλαια.

Μοντέλο προσομοίωσης για τον υπολογισμό των PVT ιδιοτήτων βασισμένο στη σύσταση (Compositional Simulation model)

Το μοντέλο προσομοίωσης το οποίο βασίζεται στη σύσταση του ρευστού^[38], θεωρεί ότι εκτός από την πίεση και η σύσταση επηρεάζει τις θερμοδυναμικές ιδιότητες των πετρελαίων. Λαμβάνει υπόψη τις θερμοδυναμικές σχέσεις και χρησιμοποιεί κατά κύριο λόγο κυβικές καταστατικές εξισώσεις. Τα ισοζύγια μάζας αφορούν κάθε συστατικό του πετρελαίου ξεχωριστά (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο κ.ο.κ) συμπεριλαμβανομένων και των μη υδρογονανθρακικών ενώσεων.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα του μοντέλου είναι:

- Χρήση σε όλες τις δυνατές εφαρμογές. Πέραν από τις περιπτώσεις πετρελαίων χαμηλής και μέσης πτητικότητας γίνεται εφαρμογή του σε περιπτώσεις ελαφρών πετρελαίων, πτητικών πετρελαίων και αερίων συμπυκνωμάτων.
- Δυνατότητα υπολογισμού όλων των απαιτούμενων μεγεθών (συντελεστής απόκλισης, μοριακός όγκος, πυκνότητα κ.α)

Τα κύρια μειονεκτήματα του μοντέλου είναι:

- Απαίτηση μεγάλου αριθμού δεδομένων τα οποία δεν είναι συχνά διαθέσιμα, αρκετού χρόνου απόκτησης των δεδομένων και ανάγκη υψηλής υπολογιστικής ισχύος.

Σύγκριση των μοντέλων προσομοίωσης για τον υπολογισμό των PVT ιδιοτήτων που βασίζονται σε δεδομένα παραγωγής και σύστασης.

Το μοντέλο που βασίζεται στη σύσταση (καταστατικές εξισώσεις) έχει περισσότερες δυνατότητες από αυτό που χρησιμοποιεί δεδομένα διαχωρισμού και μπορεί να παρέχει την απαιτούμενη ακρίβεια σε ένα ευρύ φάσμα περιστάσεων όπου το τελευταίο δεν συνιστάται να χρησιμοποιείται. Για παράδειγμα, σε ταμιευτήρες που περιέχουν ελαφρύ πετρέλαιο, πτητικό πετρέλαιο ή αέριο συμπύκνωμα τόσο η σύσταση σε υδρογονάνθρακες όσο και η πίεση επηρεάζουν τις ιδιότητες των ρευστών και την ισορροπία φάσεων. Στην προσομοίωση του ταμιευτήρα^[39] (Ενότητα 1.7) χρησιμοποιούνται συνήθως οι καταστατικές εξισώσεις καθώς παρέχουν πληροφορίες σχετικά με ποικίλες ιδιότητες των πετρελαίων. Πολλές φορές το απλούστερο μοντέλο προσομοίωσης που βασίζεται σε δεδομένα διαχωρισμού, θα πρέπει να επιλέγεται εφόσον μπορεί να παρέχει την επιθυμητή ακρίβεια. Διαφορετικά, το μοντέλο των καταστατικών εξισώσεων θα πρέπει να χρησιμοποιείται ανεξάρτητα από τα μειονεκτήματα του.

1.2 Ταμιευτήρες υδρογονανθράκων

Ως ταμιευτήρας^[2] ορίζεται ένα πορώδες, περατό και ιζηματογενές πέτρωμα το οποίο περιέχει μια οικονομικά εκμεταλλεύσιμη συγκέντρωση υδρογονανθράκων.

Περιβάλλεται από αδιαπέρατο πέτρωμα (cap rock) και συνήθως από υδροφόρο ορίζοντα. Τα περισσότερα πετρώματα ταμιευτήρων είναι ψαμμίτες (sandstones) και ανθρακικά πετρώματα (carbonates). Αυτά αποτελούνται από μια στερεά δομή (matrix) και ένα πορώδη χώρο (pore space) που περιλαμβάνουν και τα ραγίσματα (fissures) και τις ρωγμές (fractures) του πετρώματος. Κατά την πλήρωση του ταμιευτήρα, το πετρέλαιο ή το φυσικό αέριο μεταναστεύοντας από το μητρικό πέτρωμα, εκτοπίζει ένα μέρος του προϋπάρχοντος νερού των πόρων. Ωστόσο, ένα μέρος του νερού παραμένει στον πορώδη χώρο σε επαφή με την φάση των υδρογονανθράκων. Συνεπώς, σαν ταμιευτήρας μπορεί να οριστεί το τμήμα εκείνο του πετρώματος ο πορώδης χώρος του οποίου καταλαμβάνεται από υδρογονάνθρακες και εναπομένει νερό. Οι βασικές ιδιότητες του διαπερατού πετρώματος που καθιστούν εκμεταλλεύσιμη την ποσότητα των υδρογονανθράκων είναι η υψηλή διαπερατότητα και το υψηλό πορώδες του πετρώματος όπως και ο κορεσμός σε ρευστά.

1.2.1 Ταξινόμηση ταμιευτήρων υδρογονανθράκων

Η ταξινόμηση των ταμιευτήρων υδρογονανθράκων γίνεται με βάση το ρευστό που περιέχεται στο εσωτερικό τους.

- Ταμιευτήρας πετρελαίου (Oil reservoir): Στους ταμιευτήρες πετρελαίου, η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι χαμηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του ρευστού που εμπεριέχεται σε αυτόν.
- Ταμιευτήρας αερίου (Gas reservoir): Στους ταμιευτήρες αερίου, η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι υψηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία του ρευστού που εμπεριέχεται σε αυτόν.
- Ταμιευτήρας στο κρίσιμο σημείο (Near-Critical reservoir): Στους ταμιευτήρες στο κρίσιμο σημείο, η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι πλησίον της κρίσιμης θερμοκρασίας του ρευστού που εμπεριέχεται σε αυτόν. Στο κρίσιμο σημείο τα όρια των φάσεων εξαφανίζονται.

1.2.2 Προϋποθέσεις για την ύπαρξη ταμιευτήρων

Οι προϋποθέσεις για τη δημιουργία μιας εμπορικά εκμεταλλεύσιμης συγκέντρωσης υδρογονανθράκων είναι: ένα ώριμο μητρικό πέτρωμα, ένα πέτρωμα/ταμιευτήρας, ένας διάυλος μετανάστευσης μεταξύ του μητρικού πετρώματος και του ταμιευτήρα καθώς

και ένα αδιαπέρατο στεγανό πέτρωμα (cap-rock) υπεράνω του ταμιευτήρα. Τέλος, είναι απαραίτητη η δημιουργία συνθηκών παγιδεύσεως των υδρογονανθράκων^[2].

1.2.3 Πίεση ταμιευτήρων

Η πίεση των ρευστών που περιέχονται στο πορώδες μέσο διακρίνεται στην ομαλή ή κανονική πίεση (Normal Pressure), την υπερπίεση (Abnormal Pressure) και την υποπίεση (Subnormal Pressure).

Κανονική πίεση^[41] σε δεδομένο βάθος είναι η υδροστατική πίεση μιας στήλης νερού από την επιφάνεια έως τον σχηματισμό. Μπορεί να θεωρηθεί ότι η κανονική πίεση είναι ίση με την υδροστατική πίεση του νερού των πόρων του σχηματισμού. Η συγκέντρωση άλατος στο νερό επηρεάζει την υδροστατική πίεση καθώς η τιμή της βαθμίδας πίεσης^[10] εξαρτάται από την πυκνότητα του νερού και τη θερμοκρασία. Η τιμή αυτή για καθαρό νερό είναι 9,79 kPa/m ($0,433 \frac{\text{psi}}{\text{ft}}$) ενώ το σύννηθες εύρος τιμών για νερό ταμιευτήρων είναι από 10 kPa/m ($0,442 \frac{\text{psi}}{\text{ft}}$) έως 10,59 kPa/m ($0,478 \frac{\text{psi}}{\text{ft}}$).

Υπερπίεση^[42] σε δεδομένο βάθος σημαίνει πως η πίεση είναι μεγαλύτερη από την υδροστατική πίεση μιας στήλης νερού (κανονική πίεση). Οι πιέσεις αυτές είναι επικίνδυνες όταν κατά τη γεώτρηση η πίεση του σχηματισμού προκύψει υψηλότερη από την πίεση στο εσωτερικό του φρεατίου. Τότε, η επιπλέον πίεση^[2] (kick) θα διοχετευθεί στο σύστημα της γεώτρησης και μπορεί να προκαλέσει πλήρη απώλεια του φρεατίου αλλά και απώλειες σε ανθρώπινο δυναμικό. Ένας μηχανισμός υπεύθυνος για την υπερπίεση που παρατηρείται σε πολλούς ταμιευτήρες είναι η ταχύτατη συμπίεση σχιστόλιθου, το δεσμευμένο νερό του οποίου δεν προλαβαίνει να διαφύγει ώστε να αποκατασταθεί υδροστατική ισορροπία. Έχουν επίσης αναφερθεί περιπτώσεις υπερπίεσης^[7] που οφείλονται στο βάρος του πάγου από παγετώνες που έχουν θαφτεί πάνω από το κοίτασμα.

Υποπίεση^[41] σε δεδομένο βάθος σημαίνει πως η πίεση είναι μικρότερη από την κανονική πίεση και μπορεί πιθανά να προκαλέσει προβλήματα απώλειας κυκλοφορίας (lost-circulation problems) της λάσπης της γεώτρησης (drilling mud).

1.2.4 Θερμοκρασία ταμιευτήρων

Η θερμοκρασία του ταμιευτήρα συνήθως είναι σε συμφωνία με την τοπική γεωθερμική βαθμίδα, η οποία σε αρκετούς πετρελαιοφόρους σχηματισμούς είναι περίπου $1,6 \frac{^{\circ}\text{F}}{100\text{ft}}$ (η μεταβολή της θερμοκρασίας με το βάθος^[43] κυμαίνεται από $0,8 \frac{^{\circ}\text{F}}{100\text{ft}}$ έως $1,6 \frac{^{\circ}\text{F}}{100\text{ft}}$). Η μεγάλη θερμοχωρητικότητα των πετρωμάτων του ταμιευτήρα αλλά και των υπερκείμενων, συνδυασμένη με τις τεράστιες επιφάνειες για μεταφορά θερμότητας μέσα στον ταμιευτήρα, οδηγούν στην υπόθεση της επικράτησης ισοθερμοκρασιακών συνθηκών για τις διεργασίες που συμβαίνουν εντός του ταμιευτήρα. Αυτό αποτελεί και βασική υπόθεση στη μηχανική των ταμιευτήρων εφόσον το πάχος του ταμιευτήρα δεν είναι μεγάλο και δεν χρησιμοποιούνται θερμικές μέθοδοι ανάκτησης. Το θερμοκρασιακό προφίλ από την επιφάνεια ως τον ταμιευτήρα εκφράζει συχνά τις διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες των πετρωμάτων.

1.3 Χημική σύσταση μιγμάτων υδρογονανθράκων

Οι ρευστοί υδρογονάνθρακες^[3] αποτελούνται κατά βάση από ενώσεις άνθρακα (C) και υδρογόνου (H) ενώ περιέχουν και ενώσεις με ετεροάτομα όπως το άζωτο (N), το θείο (S) και το οξυγόνο (O) σε χαμηλές συνήθως συγκεντρώσεις (NSO compounds). Στα ετεροσυστατικά του πετρελαίου περιλαμβάνονται και ενώσεις οι οποίες επίσης αποτελούνται από άνθρακα και υδρογόνο αλλά έχουν στα μόριά τους στοιχεία όπως το νικέλιο (Ni), το βανάδιο (V), το μαγνήσιο (Mg) και ο χαλκός (Cu). Στην πλειοψηφία των πετρελαίων η συγκέντρωση των υδρογονανθράκων υπερβαίνει το 70% κατά βάρος.

<i>Στοιχείο</i>	<i>Περιεκτικότητα % κατά βάρος</i>
<i>Άνθρακας</i>	<i>84-87</i>
<i>Υδρογόνο</i>	<i>11-14</i>
<i>Θείο</i>	<i>0,06-8,00</i>
<i>Άζωτο</i>	<i>0,02-1,70</i>
<i>Οξυγόνο</i>	<i>0,08-1,82</i>
<i>Μέταλλα</i>	<i>0,00-0,14</i>

Πίνακας 1.3.1: Τυπική ανάλυση στοιχείων μιγμάτων υδρογονανθράκων.

1.4 Ισορροπία φάσεων

Μια **φάση** ορίζεται ως ένα διακριτό τμήμα ενός συστήματος¹ το οποίο χαρακτηρίζεται από φυσική ομοιογένεια. Η αλλαγή στις φάσεις ονομάζεται **συμπεριφορά φάσεων**. Τα συστήματα υδρογονανθράκων που βρίσκονται σε ταμειυτήρες πετρελαίου μπορούν να εμφανίσουν πολλαπλές φάσεις (αέρια, υγρή ακόμα και στερεά) σε ένα ευρύ φάσμα πιέσεων και θερμοκρασιών. Οι πιο σημαντικές φάσεις

¹ Σύστημα είναι το τμήμα της ύλης το οποίο μπορεί να απομονωθεί πλήρως για τη μελέτη των οποιονδήποτε αλλαγών που λαμβάνουν χώρα κάτω από καθορισμένες συνθήκες.

που παρατηρούνται σε ταμιευτήρες πετρελαίου είναι μια υγρή φάση, όπως τα πετρέλαια ή τα συμπυκνώματα, και μια αέρια φάση, όπως τα φυσικά αέρια.

Το **διάγραμμα φάσεων**^[6] είναι μια γραφική παράσταση που δείχνει τις περιοχές σταθερότητας διαφόρων φάσεων ενός συστήματος (καθαρής ουσίας ή μίγματος), ως συνάρτηση διαφόρων θερμοδυναμικών παραμέτρων όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η συγκέντρωση.

Ένα σύστημα βρίσκεται σε **κατάσταση της ισορροπίας** όταν δεν εμφανίζει αλλαγές στο είδος και τη σύσταση των φάσεων με την πάροδο του χρόνου κάτω από δεδομένες συνθήκες. Η κατάσταση αυτή είναι ανεξάρτητη του τρόπου με τον οποίο το σύστημα έφτασε σε συνθήκες ισορροπίας. Σε ισορροπία, ένα σύστημα μπορεί να σχηματίσει έναν αριθμό συνυπαρχουσών φάσεων. Ο αριθμός των φάσεων καθορίζεται από τον αριθμό των βαθμών ελευθερίας του συστήματος, ο οποίος δίνεται από το **νόμο φάσεων του Gibbs** και περιγράφεται ως εξής:

$$F = C - P + 2 \quad (1.4.1)$$

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

Η ισορροπία φάσεων άρα καθορίζεται από τις θερμοδυναμικές μεταβλητές δηλαδή την πίεση, την θερμοκρασία, το είδος των στοιχείων και τη συγκέντρωσή τους. Ακόμη, επηρεάζεται από τις ελκτικές και τις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων. Τα μίγματα υδρογονανθράκων, τόσο στον ταμιευτήρα όσο και κατά τη διαδικασία παραγωγής τους, υφίστανται διαρκείς μεταβολές στην ισορροπία φάσεων στην οποία βρίσκονται.

1.5 Αέρια, υγρά και διφασικά συστήματα υδρογονανθράκων

Τα ρευστά υπάρχουν στους ταμιευτήρες ως μίγματα αερίου, πετρελαίου και νερού. Ορισμένοι ταμιευτήρες μπορεί να περιέχουν μόνο αέριο και νερό, μόνο πετρέλαιο και νερό, ή μίγματα αερίου, πετρελαίου και νερού.

Οι πέντε τύποι ταμιευτήρων (κατηγορίες κοιτασμάτων) είναι το ξηρό φυσικό αέριο (Dry Gas), το υγρό φυσικό αέριο (Wet Gas), το αέριο συμπύκνωμα (Gas Condensate), το πτητικό πετρέλαιο (Volatile Oil) ή υψηλής συρρίκνωσης (High Shrinkage) και το μαύρο πετρέλαιο (Black Oil) ή χαμηλής συρρίκνωσης (Low Shrinkage).

Σε ένα **ξηρό αέριο** δεν σχηματίζεται υγρό στον ταμιευτήρα, στις γραμμές ροής, είτε στους διαχωριστές καθ' όλη την διαδικασία της άντλησης. Σε ένα **υγρό αέριο** σχηματίζεται υγρή φάση στις γραμμές ροής ή στους διαχωριστές, αλλά δεν σχηματίζεται υγρή φάση στον ταμιευτήρα. Για το **συμπυκνωμένο αέριο**, υγρή φάση μπορεί να δημιουργηθεί τόσο στον ταμιευτήρα, όσο και στις γραμμές ροής και στους διαχωριστές. Το **πτητικό πετρέλαιο** αποτελείται από μια σημαντική ποσότητα ελαφρών και ενδιάμεσων υδρογονανθράκων οι οποίοι μπορούν να εξατμιστούν πολύ εύκολα και διακρίνεται σε ακόρεστο (undersaturated) και κορεσμένο (saturated). Το ακόρεστο είναι μονοφασικό υγρό καθώς στις επικρατούσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας τυχόν διαθέσιμη επιπλέον ποσότητα αερίου θα μπορούσε να διαλυθεί σε αυτό. Αντίθετα, το κορεσμένο πετρέλαιο καθώς βρίσκεται ήδη σε διφασική ισορροπία δε μπορεί να διαλύσει επιπλέον αέριο. Το αέριο το οποίο βρίσκεται διαλελυμένο στο πετρέλαιο ονομάζεται **αέριο εν διαλύσει** (Solution Gas) και η ποσότητά του είναι συνάρτηση των πτητικών συστατικών που περιέχονται στο αρχικό μίγμα, της πίεσης, της θερμοκρασίας και της ικανότητας των υδρογονανθράκων να κρατήσουν σε διάλυση το αέριο. Το **μαύρο πετρέλαιο** είναι φτωχό σε πτητικά συστατικά και περιέχει σε μικρές ποσότητες αέριο εν διαλύσει.

Προκειμένου να μελετηθούν και να αξιολογηθούν οι παραπάνω κατηγορίες κοιτασμάτων είναι σημαντική η γνώση των ιδιοτήτων των ρευστών του ταμιευτήρα καθώς και η ύπαρξη αξιόπιστων συσχετισμών για την εκτίμηση τους, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου τα εργαστηριακά δεδομένα που μετρήθηκαν σε δείγματα ρευστού ταμιευτήρα ενδέχεται να μην είναι διαθέσιμα ή είναι ελλιπή.

1.5.1 Αέριες φάσεις υδρογονανθράκων

Φυσικό αέριο (Natural Gas)

Το φυσικό αέριο^[44] είναι ένα ομογενές ρευστό χαμηλού ιξώδους και πυκνότητας. Αποτελεί αέριο μίγμα κορεσμένων υδρογονανθράκων με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα αλλά και μη υδρογονανθράκων. Εξάγεται από υπόγειους ταμιευτήρες. Βασικό

συστατικό του φυσικού αερίου είναι το μεθάνιο ενώ μπορεί να υπάρχουν σε αυτό και σημαντικές ποσότητες αιθανίου, προπανίου και βουτανίου. Όσον αφορά τα μη υδρογονανθρακικά συστατικά στο φυσικό αέριο μπορεί να υπάρξει διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, υδρογόνο, ήλιο και υδρόθειο.

Ιδιότητες Φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο είναι άχρωμο, αόρατο και άοσμο. Είναι ελαφρύτερο από τον καθαρό αέρα. Ανήκει στα αέρια καύσιμα. Θεωρείται οικολογικό καύσιμο αφού η καύση του έχει λιγότερο επιβλαβείς συνέπειες για το περιβάλλον σε σχέση με αυτή των άλλων συμβατικών καυσίμων όπως το πετρέλαιο ή ο γαιάνθρακας. Απελευθερώνει 30% λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα κατά την καύση από το πετρέλαιο και 45% λιγότερο από τον γαιάνθρακα για κάθε μονάδα παραγόμενης ενέργειας. Συνεπώς, συμβάλει στη μείωση του φαινομένου του θερμοκηπίου. Δεν εκπέμπει οξείδια του θείου ενώ εκπέμπει λιγότερα οξείδια του αζώτου καθώς και μονοξείδιο του άνθρακα και αιωρούμενα σωματίδια περιορίζοντας την ατμοσφαιρική ρύπανση (φωτοχημικό νέφος-όξινη βροχή).

Πυκνότητα αερίων φάσεων υδρογονανθράκων (Gas Density)

Η πυκνότητα ορίζεται ως μάζα ανά μονάδα όγκου. Ως εκ τούτου, η πυκνότητα του αερίου ορίζεται ως:

$$\rho_g = \frac{m_g}{V_g} \quad (1.5.1.2)$$

Όπου, m_g είναι η μάζα του αερίου και V_g είναι ο όγκος του αερίου.

Ισχύει:
$$m_g = nM_g \quad (1.5.1.3)$$

Όπου, n είναι τα γραμμομόρια του αερίου και M_g είναι το μοριακό βάρος του αερίου. Μονάδα μέτρησης της πυκνότητας στο S.I. είναι το $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Ο όγκος του αερίου, δίνεται από την εξίσωση:

$$V = \frac{znRT}{P} \quad (1.5.1.4)$$

Όπου, z είναι ο συντελεστής απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά αερίου, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και P, T η πίεση και η θερμοκρασία.

και άρα η πυκνότητα αερίου προκύπτει:

$$\rho_g = \frac{m_g P}{z n R T} \quad (1.5.1.5)$$

Επειδή για το μοριακό βάρος του αερίου ισχύει η σχέση: $M_g = \frac{m_g}{n}$, η Εξίσωση 1.5.1.5 μπορεί να γραφτεί ως:

$$\rho_g = \frac{M_g P}{z R T} \quad (1.5.1.6)$$

Σχετική πυκνότητα αερίων φάσεων υδρογονανθράκων (Gas Specific Gravity)

Η σχετική πυκνότητα του αερίου (Gas Specific Gravity), ορίζεται με αναφορά στον καθαρό αέρα. Ισούνται με το λόγο της πυκνότητας του αερίου μίγματος προς την πυκνότητα του ξηρού αέρα στην ίδια θερμοκρασία και πίεση:

$$\gamma_g = \frac{\rho_g}{\rho_{air}} \quad (1.5.1.7)$$

Όπου, γ_g είναι σχετική πυκνότητα του αερίου, ρ_g η πυκνότητα του αερίου και ρ_{air} η πυκνότητα του καθαρού αέρα σε κανονικές συνθήκες².

Για αέρια σε ατμοσφαιρική πίεση η σχετική πυκνότητα μπορεί να εκφραστεί και σαν λόγος μοριακών βαρών και ορίζεται ως το μοριακό βάρος του αερίου προς το μοριακό βάρος του ξηρού αέρα.

$$\gamma_g = \frac{M_g}{M_{air}} = \frac{M_g}{28,9586} \quad (1.5.1.8)$$

Όπου, $M_{air} = 28,9586 \text{ g/mol}$ το μοριακό βάρος του καθαρού αέρα.

² Το μεγαλύτερο μέρος της βιομηχανίας πετρελαίου έχει υιοθετήσει τη θερμοκρασία των 60 °F και την πίεση των 14,65 psia ως κανονικές συνθήκες.

Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης (Gas Formation Volume Factor)

Ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης^[1] (Gas Formation Volume Factor – FVF) συμβολίζεται με B_g και είναι ο λόγος του όγκου που καταλαμβάνει το αέριο σε συνθήκες ταμιευτήρα προς τον όγκο του αερίου σε κανονικές συνθήκες.

$$B_g = \frac{V_g^{\text{res}}}{V_g^{\text{sc}}} \quad (1.5.1.9)$$

Εξ ορισμού, το B_g είναι αδιάστατο. Ωστόσο, πολλές φορές για πρακτικούς λόγους 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.

1.5.2 Υγρές φάσεις υδρογονανθράκων

Πετρέλαιο (Oil)

Το πετρέλαιο είναι ένα υγρό μίγμα υδρογονανθράκων. Ακόμη, περιέχει αρκετούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες καθώς και άλλες οργανικές ενώσεις. Σε μικρές συγκεντρώσεις στο πετρέλαιο περιλαμβάνονται και μη υδρογονανθρακικές θειούχες και αζωτούχες ενώσεις. Οι τελευταίες είναι γενικά ανεπιθύμητες κατά την επεξεργασία ως διαβρωτικές για τον εξοπλισμό, δηλητηριώδεις για τους καταλύτες και συμβάλλουσες στην ατμοσφαιρική ρύπανση μέσω του σχηματισμού διοξειδίου, τριοξειδίου του θείου και οξειδίων του αζώτου αντίστοιχα, κατά την καύση. Μη υδρογονανθρακικές οξυγονούχες ενώσεις μπορεί να είναι παρούσες ως ναφθενικά οξέα που είναι διαβρωτικά και φαινόλες που προκαλούν προβλήματα οσμής. Τέλος, σε συγκεντρώσεις ιχνών εμφανίζονται ενώσεις μετάλλων που είναι επίσης ανεπιθύμητες καθώς λειτουργούν ως δηλητήρια καταλυτών. Το πετρέλαιο βρίσκεται μέσα σε πορώδη πετρώματα στα ανώτερα στρώματα ορισμένων περιοχών τού φλοιού της γης.

Πυκνότητα υγρών φάσεων υδρογονανθράκων (Oil Density)

Η πυκνότητα των υγρών φάσεων των υδρογονανθράκων (Oil Density), ορίζεται ως ο λόγος της μάζας προς τον όγκο του υγρού.

$$\rho_o = \frac{m_o}{V_o} \quad (1.5.2.1)$$

Όπου, ρ_o είναι η πυκνότητα, m_o η μάζα και V_o ο όγκος του υγρού. Μονάδα μέτρησης στο S.I. είναι το $\frac{kg}{m^3}$.

Σχετική πυκνότητα υγρών φάσεων υδρογονανθράκων (Oil Specific Gravity)

Η σχετική πυκνότητα του πετρελαίου (Oil Specific Gravity), ορίζεται με αναφορά στο νερό. Ισούται με το λόγο της πυκνότητας του υγρού μίγματος πετρελαίου προς την πυκνότητα του καθαρού νερού σε κανονικές συνθήκες:

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_{water}} \quad (1.5.2.2)$$

Όπου, γ_o είναι σχετική πυκνότητα του υγρού, ρ_o η πυκνότητα του υγρού, και ρ_{water} η πυκνότητα του καθαρού νερού.

Πίεση σημείου φυσαλίδας (Pressure at Bubble Point)

Ως πίεση σημείου φυσαλίδας (P_b) σε μία θερμοκρασία T μπορεί να ορισθεί η πίεση κατά την οποία η πρώτη φυσαλίδα αερίου απελευθερώνεται από το υγρό, μέσα στο οποίο βρισκόταν μέχρι τότε διαλυμένη. Από το σημείο αυτό και για μικρότερες πιέσεις υπάρχουν δύο φάσεις σε ισορροπία και ο νόμος φάσεων του Gibbs δίνει ένα μόνο βαθμό ελευθερίας^[1].

Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης (Oil Formation Volume Factor)

Σαν ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης^[1] (Oil Formation Volume Factor ή B_o ή FVF) ορίζεται ο λόγος του όγκου που καταλαμβάνει ένα υγρό μίγμα (συμπεριλαμβανομένων και των αερίων που περιλαμβάνει εν διαλύσει) στις συνθήκες του σχηματισμού προς τον όγκο του υγρού που θα απομείνει αφού το μίγμα ισορροπήσει σε κανονικές συνθήκες στην επιφάνεια (όταν τα εν διαλύσει αέρια έχουν απελευθερωθεί).

$$B_o = \frac{V_o^{res}}{V_o^{sc}} \left(\frac{bbl}{STB} \right) \quad (1.5.2.3)$$

Ο συντελεστής λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες από τη μονάδα. Για πιέσεις άνω του σημείου κορεσμού αυξάνει μειούμενης της πίεσης ενώ κάτω από το σημείο βρασμού βαίνει μειούμενος.

1.5.3 Διφασικά συστήματα υδρογονανθράκων

Διφασικό σύστημα

Στο μεγαλύτερο ποσοστό των ταμιευτήρων τα ρευστά στις συνθήκες παραγωγής και άντλησης βρίσκονται σε κατάσταση διφασικής ισορροπίας. Τότε συνυπάρχουν δύο φάσεις η υγρή και η αέρια. Ο ποσοτικός προσδιορισμός της ισορροπίας διφασικών συστημάτων περιλαμβάνει τον υπολογισμό των ολικών μοριακών κλασμάτων της κάθε φάσης καθώς και της σύστασης τόσο του αερίου όσο και του υγρού. Από τη στιγμή που η αέρια φάση έχει σχηματιστεί (καθώς η πίεση έχει πέσει κάτω από το σημείο φυσαλίδας) περαιτέρω πτώση της πίεσης έχει σαν αποτέλεσμα αφενός ολόένα και περισσότερα μόρια υδρογονανθράκων να μεταφέρονται από την υγρή στην αέρια φάση και αφετέρου η αέρια φάση που είχε σχηματιστεί σε υψηλότερες πιέσεις να εκτονώνεται. Τα αέρια είναι συμπιέσιμα και συνεπώς ο συνδυασμός των δύο ανωτέρω παραγόντων συμβάλλει σε μια διαρκή αύξηση του όγκου τους. Αντίθετα, η υγρή φάση ολόένα και συρρικνώνεται λόγω της αφαιμάξης που της προκαλεί η συνεχιζόμενη απομάκρυνση μορίων.

Η εκμετάλλευση ενός διφασικού ταμιευτήρα συνήθως προϋποθέτει την παραγωγή του ρευστού του κοιτάσματος μέσω διαχωριστήρα (Separator) για τον διαχωρισμό του τελικού προϊόντος που είναι το αργό πετρέλαιο (Tank Oil ή STO) από το αέριο.^[3]

Λόγος αερίου / πετρελαίου (Gas/Oil ratio)

Κατά τη διάρκεια ενός τεστ διαχωρισμού, το οποίο λαμβάνει χώρα είτε σε κανονικές συνθήκες (Tank) είτε σε πιο υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίας, (Separator test), εκλύεται μια ποσότητα αερίου σε ισορροπία με το εναπομείναν υγρό ως αποτέλεσμα των διαδοχικών εκτονώσεων που υφίσταται το ρευστό. Ο λόγος αερίου/ πετρελαίου^[1] (Gas-Oil ratio ή GOR) ορίζεται ως ο λόγος του όγκου του παραχθέντος αερίου μετρημένου σε κανονικές συνθήκες προς τον όγκο του παραχθέντος πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες.

$$\text{GOR} = \frac{V_g^{\text{SC}}}{V_o^{\text{SC}}} \quad (1.5.3.1)$$

Σαν όγκος αερίου εκλαμβάνεται το σύνολο του εκλυθέντος αερίου, δηλαδή τόσο αυτό που σε συνθήκες κοιτάσματος βρισκόταν εν διαλύσει στο υγρό όσο και αυτό που τυχόν βρισκόταν σε ελεύθερη μορφή.

- Τα πετρέλαια που εμφανίζουν GOR μικρότερο από $300 \text{ m}^3/\text{m}^3$ εν γένει ανήκουν στα μαύρα πετρέλαια.
- Τα πετρέλαια που εμφανίζουν GOR μεταξύ $300 \text{ m}^3/\text{m}^3$ και $600 \text{ m}^3/\text{m}^3$ εν γένει ανήκουν στα πτητικά.
- Τα πετρελαϊκά ρευστά που εμφανίζουν GOR μεγαλύτερο από $600 \text{ m}^3/\text{m}^3$ εν γένει ανήκουν στα αέρια συμπυκνώματα.

Λόγος αερίου εν διαλύσει / πετρελαίου (Solution Gas/Oil Ratio)

Σαν λόγος αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου^[1] (Solution Gas/Oil Ratio ή R_s) σε συνθήκες σχηματισμού (P,T) ορίζεται ο λόγος του ολικού όγκου του αερίου που παραμένει διαλυμένο στο πετρέλαιο στις συνθήκες P,T υπολογισμένου στις κανονικές συνθήκες, προς τον όγκο της υγρής φάσης που θα απομείνει όταν το πετρέλαιο θα παραχθεί σε συνθήκες επιφάνειας (STO).

$$R_s = \frac{V_{g,dissolved}^{SC}}{V_o^{SC}} \quad (1.5.3.2)$$

Ο παραπάνω λόγος αποτελεί ένα μέτρο της πτητικότητας ενός πετρελαίου. Το R_s παραμένει σταθερό σε πιέσεις πάνω από το σημείο φυσαλίδας (Bubble Point) καθώς σε ένα ακόρεστο κλάσμα όλο το αέριο παραμένει εν διαλύσει. Για μικρότερες πιέσεις η ποσότητα του αερίου εν διαλύσει μειώνεται σταθερά εφόσον αυξάνεται διαρκώς το ποσοστό εξάτμισης.

Ολικός ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού (Total Formation Volume Factor)

Ως ολικός ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού^[1] (Total Formation Volume Factor ή B_t) ορίζεται ο λόγος με αριθμητή τον συνολικό όγκο του ρευστού, δηλαδή τον όγκο της υγρής φάσης σε συνθήκες ταμιευτήρα (P,T) συν τον όγκο που καταλαμβάνει στις ίδιες συνθήκες σαν αέρια φάση το αέριο, το οποίο όταν το κοίτασμα βρισκόταν σε συνθήκες κορεσμού ήταν διαλυμένο στο πετρέλαιο και παρονομαστή τον όγκο που το ρευστό σε συνθήκες P,T θα αποδώσει όταν παραχθεί σε συνθήκες επιφάνειας. Για πιέσεις ανώτερες του σημείου φυσαλίδας ισχύει η ισότητα: $B_t = B_o$ ενώ για πιέσεις

μικρότερες του σημείου φουσαλίδας, μειούμενης της πίεσης, ο συντελεστής B_o μειώνεται διαρκώς τείνοντας προς τη μονάδα, ενώ ο συντελεστής B_t αυξάνει συνεχώς λόγω της διαρκούς αύξησης του όγκου της αέριας φάσης.

Ο ολικός ογκομετρικός συντελεστής B_t ισούται με:

$$B_t = B_o + B_g (R_{si} - R_s) \quad (1.5.3.3)$$

Όπου, R_{si} ο λόγος αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου στο σημείο κορεσμού του κοιτάσματος και R_s ο λόγος αερίου εν διαλύσει/πετρελαίου στις συνθήκες που υπολογίζεται ο ολικός ογκομετρικός συντελεστής.

1.6 Δείκτης UOP και πυκνότητα API

Ο συντελεστής UOP και η πυκνότητα API χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη βιομηχανία του πετρελαίου για τον χαρακτηρισμό των μιγμάτων με έναν και μόνο αριθμό.

Δείκτης UOP

Ο δείκτης UOP^[1] (Universal Oil Products) υπολογίζεται συναρτήσει του σημείου ζέσεως (Boiling Point) και της σχετικής πυκνότητας (Specific Gravity ή Relative Density). Ειδικότερα, τα παραφινικά πετρέλαια έχουν UOP της μεταξύ του 12,5 με 13, τα ναφθενικά μεταξύ του 11 με 12 ενώ τα αρωματικά μεταξύ 9 και 11.

Πυκνότητα API

Η πυκνότητα API^[1] (American Petroleum Institute) δίνεται από τη σχέση:

$$API = \left(\frac{141,5}{\text{specific gravity at } 60^\circ\text{F}} \right) - 131,5 \quad (1.6.1)$$

Τα πολύ βαριά πετρέλαια υψηλής σχετικής πυκνότητας έχουν χαμηλό API ενώ το αντίστροφο συμβαίνει για τα ελαφριά πετρέλαια.

- Πυκνότητα API μικρότερη του 20° χαρακτηρίζει τα βαριά πετρέλαια (Heavy oils). Αυτά παρουσιάζουν υψηλό ιξώδες και πυκνότητα, αλλά αμελητέο λόγο

αερίου-πετρελαίου. Επιφανειακές συγκεντρώσεις βαριών πετρελαίων αποτελούν οι πισσούχοι σχιστόλιθοι.

- Πυκνότητα API μεταξύ του 20° και 45° χαρακτηρίζει τα μαύρα πετρέλαια (Black oils), τα οποία αποτελούν συστήματα με διαλυμένο αέριο. Σε αυτά ανήκει η παγκόσμια πλειοψηφία των κοιτασμάτων πετρελαίου και δεν παρουσιάζουν ανωμαλίες στη θερμοδυναμική τους συμπεριφορά.
- Πυκνότητα API μεταξύ του 45° και 70° φανερώνει πτητικά πετρέλαια (Volatile oils), τα οποία εμφανίζουν πολύ μικρή ειδική πυκνότητα. Αποτελούνται από δυο φάσεις (υγρή και αέρια). Η υγρή φάση χαρακτηρίζεται με πολύ υψηλές τιμές του λόγου διαλυμένου αερίου προς πετρέλαιο και η αέρια φάση μπορεί να αποδώσει σημαντικό όγκο αργού πετρελαίου στην επιφάνεια.

1.7 Μεταβολές και σημασία της πυκνότητας

Ένα από τα πιο σημαντικά μεγέθη στην Μηχανική Πετρελαίου με πλήθος εφαρμογών είναι η πυκνότητα των φάσεων του φυσικού αερίου και του πετρελαίου στις συνθήκες του ταμιευτήρα.

Παράγοντες επίδρασης και μεταβολές

Η **σύσταση και η θερμοκρασία** έχουν μεγάλη επίδραση στην πυκνότητα ενός ρευστού. Θερμοκρασιακές μεταβολές επιφέρουν μεταβολές στον όγκο. Αύξηση της θερμοκρασίας επιφέρει αύξηση της κινητικής ενέργειας των μορίων και κατά συνέπεια των προσκρούσεων και της διαμοριακής απόστασης. Τότε επέρχεται μείωση της πυκνότητας ως επακόλουθο της αύξησης του όγκου. Ενώ ο όγκος μεταβάλλεται για μια δεδομένη μάζα, η μάζα δεν αλλάζει. Έτσι η πυκνότητα μειώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και αυξάνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία.

Η **πίεση** επηρεάζει επίσης την πυκνότητα αλλά σε μικρότερο βαθμό από τη σύσταση ή τη θερμοκρασία. Η επίδραση της πίεσης στην πυκνότητα ωστόσο, είναι έντονη στους αέριους υδρογονάνθρακες όπως το αιθάνιο καθώς και σε υπερκρίσιμα υγρά όπως το αιθυλένιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Για το πετρέλαιο, η επίδραση της πίεσης στην πυκνότητα συχνά αγνοείται. Αύξηση της πίεσης προκαλεί γενικά αύξηση της πυκνότητας λόγω της μείωσης της απόστασης μεταξύ των μορίων. Με την άντληση

παρατηρείται μείωση της πίεσης του σχηματισμού η οποία έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση πτητικών συστατικών και άρα την αύξηση της πυκνότητας.

Όσο αυξάνεται το **βάθος** μειώνεται το γραμμομοριακό κλάσμα των ελαφριών συστατικών στην ολική σύσταση του ρευστού, με αποτέλεσμα την αύξηση της τιμής της πυκνότητας σε μεγαλύτερα βάθη. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις ανάλογα με τη φύση των πετρελαϊκών ρευστών που μπορεί να απαντηθούν στον ταμιευτήρα, όπως στην περίπτωση των πτητικών πετρελαίων (Volatile Oils), των ρευστών κοντά στο κρίσιμο σημείο (Critical Fluids) και των αέριων συμπυκνωμάτων (Gas Condensates), είναι δυνατό να υπάρχουν μεταβολές στη σύσταση με το βάθος^[40] (Compositional Grading of a fluid with Depth) και κατά συνέπεια διαφοροποιήσεις στον τρόπο μεταβολής της πυκνότητας.

Σημασία και εφαρμογές

Η βασικότερη εφαρμογή των ιδιοτήτων PVT του πετρελαίου, άρα και της πυκνότητας, αφορά την **προσομοίωση του ταμιευτήρα**^[18] (Reservoir Simulation). Η προσομοίωση του ταμιευτήρα πετρελαίου αναφέρεται στην ανάπτυξη και λειτουργία ενός μοντέλου το οποίο προσεγγίζει την πραγματική συμπεριφορά του σχηματισμού σε ροή. Τα μοντέλα προσομοίωσης αποτελούν την πλέον πολύπλοκη αλλά ολοκληρωμένη εκτίμηση της κατάστασης που επικρατεί στο εσωτερικό του ταμιευτήρα τόσο πριν όσο και κατά τη διάρκεια της παραγωγής. Σκοπός της προσομοίωσης είναι να εκτιμήσει την ποσότητα των αποθεμάτων αλλά και την απόδοση του ταμιευτήρα κάτω από διάφορα σενάρια παραγωγής. Τα σενάρια αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν διαφορετικές θέσεις διατρήσεων και γεωτρήσεων, έλεγχο του ρυθμού παραγωγής καθώς και εφαρμογή μηχανισμών δευτερογενούς ή τριτογενούς παραγωγής. Η παρατήρηση και ανάλυση των αποτελεσμάτων θα οδηγήσει στην επιλογή των κατάλληλων συνθηκών και του συστήματος, ώστε η παραγωγή να πραγματοποιηθεί με τη βέλτιστη απόδοση, το ελάχιστο κόστος και στο μικρότερο δυνατό χρονικό διάστημα.

Για την επίτευξη του στόχου αυτού, ο συνεχής ταμιευτήρας διακριτοποιείται σε στοιχειώδη τμήματα που ονομάζονται κελιά (cells ή grid blocks) καθένα από τα οποία αντιπροσωπεύει ένα τμήμα του ταμιευτήρα. Η προσομοίωση θεωρεί ότι το κάθε κελί του ταμιευτήρα έχει ενιαία πίεση, θερμοκρασία καθώς και σύσταση και αναλογία των επιμέρους φάσεων, για κάθε συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Επίσης, το κάθε κελί κατά

τη ροή του ρευστού εν γένει επικοινωνεί με όλα τα γειτονικά κελιά μεταφέροντας κατά την προσομοίωση της παραγωγής μάζα και ενέργεια. Υπάρχει η δυνατότητα απόδοσης στο κάθε κελί διαφορετικών τιμών των ιδιοτήτων PVT (συμπιεστότητα, ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού κ.ο.κ), των ιδιοτήτων του πετρώματος (πορώδες, διαπερατότητα κ.ο.κ), του πάχους του στρώματος, του βαθμού κορεσμού κλπ.^[2] Η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών επιτρέπει τη μετατροπή των διαφορικών εξισώσεων που διέπουν ένα συνεχές πρόβλημα, σε αλγεβρικές καθιστώντας έτσι δυνατή την προσέγγιση της συνεχούς ροής ταμειυτήρα με διακριτό τρόπο.

Η πυκνότητα καθορίζει την **κατανομή των πιέσεων με το βάθος** του ταμειυτήρα. Βρίσκει εφαρμογή στη **μοντελοποίηση της ροής** καθώς έχει σημαντική επίδραση στη διαφορά δυναμικού ($\Delta\Phi$) ροής των φάσεων. Σύμφωνα με την εξίσωση του δυναμικού ροής, που απορρέει από τον νόμο του Darcy^[36], για ένα ρευστό υπό κλίση ισχύει:

$$U_L = -\frac{k\rho}{\mu} \frac{\Delta\Phi}{\Delta L} \quad (1.7.1)$$

$$\text{και} \quad \Delta\Phi = -\frac{P_A - P_B}{\rho} + gz \quad (1.7.2)$$

Όπου, U_L η ταχύτητα ροής, μ το ιξώδες του ρευστού, ΔL η απόσταση μεταξύ των σημείων όπου μετρήθηκαν οι πιέσεις P_A και P_B , k ο συντελεστής διαπερατότητας, ρ η πυκνότητα, $\Delta\Phi$ η διαφορά δυναμικού, g η επιτάχυνση της βαρύτητας και z η υψομετρική διαφορά μετρούμενη αλγεβρικά μεταξύ των σημείων A και B αντίστοιχα.

Μια ακόμη χρήση της πυκνότητας αφορά τον προσδιορισμό της **κατανομής των ρευστών στο πορώδες μέσο** καθώς από αυτή εξαρτάται ο διαχωρισμός λόγω βαρύτητας^[46] (Gravity Segregation). Η βαρύτητα διαχωρίζει τα ρευστά σε διαφορετικά βάθη στο εσωτερικό του ταμειυτήρα. Το βαρύτερο ρευστό (που έχει και μεγαλύτερη πυκνότητα) εγκαθίσταται χαμηλότερα ενώ το ελαφρύτερο (μικρότερης πυκνότητας) υψηλότερα. Όσο μεγαλύτερη είναι η πυκνότητα του πετρελαίου του ταμειυτήρα σε σχέση με την πυκνότητα του αερίου τόσο μεγαλύτερος είναι και ο ρυθμός διαχωρισμού των ελεύθερων φάσεων υγρού - αερίου κατά την εκμετάλλευση.

Στη βιομηχανία του πετρελαίου και του φυσικού αερίου η πυκνότητα ως θεμελιώδης ιδιότητα η οποία συνδέει τη μάζα με τον όγκο συνδέεται άμεσα με τον προσδιορισμό της ποσότητας των **αποθεμάτων** που βρίσκονται αποθηκευμένα στον σχηματισμό (Με

τη χρήση της ογκομετρικής μεθόδου ή της μεθόδου ισοζυγίου μάζας η πυκνότητα μπορεί να εξυπηρετήσει στην εκτίμηση της μάζας ή του όγκου των αποθεμάτων) καθώς και με τη επιλογή του *σχεδίου δράσης για την παραγωγή* (πρωτογενής, δευτερογενής ή τριτογενής παραγωγή).

1.8 Αντικειμενικός στόχος της εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύγκριση και αξιολόγηση μεθόδων εκτίμησης της πυκνότητας πετρελαίων σε συνθήκες σχηματισμού, που χρησιμοποιούν τη σύσταση του μίγματος καθώς και μεθόδων που βασίζονται σε δεδομένα παραγωγής.

Για την επίτευξη του σκοπού αυτού μελετήθηκε και αναλύθηκε μια βάση δεδομένων αποτελούμενη από 484 δείγματα πετρελαίων από πραγματικούς ταμιευτήρες ανά τον κόσμο. Η βάση περιείχε για κάθε πετρέλαιο δεδομένα για την θερμοκρασία του ταμιευτήρα, τη μέγιστη (αρχική) πίεση του σχηματισμού, την πίεση στο σημείο φυσαλίδας, τη σύσταση του περιεχόμενου ρευστού σε άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, υδροθείο αλλά και υδρογονάνθρακες από το μεθάνιο έως και το βαρύ κλάσμα (C_{12+}), το μοριακό βάρος και την πυκνότητα του βαρέως κλάσματος.

Αρχικά, στη βάση δεδομένων ήταν διαθέσιμες τιμές των αρχικών πιέσεων των ταμιευτήρων και των πιέσεων κορεσμού καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές τιμές των πυκνοτήτων των ρευστών στο σημείο κορεσμού. Η αξιολόγηση των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων των ημιθεωρητικών και ημιεμπειρικών μεθόδων, πραγματοποιήθηκε μέσω σύγκρισης των προβλέψεων των πυκνοτήτων με πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας οι οποίες ήταν διαθέσιμες στη βάση δεδομένων υπό τη μορφή εξίσωσης παλινδρόμησης.

Για τις εκτιμήσεις των πυκνοτήτων των πετρελαίου, έγινε χρήση των μεθόδων των Peng-Robinson, Alani-Kennedy και Standing-Katz οι οποίες προϋποθέτουν γνώση της σύστασης του ρευστού στον ταμιευτήρα. Τέλος, έγινε πρόβλεψη των πυκνοτήτων με τη μέθοδο του Katz η οποία μπορεί να υλοποιηθεί με τη χρήση μόνο επιφανειακών δεδομένων παραγωγής.

Στόχος της συγκεκριμένης εργασίας αποτέλεσε η σύγκριση των μεθόδων πρόβλεψης πυκνοτήτων ως προς την ακρίβεια των αποτελεσμάτων αλλά και άλλους παράγοντες όπως η ευκολία στη χρήση, ο χρόνος υλοποίησης, η απαιτούμενη υπολογιστική μνήμη κ.α. Επιπλέον, έγινε ανάλυση της εξάρτησης των αποτελεσμάτων των μεθόδων από παράγοντες όπως ο λόγος αερίου/πετρελαίου, η πυκνότητα API καθώς και οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του σχηματισμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

2.1 Εισαγωγή

Οι καταστατικές εξισώσεις (Equations Of State - EOS), αποτελούν τη βάση των σύγχρονων μοντέλων προσομοίωσης της ισορροπίας φάσεων στη βιομηχανία του πετρελαίου. Βασίζονται στην εξίσωση των ιδανικών αερίων. Εμπειρικά αποδείχτηκε ότι οι καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν σημαντικό σφάλμα στον υπολογισμό του όγκου του υγρού κυρίως αλλά και του αερίου σε συνθήκες διαφορετικές των κανονικών. Από τις καταστατικές εξισώσεις ξεχωρίζουν οι κυβικές (Cubic Equations Of State – CEOS) για την απλότητα και την μεγαλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων τους τόσο σε καθαρά συστατικά όσο και σε μίγματα. Στην Ενότητα 2.3 παρουσιάζεται η θεμελιώδης εξίσωση Van der Waals η οποία αποτέλεσε σημείο αναφοράς για την ανάπτυξη των κυβικών εξισώσεων των Redlich–Kwong (Ενότητα 2.4), Soave–Redlich–Kwong (Ενότητα 2.5) και Peng–Robinson (Ενότητα 2.6). Ωστόσο, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις παρόλο που είναι ισχυρά μαθηματικά εργαλεία δεν μπορούν να προβλέψουν πάντα με ακρίβεια τον γραμμομοριακό όγκο των ρευστών, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν 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 ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (Ενότητα 2.10).

2.2 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις (Cubic Equations of State - CEOS)

Ιδανικό αέριο (Ideal Gas)

Ιδανικά αέρια καλούνται τα αέρια ή μίγματα αερίων τα μόρια των οποίων καταλαμβάνουν αμελητέο όγκο σε σύγκριση με τον όγκο που καταλαμβάνει το αέριο. Οι διαμοριακές τους δυνάμεις είναι επίσης αμελητέες και οι συγκρούσεις μεταξύ των μορίων τους είναι ελαστικές με αποτέλεσμα να μην χάνεται ενέργεια εξαιτίας αυτών.

Η εξίσωση των ιδανικών αερίων προέρχεται από το συνδυασμό του νόμου του Boyle και του νόμου του Charles^[11]:

$$PV = nRT \quad (2.2.1)$$

Όπου, n είναι ο αριθμός των γραμμομορίων και R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Μια χρήσιμη έκφραση της εξίσωσης των ιδανικών αερίων αποτελεί ο Νόμος των Αντιστοίχων Καταστάσεων^[35] (Principle of Corresponding States):

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (2.2.2)$$

Όπου, οι πιέσεις, οι όγκοι και οι θερμοκρασίες υποδηλώνονται σε δύο θερμοδυναμικές καταστάσεις 1 και 2 αντίστοιχα.

Η εξίσωση αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να αντιπροσωπεύει την πραγματική συμπεριφορά των αερίων σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις.

Πραγματικό αέριο (Real Gas)

Τα αέρια, ειδικά αυτά που βρίσκονται σε συνθήκες ταμειυτήρα, δεν παρουσιάζουν ιδανική συμπεριφορά. Στην πραγματικότητα κανένα αέριο δεν παρουσιάζει ιδανική συμπεριφορά (κινητική θεωρία), παρά μόνο τα χαμηλού μοριακού βάρους αέρια σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις. Στα πραγματικά αέρια παίζουν ρόλο οι απωστικές και οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων (μοριακές αλληλεπιδράσεις). Ειδικότερα, σε ενδιάμεσες πιέσεις υπερσχύουν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων και το αέριο συμπιέζεται ευκολότερα από ένα ιδανικό, ενώ σε υψηλές πιέσεις υπερσχύουν οι

απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων και το αέριο συμπιέζεται δυσκολότερα από ένα ιδανικό.

Η θερμοδυναμική συμπεριφορά των πραγματικών αερίων μπορεί να αναπαρασταθεί με τροποποίηση της εξίσωσης των ιδανικών ως εξής:

$$PV = ZnRT \quad (2.2.3)$$

Όπου, Z ο συντελεστής απόκλισης (Compressibility Factor ή Deviation Factor).

Ο **συντελεστής απόκλισης**^[15] του αερίου, είναι ένα μέτρο απόκλισης που εισάγεται για να ληφθεί υπόψη η μη ιδανική συμπεριφορά των πραγματικών αερίων. Όταν ο συντελεστής ισούται με την μονάδα, το αέριο συμπεριφέρεται ως ιδανικό ενώ όταν είναι διαφορετικός από αυτή ως πραγματικό. Ειδικότερα, όταν είναι μικρότερος από την μονάδα (ενδιάμεσες πιέσεις) υπερισχύουν οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων και όταν είναι μεγαλύτερος από την μονάδα (υψηλές πιέσεις) υπερισχύουν οι απωστικές. Ο συντελεστής ποικίλει ανάλογα με την πίεση, τη θερμοκρασία και τη σύσταση του αερίου και αποτελεί μια από τις βασικές ιδιότητες που αντιπροσωπεύουν τη θερμοδυναμική του συμπεριφορά.

Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις^[4] (Cubic Equations of State - CEOS) είναι εξισώσεις που σχετίζονται με την πίεση, τον όγκο και τη θερμοκρασία. Περιγράφουν με ακρίβεια την ογκομετρική συμπεριφορά των καθαρών ενώσεων και μιγμάτων, 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 απόκλισης Z .

Ισχύει:

$$Z = \frac{PV_m}{RT} \quad (2.2.4)$$

και στη γενική μορφή η καταστατική εξίσωση δίνεται από τη σχέση^[4]:

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \quad (2.2.5)$$

Όπου, P η πίεση, T η θερμοκρασία, R η παγκόσμια σταθερά ιδανικού αερίου, V_m ο γραμμομοριακός όγκος και οι συντελεστές A_0, A_1, A_2 είναι συναρτήσεις τις πίεσης της θερμοκρασίας και της σύστασης.

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις είναι οι πλέον δημοφιλείς και η ονομασία τους προέρχεται από το γεγονός ότι αν επιλυθούν ως προς τον όγκο ή τον συντελεστή απόκλισης Z είναι τρίτης τάξης.

2.3 Εξίσωση Van der Waals (VdW EOS)

Ο Van der Waals^[12] πρότεινε την πρώτη κυβική καταστατική εξίσωση το 1873. Η εξίσωση αυτή δίνει μια απλή, ποιοτική και ακριβή σχέση μεταξύ πίεσης, θερμοκρασίας και μοριακού όγκου. Η εξίσωση Van Der Waals αποτελεί μια τροποποιημένη και βελτιωμένη διατύπωση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων και δίνεται από την σχέση:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.3.1)$$

Όπου, a είναι η ενεργειακή παράμετρος (attraction parameter ή ελκτική παράμετρος) και αποτελεί μέτρο των διαμοριακών δυνάμεων έλξης, b ο σύνογκος (covolume, repulsion parameter ή απωστική παράμετρος) και αποτελεί μέτρο του μεγέθους των μορίων, P η πίεση, T η θερμοκρασία, R η παγκόσμια σταθερά ιδανικού αερίου, V_m ο γραμμομοριακός όγκος (ισούται με: $V_m = \frac{V}{n}$, με V τον όγκο και n τον αριθμό των γραμμομορίων).

Συγκρίνοντας την εξίσωση Van der Waals με αυτή των ιδανικών αερίων $P = \frac{RT}{V_m - b}$, παρατηρείται ότι η πρώτη προσφέρει δύο σημαντικές βελτιώσεις. Ο Van Der Waals θεωρεί ότι ο όγκος μέσα στον οποίο μπορούν τα μόρια να κινηθούν είναι ο όγκος του χώρου μείον τον όγκο που καταλαμβάνουν συνολικά τα μόρια μέσα στο χώρο, δηλαδή $V_m - b$. Επίσης ότι τα μόρια είναι σφαιρικά και εμφανίζουν ελκτικές τάσεις με αποτέλεσμα η πίεση στα τοιχώματα να μην ισούται με την πίεση P του ιδανικού αερίου αλλά με $P + \pi$, όπου $\pi = \frac{a}{V_m^2}$.

Οι παράμετροι a και b για ορισμένα καθαρά συστατικά μπορούν να υπολογιστούν από την κρίσιμη θερμοκρασία και την κρίσιμη πίεση, οι οποίες είναι μετρημένες εργαστηριακά και οι τιμές τους βρίσκονται στη βιβλιογραφία.

Ο Van der Waals έθεσε επίσης τα κρίσιμα κριτήρια που χρησιμοποιούνται για τον καθορισμό των δύο σταθερών a και b , αναφέροντας ότι η πρώτη και η δεύτερη παράγωγος της πίεσης σε σχέση με τον όγκο ισούνται μηδέν στο κρίσιμο σημείο ενός καθαρού συστατικού. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.3.1, στο κρίσιμο σημείο (Critical Point - C) η ισόθερμη εμφανίζει σημείο καμπής και η εφαπτομένη είναι οριζόντια, οπότε ισχύει ότι:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{P_c, T_c, V_{m_c}} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_{P_c, T_c, V_{m_c}} = 0 \quad (2.3.2)$$

Ο κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος V_{mc} δίνεται από τη σχέση:

$$V_{mc} = \frac{3}{8} \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.3.5)$$

Συνεπώς, προκύπτει ο σταθερός συντελεστής απόκλισης Z_c για όλες τις ουσίες ως εξής:

$$Z_c = \frac{P_c V_{mc}}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (2.3.6)$$

Η εξίσωση του Van der Waals μπορεί ακόμα να αποδοθεί μέσω του συντελεστή απόκλισης ($Z = \frac{PV_m}{RT}$) ως ακολούθως:

$$Z^3 - (B + 1)Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (2.3.7)$$

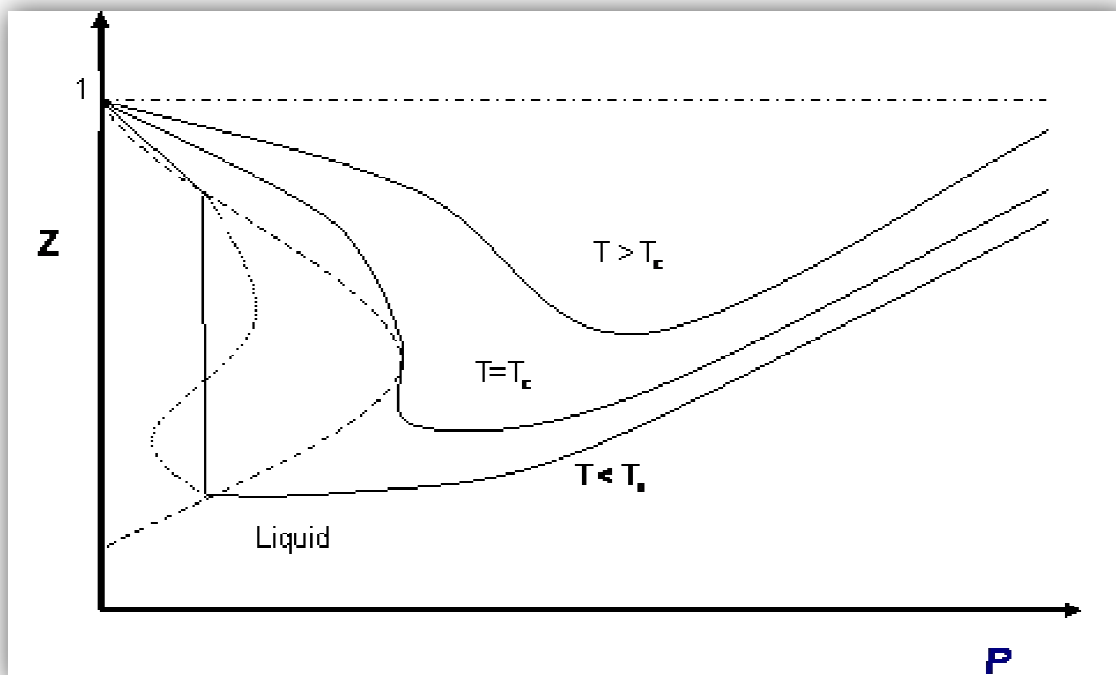
Όπου,

$$A = a \frac{P}{(RT)^2} = \frac{27}{64} \frac{P_r}{T_r^2} \quad (2.3.8)$$

και

$$B = b \frac{P}{RT} = \frac{1}{8} \frac{P_r}{T_r} \quad (2.3.9)$$

Η Εξίσωση 2.3.7 ως κυβική αποδίδει τρεις διαφορετικές ρίζες για τον συντελεστή απόκλισης. Οι ρίζες αυτές μπορούν να είναι είτε πραγματικές είτε μιγαδικές. Συγκεκριμένα, μια κυβική εξίσωση είναι δυνατόν να έχει ή μία ή τρεις πραγματικές ρίζες καθώς οι μιγαδικές εμφανίζονται πάντα σε ζεύγη (όταν ένας μιγαδικός αριθμός αποτελεί ρίζα της εξίσωσης τότε ρίζα θα αποτελεί και ο συζυγής του). Στα πλαίσια της μηχανικής πετρελαίου, όπου πραγματεύονται φυσικές ποσότητες (πυκνότητα, όγκος, συντελεστής απόκλισης), ενδιαφέρον παρουσιάζουν μόνο οι πραγματικές ρίζες. Ειδικότερα, στην περίπτωση του συντελεστή απόκλισης αναζητούνται πραγματικές θετικές ρίζες ώστε να ισχύει: $Z \geq \frac{PV_m}{RT}$.



Εικόνα 2.3.2: Συντελεστής απόκλισης συναρτήσει της πίεσης (για υποκρίσιμες, κρίσιμες και υπερκρίσιμες θερμοκρασίες) (Standing and Katz, 1942)

Στις υπερκρίσιμες ισόθερμες ($T > T_c$) (Εικόνα 2.3.2), σε θερμοκρασίες δηλαδή μεγαλύτερες από την κρίσιμη, η κυβική εξίσωση θα έχει μόνο μία πραγματική ρίζα. Σε αυτή την περίπτωση καθώς το ρευστό βρίσκεται σε μονοφασικές συνθήκες δεν υπάρχει αμφισημία στην αντιστοίχιση της ρίζας. Σε οποιαδήποτε πίεση εμφανίζεται μια μόνο φάση, η υπερκρίσιμη (όσο και να συμπιεστεί το αέριο δεν θα μεταπέσει στην υγρή φάση). Κάθε ισοβαρής γραμμή τέμνει την υπερκρίσιμη ισόθερμη μία φορά. Συνεπώς, η ρίζα της κυβικής εξίσωσης αντιστοιχεί στο συντελεστή απόκλισης της υπερκρίσιμης φάσης.

Στην κρίσιμη ισόθερμη ($T = T_c$) και ειδικά στο κρίσιμο σημείο ($P = P_c$) τα όρια των φάσεων εξαφανίζονται και η κυβική εξίσωση προβλέπει τρεις πραγματικές και ίσες ρίζες. Ωστόσο, για οποιαδήποτε άλλη πίεση κατά μήκος της κρίσιμης ισόθερμης ($P < P_c$ ή $P > P_c$), η κυβική εξίσωση δίνει μια μοναδική πραγματική ρίζα (και δύο συζυγείς μιγαδικές).

Στην υποκρίσιμη ισόθερμη ($T < T_c$) και ειδικά για πιέσεις που αντιστοιχούν σε μετασταθείς καταστάσεις (καμπύλη σχήματος S) ή καταστάσεις κορεσμού η κυβική καταστατική εξίσωση δίνει πάντα τρεις πραγματικές, διαφορετικές ρίζες. Μια ισοβαρής τέμνει την ίδια ισόθερμη περισσότερες από μία φορές. Η μικρότερη ρίζα λαμβάνεται ως

ο συντελεστής απόκλισης της υγρής φάσης, η μεγαλύτερη της αέριας ενώ η ενδιάμεση ρίζα δεν έχει φυσικό νόημα. Ωστόσο, σε υποκρίσιμες συνθήκες δεν αποδίδονται πάντα τρεις πραγματικές ρίζες του τύπου $Z > \frac{PV_m}{RT}$. Αν η πίεση είναι μεγαλύτερη από το μέγιστο της καμπύλης σχήματος S (ή μικρότερη από το ελάχιστο της καμπύλης σχήματος S κατά αντιστοιχία) (Εικόνα 2.3.1, Εικόνα 2.3.2) τότε θα υπάρχει μόνο μία (πραγματική) ρίζα που ικανοποιεί την $Z > \frac{PV_m}{RT}$.

2.4 Εξίσωση Redlich–Kwong (RK EOS)

Οι Redlich και Kwong ^[13] (1949) βελτίωσαν τη Van der Waals με μια απλή αντικατάσταση του όρου της πίεσης, $\frac{a}{V_m^2}$, με ένα γενικευμένο όρο που εξαρτάται από την θερμοκρασία. Η καταστατική εξίσωση των Redlich και Kwong γράφεται ως εξής:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} \quad (2.4.1)$$

και μέσω του συντελεστή απόκλισης:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \quad (2.4.2)$$

Η Redlich - Kwong EOS παράγει έναν σταθερό κρίσιμο συντελεστή απόκλισης Z_c για όλες τις ουσίες:

$$Z_c = \frac{1}{3} = 0,333 \quad (2.4.3)$$

Οι σταθερές ορίζονται ακολούθως:

$$a = \Omega_\alpha^0 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (2.4.4)$$

$$\text{Όπου, } \Omega_\alpha^0 = 0,42748$$

$$\text{και } b = \Omega_b^0 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.4.5)$$

$$\text{Όπου, } \Omega_b^0 = 0,08664$$

$$\text{άρα,} \quad A = a \frac{P}{(RT)^2} = \Omega_a^0 \frac{P_r}{T_r^2} \alpha(T_r) \quad (2.4.6)$$

Όπου,

$$\alpha(T_r) = T_r^{-0.5} \quad (2.4.7)$$

$$\text{και} \quad B = b \frac{P}{RT} = \Omega_b^0 \frac{P_r}{T_r} \quad (2.4.8)$$

Ο συντελεστής απόκλισης προκύπτει από τις ρίζες της Εξίσωσης 2.4.2 με την λογική που αναλύθηκε στην Ενότητα 2.3.

Η RK EOS εξασφαλίζει καλή απόδοση σε χαμηλές πυκνότητες και αξιόπιστες προβλέψεις σε υψηλότερες πυκνότητες στην υπερκρίσιμη περιοχή.

2.5 Εξίσωση Soave–Redlich–Kwong (SRK EOS)

Ο Soave^[14] (1972) εξέφρασε την παράμετρο a της RK EOS ως συνάρτηση ενός επιπλέον παράγοντα εκτός της θερμοκρασίας. Ο παράγοντας αυτός ονομάζεται ακεντρικός (acentric factor), συμβολίζεται με ω και εκφράζει την απόκλιση των μορίων από τη σφαιρικότητα. Για τα καθαρά συστατικά, οι τιμές του ακεντρικού παράγοντα είναι γνωστές ενώ για μίγματα υπολογίζονται μέσω συσχετίσεων.

Για θερμοκρασίες διαφορετικές από την κρίσιμη θερμοκρασία, η παράμετρος διόρθωσης ορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.5.1)$$

Ο Soave συσχετίζει την παράμετρο m με τον ακεντρικό παράγοντα ως εξής:

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad (2.5.2)$$

Όπου, T_r η ανηγμένη θερμοκρασία ($T_r = \frac{T}{T_c}$), ω ο ακεντρικός παράγοντας της ουσίας και T η θερμοκρασία συστήματος ($^{\circ}\text{R}$).

Η εξίσωση των Soave - Redlich - Kwong, χρησιμοποιείται πολύ συχνά λόγω της καλής πρόβλεψης που παρέχει για συστήματα υγρής – αέριας ισορροπίας καθώς και για

τις ιδιότητες των αερίων. Όμως είναι πιθανή η υπερεκτίμηση του όγκου του υγρού με αποτέλεσμα να υποτιμάται η πυκνότητά του.

2.6 Εξίσωση Peng-Robinson (PR EOS)

Η εξίσωση των Peng και Robinson^[17] (1976) αποσκοπούσε στη βελτίωση της SRK EOS και δίνεται ως εξής:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (2.6.1)$$

και μέσω του συντελεστή απόκλισης:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.6.2)$$

Όπου τα A, B είναι συντελεστές που προκύπτουν από κανόνες ανάμιξης (Ενότητα 2.7).

Η Peng-Robinson EOS παράγει έναν σταθερό κρίσιμο συντελεστή απόκλισης Z_c για όλες τις ουσίες:

$$Z_c = 0,3074 \quad (2.6.3)$$

Οι σταθερές ορίζονται ακολούθως:

$$a = \Omega_\alpha^o \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha \quad (2.6.4)$$

$$\text{Όπου,} \quad \Omega_\alpha^o = 0,45724$$

$$\text{και} \quad b = \Omega_b^o \frac{RT_c}{p_c} \quad (2.6.5)$$

$$\text{Όπου,} \quad \Omega_b^o = 0,07780$$

Η παράμετρος α περιλαμβάνει έμμεσα τον ακεντρικό παράγοντα ω και υπολογίζεται όπως και στην SRK EOS μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r^{0,5})]^2 \quad (2.6.6)$$

$$\text{Όπου,} \begin{cases} m = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2 & , \omega < 0,49 \\ m = 0,3796 + 1,485\omega - 0,1644\omega^2 + 0,01667\omega^3 & , \omega \geq 0,49 \end{cases} \quad (2.6.7)$$

Η πολυωνυμική μορφή της κυβικής καταστατικής εξίσωσης (Εξίσωση 2.6.2) αποδίδει τρεις διαφορετικές ρίζες για τον συντελεστή απόκλισης. Οι ρίζες αυτές μπορούν να είναι είτε πραγματικές είτε μιγαδικές. Οι αντιστοιχήσεις των ριζών με τις φάσεις του πετρελαϊκού ρευστού γίνεται όπως περιγράφηκε στην Ενότητα 2.3 για την Εξίσωση 2.3.7.

Η μεγαλύτερη βελτίωση που προσφέρει η PR EOS είναι ένας κρίσιμος συντελεστή απόκλισης ($Z_c = 0,3074$) ο οποίος είναι κάπως χαμηλότερος από τον συντελεστή της μεθόδου Redlich-Kwong ($Z_c = 0,333$) και πιο κοντά στις πειραματικές τιμές για βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Η καταστατική των Peng–Robinson, παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά κοντά στο κρίσιμο σημείο και υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια την πυκνότητα των υγρών φάσεων σε σχέση με την καταστατική SRK. Υπάρχουν μερικά στοιχεία που δείχνουν ότι η PR EOS υποβιβάζει την πίεση κορεσμού των ρευστών των ταμειυτήρων σε σύγκριση με την SRK EOS.

2.7 Κανόνες ανάμιξης και δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης (Mixing Rules and Binary Interaction Parameters-BIP's)

Κανόνες ανάμιξης

Οι παραπάνω καταστατικές εξισώσεις περιγράφουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά καθαρών συστατικών και όχι μιγμάτων καθώς οι κρίσιμες ιδιότητες των μιγμάτων δεν είναι γνωστές. Προκειμένου να είναι δυνατή η χρήση των καταστατικών εξισώσεων και στις περιπτώσεις μιγμάτων χρησιμοποιούνται οι κανόνες ανάμιξης^[4] (Mixing Rules) οι οποίοι προσδιορίζουν τους συντελεστές A και B του μίγματος.

Για τον συντελεστή A χρησιμοποιείται ο τετραγωνικός κανόνας ανάμιξης (Quadratic Mixing Rule) και για τον συντελεστή B ο γραμμικός κανόνας (Linear Mixing Rule) σύμφωνα με τους οποίους :

$$A = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j A_{ij} \quad (2.7.1)$$

$$\text{και} \quad B = \sum_{i=1}^N y_i B_i \quad (2.7.2)$$

$$\text{ενώ,} \quad A_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{A_i A_j} \quad (2.7.3)$$

Όπου, y_i , y_j η σύσταση του μίγματος, N ο αριθμός των συστατικών και k_{ij} ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης.

Δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης

Ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης^[29] (Binary Interaction Parameter ή BIP) ή παράμετρος αλληλεπίδρασης συστατικού-συστατικού k_{ij} εξαρτάται από τη σύσταση, την πίεση και τη θερμοκρασία. Αποτελεί έναν εμπειρικά προσδιορισμένο συντελεστή διόρθωσης που σχεδιάστηκε για να χαρακτηρίσει ένα δυαδικό σύστημα ενός συστατικού i και ενός συστατικού j μέσα σε ένα μίγμα. Οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης στην ουσία χρησιμοποιούνται για να μοντελοποιήσουν τη διαμοριακή αλληλεπίδραση. Εξαρτώνται από τη διαφορά του μεγέθους των μορίων των συστατικών ενός δυαδικού συστήματος. Η αλληλεπίδραση ανάμεσα σε συστατικά υδρογονανθράκων αυξάνεται όσο αυξάνει η σχετική διαφορά ανάμεσα στα μοριακά τους βάρη. Ζεύγη όμοιων υδρογονανθράκων (π.χ C_1/C_1 , C_2/C_2 κ.ο.κ) έχουν δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης ίσο με μηδέν ($k_{ii} = 0$). Το ίδιο ισχύει συνήθως και για τα περισσότερα ζεύγη υδρογονανθράκων (π.χ C_1/C_2 κ.ο.κ) ($k_{ij} = 0$) με εξαίρεση ίσως τα ζεύγη C_1/C_{7+} . Τα ζεύγη μη υδρογονανθράκων/υδρογονανθράκων έχουν δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης διαφορετικό από μηδέν, όπου $k_{ij} = 0,1-0,15$ για τα ζεύγη N_2/HC και CO_2/HC ^[30].

2.8 Βαρύ κλάσμα (Heavy End)

Για την χρήση του υπολογιστικού μοντέλου Peng-Robinson απαιτείται γνώση των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα για κάθε συστατικό. Για τα ψευδοσυστατικά μέσες αντιπροσωπευτικές τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων έχουν προσδιοριστεί από τον Katz (Παράρτημα Ι). Ωστόσο, δεδομένου του ότι η επιμέρους σύσταση του βαρέως κλάσματος κάθε ρευστού ποικίλει κρίνεται αναγκαίο να υπολογιστεί κάθε κρίσιμη ιδιότητα ξεχωριστά για κάθε δείγμα με διαφορετικό βαρύ κλάσμα, σαν συνάρτηση του μοριακού βάρους και της σχετικής πυκνότητας του βαρέως κλάσματος. Ο υπολογισμός αυτός επιτυγχάνεται μέσω των συσχετίσεων του Twu.

2.8.1 Κρίσιμες ιδιότητες (Critical Properties)

Κρίσιμες συνθήκες (Critical Conditions) ενός ρευστού ονομάζονται οι συνθήκες εκείνες στις οποίες η αέρια και η υγρή φάση έχουν ίδιες θερμοδυναμικές ιδιότητες και σύσταση, δηλαδή τα όρια της φάσης εξαφανίζονται. Οι κρίσιμες ιδιότητες (Critical Properties) για τα καθαρά συστατικά είναι γνωστές ενώ για μίγματα υπολογίζονται μέσω συσχετίσεων (Correlations). Οι συμβολισμοί που χρησιμοποιούνται είναι: P_c για την κρίσιμη πίεση, T_c για την κρίσιμη θερμοκρασία και V_c για τον κρίσιμο όγκο.

2.8.2 Ακεντρικός παράγοντας (Acentric Factor)

Οι κρίσιμες ιδιότητες P_c , T_c , V_c καθώς και ο ακεντρικός παράγοντας ω αποτελούν τις τρεις απαραίτητες παραμέτρους προσδιορισμού των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων καθαρών συστατικών και είναι εξίσου απαραίτητες για τη χρήση των σύγχρονων κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Ο ακεντρικός παράγοντας προτάθηκε από τον Pitzer ως η τρίτη παράμετρος (πέραν των P_c , T_c) της διπαραμετρικής αρχής των αντίστοιχων καταστάσεων. Θεωρήθηκε απαραίτητη η χρήση του ακεντρικού παράγοντα διότι η διαμοριακή δύναμη σε σύνθετα μόρια είναι το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων τμημάτων των μορίων και όχι μόνο των κέντρων τους. Έτσι, ο ακεντρικός παράγοντας αποτελεί μέτρο της ακεντρικότητας (μη σφαιρικότητας) των μορίων των διαφόρων ουσιών και επηρεάζεται από την πολικότητα τους. Για σφαιρικά μόρια το ω είναι σχεδόν ίσο με το μηδέν για μη σφαιρικά μόρια το ω παίρνει τιμές άνω του μηδενός και μόνο τα απολύτως μη σφαιρικά μόρια προσεγγίζουν τη μονάδα. Ο ακεντρικός παράγοντας από τους Pitzer et al.^[26] (1955) ορίζεται ως η παρακάτω διαφορά:

$$\omega = -\log(P_r) - 1 \quad (2.8.2.1)$$

Όπου, $P_r = \frac{P_v}{P_c}$ η ανηγμένη τάση ατμών, στην ανηγμένη θερμοκρασία $T_r = \frac{T}{T_c} = 0,7$.

Ο Pitzer^[31] χρησιμοποίησε ευγενή αέρια ως βάση σύγκρισης των πραγματικών ρευστών και ανακάλυψε ότι η τιμή του $\log P_r = -1$ για $T_r = 0,7$. Οπότε συμπέρανε ότι όταν η τάση ατμών μιας ουσίας δείξει ότι $\log P_r = -1$ για $T_r = 0,7$, η ουσία συμπεριφέρεται όπως τα ευγενή αέρια και υπακούει στη διπαραμετρική αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων, λόγω του μηδενισμού της Εξίσωσης 2.8.2.1. Σε αντίθετη περίπτωση, η λύση της εξίσωσης είναι διάφορη του μηδενός και η ουσία υπακούει στην

τριπαραμετρική αρχή των αντιστοίχων καταστάσεων. Κατά τον Pitzer λοιπόν, ρευστά με τον ίδιο ακεντρικό παράγοντα θα συμπεριφέρονται παρόμοια στις ίδιες συνθήκες ανηγμένης πίεσης και θερμοκρασίας.

Αργότερα οι Lee-Kesler^[32] ανέπτυξαν νέες συσχετίσεις για τον προσδιορισμό του ακεντρικού παράγοντα ειδικά για πετρελαϊκά κλάσματα όταν $\frac{T_b}{T_c} > 0,8$ και για καθαρά συστατικά όταν $\frac{T_b}{T_c} < 0,8$ οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω:

$$\begin{cases} \omega = \frac{-\ln(\frac{P_c}{14,7}) + A_1 + A_2 T_{br}^{-1} + A_3 \ln T_{br} + A_4 T_{br}^6}{A_5 + A_6 T_{br}^{-1} + A_7 \ln T_{br} + A_8 T_{br}^6} & , T_{br} = \frac{T_b}{T_c} < 0,8 \\ \omega = -7,094 + 0,1352K_w - 0,007465K_w^2 + 8,359T_{br} + (1,408 - 0,01063K_w)T_{br}^{-1} & , T_{br} = \frac{T_b}{T_c} > 0,8 \end{cases} \quad (2.8.2.2)$$

Όπου, T_{br} η ανηγμένη θερμοκρασία ζέσεως, T_b η θερμοκρασία στο σημείο ζέσεως (Temperature at Boiling Point), T_c η κρίσιμη θερμοκρασία, $A_1 = -5,92714$, $A_2 = 6,09648$, $A_3 = 1,28862$, $A_4 = -0,169347$, $A_5 = 15,2518$, $A_6 = -15,6875$, $A_7 = -13,4721$ και $A_8 = 0,43577$

και K_w ο συντελεστής χαρακτηρισμού Watson^[33] (Watson Characterization Factor) που δίνεται από την:

$$K_w = \frac{T_b^{\frac{1}{3}}}{\gamma_g} \quad (2.8.2.3)$$

με γ_g την σχετική πυκνότητα των αερίων.

2.8.3 Συσχετίσεις κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος κατά Twu

Σύμφωνα με τον Twu^[28], οι κρίσιμες ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας το μοριακό βάρος και τη σχετική πυκνότητα του βαρέως κλάσματος.

Το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος προκύπτει από την Εξίσωση 2.8.3.1 που αποτελεί ισοζύγιο μάζας ως εξής:

$$MW_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=C_7}^N z_i MW_i}{\sum_{i=C_7}^N z_i} \quad (2.8.3.1)$$

Όπου, $MW_{C_{7+}}$ το μοριακό βάρος του βαρέως, MW_i το μοριακό βάρος του κάθε συστατικού, z_i η σύσταση και N ο αριθμός των συστατικών.

και η σχετική πυκνότητα του βαρέως κλάσματος δίνεται από την Εξίσωση 2.8.3.2:

$$\gamma_{C_{7+}} = \frac{\rho_{C_{7+}}}{\rho_w} \quad (2.8.3.2)$$

Όπου, $\gamma_{C_{7+}}$ η σχετική πυκνότητα του βαρέως κλάσματος, $\rho_{C_{7+}}$ η πυκνότητα του βαρέως κλάσματος και $\rho_w = 1000 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ η πυκνότητα του καθαρού νερού σε κανονικές συνθήκες.

Ο υπολογισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων μέσω των συσχετίσεων του $T_{wu}^{[4]}$ γίνεται ως ακολούθως:

Αρχικά υπολογίζεται η θερμοκρασία του σημείου ζέσεως T_b (°R) σε 1 atm από τη σχέση:

$$T_b = \left(\frac{MW_{C_{7+}}}{4,5673 \cdot 10^{-5} \gamma_g^{-1,0164}} \right) \frac{1}{2,1962} \quad (2.8.3.3)$$

Στην συνέχεια, υπολογίζονται οι κρίσιμες ιδιότητες των παραφινικών υδρογονανθράκων:

Η κρίσιμη θερμοκρασία παραφινικών υδρογονανθράκων T_{cp} (°R) ίσου σημείου ζέσεως δίνεται από τη σχέση:

$$T_{cp} = T_b [0,533272 + (0,191017 \cdot 10^{-3}) T_b + (0,779681 \cdot 10^{-7}) T_b^2 - (0,284376 \cdot 10^{-10}) T_b^3 + \frac{(0,959468 \cdot 10^2)}{(0,01 T_b)^{13}}]^{-1} \quad (2.8.3.4)$$

Η κρίσιμη πίεση παραφινικών υδρογονανθράκων P_{cp} (psia) ίσου σημείου ζέσεως δίνεται από την:

$$P_{cp} = (3,83354 + 1,19629\alpha^{0,5} + 34,8888\alpha + 36,1952\alpha^2 + 104,193\alpha^4)^2 \quad (2.8.3.5)$$

Ο κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος παραφινικών υδρογονανθράκων V_{cp} ($\frac{\text{ft}^3}{\text{lbm mol}}$) ίσου σημείου ζέσεως δίνεται από την:

$$V_{cP} = [1 - (0,419869 - 0,505839\alpha - 1,56436\alpha^3 - 9481,7\alpha^{14})]^{-8} \quad (2.8.3.6)$$

Όπου, ο συντελεστής α δίνεται από τη σχέση:

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}} \quad (2.8.3.7)$$

και με τη βοήθεια του συντελεστή α υπολογίζεται η σχετική πυκνότητα των παραφινικών υδρογονανθράκων ίσου σημείου ζέσεως από τη σχέση:

$$\gamma_p = 0,843593 - 0,128624\alpha - 3,36159\alpha^3 - 13749,5\alpha^{12} \quad (2.8.3.8)$$

Τελικά, προκύπτει η κρίσιμη πίεση P_c (psia) από τη σχέση:

$$P_c = P_{cP} \left(\frac{T_c}{T_{cP}} \right) \left(\frac{V_{cP}}{V_c} \right) \left(\frac{1+2f_p}{1-2f_p} \right)^2 \quad (2.8.3.9)$$

Όπου, ο συντελεστής f_p υπολογίζεται από την:

$$f_p = \Delta_{\gamma_p} \left[\left(2,53262 - \frac{46,1955}{T_b^{0,5}} - 0,00127885T_b \right) + \left(-11,4277 + \frac{252,14}{T_b^{0,5}} + 0,00230535T_b \right) \Delta_{\gamma_p} \right] \quad (2.8.3.10)$$

$$\text{με} \quad \Delta_{\gamma_p} = e^{[0,5(\gamma_p - \gamma)]} - 1 \quad (2.8.3.11)$$

Τελικά, προκύπτει η κρίσιμη θερμοκρασία T_c (°R) από τη σχέση:

$$T_c = T_{cP} \left(\frac{1+2f_T}{1-2f_T} \right)^2 \quad (2.8.3.12)$$

Όπου, ο συντελεστής f_T υπολογίζεται από την:

$$f_T = \Delta_{\gamma_T} \left[\frac{-0,362456}{T_b^{0,5}} + \left(0,0398285 - \frac{0,948125}{T_b^{0,5}} \right) \Delta_{\gamma_T} \right] \quad (2.8.3.13)$$

$$\text{με} \quad \Delta_{\gamma_T} = e^{[5(\gamma_T - \gamma)]} - 1 \quad (2.8.3.14)$$

Τελικά, προκύπτει ο κρίσιμος όγκος V_c ($\frac{\text{ft}^3}{\text{lbm mol}}$) από τη σχέση:

$$V_c = V_{cP} \left(\frac{1+2f_v}{1-2f_v} \right)^2 \quad (2.8.3.15)$$

Όπου, ο συντελεστής f_V υπολογίζεται από την:

$$f_V = \Delta_{\gamma_V} \left[\frac{0,466590}{T_b^{0,5}} + \left(-0,182421 + \frac{3,01721}{T_b^{0,5}} \right) \Delta_{\gamma_V} \right] \quad (2.8.3.16)$$

με $\Delta_{\gamma_V} = e^{[4(\gamma_P^2 - \gamma^2)]} - 1 \quad (2.8.3.17)$

2.9 Μέθοδος Cardano (μεθοδολογία επίλυσης κυβικού πολυωνύμου)

Κάθε κυβική καταστατική εξίσωση όπως προαναφέρθηκε είναι δυνατό να γραφεί ως μια απλή κυβική εξίσωση της μορφής:

$$Z^3 + \alpha_2 Z^2 + \alpha_1 Z + \alpha_0 = 0 \quad (2.9.1)$$

Τα α_0 , α_1 και α_2 είναι συντελεστές συναρτήσεων της πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασης του ρευστού.

Η διακρίνουσα δίνεται από τη σχέση:

$$D = Q^3 + R^2 \quad (2.9.2)$$

Όπου,

$$Q = \frac{3\alpha_1 - \alpha_2^2}{9} \quad (2.9.3)$$

και $R = \frac{9\alpha_2 \alpha_1 - 27\alpha_0 - 2\alpha_2^3}{54} \quad (2.9.4)$

Εάν $D > 0$ τότε η εξίσωση έχει μια πραγματική και δύο μιγαδικές ρίζες. Ο υπολογισμός των συντελεστών απόκλισης πραγματοποιείται μέσω των ακόλουθων εξισώσεων:

$$Z_1 = -\frac{1}{3}\alpha_2 + (S + T) \quad (2.9.5)$$

$$Z_2 = -\frac{1}{3}\alpha_2 - \frac{1}{2}(S + T) + \frac{1}{2}i\sqrt{3}(S - T) \quad (2.9.6)$$

$$Z_3 = -\frac{1}{3}\alpha_2 - \frac{1}{2}(S + T) - \frac{1}{2}i\sqrt{3}(S - T) \quad (2.9.7)$$

Όπου,

$$S = \sqrt[3]{R + \sqrt{D}} \quad (2.9.8)$$

$$T = \sqrt[3]{R - \sqrt{D}} \quad (2.9.9)$$

Οι συντελεστές S και T μπορεί να είναι είτε πραγματικοί αριθμοί είτε μιγαδικοί.

Εάν $D = 0$ τότε όλες οι ρίζες της εξίσωσης είναι πραγματικές και τουλάχιστον δύο είναι ίσες μεταξύ τους.

Εάν $D < 0$ τότε όλες οι ρίζες της εξίσωσης είναι πραγματικές και άνισες. Ο υπολογισμός των συντελεστών απόκλισης πραγματοποιείται μέσω των ακόλουθων εξισώσεων:

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{1}{3}\alpha_2 \quad (2.9.10)$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta+2\pi}{3}\right) - \frac{1}{3}\alpha_2 \quad (2.9.11)$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta+4\pi}{3}\right) - \frac{1}{3}\alpha_2 \quad (2.9.12)$$

Όπου,

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{R}{\sqrt{-Q^3}}\right) \quad (2.9.13)$$

Συνοψίζοντας, η επίλυση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης έχει εφαρμογή τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση. Μπορεί να έχει μια πραγματική ρίζα ή και τρεις. Η ενδιαμέση τιμή πάντα απορρίπτεται ως μη φυσική. Για μίγματα ως σωστή ρίζα επιλέγεται αυτή με την μικρότερη ενέργεια Gibbs^[4]. Αφού πρώτα αγνοηθούν οι αρνητικές και οι μιγαδικές ρίζες, υπολογίζεται η ενέργεια Gibbs του ρευστού για κάθε πραγματική ρίζα. Συνήθως, η μεγαλύτερη ρίζα δίνει την μικρότερη ενέργεια Gibbs για τα αέρια ενώ η μικρότερη για τα υγρά.

2.10 Διόρθωση όγκου (Volume Translation)

Η διόρθωση όγκου^[16] βελτιώνει τις ογκομετρικές προβλέψεις στα υγρά. Ένας απλός όρος διόρθωσης εφαρμόζεται στον υπολογισμένο από την καταστατική εξίσωση γραμμομοριακό όγκο:

$$V_{\text{corr}} = V^{\text{EOS}} - c \quad (2.10.1)$$

Όπου, V_{corr} ο διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος, V^{EOS} ο όγκος υπολογιζόμενος από την καταστατική εξίσωση και c μια σταθερά διαφορετική για κάθε συστατικό (όρος της διόρθωσης), (Volume Shift Factor). Η σταθερά c εξαρτάται από τη θερμοκρασία και ενώ επηρεάζει τον γραμμομοριακό όγκο και τις πυκνότητες των φάσεων δεν έχει καμία επίδραση στην ισορροπία των φάσεων.

Οι Peneloux et al. (1982)^[24] δείχνουν ότι η ισορροπία ατμού – υγρού (VLE) των πολυσυστατικών είναι αμετάβλητη εισάγοντας τον όρο διόρθωσης μέσω της σύστασης σε mole:

$$V_{\text{corr}}^{\text{L}} = V^{\text{EOS}} - \sum_{i=1}^N x_i c_i \quad (2.10.2)$$

$$\text{και} \quad V_{\text{corr}}^{\text{V}} = V^{\text{EOS}} - \sum_{i=1}^N y_i c_i \quad (2.10.3)$$

Όπου, $V_{\text{corr}}^{\text{L}}$ και $V_{\text{corr}}^{\text{V}}$ ο διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος υγρών και ατμών αντίστοιχα, x_i και y_i οι συστάσεις υγρών και ατμών αντίστοιχα (γραμμομοριακό κλάσμα μίγματος) και c_i οι παράμετροι της διόρθωσης όγκου που είναι ειδικές για κάθε συστατικό i , του ρευστού.

Οι Peneloux et al.^[4] προτείνουν να προσδιοριστεί το c_i για κάθε συστατικό χωριστά σε σχέση με τον εκτιμώμενο όγκο του υγρού σε αηγιμένη θερμοκρασία $T_r = 0,7$.

Με βάση τους Peneloux et al.^[25] η παράμετρος c εκφράζεται ως:

$$c = 0,40768 \frac{RT_c}{P_c} (0,29441 - Z_{\text{RA},i}) \quad (2.10.4)$$

Όπου, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T_c και P_c η κρίσιμη θερμοκρασία και η κρίσιμη πίεση αντίστοιχα και $Z_{\text{RA},i}$ ο συντελεστής απόκλισης του Rackett για κάθε συστατικό.

Ο συντελεστής απόκλισης του Rackett^[27] για κάθε συστατικό, υπολογίζεται ως εξής:

$$Z_{RA,i} = 0,29056 - 0,08775 \omega_i$$

Όπου, ω_i ο ακεντρικός παράγοντας για κάθε συστατικό.

Οι Jhaveri και Youngren^[23] εφάρμοσαν την έννοια του συντελεστή διόρθωσης όγκου στην εξίσωση Peng-Robinson, και συσχέτισαν το c με την παράμετρο b , ορίζοντας μια αδιάστατη διορθωτική παράμετρο s σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση:

$$s_i = \frac{c_i}{b_i} \quad (2.10.5)$$

Όπου, s_i η αδιάστατη παράμετρος (Shift Parameter), c_i ο όρος της διόρθωσης, και b_i ο σύνογκος για κάθε συστατικό.

<i>Compound</i>	<i>s_i (-)</i>
<i>N₂</i>	-0,1927
<i>CO₂</i>	-0,0817
<i>H₂S</i>	-0,1288
<i>C₁</i>	-0,1595
<i>C₂</i>	-0,1134
<i>C₃</i>	-0,0863
<i>iC₄</i>	-0,0844
<i>nC₄</i>	-0,0675
<i>iC₅</i>	-0,0608
<i>nC₅</i>	-0,0390
<i>pC₆</i>	-0,0080
<i>C₇</i>	0,0033
<i>C₈</i>	0,0314
<i>C₉</i>	0,0408
<i>C₁₀</i>	0,0655

Πίνακας 2.10.1: Τιμές για την αδιάστατη παράμετρο s_i κάθε συστατικού για την εξίσωση των Peng-Robinson.^[8]

Οι Jhaveri και Youngren^[23] πρότειναν την παρακάτω εξίσωση για τον υπολογισμό της αδιάστατης παραμέτρου s_i του βαρέως κλάσματος C_{7+} :

$$s_i = 1 - \frac{d}{MW_i^e} \quad (2.10.6)$$

Όπου, s_i η αδιάστατη παράμετρος (Shift Parameter), MW_i το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος C_{7+} και d, e οι συντελεστές συσχέτισης.

Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης είναι εμπειρικοί. Ανάλογα με την κατηγορία κατάταξης των υδρογονανθράκων προτείνεται διαφορετική τιμή (Πίνακας 2.10.2).

<i>Hydrocarbon Family</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
<i>Paraffins</i>	2,258	0,1823
<i>Naphthenes</i>	3,044	0,2324
<i>Aromatics</i>	2,516	0,2008

Πίνακας 2.10.2: Συντελεστές συσχέτισης *d*, *e* για τις διαφορετικές κατηγορίες υδρογονανθράκων^[8]

Συνοψίζοντας, ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου VSF (Volume Shift Factor) αποτελεί πρόσθετη διόρθωση επί του όγκου που προβλέπει η καταστατική εξίσωση του Peng-Robinson (PR EOS), βελτιώνει τον υπολογισμό της πυκνότητας του υγρού με βάση της κυβικές καταστατικές εξισώσεις ενώ έχει ελάχιστη επίδραση στην πυκνότητα των αερίων σε χαμηλές έως μέτριες πιέσεις καθώς είναι μικρός σε σχέση με τους γραμμομοριακούς όγκους των αερίων, σε αυτές τις συνθήκες. Στις περιπτώσεις των υψηλών πιέσεων, η συμπερίληψη της παραμέτρου *c* δε δύναται να βελτιώσει την εκτιμώμενη πυκνότητα αερίου καθώς η συγκεκριμένη παράμετρος αποτελεί απλά έναν όρο διόρθωσης για την πυκνότητα υγρού. Παρόλο που με τον τρόπο αυτό μειώθηκαν σημαντικά οι αποκλίσεις των εκτιμώμενων τιμών όγκου από τις πραγματικές, παρατηρούνται γενικά σημαντικά σφάλματα στις περιπτώσεις μιγμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ

3.1 Εισαγωγή

Υπάρχουν και άλλες μέθοδοι υπολογισμού της πυκνότητας που βασίζονται σε μαθηματικά μοντέλα εκτός των θεωρητικών και ημιθεωρητικών κυβικών καταστατικών εξισώσεων που αναλύθηκαν Κεφάλαιο 2. Αποτελούν τις ημιεμπειρικές συσχετίσεις (Semi-empirical Correlations). Οι ημιεμπειρικές συσχετίσεις ναι μεν έχουν κάποιο θεωρητικό υπόβαθρο, αλλά έχουν υποστεί σημαντικές μεταβολές στις παραμέτρους τους. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι μέθοδοι Katz, Standing–Katz (ή ιδανικής διάλυσης) και η μέθοδος Alani-Kennedy. Από αυτές η μέθοδος Katz προϋποθέτει για την εφαρμογή της μόνο επιφανειακά δεδομένα παραγωγής (Surface Data) ενώ οι υπόλοιπες απαιτούν γνώση της σύστασης (Composition) του ρευστού.

3.2 Μέθοδος Katz (πρόβλεψη πυκνότητας με χρήση δεδομένων παραγωγής)

Συνήθως κατά την έρευνα αλλά και κατά τα πρώτα στάδια της εκμετάλλευσης^[1] η σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα είναι άγνωστη ενώ δεδομένες είναι οι ειδικές (ή σχετικές) πυκνότητες του αργού πετρελαίου στο τανκ και του παραγόμενου αερίου καθώς και η διαλυτότητα του αερίου στο πετρέλαιο στις συνθήκες του κοιτάσματος P,T^[1] και η αναλογία αερίου / πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες.

Ο Katz^[4] χρησιμοποίησε την έννοια της φαινόμενης πυκνότητας η οποία προκύπτει ως ο λόγος της μάζας του παραγόμενου αερίου και πετρελαίου για κάθε κανονικό βαρέλι (sbbl) προς τον όγκο του πετρελαίου αυτού συν τον αντίστοιχο φαινόμενο όγκο που θα είχε το αέριο αν ήταν εν διάλυση στο πετρέλαιο του τανκ σε κανονικές συνθήκες.

Για τον υπολογισμό της φαινόμενης πυκνότητας του πετρελαίου του ταμιευτήρα θεωρείται ότι μια ποσότητα πετρελαίου εκτονώνεται σε κανονικές συνθήκες και προκύπτουν αέριο και υγρό τανκ στην αναλογία που υποδεικνύεται από το GOR. Αν υποθεθεί ότι αναμιγνύοντας στην υφιστάμενη αναλογία το υγρό και το αέριο θα προέκυπτε ευσταθές μονοφασικό μίγμα, η σύστασή του (άρα και η πυκνότητα του) σε συνθήκες επιφάνειας, θα ήταν ίδια με την αρχική σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα. Υπολογίζοντας την πυκνότητα αυτή και εφαρμόζοντάς της διορθώσεις για τη συμπίεση και τη θερμική διαστολή (που θεωρητικά υφίσταται το πετρελαϊκό ρευστό κατά την μετάβαση του από κανονικές συνθήκες σε συνθήκες ταμιευτήρα) θα προέκυπτε η πυκνότητα του ρευστού σε συνθήκες ταμιευτήρα.

Εάν οι όγκοι του υγρού και του αερίου θεωρηθούν προσθετικοί, τότε ο όγκος του μίγματος θα ήταν το άθροισμα των όγκων των επιμέρους φάσεων στις κανονικές συνθήκες.

Ωστόσο, στην πραγματικότητα όταν από την ανάμειξη υγρού και αερίου σχηματίζεται μονοφασικό μίγμα, ο όγκος του μίγματος είναι μικρότερος από το άθροισμα των όγκων των επιμέρους φάσεων με αποτέλεσμα οι όγκοι του υγρού και του αερίου τανκ να μην είναι προσθετικοί.

Με τη μέθοδο της ιδανικής διάλυσης προσδιορίζεται μια τιμή για την πυκνότητα του αερίου η οποία ονομάζεται φαινόμενη πυκνότητα του αερίου τανκ.

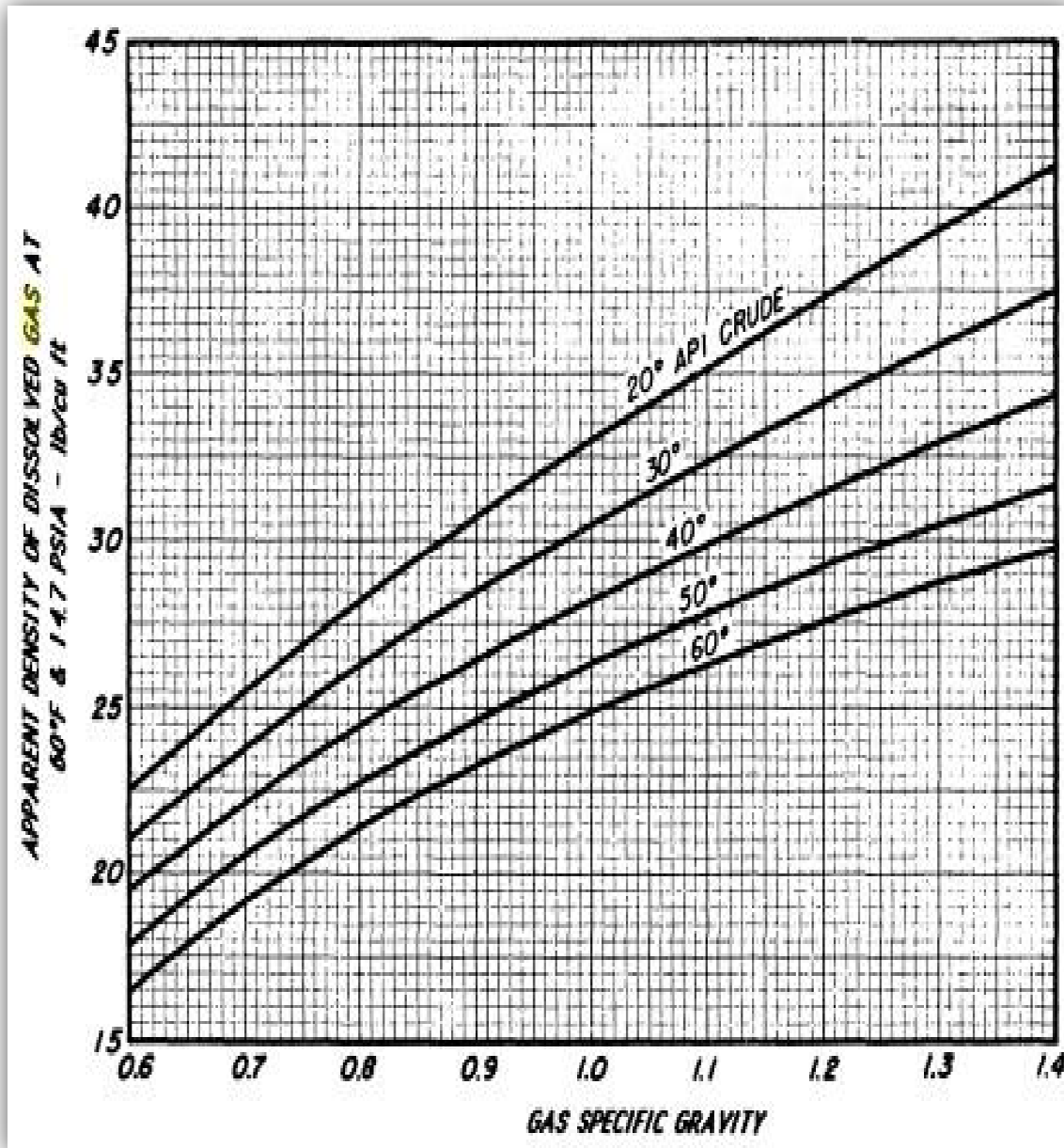
Η Εικόνα 3.2.1^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977) δίνει σε μορφή διαγράμματος την συσχέτιση μεταξύ της φαινόμενης πυκνότητας του διαλελυμένου αερίου και των σχετικών πυκνοτήτων του αερίου τανκ και του πετρελαίου τανκ.

Οι υπολογισμοί με βάση τα παραπάνω έχουν ως εξής:

Ο Katz^[4] μέσω της φαινόμενης πυκνότητας υπολόγισε την πυκνότητα πετρελαίου σε συνθήκες P,T:

$$\rho_o = \rho_{oa} + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T \quad (3.2.1)$$

Όπου, ρ_o η πυκνότητα πετρελαίου σε συνθήκες P και T ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$), ρ_{oa} η φαινόμενη πυκνότητα του πετρελαίου ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$), $\Delta\rho_P$ η διόρθωση για την συμπίεση των πετρελαίων και $\Delta\rho_T$ η διόρθωση για την θερμική διαστολή των πετρελαίων ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$).



Εικόνα 3.2.1: Φαινόμενη πυκνότητα διαλελυμένου αερίου σε σχέση με τη σχετική πυκνότητα του αερίου τανκ και τη σχετική πυκνότητα API του πετρελαίου τανκ^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977)

Ακολουθεί η διαδικασία υπολογισμού της ρ_o :

Υπολογίζοντας τις σχετικές πυκνότητες αερίου και πετρελαίου τανκ υπολογίζεται η φαινόμενη πυκνότητα του διαλελυμένου αερίου από το διάγραμμα της Εικόνας 3.2.1 ή

μέσω της Εξίσωσης 3.2.2 ^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977) η οποία αποτελεί ψηφιοποίηση του διαγράμματος:

$$\rho_{ga} = 38,52 \cdot 10^{-0,00326\gamma_{API}} + (94,75 - 33,93 \log \gamma_{API}) \log \gamma_g \quad (3.2.2)$$

Όπου, ρ_{ga} η φαινόμενη πυκνότητα του διαλελυμένου αερίου (αέριο στην επιφάνεια) ($\frac{lbm}{ft^3}$), γ_{API} η σχετική πυκνότητα API του πετρελαίου και γ_g η σχετική πυκνότητα του αερίου.

Η φαινόμενη πυκνότητα του πετρελαίου βασισμένη σε ιδιότητες μαύρου πετρελαίου (Black-Oil properties) υπολογίζεται από την^[4]:

$$\rho_{oa} = \frac{0,0136R_s\gamma_g + 62,4\gamma_o}{B_o} \quad (3.2.3)$$

Αρα η φαινόμενη πυκνότητα του πετρελαίου του ταμιευτήρα σε κανονικές συνθήκες υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.2.4 η οποία πρόκυψε από την Εξίσωση 3.2.3 ως εξής^[4]:

$$\rho_{oa} = \frac{0,0136R_s\gamma_g + 62,4\gamma_o}{1 + \left(\frac{0,0136R_s\gamma_g}{\rho_{ga}} \right)} \quad (3.2.4)$$

Όπου, ρ_{oa} η φαινόμενη πυκνότητα του πετρελαίου, R_s το αέριο εν διαλύσει στο πετρέλαιο ($\frac{scf}{STB}$) και γ_o η σχετική πυκνότητα του πετρελαίου, ρ_{ga} η φαινόμενη πυκνότητα του διαλελυμένου αερίου (αέριο στην επιφάνεια) ($\frac{lbm}{ft^3}$) και γ_g η σχετική πυκνότητα του αερίου ενώ B_o ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού του πετρελαίου.

Η διόρθωση $\Delta\rho_p$ για την συμπίεση των πετρελαίων ($\frac{lb}{ft^3}$) δίνεται από την Εξίσωση 3.2.5 ^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977):

$$\Delta\rho_p = 10^{-3}(0,167 + 16,181 \cdot 10^{-0,0425\rho_{oa}})P - 10^{-8}(0,299 + 263 \cdot 10^{0,06038\rho_{oa}})P^2 \quad (3.2.5)$$

Όπου, ρ_{oa} η φαινόμενη πυκνότητα του διαλελυμένου πετρελαίου ($\frac{lbm}{ft^3}$).

Η διόρθωση $\Delta\rho_T$ για την θερμική διαστολή των πετρελαίων ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$) δίνεται από την Εξίσωση 3.2.6 ^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977):

$$\Delta\rho_T = (T - 60)[0,0133 + 152,4(\rho_{\text{oa}} + \Delta\rho_P)^{-2,45}] - (T - 60)^2[8,1 \cdot 10^{-6} - 0,0622 \cdot 10^{-0,0764(\rho_{\text{oa}} + \Delta\rho_P)}] \quad (3.2.6)$$

Όπου, ρ_{oa} η φαινόμενη πυκνότητα του διαλελυμένου πετρελαίου ($\frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3}$), T η θερμοκρασία (°F) και $\Delta\rho_P$ η διόρθωση για την συμπίεση των πετρελαίων ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$).

3.3 Μέθοδος Standing – Katz ή ιδανικής διάλυσης (πρόβλεψη πυκνότητας με χρήση σύστασης)

Κοντά στις κανονικές συνθήκες η συμπεριφορά των μιγμάτων υγρών υδρογονανθράκων πλησιάζει την συμπεριφορά ιδανικής διάλυσης^[1]. Δηλαδή αν μία μονάδα όγκου ενός υγρού προστεθεί στη μονάδα όγκου ενός άλλου υγρού θα προκύψουν δύο μονάδες όγκου και επομένως οι όγκοι είναι προσθετικοί. Άρα από την σύσταση ενός STO και από τις πυκνότητες των επί μέρους συστατικών μπορεί να υπολογιστεί η πυκνότητα του πετρελαίου σε πίεση 14,7 psia και σε θερμοκρασία 60 °F. Κατόπιν, αν ο όγκος του μίγματος διορθωθεί βάσει της συμπιεστότητας και της θερμικής διαστολής του υγρού, θα προκύψει ο όγκος του σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Η μέθοδος αυτή έχει πρόβλημα στην περίπτωση όπου στο μίγμα υπάρχουν σημαντικές ποσότητες εν διαλύσει αερίων (μεθάνιο, αιθάνιο κ.ο.κ) τα οποία σε κανονικές συνθήκες δεν είναι υγρά, όπως επίσης και για σημαντικές ποσότητες N_2 , CO_2 και H_2S . Επινοήθηκαν λοιπόν ψευδοπυκνότητες για τα στοιχεία μεθάνιο και αιθάνιο, οι τιμές των οποίων επηρεάζονται από την παρουσία των βαρέων μορίων στο δείγμα. Βαριά μόρια ασκούν σημαντικές ελκτικές δυνάμεις στα μόρια του μεθανίου και του αιθανίου και τα κρατούν εν διαλύσει σε πιο συμπαγή μορφή.

Οι Standing και Katz^[34] εξέφρασαν την πυκνότητα των υγρών μιγμάτων υδρογονανθράκων συσχετίζοντας την με την πίεση και την θερμοκρασία, με την Εξίσωση 3.3.1:

$$\rho_o = \rho_{po} + \Delta\rho_P - \Delta\rho_T \quad (3.3.1)$$

Όπου, ρ_o η πυκνότητα αργού πετρελαίου σε συνθήκες P και T ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$), ρ_{po} η ψευδοπυκνότητα αργού πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες (εμπεριέχοντας το διαλελυμένο αέριο) ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$), $\Delta\rho_P$ η διόρθωση για την συμπίεση των πετρελαίων ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$) από τις κανονικές συνθήκες στις συνθήκες του ταμιευτήρα και $\Delta\rho_T$ η διόρθωση για την θερμική διαστολή των πετρελαίων ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$) από τις κανονικές συνθήκες στις συνθήκες του ταμιευτήρα.

Ακολουθεί η διαδικασία υπολογισμού της ρ_o :

Αρχικά, υπολογίζεται η μάζα κάθε συστατικού από τη σχέση:

$$m_i = x_i M_i \quad (3.3.2)$$

Όπου, x_i το γραμμομοριακό κλάσμα κάθε συστατικού i στο μίγμα και M_i το μοριακό βάρος κάθε συστατικού i .

Έπειτα, γίνεται υπολογισμός του όγκου του C_{3+} :

$$V_{C_{3+}} = \sum_{i=C_3}^{C_{7+}} \frac{m_i}{\rho_i} \quad (3.3.3)$$

Όπου, ρ_i η πυκνότητα του συστατικού i σε κανονικές συνθήκες ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$) (Πίνακας 3.3.1).

<i>Compound</i>	<i>Liquid Density ρ_{sc} (kg/m³)</i>
N_2	469,5
CO_2	499,5
H_2S	499,5
C_1	329,7
C_2	449,6
C_3	507,2
iC_4	560,7
nC_4	583,8
iC_5	626,8
nC_5	629,5
pC_6	659,7
C_7	682,1
C_8	707,9
C_9	726,4
C_{10}	731,7

Πίνακας 3.3.1: Πυκνότητα του συστατικού i σε κανονικές συνθήκες.

Ακολουθεί ο υπολογισμός της πυκνότητας του C_{2+} ως λύση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης με συντελεστές a , b και σταθερό όρο c :

$$\rho_{C_{2+}} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (3.3.4)$$

Όπου, $a = 0,3167V_{C_{2+}}$, $b = m_{C_2} - 0,3167m_{C_{2+}} + 15,3V_{C_{3+}}$ και $c = -5,3m_{C_{2+}}$.

Ύστερα ο υπολογισμός του όγκου του C_{2+} προκύπτει ως εξής:

$$V_{C_{2+}} = V_{C_{3+}} + \frac{m_{C_2}}{\rho_{C_2}} = V_{C_{3+}} + \frac{m_{C_2}}{15,3 + 0,3167 \rho_{C_{2+}}} \quad (3.3.5)$$

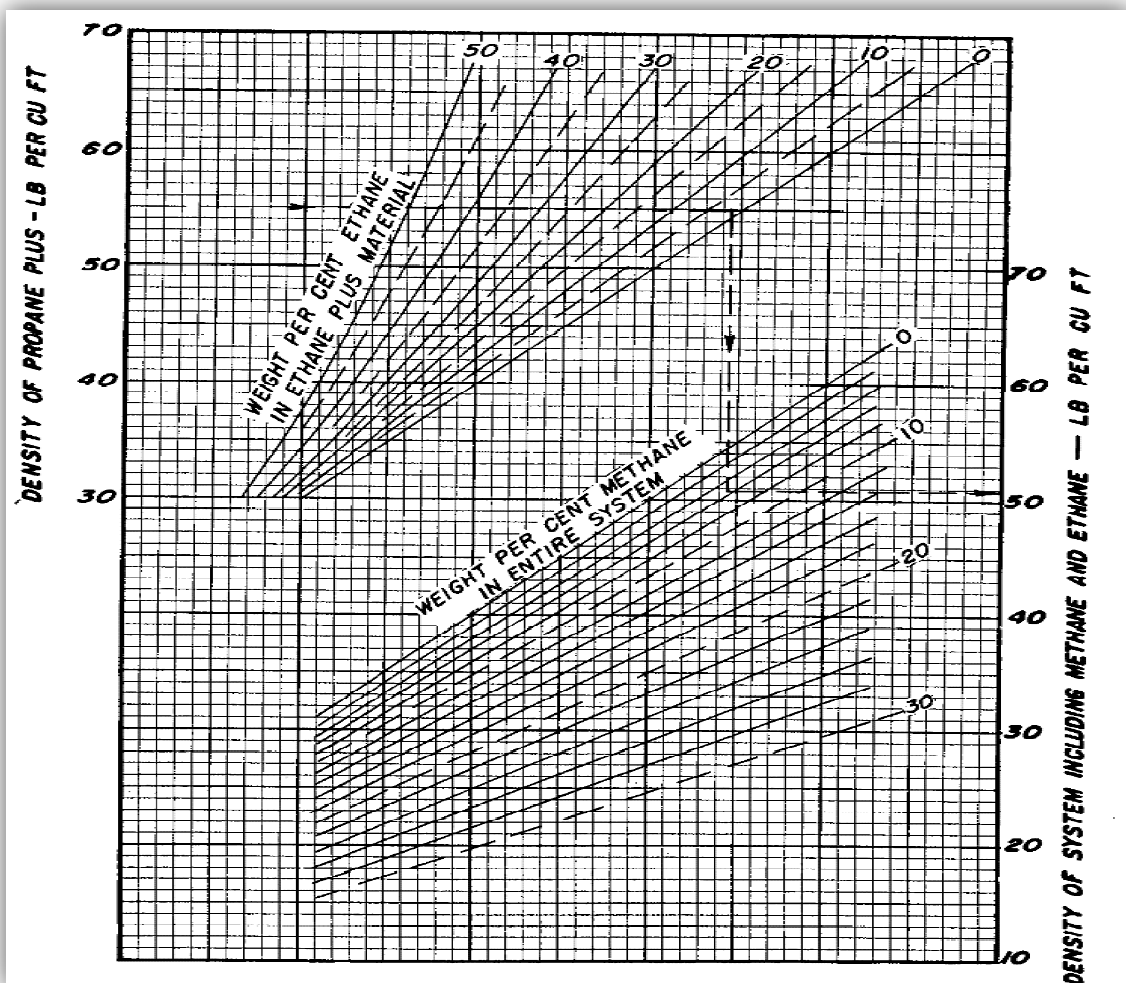
Όπου, $V_{C_{3+}}$ ο όγκος του C_{3+} (ft^3), m_{C_2} η μάζα του C_2 (lb), ρ_{C_2} η πυκνότητα του C_2 ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$) και $\rho_{C_{2+}}$ η πυκνότητα του C_{2+} ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$).

Ακολουθεί ο υπολογισμός της ψευδοπυκνότητας του αργού πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες (εμπεριέχοντας το διαλελυμένο αέριο) ρ_{po} ως λύση της δευτεροβάθμιας εξίσωσης με συντελεστές a, b και σταθερό όρο c :

$$\rho_{po} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (3.3.6)$$

Όπου, $a = 0,45V_{C_{2+}}$, $b = m_{C_1} - 0,45m_{C_{1+}} + 0,312V_{C_{2+}}$ και $c = -0,312m_{C_{1+}}$.

ή και γραφικά μέσω του διαγράμματος της Εικόνας 3.3.1^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977):



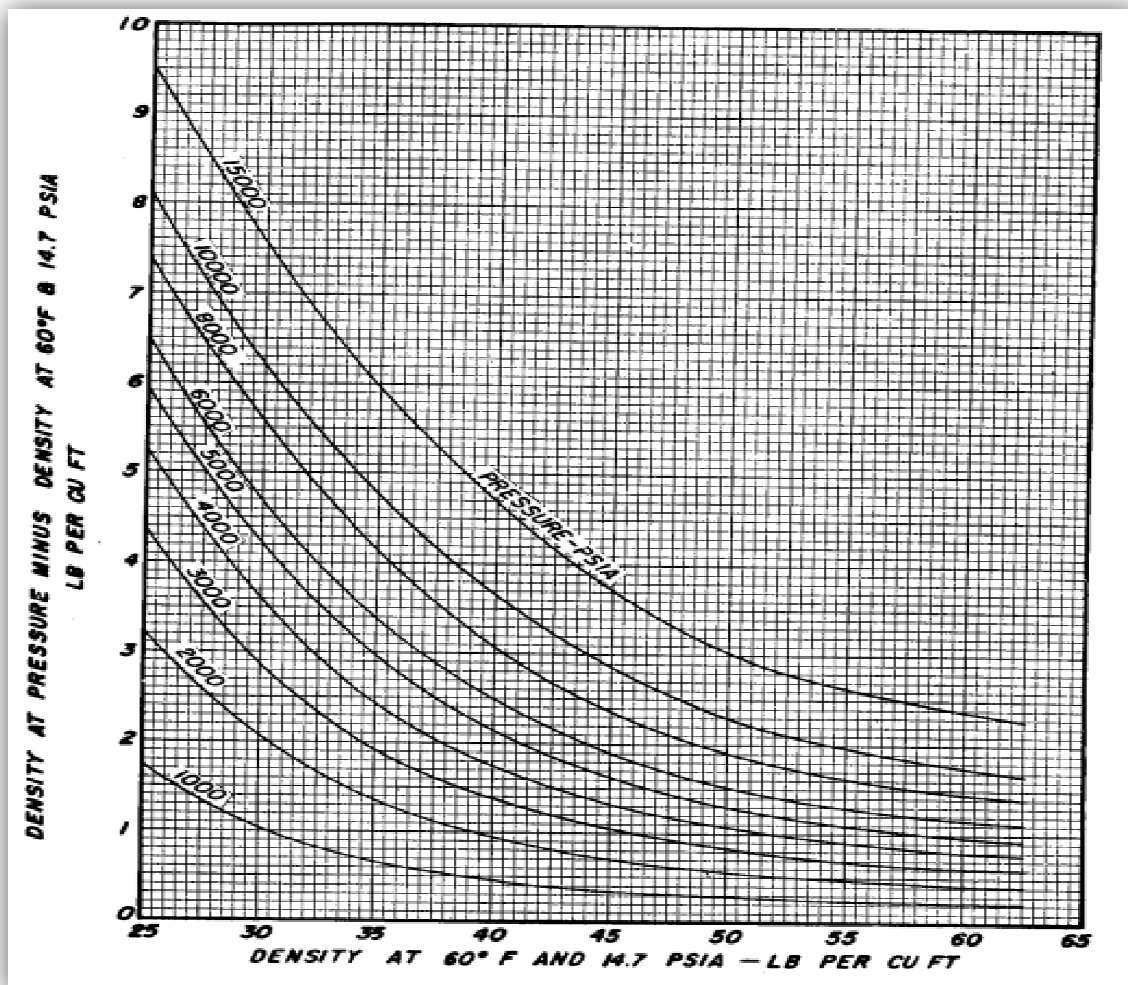
Εικόνα 3.3.1: Ψευδοπυκνότητα υγρών μιγμάτων περιεχόντων μεθάνιο και αιθάνιο^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977)

Η διόρθωση $\Delta\rho_p$ για την συμπίεση των πετρελαίων ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$) δίνεται από την Εξίσωση 3.3.7 ^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977):

$$\Delta\rho_p = 10^{-3}(0,167 + 16,181 \cdot 10^{-0,0425\rho_{po}})P - 10^{-8}(0,299 + 263 \cdot 10^{0,06038\rho_{po}})P^2 \quad (3.3.7)$$

Όπου, ρ_{po} η ψευδοπυκνότητα του αργού πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες, εμπεριέχοντας το διαλελυμένο αέριο ($\frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3}$).

ή και γραφικά μέσω του διαγράμματος της Εικόνας 3.3.2^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977):



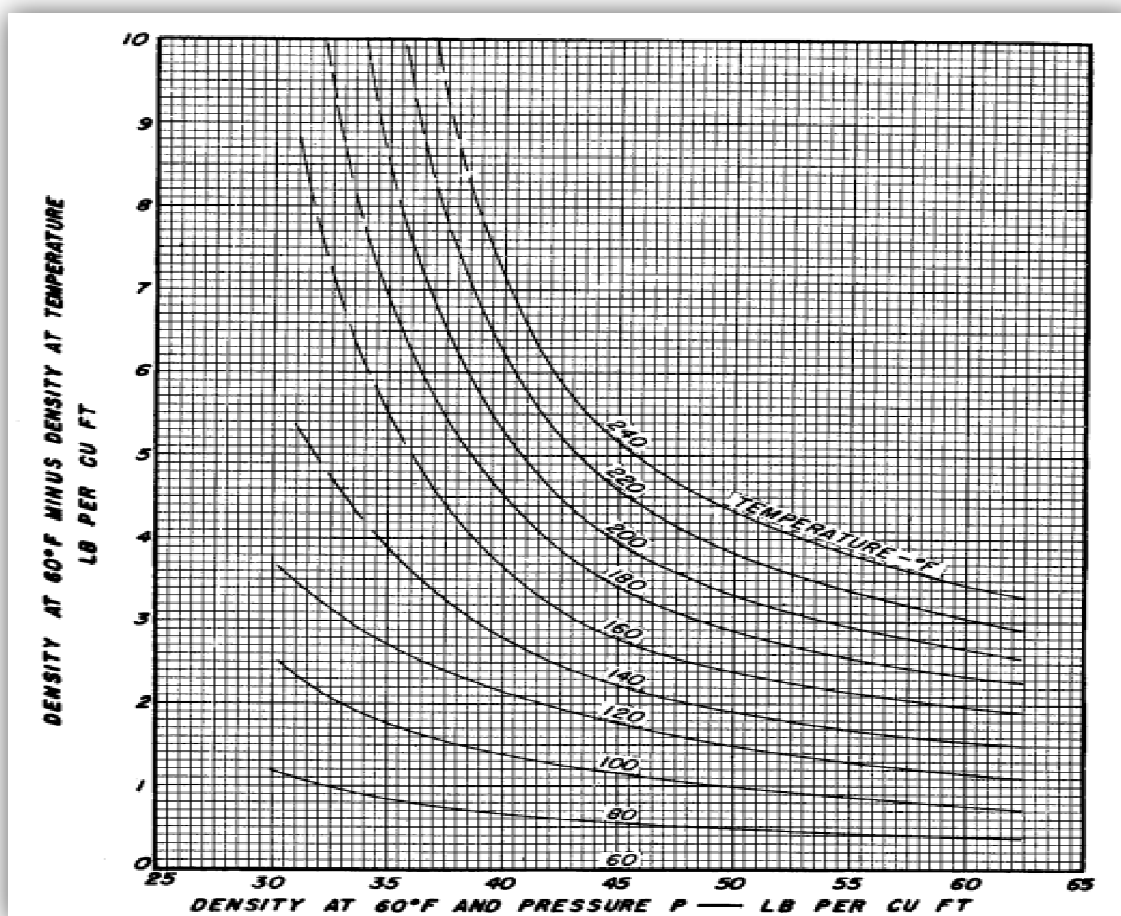
Εικόνα 3.3.2: Διόρθωση της ψευδοπυκνότητας του αργού πετρελαίου σε πίεση P ^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977)

Η διόρθωση $\Delta\rho_T$ για την θερμική διαστολή των πετρελαίων ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$) δίνεται από την Εξίσωση 3.3.8 ^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977):

$$\Delta\rho_T = (T - 60)[0,0133 + 152,4(\rho_{po} + \Delta\rho_p)^{-2,45}] - (T - 60)^2[8,1 \cdot 10^{-6} - 0,0622 \cdot 10^{-0,0764(\rho_{po} + \Delta\rho_p)}] \quad (3.3.8)$$

Όπου, ρ_{po} η ψευδοπυκνότητα του αργού πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες, εμπεριέχοντας το διαλελυμένο αέριο ($\frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3}$), T η θερμοκρασία ($^{\circ}\text{F}$) και $\Delta\rho_p$ η διόρθωση για την συμπίεση των πετρελαίων ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$).

ή και γραφικά μέσω του διαγράμματος της Εικόνας 3.3.3^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977):



Εικόνα 3.3.3: Διόρθωση της ψευδοπυκνότητας του αργού πετρελαίου σε θερμοκρασία T ^[20] (M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, 1977)

Τέλος, υπολογίζεται η πυκνότητα του αργού πετρελαίου (μίγματος) ρ_o σε συνθήκες P και T ταμιευτήρα από τη σχέση:

$$\rho_o = \rho_{po} + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T \quad (3.3.9)$$

Η παραπάνω μέθοδος δίνει γενικά εκτιμήσεις των πυκνοτήτων των υγρών φάσεων υδρογονανθράκων με ακρίβεια $\pm 2\%$.

3.4 Μέθοδος Alani – Kennedy (πρόβλεψη πυκνότητας με χρήση σύστασης)

Η μέθοδος Alani-Kennedy^[21] για τον υπολογισμό της πυκνότητας του πετρελαίου είναι μια τροποποίηση της αρχικής καταστατικής εξίσωσης Van der Waals, με τις σταθερές a και b να δίδονται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας για παραφίνες από C₁ έως C₁₀ (Πίνακας 3.4.1). Οι τιμές των a και b υπολογίστηκαν για κάθε συστατικό και δεδομένης της γνώσης της σύστασης του πετρελαίου στον ταμιευτήρα το σφάλμα εκτίμησης της πυκνότητας μειώθηκε αισθητά σε σχέση με τις άλλες μεθόδους. Δύο σύνολα από συντελεστές αναφέρονται για το μεθάνιο (για θερμοκρασίες από 70 έως 300 °F και από 301 έως 460 °F) και δύο για το αιθάνιο (για θερμοκρασίες από 100 έως 249 °F και από 250 έως 460 °F). Ο Lohrenz et al^[22] έδωσε για τη μέθοδο Alani-Kennedy συντελεστές που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία για τους μη υδρογονάνθρακες N₂, CO₂ και H₂S.

Η εξίσωση των Alani – Kennedy^[4] είναι της μορφής:

$$V_m^3 - \left(\frac{RT}{P} + b\right)V_m^2 + \frac{aV_m}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \quad (3.4.1)$$

Όπου, $R = 10,73 \left(\frac{\text{psia ft}^3}{\text{lb mol } ^\circ\text{R}}\right)$ η σταθερά αερίων, T η θερμοκρασία (°R), V_m ο μοριακός όγκος $\left(\frac{\text{ft}^3}{\text{lb mol}}\right)$ και a, b παράμετροι.

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

$$a = \sum_{i=1}^N x_i a_i \quad (3.4.2)$$

$$\text{και} \quad b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (3.4.3)$$

Όπου,

$$a_i = \frac{a_{1i}}{T} + \ln a_{2i}, i \neq C_{7+} \quad (3.4.4)$$

$$\text{και} \quad b_i = b_{1i}T + b_{2i}, i \neq C_{7+} \quad (3.4.5)$$

Όπου, a_{1i} , a_{2i} , b_{1i} , b_{2i} οι σταθερές των Alani-Kennedy (Πίνακας 3.4.1) για κάθε συστατικό i και N ο συνολικός αριθμός των συστατικών (το βαρύ κλάσμα λαμβάνεται ως ένα συστατικό).

Ισχύει ακόμα ότι:

$$\ln a_{C_{7+}} = (3,8405985 \cdot 10^{-3}) M_{C_{7+}} - (9,5638281 \cdot 10^{-4}) \frac{M_{C_{7+}}}{\gamma_{C_{7+}}} + \frac{261,80818}{T} + (7,3104464 \cdot 10^{-6}) M_{C_{7+}}^2 + 10,753517 \quad (3.4.6)$$

$$b_{C_{7+}} = (3,499274 \cdot 10^{-2}) M_{C_{7+}} - 7,2725403 \gamma_{C_{7+}} + (2,232395 \cdot 10^{-4}) T - (1,6322572 \cdot 10^{-2}) \frac{M_{C_{7+}}}{\gamma_{C_{7+}}} + 6,2256545 \quad (3.4.7)$$

Όπου, $M_{C_{7+}}$ το μοριακό βάρος του C_{7+} , $\gamma_{C_{7+}}$ η σχετική πυκνότητα του C_{7+} , $a_{C_{7+}}$ και $b_{C_{7+}}$ παράμετροι του C_{7+} , T η θερμοκρασία ($^{\circ}\text{F}$) και x_i το γραμμομοριακό κλάσμα μίγματος.

Έπειτα οι τιμές των a και b χρησιμοποιούνται στην Εξίσωση 3.4.1 ώστε να λυθεί ως προς V_m και τέλος η πυκνότητα του μίγματος υπολογίζεται από την Εξίσωση 3.4.8:

$$\rho = \frac{M_a}{V_m} \quad (3.4.8)$$

Όπου, ρ η πυκνότητα πετρελαίου ($\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$), M_a το φαινόμενο μοριακό βάρος μίγματος και V_m ο μοριακός όγκος ($\frac{\text{ft}^3}{\text{lb mol}}$).

Η παραπάνω μέθοδος δίνει γενικά εκτιμήσεις των πυκνοτήτων των υγρών φάσεων υδρογονανθράκων με ακρίβεια $\pm 2\%$ και προτείνεται για συστήματα με θερμοκρασίες

μεγαλύτερες των 250 °F καθώς και για συστήματα που έχουν περιεκτικότητα σε μη υδρογονάνθρακες μεγαλύτερη του 5 mol% (έως 10 mol%).

<i>Compound</i>	<i>a₁</i>	<i>a₂</i>	<i>b₁10⁴</i>	<i>b₂</i>
N₂	4300	2,293	4,49	0,3853
CO₂	8166	126,0	0,1818	0,3872
H₂S	13200	0,0	17,9	0,3945
C₁				
<i>At 70 to 300 °F</i>	9160,6413	61,893223	-3,3162472	0,5087
<i>At 300 to 460 °F</i>	147,47333	3247,4533	-14,072637	1,8326
C₂				
<i>At 100 to 250 °F</i>	46709,573	-404,48844	5,1520981	0,5223
<i>At 250 to 400 °F</i>	17495,343	34,163551	2,8201736	0,6230
C₃	20247,757	190,24420	2,1586448	0,9083
iC₄	32204,420	131,63171	3,3862284	1,1013
nC₄	33016,212	146,15445	2,902157	1,1168
iC₅	37046,234	299,62630	2,1954785	1,4364
nC₅	37046,234	299,62630	2,1954785	1,4364
pC₆	52093,006	254,56097	3,6961858	1,5929
nC₇	82295,457	64,380112	5,2577968	1,7299
nC₈	89185,432	149,39026	5,9897530	1,9310
nC₉	124062,650	37,917238	6,7299934	2,1519
nC₁₀	146643,830	26,524103	7,8561789	2,3329

Πίνακας 3.4.1: Alani – Kennedy σταθερές^[4]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

4.1 Εισαγωγή

Για την αξιολόγηση των μεθόδων εκτίμησης της πυκνότητας πετρελαίων σε συνθήκες ταμιευτήρων, με χρήση της σύστασης του μίγματος αλλά και δεδομένων παραγωγής, χρησιμοποιήθηκε μια βάση δεδομένων (Data Base) η οποία περιείχε εργαστηριακές μετρήσεις μεγάλου αριθμού, διαφορετικής προέλευσης και ποικίλης σύστασης πετρελαίων.

4.2 Βάση δεδομένων

Ειδικότερα, η μελετηθείσα βάση δεδομένων αποτελείται από 484 δείγματα πετρελαίων από διαφορετικούς ταμιευτήρες ανά τον κόσμο. Στη βάση εμπεριέχονται πληροφορίες σχετικά με τη σύσταση των ρευστών, τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας των ταμιευτήρων, τις πιέσεις κορεσμού, τις πυκνότητες στα σημεία φυσαλίδας, τα μοριακά βάρη, τους λόγους αερίου/πετρελαίου καθώς και τις πυκνότητες API.

4.3 Συστάσεις των πετρελαϊκών ρευστών

Τα πετρελαϊκά ρευστά της βάσης δεδομένων αποτελούνται από τα μη υδρογονανθρακικά συστατικά: άζωτο (N_2), διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και υδρόθειο (H_2S) και από τους υδρογονάνθρακες: μεθάνιο (C_1), αιθάνιο (C_2), προπάνιο (C_3), βουτάνιο (C_4), πεντάνιο (C_5), ψευδοεξάνιο (pC_6), επτάνιο (C_7), οκτάνιο (C_8), εννεάνιο (C_9), δεκάνιο (C_{10}), εντεκάνιο (C_{11}) και το βαρύ κλάσμα (C_{12+}). Η περιεκτικότητα σε βουτάνιο και πεντάνιο υποδιπλασιάστηκε κατά προσέγγιση ώστε να προκύψουν: το

ισοβουτάνιο (iC_4), το κανονικό βουτάνιο (nC_4) και το ισοπεντάνιο (iC_5) και το κανονικό πεντάνιο (nC_5) αντίστοιχα.

4.4 Στατιστική περιγραφή της βάσης δεδομένων

Για την αποτελεσματικότερη περιγραφή της βάσης δεδομένων ακολουθεί η στατιστική ανάλυση των χαρακτηριστικών της.

4.4.1 Διακύμανση συγκεντρώσεων (*mole%*) των συστατικών των πετρελαϊκών ρευστών της βάσης δεδομένων

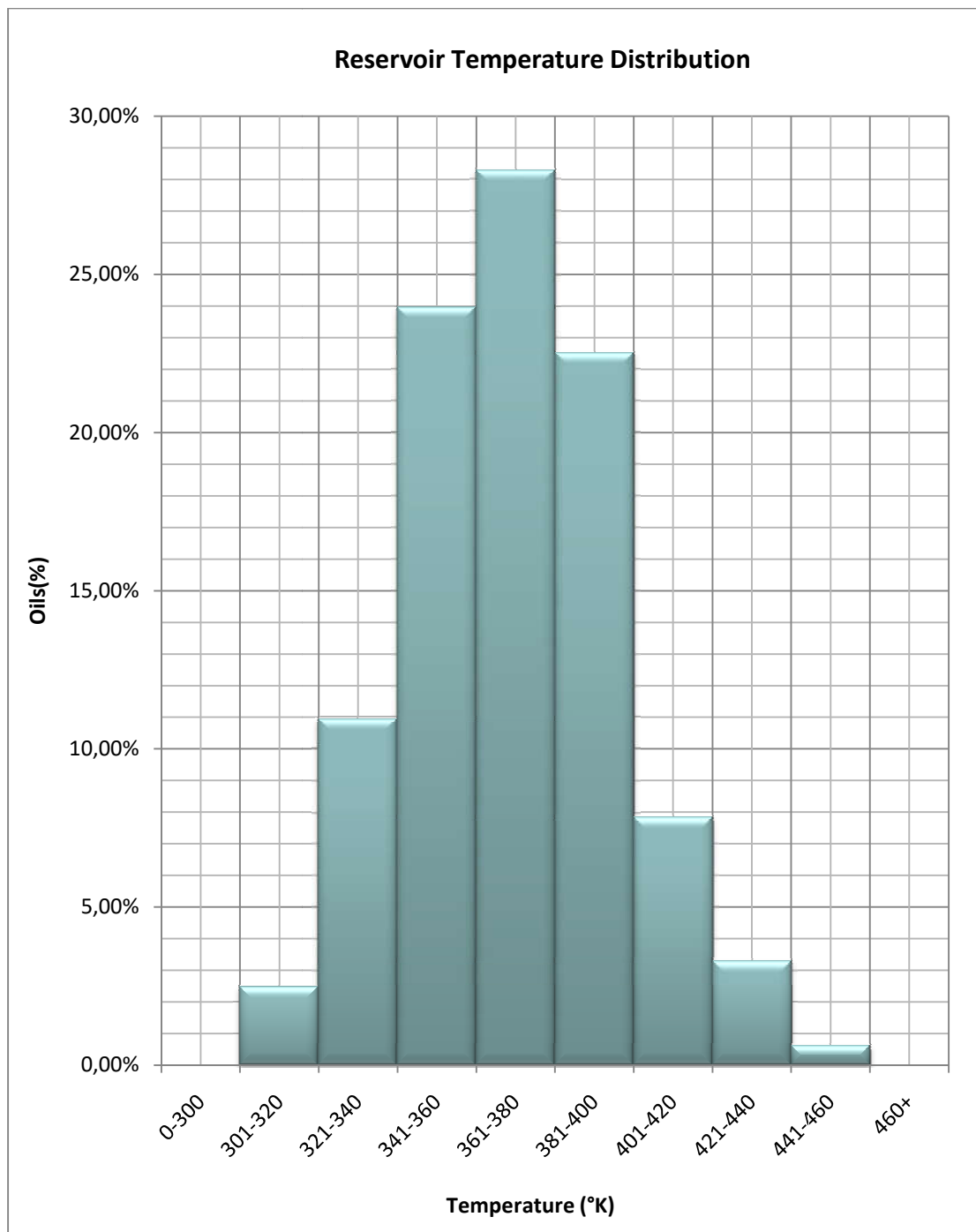
Τα πετρέλαια αποτελούνται από τα συστατικά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.1 σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Τα συστατικά τα οποία είναι πέραν του εντεκανίου συγκεντρώνονται συνήθως σε ένα σύνθετο κλάσμα (C_{12+}). Παρακάτω φαίνονται οι ελάχιστες και οι μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων που παρατηρήθηκαν στη βάση δεδομένων για κάθε ένα συστατικό.

<i>Compound</i>	<i>minimum value (mole%)</i>	<i>maximum value (mole%)</i>
N_2	0,0000	11,6574
CO_2	0,0109	21,1380
H_2S	0,0000	27,5920
C_1	0,2020	70,2254
C_2	0,0440	16,3631
C_3	0,0220	15,0552
iC_4	0,0100	5,5680
nC_4	0,0100	5,5680
iC_5	0,0080	5,4880
nC_5	0,0080	5,4880
pC_6	0,0080	9,5480
C_7	0,0060	11,7340
C_8	0,0140	12,3180
C_9	0,0260	11,3621
C_{10}	0,0940	9,1260
C_{11}	0,4580	6,9180
C_{12+}	2,0911	81,6160

Πίνακας 4.4.1: Ελάχιστες και μέγιστες συγκεντρώσεις των συστατικών των πετρελαϊκών ρευστών της βάσης δεδομένων.

4.4.2 Θερμοκρασίες ταμιευτήρων

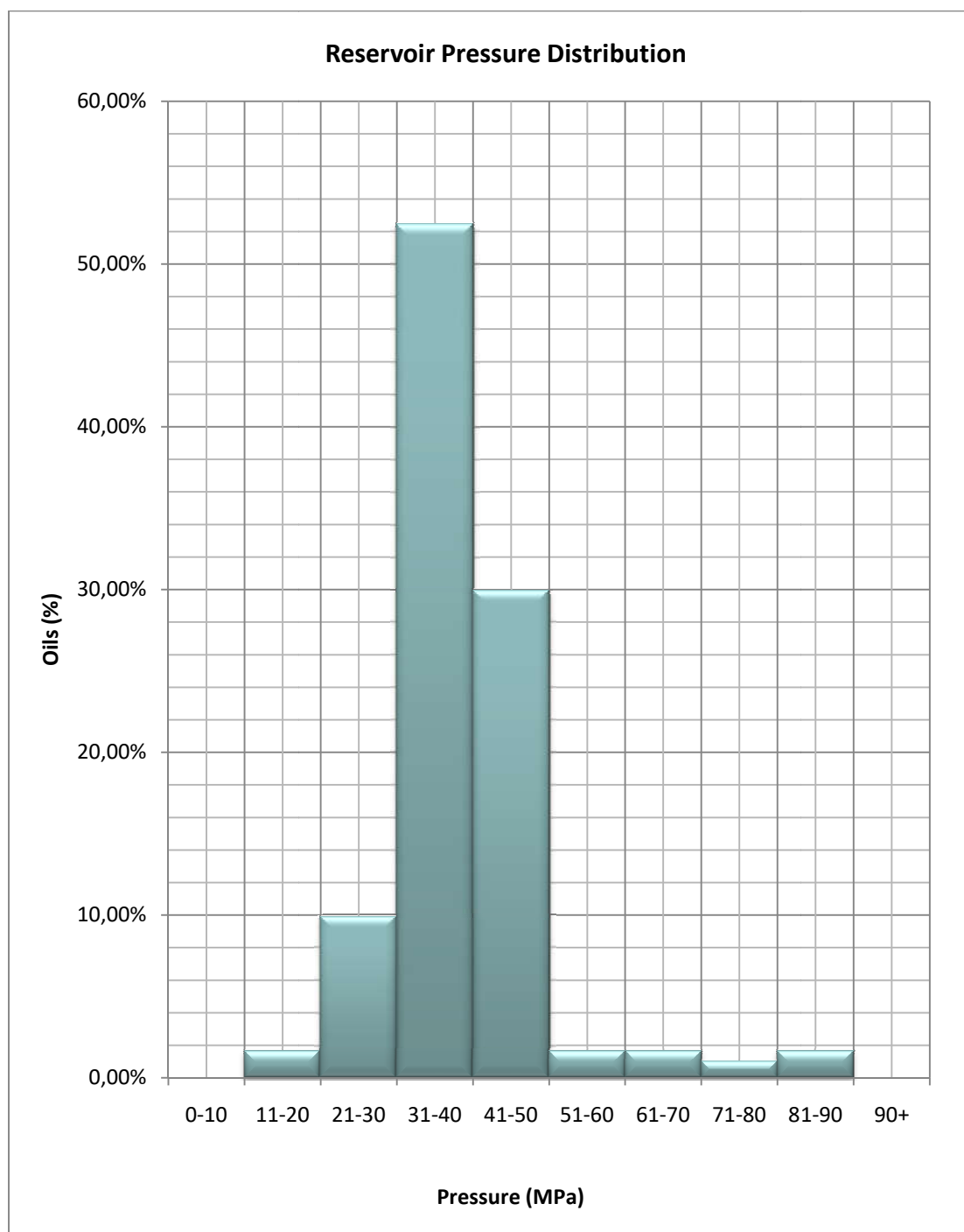
Οι θερμοκρασίες των ταμιευτήρων βρίσκονται μεταξύ της ελάχιστης τιμής των 303°K και της μέγιστης των 449°K, με μια μέση τιμή 370°K. Η πλειοψηφία (75%) των πετρελαίων σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.4.2, αντιστοιχεί σε θερμοκρασίες ταμιευτήρων οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 341°K και 401°K. Ένα ποσοστό της τάξης του 13% έχει θερμοκρασία από 301°K έως 340°K και ένα 12% από 402°K έως 460°K.



Διάγραμμα 4.4.2: Κατανομή της θερμοκρασίας των ταμιευτήρων της βάσης δεδομένων.

4.4.3 Πιέσεις ταμιευτήρων

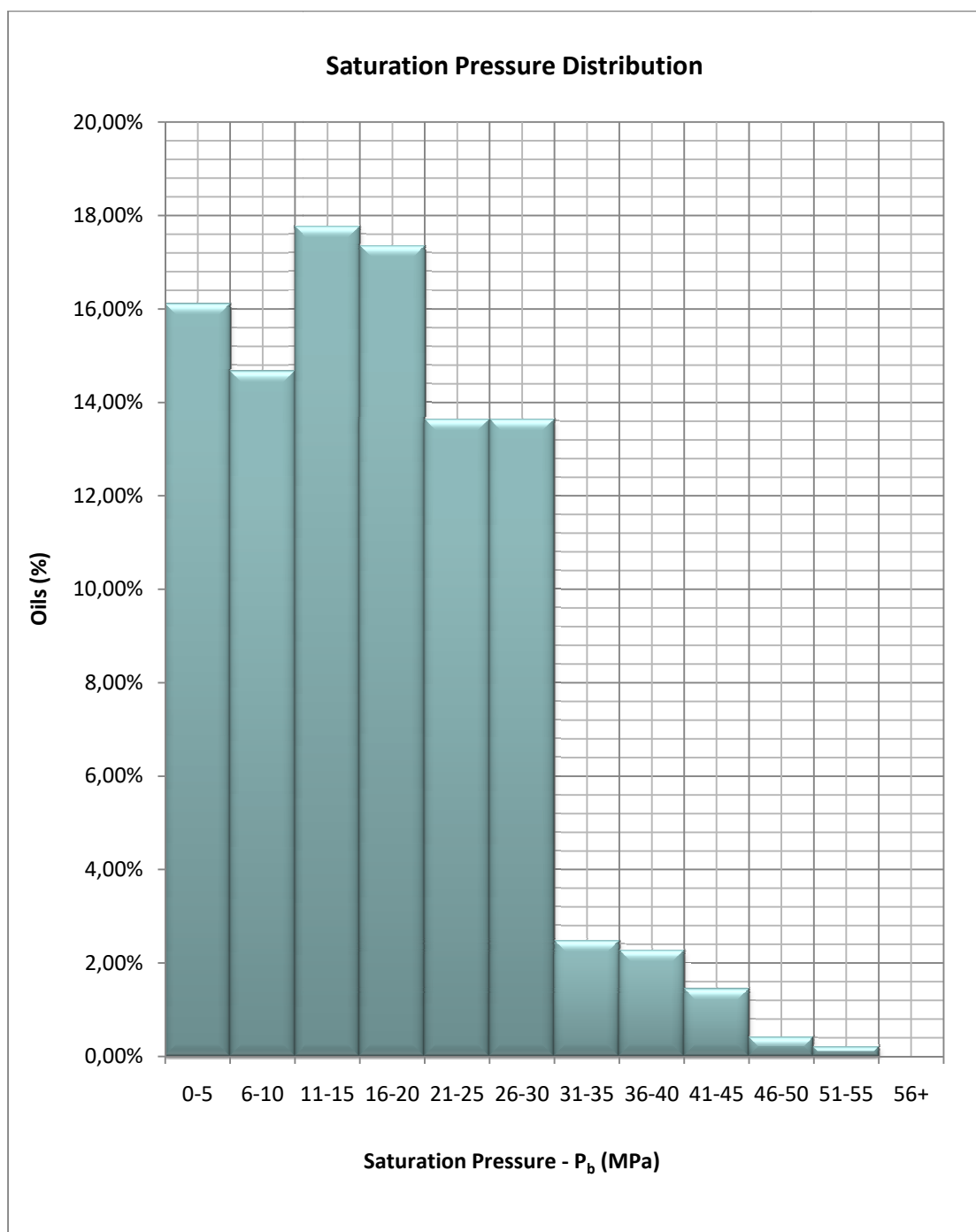
Οι αρχικές πιέσεις των ταμιευτήρων κυμαίνονται μεταξύ της ελάχιστης τιμής των 14 MPa και της μέγιστης των 90MPa, με μια μέση τιμή 38MPa. Η πλειοψηφία (81%) των πετρελαίων σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.4.3, εμφανίζει αρχική πίεση ταμιευτήρων μεταξύ 31MPa και 50MPa. Ένα ποσοστό της τάξης του 13% έχει πίεση από 11MPa έως 30MPa και ένα 6% από 61MPa έως 90MPa.



Διάγραμμα 4.4.3: Κατανομή της πίεσης των ταμιευτήρων της βάσης δεδομένων.

4.4.4 Πιέσεις κορεσμού ή πιέσεις στο σημείο φυσαλίδας

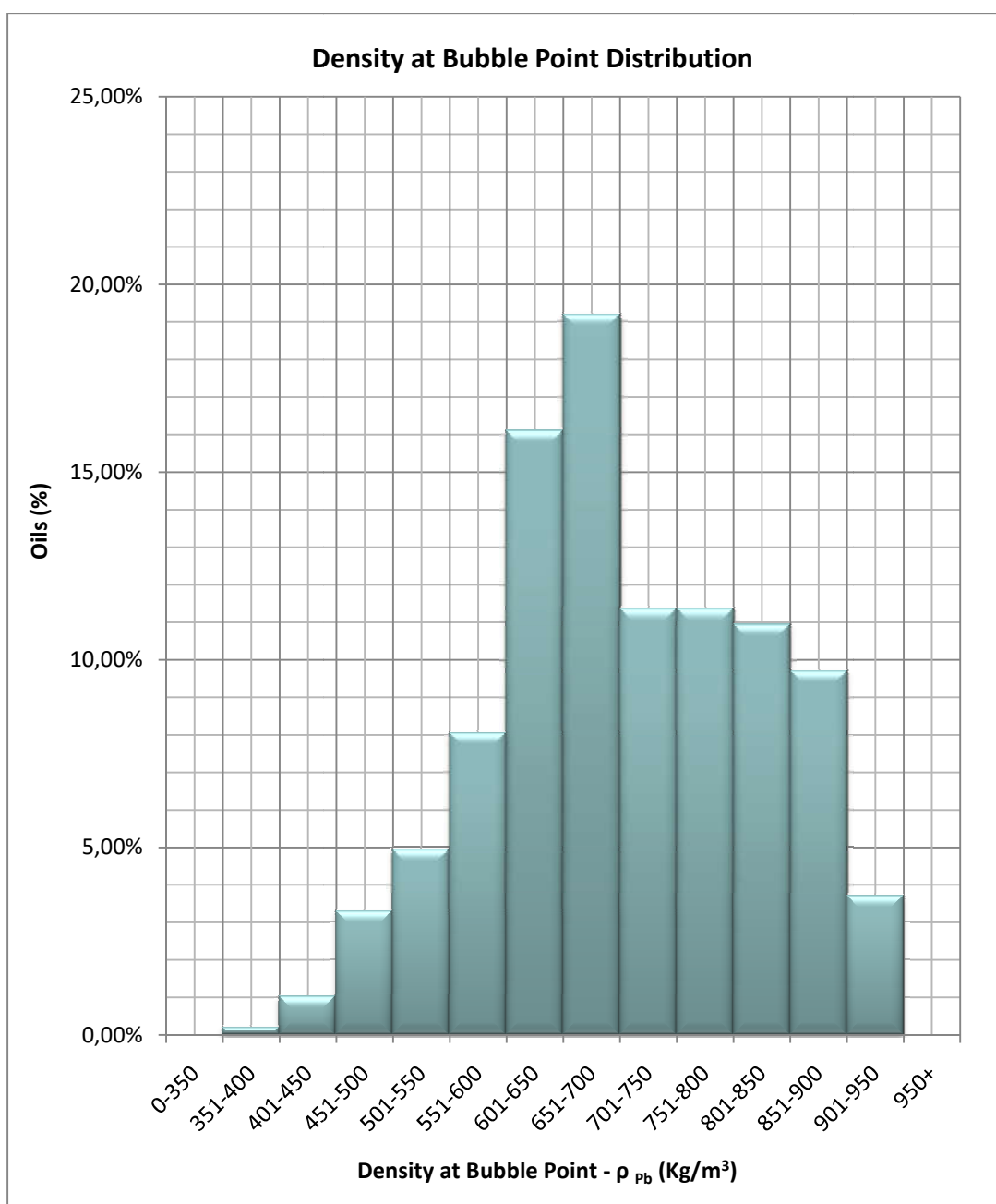
Οι πιέσεις κορεσμού κυμαίνονται μεταξύ της ελάχιστης τιμής των 0,46MPa και της μέγιστης των 54,35MPa, με μια μέση τιμή 16,22MPa. Η πλειοψηφία (93%) των πετρελαίων σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.4.4, έχει πίεση κορεσμού μεταξύ 0 και 30MPa, ενώ ποσοστό 7% εμφανίζει πίεση κορεσμού μεγαλύτερη από 30MPa και μέχρι 55MPa.



Διάγραμμα 4.4.4: Κατανομή της πίεσης κορεσμού των πετρελαίων της βάσης δεδομένων.

4.4.5 Πυκνότητες στο σημείο φυσαλίδας

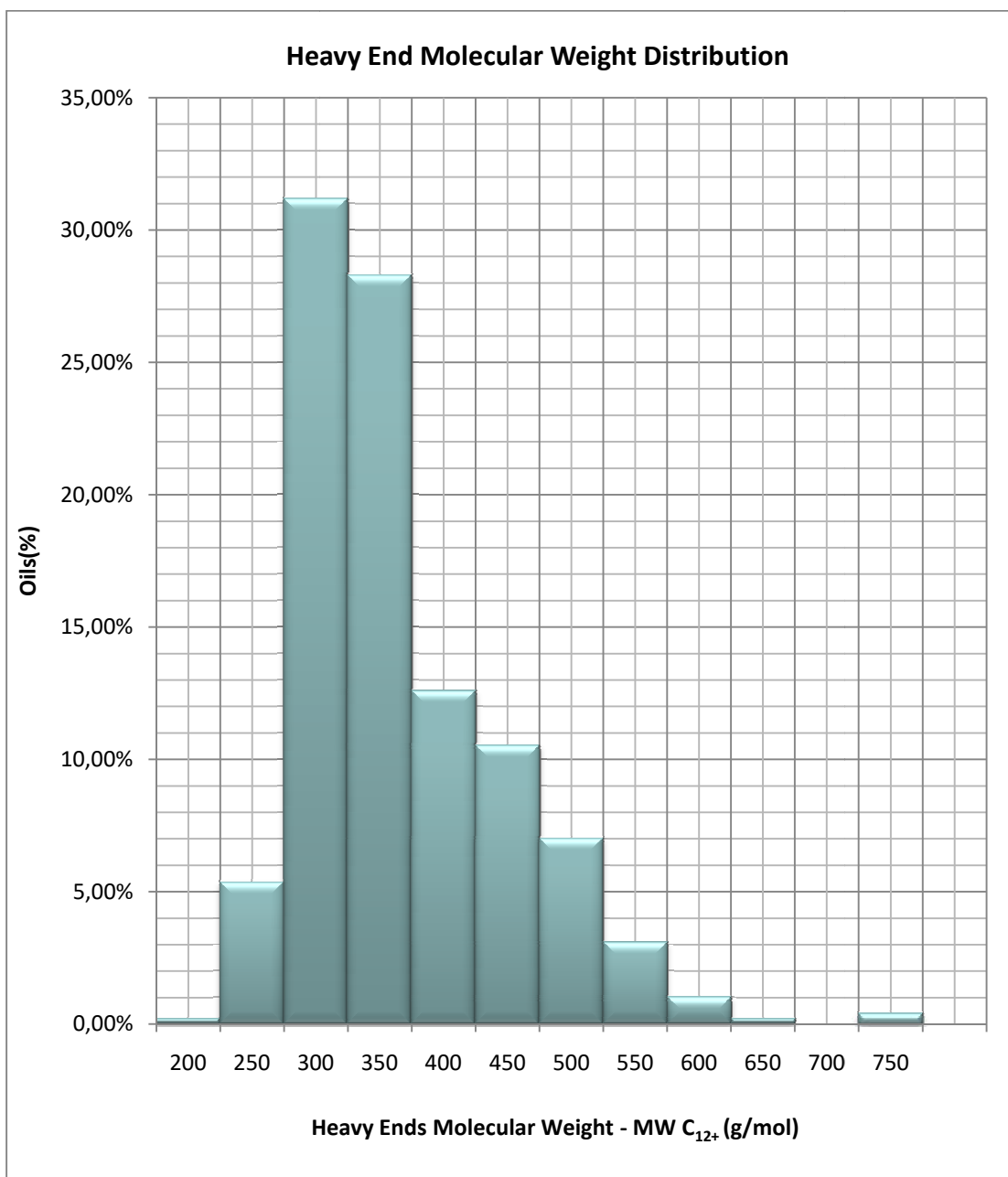
Οι πυκνότητες στο σημείο φυσαλίδας κυμαίνονται μεταξύ της ελάχιστης τιμής των 370 kg/m^3 και της μέγιστης των 927 kg/m^3 , με μια μέση τιμή 705 kg/m^3 . Το μεγαλύτερο ποσοστό (73%) των πετρελαίων σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.4.5, έχει πυκνότητα στο σημείο φυσαλίδας μεταξύ 601 kg/m^3 και 900 kg/m^3 . Ένα ποσοστό γύρω στο 21% έχει πυκνότητα μεταξύ 351 kg/m^3 και 600 kg/m^3 , ενώ ένα μικρό ποσοστό (6%) έχει πυκνότητα μεγαλύτερη των 900 kg/m^3 έως 950 kg/m^3 .



Διάγραμμα 4.4.5: Κατανομή της πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας των πετρελαίων της βάσης δεδομένων.

4.4.6 Μοριακά βάρη βαρέων κλασμάτων

Τα μοριακά βάρη των βαρέων κλασμάτων (C_{12+}) κυμαίνονται μεταξύ της ελάχιστης τιμής των 199 g/mol και της μέγιστης των 719 g/mol, με μια μέση τιμή 342 g/mol. Το μεγαλύτερο ποσοστό (79%) των πετρελαίων σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.4.6, έχει μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος ανάμεσα σε 250 g/mol και 450 g/mol. Το 14% βρίσκεται πάνω από τα 450 g/mol έως τα 750 g/mol, ενώ ένα μικρό ποσοστό (7%) έχει βάρος κάτω από 250 g/mol.

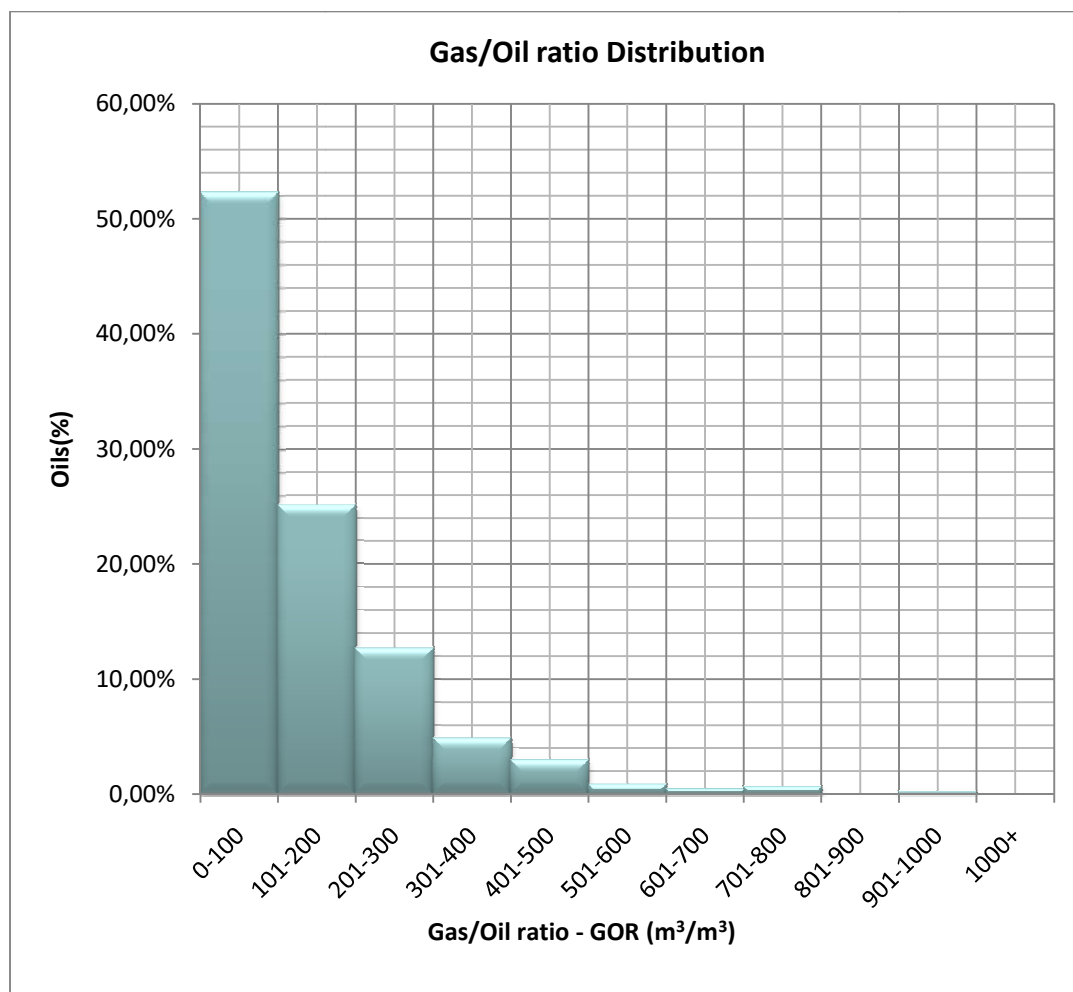


Διάγραμμα 4.4.6: Κατανομή του μοριακού βάρους του βαρέως κλάσματος C_{12+} των ταμιευτήρων της βάσης δεδομένων.

4.4.7 Λόγοι αερίου-πετρελαίου (GOR)

Οι αναλογίες αερίου-πετρελαίου (Gas-Oil Ratio) αφορούσαν 474 πετρέλαια, αντί για 484 που ήταν τα συνολικά, καθώς δεν εμπεριέχονταν στη βάση δεδομένων οι τιμές των μετρήσεων του μοριακού βάρους και της πυκνότητας στο τανκ για τα δέκα αυτά πετρέλαια και άρα οι αντίστοιχες τιμές του GOR. Ο λόγος GOR κυμαίνεται μεταξύ της ελάχιστης τιμής των $0,81 \text{ m}^3/\text{m}^3$ και της μέγιστης των $975,25 \text{ m}^3/\text{m}^3$, με μια μέση τιμή $135,68 \text{ m}^3/\text{m}^3$.

Το 89% των πετρελαϊκών ρευστών σύμφωνα με το Διάγραμμα 4.4.7, έχει GOR μεταξύ 0 και $300 \text{ m}^3/\text{m}^3$, πρόκειται δηλαδή κατά κύριο λόγο για μαύρα πετρέλαια (GOR μικρότερο από $300 \text{ m}^3/\text{m}^3$). Το 9% ανήκει εν γένει στα πτητικά (GOR μεταξύ $300 \text{ m}^3/\text{m}^3$ και $600 \text{ m}^3/\text{m}^3$) και το υπόλοιπο 2% αποτελεί αέρια συμπυκνώματα (GOR μεγαλύτερο από $600 \text{ m}^3/\text{m}^3$).

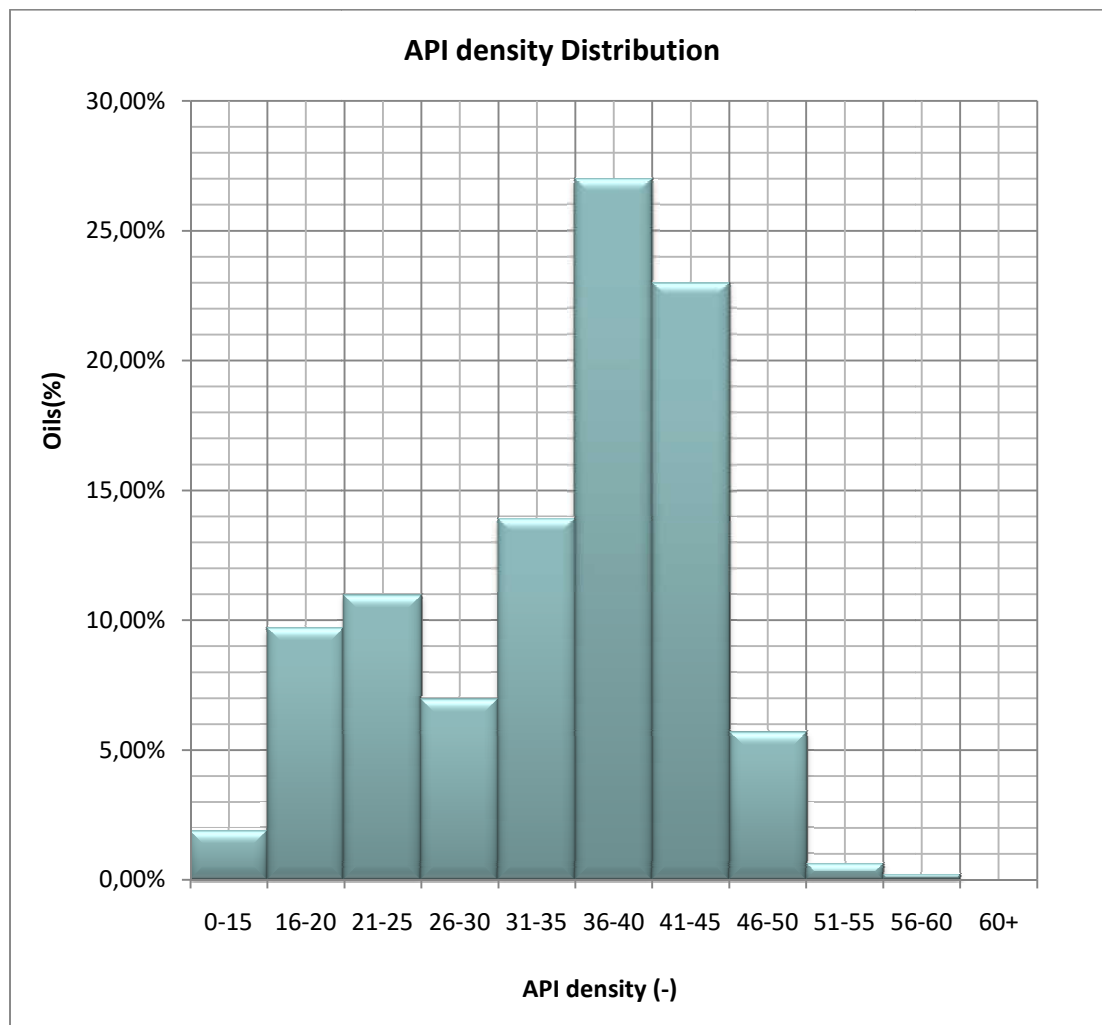


Διάγραμμα 4.4.7: Κατανομή της αναλογίας αερίου-πετρελαίου (Gas-Oil Ratio) των πετρελαίων της βάσης δεδομένων.

4.4.8 Πυκνότητες API

Οι πυκνότητες API αφορούσαν 474 πετρέλαια, αντί για 484 που ήταν τα συνολικά, καθώς δεν υπήρχαν στη βάση δεδομένων οι τιμές των μετρήσεων της πυκνότητας στο τανκ για τα δέκα αυτά πετρέλαια αυτά και άρα οι αντίστοιχες σχετικές πυκνότητες και τέλος οι τιμές του API. Η τιμή της κυμαίνεται μεταξύ της ελάχιστης 11° και της μέγιστης 57°, με μια μέση τιμή 35°.

Το μεγαλύτερο ποσοστό (77%) των πετρελαίων της παρούσας βάσης δεδομένων, σύμφωνα με το Διάγραμμα 7.4.8, έχει API μεταξύ 21° και 45°, πρόκειται δηλαδή για μαύρα πετρέλαια (Black oils). Το 13% ανήκει στα βαριά πετρέλαια (API μικρότερη του 20°), ενώ ένα ποσοστό της τάξης του 10% ανήκει στα πτητικά πετρέλαια (API μεταξύ 45° και 70°).



Διάγραμμα 4.4.8: Κατανομή της πυκνότητας API των πετρελαίων της βάσης δεδομένων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΣΤΑ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΑ ΡΕΥΣΤΑ ΤΗΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αρχικά παρουσίαση των πειραματικών μετρήσεων των πυκνοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών της βάσης δεδομένων, οι οποίες ήταν διαθέσιμες υπό τη μορφή εξίσωσης. Ακολουθεί αναλυτική και λεπτομερής περιγραφή των διαδικασιών υλοποίησης των ημιθεωρητικών και των ημιεμπειρικών μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν για την πρόβλεψη των παραπάνω πυκνοτήτων. Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται με τη μορφή διαγραμμάτων. Τέλος, γίνεται υπολογισμός, ανάλυση και σύγκριση των σφαλμάτων των προβλέψεων πυκνοτήτων των μεθόδων σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις μέσω ιστογραμμάτων.

5.2 Περιγραφή πεδίου πειραματικών τιμών πυκνότητας

Η βάση δεδομένων περιείχε τιμές των αρχικών πιέσεων των ταμιευτήρων και των πιέσεων κορεσμού καθώς και τις αντίστοιχες πυκνότητες των ρευστών στο σημείο κορεσμού. Επιπλέον, διαθέσιμες ήταν τιμές των πυκνοτήτων στις διάφορες πιέσεις

πάνω από το σημείο φυσαλίδας και έως την αρχική (μέγιστη) πίεση του ταμιευτήρα υπό τη μορφή εξίσωσης παλινδρόμησης (Regression)³ ομογραφικής μορφής. Οι πυκνότητες αυτές θεωρήθηκαν ως οι πειραματικές τιμές με τις οποίες συγκρίνονται οι τιμές πρόβλεψης των πυκνοτήτων από τις διάφορες ημιθεωρητικές και ημιεμπειρικές μεθόδους και συσχετίσεις που αναλύονται στην συνέχεια.

Για την αξιολόγηση των μεθόδων εκτίμησης των πυκνοτήτων χρησιμοποιήθηκαν δέκα πειραματικές τιμές πυκνοτήτων οι οποίες αντιστοιχούσαν σε δέκα τιμές πίεσης. Οι πιέσεις αυτές περιλάμβαναν το σημείο φυσαλίδας (P_b), τη μέγιστη (αρχική) πίεση του ταμιευτήρα (P_{max}) και οχτώ ενδιάμεσες πιέσεις, ενώ προέκυψαν μέσω της σχέσης: $[P_{max} - (P_b)]/10$.

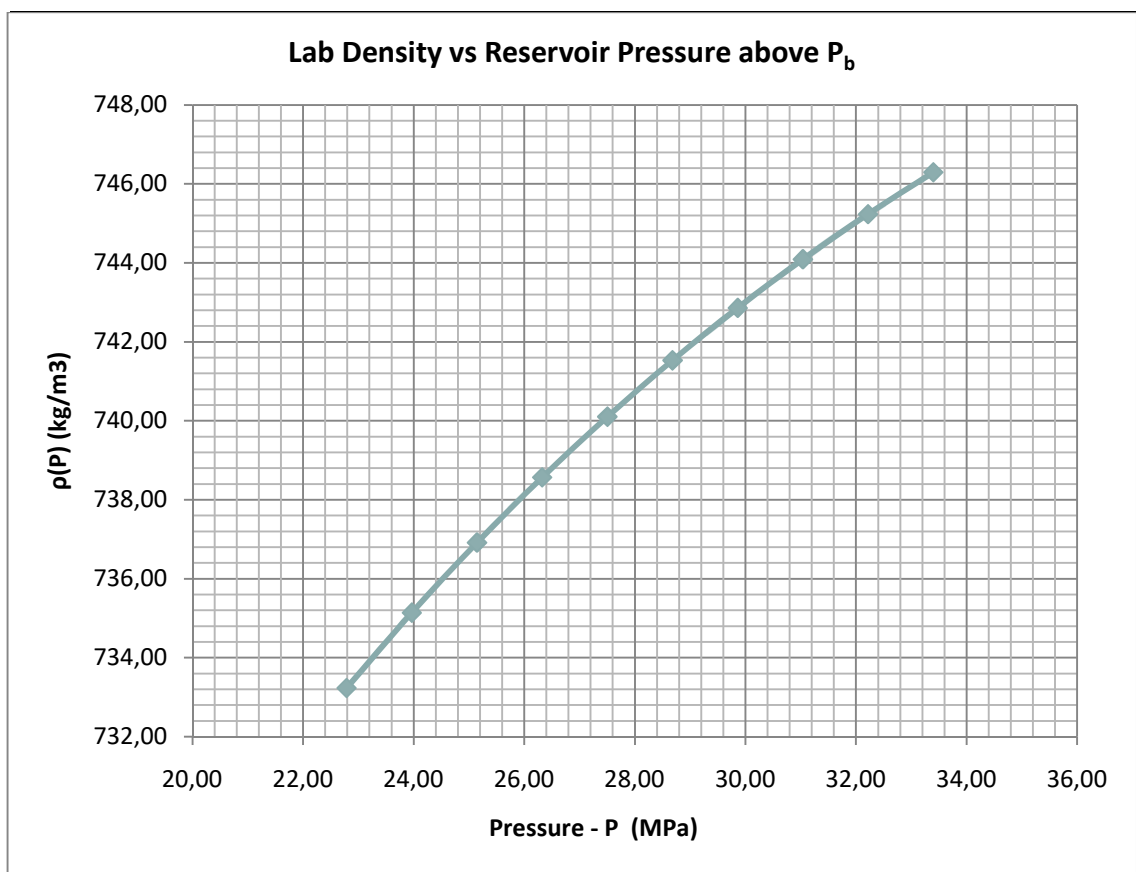
Η ομογραφική σχέση που χρησιμοποιήθηκε και απεικονίζεται γραφικά στο Διάγραμμα 5.2.1 είναι η ακόλουθη:

$$\rho(P) = \frac{a\bar{P}^2 + b\bar{P} + c}{d\bar{P} + 1} \quad (5.2.1)$$

Όπου, $\rho(P)$ η πειραματική πυκνότητα όπως υπολογίζεται συναρτήσει της πίεσης από το σημείο κορεσμού έως την αρχική πίεση του ταμιευτήρα, a , b , c και d σταθερές που διαφέρουν ανά πετρελαϊκό ρευστό και εμπεριέχονται στη βάση δεδομένων και \bar{P} η ανηγμένη πίεση που υπολογίζεται ως ο λόγος της πίεσης του ταμιευτήρα (οποιαδήποτε χρονική στιγμή) προς μια πίεση αναφοράς P_{ref} , η οποία διαφέρει επίσης για κάθε πετρελαϊκό ρευστό και εμπεριέχεται στη βάση δεδομένων.

$$\bar{P} = \frac{P}{P_{ref}} \quad (5.2.2)$$

³ Η παλινδρόμηση (Regression) είναι μια στατιστική τεχνική μοντελοποίησης που χρησιμοποιείται για τη διερεύνηση της συσχέτισης της εξαρτώμενης μεταβλητής με μια ή περισσότερες ανεξάρτητες.



Διάγραμμα 5.2.1: Πειραματική τιμή πυκνότητας συναρτήσει της πίεσης του ταμιευτήρα για δέκα πιέσεις από το σημείο φυσαλίδας έως την αρχική πίεση του ταμιευτήρα, για ένα πετρέλαιο.

Η βάση δεδομένων περιείχε μετρήσεις πυκνοτήτων των ρευστών που αντιστοιχούσαν σε πιέσεις μεγαλύτερες αλλά και μικρότερες του σημείου φυσαλίδας. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας επιλέχθηκαν, από το σύνολο των μετρήσεων της βάσης δεδομένων, οι τιμές των πυκνοτήτων που αντιστοιχούσαν σε πιέσεις ταμιευτήρα πάνω από το σημείο φυσαλίδας καθώς τότε η σύσταση του ρευστού δεν μεταβάλλεται (μονοφασικό πετρέλαιο). Αντίθετα, για πιέσεις κάτω από το σημείο φυσαλίδας, το ρευστό στον ταμιευτήρα είναι διφασικό και άρα η σύσταση του μεταβάλλεται συνεχώς.

5.3 Σύμπτυξη σε C_{7+} (Heavy End to C_{7+} Reduction)

Όπως προαναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4 (Ενότητα 4.4.1) τα πετρέλαια αποτελούνται από συστατικά με διαφορετικές συγκεντρώσεις. Τα βαρύτερα συστατικά του κανονικού

εξανίου συγκεντρώνονται σε ένα σύνθετο κλάσμα (C_{7+}) το οποίο προκύπτει από το άθροισμα των συγκεντρώσεων των συστατικών από C_7 έως C_{12+} . Χαρακτηρίζεται από το μοριακό βάρος και το σημείο ζέσεως του και αποτελεί ένα ψευδοσυστατικό του μίγματος. Οι μέθοδοι υπολογισμού των πυκνοτήτων που αναλύονται παρακάτω και βασίζονται στη σύσταση του μίγματος (εκτός της μεθόδου του Katz με δεδομένα παραγωγής), απαιτούν ανάλυση έως C_{7+} . Ανάλυση έως C_{12+} θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί μόνο στη μέθοδο Peng-Robinson, ενώ οι υπόλοιπες μέθοδοι και συσχετίσεις απαιτούν κλάσματα από το C_{3+} (π.χ Standing-Katz) έως το C_{7+} (π.χ Alani-Kennedy, Twu Correlations). Συνεπώς, με βάση τα παραπάνω και καθώς η Peng-Robinson λειτουργεί και με C_{7+} έγινε υλοποίηση της για αυτή τη σύσταση, ώστε να είναι συμβατά τα δεδομένα για όλες τις μεθόδους και να μην 'ευνοείται' η μέθοδος Peng-Robinson λόγω λεπτομερέστερης ανάλυσης.

5.4 Μέθοδοι πρόβλεψης πυκνότητας

Παρακάτω αναλύονται οι μέθοδοι πρόβλεψης πυκνοτήτων που εφαρμόστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Αναφέρονται τα δεδομένα εισαγωγής της κάθε μεθόδου, η λεπτομερής υπολογιστική διαδικασία που ακολουθήθηκε και τέλος παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπό τη μορφή διαγραμμάτων σύγκρισης των προβλεπόμενων πυκνοτήτων με τις πειραματικές τιμές πυκνοτήτων.

5.4.1 Κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson

Η εξίσωση Peng-Robinson αποτελεί ένα από τα πιο χρήσιμα ημιθεωρητικά μοντέλα για την πρόβλεψη των πυκνοτήτων κι όχι μόνο, τόσο σε βιομηχανικές όσο και σε ακαδημαϊκές εφαρμογές. Παρουσιάζει ωστόσο το μειονέκτημα πως απαιτεί να είναι γνωστή η σύσταση του ρευστού, η οποία όμως δεν είναι πάντοτε διαθέσιμη. Χρησιμοποιείται και σε πετρελαϊκά ρευστά στα οποία υπάρχουν και μη υδρογονανθρακικά συστατικά. Παρέχει υψηλής ακριβείας αποτελέσματα ειδικά όταν εφαρμοστεί διόρθωση του όγκου (Volume Shift) και ρύθμιση των παραμέτρων της (Tuning). Πρέπει να σημειωθεί ότι στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας εφαρμόστηκε διόρθωση του όγκου αλλά δεν εφαρμόστηκε ρύθμιση των παραμέτρων και η Peng-Robinson παρουσιάζεται ώστε να υπάρχει μια γενική εικόνα των εκτιμήσεων της χωρίς να αξιοποιούνται πλήρως οι δυνατότητες της.

5.4.1.1 Δεδομένα εισαγωγής του ρευστού του ταμιευτήρα (Reservoir fluid input data)

Σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα (Reservoir Fluid Composition) και χαρακτηριστικά του βαρέως κλάσματος

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας με τη μέθοδο Peng-Robinson έγινε χρήση της σύστασης του μίγματος για το κάθε πετρέλαιο σε N_2 , CO_2 , H_2S , καθώς και C_1 έως C_{11} και C_{12+} . Τέλος, γνωστό ήταν το μοριακό βάρος $\left(\frac{g}{mol}\right)$ αλλά και η πυκνότητα του βαρέως κλάσματος $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$ (Heavy Ends Data). Για τις ανάγκες της επεξεργασίας το μοριακό βάρος μετατράπηκε σε $\frac{kg}{mol}$.

Συνθήκες ταμιευτήρα (Reservoir Conditions)

Επιπλέον, γνωστή ήταν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα ($^{\circ}K$), η πίεση στο σημείο φουσαλίδας (MPa) και η μέγιστη πίεση του ταμιευτήρα (MPa).

5.4.1.2 Αναλυτική περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας

Σύμπτυξη του βαρέως κλάσματος σε C_{7+} (Heavy End to C_{7+} Reduction)

- Αρχικά, υπολογίστηκε το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος:

$$MW_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=C_7}^{C_{12+}} z_i MW_i}{\sum_{i=C_7}^{C_{12+}} z_i} \quad (5.4.1.2.1)$$

$$z_i = [z_{C_7} \ z_{C_8} \ \dots \ z_{C_{12+}}] \quad (5.4.1.2.2)$$

$$MW_i = [MW_{C_7} \ MW_{C_8} \ \dots \ MW_{C_{12+}}] \quad (5.4.1.2.3)$$

Άρα,

$$MW_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=C_7}^{C_{12+}} z_i MW_i}{\sum_{i=C_7}^{C_{12+}} z_i} = \frac{z_i MW_i^T}{\sum_{i=C_7}^{C_{12+}} z_i} \quad (5.4.1.2.4)$$

Με MW_i^T τον ανάστροφο πίνακα (Transpose Matrix) του MW_i και z_i την περιεκτικότητα (%) σε κάθε συστατικό $i(=C_7, C_8 \dots C_{12+})$ στο συνολικό δείγμα.

Η διατύπωση στο φύλλο εργασίας excel μέσω μητρικής ανάλυσης έγινε ως εξής:

$$MW_{C_{7+}} = MMULT((z_{C_7} : z_{C_{12+}}); TRANSPOSE(MW_{C_7} : MW_{C_{12+}})) / (SUM(z_{C_7} : z_{C_{12+}})) \quad (5.4.1.2.5)$$

Στους παραπάνω υπολογισμούς τα μοριακά βάρη μετρώνται σε $\frac{kg}{mol}$ και το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος που προέκυψε σε $\frac{kg}{mol}$ μετατράπηκε σε $\frac{g}{mol}$ για τις ανάγκες της υπολογιστικής διαδικασίας.

ii. Έπειτα, υπολογίστηκε η σχετική πυκνότητα του βαρέως κλάσματος:

Για το C_{7+} η πυκνότητα ($\rho_{C_{7+}}$) ισούται με το άθροισμα των γινομένων των συστάσεων με τα μοριακά βάρη, διαιρεμένο με το πηλίκο του προηγούμενου αθροίσματος με τις επιμέρους πυκνότητες των συστατικών από το C_7 έως το C_{12+} . Άρα η σχετική πυκνότητα ($\gamma_{C_{7+}}$) προκύπτει ως το πηλίκο της παραπάνω πυκνότητας με την πυκνότητα του καθαρού νερού ($\rho_w = 1000 \frac{kg}{m^3}$) ως εξής:

$$\gamma_{C_{7+}} = \frac{\rho_{C_{7+}}}{\rho_w} = \frac{\frac{MW_{C_{7+}}}{V_{m_{C_{7+}}}}}{\rho_w} = \frac{\frac{\sum_{i=C_7}^{C_{12+}} z_i MW_i}{\sum_{i=C_7}^{C_{12+}} \frac{z_i MW_i}{\rho_i}}}{1000} \quad (5.4.1.2.6)$$

Ο υπολογισμός στο φύλλο εργασίας excel έγινε μέσω μητρικής εξίσωσης ως εξής:

$$\gamma_{C_{7+}} = \frac{SUM(z_{C_7} : z_{C_{12+}} * MW_{C_7} : MW_{C_{12+}}) / SUM(z_{C_7} : z_{C_{12+}} * MW_{C_7} : MW_{C_{12+}} / \rho_{C_7} : \rho_{C_{12+}})}{1000} \quad (5.4.1.2.7)$$

Στους παραπάνω υπολογισμούς τα μοριακά βάρη μετρώνται σε $\frac{kg}{mol}$, οι πυκνότητες σε $\frac{kg}{m^3}$ ενώ η σχετική πυκνότητα είναι αδιάστατο μέγεθος.

Ιδιότητες βαρέως κλάσματος (Heavy end properties)

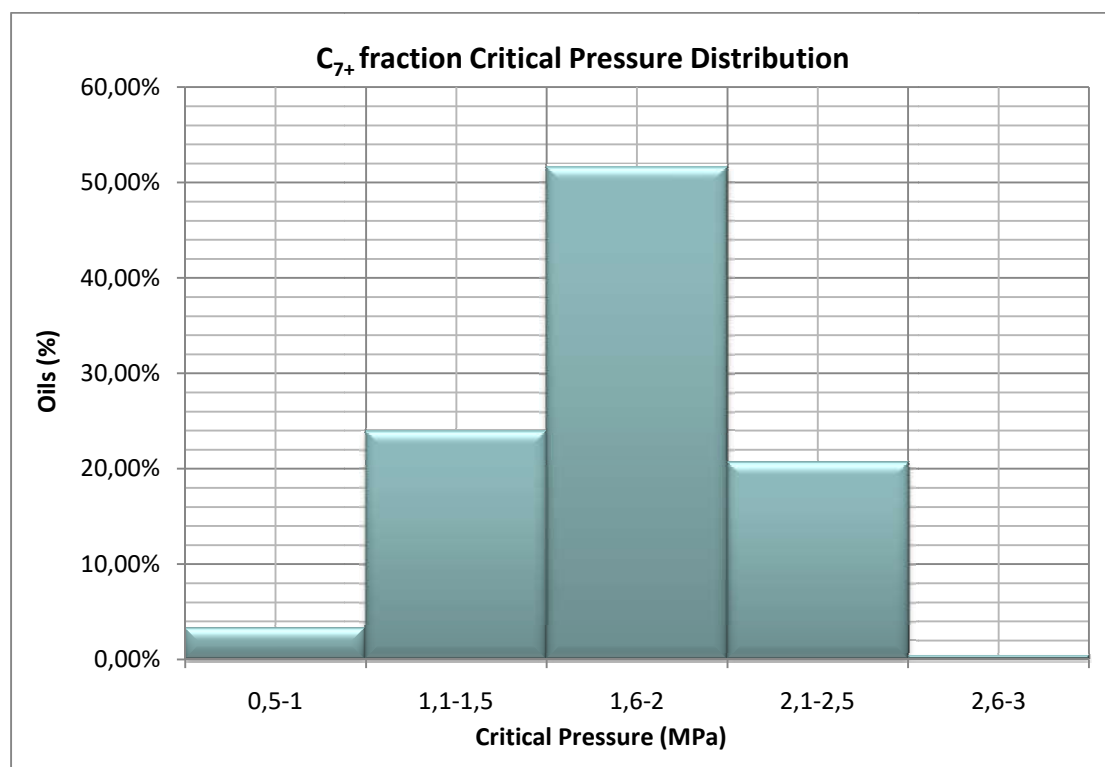
Χρησιμοποιήθηκαν οι συσχετίσεις του Twu για το υπολογισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων (P_c , T_c) και του Lee-Kesler για τον ακεντρικό παράγοντα (ω) (Acentric Factor) του βαρέως κλάσματος. Δεδομένα εισαγωγής ήταν το μοριακό βάρος και η σχετική πυκνότητα του βαρέως κλάσματος και η υπολογιστική διαδικασία είναι αυτή που περιγράφηκε στις Ενότητες 2.8.2 και 2.8.3.

Ειδικά για τον ακεντρικό παράγοντα εάν $\omega = \omega_1$ για $T_{br} = \frac{T_b}{T_c} < 0,8$ και $\omega = \omega_2$ για $T_{br} = \frac{T_b}{T_c} > 0,8$ η τελική επιλογή για στο φύλλο εργασίας excel έγινε μέσω της λογικής συνθήκης IF:

$$\omega = \text{IF}(T_{br} < 0,8; \omega_1; \omega_2) \quad (5.4.1.2.8)$$

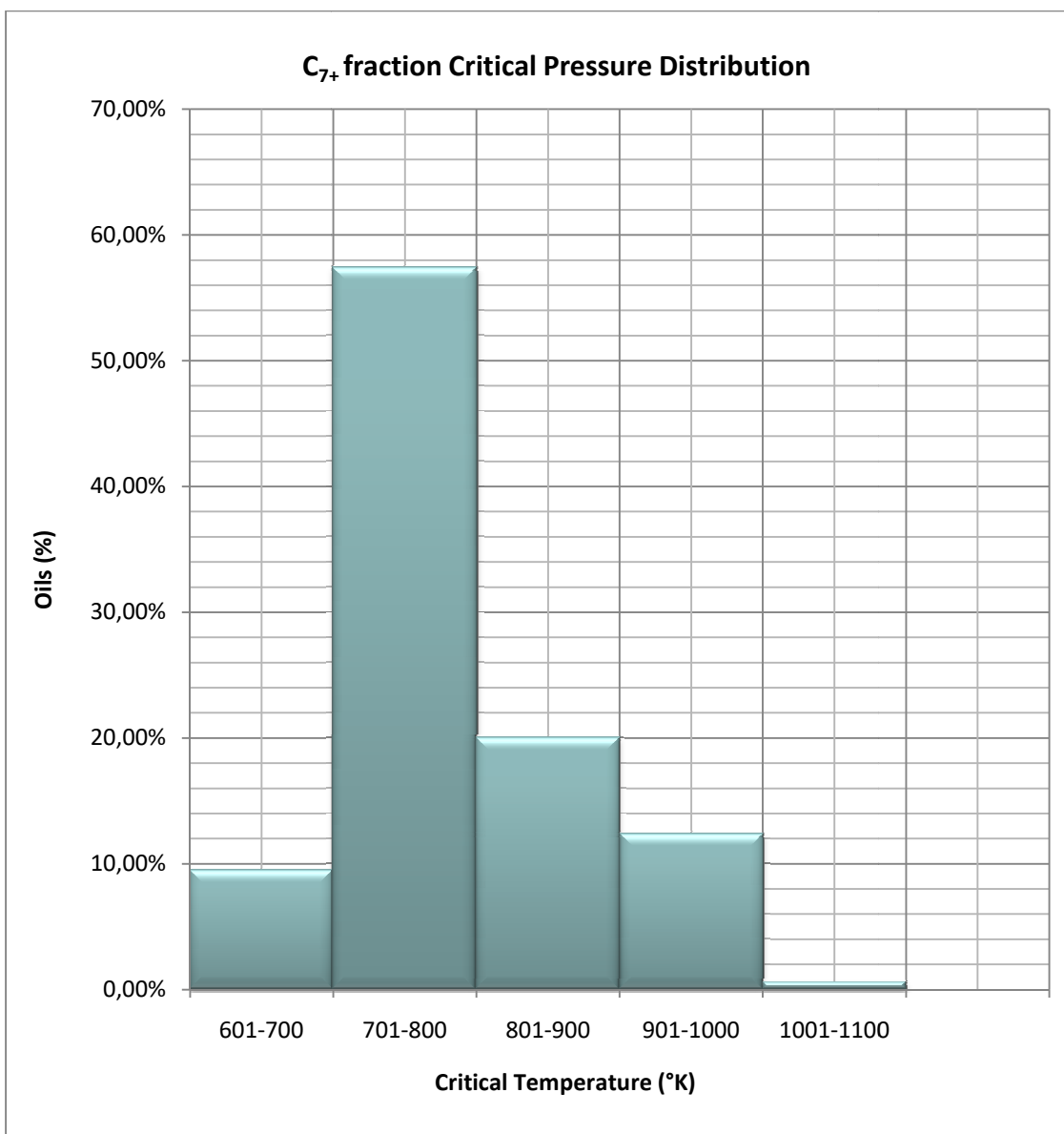
Στατιστική περιγραφή των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα του κλάσματος C_{7+}

Στο Διάγραμμα 5.4.1.2.1 απεικονίζεται η κατανομή των τιμών της **κρίσιμης πίεσης** του κλάσματος C_{7+} των πετρελαίων της βάσης δεδομένων, όπως προέκυψε από τις εξισώσεις του Twu. Η κρίσιμη πίεση του κλάσματος C_{7+} κυμαίνεται μεταξύ της ελάχιστης τιμής των 0,77MPa και της μέγιστης των 2,83MPa, με μια μέση τιμή 1,70 MPa. Η πλειοψηφία (52%) των πετρελαίων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.4.1.2.1, εμφανίζει κρίσιμη πίεση του κλάσματος C_{7+} μεταξύ 1,6MPa και 2MPa. Ένα ποσοστό της τάξης του 23% έχει πίεση από 1,1MPa έως 1,5MPa και ένα 20% από 2,1MPa έως 2,5MPa. Τέλος το 4% των πετρελαίων παρουσιάζει κρίσιμη πίεση του C_{7+} ανάμεσα σε 0,5MPa και 1MPa και περίπου το 1% εμφανίζει τιμή από 2,6MPa έως 3MPa.



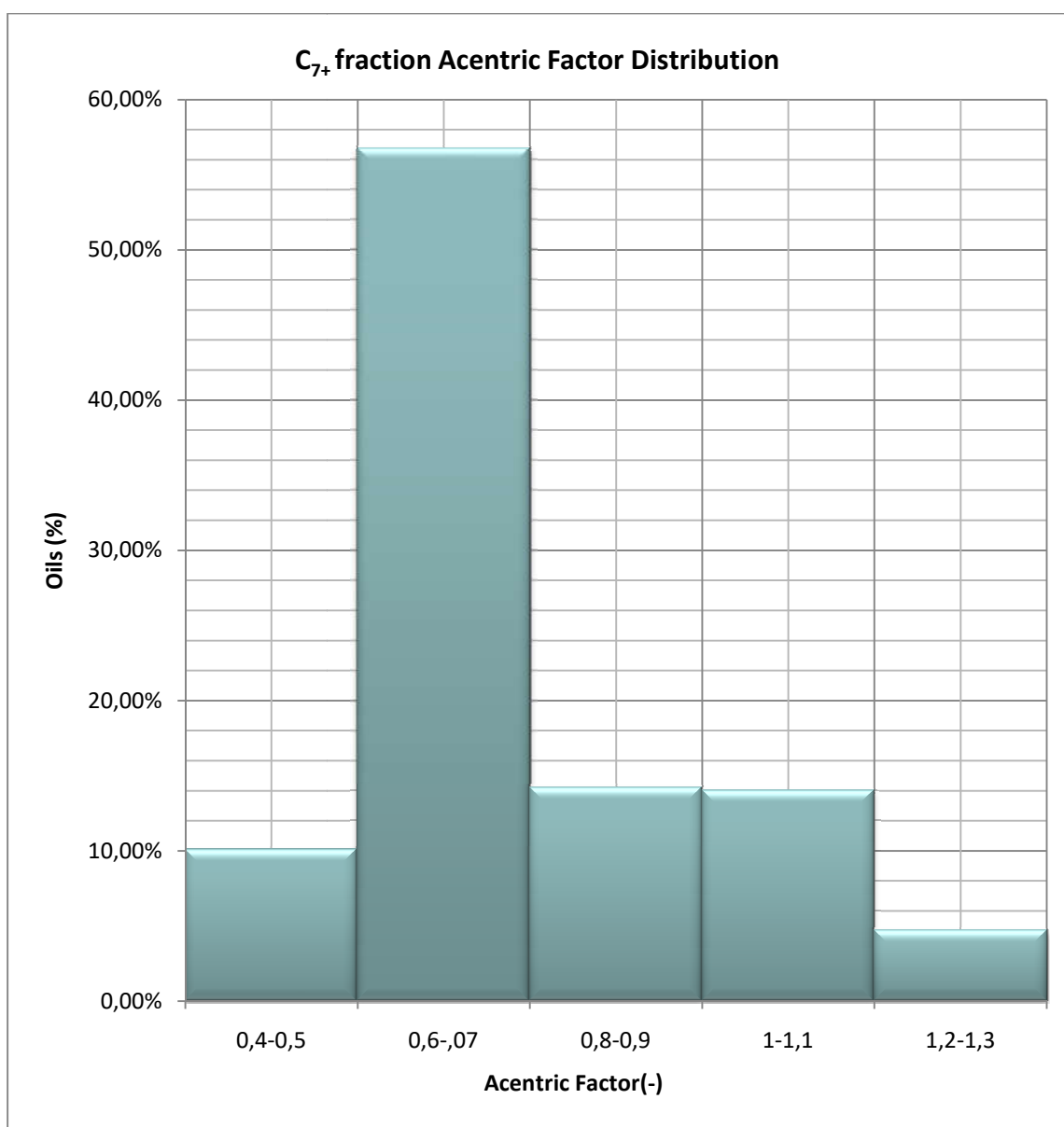
Διάγραμμα 5.4.1.2.1: Κατανομή της κρίσιμης πίεσης του κλάσματος C_{7+} των πετρελαίων της βάσης δεδομένων, όπως προέκυψε από τις εξισώσεις του Twu.

Στο Διάγραμμα 5.4.1.2.2 απεικονίζεται η κατανομή των τιμών της **κρίσιμης θερμοκρασίας** του κλάσματος C_{7+} των πετρελαίων της βάσης δεδομένων, όπως προέκυψε από τις εξισώσεις του Twu. Η κρίσιμη θερμοκρασία του κλάσματος C_{7+} κυμαίνεται μεταξύ της ελάχιστης τιμής των 628°K και της μέγιστης των 1014°K , με μια μέση τιμή 784°K . Η πλειοψηφία (58%) των πετρελαίων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.4.1.2.2, εμφανίζει κρίσιμη θερμοκρασία του κλάσματος C_{7+} μεταξύ 701°K και 800°K . Ένα ποσοστό της τάξης του 20% έχει πίεση από 801°K έως 900°K και ένα 12% από 901°K έως 1000°K . Τέλος το 9% περίπου των πετρελαίων παρουσιάζει κρίσιμη θερμοκρασία του C_{7+} ανάμεσα σε 601°K και 700°K και κάτω από το 1% από 1001°K έως 1100°K .



Διάγραμμα 5.4.1.2.2: Κατανομή της κρίσιμης θερμοκρασίας του κλάσματος C_{7+} των πετρελαίων της βάσης δεδομένων, όπως προέκυψε από τις εξισώσεις του Twu.

Στο Διάγραμμα 5.4.1.2.3 απεικονίζεται η κατανομή των τιμών του **ακεντρικού παράγοντα** του κλάσματος C_{7+} των πετρελαίων της βάσης δεδομένων, όπως προέκυψε από τις εξισώσεις του Twu. Ο ακεντρικός παράγοντας του κλάσματος C_{7+} κυμαίνεται μεταξύ της ελάχιστης τιμής 0,39 και της μέγιστης 1,25, με μια μέση τιμή 0,69. Η πλειοψηφία (56%) των πετρελαίων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.4.1.2.3, εμφανίζει ακεντρικό παράγοντα του κλάσματος C_{7+} μεταξύ 0,6 και 0,7. Ένα ποσοστό της τάξης του 14% από 0,8 έως 0,9 και ένα ακόμη 14% από 1 έως 1,1. Το 10% των πετρελαίων έχει ακεντρικό παράγοντα από 0,4 έως 0,5 και το 4% περίπου εμφανίζει τιμές ακεντρικού παράγοντα μεταξύ 1,2 και 1,3.



Διάγραμμα 5.4.1.2.3: Κατανομή του ακεντρικού παράγοντα του κλάσματος C_{7+} των πετρελαίων της βάσης δεδομένων, όπως προέκυψε από τις εξισώσεις του Twu.

Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης [k_{ij} ή Binary-Interaction Parameters (BIP's for PR EOS)]

Οι τιμές του συντελεστή αλληλεπίδρασης για τα ζεύγη υδρογονανθράκων με εξαίρεση τα ζεύγη C_1/C_{7+} παρουσιάζονται στο Παράρτημα II.

Για τα ζεύγη C_1/C_{7+} ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης υπολογίζεται μέσω της σχέσης του Oellrich^[19]:

$$k_{ij} = A - \left(\frac{2V_{ci}^{\frac{1}{6}}V_{cj}^{\frac{1}{6}}}{V_{ci}^{\frac{1}{3}} + V_{cj}^{\frac{1}{3}}} \right)^B \quad (5.4.1.2.9)$$

Όπου, $A=1$, $B=1,2$ και ο κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος V_c δίνεται σε $\frac{lt}{mole}$.

Η τιμή του κρίσιμου γραμμομοριακού όγκου V_c υπολογίστηκε γνωρίζοντας τις κρίσιμες ιδιότητες πίεσης και θερμοκρασίας για κάθε συστατικό [από τον πίνακα του Katz (Παράρτημα I) για τα συστατικά C_1 έως C_6 και από τις συσχετίσεις T_{wu} για το βαρύ κλάσμα C_{7+}].

Ειδικότερα, ο υπολογισμός του V_{ci} (με το i να ισούται με C_1 έως C_6 για το C_{7+}) έγινε με εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης Peng–Robinson για τιμή του κρίσιμου συντελεστή απόκλισης σταθερή και ίση με 0,3074. Οι τιμές που προέκυψαν συνοψίζονται στον Πίνακα 5.4.1.1.

Ενώ ο κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος V_{cj} για το βαρύ κλάσμα C_{7+} , προέκυψε από τις εξισώσεις του T_{wu} , όπως είναι λογικό είναι διαφορετικός από πετρέλαιο σε πετρέλαιο.

$V_{ci} \text{ (lt/mole)}$							
C_1	C_2	C_3	iC_4	nC_4	iC_5	nC_5	pC_6
0,099	0,148	0,203	0,263	0,255	0,306	0,304	0,344

Πίνακας 5.4.1.1 Κρίσιμος γραμμομοριακός όγκος για τον υπολογισμό του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης (k_{ij}).

Ο πίνακας των συντελεστών αλληλεπίδρασης (Παράρτημα II), είναι τετραγωνικός με διαστάσεις ίδιες με τον αριθμό των συστατικών του μίγματος (12x12 για το βαρύ

κλάσμα C_{7+} στην συγκεκριμένη περίπτωση). Είναι συμμετρικός και τα στοιχεία της διαγωνίου του ισούνται με μηδέν ($k_{ij} = k_{ji}$ και $k_{ii} = k_{jj} = 0$).

Ιδιότητες συστατικών (Compound properties)

Στις ιδιότητες των στοιχείων συμπεριλαμβάνονται οι κρίσιμες πιέσεις και θερμοκρασίες των συστατικών, οι ακεντρικοί τους παράγοντες καθώς και τα μοριακά βάρη. Οι τιμές αυτές για τα συστατικά πέραν του βαρέως κλάσματος είναι γνωστές από τον πίνακα του Katz (Παράρτημα Ι), ενώ για το βαρύ κλάσμα τόσο οι κρίσιμες ιδιότητες όσο και ο ακεντρικός παράγοντας προσδιορίστηκαν παραπάνω από τις συσχετίσεις Twu.

Παράμετροι της Peng- Robinson (PR Parameters)

i. Ανηγμένα μεγέθη:

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (5.4.1.2.10)$$

Όπου, P_r η ανηγμένη πίεση που είναι αδιάστατο μέγεθος, P η πίεση του ταμιευτήρα σε Pa και P_c η κρίσιμη πίεση του ταμιευτήρα σε Pa.

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (5.4.1.2.11)$$

Όπου, T_r η ανηγμένη θερμοκρασία που είναι αδιάστατο μέγεθος, T η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °K και T_c η κρίσιμη θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °K.

ii. Παράμετρος m:

$$\text{Όπου, } \begin{cases} m_1 = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,2699\omega^2 & , \omega < 0,49 \\ m_2 = 0,3796 + 1,485\omega - 0,1644\omega^2 + 0,01667\omega^3 & , \omega \geq 0,49 \end{cases} \quad (5.4.1.2.12)$$

Το m είναι αδιάστατο μέγεθος όπως και ο ακεντρικός παράγοντας. Με βάση τα παραπάνω προκύπτει το m_{final} που ισούται ή με m_1 ή με m_2 .

Η επιλογή αυτή υλοποιήθηκε μέσω της λογικής συνθήκης IF του excel:

$$m_{\text{final}} = \text{IF}(\omega < 0,49; m_1; m_2) \quad (5.4.1.2.13)$$

iii. Παράμετρος α_i :

$$\alpha_i = \left(1 + m_{\text{final}}(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \quad (5.4.1.2.14)$$

Οι παράμετροι α_i και m_{final} είναι αδιάστατα μεγέθη.

iv. Παράμετρος a_i :

$$a_i = \frac{0,45724 T_c^2 \alpha_i 8,3145^2}{P_c} \quad (5.4.1.2.15)$$

Όπου, η κρίσιμη θερμοκρασία είναι σε °K, η κρίσιμη πίεση σε Pa, η παράμετρος α_i αδιάστατη και το a_i έχει μονάδες $\frac{\text{N m}^4}{\text{mol}^2}$.

v. Παράμετρος b_i :

$$b_i = \frac{0,0778 T_c 8,3145}{P_c} \quad (5.4.1.2.16)$$

Όπου, η κρίσιμη θερμοκρασία σε °K, η κρίσιμη πίεση σε Pa και το b_i έχει μονάδες $\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$.

vi. Παράμετρος A_i :

$$A_i = \frac{a_i P}{(8,3145 T)^2} \quad (5.4.1.2.17)$$

Όπου, η παράμετρος a_i σε $\frac{\text{N m}^4}{\text{mol}^2}$, η πίεση του ταμιευτήρα σε Pa, η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °K. Η παράμετρος A_i είναι αδιάστατο μέγεθος.

vii. Παράμετρος B_i :

$$B_i = \frac{b_i P}{8,3145 T} \quad (5.4.1.2.18)$$

Όπου, η παράμετρος b_i σε $\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$, η πίεση του ταμιευτήρα σε Pa η θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε °K. Η παράμετρος B_i είναι αδιάστατο μέγεθος.

viii. Α μίγματος (A_{mix}):

$$A_{mix} = \sum_{i=N_2}^{C_{7+}} \sum_{j=N_2}^{C_{7+}} z_i z_j A_{ij} \quad (5.4.1.2.19)$$

Όπου,

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} \quad (5.4.1.2.20)$$

$$z_i (= z_j) = [z_{N_2} \ z_{CO_2} \ z_{H_2S} \ z_{C_1} \ \dots \ z_{C_{7+}}] \quad (5.4.1.2.21)$$

$$A_i (= A_j) = [A_{N_2} \ A_{CO_2} \ A_{H_2S} \ A_{C_1} \ \dots \ A_{C_{7+}}] \quad (5.4.1.2.22)$$

Άρα,

$$A_{mix} = \sum_{i=N_2}^{C_{7+}} \sum_{j=N_2}^{C_{7+}} z_i z_j (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j} = z_i [(1 - k_{ij}) \sqrt{A_i^T A_j}] z_j^T \quad (5.4.1.2.23)$$

Με A_i^T και z_j^T τους ανάστροφους πίνακες (Transpose Matrix) των A_i και z_j .

Διαίρεση πίνακα κατά κελιά - ‘μπλοκ’ για τον υπολογισμό του A_{mix} (Block Matrix for A_{mix} calculation):

Η διατύπωση στο υπολογιστικό περιβάλλον μέσω μητρωικής ανάλυσης, με βάση την Εξίσωση 5.4.1.2.23, έγινε ως εξής:

$$DAA = MMULT(z_{N_2} : z_{H_2S}; MMULT(MMULT(SQRT(TRANSPOSE(A_{N_2} : A_{H_2S}))); SQRT(A_{N_2} : A_{H_2S}))) * (1 - k_{N_2} : k_{H_2S}); TRANSPOSE(z_{N_2} : z_{H_2S})) \quad (5.4.1.2.24)$$

$$DBA = MMULT(z_{C_1} : z_{pC_6}; MMULT(MMULT(SQRT(TRANSPOSE(A_{C_1} : A_{pC_6}))); SQRT(A_{N_2} : A_{H_2S}))) * (1 - k_{C_1 N_2} : k_{pC_6 N_2}); TRANSPOSE(z_{N_2} : z_{H_2S})) \quad (5.4.1.2.25)$$

$$DCA = MMULT(z_{C_{7+}}; MMULT(MMULT(SQRT(TRANSPOSE(A_{C_{7+}}))); SQRT(A_{N_2} : A_{H_2S}))) * (1 - k_{C_{7+} N_2} : k_{C_{7+} N_2}); TRANSPOSE(z_{N_2} : z_{H_2S})) \quad (5.4.1.2.26)$$

$$DAB = MMULT(z_{N_2} : z_{H_2S}; MMULT(MMULT(SQRT(TRANSPOSE(A_{N_2} : A_{H_2S}))); SQRT(A_{C_1} : A_{pC_6}))) * (1 - k_{N_2 C_1} : k_{H_2S pC_6}); TRANSPOSE(z_{C_1} : z_{pC_6})) \quad (5.4.1.2.27)$$

$$DBB=MMULT(z_{C_1}:z_{pC_6};MMULT(MMULT(SQRT(TRANPOSE(A_{C_1}:A_{pC_6})));SQRT(A_{C_1}:A_{pC_6})))*(1-k_{C_1C_1};k_{pC_6pC_6});TRANPOSE(z_{C_1}:z_{pC_6})) \quad (5.4.1.2.28)$$

$$DCB=MMULT(z_{C_{7+}};MMULT(MMULT(SQRT(TRANPOSE(A_{C_{7+}})));SQRT(A_{C_1}:A_{pC_6})))*(1-k_{C_1C_{7+}};k_{pC_6C_{7+}});TRANPOSE(z_{C_1}:z_{pC_6})) \quad (5.4.1.2.29)$$

$$DAC=MMULT(z_{N_2}:z_{H_2S};MMULT(MMULT(SQRT(TRANPOSE(A_{1N_2}:A_{H_2S})));SQRT(A_{C_1})))*(1-k_{N_2C_{7+}};k_{H_2SC_{7+}});TRANPOSE(z_{C_{7+}})) \quad (5.4.1.2.30)$$

$$DBC=MMULT(z_{C_1}:z_{pC_6};MMULT(MMULT(SQRT(TRANPOSE(A_{C_1}:A_{pC_6})));SQRT(A_{C_{7+}}))*TRANPOSE(1-k_{C_1C_{7+}};k_{pC_6C_{7+}});TRANPOSE(z_{C_{7+}}))) \quad (5.4.1.2.31)$$

$$DCC=MMULT(z_{C_{7+}};MMULT(MMULT(SQRT(TRANPOSE(A_{C_{7+}})));SQRT(A_{C_{7+}}))*(1-k_{C_{7+}C_{7+}});TRANPOSE(z_{C_{7+}}))) \quad (5.4.1.2.32)$$

Όπου, DAA, DBA, DCA, DAB, DBB, DCB, DAC, DBC, DCC τα επιμέρους κελιά (blocks).

Επομένως, το A_{mix} προέκυψε ως το άθροισμα των παραπάνω όρων.

Ο υπολογισμός στο excel έγινε ως εξής:

$$A_{mix}=SUM(DAA:DCC) \quad (5.4.1.2.33)$$

ix. B μίγματος (B_{mix}):

Ενώ το B_{mix} προέκυψε ως το γινόμενο των συστάσεων με τις παραμέτρους B_i .

$$B_{mix} = \sum_{i=N_2}^{C_{7+}} z_i B_i \quad (5.4.1.2.34)$$

Όπου,

$$z_i = [z_{N_2} \ z_{CO_2} \ z_{H_2S} \ z_{C_1} \ \dots \ z_{C_{7+}}] \quad (5.4.1.2.35)$$

$$B_i = [B_{N_2} \ B_{CO_2} \ B_{H_2S} \ B_{C_1} \ \dots \ B_{C_{7+}}] \quad (5.4.1.2.36)$$

Άρα,

$$B_{mix} = \sum_{i=N_2}^{C_{7+}} z_i B_i = z_i B_i^T \quad (5.4.1.2.37)$$

Με B_i^T τον ανάστροφο πίνακα (Transpose Matrix) του B_i .

Ο υπολογισμός στο excel μέσω μητρωικής εξίσωσης έγινε ως εξής:

$$B_{\text{mix}} = \text{MMULT}((z_{N_2} : z_{C_{7+}}); \text{TRANSPOSE}(B_{N_2} : B_{C_{7+}})) \quad (5.4.1.2.38)$$

Συντελεστής απόκλισης (Compressibility Factor)

Η Peng-Robinson μέσω του συντελεστή απόκλισης γράφεται:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (5.4.1.2.39)$$

i. Κυβική εξίσωση (Cubic equation):

Υπολογίστηκαν οι συντελεστές του πολυωνύμου ως εξής:

$$\alpha_0 = -(1 - B) \quad (5.4.1.2.40)$$

$$\alpha_1 = A - 3B^2 - 2B \quad (5.4.1.2.41)$$

$$\alpha_2 = -(AB - B^2 - B^3) \quad (5.4.1.2.42)$$

Οι παράμετροι Q, R, D, S, T και θ υπολογίστηκαν συναρτήσει των παραπάνω συντελεστών με τη μέθοδο Cardano. όπως περιγράφεται στην Ενότητα 2.9.

ii. Περίπτωση 1:

Για $D > 0$ η εξίσωση έχει μια πραγματική ρίζα.

$$Z_{1\text{meth1}} = -\frac{1}{3}\alpha_2 + (S + T) \quad (5.4.1.2.43)$$

iii. Περίπτωση 2:

Για $D < 0$ όλες οι ρίζες της εξίσωσης είναι πραγματικές και άνισες:

$$Z_{1\text{meth2}} = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{1}{3}\alpha_2 \quad (5.4.1.2.44)$$

$$Z_{2\text{meth2}} = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta+2\pi}{3}\right) - \frac{1}{3}\alpha_2 \quad (5.4.1.2.45)$$

$$Z_{3\text{meth}2} = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta+4\pi}{3}\right) - \frac{1}{3}\alpha_2 \quad (5.4.1.2.46)$$

iv. Τελικό Z_f :

Χρησιμοποιήθηκε η λογική συνθήκη IF του excel (μητρική ανάλυση) για τη επιλογή των σωστών τιμών Z ανάλογα με τη διακρίνουσα.

$$Z_{1f} = \text{IF}(D>0; Z_{1\text{meth}2}; Z_{1\text{meth}2}) \quad (5.4.1.2.47)$$

$$Z_{2f} = \text{IF}(D<0; Z_{2\text{meth}2}; 0) \quad (5.4.1.2.48)$$

$$Z_{3f} = \text{IF}(D<0; Z_{3\text{meth}2}; 0) \quad (5.4.1.2.49)$$

v. Z_c :

Χρησιμοποιήθηκε η λογική συνθήκη IF του excel (μητρική ανάλυση). Για Z_f αρνητικό εξετάστηκε ο λόγος πετρελαίου/αερίου (O/G). Για αέριο (O/G=1) το Z_c έλαβε την μη πραγματική τιμή 1000, διαφορετικά για πετρέλαιο (O/G=0) το Z_c πήρε την επίσης αδύνατη τιμή -1000. Για Z_f θετικό το Z_c ισούταν με την τιμή του Z_f .

$$Z_{1c} = \text{IF}(Z_{1f} < 0; \text{IF}(O/G=1; 1000; -1000); Z_{1f}) \quad (5.4.1.2.50)$$

$$Z_{2c} = \text{IF}(Z_{2f} < 0; \text{IF}(O/G=1; 1000; -1000); Z_{2f}) \quad (5.4.1.2.51)$$

$$Z_{3c} = \text{IF}(Z_{3f} < 0; \text{IF}(O/G=1; 1000; -1000); Z_{3f}) \quad (5.4.1.2.52)$$

vi. Συντελεστής απόκλισης Z :

Ο συντελεστής απόκλισης τελικά προσδιορίστηκε μέσω της λογικής συνθήκης IF του excel (μητρική ανάλυση) όπου για λόγο πετρελαίου/αερίου O/G=1 (αέριο) επιλέχθηκε η ελάχιστη από τις τιμές του Z_c , ενώ για O/G=0 (πετρέλαιο) επιλέχθηκε η μέγιστη από τις τιμές του Z_c .

$$Z = \text{IF}(O/G=1; \text{MIN}(Z_{1c}; Z_{3c}); \text{MAX}(Z_{1c}; Z_{3c})) \quad (5.4.1.2.53)$$

Οι τιμές του Z είναι αδιάστατα μεγέθη.

Αποτελέσματα πυκνοτήτων πριν τη διόρθωση όγκου

- i. Όγκος μίγματος πριν την πραγματοποίηση διόρθωσης όγκου:

$$V_{m,mix}^{bvt} = \frac{Z_{8,3145} T}{P} \quad (5.4.1.2.54)$$

Όπου, η μονάδα μέτρησης είναι $\frac{m^3}{mol}$

- ii. Μοριακό βάρος μίγματος (Molar Weight):

$$MW_{mix} = \sum_{i=N_2}^{C_{7+}} z_i MW_i \quad (5.4.1.2.55)$$

Όπου,

$$z_i = [z_{N_2} \ z_{CO_2} \ z_{H_2S} \ z_{C_1} \ ... \ z_{C_{7+}}] \quad (5.4.1.2.56)$$

$$MW_i = [MW_{N_2} \ MW_{CO_2} \ MW_{H_2S} \ MW_{C_1} \ ... \ MW_{C_{7+}}] \quad (5.4.1.2.57)$$

Άρα,

$$MW_{mix} = \sum_{i=N_2}^{C_{7+}} z_i MW_i = z_i MW_i^T \quad (5.4.1.2.58)$$

Με MW_i^T τον ανάστροφο πίνακα (Transpose Matrix) του MW_i .

Ο υπολογισμός στο excel μέσω μητρωικής εξίσωσης έγινε ως εξής:

$$MW_{mix} = MMULT((z_i^{N_2}; z_i^{C_{7+}}); TRANSPOSE(MW_i^{N_2}; MW_i^{C_{7+}})) \quad (5.4.1.2.59)$$

Η μονάδα μέτρησης του μοριακού βάρους μίγματος είναι $\frac{kg}{mol}$.

- iii. Πυκνότητα μίγματος πριν τη διόρθωση όγκου σε συνθήκες P και T (ταμειυτήρα) (Density before Volume Translation):

$$\rho_{mix}^{bvt} = \frac{MW_{mix}}{V_m^{mix}} \quad (5.4.1.2.60)$$

Όπου, η μονάδα μέτρησης είναι $\frac{kg}{m^3}$.

Αποτελέσματα πυκνοτήτων μετά τη διόρθωση όγκου (Volume Translation)

i. Παράμετρος s_i :

Οι αδιάστατες παράμετροι s_i για τα N_2 , CO_2 , H_2S και τα κλάσματα C_1 έως C_6 που χρησιμοποιήθηκαν προέκυψαν από το λογισμικό CMG (Computer Modelling Group).

Η παράμετρος s_i του βαρέως κλάσματος C_{7+} μεταβάλλεται από πετρέλαιο σε πετρέλαιο. Οι διαφορετικές αυτές τιμές προέκυψαν μέσω φόρμουλας με βάση την εξίσωση:

$$s_i = 1 - \frac{d}{MW_i^e} \quad (5.4.1.2.61)$$

Αρχικά, έπρεπε να υπολογιστούν οι **συντελεστές d και e** . Αυτό έγινε μέσω του Solver (Microsoft Excel add-in program). Θεωρήθηκαν οι συντελεστές στο εύρος των τιμών για τις παραφίνες (Εικόνα 2.10.2) και μέσω της Εξίσωσης 5.4.1.2.61 υπολογίστηκαν τα s_i από τους Jhaveri και Youngren. Στη συνέχεια υπολογίστηκε η διαφορά $X^2 - Y^2$, όπου ως X θεωρήθηκαν οι τιμές του s_i από τη CMG και ως Y από τους Jhaveri και Youngren. Η παραπάνω διαφορά θα ισούται περίπου με μηδέν όταν το X θα είναι περίπου ίσο με το Y . Τα e , d που θα ικανοποιούν την παραπάνω συνθήκη είναι αυτά που θα επιλεγθούν για την επίλυση της Εξίσωσης 5.4.1.2.61. Σχεδιάζοντας στους ίδιους άξονες τα διαγράμματα του μοριακού βάρους με τα s_i από τη CMG και του μοριακού βάρους με τα s_i από τους Jhaveri και Youngren παρατηρήθηκε ότι τα ζεύγη (που βρίσκονταν σχεδόν στην ίδια θέση στο διάγραμμα) για τα συστατικά έως και το C_5 είχαν αρνητικές τιμές. Αυτό οφείλεται στο ότι είναι ελαφριά και άρα εξαιρούνται από τη μέτρηση χωρίς να δημιουργούν πρόβλημα αφού τα βαριά είναι αυτά που ουσιαστικά καθορίζουν την πυκνότητα. Άρα, ως X και Y χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές των s_i από το C_6 έως το C_{11} . Οι τελικές τιμές που προέκυψαν είναι **$e=2,296$ και $d=0,186$** . Με αντικατάσταση στην Εξίσωση 5.4.1.2.61 υπολογίζεται για κάθε πετρέλαιο (διαφορετικό μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος) η αδιάστατη παράμετρος s_i .

<i>Component</i>	<i>MW_i</i> (kg/mol)	<i>MW_i</i> (g/mol)	<i>s_i from CMG</i> (-)	<i>s_i from JHAVERI- YOUNGREN</i> (-)
<i>N₂</i>	0,028	28,013	-0,128	-0,236
<i>CO₂</i>	0,044	44,010	-0,094	-0,137
<i>H₂S</i>	0,034	34,080	-0,115	-0,192
<i>C₁</i>	0,016	16,043	-0,154	-0,371
<i>C₂</i>	0,030	30,070	-0,124	-0,220
<i>C₃</i>	0,044	44,097	-0,094	-0,136
<i>iC₄</i>	0,058	58,124	-0,064	-0,080
<i>nC₄</i>	0,058	58,124	-0,064	-0,080
<i>iC₅</i>	0,072	72,151	-0,034	-0,037
<i>nC₅</i>	0,072	72,151	-0,034	-0,037
<i>pC₆</i>	0,084	84,000	-0,009	-0,008
<i>C₇₊</i>	0,096	96,000	-	-

Πίνακας 5.4.1.3: αδιάστατη παράμετρος s_i από το λογισμικό CMG και τους Jhaveri-Youngren

ii. Παράμετρος c_i :

$$c_i = s_i b_i \quad (5.4.1.2.62)$$

Όπου, η μονάδα μέτρησης είναι $\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$.

iii. Όγκος μίγματος μετά την πραγματοποίηση διόρθωσης όγκου (after volume translation):

$$V_{m,\text{mix}}^{\text{avt}} = V_{m,\text{mix}}^{\text{bvt}} - \sum_{i=N_2}^{C_{7+}} z_i c_i \quad (5.4.1.2.63)$$

Όπου,

$$z_i = [z_{N_2} \ z_{CO_2} \ z_{H_2S} \ z_{C_1} \ \dots \ z_{C_{7+}}] \quad (5.4.1.2.64)$$

$$c_i = [c_{N_2} \ c_{CO_2} \ c_{H_2S} \ c_{C_1} \ \dots \ c_{C_{7+}}] \quad (5.4.1.2.65)$$

Άρα,

$$V_{m,mix}^{avt} = V_{m,mix}^{bvt} - \sum_{i=N_2}^{C_{7+}} z_i c_i = V_{m,mix}^{bvt} - z_i c_i^T \quad (5.4.1.2.66)$$

Με c_i^T τον ανάστροφο πίνακα (Transpose Matrix) του c_i .

Ο υπολογισμός μέσω μητρωικής εξίσωσης έγινε ως εξής:

$$V_{m,mix}^{avt} = V_{m,mix}^{bvt} - \text{MMULT}((z_i^{N_2}; z_i^{C_{7+}}); \text{TRANSPOSE}(c_i^{N_2}; c_i^{C_{7+}})) \quad (5.4.1.2.67)$$

Όπου, η μονάδα μέτρησης είναι $\frac{m^3}{mol}$.

- iv. Πυκνότητα αργού πετρελαίου μετά τη διόρθωση όγκου σε συνθήκες P και T (ταμιευτήρα) (Density after Volume Translation):

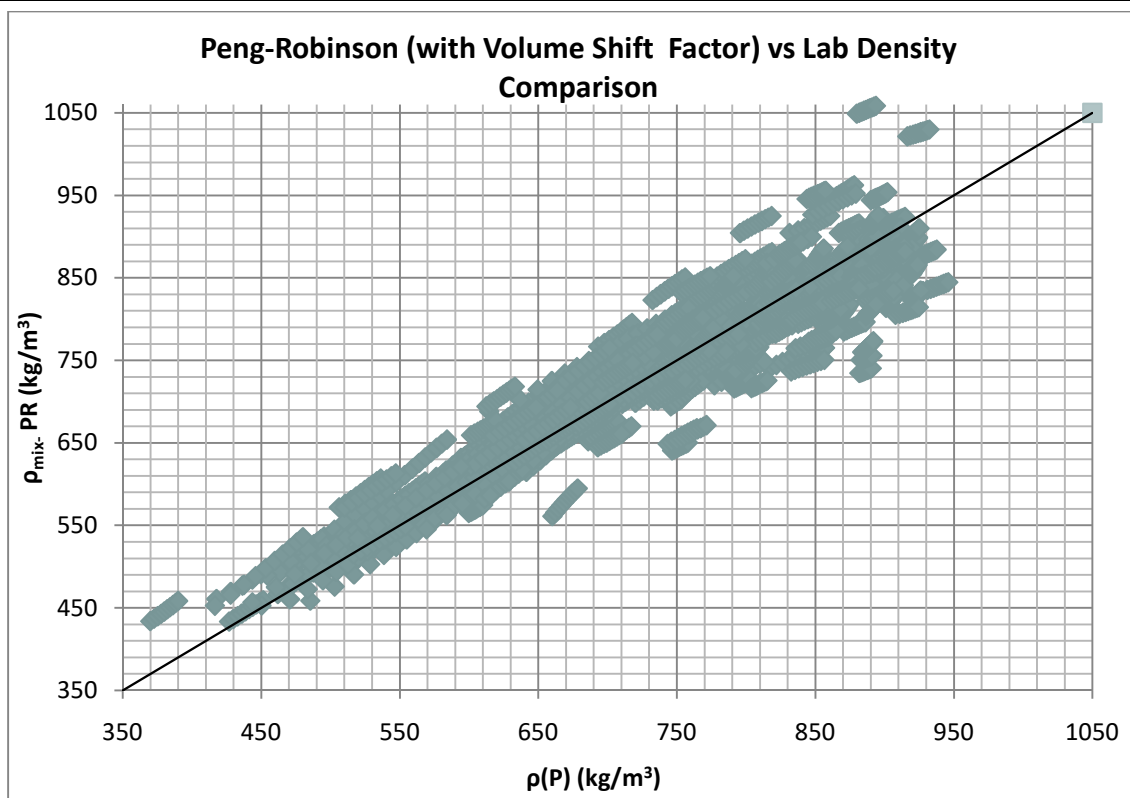
$$\rho_{mix} = \rho_{mix}^{bvt} = \frac{MW_{mix}}{V_{m,mix}^{avt}} \quad (5.4.1.2.68)$$

Όπου, η μονάδα μέτρησης είναι $\frac{kg}{m^3}$.

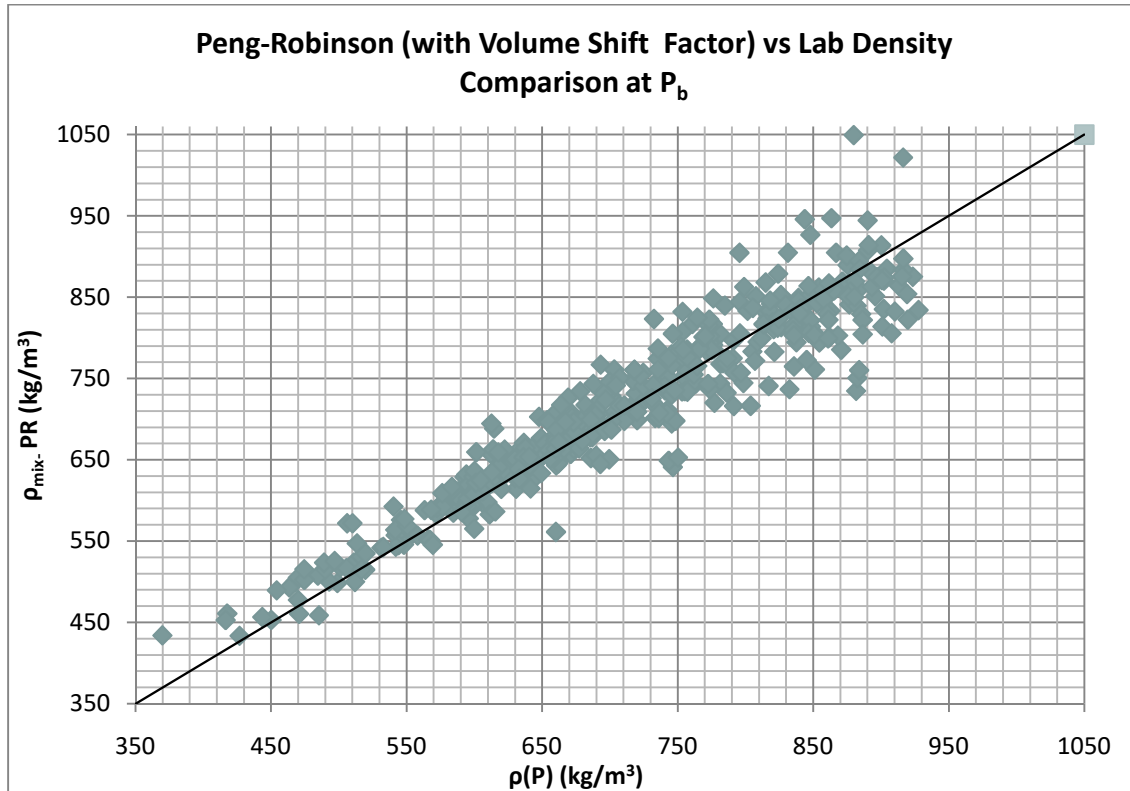
5.4.1.3 Διαγράμματα σύγκρισης αποτελεσμάτων

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα διαγράμματα σύγκρισης των προβλέψεων των πυκνοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών (όπως προέκυψαν μέσω της διαδικασίας που περιγράφηκε στην Ενότητα 5.4.1.2) από την μέθοδο Peng-Robinson, με τις πειραματικές τιμές πυκνοτήτων. Το Διάγραμμα 5.4.1.3.1 αναφέρεται στις πυκνότητες που προκύπτουν για κάθε μια από το σύνολο των δέκα πιέσεων κάθε πετρελαίου ενώ το Διάγραμμα 5.4.1.3.2 στις πυκνότητες που προκύπτουν στο σημείο φυσαλίδας κάθε πετρελαίου, για το σύνολο των πετρελαίων. Αύξηση της πίεσης επιφέρει αύξηση της πυκνότητας. Αυτό απεικονίζεται στο Διάγραμμα 5.4.1.3.1 όπου σε κάθε δεκάδα πυκνοτήτων η χαμηλότερη τιμή πυκνότητας αντιστοιχεί στην μικρότερη πίεση (σημείο φυσαλίδας) και αντίστοιχα η υψηλότερη τιμή πυκνότητας αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη πίεση (μέγιστη πίεση του σχηματισμού). Η μέθοδος Peng-Robinson φαίνεται να λειτουργεί με μικρότερη ακρίβεια για υψηλές τιμές πυκνότητας όπου εμφανίζει

σημαντικές αποκλίσεις. Η παρατήρηση αυτή προκύπτει από τα Διαγράμματα 5.4.1.3.1 και 5.4.1.3.2, όπου για πυκνότητες άνω των $750 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ τα σημεία κατανέμονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις γύρω από την διαγώνιο σε σχέση με τα σημεία που αντιστοιχούν σε πυκνότητες κάτω των $750 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, τα οποία βρίσκονται πλησιέστερα της διαγωνίου. Οι υψηλές αποκλίσεις στην περίπτωση αυτή οφείλονται συνήθως στο υψηλό μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος το οποίο δυσχεραίνει την ακρίβεια των υπολογισμών των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος (P_c , T_c) από τις συσχετίσεις του Twu και άρα επηρεάζει την ακρίβεια της Peng-Robinson (αναλυτική ερμηνεία γίνεται στην Ενότητα 6.3). Παρατηρείται μια υποτίμηση των προβλέψεων των τιμών πυκνότητας πριν τη διόρθωση όγκου. Ωστόσο, μετά τη διαδικασία διόρθωσης (ελάττωση του όγκου και άρα αύξηση της πυκνότητας) όπως φαίνεται στα Διαγράμματα 5.4.1.3.1 και 5.4.1.3.2, λαμβάνει χώρα ως επί το πλείστον υπερεκτίμηση των προβλέψεων της πυκνότητας για χαμηλές πειραματικές τιμές πυκνότητας και υποεκτίμηση των προβλέψεων για πειραματικές τιμές πυκνότητας από $800 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και άνω.



Διάγραμμα 5.4.1.3.1: Υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας πετρελαίων με την μέθοδο Peng-Robinson (untuned) με διόρθωση όγκου σε σχέση με την πειραματική τιμή πυκνότητας, για πιέσεις από το σημείο φουσαλίδας έως και την αρχική πίεση του ταμιευτήρα.



Διάγραμμα 5.4.1.3.2: Υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας πετρελαίων με την μέθοδο Peng-Robinson (untuned) με διόρθωση όγκου σε σχέση με την πειραματική τιμή πυκνότητας, στο σημείο φουσαλίδας.

5.4.2 Μέθοδος Katz (ή ιδανικής διάλυσης)

Η μέθοδος Katz υπολογίζει την πυκνότητα με χρήση επιφανειακών δεδομένων παραγωγής. Σε αντίθεση με τις υπόλοιπες μεθόδους πρόβλεψης πυκνοτήτων που παρουσιάστηκαν στην παρούσα εργασία, δεν χρησιμοποιεί τη σύσταση του μίγματος και παρέχει συχνά εξαιρετικά αξιόπιστα αποτελέσματα με μικρές αποκλίσεις. Η μέθοδος συνιστάται στην αρχική δημοσίευση της μόνο για υγρά και προϋποθέτει πετρελαϊκό ρευστό στο οποίο δεν απαντώνται μη υδρογονανθρακικά συστατικά. Η χρήση της παρέχει εξαιρετικά ακριβείς προβλέψεις για τιμές του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR) εν γένει κάτω από $135 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$ και πυκνότητας API κάτω από 35°.

5.4.2.1 Δεδομένα εισαγωγής του ρευστού του ταμιευτήρα (Reservoir fluid input data)

Συνθήκες Stock Tank Oil (STO Conditions)

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας με χρήση της μεθόδου Katz χρησιμοποιήθηκε η πυκνότητα (ρ_o^{SC}) σε $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και το μοριακό βάρος (MW_o^{SC}) σε $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ του πετρελαίου στο τανκ, (Stock Tank Oil ή STO), το μοριακό κλάσμα του αερίου (n_g) και η πυκνότητα του αερίου στο τανκ (Stock Tank Gas) σε $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, από τα δεδομένα της βάσης.

Συνθήκες ταμιευτήρα (Reservoir Conditions)

Για τις συνθήκες του ταμιευτήρα, δηλαδή την θερμοκρασία (°K), την πίεση στο σημείο φουσαλίδας και τη μέγιστη πίεση (MPa) πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί της μεθόδου με σύσταση C_{7+} . Για κάθε μελέτη υπολογίστηκαν οι πυκνότητες των ρευστών για δέκα τιμές πιέσεων από την πίεση στο σημείο φουσαλίδας έως την μέγιστη πίεση του ταμιευτήρα όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 5.2. Για τις ανάγκες της επεξεργασίας η θερμοκρασία μετατράπηκε σε °F [= (°K – 273,15)1,8 + 32]. Αντίστοιχα, η πίεση μετατράπηκε σε psi (= 145,0377 MPa).

5.4.2.2 Αναλυτική περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας

Υπολογίστηκαν τα εξής:

i. Λόγος αερίου/πετρελαίου (Gas/Oil Ratio)

Η σχέση μεταξύ του λόγου αερίου/πετρελαίου και του μοριακού κλάσματος προσδιορίστηκε ως εξής:

$$\begin{aligned}
 \text{GOR} = \frac{V_g}{V_o} &= \frac{\frac{N_g Z_g R T_{\text{amb}}}{P_{\text{atm}}}}{\frac{m_o}{\rho_o}} = \frac{\frac{N_g 1 \cdot 8,314 \left(\frac{\text{Pa m}^3}{\text{mole K}} \right) 288,15(\text{K})}{101325(\text{Pa})}}{\frac{N_o \text{MW}_o}{\rho_o}} = \frac{N_g}{N_o} \frac{0,02369 \left(\frac{\text{m}^3}{\text{mole}} \right)}{\frac{\text{MW}_o \left(\frac{\text{g}}{\text{mole}} \right)}{\rho_o \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)}} = \\
 &= 0,02369 \frac{N_g}{N_o} \frac{\rho_o}{\text{MW}_o} \frac{\left(\frac{\text{m}^3}{\text{mole}} \right) \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)}{\left(\frac{\text{g}}{\text{mole}} \right)} = 0,02369 \frac{N_g}{N_o} \frac{\rho_o}{\text{MW}_o} \frac{(\text{m}^3) \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)}{(\text{g})} = \\
 &= 0,02369 \frac{N_g}{N_o} \frac{\rho_o}{\text{MW}_o} \frac{(\text{m}^3) \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)}{(10^{-3} \text{kg})} \quad (5.4.2.2.1)
 \end{aligned}$$

και

$$\frac{N_g}{N_o} = \frac{\frac{N_g}{N_F}}{\frac{N_o}{N_F}} = \frac{\frac{N_g}{N_F}}{\frac{N_F - N_g}{N_F}} = \frac{\frac{N_g}{N_F}}{1 - \frac{N_g}{N_F}} = \frac{n_g}{1 - n_g} \quad (5.4.2.2.2)$$

Από τις (5.4.2.2.1) και (5.4.2.2.2):

$$\text{GOR} \left(\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} \right) = 23,69 \frac{n_g}{1 - n_g} \frac{\rho_o}{\text{MW}_o} \frac{\left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right)}{\left(\frac{\text{g}}{\text{mole}} \right)} \quad (5.4.2.2.3)$$

Όπου στις παραπάνω σχέσεις, V_g και V_o είναι οι όγκοι του αερίου και του πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες, N_g , N_o και N_F τα moles αερίου, πετρελαίου και ρευστού σε κανονικές συνθήκες, Z_g ο συντελεστής απόκλισης σε κανονικές συνθήκες, m_o , ρ_o και MW_o η μάζα, η πυκνότητα και το μοριακό βάρος του πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες (STO) και n_g το μοριακό κλάσμα του αερίου. Τέλος, $T_{\text{amb}} (= 288,15 \text{ } ^\circ\text{K})$ και $P_{\text{atm}} (= 101325 \text{ Pa})$ οι διεθνείς πρότυπες συνθήκες για το φυσικό αέριο και τα παρόμοια ρευστά.

Συνοπτικά, όσον αφορά στις μονάδες μέτρησης, το GOR δίνεται σε $\frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$, η πυκνότητα του πετρελαίου STO σε $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και το μοριακό βάρος του πετρελαίου STO σε $\frac{\text{g}}{\text{mole}}$ και το μοριακό κλάσμα του αερίου είναι αδιάστατο.

ii. Σχετική πυκνότητα πετρελαίου τανκ:

$$\gamma_o = \frac{\rho_o^{\text{SC}}}{1000} \quad (5.4.2.2.4)$$

iii. Σχετική πυκνότητα API του πετρελαίου:

$$\gamma_{\text{API}} = \left(\frac{141,5}{\gamma_o} \right) - 131,5 \quad (5.4.2.2.5)$$

iv. Φαινόμενη πυκνότητα του διαλελυμένου αερίου:

$$\rho_{\text{ga}} = 38,52 \cdot 10^{-0,00326\gamma_{\text{API}}} + (94,75 - 33,93 \log \gamma_{\text{API}}) \log \gamma_g \quad (5.4.2.2.6)$$

Η φαινόμενη πυκνότητα του διαλελυμένου αερίου προέκυψε σε $\frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3}$ και πολλαπλασιαζόμενη με 16,02 μετατράπηκε $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

v. Φαινόμενη πυκνότητα του πετρελαίου του ταμιευτήρα:

Από όσα αναφέρθηκαν στην Ενότητα 3.2 και την αρχή διατήρησης της μάζας, η πυκνότητα του ρευστού ταμιευτήρα (ρ_F) σε κανονικές συνθήκες θα υπολογιζόταν από την:

$$\rho_F = \frac{m_F}{V_F} = \frac{m_o + m_g}{V_F} \quad (5.4.2.2.7)$$

Εάν οι όγκοι του υγρού και του αερίου ήταν προσθετικοί, τότε ο όγκος του μίγματος (V_F) θα ήταν:

$$V_F = V_o + V_g \quad (5.4.2.2.8)$$

Αρα, από την Εξίσωση 5.4.2.2.7 προκύπτει:

$$\rho_F = \frac{m_F}{V_F} = \frac{m_o + m_g}{V_o + V_g} = \frac{m_o + m_g}{\frac{m_o}{\rho_o} + \frac{m_g}{\rho_g}} \quad (5.4.2.2.9)$$

Ωστόσο, οι όγκοι του υγρού και του αερίου τανκ δεν είναι προσθετικοί (Ενότητα 3.2).

Με τη μέθοδο της ιδανικής διάλυσης προσδιορίζεται μια τιμή για την πυκνότητα του αερίου ώστε να ισχύει η Εξίσωση 5.4.2.2.9. Η πυκνότητα αυτή ονομάζεται φαινόμενη πυκνότητα του αερίου τανκ (ρ_{ga}) για φαινόμενο όγκο V_{ga} και η Εξίσωση 5.4.2.2.9 γίνεται:

$$\rho_{oa} = \rho_F = \frac{m_F}{V_F} = \frac{m_o + m_g}{V_o + V_{ga}} = \frac{m_o + m_g}{\frac{m_o}{\rho_o} + \frac{m_g}{\rho_{ga}}} \quad (5.4.2.2.10)$$

Η φαινόμενη πυκνότητα του αερίου τανκ μπορεί να προσδιοριστεί με χρήση του διαγράμματος της ειδικής πυκνότητας του αερίου τανκ και της πυκνότητας του πετρελαίου STO. Οι μάζες του αερίου και του πετρελαίου τανκ προσδιορίζονται ως ακολούθως:

$$\begin{aligned} \rho_{oa} &= \frac{m_o + m_g}{\frac{m_o}{\rho_o} + \frac{m_g}{\rho_{ga}}} = \frac{N_o MW_o + N_g MW_g}{\frac{N_o MW_o}{\rho_o} + \frac{N_g MW_g}{\rho_{ga}}} = \frac{\frac{N_o MW_o}{N_F} + \frac{N_g MW_g}{N_F}}{\frac{N_o MW_o}{N_F \rho_o} + \frac{N_g MW_g}{N_F \rho_{ga}}} = \frac{n_o MW_o + n_g MW_g}{\frac{n_o MW_o}{\rho_o} + \frac{n_g MW_g}{\rho_{ga}}} = \\ &= \frac{(1 - n_g) MW_o + n_g MW_g}{\frac{(1 - n_g) MW_o}{\rho_o} + \frac{n_g MW_g}{\rho_{ga}}} = \frac{1 + \frac{n_g}{1 - n_g} \frac{MW_g}{MW_o}}{\frac{1}{\rho_o} + \frac{n_g}{1 - n_g} \frac{MW_g}{MW_o} \frac{1}{\rho_{ga}}} \end{aligned} \quad (5.4.2.2.11)$$

Δεδομένου του ότι:

$$GOR\left(\frac{m^3}{m^3}\right) = 23,69 \frac{n_g}{1 - n_g} \frac{\rho_o}{MW_o} \left(\frac{\frac{kg}{m^3}}{\frac{g}{mole}}\right) \rightarrow \frac{n_g}{1 - n_g} \frac{1}{MW_o \left(\frac{g}{mole}\right)} = \frac{GOR\left(\frac{m^3}{m^3}\right)}{23,69} \frac{1}{\rho_o \left(\frac{kg}{m^3}\right)} \quad (5.4.2.2.12)$$

η Εξίσωση 5.4.2.2.11 γίνεται:

$$\rho_{oa} = \frac{1 + \frac{GOR}{23,69} \frac{MW_g}{\rho_o}}{\frac{1}{\rho_o} + \frac{GOR}{23,69} \frac{MW_g}{\rho_o} \frac{1}{\rho_{ga}}} \quad (5.4.2.2.13)$$

Το μοριακό βάρος του αερίου τανκ μπορεί να υπολογίζεται μέσω της σχετικής του πυκνότητας:

$$\gamma_g = \frac{MW_g}{MW_{air}} \rightarrow MW_g = \gamma_g MW_{air} \quad (5.4.2.2.14)$$

και άρα η φαινόμενη πυκνότητα του πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες είναι:

$$\rho_{oa} = \frac{1 + \frac{GOR}{23,69} \frac{MW_g}{\rho_o}}{\frac{1}{\rho_o} + \frac{GOR}{23,69} \frac{MW_g}{\rho_{ga}}} \rightarrow \rho_{oa} = \frac{1 + \frac{GOR}{23,69} \frac{\gamma_g MW_{air}}{\rho_o}}{\frac{1}{\rho_o} (1 + \frac{GOR}{23,69} \frac{\gamma_g MW_{air}}{\rho_{ga}})} \rightarrow \rho_{oa} = \rho_o \frac{1 + \frac{GOR}{23,69} \frac{\gamma_g MW_{air}}{\rho_o}}{1 + \frac{GOR}{23,69} \frac{\gamma_g MW_{air}}{\rho_{ga}}} \quad (5.4.2.2.15)$$

Όπου, $MW_{air}=28,97 \frac{g}{mol}$ το μοριακό βάρος του καθαρού αέρα.

Η φαινόμενη πυκνότητα του πετρελαίου προέκυψε σε $\frac{kg}{m^3}$ και πολλαπλασιαζόμενη με 0,0624 μετατράπηκε $\frac{lbm}{ft^3}$.

vi. Διόρθωση για την συμπίεση:

$$\Delta\rho_p = 10^{-3}(0,167 + 16,181 \cdot 10^{-0,0425\rho_{oa}})P - 10^{-8}(0,299 + 263 \cdot 10^{0,06038\rho_{oa}})P^2 \quad (5.4.2.2.16)$$

vii. Διόρθωση για την θερμική διαστολή

$$\Delta\rho_T = (T - 60) \left[0,0133 + 152,4(\rho_{oa} + \Delta\rho_p)^{-2,45} \right] - (T - 60)^2 \left[8,1 \cdot 10^{-6} - 0,0622 \cdot 10^{-0,0764\rho_{oa} + \Delta\rho_p} \right] \quad (5.4.2.2.17)$$

Όπου οι διορθώσεις προέκυψαν σε $\frac{lbm}{ft^3}$ καθώς και η φαινόμενη πυκνότητα του πετρελαίου ήταν σε $\frac{lbm}{ft^3}$. Η πίεση του ταμιευτήρα ήταν σε psi και η θερμοκρασία του σε °F.

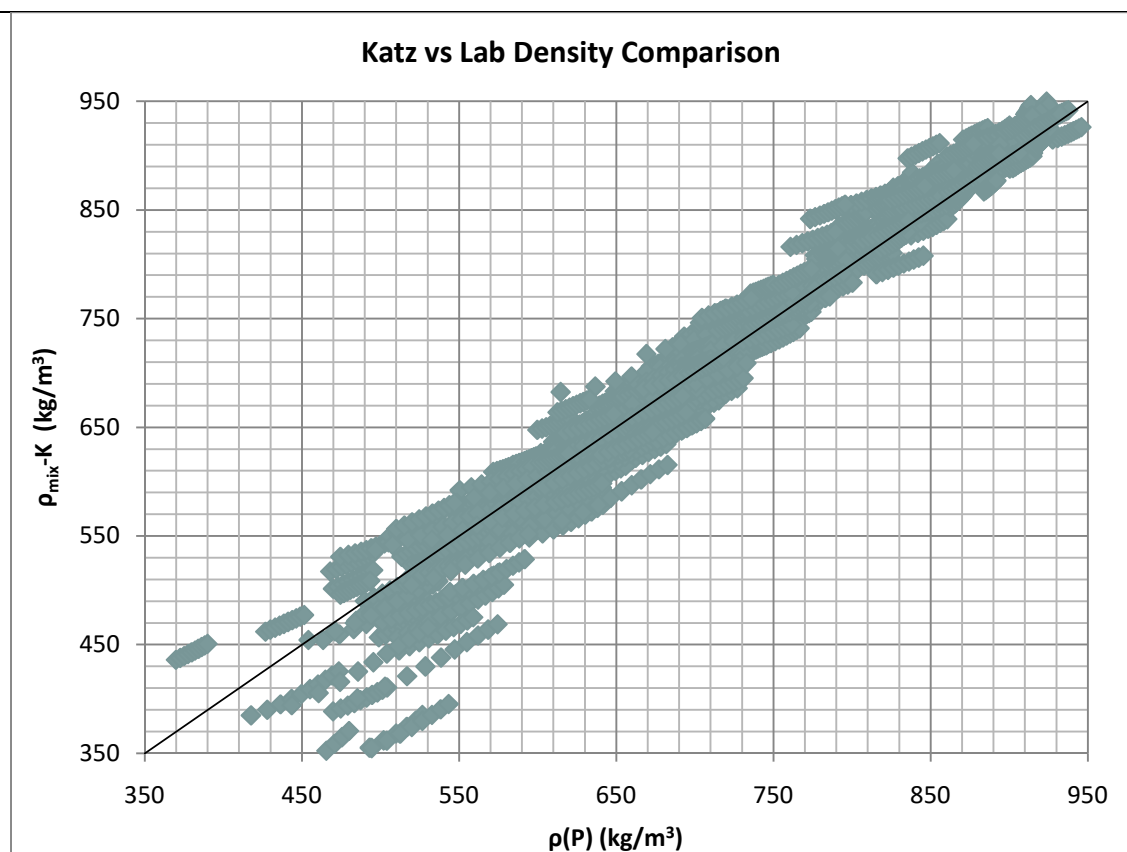
viii. Πυκνότητα αργού πετρελαίου σε συνθήκες P και T (ταμιευτήρα):

$$\rho_{mix} = \rho_{oa} + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T \quad (5.4.2.2.18)$$

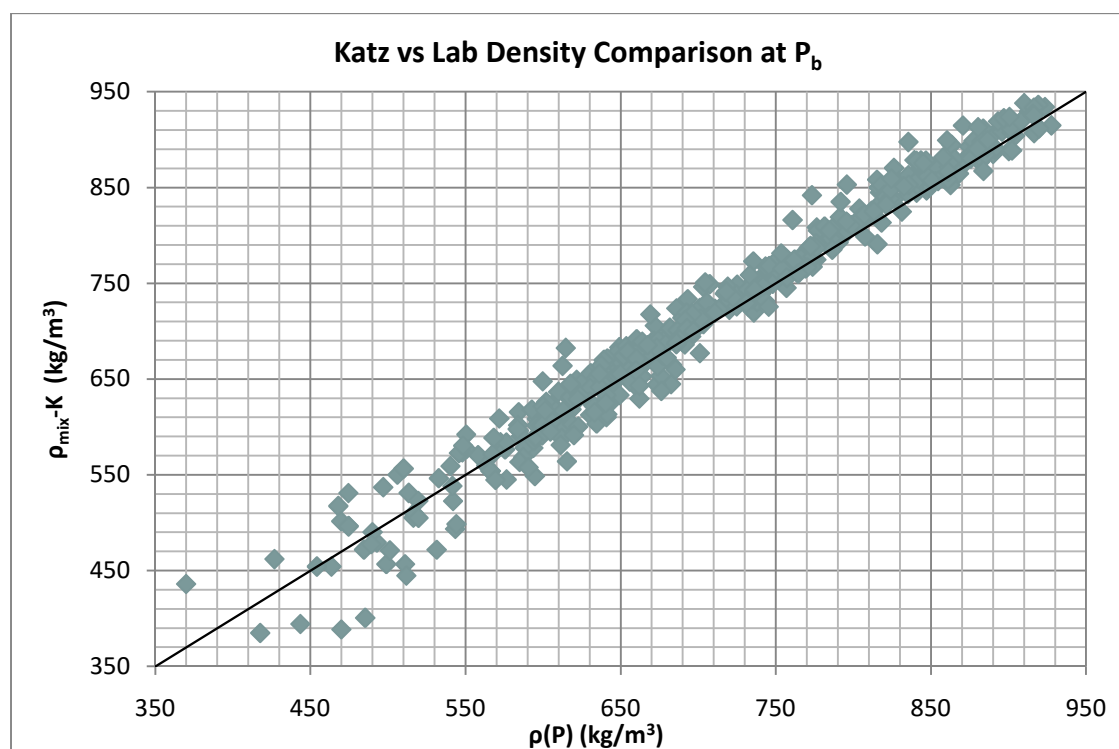
Όπου, η μονάδα μέτρησης της πυκνότητας αργού πετρελαίου ήταν το $\frac{lbm}{ft^3}$. Έγινε μετατροπή της τιμής αυτής σε $\frac{kg}{m^3}$ πολλαπλασιάζοντας με 16,02.

5.4.2.3 Διαγράμματα σύγκρισης αποτελεσμάτων

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα διαγράμματα σύγκρισης των προβλέψεων των πυκνοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών, (όπως προέκυψαν μέσω της διαδικασίας που περιγράφηκε στην Ενότητα 5.4.2.2) από την μέθοδο Katz, με τις πειραματικές τιμές πυκνότητας. Το Διάγραμμα 5.4.2.3.1 αναφέρεται στις πυκνότητες που προκύπτουν για το σύνολο των δέκα πιέσεων κάθε πετρελαίου ενώ το Διάγραμμα 5.4.2.3.2 στις πυκνότητες που προκύπτουν στο σημείο φυσαλίδας κάθε πετρελαίου, για το σύνολο των πετρελαίων. Παρατηρούνται σε γενικές γραμμές μικρές αποκλίσεις μεταξύ των προβλέψεων των πυκνοτήτων της μεθόδου Katz και των πειραματικών τιμών (σημεία πλησίον της κεντρικής διαγωνίου). Η μέθοδος ωστόσο φαίνεται να μην υπολογίζει με ακρίβεια τις χαμηλές τιμές πυκνότητας όπου και παρουσιάζονται οι μεγαλύτερες αποκλίσεις. Η παρατήρηση αυτή προκύπτει από τα Διαγράμματα 5.4.2.3.1 και 5.4.2.3.2, όπου για πειραματικές τιμές πυκνότητας κάτω των $600 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ τα σημεία κατανέμονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις γύρω από την διαγώνιο σε σχέση με τα σημεία που αντιστοιχούν σε πειραματικές πυκνότητες άνω των $600 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, τα οποία βρίσκονται πλησιέστερα της διαγωνίου. Οι αποκλίσεις των προβλεπόμενων από τις πειραματικές τιμές πυκνότητας στις χαμηλές πυκνότητες οφείλονται κατά κύριο λόγο σε πετρέλαια με υψηλές περιεκτικότητες σε ανόργανα συστατικά, σε υψηλής πτητικότητας πετρέλαια, σε βιοαποδομημένα πετρέλαια αλλά και σε ανακριβή δεδομένα παραγωγής. Αναλυτική ερμηνεία των αποκλίσεων αυτών πραγματοποιείται στην Ενότητα 6.3. Επικρατεί υπερεκτίμηση των υπολογιζόμενων από τη μέθοδο Katz προβλέψεων των πυκνοτήτων για πειραματικές τιμές πυκνότητας από $650 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και άνω ενώ αντίθετα υποτίμηση των προβλέψεων των πυκνοτήτων για πειραματικές τιμές χαμηλότερες των $550 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.



Διάγραμμα 5.4.2.3.1: Υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας πετρελαίων με την μέθοδο Katz σε σχέση με την πειραματική τιμή πυκνότητας, για πιέσεις από το σημείο φυσαλίδας έως και την αρχική πίεση του ταμιευτήρα.



Διάγραμμα 5.4.2.3.2: Υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας πετρελαίων με την μέθοδο Katz σε σχέση με την πειραματική τιμή πυκνότητας, στο σημείο φυσαλίδας.

5.4.3 Μέθοδος Standing–Katz

Η μέθοδος Standing–Katz συνεισφέρει στον υπολογισμό της πυκνότητας σε ικανοποιητικό βαθμό και συχνά επιλέγεται η χρήση της. Παρουσιάζει ωστόσο το μειονέκτημα πως απαιτεί να είναι γνωστή η σύσταση του ρευστού, η οποία όμως δεν είναι πάντοτε διαθέσιμη. Δεν συνιστάται για περιπτώσεις όπου υπάρχουν στο πετρελαϊκό ρευστό μη υδρογονάνθρακες. Επίσης, για θερμοκρασίες άνω των 240°F (388°K) εν γένει, δημιουργούνται προβλήματα στον υπολογισμό των όρων διόρθωσης για τη συμπίεση και τη θερμική διαστολή από τις κανονικές συνθήκες στις συνθήκες του ταμιευτήρα.

5.4.3.1 Δεδομένα εισαγωγής του ρευστού του ταμιευτήρα (*Reservoir fluid input data*)

Σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα (Reservoir Fluid Composition) και χαρακτηριστικά του βαρέως κλάσματος

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας με χρήση της μεθόδου Standing–Katz απαιτήθηκε η σύσταση του μίγματος για το κάθε πετρέλαιο σε N₂, CO₂, H₂S, καθώς και C₁ έως C₆ και C₇₊. Τέλος, γνωστό ήταν το μοριακό βάρος ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) αλλά και η πυκνότητα του βαρέως κλάσματος ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$) (Heavy Ends Data). Για τις ανάγκες της επεξεργασίας το μοριακό βάρος μετατράπηκε σε $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

Συνθήκες ταμιευτήρα (Reservoir Conditions)

Επιπλέον γνωστή ήταν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα, η πίεση στο σημείο φουσαλίδας και η μέγιστη πίεση του ταμιευτήρα. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για σύσταση C₇₊. Για κάθε μελέτη υπολογίστηκαν οι πυκνότητες των ρευστών για δέκα τιμές πιέσεων από την πίεση στο σημείο φουσαλίδας έως την μέγιστη πίεση του ταμιευτήρα. Για τις ανάγκες της επεξεργασίας η θερμοκρασία μετατράπηκε σε °F [= (°K – 273,15)1,8 + 32]. Αντίστοιχα, η πίεση μετατράπηκε σε psi (= 145,0377 MPa).

5.4.3.2 Αναλυτική περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας

Σύμπτυξη του βαρέως κλάσματος σε C₇₊ (Heavy End to C₇₊ Reduction)

Η σύμπτυξη έγινε όπως και στην μέθοδο Peng-Robinson (Ενότητα 5.4.1).

Μέθοδος Standing-Katz

Αρχικά έγινε υπολογισμός των παρακάτω παραμέτρων:

i. Μάζα κάθε συστατικού σε ένα mole: $m_i = z_i MW_i$ (5.4.3.2.1)

Η παραπάνω εξίσωση πραγματοποιήθηκε για τα συστατικά C_1 έως C_{7+} . Το μοριακό βάρος κάθε συστατικού ήταν σε $\frac{kg}{mol}$. Η μάζα που προέκυψε σε $\frac{kg}{mol}$ μετράπηκε σε $\frac{g}{mol}$ και έπειτα σε lbm πολλαπλασιαζόμενη με 0,0022.

ii. Όγκος του C_{3+} :

$$V_{C_{3+}} = \sum_{i=C_3}^{C_{7+}} \frac{m_i}{\rho_i} \quad (5.4.3.2.2)$$

Ο όγκος προέκυψε σε ft^3 καθώς η μάζα ήταν σε lbm και η πυκνότητα του συστατικού σε $\frac{lb}{ft^3}$.

iii. Μάζα του C_{2+} :

$$m_{C_{2+}} = \sum_{i=C_2}^{C_{7+}} m_i \quad (5.4.3.2.3)$$

Ο υπολογισμός μέσω μητρωικής εξίσωσης στο φύλο εργασίας του excel έγινε ως εξής:

$$m_{C_{2+}} = \text{SUM}(m_{C_2} : m_{C_{7+}}) \quad (5.4.3.2.4)$$

Η παραπάνω μάζα προέκυψε σε lbm.

iv. Παράμετροι:

$$\alpha = 0,3167 V_{C_{2+}} \quad (5.4.3.2.5)$$

$$b = m_{C_2} - 0,3167 m_{C_{2+}} + 15,3 V_{C_{3+}} \quad (5.4.3.2.6)$$

$$c = -5,3 m_{C_{2+}} \quad (5.4.3.2.7)$$

v. Πυκνότητα του C_{2+} :

$$\rho_{C_{2+}} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (5.4.3.2.8)$$

Η πυκνότητα του C_{2+} προκύπτει σε $\frac{lb}{ft^3}$.

vi. Όγκος του C_{2+} :

$$V_{C_{2+}} = V_{C_{3+}} + \frac{m_{C_2}}{\rho_{C_2}} = V_{C_{3+}} + \frac{m_{C_2}}{15,3 + 0,3167\rho_{C_{2+}}} \quad (5.4.3.2.9)$$

Ο όγκος του C_{2+} προέκυψε σε ft^3 , καθώς ο όγκος του C_{3+} ήταν σε ft^3 , η μάζα του C_2 σε lbm και οι πυκνότητες των C_2 και C_{2+} σε $\frac{lb}{ft^3}$.

vii. Μάζα του C_{1+} :

$$m_{C_{1+}} = \sum_{i=C_1}^{C_{7+}} m_i \quad (5.4.3.2.10)$$

Ο υπολογισμός μέσω μητρωικής ανάλυσης στο φύλο εργασίας του excel έγινε ως εξής:

$$m_{C_{1+}} = \text{SUM}(m_{C_1} : m_{C_{7+}}) \quad (5.4.3.2.11)$$

viii. Παράμετροι:

$$\alpha = 0,45V_{C_{2+}} \quad (5.4.3.2.12)$$

$$b = m_{C_1} - 0,45m_{C_{1+}} + 0,312V_{C_{2+}} \quad (5.4.3.2.13)$$

$$c = -0,312m_{C_{1+}} \quad (5.4.3.2.14)$$

ix. Ψευδοπυκνότητα του αργού πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες (εμπεριέχοντας το διαλελυμένο αέριο):

$$\rho_{po} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (5.4.3.2.15)$$

Η ψευδοπυκνότητα προέκυψε σε $\frac{lb}{ft^3}$.

- x. Διόρθωση για την συμπίεση των πετρελαίων από τις κανονικές συνθήκες στις συνθήκες του ταμιευτήρα:

$$\Delta\rho_p = 10^{-3}(0,167 + 16,181 \cdot 10^{-0,0425\rho_{po}})P - 10^{-8}(0,299 + 263 \cdot 10^{0,06038\rho_{po}})P^2 \quad (5.4.3.2.16)$$

- xi. Διόρθωση για την θερμική διαστολή των πετρελαίων από τις κανονικές συνθήκες στις συνθήκες του ταμιευτήρα:

$$\Delta\rho_T = (T - 60)[0,0133 + 152,4(\rho_{po} + \Delta\rho_p)^{-2,45}] - (T - 60)^2[8,1 \cdot 10^{-6} - 0,0622 \cdot 10^{-0,0764(\rho_{po} + \Delta\rho_p)}] \quad (5.4.3.2.17)$$

Όπου, μονάδα μέτρησης των διορθώσεων το $\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$.

- xii. Πυκνότητα αργού πετρελαίου σε συνθήκες P και T (ταμιευτήρα)

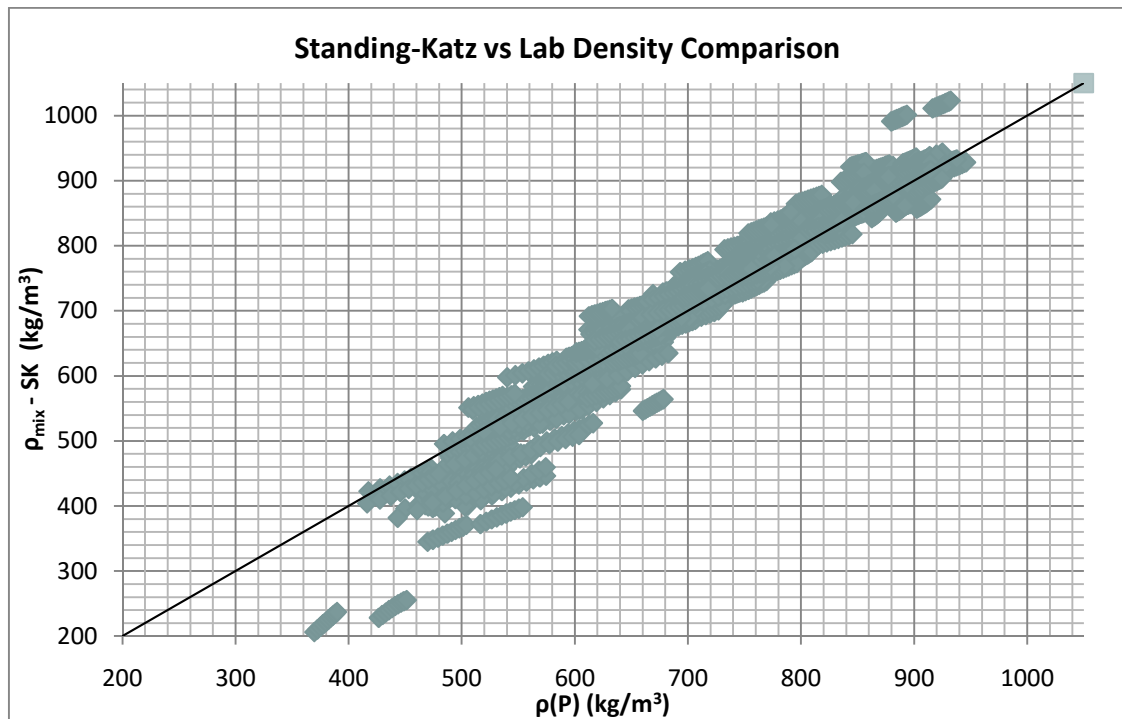
$$\rho_{\text{mix}} = \rho_{po} + \Delta\rho_p - \Delta\rho_T \quad (5.4.3.2.18)$$

Η πυκνότητα προέκυψε σε $\frac{\text{lb}}{\text{ft}^3}$ και μετατράπηκε τελικά σε $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

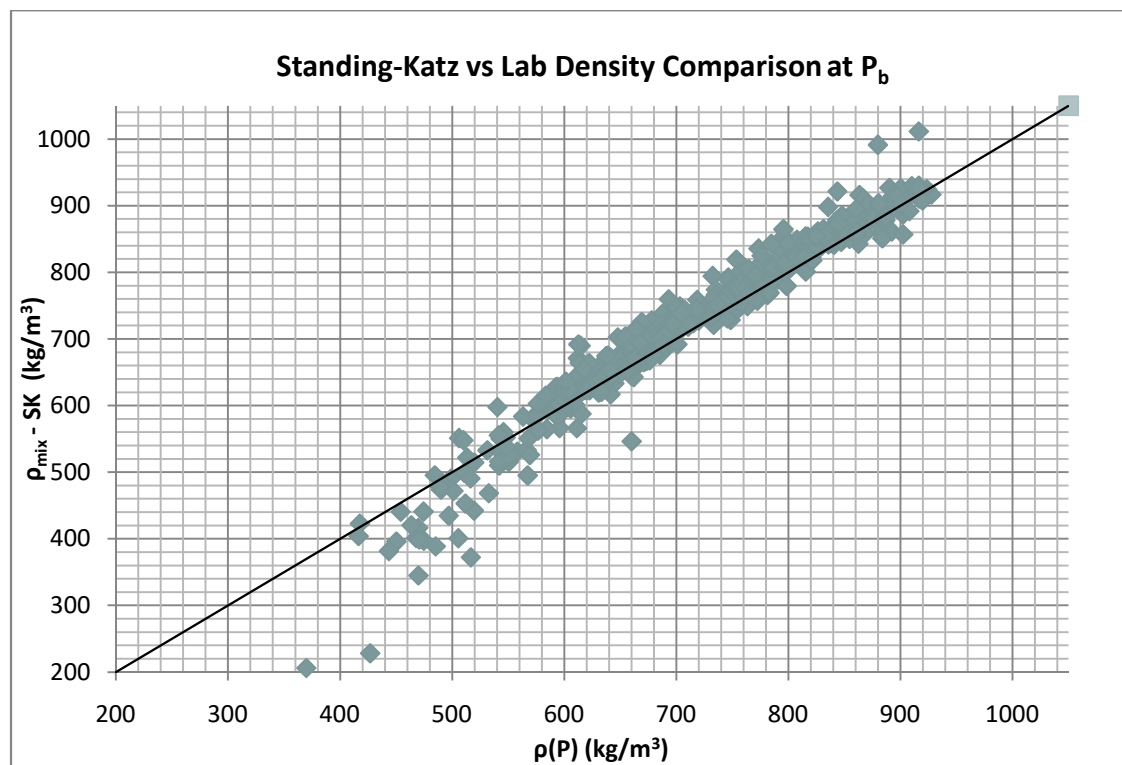
5.4.3.3 Διαγράμματα σύγκρισης αποτελεσμάτων

Στην υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα διαγράμματα σύγκρισης των προβλέψεων των πυκνοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών (όπως προέκυψαν μέσω της διαδικασίας που περιγράφηκε στην Ενότητα 5.4.3.2) από την μέθοδο Standing-Katz, με τις πειραματικές τιμές πυκνοτήτων. Το Διάγραμμα 5.4.3.3.1 αναφέρεται στις πυκνότητες που προκύπτουν για το σύνολο των δέκα πιέσεων κάθε πετρελαίου ενώ το Διάγραμμα 5.4.3.3.2 στις πυκνότητες που προκύπτουν στο σημείο φυσαλίδας κάθε πετρελαίου, για το σύνολο των πετρελαίων. Είναι εμφανείς υψηλότερες αποκλίσεις των προβλέψεων των πυκνοτήτων για τις χαμηλότερες πειραματικές τιμές πυκνότητας. Παρατηρείται υπερεκτίμηση των υπολογιζόμενων από τη μέθοδο Standing-Katz πυκνοτήτων για πειραματικές τιμές πυκνότητας από $650 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και άνω ενώ αντίθετα υποτίμηση των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων για πειραματικές τιμές χαμηλότερες των $550 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Οι αποκλίσεις στις χαμηλές πυκνότητες οφείλονται κατά κύριο λόγο σε

πετρέλαια με υψηλές περιεκτικότητες σε ανόργανα συστατικά, σε υψηλής πτητικότητας καθώς και σε βιοαποδομημένα πετρέλαια και ερμηνεύονται στην Ενότητα 6.3.



Διάγραμμα 5.4.3.3.1: Υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας πετρελαίων με την μέθοδο Standing-Katz σε σχέση με την πειραματική τιμή πυκνότητας, για πιέσεις από το σημείο φουσαλίδας έως και την αρχική πίεση του ταμιευτήρα.



Διάγραμμα 5.4.3.3.2: Υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας με την μέθοδο Standing-Katz σε σχέση με την πειραματική τιμή πυκνότητας, στο σημείο φουσαλίδας.

5.4.4 Μέθοδος Alani–Kennedy

Η μέθοδος Alani–Kennedy αποτελεί άλλη μια εναλλακτική προσέγγιση για τον υπολογισμό της πυκνότητας των πετρελαϊκών ρευστών με ευρύ πεδίο εφαρμογών. Παρουσιάζει ωστόσο το μειονέκτημα πως απαιτεί να είναι γνωστή η σύσταση του ρευστού, η οποία όμως δεν είναι πάντοτε διαθέσιμη. Συστήνεται στην αρχική δημοσίευσή της για χρήση μόνο σε υγρά. Παρέχει ικανοποιητικές προβλέψεις πυκνότητας ακόμα και όταν χρησιμοποιείται σε πετρελαϊκά ρευστά με περιεκτικότητα μη υδρογονανθράκων έως περίπου 10%. Προτείνεται για θερμοκρασίες άνω των 250 °F (394 °K).

5.4.4.1 Δεδομένα εισαγωγής του ρευστού του ταμιευτήρα (Reservoir fluid input data)

Σύσταση του ρευστού του ταμιευτήρα (Reservoir Fluid Composition) και χαρακτηριστικά του βαρέως κλάσματος

Για τον υπολογισμό της πυκνότητας με την μέθοδο Alani-Kennedy χρησιμοποιήθηκε η σύσταση του μίγματος για το κάθε πετρέλαιο σε N₂, CO₂, H₂S, καθώς και C₁ έως C₆ και C₇₊. Τέλος, γνωστό ήταν το μοριακό βάρος ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) αλλά και η πυκνότητα του βαρέως κλάσματος ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$) (Heavy Ends Data). Για τις ανάγκες της επεξεργασίας το μοριακό βάρος μετατράπηκε σε $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$.

Συνθήκες ταμιευτήρα (Reservoir Conditions)

Από τη βάση δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα (°K), η πίεση στο σημείο φυσαλίδας(MPa), η μέγιστη πίεση του ταμιευτήρα (MPa). Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για το κλάσμα C₇₊. Για κάθε μελέτη υπολογίστηκαν οι πυκνότητες των ρευστών για δέκα τιμές πιέσεων από την πίεση στο σημείο φυσαλίδας έως την μέγιστη πίεση του ταμιευτήρα. Για τις ανάγκες της επεξεργασίας η θερμοκρασία μετατράπηκε σε °R(= 1,8 °K) και στη συνέχεια σε °F [= (°K – 273,15)1,8 + 32]. Αντίστοιχα, η πίεση μετατράπηκε σε psi(= 145,0377 MPa).

5.4.4.2 Αναλυτική περιγραφή της υπολογιστικής διαδικασίας

Σύμπτυξη του βαρέως κλάσματος σε C_{7+} (Heavy End to C_{7+} Reduction)

Η σύμπτυξη γίνεται όπως και στην Peng-Robinson (Ενότητα 5.4.1).

Σταθερές της Alani-Kennedy

Στο excel τοποθετήθηκαν οι τιμές των σταθερών a_1, a_2, b_1, b_2 (Πίνακας 3.4.1) για τα διάφορα συστατικά του ρευστού. Ειδικότερα, στα C_1 και C_2 για τα οποία οι σταθερές εξαρτώνται από τη θερμοκρασία η επιλογή της κατάλληλης τιμής έγινε με χρήση της λογικής συνθήκης IF.

Οι υπολογισμοί μέσω μητρωικής ανάλυσης στο φύλο εργασίας του excel έγιναν ως εξής:

$$a_{1C_1} = \text{IF}(T < 300; a_{1C_1} \text{ (at 70 to 300 } ^\circ\text{F)}; a_{1C_1} \text{ (at 300 to 460 } ^\circ\text{F)}) \quad (5.4.4.2.1)$$

$$a_{1C_2} = \text{IF}(T < 250; a_{1C_2} \text{ (at 100 to 250 } ^\circ\text{F)}; a_{1C_2} \text{ (at 250 to 460 } ^\circ\text{F)}) \quad (5.4.4.2.2)$$

Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τις υπόλοιπες σταθερές (a_2, b_1, b_2).

Μέθοδος Alani-Kennedy (Alani-Kennedy Method)

Αρχικά έγινε υπολογισμός των παρακάτω παραμέτρων:

i. Παράμετρος a_i :

$$a_i = a_{1i} e^{\frac{a_{2i}}{T}} \quad (5.4.4.2.3)$$

ii. Παράμετρος $a_{C_{7+}}$:

$$a_{C_{7+}} = e^{\left((3,8405985 \cdot 10^{-3}) MW_{C_{7+}} - (9,5638281 \cdot 10^{-4}) \left(\frac{MW_{C_{7+}}}{\gamma_{C_{7+}}} \right) + \left(\frac{261,80818}{T} \right) + (7,3104464 \cdot 10^{-6}) (MW_{C_{7+}})^2 + 10,753517 \right)} \quad (5.4.4.2.4)$$

iii. Παράμετρος b_i :

$$b_i = (b_{1i} T) + b_{2i} \quad (5.4.4.2.5)$$

iv. Παράμετρος $b_{C_{7+}}$:

$$b_{C_{7+}} = (3,499274 \cdot 10^{-2}) MW_{C_{7+}} - 7,2725403 \gamma_{C_{7+}} + (2,232395 \cdot 10^{-4}) T - \\ (1,6322572 \cdot 10^{-2}) \left(\frac{MW_{C_{7+}}}{\gamma_{C_{7+}}} \right) + 6,2256545 \quad (5.4.4.2.7)$$

Όπου, το μοριακό βάρος δίνεται σε $\frac{g}{mol}$ και η θερμοκρασία σε $^{\circ}R$.

v. a μίγματος (a_{mix}):

$$a_{mix} = \sum_{i=N_2}^{C_{7+}} z_i a_i \quad (5.4.4.2.8)$$

Ο υπολογισμός (μητρική ανάλυση) στο excel έγινε ως εξής:

$$a_{mix} = \text{SUM}(z_{N_2} : z_{C_{7+}} * a_{N_2} : a_{C_{7+}}) \quad (5.4.4.2.9)$$

vi. b μίγματος (b_{mix}):

$$b_{mix} = \sum_{i=N_2}^{C_{7+}} z_i b_i \quad (5.4.4.2.10)$$

Ο υπολογισμός (μητρική ανάλυση) στο excel έγινε ως εξής:

$$b_{mix} = \text{SUM}(z_{N_2} : z_{C_{7+}} * b_{N_2} : b_{C_{7+}}) \quad (5.4.4.2.11)$$

Τα παραπάνω μεγέθη είναι αδιάστατα.

Μοριακός Όγκος (Molar Volume)

Η Alani - Kennedy μέσω του μοριακού όγκου γράφεται ως:

$$V_m^3 - \left(\frac{RT}{P} + b_{mix} \right) V_m^2 + \frac{a_{mix} V_m}{P} - \frac{a_{mix} b_{mix}}{P} = 0 \quad (5.4.4.2.12)$$

Όπου, η σταθερά αερίων $10,73 \frac{psia \text{ ft}^3}{lb \text{ mol}^{\circ}R}$, η θερμοκρασία σε $^{\circ}R$, ο μοριακός όγκος σε $\frac{ft^3}{lb \text{ mol}}$, και a_{mix} , b_{mix} παράμετροι.

i. Κυβική εξίσωση (Cubic Equation):

Υπολογίστηκαν οι συντελεστές του πολυωνύμου ως εξής:

$$\alpha_0 = - \left(\frac{RT}{P} + b_{\text{mix}} \right) \quad (5.4.4.2.13)$$

$$\alpha_1 = \frac{a_{\text{mix}} V_m}{P} \quad (5.4.4.2.14)$$

$$\alpha_2 = - \frac{a_{\text{mix}} b_{\text{mix}}}{P} \quad (5.4.4.2.15)$$

Οι παράμετροι Q, R, D, S, T και θ υπολογίστηκαν συναρτήσει των παραπάνω συντελεστών με τη μέθοδο Cardano. όπως και στην μέθοδο Peng-Robinson (Ενότητα 5.4.1).

ii. Περίπτωση 1:

Για $D > 0$, η εξίσωση έχει μια πραγματική και δύο μιγαδικές ρίζες.

$$V_{m1_{\text{meth1}}} = - \frac{1}{3} \alpha_2 + (S + T) \quad (5.4.4.2.16)$$

iii. Περίπτωση 2:

Για $D < 0$ όλες οι ρίζες της εξίσωσης είναι πραγματικές και άνισες:

$$V_{m1_{\text{meth2}}} = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{1}{3} \alpha_2 \quad (5.4.4.2.17)$$

$$V_{m2_{\text{meth2}}} = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta+2\pi}{3}\right) - \frac{1}{3} \alpha_2 \quad (5.4.4.2.18)$$

$$V_{m3_{\text{meth2}}} = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta+4\pi}{3}\right) - \frac{1}{3} \alpha_2 \quad (5.4.4.2.19)$$

iv. Τελικό V_{mf} :

Χρησιμοποιήθηκε η λογική συνθήκη IF του excel για τη επιλογή των σωστών τιμών ανάλογα με τη διακρίνουσα.

$$V_{m1_f} = \text{IF}(D>0; V_{m1_{\text{meth1}}}; V_{m1_{\text{meth2}}}) \quad (5.4.4.2.20)$$

$$V_{m2_f} = \text{IF}(D<0; V_{m2_{\text{meth2}}}; 0) \quad (5.4.4.2.21)$$

$$V_{m3f} = \text{IF}(D < 0; V_{m3\text{meth2}}; 0) \quad (5.4.4.2.22)$$

v. V_{mc} :

Χρησιμοποιήθηκε (μητρική ανάλυση) η λογική συνθήκη IF του excel. Για V_{mf} αρνητικό εξετάστηκε ο λόγος πετρελαίου/αερίου (O/G). Για αέριο (O/G=1) το V_{mc} έλαβε την μη πραγματική τιμή 1000, διαφορετικά για πετρέλαιο (O/G=0) το V_{mc} πήρε την επίσης αδύνατη τιμή -1000. Για V_{mf} θετικό το V_{mc} ισούταν με την τιμή του V_{mf} .

$$V_{m1c} = \text{IF}(V_{m1f} < 0; \text{IF}(O/G = 1; 1000; -1000); V_{m1f}) \quad (5.4.4.2.23)$$

$$V_{m2c} = \text{IF}(V_{m2f} < 0; \text{IF}(O/G = 1; 1000; -1000); V_{m2f}) \quad (5.4.4.2.24)$$

$$V_{m3c} = \text{IF}(V_{m3f} < 0; \text{IF}(O/G = 1; 1000; -1000); V_{m3f}) \quad (5.4.4.2.25)$$

vi. Μοριακός όγκος μίγματος (Molar Volume)

Ο τελικός μοριακός όγκος προσδιορίστηκε μέσω της λογικής συνθήκης IF του excel (μητρική ανάλυση) όπου για λόγο πετρελαίου/αερίου O/G=1 (αέριο) επιλέχθηκε η ελάχιστη από τις τιμές του V_{mc} , ενώ για O/G=0 (πετρέλαιο) επιλέχθηκε η μέγιστη από τις τιμές του V_{mc} .

$$V_{mix} = \text{IF}(O/G = 1; \text{MIN}(V_{m1c}; V_{m3c}); \text{MAX}(V_{m1c}; V_{m3c})) \quad (5.4.4.2.26)$$

Με τον τρόπο αυτό προέκυψε ο μοριακός όγκος του μίγματος V_{mix} σε $\frac{\text{ft}^3}{\text{lb} \cdot \text{mol}}$

vii. Μοριακό βάρος μίγματος (Molar Weight)

Το μοριακό βάρος του μίγματος υπολογίστηκε όπως και στην Peng-Robinson (Ενότητα 5.4.1)

Εφόσον το μοριακό βάρος του συστατικού είναι σε $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ και το μοριακό βάρος του μίγματος προέκυψε σε $\frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ και στη συνέχεια μετατράπηκε σε $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$.

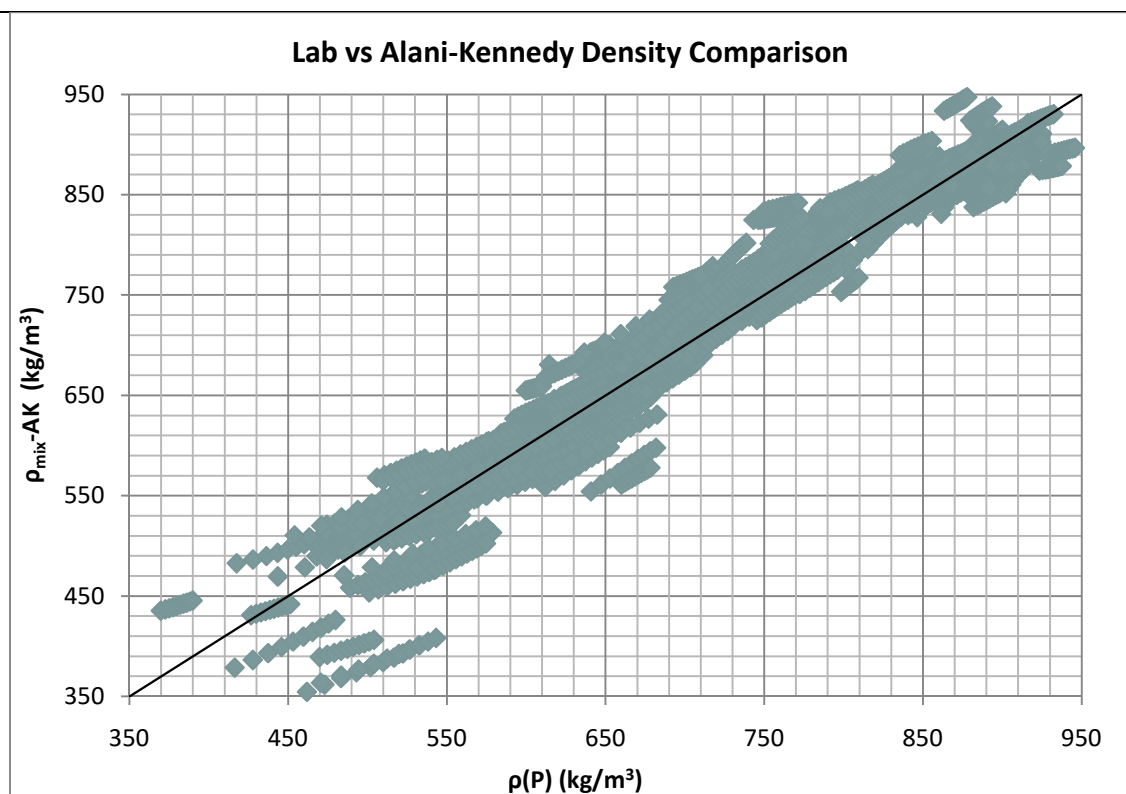
viii. Πυκνότητα αργού πετρελαίου σε συνθήκες P και T (ταμειντήρα):

$$\rho_{\text{mix}} = \frac{MW_{\text{mix}}}{V_{\text{mix}}} \quad (5.4.4.2.27)$$

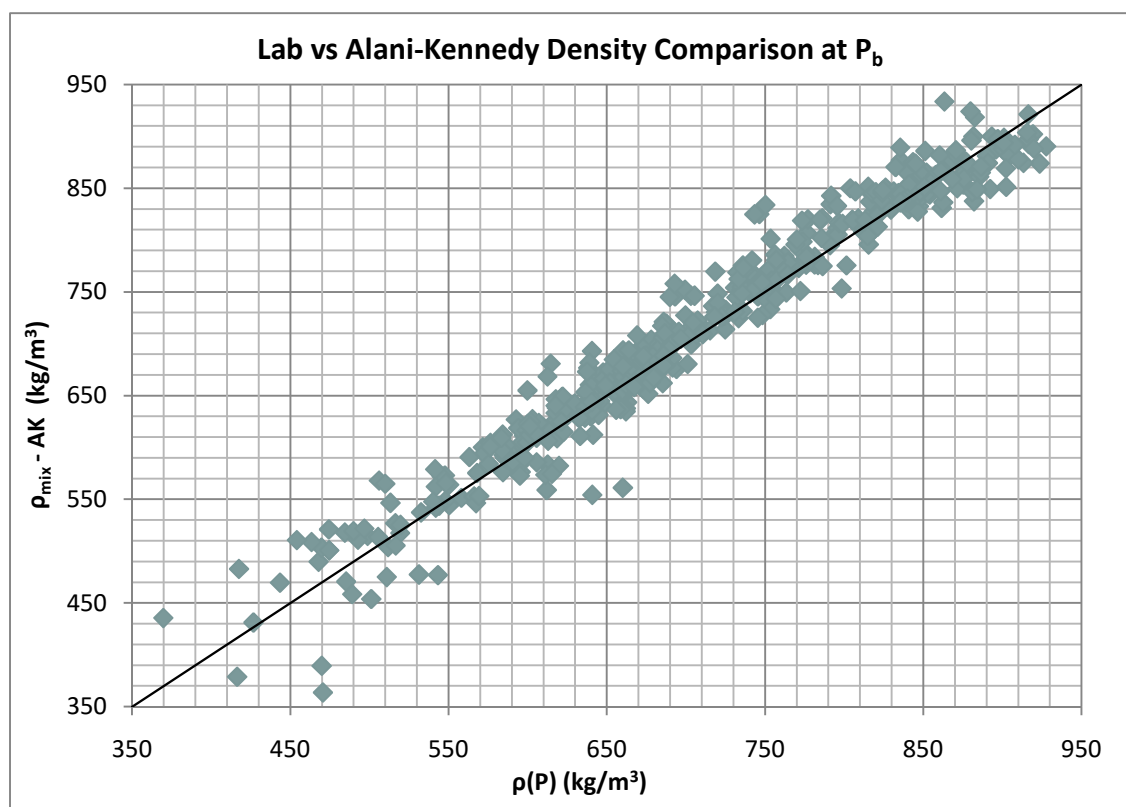
Όπου, το μοριακό βάρος μίγματος είναι σε $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ και ο μοριακός όγκος σε $\frac{\text{ft}^3}{\text{lbmol}}$. Άρα η πυκνότητα πετρελαίου προέκυψε σε $\frac{\text{lbm}}{\text{ft}^3}$ και πολλαπλασιαζόμενη με 16,02 μετατράπηκε σε $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

5.4.4.3 Διαγράμματα σύγκρισης αποτελεσμάτων

Στο υποκεφάλαιο αυτό γίνεται παρουσίαση των διαγραμμάτων σύγκρισης των προβλέψεων των τιμών των πυκνοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών (όπως προέκυψαν μέσω της διαδικασίας που περιγράφηκε στην Ενότητα 5.4.4.2) από τη μέθοδο Alani-Kennedy, με τις πειραματικές τιμές πυκνοτήτων. Το Διάγραμμα 5.4.4.3.1 αναφέρεται στις πυκνότητες που προκύπτουν για το σύνολο των δέκα πιέσεων κάθε πετρελαίου, ενώ το Διάγραμμα 5.4.4.3.2 στις πυκνότητες που προκύπτουν στο σημείο φυσαλίδας κάθε πετρελαίου, για το σύνολο των πετρελαίων. Παρατηρούνται σε γενικές γραμμές μικρές αποκλίσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων των προβλέψεων πυκνοτήτων της μεθόδου Alani-Kennedy και των πειραματικών τιμών (σημεία πλησίον της κεντρικής διαγωνίου). Δεν παρουσιάζεται κάποια εμφανής τάση της μεθόδου να δίνει καλύτερες προσεγγίσεις σε χαμηλές ή υψηλές πειραματικές πυκνότητες αφού τα σημεία είναι κατανομημένα σε παραπλήσιες αποστάσεις από την κεντρική διαγώνιο ανεξάρτητα από τις τιμές των πειραματικών πυκνοτήτων. Οι αποκλίσεις των προβλέψεων της μεθόδου Alani-Kennedy στις χαμηλές πειραματικές πυκνότητες οφείλονται κατά κύριο λόγο σε πετρέλαια με περιεκτικότητες σε ανόργανα συστατικά που ξεπερνούν το 10% της συνολικής σύστασης, σε υψηλής πητικότητας πετρέλαια καθώς και σε βιοαποδομημένα πετρέλαια. Οι αποκλίσεις αυτές αναλυτικά ερμηνεύονται στην Ενότητα 6.3.



Διάγραμμα 5.4.4.3.1: Υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας πετρελαίων με την μέθοδο Alani-Kennedy σε σχέση με την πειραματική τιμή πυκνότητας, για πιέσεις από το σημείο φυσαλίδας έως και την αρχική πίεση του ταμιευτήρα.



Διάγραμμα 5.4.4.3.2: Υπολογιζόμενη τιμή πυκνότητας πετρελαίων με την μέθοδο Alani-Kennedy σε σχέση με την πειραματική τιμή πυκνότητας, στο σημείο φυσαλίδας.

5.5. Στατιστικά στοιχεία - Ανάλυση σφαλμάτων των μεθόδων πρόβλεψης πυκνότητας

Για κάθε μία από τις μεθόδους πρόβλεψης πυκνοτήτων που εξετάστηκαν πραγματοποιήθηκε υπολογισμός των σφαλμάτων (σφάλμα, απόλυτο σφάλμα, σχετικό σφάλμα, απόλυτο σχετικό σφάλμα), των κατανομών των σφαλμάτων καθώς και των μέσων τιμών και των τυπικών αποκλίσεων.

Σφάλματα

- i. Σφάλμα (Error):

$$\text{Error} = \rho_{\text{mix}} - \rho(P) \quad (5.5.1)$$

Η μονάδα μέτρησης είναι $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

- ii. Απόλυτο Σφάλμα (Absolute Error):

$$\text{Absolute Error} = |\rho_{\text{mix}} - \rho(P)| \quad (5.5.2)$$

Η μονάδα μέτρησης είναι $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

- iii. Σχετικό Σφάλμα (Relative Error):

$$\text{Relative Error} = \frac{\rho_{\text{mix}} - \rho(P)}{\rho(P)} \quad (5.5.3)$$

Είναι αδιάστατο μέγεθος.

- iv. Απόλυτο Σχετικό Σφάλμα (Absolute Relative Error):

$$\text{Absolute Relative Error} = \left| \frac{\rho_{\text{mix}} - \rho(P)}{\rho(P)} \right| \quad (5.5.4)$$

Είναι αδιάστατο μέγεθος.

Όπου, στις παραπάνω σχέσεις ρ_{mix} είναι η τιμή της πυκνότητας όπως υπολογίστηκε από την εκάστοτε μέθοδο πρόβλεψης και $\rho(P)$ η πειραματική τιμή της πυκνότητας (Ενότητα 5.2).

Ιστογράμματα Συχνοτήτων (Frequency Histograms)

Η ανάλυση των σφαλμάτων των μεθόδων πρόβλεψης έγινε με τη χρήση ιστογραμμάτων συχνοτήτων μέσω της ομαδοποίησης των δεδομένων σε κλάσεις και εν συνεχεία του σχηματισμού διαδοχικών ορθογωνίων. Οι βάσεις των ορθογωνίων αποτελούν τα διαστήματα των κλάσεων που δημιουργήθηκαν και το ύψος τους είναι ίσο με τη συχνότητα των παρατηρήσεων στην αντίστοιχη κλάση.

Μέση Τιμή και Τυπική Απόκλιση των σφαλμάτων (Average Value and Standard Deviation)

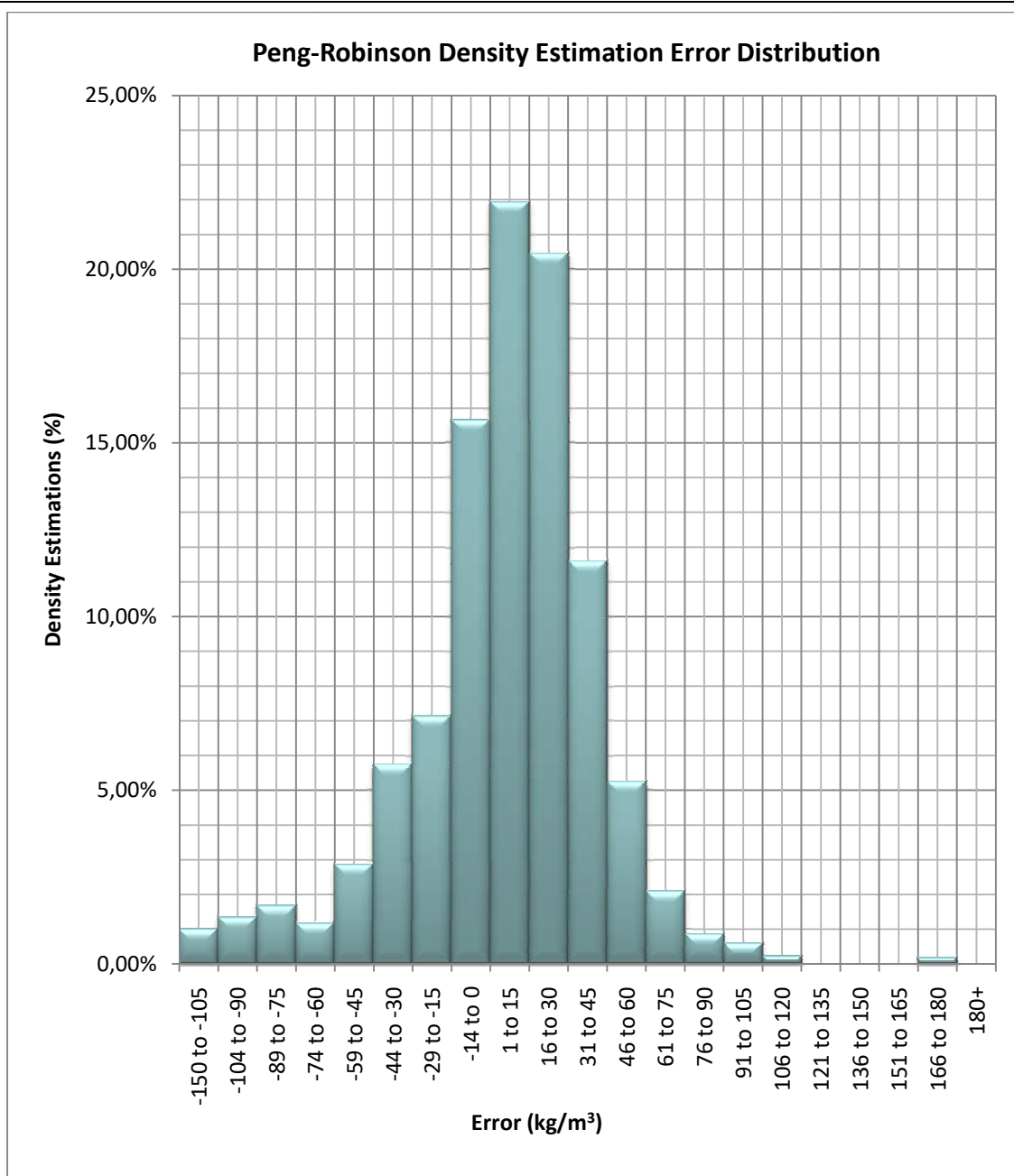
Αφού προσδιορίστηκαν οι μέσες τιμές για τα διάφορα είδη σφαλμάτων έγινε υπολογισμός των τυπικών αποκλίσεων, τόσο για το απλό όσο και για το σχετικό σφάλμα, ώστε να υπάρχει ένα μέτρο της μεταβλητότητας των τιμών γύρω από το μέσο όρο τους.

5.5.1 Ιστογράμματα σφαλμάτων κυβικής καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson

Σφάλμα

Το σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Peng-Robinson παρουσιάζει μέση τιμή $5,57 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και τυπική απόκλιση $36,54 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Το μεγαλύτερο ποσοστό (60%) των πετρελαίων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.5.1.1 εμφανίζει προβλέψεις με σφάλμα μεταξύ $-4 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και $45 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Το σφάλμα των εκτιμήσεων ενός ποσοστού πετρελαίων της τάξης του 25% κυμαίνεται ανάμεσα σε $-54 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και $-5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ ενώ το 9% των προβλέψεων παρουσιάζει μεγαλύτερο σφάλμα από $45 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και μικρότερο από $96 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Ποσοστό εκτιμήσεων των πυκνοτήτων γύρω στο 5% έχει σφάλμα μικρότερο από $-55 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και λιγότερο από το 1% των πετρελαίων εμφανίζει σφάλμα μεγαλύτερο του $96 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και έως $145 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.



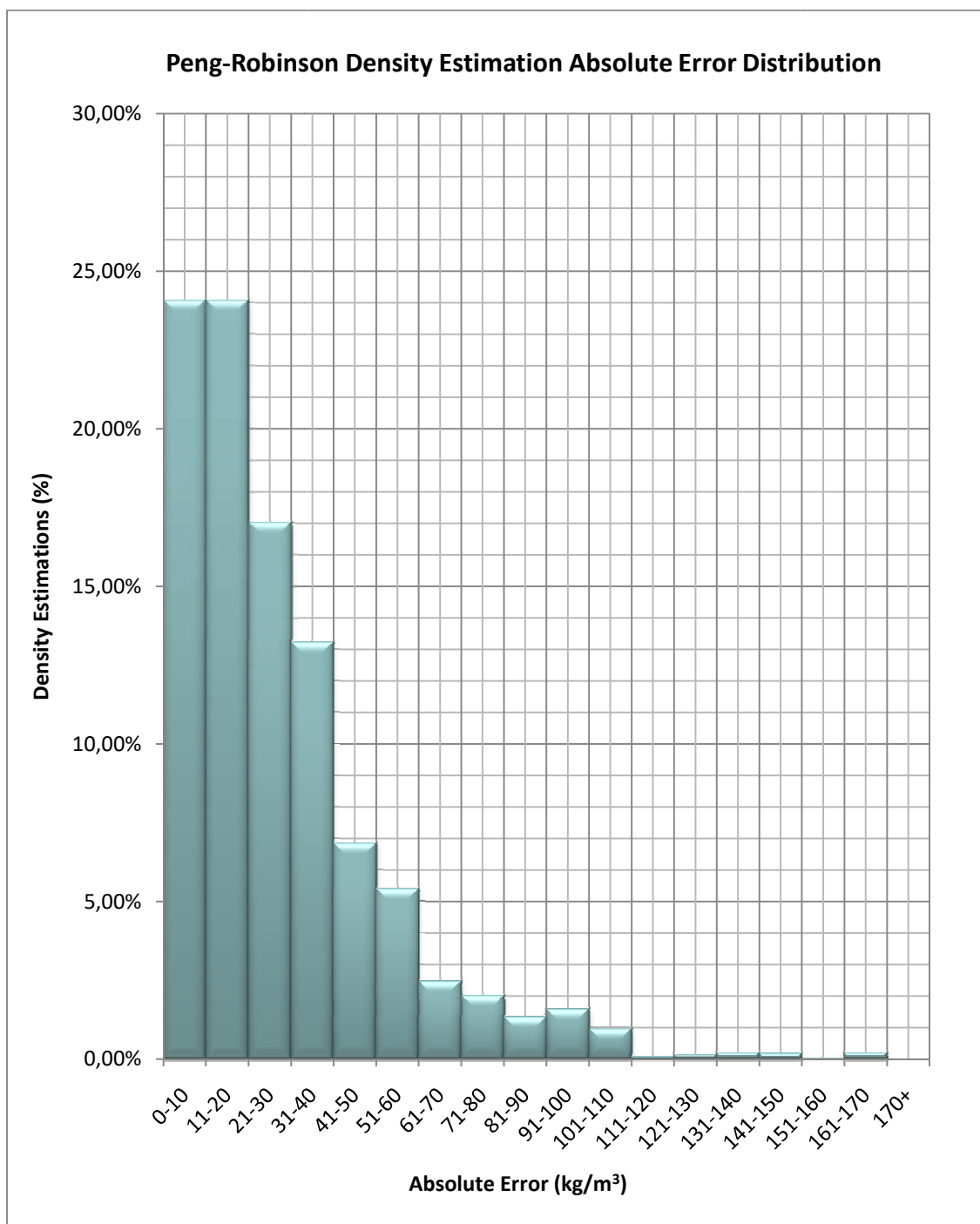
Διάγραμμα 5.5.1.1: Κατανομή του σφάλματος της μεθόδου Peng-Robinson για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Απόλυτο σφάλμα

Το απόλυτο σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Peng-Robinson παρουσιάζει μέση τιμή $27,56 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Το Διάγραμμα 5.5.1.2 ακολουθεί τα πρότυπα της γκαουσιανής κατανομής. Το μεγαλύτερο ποσοστό (48%) των εκτιμήσεων εμφανίζει απόλυτο σφάλμα μεταξύ 0 και $20 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Ένα υψηλό ποσοστό της τάξης του 30% κυμαίνεται ανάμεσα σε $21 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και $40 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Το 12% των προβλέψεων των πυκνοτήτων παρουσιάζει απόλυτο σφάλμα από $41 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $60 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ ενώ μόλις το 10% των πετρελαίων εμφανίζει απόλυτο σφάλμα από $61 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και έως $170 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

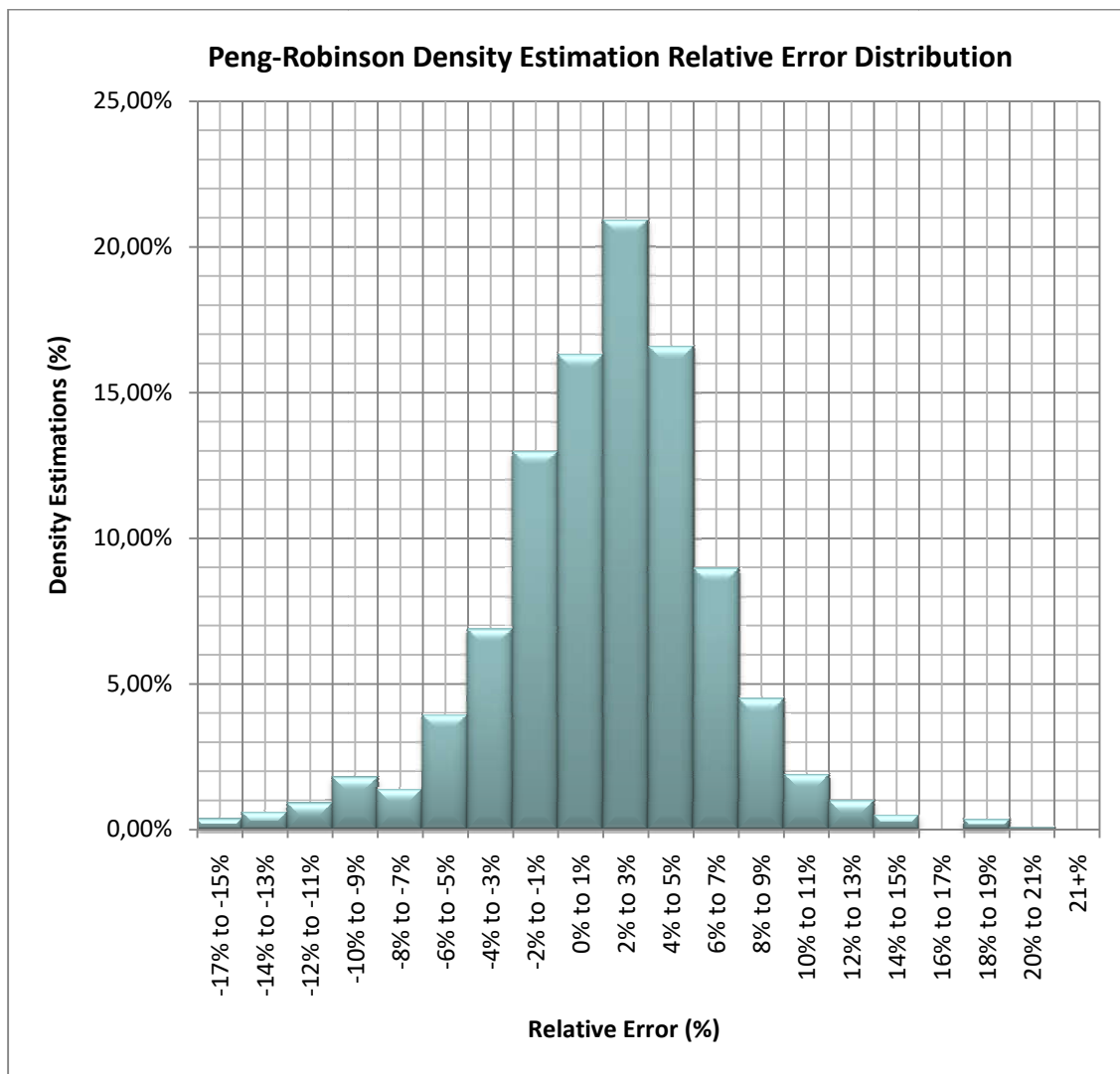


Διάγραμμα 5.5.1.2: Κατανομή του απόλυτου σφάλματος της μεθόδου Peng-Robinson για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Σχετικό σφάλμα

Το σχετικό σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Peng-Robinson παρουσιάζει μέση τιμή 1,09% και τυπική απόκλιση 4,83%.

Το Διάγραμμα 5.5.1.3 ακολουθεί τα πρότυπα της γκαουσιανής κατανομής. Το μεγαλύτερο ποσοστό (61%) των προβλέψεων εμφανίζει σχετικό σφάλμα από 1% μέχρι 10%. Ένα σημαντικό ποσοστό της τάξης του 35% κυμαίνεται ανάμεσα σε σχετικό σφάλμα -9% και 0. Ένα 2% των εκτιμήσεων παρουσιάζει σχετικό σφάλμα μικρότερο από -10% και έως -20% ενώ ένα ακόμη 2% των εκτιμήσεων έχει σχετικό σφάλμα μεγαλύτερο του 11% και έως 20%.

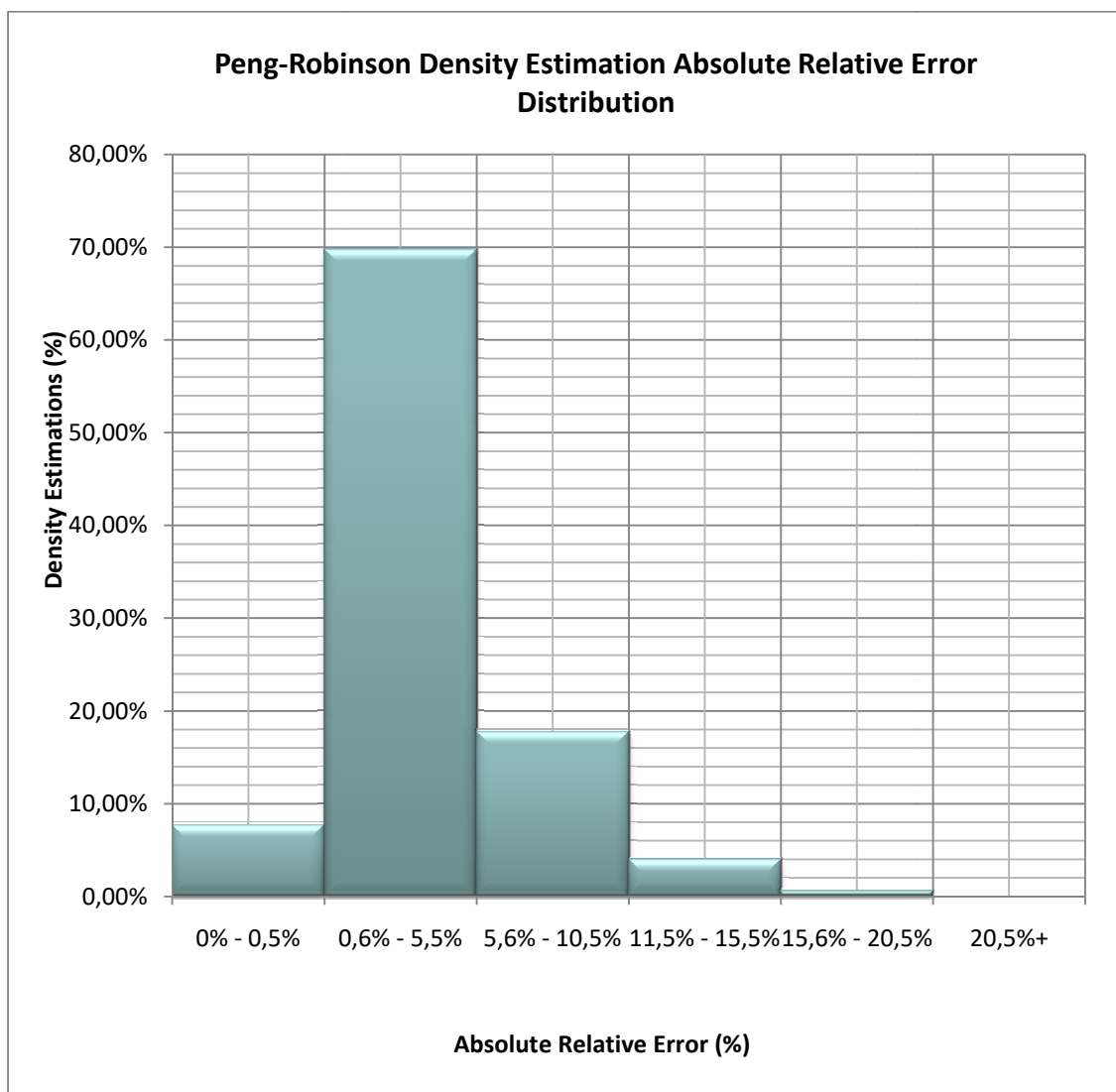


Διάγραμμα 5.5.1.3: Κατανομή του σχετικού σφάλματος της μεθόδου Peng-Robinson για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Απόλυτο σχετικό σφάλμα

Το απόλυτο σχετικό σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Peng-Robinson παρουσιάζει μέση τιμή 3,80%.

Το μεγαλύτερο ποσοστό (70%) των προβλέψεων πυκνοτήτων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.5.1.4 εμφανίζει απόλυτο σχετικό σφάλμα από 0,6% μέχρι 5,5%. Ένα σχετικά σημαντικό ποσοστό εκτιμήσεων, της τάξης του 19%, παρουσιάζει απόλυτο σχετικό σφάλμα το οποίο κυμαίνεται ανάμεσα σε 5,6% και 10,5%. Το 9% των πετρελαίων παρουσίασε προβλέψεις με απόλυτο σχετικό σφάλμα από 0 έως 0,5%. Το 2% των εκτιμήσεων κατά προσέγγιση σημειώνει τιμή απόλυτου σχετικού σφάλματος από 11,5% έως 20,5%.



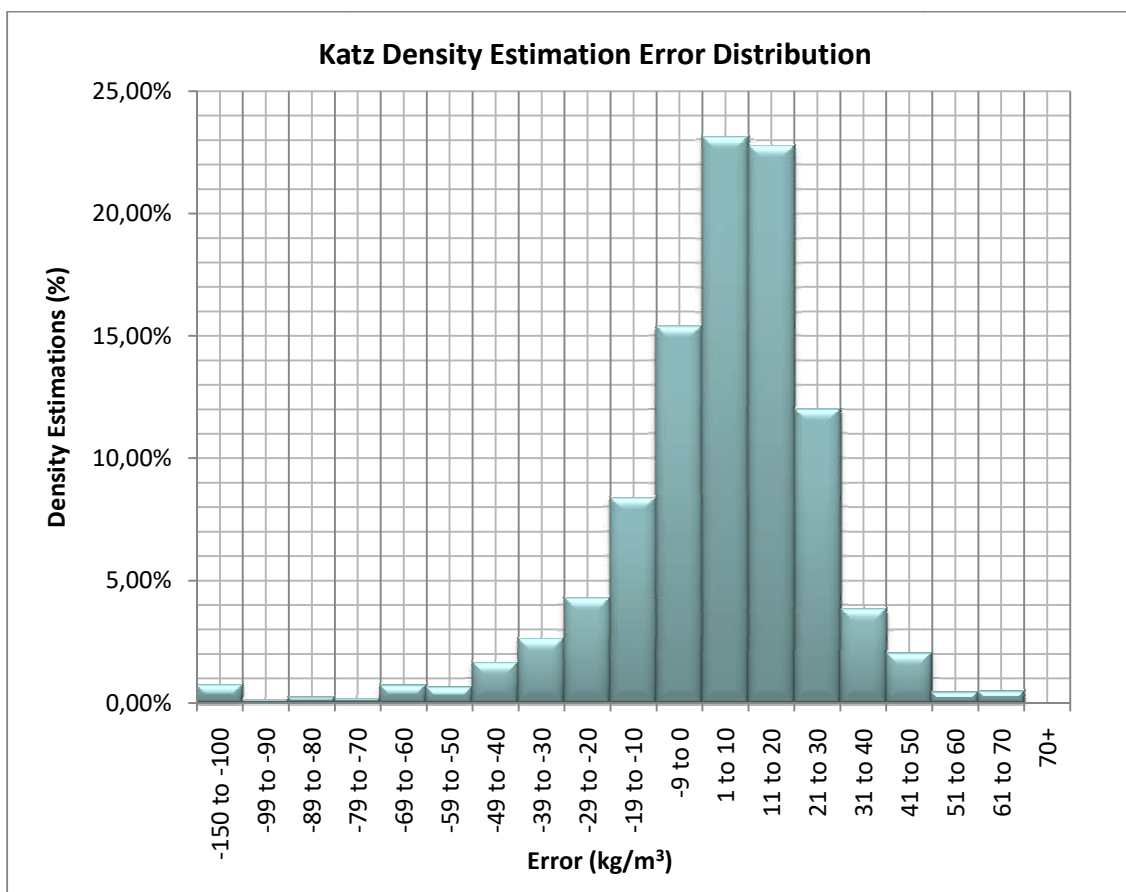
Διάγραμμα 5.5.1.4: Κατανομή του απόλυτου σχετικού σφάλματος της μεθόδου Peng-Robinson για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

5.5.2 Ιστογράμματα σφαλμάτων μεθόδου Katz

Σφάλμα

Το σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Katz παρουσιάζει μέση τιμή $3,33 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και τυπική απόκλιση $23,75 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Το Διάγραμμα 5.5.2.1 ακολουθεί τα πρότυπα της γκαουσιανής κατανομής. Το μεγαλύτερο ποσοστό (64%) των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων εμφανίζει σφάλμα ανάμεσα σε $1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και $50 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Το σφάλμα του 32% των προβλέψεων κυμαίνεται ανάμεσα σε $-49 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και 0. Το 1% των πετρελαίων παρουσιάζει προβλέψεις με σφάλμα από $51 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, ενώ το 2% των προβλέψεων από $-50 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $-99 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Λιγότερο από το 1% των εκτιμήσεων εμφανίζει σφάλμα με τιμή κάτω του $-100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και έως $-150 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

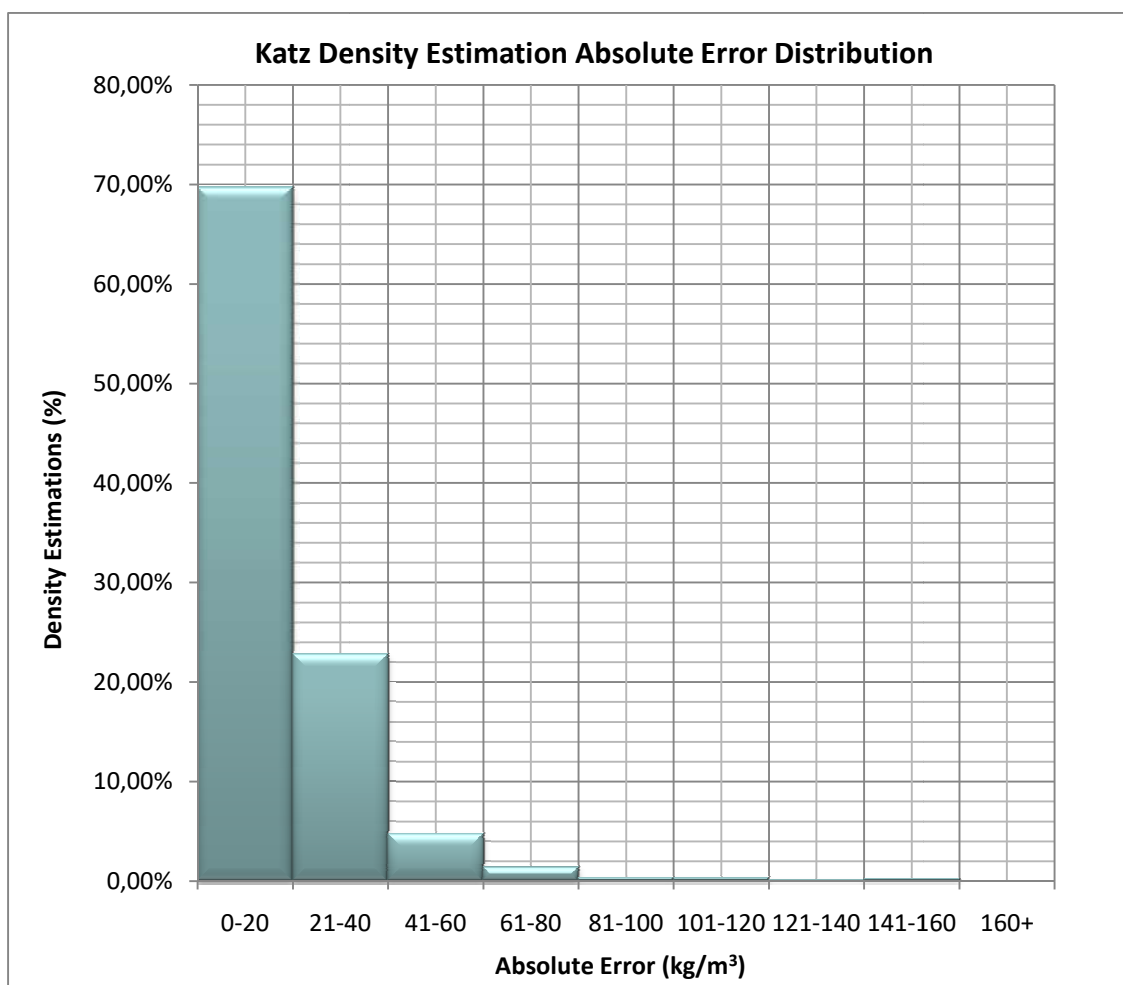


Διάγραμμα 5.5.2.1: Κατανομή του σφάλματος της μεθόδου Katz για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Απόλυτο σφάλμα

Το απόλυτο σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Katz παρουσιάζει μέση τιμή $17,15 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Το μεγαλύτερο ποσοστό (70%) των προβλέψεων των πυκνοτήτων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.5.2.2 εμφανίζει απόλυτο σφάλμα μεταξύ 0 και $20 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Ποσοστό της τάξης του 22% περίπου των πετρελαίων παρουσιάζει απόλυτο σφάλμα που κυμαίνεται ανάμεσα σε $21 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και $40 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Το 5% των εκτιμήσεων παρουσιάζει απόλυτο σφάλμα από $41 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $60 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Για το 2% των προβλέψεων σημειώνεται απόλυτο σφάλμα από $61 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $80 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ ενώ λιγότερο από το 1% των εκτιμήσεων εμφανίζει απόλυτο σφάλμα από $81 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ μέχρι $160 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

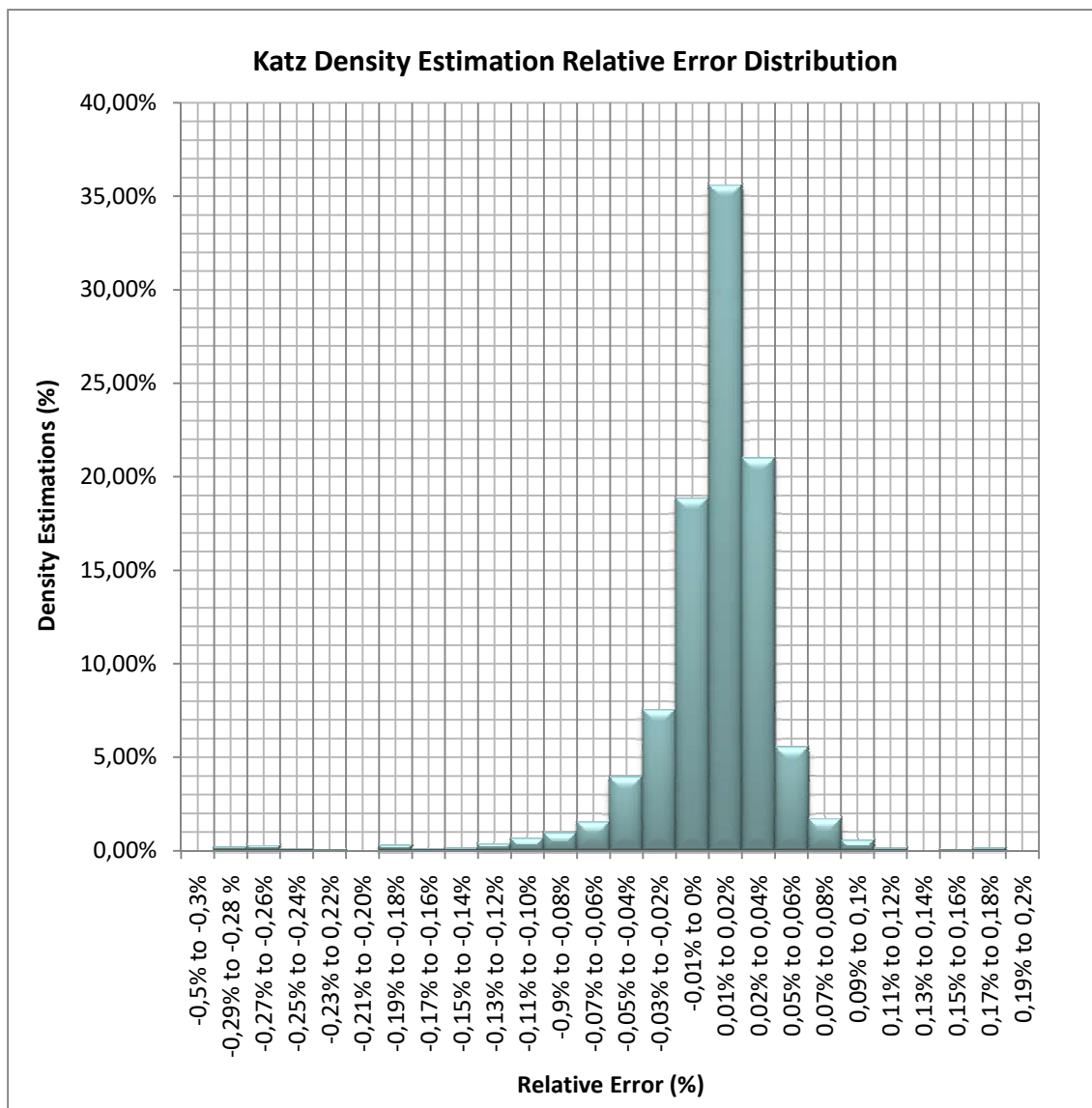


Διάγραμμα 5.5.2.2: Κατανομή του απόλυτου σφάλματος της μεθόδου Katz για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Σχετικό σφάλμα

Το σχετικό σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Katz παρουσιάζει μέση τιμή 0,30% και τυπική απόκλιση 4,06%.

Το μεγαλύτερο ποσοστό (65%) των προβλέψεων των πυκνοτήτων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.5.2.3 εμφανίζει σχετικό σφάλμα από 0,1% μέχρι 0,5% ενώ για το υπόλοιπο 35% των προβλέψεων των πυκνοτήτων το σχετικό σφάλμα κυμαίνεται ανάμεσα σε 0 και -0,5%.

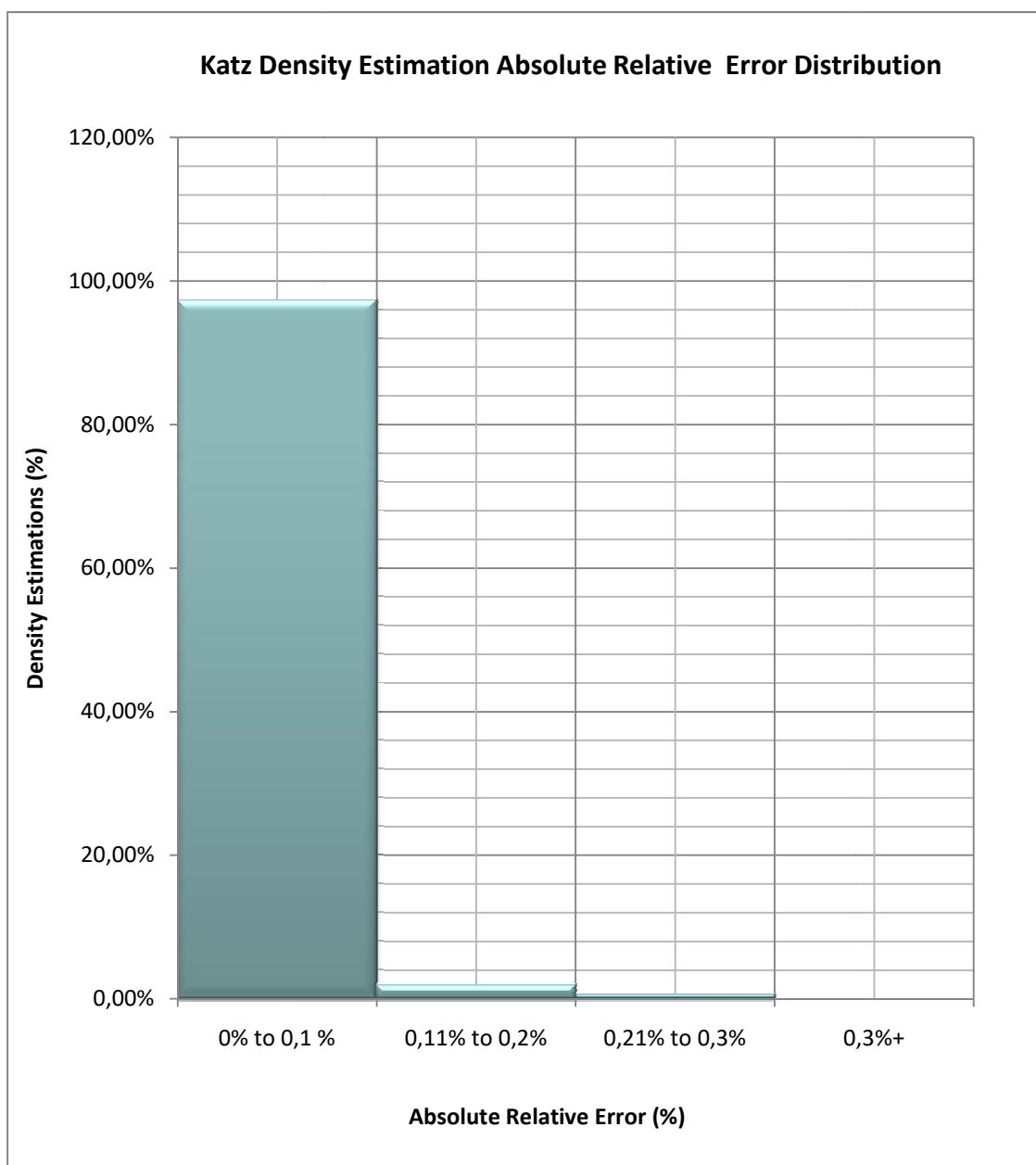


Διάγραμμα 5.5.2.3: Κατανομή του σχετικού σφάλματος της μεθόδου Katz για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Απόλυτο σχετικό σφάλμα

Το απόλυτο σχετικό σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Katz παρουσιάζει μέση τιμή 2,60%.

Το Διάγραμμα 5.5.2.4 ακολουθεί τα πρότυπα της γκαουσιανής κατανομής. Το μεγαλύτερο ποσοστό (98%) των προβλέψεων των πυκνοτήτων εμφανίζει απόλυτο σχετικό σφάλμα από 0 μέχρι 0,1%. Για το υπόλοιπο 2% των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων το σχετικό σφάλμα κυμαίνεται ανάμεσα σε 0,11% και 0,3%.



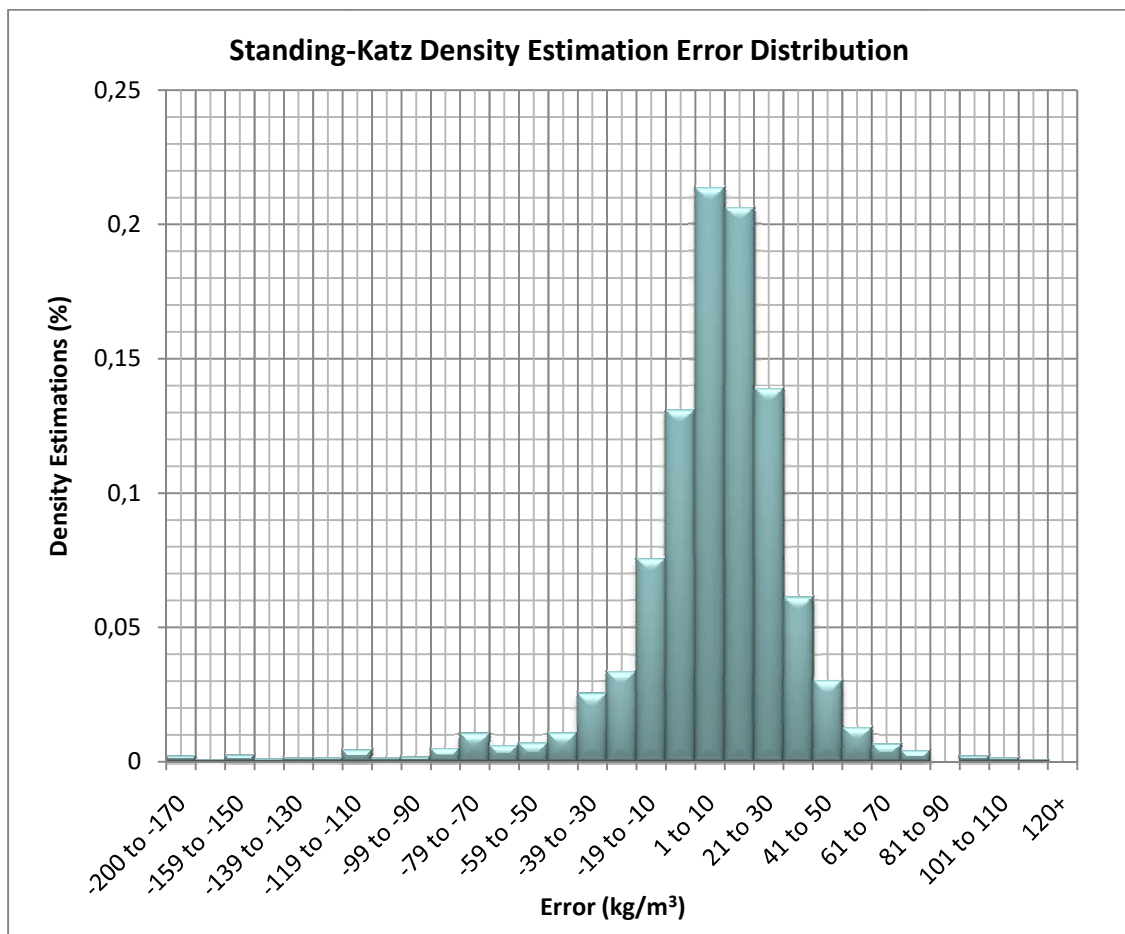
Διάγραμμα 5.5.2.4: Κατανομή του απόλυτου σχετικού σφάλματος της μεθόδου Katz για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

5.5.3 Ιστογράμματα σφαλμάτων μεθόδου Standing–Katz

Σφάλμα

Το σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Standing–Katz παρουσιάζει μέση τιμή $4,86 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και τυπική απόκλιση $30,35 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Το Διάγραμμα 5.5.3.1 ακολουθεί τα πρότυπα της γκαουσιανής κατανομής. Το μεγαλύτερο ποσοστό (66%) των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων εμφανίζει σφάλμα μεταξύ $1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και $50 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Για ένα υψηλό ποσοστό προβλέψεων της τάξης του 29% σημειώνεται σφάλμα που κυμαίνεται ανάμεσα σε $-49 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και 0. Το 3% των προβλέψεων των πυκνοτήτων έχει σφάλμα από $51 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $150 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, ενώ το 2% των προβλέψεων από $-50 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $-99 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Τέλος, λιγότερο από το 1% των εκτιμήσεων παρουσιάζει σφάλμα με τιμή κάτω από $-100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και έως $-200 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

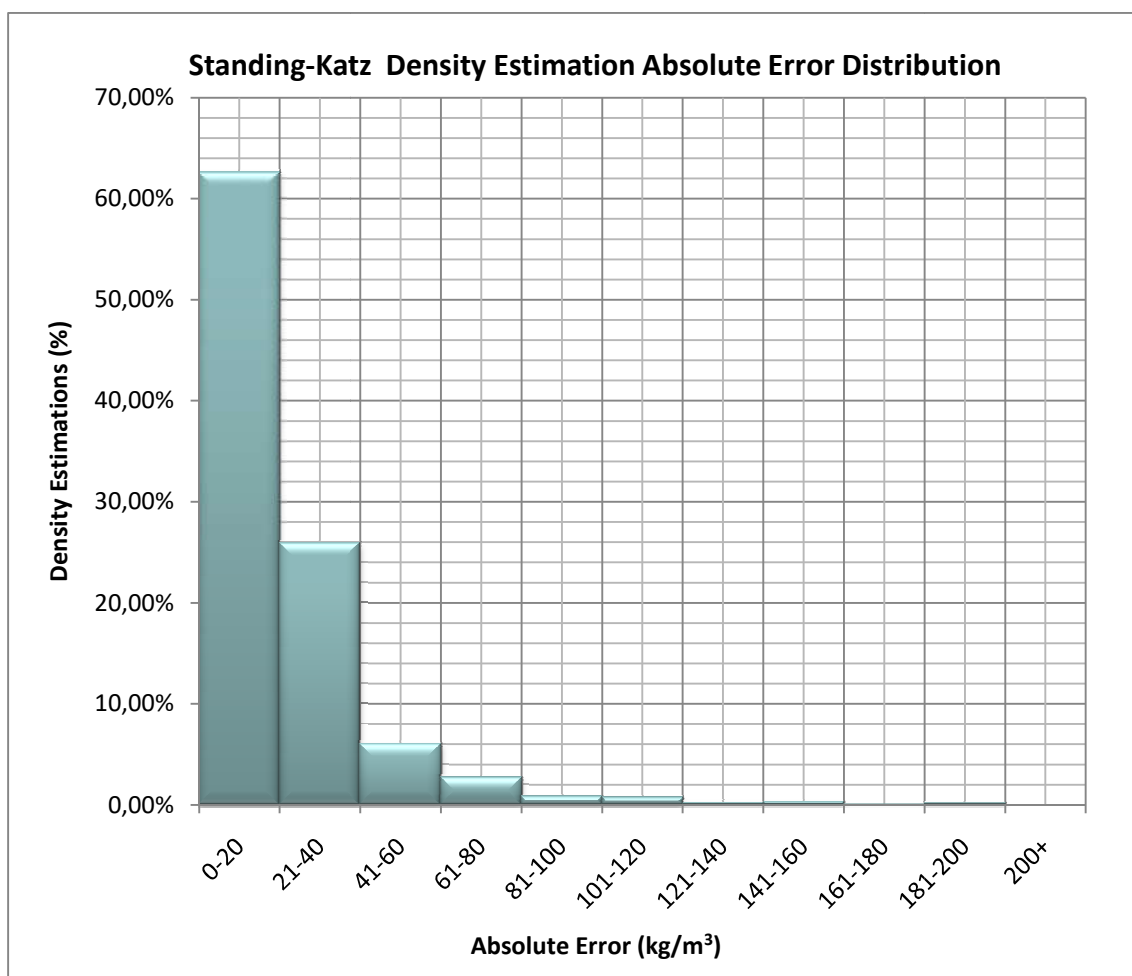


Διάγραμμα 5.5.3.1: Κατανομή του σφάλματος της μεθόδου Standing-Katz για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Απόλυτο σφάλμα

Το απόλυτο σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Standing-Katz παρουσιάζει μέση τιμή $20,86 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Το μεγαλύτερο ποσοστό (62%) των προβλέψεων των πυκνοτήτων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.5.3.2 εμφανίζει απόλυτο σφάλμα μεταξύ 0 και $20 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Για ένα ποσοστό της τάξης του 26% περίπου των πετρελαίων οι προβλέψεις των πυκνοτήτων παρουσιάζουν απόλυτο σφάλμα που κυμαίνεται ανάμεσα σε $21 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και $40 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Το 6% των εκτιμήσεων παρουσιάζει απόλυτο σφάλμα από $41 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $60 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Μόλις το 2% των προβλέψεων έχει απόλυτο σφάλμα από $61 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $80 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ ενώ λιγότερο από το 1% από $81 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ μέχρι $200 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

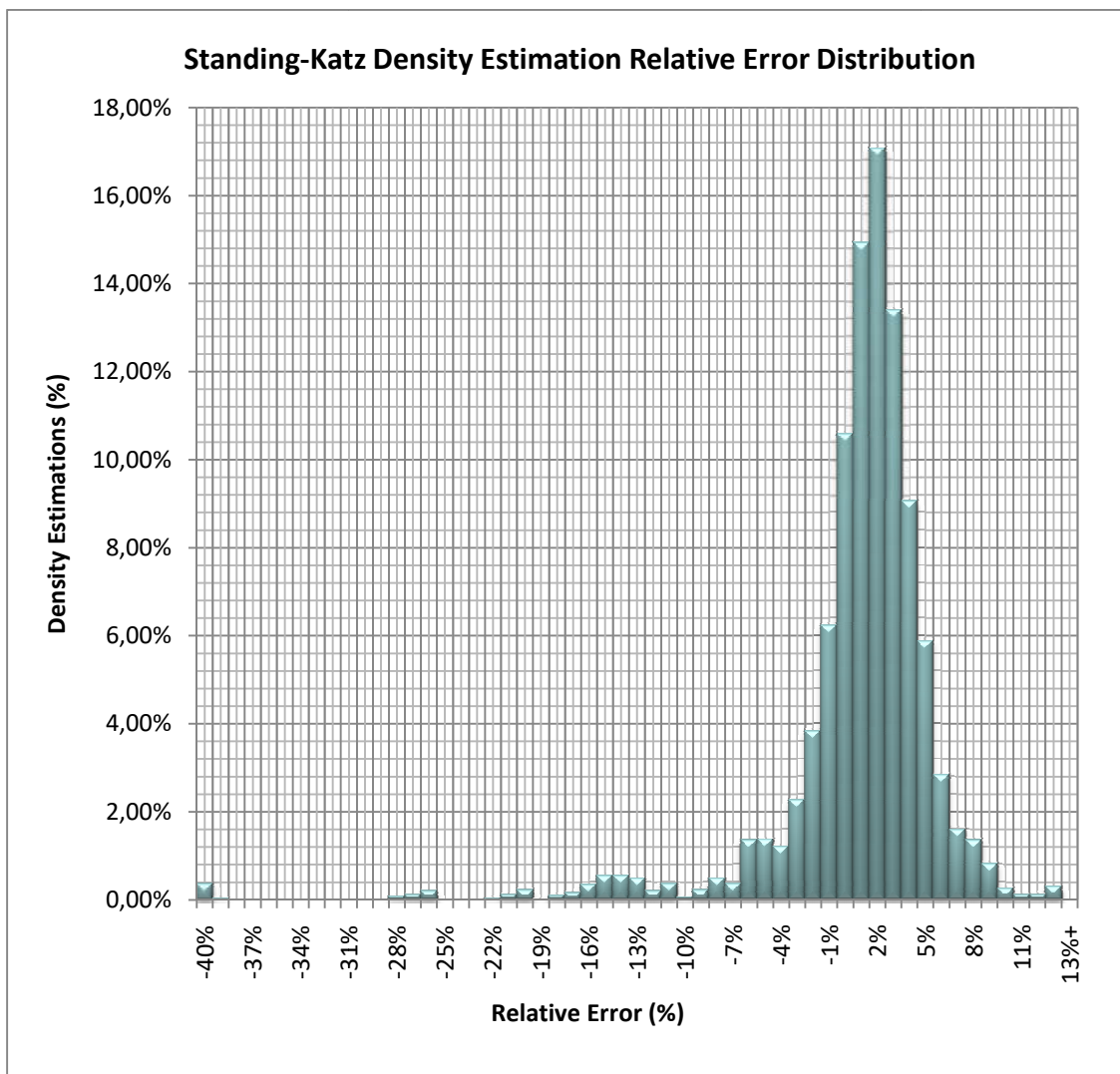


Διάγραμμα 5.5.3.2: Κατανομή του απόλυτου σφάλματος της μεθόδου Standing-Katz για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Σχετικό σφάλμα

Το σχετικό σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Standing–Katz παρουσιάζει μέση τιμή 0,35% και τυπική απόκλιση 5,36%.

Το Διάγραμμα 5.5.3.3 ακολουθεί τα πρότυπα της γκαουσιανής κατανομής. Το μεγαλύτερο ποσοστό (68%) των προβλέψεων των πυκνοτήτων εμφανίζει σχετικό σφάλμα από 1% μέχρι 10%. Ένα σημαντικό ποσοστό των προβλέψεων της τάξης του 29% κυμαίνεται ανάμεσα σε σχετικό σφάλμα 0 και -9%. Για το 2% των πετρελαίων οι προβλέψεις παρουσίασαν σχετικό σφάλμα από -10% μέχρι -19%. Το 1% των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων της μεθόδου παρουσιάζει σχετικό σφάλμα μικρότερο από -20% και έως -50% ενώ ένα ακόμη 1% των εκτιμήσεων έχει σχετικό σφάλμα μεγαλύτερο του 11% και έως 20%.

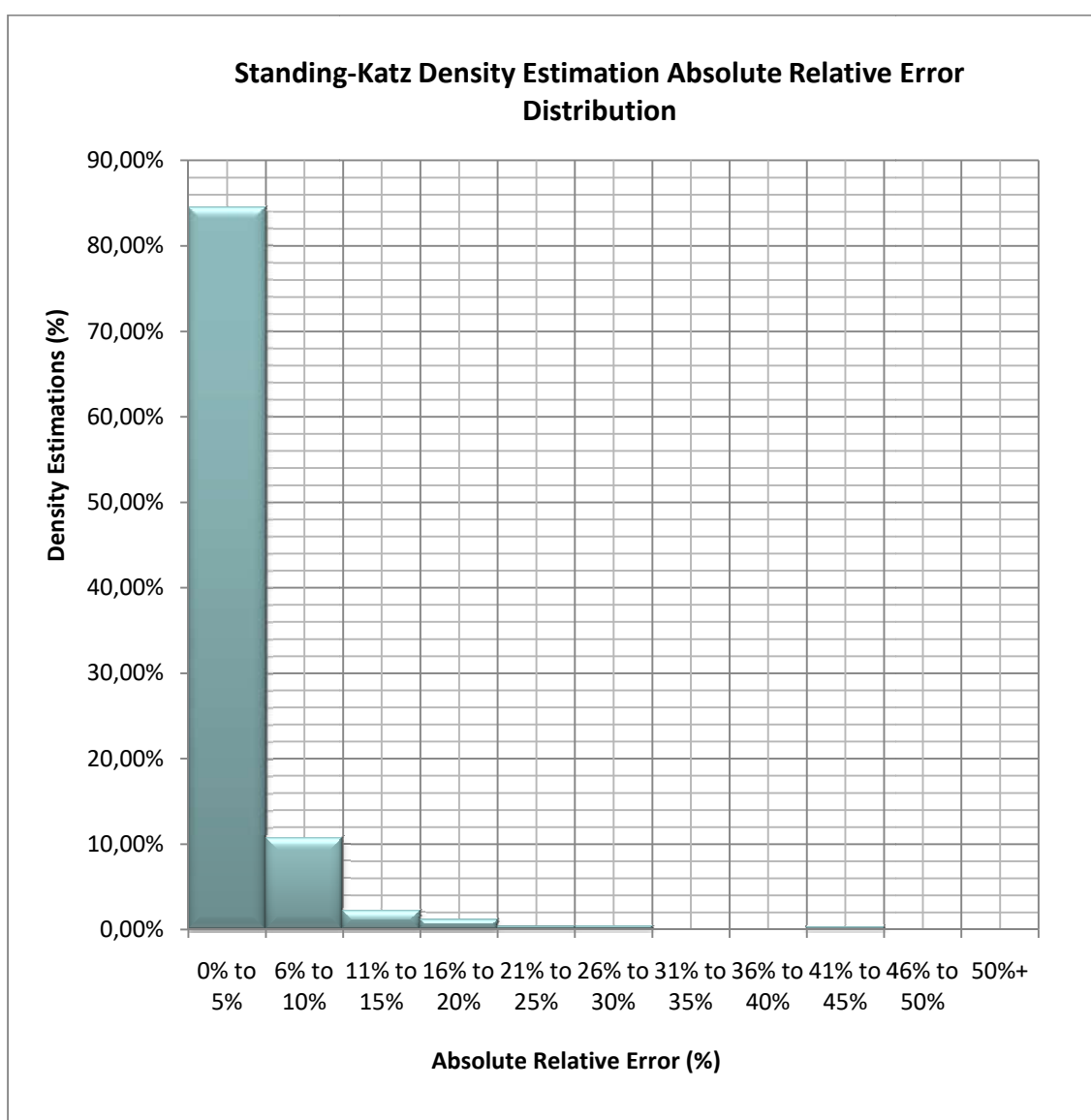


Διάγραμμα 5.5.3.3: Κατανομή του σχετικού σφάλματος της μεθόδου Standing-Katz για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Απόλυτο σχετικό σφάλμα

Το απόλυτο σχετικό σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Standing–Katz παρουσιάζει μέση τιμή 3,14%.

Το μεγαλύτερο ποσοστό (85%) των προβλέψεων των πυκνοτήτων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.5.3.4 εμφανίζει απόλυτο σχετικό σφάλμα από 0 μέχρι 5%. Οι προβλέψεις ποσοστού 11% των πετρελαίων σημειώνουν απόλυτο σχετικό σφάλμα που κυμαίνεται ανάμεσα σε 6% και 10%. Το 2% των εκτιμήσεων έχει απόλυτο σχετικό σφάλμα από 11% έως 15% ενώ το 4% των προβλέψεων κατά προσέγγιση παρουσιάζει τιμή απόλυτου σχετικού σφάλματος από 16% έως 50%.



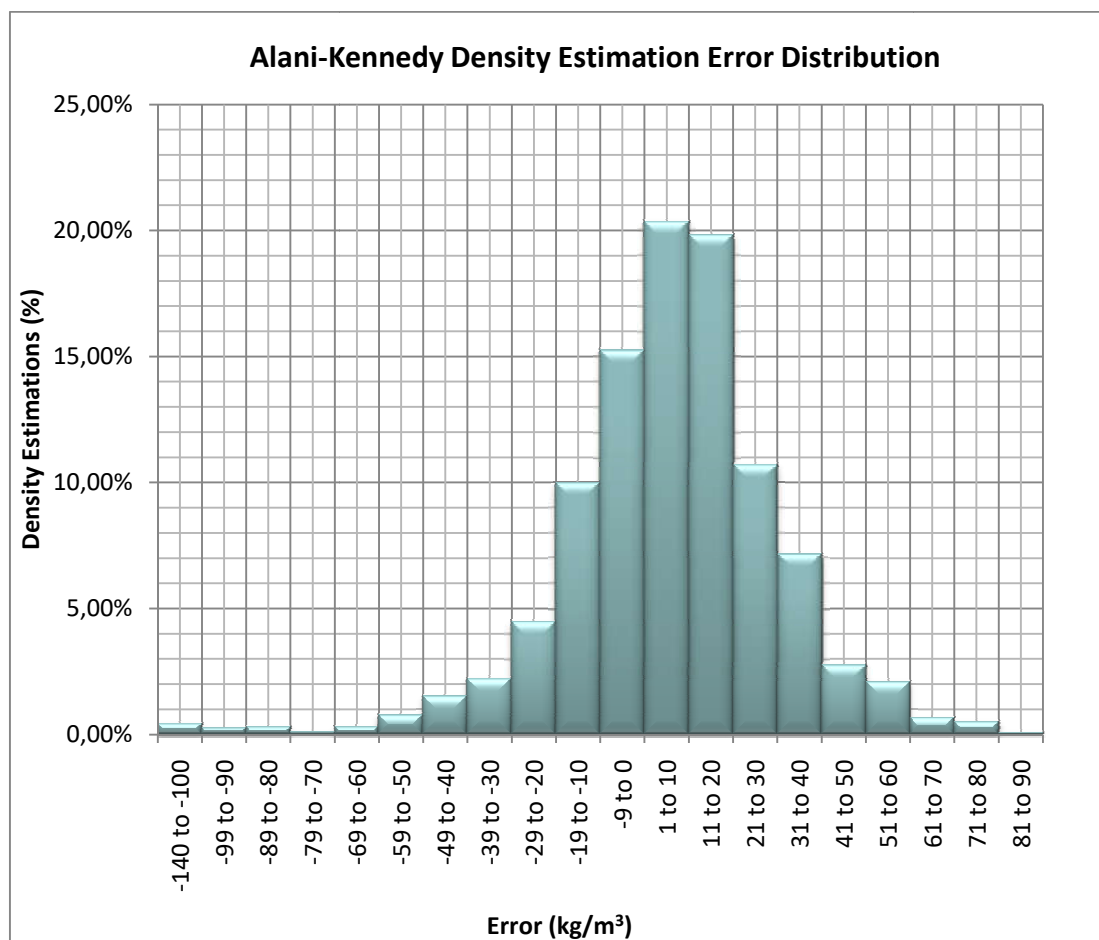
Διάγραμμα 5.5.3.4: Κατανομή του απόλυτου σχετικού σφάλματος της μεθόδου Standing–Katz για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

5.5.4 Ιστογράμματα σφαλμάτων μεθόδου Alani–Kennedy

Σφάλμα

Το σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Alani–Kennedy παρουσιάζει μέση τιμή $5,79 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και τυπική απόκλιση $24,79 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

Το Διάγραμμα 5.5.4.1 ακολουθεί τα πρότυπα της γκαουσιανής κατανομής. Το μεγαλύτερο ποσοστό (61%) των προβλέψεων των πυκνοτήτων εμφανίζει σφάλμα μεταξύ $1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και $50 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Για ένα ποσοστό της τάξης του 33% των εκτιμήσεων σημειώνεται σφάλμα που κυμαίνεται ανάμεσα σε $-49 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και 0. Το 4% των πετρελαίων παρουσιάζει προβλέψεις πυκνοτήτων με σφάλμα από $51 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ ενώ το 2% των εκτιμήσεων έχει σφάλμα από $-50 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $-99 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Τέλος, λιγότερο από το 1% των εκτιμήσεων σημειώνει σφάλμα με τιμή κάτω από $-100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και έως $-150 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

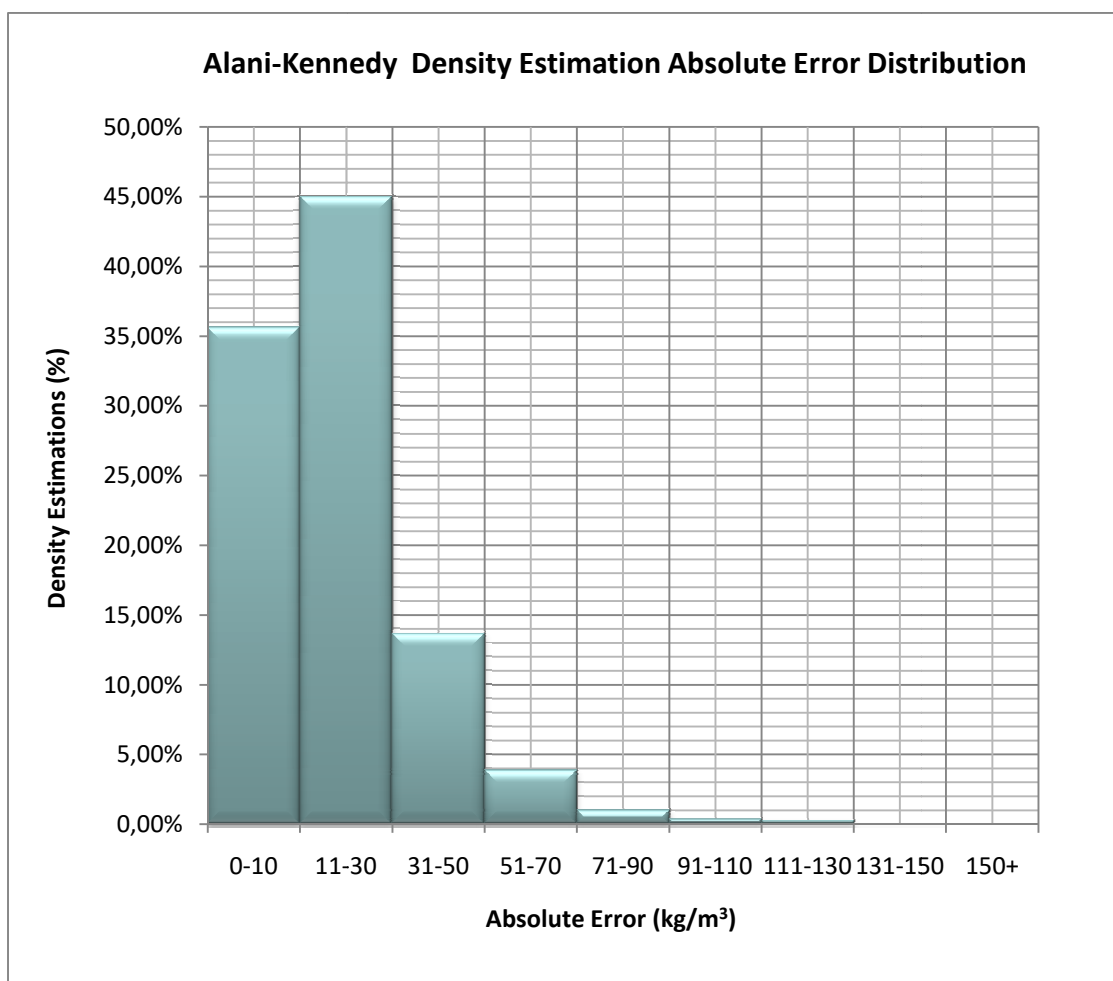


Διάγραμμα 5.5.4.1: Κατανομή του σφάλματος της μεθόδου Alani-Kennedy για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Απόλυτο σφάλμα

Το απόλυτο σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Alani–Kennedy παρουσιάζει μέση τιμή $18,80 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

Το μεγαλύτερο ποσοστό (45%) των προβλέψεων των πυκνοτήτων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.5.4.2 εμφανίζει απόλυτο σφάλμα μεταξύ $11 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και $30 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Για ένα σημαντικό ποσοστό πετρελαίων της τάξης του 36% περίπου το απόλυτο σφάλμα κυμαίνεται ανάμεσα σε 0 και $10 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Το 13% των προβλέψεων παρουσιάζει απόλυτο σφάλμα από $31 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $50 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Μόλις το 4% των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων σημειώνει απόλυτο σφάλμα από $51 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ έως $70 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ ενώ ποσοστό μικρότερο από 1% των προβλέψεων εμφανίζει απόλυτο σφάλμα από $91 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ μέχρι $150 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$.

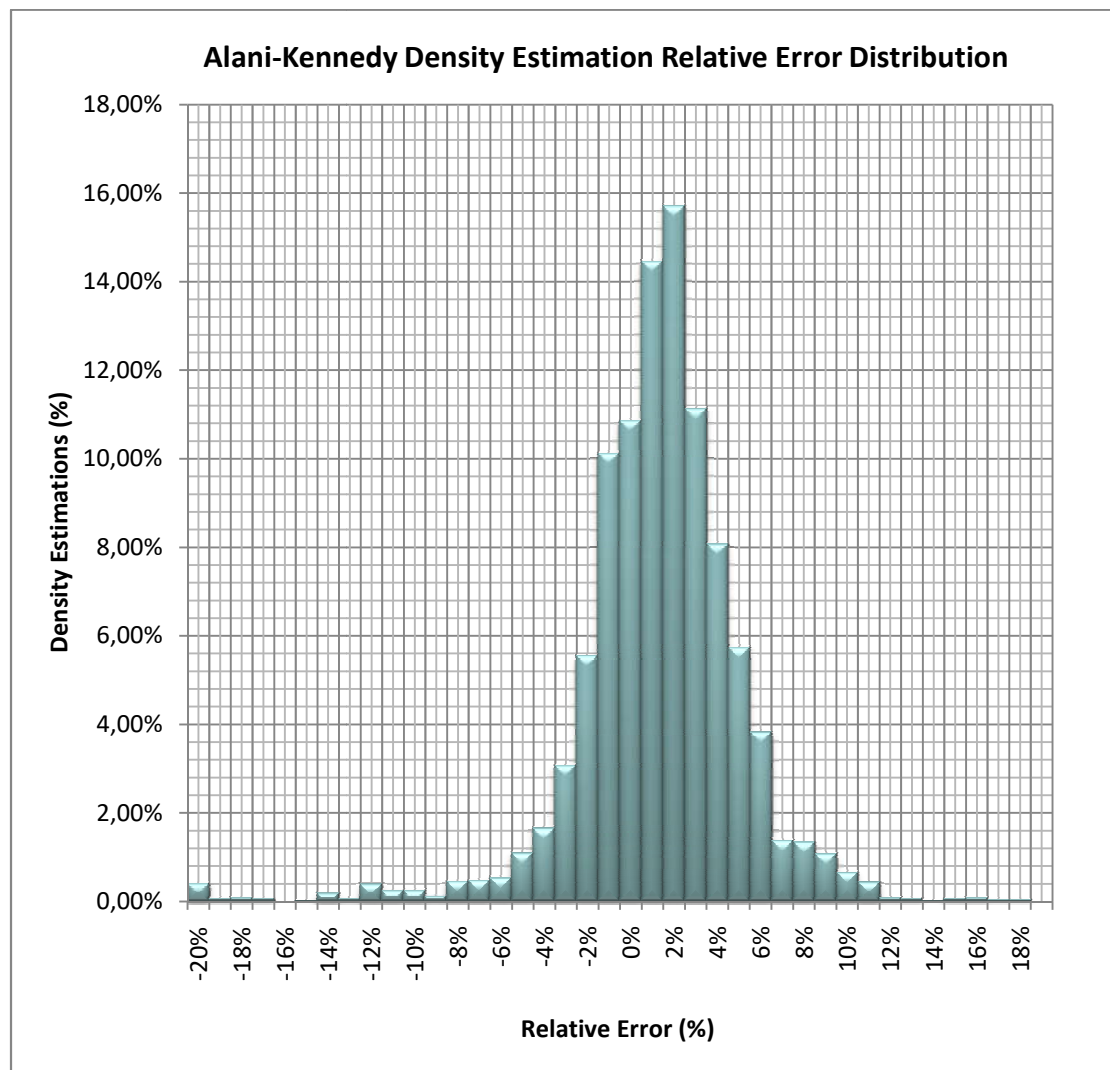


Διάγραμμα 5.5.4.2: Κατανομή του απόλυτου σφάλματος της μεθόδου Alani-Kennedy για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Σχετικό σφάλμα

Το σχετικό σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Alani-Kennedy παρουσιάζει μέση τιμή 0,80% και τυπική απόκλιση 3,89%.

Το Διάγραμμα 5.5.4.3 ακολουθεί τα πρότυπα της γκαουσιανής κατανομής. Το μεγαλύτερο ποσοστό (62%) των προβλέψεων των πυκνοτήτων εμφανίζει σχετικό σφάλμα από 1% μέχρι 10%. Για ένα σημαντικό ποσοστό εκτιμήσεων της τάξης του 35% σημειώνεται σχετικό το οποίο κυμαίνεται ανάμεσα σε -9% και 0. Το 2% των πετρελαίων εμφανίζει προβλέψεις με σχετικό σφάλμα από -10% μέχρι -19%. Το 1% των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων παρουσιάζει σχετικό σφάλμα μικρότερο από -20% έως -30% ενώ ακόμη 1% των εκτιμήσεων έχει σχετικό σφάλμα μεγαλύτερο του 11% και έως 20%.

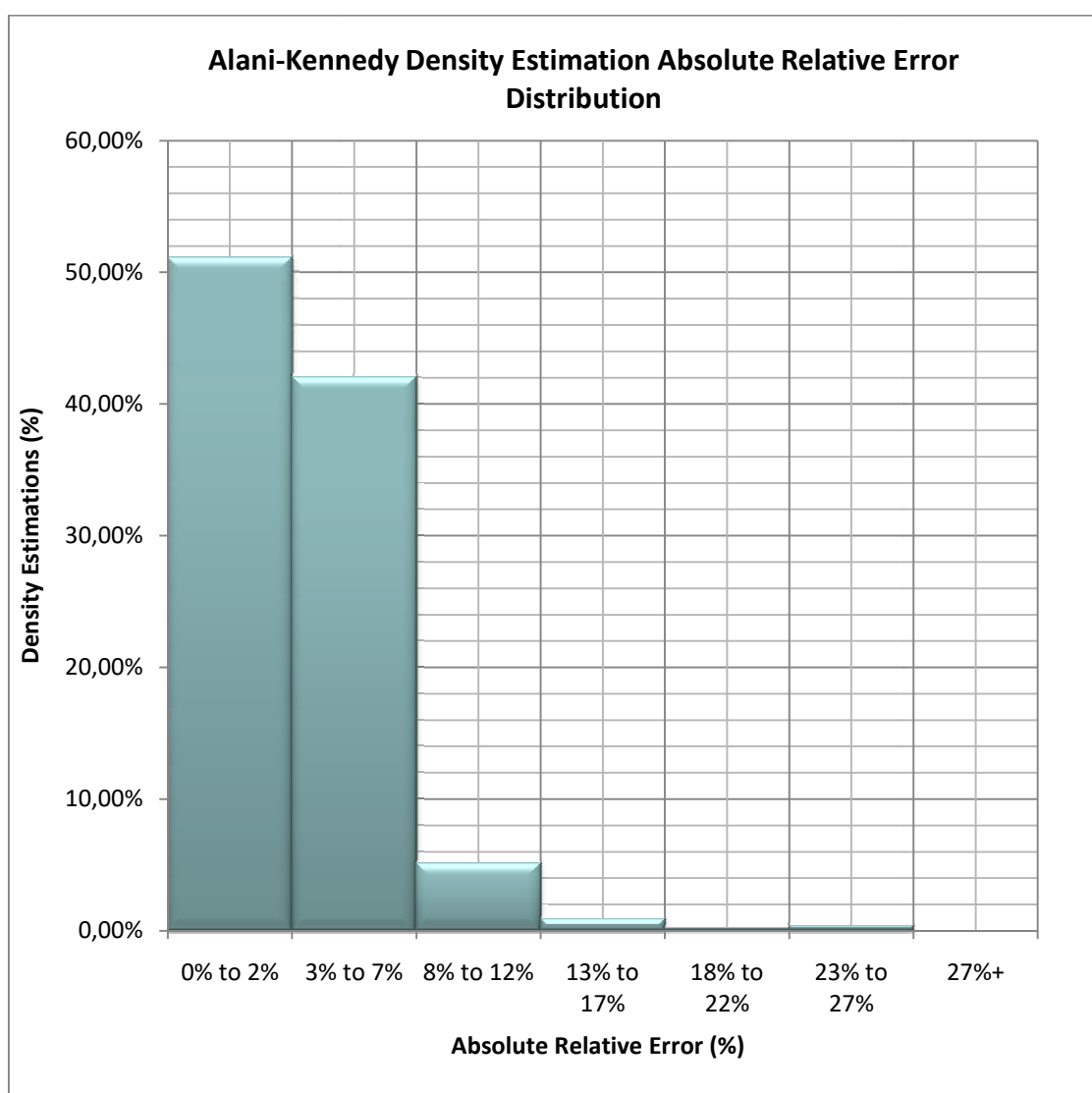


Διάγραμμα 5.5.4.3: Κατανομή του σχετικού σφάλματος της μεθόδου Alani-Kennedy για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

Απόλυτο σχετικό σφάλμα

Το απόλυτο σχετικό σφάλμα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων με τη μέθοδο Alani-Kennedy παρουσιάζει μέση τιμή 2,75%.

Το μεγαλύτερο ποσοστό (51%) των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων σύμφωνα με το Διάγραμμα 5.5.4.4 εμφανίζει απόλυτο σχετικό σφάλμα από 0 μέχρι 2%. Ένα εξίσου υψηλό ποσοστό (42%) προβλέψεων έχει απόλυτο σχετικό σφάλμα το οποίο κυμαίνεται ανάμεσα σε 3% και 7%. Το 5% των προβλέψεων έχει απόλυτο σχετικό σφάλμα από 8% έως 12% ενώ για το 4% των πετρελαίων κατά προσέγγιση σημειώνονται προβλέψεις με τιμή απόλυτου σχετικού σφάλματος από 13% έως 27%.



Διάγραμμα 5.5.4.4: Κατανομή του απόλυτου σχετικού σφάλματος της μεθόδου Alani-Kennedy για την πρόβλεψη της πυκνότητας.

5.6 Σύγκριση των σφαλμάτων των μεθόδων πρόβλεψης πυκνότητας

Στο υποκεφάλαιο αυτό δίνονται διαγράμματα των ποσοστών των πετρελαίων, οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων αντιστοιχούν στα διάφορα εύρη του σχετικού και του απόλυτου σχετικού σφάλματος καθώς και πίνακες με τις μέσες τιμές των διάφορων τύπων σφαλμάτων και τις αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις, για τις τέσσερις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν. Σκοπός της απεικόνισης αυτής είναι η καλύτερη σύγκριση και συσχέτιση μεταξύ των μεθόδων πρόβλεψης της πυκνότητας ώστε να ορισθεί η καταλληλότερη για τον υπολογισμό της πυκνότητας πετρελαϊκών ρευστών σε συνθήκες ταμειυτήρα.

Σχετικό σφάλμα

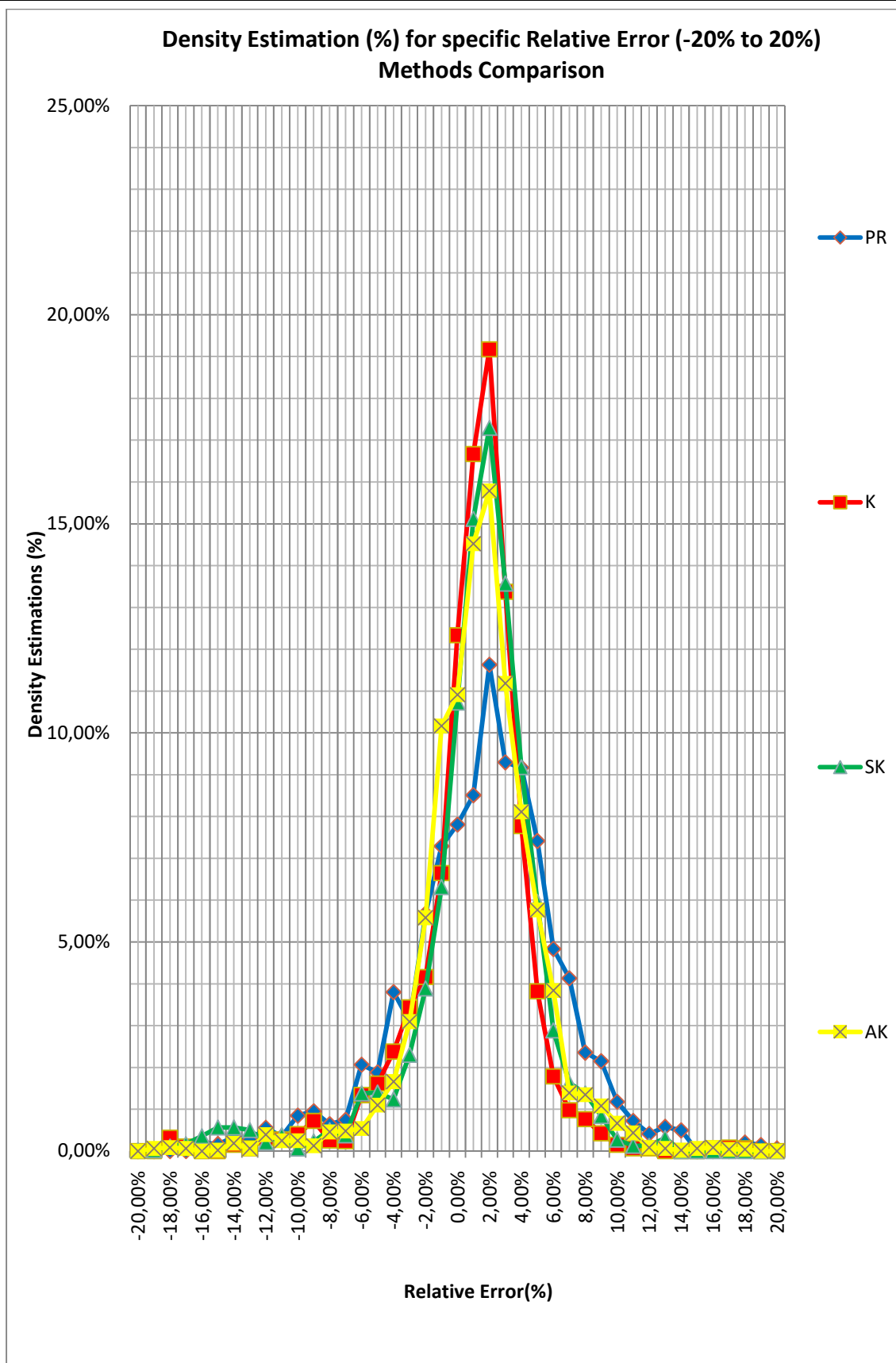
Το Διάγραμμα 5.6.1 απεικονίζει το ποσοστό των προβλέψεων των πυκνοτήτων των πετρελαίων σε σχέση με το σχετικό σφάλμα για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy. Για την απεικόνιση επιλέχθηκε το εύρος του σχετικού σφάλματος των προβλέψεων -20% έως +20% στο οποίο αντιστοιχεί και η πλειοψηφία των προβλέψεων πυκνοτήτων, για λόγους καλύτερης απεικόνισης των αποτελεσμάτων.

Από τον υπολογισμό της μέσης τιμής και της τυπικής απόκλισης των σχετικών σφαλμάτων των προβλέψεων των πυκνοτήτων, για το εύρος σχετικού σφάλματος -20% έως +20%, για κάθε μέθοδο πρόβλεψης, προέκυψαν τα εξής (αναλυτικά οι μέσες τιμές των διάφορων τύπων σφαλμάτων και οι τυπικές αποκλίσεις για το σύνολο των πετρελαίων, τα σφάλματα των προβλέψεων των πυκνοτήτων των οποίων αποτελούν το συνολικό εύρος των τιμών και όχι διάστημά του, υπάρχουν στους Πίνακες 5.6.7 και 5.6.8):

Στο Διάγραμμα 5.6.1 οι κατανομές δεν είναι απόλυτα συμμετρικές και άρα οι μέσοι όροι των σχετικών σφαλμάτων δεν αντιστοιχούν στις κορυφές των καμπυλών.

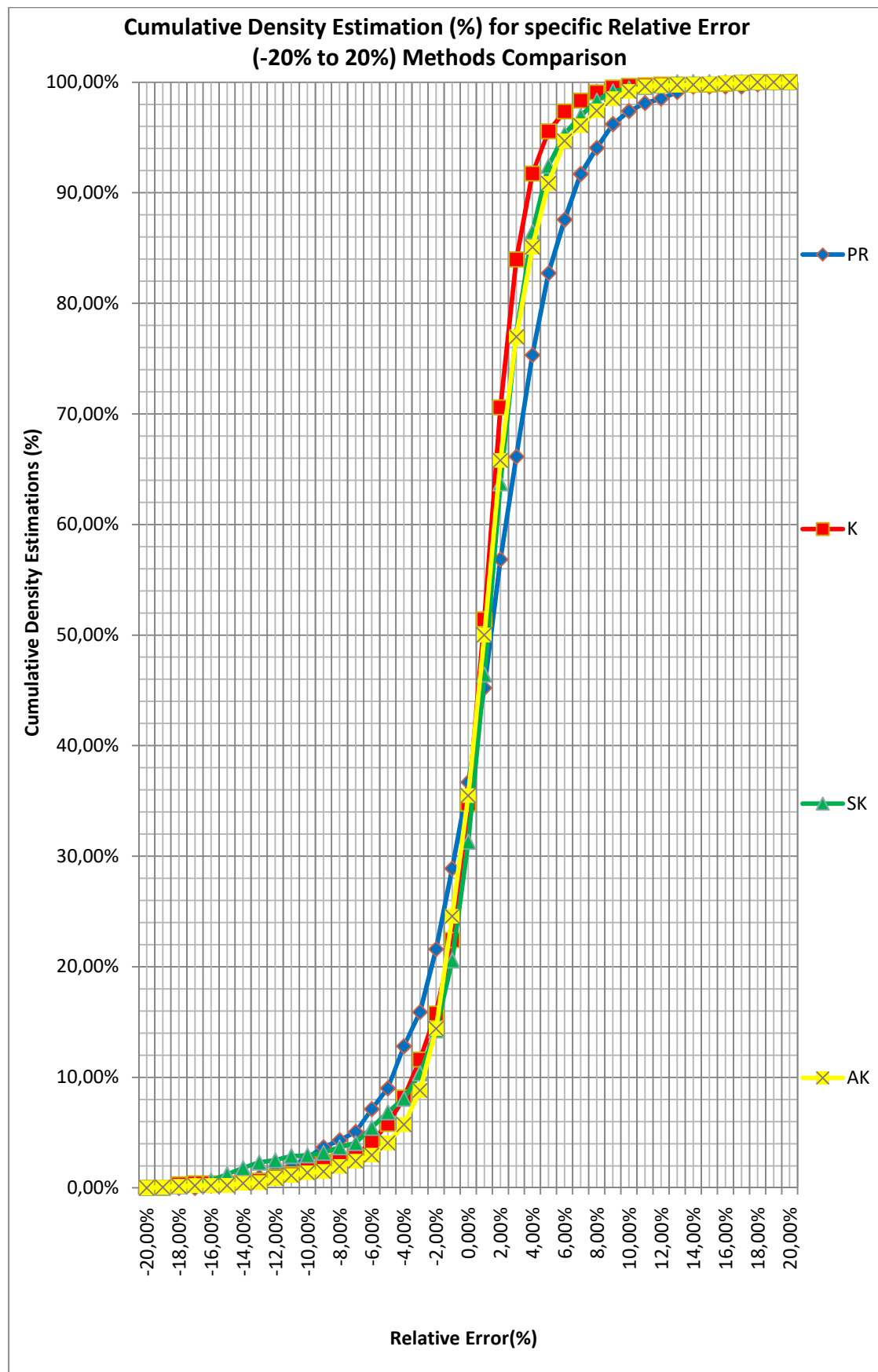
Οι μέσες τιμές των σχετικών σφαλμάτων των προβλέψεων των πυκνοτήτων όλων των μεθόδων πρόβλεψης είναι λίγο μεγαλύτερες του μηδενός και άρα οι καμπύλες μετατοπίζονται ελαφρώς προς τα δεξιά με μεγαλύτερο ποσοστό των προβλέψεων των πυκνοτήτων να εμφανίζουν θετικά σχετικά σφάλματα.

Η μέθοδος Katz φαίνεται να παρέχει τις ακριβέστερες εκτιμήσεις πυκνοτήτων με μέση τιμή σχετικού σφάλματος 0,47% και τυπική απόκλιση 3,44%. Ακολουθεί η μέθοδος Standing-Katz η οποία εμφανίζει μέση τιμή σχετικού σφάλματος 0,72% και τυπική απόκλιση 4,01%. Επόμενη είναι η μέθοδος Alani-Kennedy, με μέση τιμή σχετικού σφάλματος 0,90% αλλά τυπική απόκλιση μικρότερη από αυτή της μεθόδου Standing-Katz και ίση με 3,55%. Τελευταία σε ακρίβεια για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων έρχεται η μέθοδος Peng-Robinson με μέση τιμή σχετικού σφάλματος 1,09% με τυπική απόκλιση 4,83%. Ωστόσο, πρέπει να αναφερθεί ότι οι προβλέψεις μέσω της μεθόδου Peng-Robinson πραγματοποιήθηκαν χωρίς ρύθμιση των παραμέτρων της (Tuning). Η μέθοδος δεν αποδίδει ικανοποιητικές προβλέψεις εάν δεν ρυθμιστεί. Συνεπώς, παρότι εμφανίζει τις μεγαλύτερες αποκλίσεις στην πρόβλεψη των πυκνοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών της βάσης δεδομένων, η σύγκριση με τις υπόλοιπες μεθόδους την αδικεί καθώς δεν έχουν αξιοποιηθεί στο μέγιστο οι δυνατότητες της.

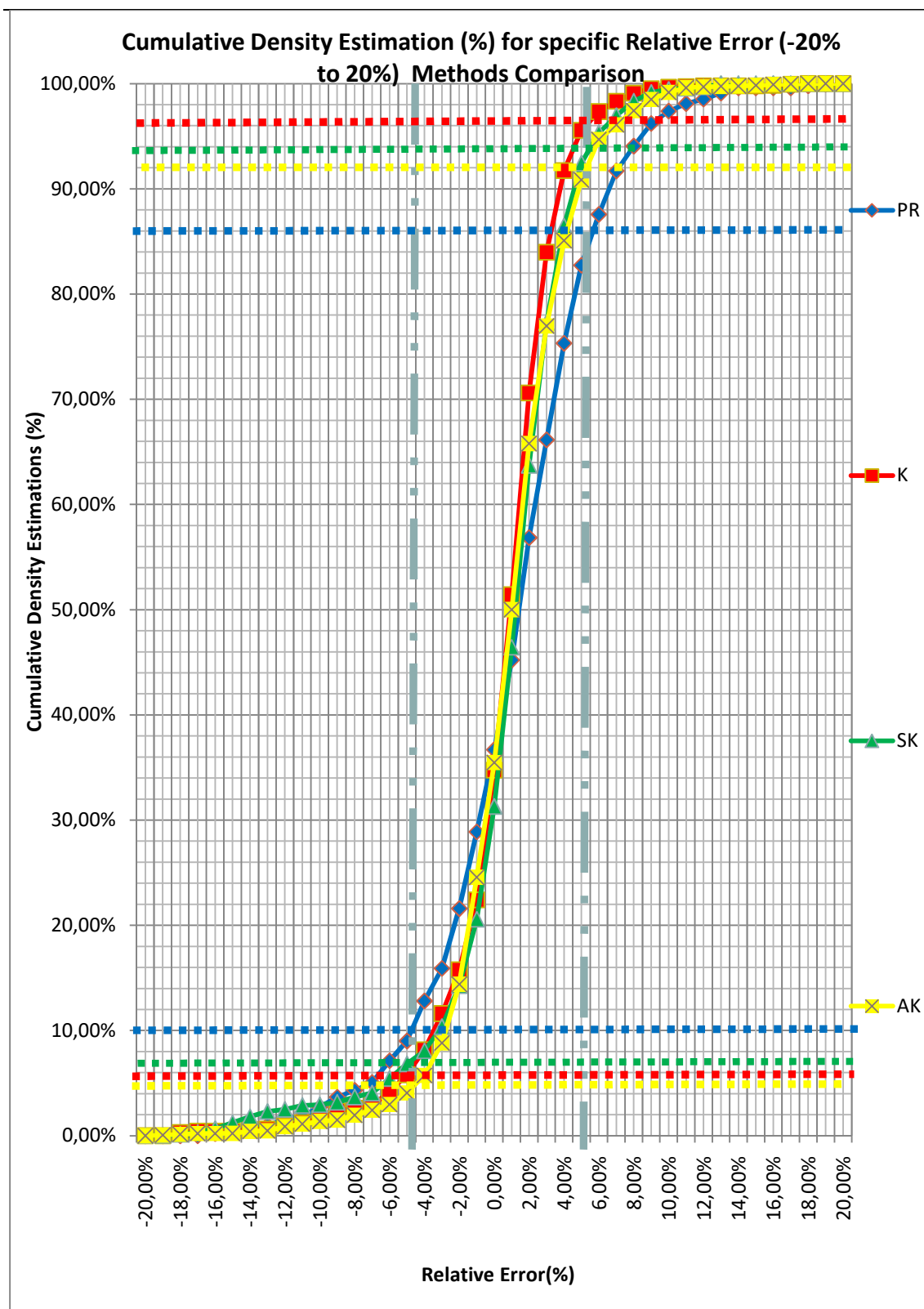


Διάγραμμα 5.6.1: Ποσοστό των πετρελαίων η πρόβλεψη της πυκνότητας των οποίων έδωσε συγκεκριμένο σχετικό σφάλμα (-20% έως 20%) για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy.

Τα Διαγράμματα 5.6.2 και 5.6.3 είναι λογαριθμικά και παρουσιάζουν το σωρευτικό ποσοστό των προβλέψεων πυκνοτήτων των πετρελαίων σε σχέση με το σχετικό σφάλμα στο εύρος -20% έως +20%, για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy. Το Διάγραμμα 5.6.3 είναι όμοιο με το Διάγραμμα 5.6.2 με την προσθήκη ευθειών οι οποίες εξυπηρετούν τον καθορισμό συγκεκριμένων διαστημάτων των προβλέψεων και των αντίστοιχων σχετικών σφαλμάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την ανάλυση του διαγράμματος. Σύμφωνα με τα διαγράμματα αυτά, η μέθοδος Katz υπερτερεί στην ακρίβεια των προβλέψεων όσον αφορά την πυκνότητα των πετρελαϊκών ρευστών. Συγκεκριμένα, από το Διάγραμμα 5.6.3 φαίνεται ότι το 90% των προβλέψεων εμφανίζει σχετικό σφάλμα από -5% έως +5% για τη μέθοδο αυτή ενώ μόνο το 4% των προβλέψεων σημειώνει σχετικό σφάλμα μεγαλύτερο του 5% (σχετικό σφάλμα χαμηλότερο από -5% αντιστοιχεί στο 6% των προβλέψεων της μεθόδου Katz). Οι μέθοδοι Standing-Katz και Alani-Kennedy σχεδόν ισοβαθμούν με το 87% των πετρελαίων τους να παρουσιάζουν προβλέψεις πυκνοτήτων με σχετικό σφάλμα από -5% έως +5%. Σχετικό σφάλμα υψηλότερο από 5% φαίνεται να δίνει το 6% των εκτιμήσεων για την μέθοδο Standing-Katz (σχετικό σφάλμα χαμηλότερο από -5% αντιστοιχεί στο 7% των εκτιμήσεων για την μέθοδο Standing-Katz) ενώ το 8% των προβλέψεων για την μέθοδο Alani-Kennedy (σχετικό σφάλμα χαμηλότερο από -5% αντιστοιχεί στο 5% των προβλέψεων για την μέθοδο Alani-Kennedy). Τελευταία όσον αφορά την ακρίβεια των προβλέψεων πυκνοτήτων είναι η μέθοδος Peng-Robinson για την οποία σχετικό σφάλμα από -5% έως +5% εμφανίζει το 76% των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων και πάνω από 5% το 14% των εκτιμήσεων (σχετικό σφάλμα χαμηλότερο από -5% αντιστοιχεί στο 10% των εκτιμήσεων για τη μέθοδο Peng-Robinson).



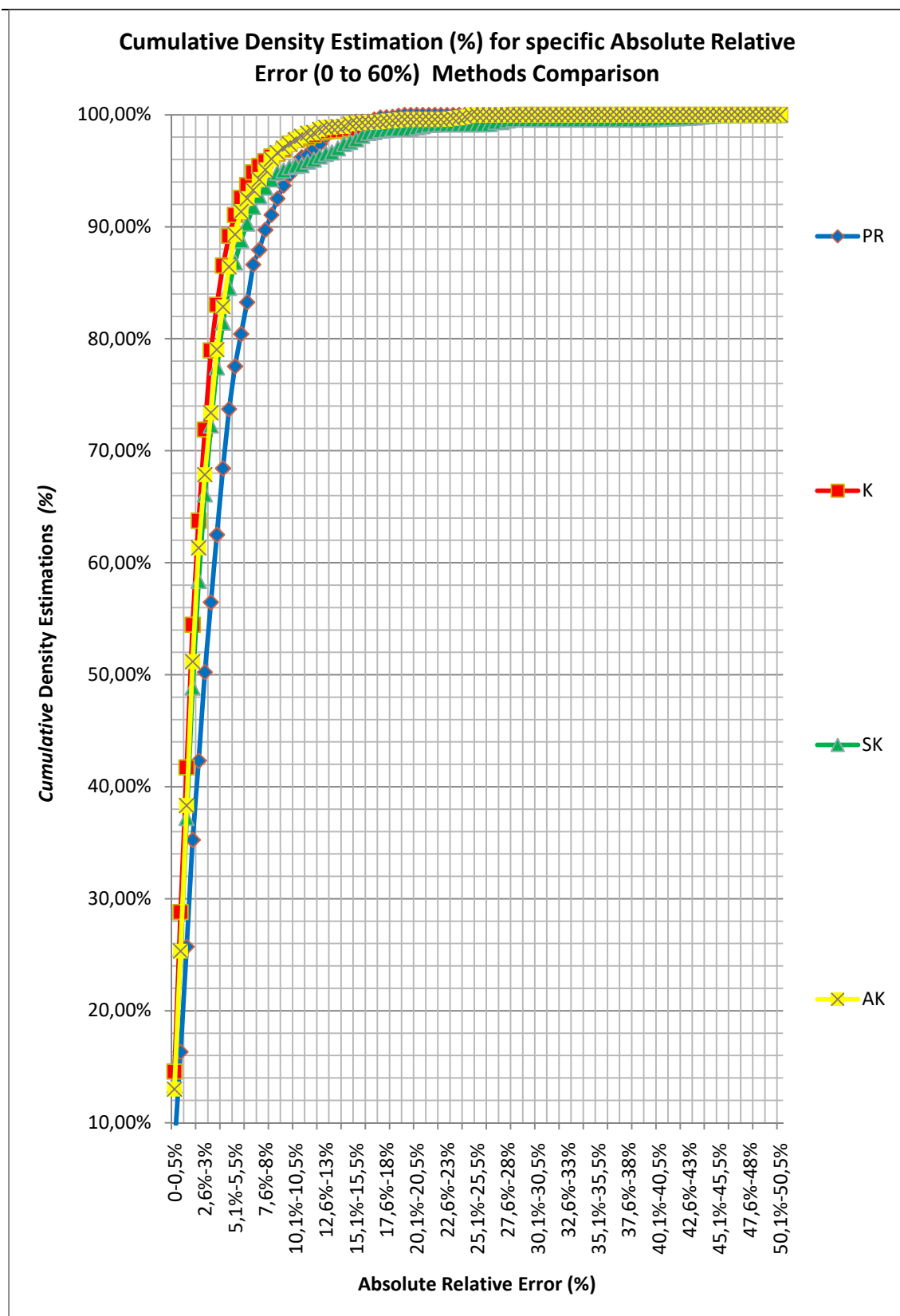
Διάγραμμα 5.6.2: Σωρευτικό ποσοστό των πετρελαίων η πρόβλεψη της πυκνότητας των οποίων έδωσε συγκεκριμένο σχετικό σφάλμα (-20% έως 20%) για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy.



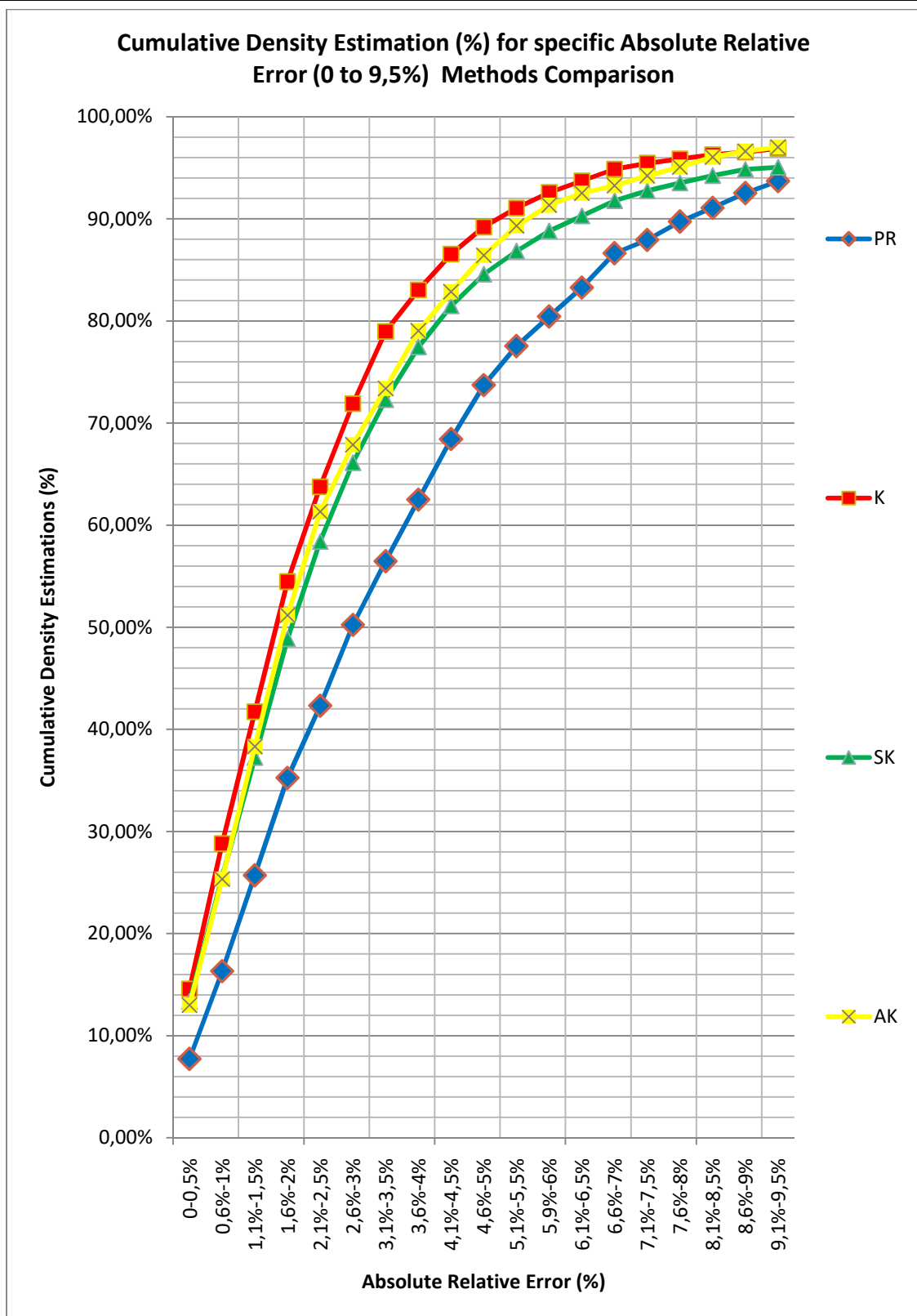
Διάγραμμα 5.6.3: Σωρευτικό ποσοστό των πετρελαίων η πρόβλεψη της πυκνότητας των οποίων έδωσε συγκεκριμένο σχετικό σφάλμα (-20% έως 20%) για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy (όμοιο με το Διάγραμμα 5.6.2 με την προσθήκη ευθειών για τον καθορισμό συγκεκριμένων διαστημάτων των προβλέψεων και των αντίστοιχων σχετικών σφαλμάτων).

Απόλυτο σχετικό σφάλμα

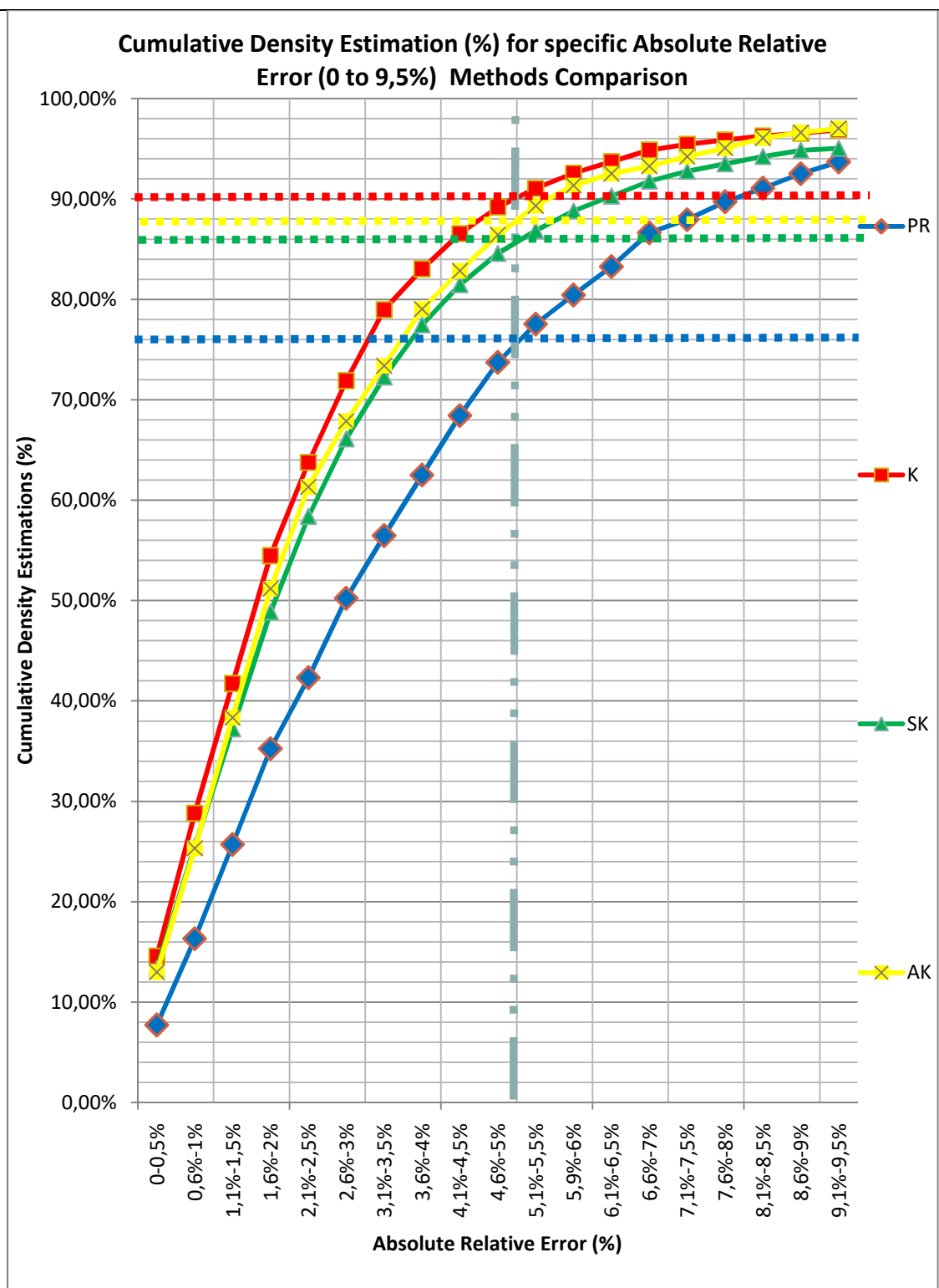
Το Διάγραμμα 5.6.4 είναι λογαριθμικό και παρουσιάζει το σωρευτικό ποσοστό των προβλέψεων των πυκνοτήτων των πετρελαίων σε σχέση με το απόλυτο σχετικό σφάλμα στο εύρος 0 έως 60%, για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy. Καθώς λόγω του πλήθους των τιμών των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων, τα αποτελέσματα δεν είναι απόλυτα εμφανή, ακολουθεί το Διάγραμμα 5.6.5, το οποίο αποτελεί μέρος του Διαγράμματος 5.6.4 και απεικονίζει το σωρευτικό ποσοστό των προβλέψεων των πυκνοτήτων σε σχέση με τις τιμές απόλυτου σχετικού σφάλματος από 0 έως 10%. Το Διάγραμμα 5.6.6 είναι όμοιο με το Διάγραμμα 5.6.5 με την προσθήκη ευθειών που εξυπηρετούν τον καθορισμό συγκεκριμένων διαστημάτων των προβλέψεων και των αντίστοιχων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων, τα οποία χρησιμοποιούνται για την ανάλυση του διαγράμματος. Σύμφωνα με τα διαγράμματα η μέθοδος Katz υπερτερεί στην ακρίβεια των προσεγγίσεων. Συγκεκριμένα, το 90% των πετρελαίων της βάσης δεδομένων εμφανίζει απόλυτο σχετικό σφάλμα στην πρόβλεψη της πυκνότητας έως 5% για τη μέθοδο Katz ενώ μόνο το 10% των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων της μεθόδου παρουσιάζει απόλυτο σχετικό σφάλμα μεγαλύτερο του 5%. Οι μέθοδοι Alani-Kennedy και Standing-Katz βρίσκονται πολύ κοντά στις εκτιμήσεις τους με την πρώτη (Alani-Kennedy) να υπερτερεί ελαφρά. Το 88% των πετρελαίων για την μέθοδο Alani-Kennedy και αντίστοιχα το 86% των πετρελαίων για την μέθοδο Standing-Katz παρουσιάζουν προβλέψεις πυκνοτήτων με απόλυτο σχετικό σφάλμα έως 5%. Απόλυτο σχετικό σφάλμα υψηλότερο από 5% φαίνεται να δίνει το 12% των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων για την μέθοδο Alani-Kennedy και το 14% των εκτιμήσεων για την μέθοδο Standing-Katz. Στην τελευταία θέση όσον αφορά την ακρίβεια, βρίσκεται η μέθοδος Peng-Robinson για την οποία απόλυτο σχετικό σφάλμα έως 5% εμφανίζει το 76% των προβλέψεων των πυκνοτήτων και απόλυτο σχετικό σφάλμα πάνω από 5% παρουσιάζει το 24% των προβλέψεων.



Διάγραμμα 5.6.4: Σωρευτικό ποσοστό των πετρελαίων η πρόβλεψη της πυκνότητας των οποίων έδωσε συγκεκριμένο απόλυτο σχετικό σφάλμα (0 έως 60%) για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy.



Διάγραμμα 5.6.5: Σωρευτικό ποσοστό των πετρελαίων η πρόβλεψη της πυκνότητας των οποίων έδωσε συγκεκριμένο απόλυτο σχετικό σφάλμα (0 έως 10%) για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy (τμήμα του Διαγράμματος 5.6.4).



Διάγραμμα 5.6.6: Σωρευτικό ποσοστό των πετρελαίων η πρόβλεψη της πυκνότητας των οποίων έδωσε συγκεκριμένο απόλυτο σχετικό σφάλμα (0 έως 10%) για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy (τμήμα του Διαγράμματος 5.6.4, όμοιο με το Διάγραμμα 5.6.5 με την προσθήκη ευθειών για τον καθορισμό συγκεκριμένων διαστημάτων των προβλέψεων και των αντίστοιχων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων).

Μέσες τιμές σφαλμάτων

Οι μέθοδοι εκτίμησης πυκνοτήτων που αναλύθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζουν τα μέσα σφάλματα (σφάλμα, απόλυτο σφάλμα, σχετικό σφάλμα, απόλυτο σχετικό σφάλμα) που συνοψίζονται στον Πίνακα 5.6.7, για το σύνολο των πετρελαίων της βάσης δεδομένων και όλο το εύρος των σφαλμάτων που παρατηρήθηκαν. Με βάση αυτά και λαμβάνοντας υπόψη κατά κύριο λόγο το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα, το οποίο είναι και το πλέον αντιπροσωπευτικό, η μέθοδος του Katz έδωσε τις καλύτερες προβλέψεις των πυκνοτήτων για πιέσεις από το σημείο φυσαλίδας και έως τη μέγιστη (αρχική) πίεση του ταμιευτήρα, με το μικρότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (2,60%). Ακολουθεί η μέθοδος των Alani-Kennedy με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα 2,75%, η μέθοδος Standing-Katz με 3,14% και τέλος η μέθοδος Peng-Robinson με 3,80%.

<i>Method</i>	<i>Average Error</i> <i>($\frac{kg}{m^3}$)</i>	<i>Average Absolute Error</i> <i>($\frac{kg}{m^3}$)</i>	<i>Average Relative Error</i> <i>(-)</i>	<i>Average Absolute Relative Error</i> <i>(-)</i>
<i>Peng-Robinson</i>	5,57	27,56	1,09%	3,80%
<i>Katz</i>	3,33	17,15	0,30%	2,60%
<i>Standing-Katz</i>	4,86	20,86	0,35%	3,14%
<i>Alani-Kennedy</i>	5,79	18,80	0,80%	2,75%

Πίνακας 5.6.7: Μέσες τιμές σφαλμάτων των προβλέψεων των πυκνοτήτων (σφάλμα, απόλυτο σφάλμα, σχετικό σφάλμα, απόλυτο σχετικό σφάλμα) για κάθε μέθοδο.

Ειδικότερα, η μέθοδος Katz για χρήση αποκλειστικά εντός των ορίων εφαρμογής της, δηλαδή για λόγο αερίου/πετρελαίου $GOR < 133 \frac{m^3}{m^3}$ και πυκνότητα $API < 35^\circ$ παρέχει προβλέψεις πυκνοτήτων με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα 2,21%. Η τιμή αυτή είναι βελτιωμένη κατά 0,39% σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος για χρήση της μεθόδου Katz στο σύνολο των πετρελαίων της βάσης δεδομένων (2,60%), όπου περιέχονται και πετρέλαια με $GOR > 133 \frac{m^3}{m^3}$ και $API > 35^\circ$. Η απόκλιση των ποσοστών είναι ελάχιστη και άρα η μέθοδος Katz μπορεί να χρησιμοποιηθεί και εκτός των ορίων εφαρμογής της παρέχοντας ικανοποιητική ακρίβεια προβλέψεων.

Τυπικές αποκλίσεις

Η τυπική απόκλιση προσδιορίστηκε για το μέσο σφάλμα και το μέσο σχετικό σφάλμα (για όλο το εύρος των σφαλμάτων) για κάθε μέθοδο πρόβλεψης πυκνότητας. Όσο μικρότερη είναι η τιμή της τυπικής απόκλισης τόσο λιγότερο αποκλίνουν τα επιμέρους σφάλματα των εκτιμήσεων των πυκνοτήτων από τη μέση τιμή τους. Συνεπώς με βάση τον Πίνακα 5.6.8 και συγκεκριμένα την τυπική απόκλιση του μέσου σχετικού σφάλματος το οποίο θεωρείται περισσότερο αντιπροσωπευτικό, μικρότερη τυπική απόκλιση παρουσιάζει η μέθοδος Alani-Kennedy (3,89%) και ακολουθούν η μέθοδος Katz (4,06%), η μέθοδος Peng-Robinson (4,83%) και τελευταία με μεγαλύτερη τυπική απόκλιση του μέσου σχετικού σφάλματος είναι η μέθοδος Standing-Katz (5,36%).

<i>Method</i>	<i>Average Error Standard Deviation</i> $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$	<i>Average Relative Error Standard Deviation</i> (-)
<i>Peng-Robinson</i>	36,54	4,83%
<i>Katz</i>	23,75	4,06%
<i>Standing-Katz</i>	30,35	5,36%
<i>Alani-Kennedy</i>	24,79	3,89%

Πίνακας 5.6.8: Τυπικές αποκλίσεις για το μέσο σφάλμα και το μέσο σχετικό σφάλμα για κάθε μέθοδο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Εισαγωγή

Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να πραγματοποιηθεί ανάλυση της εξάρτησης των σφαλμάτων (σφάλμα, απόλυτο σφάλμα, σχετικό σφάλμα, απόλυτο σχετικό σφάλμα) των μεθόδων εκτίμησης της πυκνότητας, από τα κυριότερα δεδομένα εισαγωγής. Επιπλέον, θα ακολουθήσει ειδική αναφορά σε πετρώματα για τα οποία οι μελετώμενες μέθοδοι πρόβλεψης φαίνεται να μην αποδίδουν ικανοποιητικά αποτελέσματα.

6.2 Συσχέτιση των σφαλμάτων των προβλέψεων με τιμές των δεδομένων εισαγωγής

Για να είναι πλήρης η ανάλυση των αποτελεσμάτων πρέπει να εξεταστούν οι κυριότεροι παράγοντες οι οποίοι τα επηρεάζουν. Ένα πετρελαϊκό ρευστό ταμιευτήρα χαρακτηρίζεται από την αναλογία αερίου/πετρελαίου (GOR), την πυκνότητα API καθώς και την πίεση και τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα. Γίνεται παρουσίαση των διαγραμμάτων του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (Average Absolute Relative Error) για διάφορα εύρη τιμών των προαναφερθέντων παραγόντων. Τα διαγράμματα αυτά αφορούν κάθε μέθοδο πρόβλεψης ξεχωριστά αλλά και το σύνολό τους ώστε να είναι ευκολότερη η σύγκριση των αποτελεσμάτων και η διεξαγωγή συμπερασμάτων. Στα διαγράμματα αυτά δεν συμπεριλήφθηκαν ορισμένα από τα πετρελαϊκά ρευστά που εμφανίζουν πολύ υψηλά σφάλματα και αναλύονται στην συνέχεια (Ενότητα 6.3), έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά του γενικού πληθυσμού.

6.2.1 Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν με τις τιμές του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR)

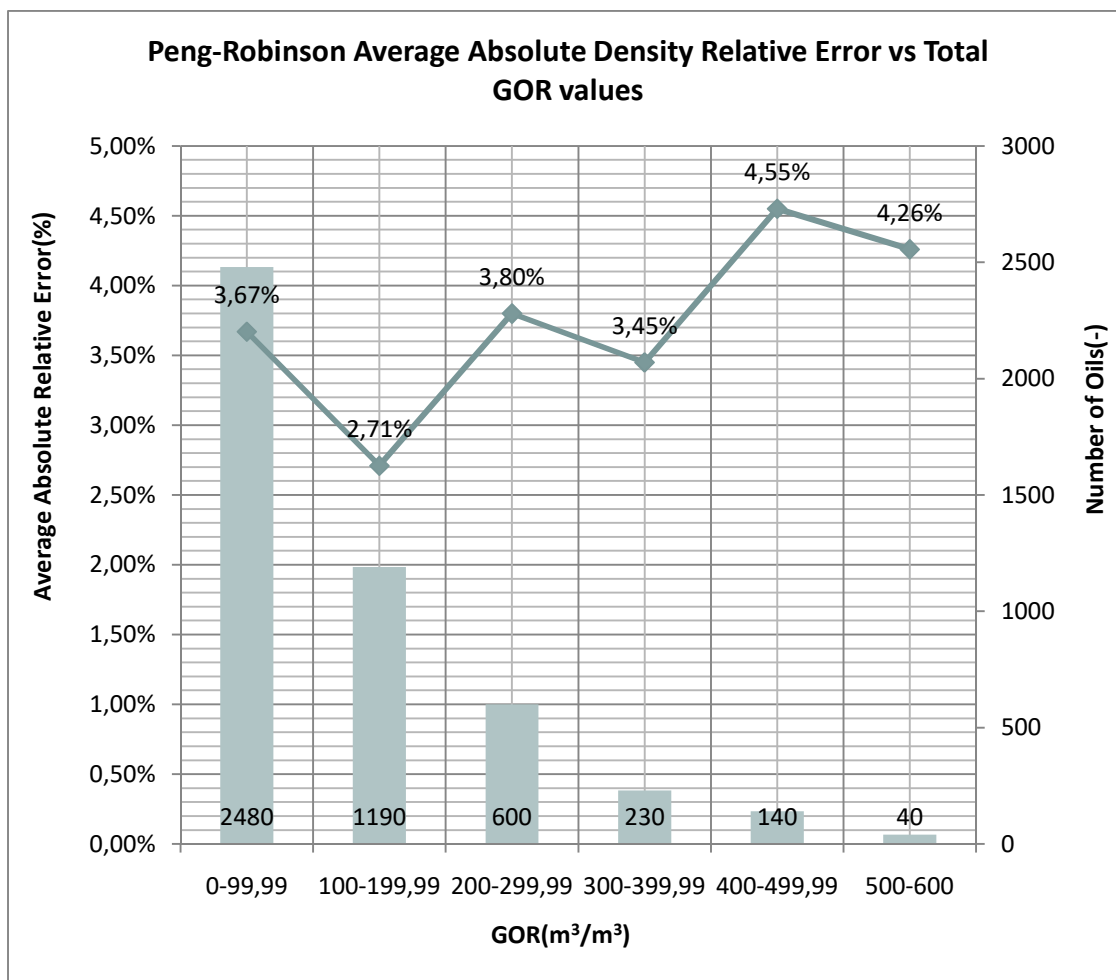
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι μεταβολές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος σε σχέση με τα εύρη τιμών της αναλογίας αερίου/πετρελαίου για κάθε μια από τις μεθόδους πρόβλεψης πυκνοτήτων που μελετήθηκαν. Για την καλύτερη κατανόηση και ανάλυση των αποτελεσμάτων, στα διαγράμματα αναγράφεται ο αριθμός των πετρελαίων⁴ που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και εύρους GOR. Ορισμένα πτητικά πετρέλαια με GOR από $600 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$ και άνω εξαιρέθηκαν για λόγους στατιστικής ακρίβειας καθώς ήταν περιορισμένα σε αριθμό και εμφάνιζαν αρκετά υψηλά σφάλματα.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Peng-Robinson με τις τιμές του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR)

Το Διάγραμμα 6.2.1.1 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε έξι συγκεκριμένα διαστήματα τιμών του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR) για την μέθοδο Peng-Robinson. Στο Διάγραμμα 6.2.1.1 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα του GOR και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.1.1 προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων των προβλέψεων των πυκνοτήτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 2,71% έως 4,55%. Τα σημεία είναι κατανομημένα με τέτοιο τρόπο ώστε να μην διακρίνεται κάποια ξεκάθαρη τάση των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων και άρα συμπεραίνεται ότι η μέθοδος Peng-Robinson παρέχει παρόμοιας ακρίβειας αποτελέσματα για τις διάφορες τιμές του GOR, γεγονός αναμενόμενο εφόσον

⁴ Όσον αφορά τον αριθμό πετρελαίων που αναγράφεται στα ραβδογράμματα της Ενότητας 6.2 θεωρείται ότι σε μια τιμή πίεσης αντιστοιχεί ένα πετρέλαιο. Δηλαδή συμβατικά θεωρούνται συνολικά 4840 πετρέλαια (484 πετρέλαια της βάσης δεδομένων σε 10 πιέσεις το κάθε ένα).

πρόκειται για θεωρητικό μοντέλο. Η κατανομή των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων υποδεικνύει την πιθανότητα τα σφάλματα αυτά να είναι τυχαία⁵ (Random Errors).



Διάγραμμα 6.2.1.1: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR), με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών του GOR, για τη μέθοδο Peng-Robinson.

⁵ Στα πειραματικά σφάλματα συγκαταλέγονται τα τυχαία (Random Errors) όσο και τα συστηματικά (Systematic/Consistent Errors). Τα τυχαία σφάλματα είναι στατιστικές διακυμάνσεις στις μετρήσεις λόγω των περιορισμών ακριβείας της συσκευής μέτρησης. Προκύπτουν συνήθως από την αδυναμία του πειραματιστή να πάρει την ίδια μέτρηση ακριβώς με τον ίδιο τρόπο για να πάρει ακριβώς τον ίδιο αριθμό. Τα συστηματικά σφάλματα αντίθετα, είναι ανακρίβειες οι οποίες αναπαράγονται σταθερά. Οφείλονται συχνά σε κάποιο πρόβλημα που εξακολουθεί να υπάρχει σε όλο το πείραμα.

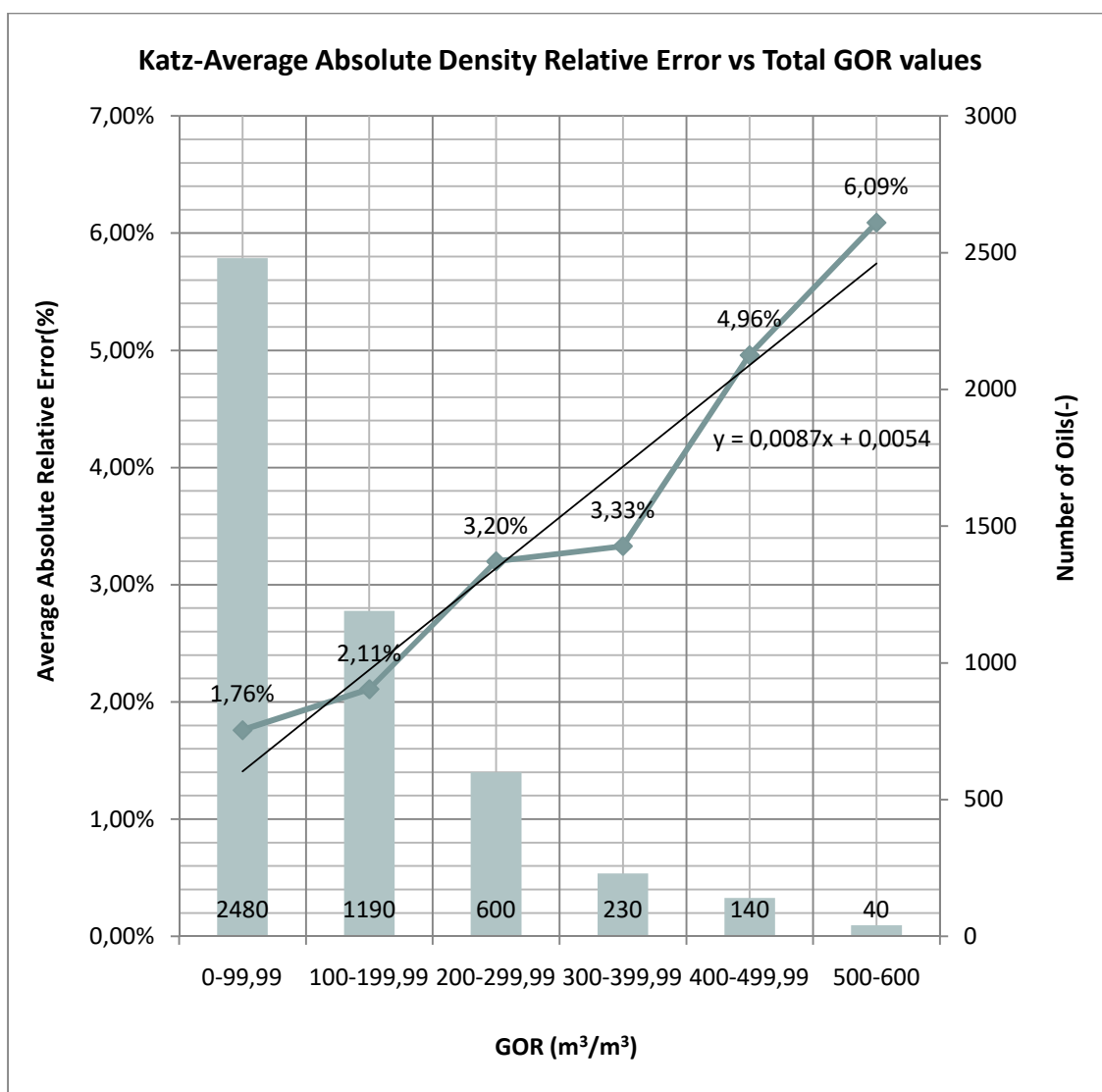
Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Katz με τις τιμές του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR)

Το Διάγραμμα 6.2.1.2 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε έξι συγκεκριμένα διαστήματα τιμών του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR) για την μέθοδο Katz. Στο Διάγραμμα 6.2.1.2 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα του GOR και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.1.2 προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 1,76% έως 6,07%. Η γραμμή τάσης⁶, που χρησιμοποιείται για να δείξει την κατεύθυνση που ακολουθεί η μεταβολή των τιμών των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με το GOR στο Διάγραμμα 6.2.1.2, φαίνεται να είναι ανοδική. Υποδηλώνει μια ανοδική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων και η υψηλή κλίση της δείχνει την έντονη διακύμανση των σφαλμάτων και την εξάρτηση της μεθόδου από το GOR. Αυξημένη τιμή GOR φανερώνει υψηλό ποσοστό πτητικών και ελαφρών υδρογονανθράκων (μεθάνιο, αιθάνιο) και χαμηλή πυκνότητα πετρελαϊκού ρευστού (περίπου $350 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ με $480 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$). Συνεπώς, προκύπτει ότι η μέθοδος Katz παρουσιάζει σχετικά μειωμένη ακρίβεια στις προβλέψεις της για χαμηλές τιμές πυκνότητας. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί εάν ληφθεί υπόψη το ότι η μέθοδος Katz δεν δημιουργήθηκε αρχικά και δεν συνιστάται στην αρχική δημοσίευσή της για υψηλής πτητικότητας ρευστά παρά μόνο για χαμηλής έως μέσης πτητικότητας πετρέλαια (η λειτουργία της αφορούσε $\text{GOR} < 350 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$ περίπου). Ωστόσο, η μέθοδος Katz όπως και πλήθος άλλων μεθόδων, χρησιμοποιείται σε

⁶ Η γραμμή τάσης είναι η συνάρτηση που ταιριάζει καλύτερα σε μια σημειοσειρά, δηλαδή η καμπύλη της βέλτιστης προσαρμογής ενός ειδικού τύπου για μια σημειοσειρά. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η γραμμική γραμμή τάσης η οποία είναι μια ευθεία γραμμή με συνάρτηση $f(x)=ax+b$, όπου τα a και b αποτελούν σταθερές υπολογισμένες έτσι ώστε η γραμμή να είναι η βέλτιστη προσαρμογή της σημειοσειράς. Η κατεύθυνση που ακολουθούν οι τιμές σε ένα διάγραμμα μπορεί να είναι ανοδική, καθοδική ή ορισμένες φορές πλευρική.

παρέκταση⁷ (extrapolation) από τη βιομηχανία του πετρελαίου και του φυσικού αερίου για εκτιμήσεις και σε πετρέλαια με υψηλότερα GOR. Όπως είναι αναμενόμενο όμως, η απομάκρυνση από το εύρος παρατήρησης οδηγεί σε περισσότερο αβέβαιες εκτιμήσεις. Επιπλέον, πρέπει να επισημανθεί ότι αρκετά από τα υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.2.1.2 αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.

⁷Η παρέκταση (extrapolation) είναι η διαδικασία εκτίμησης, πέραν του αρχικού εύρους παρατήρησης, της αξίας μιας μεταβλητής με βάση τη σχέση της με μια άλλη μεταβλητή. Μπορεί να υπόκειται σε αβεβαιότητα και κίνδυνο να μην παράγει τα επιθυμητά αποτελέσματα. Η παρέκταση στην συγκεκριμένη περίπτωση αφορά στην επέκταση μιας μεθόδου, υποθέτοντας ότι θα ισχύει σε μεγαλύτερο εύρος παρατήρησης από αυτό με βάση το οποίο δημιουργήθηκε. Παρέκταση πραγματοποιείται συχνά στη βιομηχανία πετρελαίου καθώς δεν υπάρχουν τα κατάλληλα ‘εργαλεία’ για την αντιμετώπιση όλων των καταστάσεων και για την υλοποίηση των υπολογισμών που μπορεί να προκύψουν.

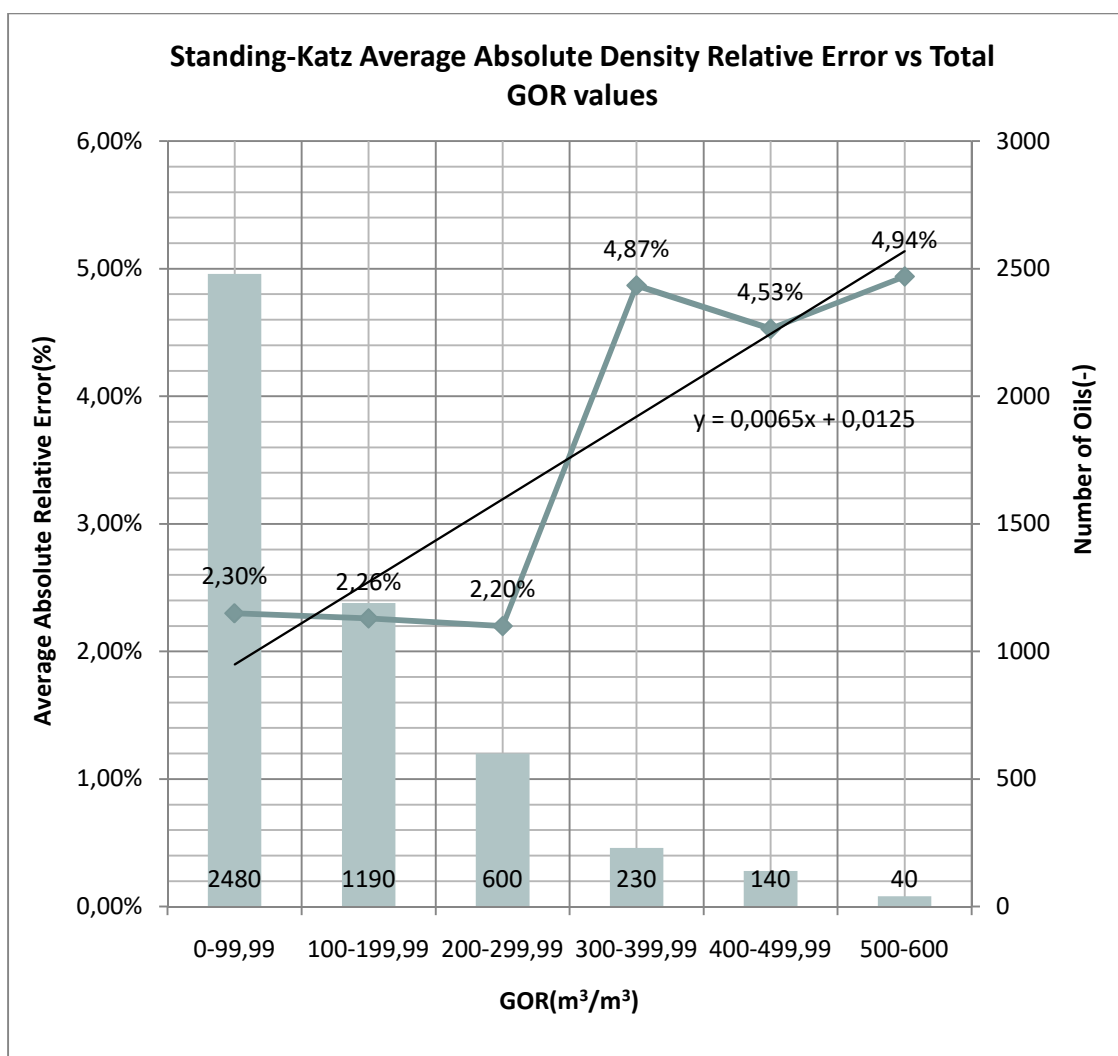


Διάγραμμα 6.2.1.2: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR), με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών του GOR, για τη μέθοδο Katz.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Standing-Katz με τις τιμές του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR)

Το Διάγραμμα 6.2.1.3 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε έξι συγκεκριμένα διαστήματα τιμών του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR) για την μέθοδο Standing-Katz. Στο Διάγραμμα 6.2.1.3 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα του GOR και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων, παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα

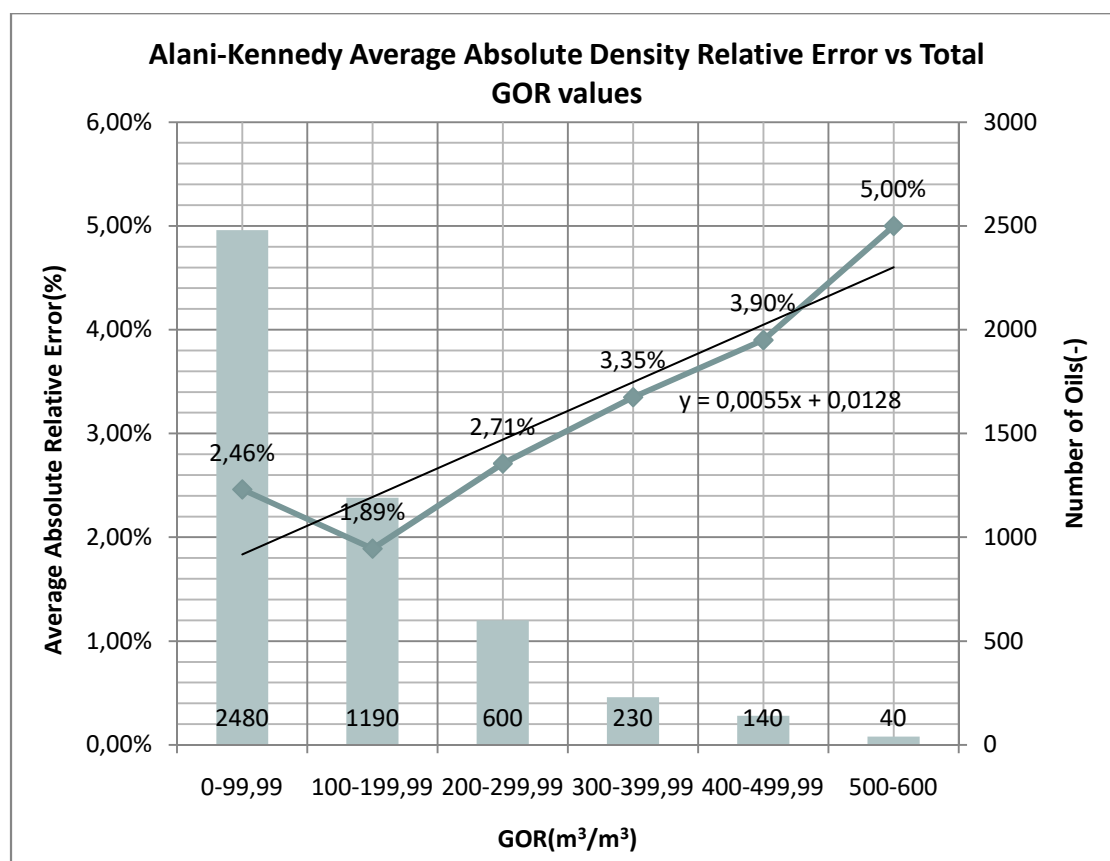
σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.1.3 για την μέθοδο Standing-Katz, προκύπτει ότι οι τιμές των σφαλμάτων βρίσκονται εντός του διαστήματος 2,20% έως 4,94%. Η γραμμή τάσης υποδηλώνει την αυξητική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με το GOR. Αρκετά υψηλά μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα για πολύ υψηλές τιμές της αναλογίας GOR μπορούν να ερμηνευθούν (όμοια με την μέθοδο Katz) μέσω της υφιστάμενης παρέκτασης για χρήση της μεθόδου σε υψηλής πτητικότητας ρευστά, παρότι στην αρχική δημοσίευση της προτείνεται για χαμηλής έως μέσης πτητικότητας πετρέλαια. Επιπλέον, και εδώ τα υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.



Διάγραμμα 6.2.1.3: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR), με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών του GOR, για τη μέθοδο Standing-Katz.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Alani-Kennedy με τις τιμές του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR)

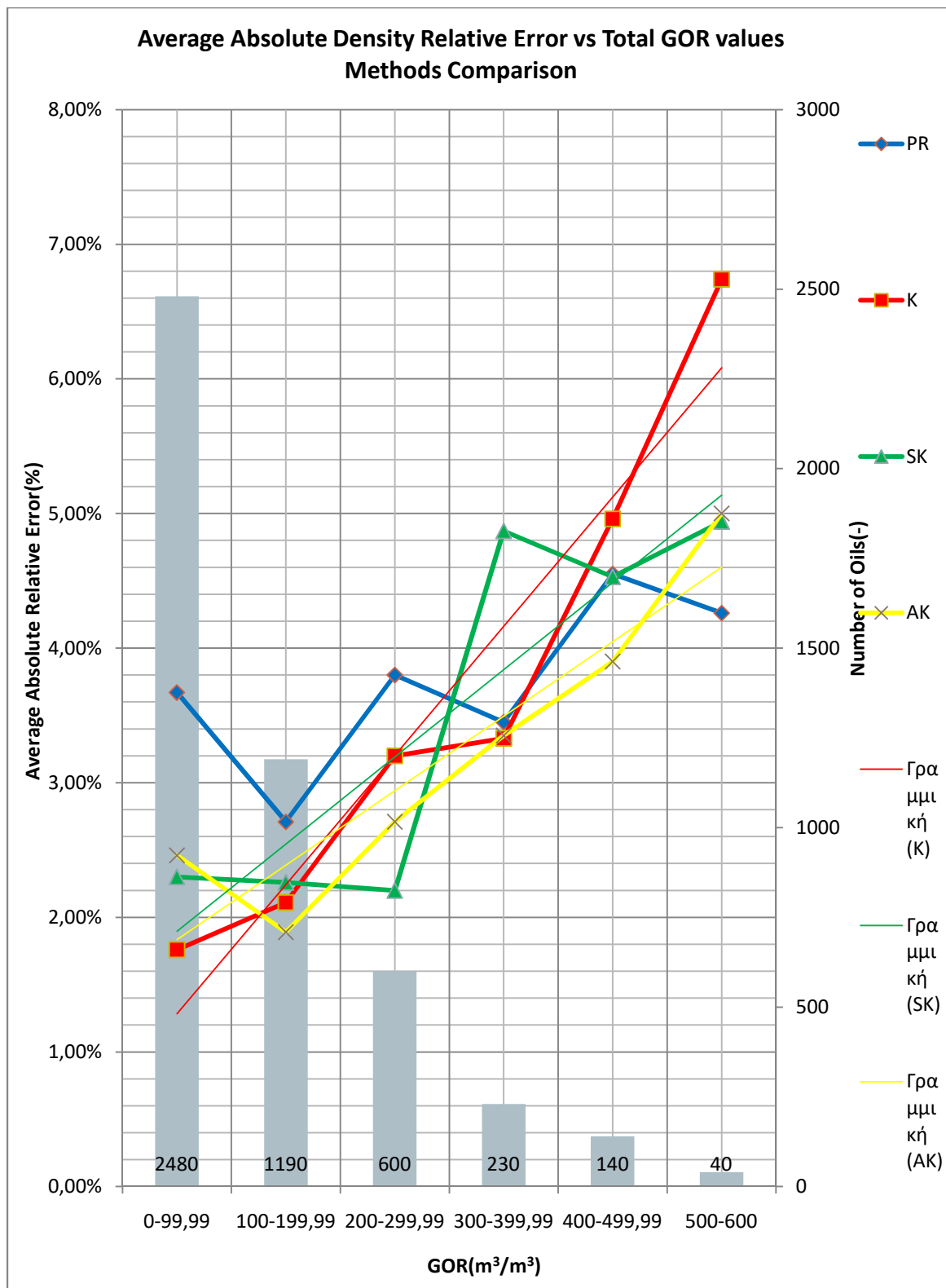
Το Διάγραμμα 6.2.1.4 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε έξι συγκεκριμένα διαστήματα τιμών του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR) για την μέθοδο Alani-Kennedy. Στο Διάγραμμα 6.2.1.4 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα του GOR και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.1.4 του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος συναρτήσει του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR) για την μέθοδο Alani-Kennedy, προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων βρίσκονται εντός του διαστήματος 1,89% έως 5%. Η γραμμή τάσης φανερώνει ανοδική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με το GOR. Όμοια με παραπάνω (μέθοδος Katz), τα υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα για πολύ υψηλές τιμές GOR οφείλονται στην παρέκταση που υπέστη η μέθοδος για χρήση της σε υψηλής πτητικότητα ρευστά, παρότι στην αρχική δημοσίευση της προτείνεται για χαμηλής έως μέσης πτητικότητας πετρέλαια. Καθώς τα υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.



Διάγραμμα 6.2.1.4: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR), με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών του GOR, για την μέθοδο Alani-Kennedy.

Σύγκριση των μεθόδων όσον αφορά την συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων με τις τιμές του GOR

Συνοψίζοντας, όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.2.1.5 και αναλύθηκε στις προηγούμενες παραγράφους οι γραμμές τάσης που αντιστοιχούν στις εξεταζόμενες μεθόδους πρόβλεψης πυκνότητας έχουν θετική κλίση. Με εξαίρεση τη μέθοδο Peng-Robinson, η ακρίβεια των προβλέψεων των πυκνοτήτων της οποίας δεν εξαρτάται τόσο από τις διαφορετικές τιμές του λόγου αερίου / πετρελαίου (GOR), οι υπόλοιπες μέθοδοι εμφανίζουν γενικά υψηλότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσο αυξάνεται το GOR. Μεγαλύτερη κλίση της γραμμής τάσης και άρα διακύμανση των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με το GOR εμφανίζει η μέθοδος Katz (0,0087). Ακολουθεί η μέθοδος Standing-Katz (0,0065) και τέλος η μέθοδος Alani-Kennedy (0,0055). Οι έντονες μεταβολές στα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα της μεθόδου Katz δικαιολογούνται από το γεγονός ότι είναι η μόνη μέθοδος με άμεση εξάρτηση από το GOR, το οποίο υπεισέρχεται ως δεδομένο εισαγωγής στους υπολογισμούς της.



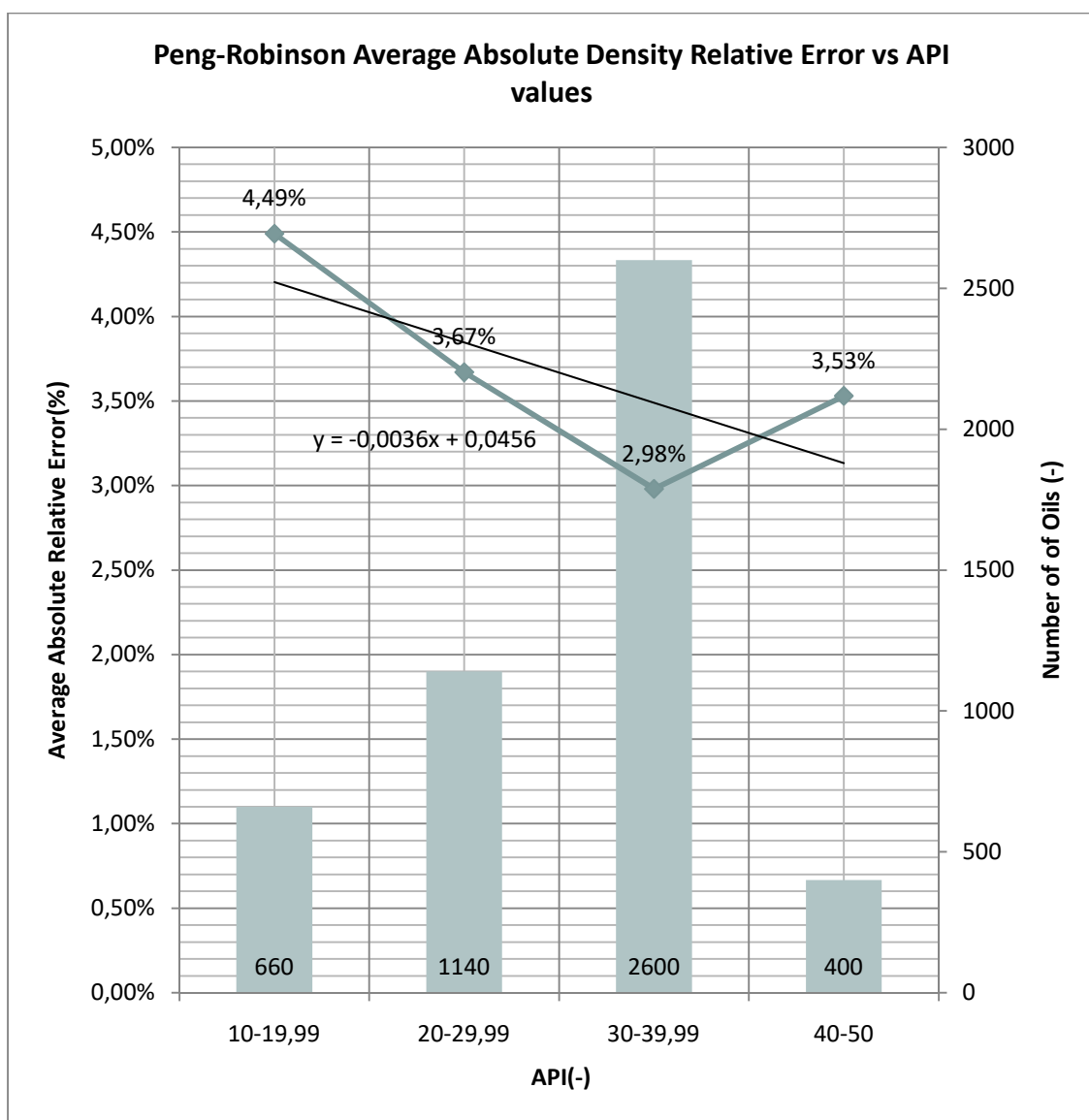
Διάγραμμα 6.2.1.5: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR), με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών του GOR, για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy.

6.2.2 Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν με τις τιμές της πυκνότητας API

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι μεταβολές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος σε σχέση με τα εύρη τιμών της πυκνότητας API για κάθε μια από τις μεθόδους που μελετήθηκαν. Στα διαγράμματα είναι εμφανής ο αριθμός των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και εύρους API. Ορισμένα βαριά πετρέλαια με API μικρότερο από 10° καθώς και κάποια πτητικά πετρέλαια με API μεγαλύτερο από 50°, εξαιρέθηκαν για λόγους αντιπροσωπευτικότητας του γενικού πληθυσμού καθώς ήταν περιορισμένα σε αριθμό και εμφάνιζαν αρκετά υψηλά σφάλματα.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Peng-Robinson με τις τιμές της πυκνότητας API

Το Διάγραμμα 6.2.2.1 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε τέσσερα συγκεκριμένα διαστήματα τιμών πυκνότητας API για την μέθοδο πρόβλεψης Peng-Robinson. Στο Διάγραμμα 6.2.2.1 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα της πυκνότητας API και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.2.1 προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων ποικίλουν εντός του διαστήματος 2,98% έως 4,49%. Η γραμμή τάσης υποδηλώνει καθοδική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με την αύξηση του API. Το μέγιστο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα αντιστοιχεί στο ελάχιστο εύρος τιμών API (10°-19,99°). Συνεπώς, επαληθεύεται το γεγονός ότι η μέθοδος Peng-Robinson παρουσιάζει δυσκολίες στις εκτιμήσεις της σε πολύ βαριά πετρέλαια με μεγάλη πυκνότητα (Διάγραμμα 5.4.1.3.1). Η διόρθωση του όγκου μπορεί να συμβάλει στην βελτίωση των αποτελεσμάτων αλλά εξακολουθεί να εμφανίζεται υποεκτίμηση στις τιμές των προβλεπόμενων πυκνοτήτων για πειραματικές τιμές πυκνότητας από $800 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ και άνω. Τα υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.

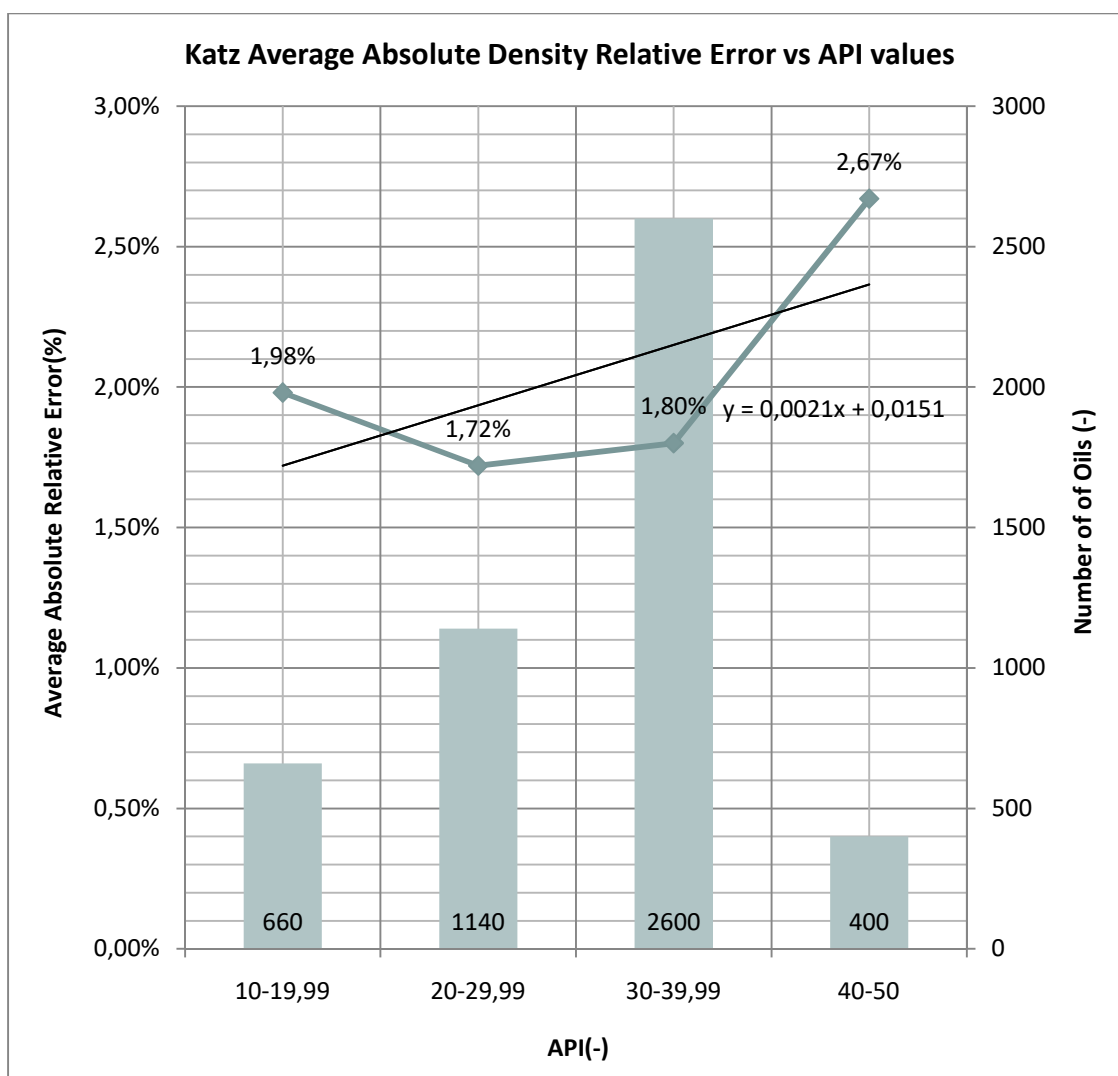


Διάγραμμα 6.2.2.1: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της πυκνότητας API, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών του API, για την μέθοδο Peng-Robinson.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Katz με τις τιμές της πυκνότητας API

Το Διάγραμμα 6.2.2.2 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε τέσσερα συγκεκριμένα διαστήματα τιμών πυκνότητας API για την μέθοδο Katz. Στο Διάγραμμα 6.2.2.2 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα της πυκνότητας API και οι προβλέψεις των

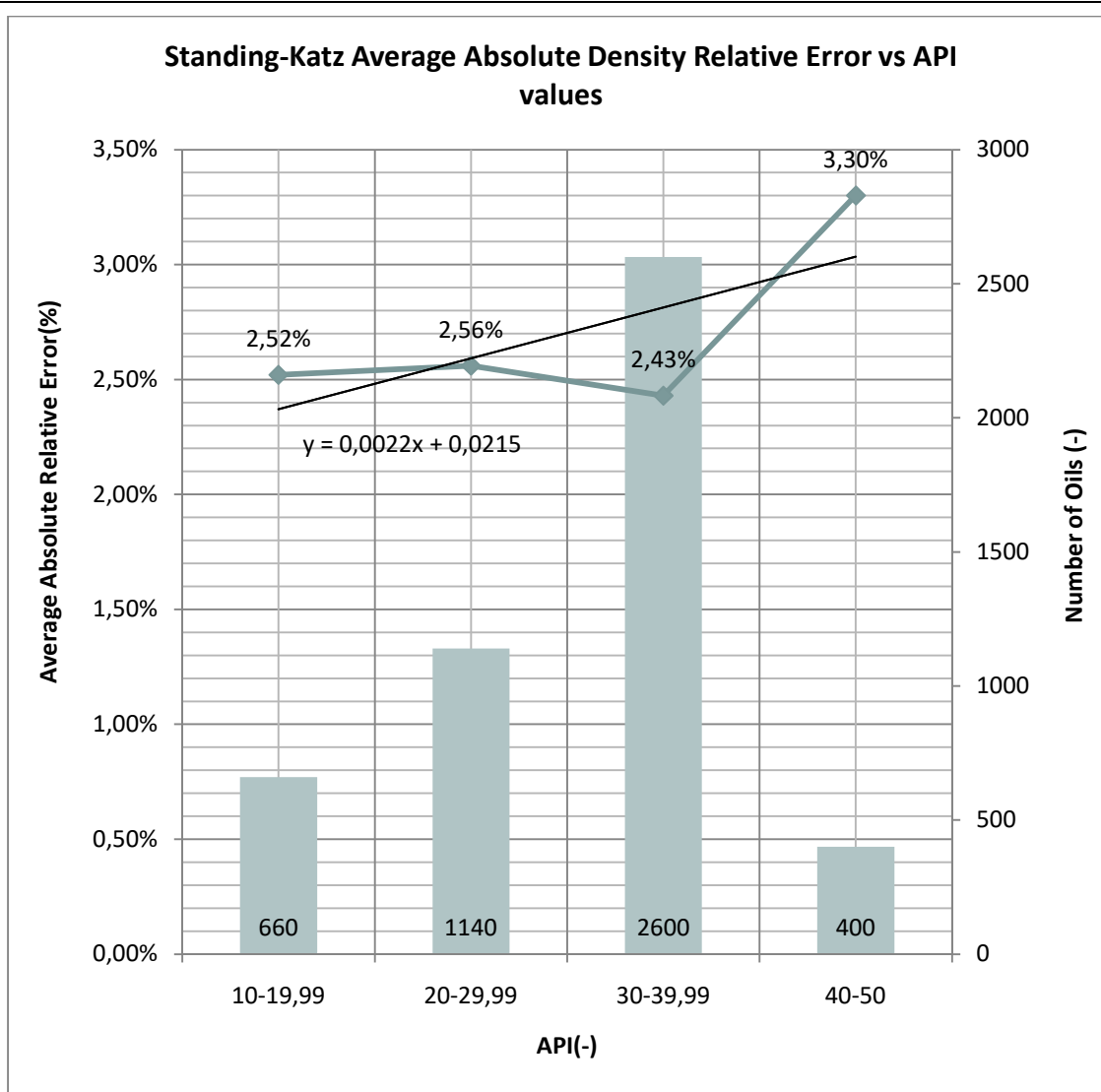
πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.2.2 προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων ποικίλουν εντός του διαστήματος 1,72% έως 2,67%. Η γραμμή τάσης υποδηλώνει αυξητική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με το API. Η μέθοδος Katz παρουσιάζει προβλήματα στις εκτιμήσεις της για πετρέλαια με υψηλές τιμές πυκνότητας API καθώς δεν συνιστάται στην αρχική δημοσίευσή της για υψηλής πτητικότητας πετρέλαια αλλά χρησιμοποιείται σε παρέκταση και έχει πλέον μεγαλύτερο εύρος εφαρμογής από το αρχικό. Υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για το μεγαλύτερο ποσοστό των πετρελαίων.



Διάγραμμα 6.2.2.2: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της πυκνότητας API, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών του API, για την μέθοδο Katz.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Standing-Katz με τις τιμές της πυκνότητας API

Το Διάγραμμα 6.2.2.3 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε τέσσερα συγκεκριμένα διαστήματα τιμών πυκνότητας API για την μέθοδο Standing-Katz. Στο Διάγραμμα 6.2.2.3 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα της πυκνότητας API και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.2.3, για την μέθοδο Standing-Katz, προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 2,52% έως 3,30%. Η γραμμή τάσης των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων αυξάνεται με το API. Η μέθοδος Standing-Katz είναι λιγότερο ακριβής για πετρέλαια με υψηλές τιμές πυκνότητας API πιθανά διότι δεν δημιουργήθηκε αρχικά για χρήση σε υψηλής πτητικότητας πετρέλαια. Η αρχική δημοσίευση της περιλάμβανε πετρέλαια χαμηλής έως μέσης πτητικότητας αλλά λόγω παρέκτασης της έχει πλέον μεγαλύτερο εύρος εφαρμογής από το αρχικό. Τα υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων

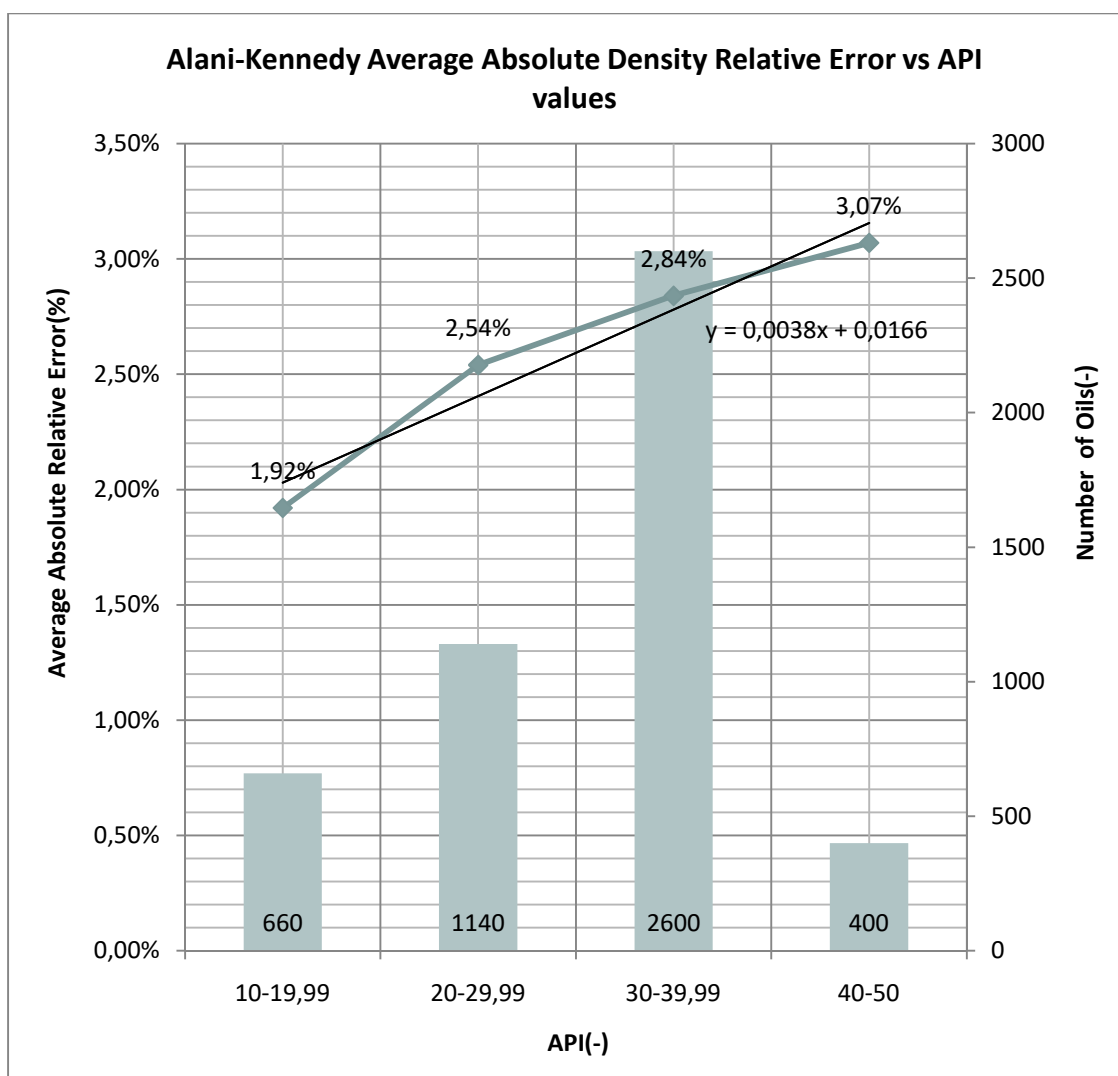


Διάγραμμα 6.2.2.3: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της πυκνότητας API, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών του API, για την μέθοδο Standing-Katz.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Alani-Kennedy με τις τιμές της πυκνότητας API

Το Διάγραμμα 6.2.2.4 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε τέσσερα συγκεκριμένα διαστήματα τιμών πυκνότητας API για την μέθοδο Alani-Kennedy. Στο Διάγραμμα 6.2.2.4 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα της πυκνότητας API και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα

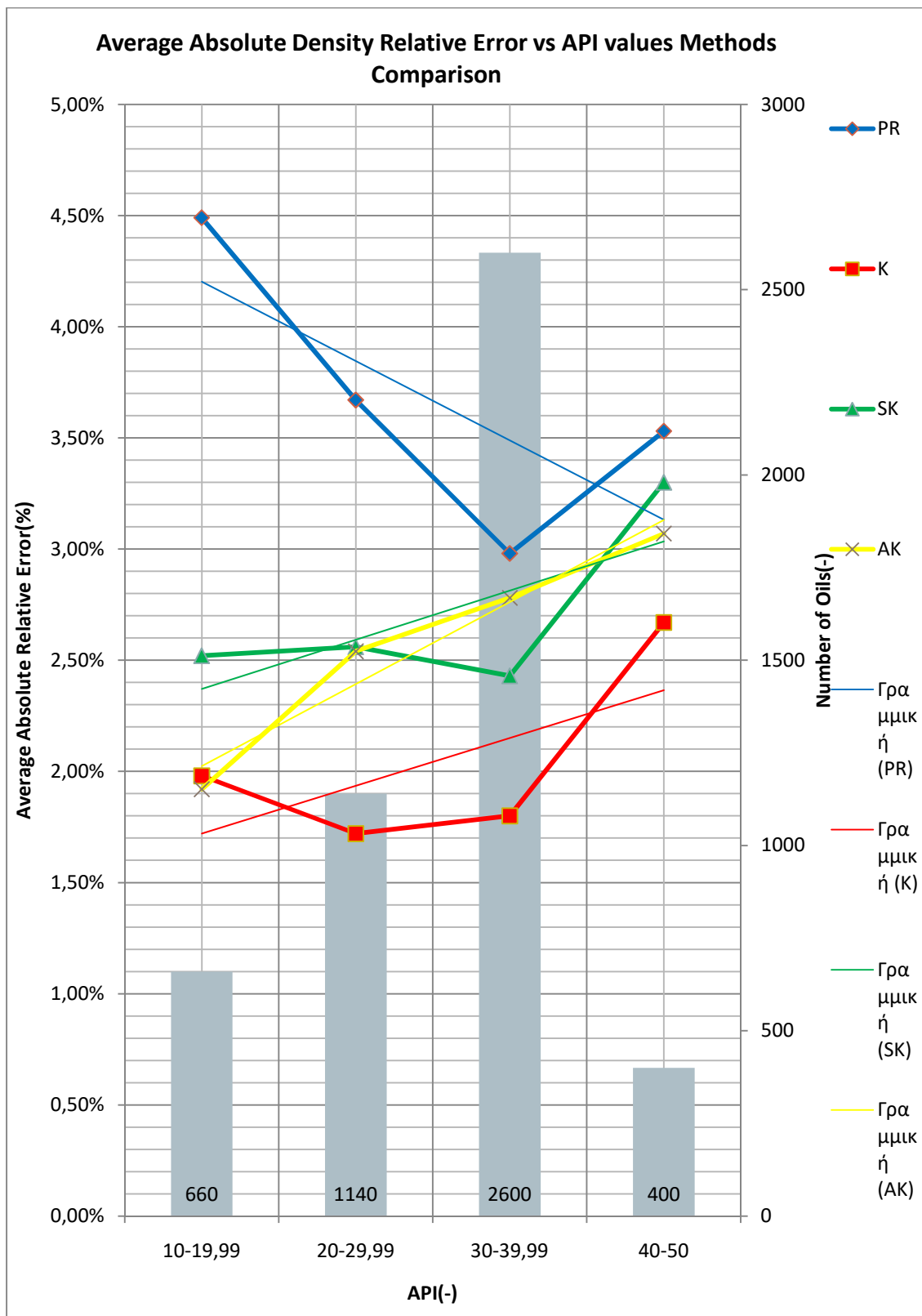
απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.2.4, για την μέθοδο Alani-Kennedy, προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 1,92% έως 3,07%. Η γραμμή τάσης δείχνει την ανοδική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με την πυκνότητα API. Η μέθοδος Alani-Kennedy παρουσιάζει μεγαλύτερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα στις εκτιμήσεις της για πετρέλαια με υψηλές τιμές πυκνότητας API, πιθανά λόγω παρέκτασης της ώστε να βρίσκει εφαρμογή σε περισσότερο πτητικά πετρέλαια από αυτά για τα οποία δημιουργήθηκε αρχικά. Τα υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.



Διάγραμμα 6.2.2.4: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της πυκνότητας API, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών του API, για την μέθοδο Alani-Kennedy.

Σύγκριση των μεθόδων όσον αφορά την συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων με τις τιμές της πυκνότητας API

Συνοψίζοντας, όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.2.2.5 και αναλύθηκε στις προηγούμενες παραγράφους οι γραμμές τάσης που αντιστοιχούν στις εξεταζόμενες μεθόδους έχουν θετική κλίση και είναι ανοδικές, με εξαίρεση την μέθοδο Peng-Robinson της οποίας τα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα φθίνουν με αύξηση του API. Η μέθοδος Peng-Robinson εμφανίζει γενικά υψηλότερα μέσα απόλυτα σφάλματα από τις υπόλοιπες ενώ τις καλύτερες προβλέψεις πυκνοτήτων φαίνεται να δίνει η μέθοδος Katz. Μεγαλύτερη κλίση της γραμμής τάσης και άρα διακύμανση των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με το API εμφανίζει η μέθοδος πρόβλεψης Alani-Kennedy (0,0038) και ακολουθούν η μέθοδος Peng-Robinson (-0,0036), η μέθοδος Standing-Katz (0,0022) και τέλος η μέθοδος Katz (0,0021).



Διάγραμμα 6.2.2.5: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της πυκνότητας API, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών του API, για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy.

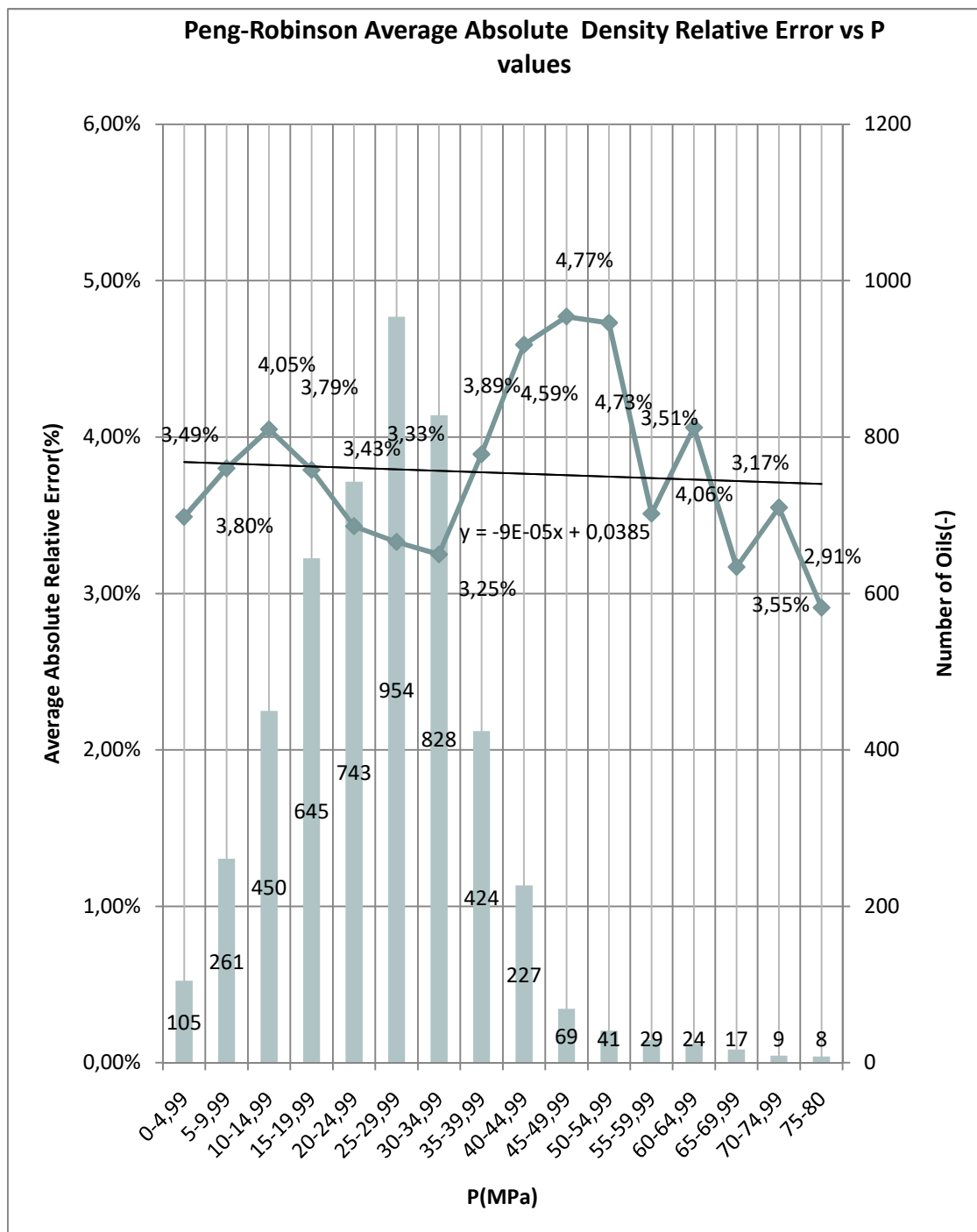
6.2.3 Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν με τις τιμές της πίεσης του ταμιευτήρα

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μεταβολές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος σε σχέση με τα εύρη τιμών της πίεσης σχηματισμού για κάθε μια από τις μεθόδους πρόβλεψης πυκνοτήτων που μελετήθηκαν. Στα διαγράμματα είναι εμφανής ο αριθμός των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και εύρους πίεσης. Ορισμένα πετρέλαια με πίεση πάνω από 80 MPa, εξαιρέθηκαν για λόγους αντιπροσωπευτικότητας του γενικού πληθυσμού καθώς ήταν ελάχιστα και εμφάνιζαν υψηλά σφάλματα.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Peng-Robinson με τις τιμές της πίεσης

Το Διάγραμμα 6.2.3.1 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε 16 συγκεκριμένα διαστήματα τιμών πίεσης του ταμιευτήρα για την μέθοδο Peng-Robinson. Στο Διάγραμμα 6.2.3.1 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα πίεσης και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.3.1 προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων ποικίλουν εντός του διαστήματος 2,91% έως 4,77%. Η γραμμή τάσης υποδηλώνει καθοδική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με την αύξηση της πίεσης του ταμιευτήρα. Συνεπώς, η μέθοδος δίνει εν γένει καλύτερες προβλέψεις πυκνοτήτων στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα σε σχέση με το σημείο φυσαλίδας. Σε υψηλές πιέσεις ενδέχεται ανάλογα με τη σύσταση να εμπεριέχεται στο πετρέλαιο ποσότητα αερίου εν διαλύσει. Αντίθετα, σε χαμηλές πιέσεις το αέριο εν διαλύσει έχει διαφύγει σε μεγάλο βαθμό από το πετρέλαιο και άρα έχουν απομείνει οι περισσότεροι βαριοί υδρογονάνθρακες και το πετρέλαιο εμφανίζει υψηλή πυκνότητα. Η φθίνουσα πορεία της γραμμής τάσης του Διαγράμματος 6.2.3.1 ερμηνεύεται εάν ληφθεί υπόψιν το ότι η μέθοδος Peng-Robinson παρέχει περισσότερο ακριβείς προβλέψεις πυκνοτήτων για ελαφριά πετρέλαια ενώ παρουσιάζει μειωμένη σχετικά ακρίβεια κατά την εφαρμογή της σε βαριά μίγματα υδρογονανθράκων, παρά τη διόρθωση του όγκου. Ειδικά, στο εύρος πιέσεων από 10 MPa έως 34,99 MPa του Διαγράμματος 6.2.3.1, όπου

και ανήκει η πλειοψηφία των πετρελαίων της βάσης δεδομένων, η φθίνουσα πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων είναι εμφανής. Τα υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.

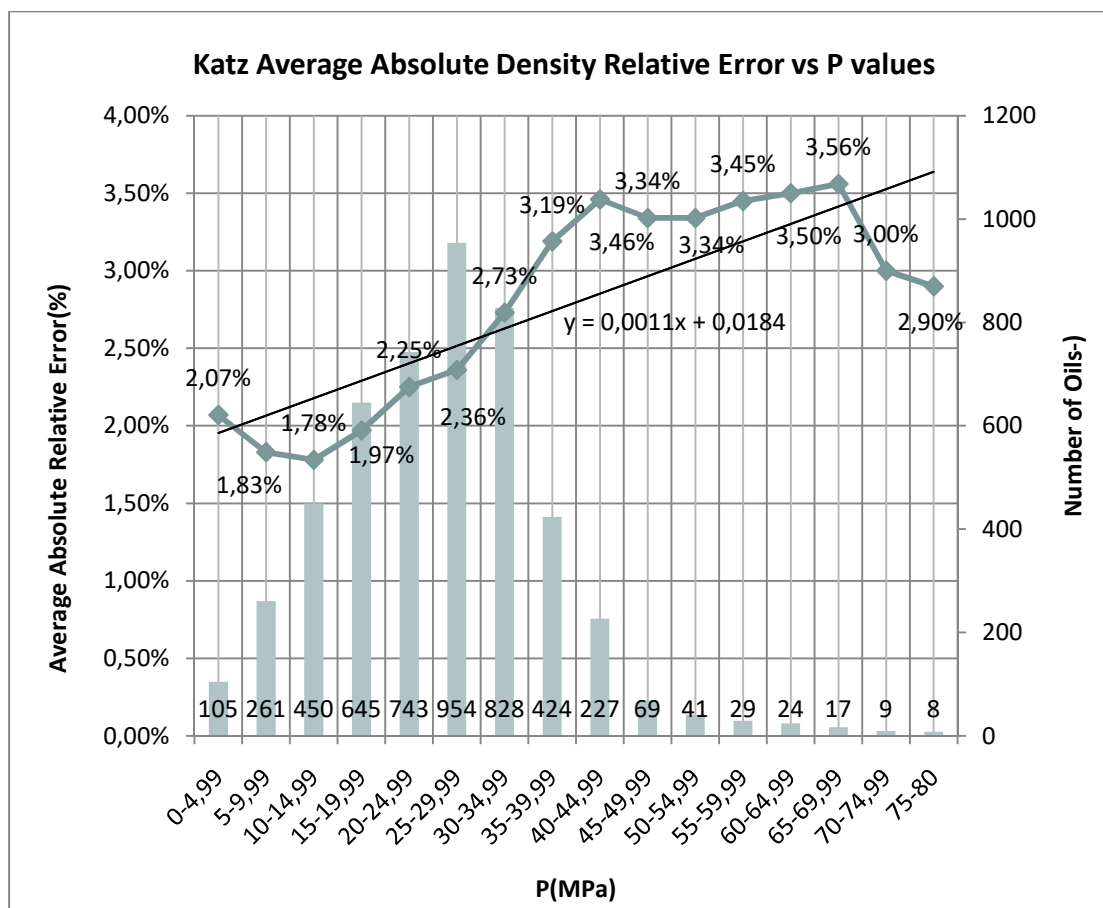


Διάγραμμα 6.2.3.1: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της πίεσης, με συμπεριλαμβανόμενο βαρβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών της πίεσης, για την μέθοδο Peng-Robinson.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Katz με τις τιμές της πίεσης

Το Διάγραμμα 6.2.3.2 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε 16 συγκεκριμένα διαστήματα τιμών πίεσης του ταμιευτήρα για την μέθοδο Katz. Στο Διάγραμμα 6.2.3.2 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα πίεσης και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.3.2 προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 1,78% έως 3,56%. Η γραμμή τάσης υποδεικνύει αυξητική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με την πίεση. Η μέθοδος Katz παρουσιάζει προβλήματα στις εκτιμήσεις της για πετρέλαια με υψηλές τιμές πίεσης σχηματισμού. Το γεγονός αυτό ερμηνεύεται λόγω της χρήσης της σε παρέκταση ώστε να έχει μεγαλύτερο εύρος εφαρμογής από αυτό για το οποίο πραγματοποιήθηκε η αρχική δημοσίευση της. Τα μοντέλα πρόβλεψης πυκνοτήτων (αλλά και άλλων ιδιοτήτων τόσο των ρευστών όσο και των σχηματισμών) που υπάρχουν σήμερα χρησιμοποιούνται συχνά σε παρέκταση όσον αφορά την πίεση και τη θερμοκρασία (Ενότητα 6.2.4) καθώς τα γεωτρύπανα μπορούν πλέον να ανταπεξέλθουν σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και υψηλών πιέσεων (High-Temperature, High-Pressure⁸), στις οποίες ήταν αδιανόητο να τα καταφέρουν τις περιόδους δημιουργίας των μεθόδων εκτιμήσεων. Υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.

⁸Ως HPHT^[45] (High-Temperature, High-Pressure) ορίζεται ένα φρέαρ που έχει μη διαταραγμένη θερμοκρασία πυθμένα πάνω από 422°K, πίεση πόρων τουλάχιστον 0,8 psi/gal και απαιτεί BOP με ονομαστική πίεση λειτουργίας πάνω από 69 MPa (10.000 psi). Σε τέτοιου είδους φρεάτια πραγματοποιούνται πλέον ασφαλείς και ολοκληρωμένες γεωτρήσεις.

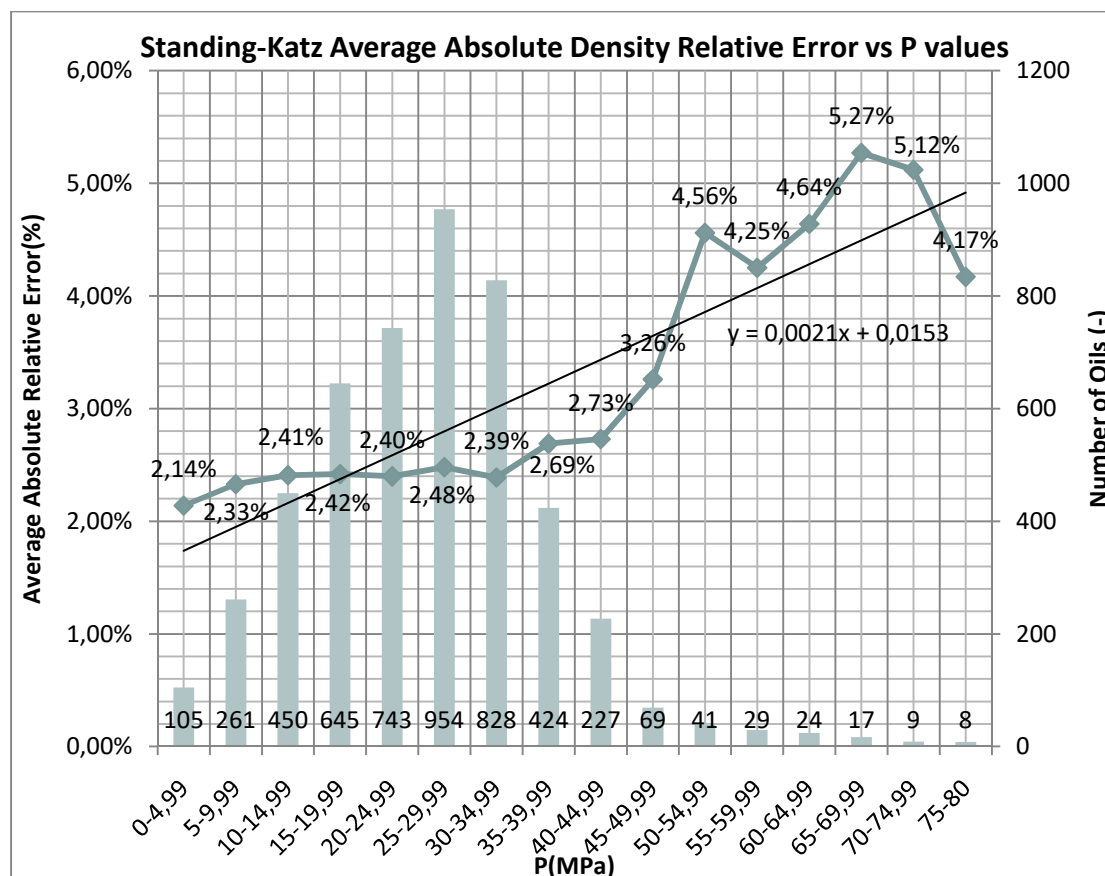


Διάγραμμα 6.2.3.2: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της πίεσης, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών της πίεσης για την μέθοδο Katz.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Standing-Katz με τις τιμές της πίεσης

Το Διάγραμμα 6.2.3.3 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε 16 συγκεκριμένα διαστήματα τιμών πίεσης του ταμιευτήρα για την μέθοδο Standing-Katz. Στο Διάγραμμα 6.2.3.3 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα πίεσης και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.3.3, για την μέθοδο Standing-Katz, προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 2,14% έως 5,27%. Η γραμμή τάσης υποδηλώνει μια ανοδική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με την πίεση και συγκεκριμένα από 50 MPa και άνω η αύξηση

των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων γίνεται περισσότερο αισθητή. Η μέθοδος Standing-Katz παρουσιάζει αποκλίσεις στις εκτιμήσεις της για πετρελαιο με υψηλές τιμές πίεσης λόγω χρήσης της σε παρέκτασης. Υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.

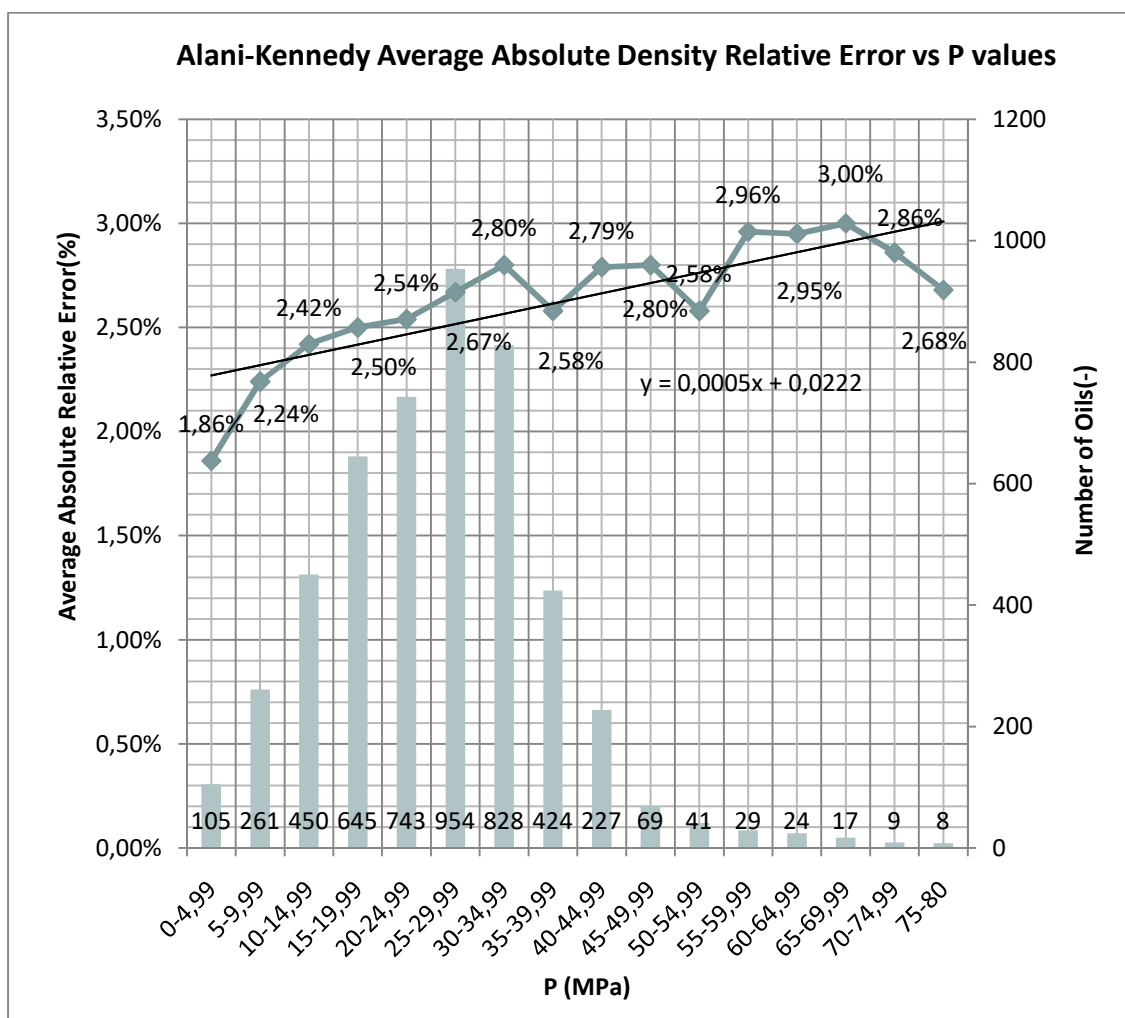


Διάγραμμα 6.2.3.3: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της πίεσης, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών της πίεσης, για την μέθοδο Standing-Katz.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Alani-Kennedy με τις τιμές της πίεσης

Το Διάγραμμα 6.2.3.4 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε 16 συγκεκριμένα διαστήματα τιμών πίεσης του ταμιευτήρα για την μέθοδο Alani-Kennedy. Στο Διάγραμμα 6.2.3.4 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα πίεσης και οι προβλέψεις των

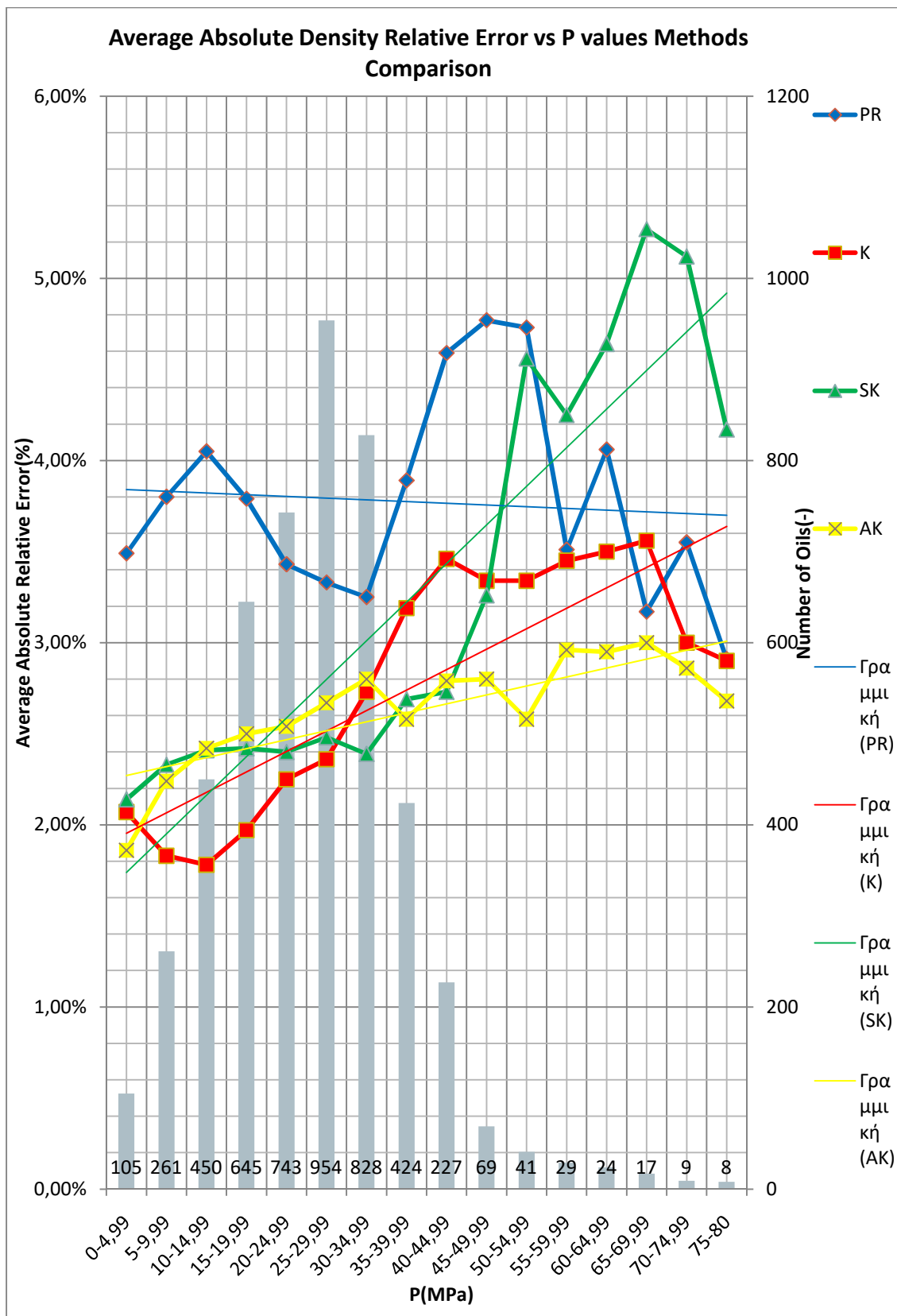
πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από Διάγραμμα 6.2.3.4, για την μέθοδο Alani-Kennedy, προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 1,86% έως 3%. Η γραμμή τάσης παρουσιάζει την αυξητική, αλλά με μικρή διακύμανση, πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με την πίεση. Η μέθοδος Alani-Kennedy παρουσιάζει προβλήματα στις εκτιμήσεις της για πετρέλαια σε υψηλές τιμές πίεσης ταμιευτήρα ίσως λόγω της χρήσης της σε παρέκταση ώστε να καλύψει μεγαλύτερο εύρος εφαρμογής, από αυτό για το οποίο έγινε η αρχική δημοσίευση της. Υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειονοψία των πετρελαίων.



Διάγραμμα 6.2.3.4: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της πίεσης, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών της πίεσης, για την μέθοδο Alani-Kennedy.

Σύγκριση των μεθόδων όσον αφορά την συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων με τις τιμές της πίεσης

Συνοψίζοντας, όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.2.3.5 και αναλύθηκε στις προηγούμενες παραγράφους οι γραμμές τάσης που αντιστοιχούν στις εξεταζόμενες μεθόδους πρόβλεψης πυκνότητας έχουν όλες θετική κλίση ως προς τον οριζόντιο άξονα των διαστημάτων των πιέσεων. Εξαίρεση αποτελεί η γραμμή τάσης της μεθόδου Peng-Robinson, η οποία εμφανίζει αρνητική κλίση. Οι μέθοδοι Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy εμφανίζουν γενικά υψηλότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσο αυξάνεται η πίεση του σχηματισμού, σε αντίθεση με την μέθοδο Peng-Robinson η οποία δίνει ακριβέστερες προβλέψεις πυκνοτήτων για υψηλότερες πιέσεις. Μεγαλύτερη κλίση της γραμμής τάσης και άρα διακύμανση των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με την πίεση εμφανίζει η μέθοδος Standing-Katz (0,0021), ακολουθεί η μέθοδος Katz (0,0011), η μέθοδος Alani-Kennedy (0,0005) και τέλος η μέθοδος Peng-Robinson (-0,00009).



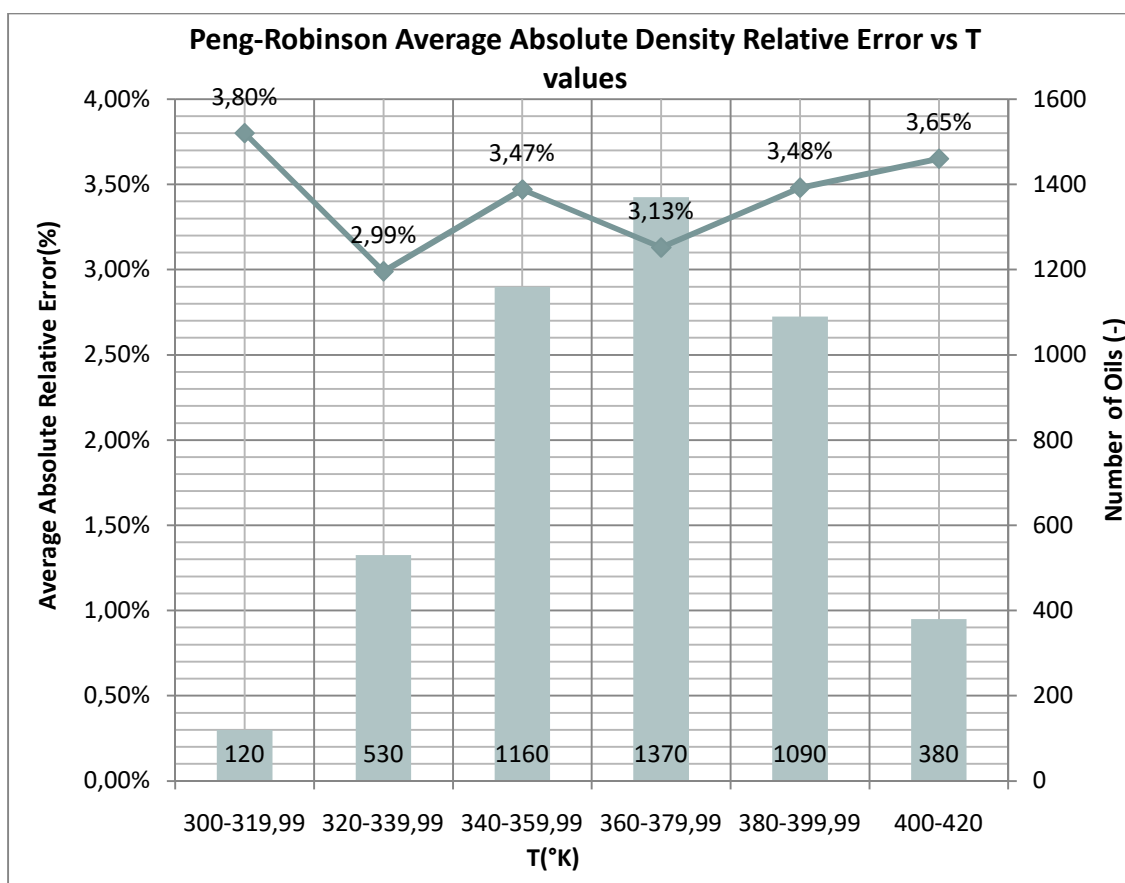
Διάγραμμα 6.2.3.5: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της πίεσης, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών της πίεσης, για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy.

6.2.4 Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων των μεθόδων που εφαρμόστηκαν με τις τιμές της θερμοκρασίας του ταμιευτήρα

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι μεταβολές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος σε σχέση με τα εύρη τιμών της θερμοκρασίας για κάθε μια από τις μεθόδους πρόβλεψης πυκνότητας που μελετήθηκαν. Στα διαγράμματα είναι εμφανής ο αριθμός των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και εύρους θερμοκρασίας. Ορισμένα πετρέλαια με θερμοκρασία πάνω από 420°K, εξαιρέθηκαν καθώς ήταν ελάχιστα και εμφάνιζαν υψηλά σφάλματα.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Peng-Robinson με τις τιμές της θερμοκρασίας

Το Διάγραμμα 6.2.4.1 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε έξι συγκεκριμένα διαστήματα τιμών θερμοκρασίας του ταμιευτήρα για την μέθοδο Peng-Robinson Στο Διάγραμμα 6.2.4.1 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα θερμοκρασίας και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.4.1 του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος συναρτήσει της θερμοκρασίας των σχηματισμών για την μέθοδο Peng-Robinson, προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 2,99% έως 3,80%. Τα σημεία είναι κατανομημένα με τέτοιο τρόπο ώστε να μην διακρίνεται κάποια ξεκάθαρη τάση των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με την θερμοκρασία. Συνεπώς, συμπεραίνεται ότι η μέθοδος Peng-Robinson παρέχει εξίσου ακριβείς προβλέψεις πυκνοτήτων για τις διάφορες τιμές της θερμοκρασίας, γεγονός αναμενόμενο καθώς πρόκειται για θεωρητικό μοντέλο. Η κατανομή των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων υποδεικνύει την πιθανότητα τα σφάλματα αυτά να είναι τυχαία (Random Errors).

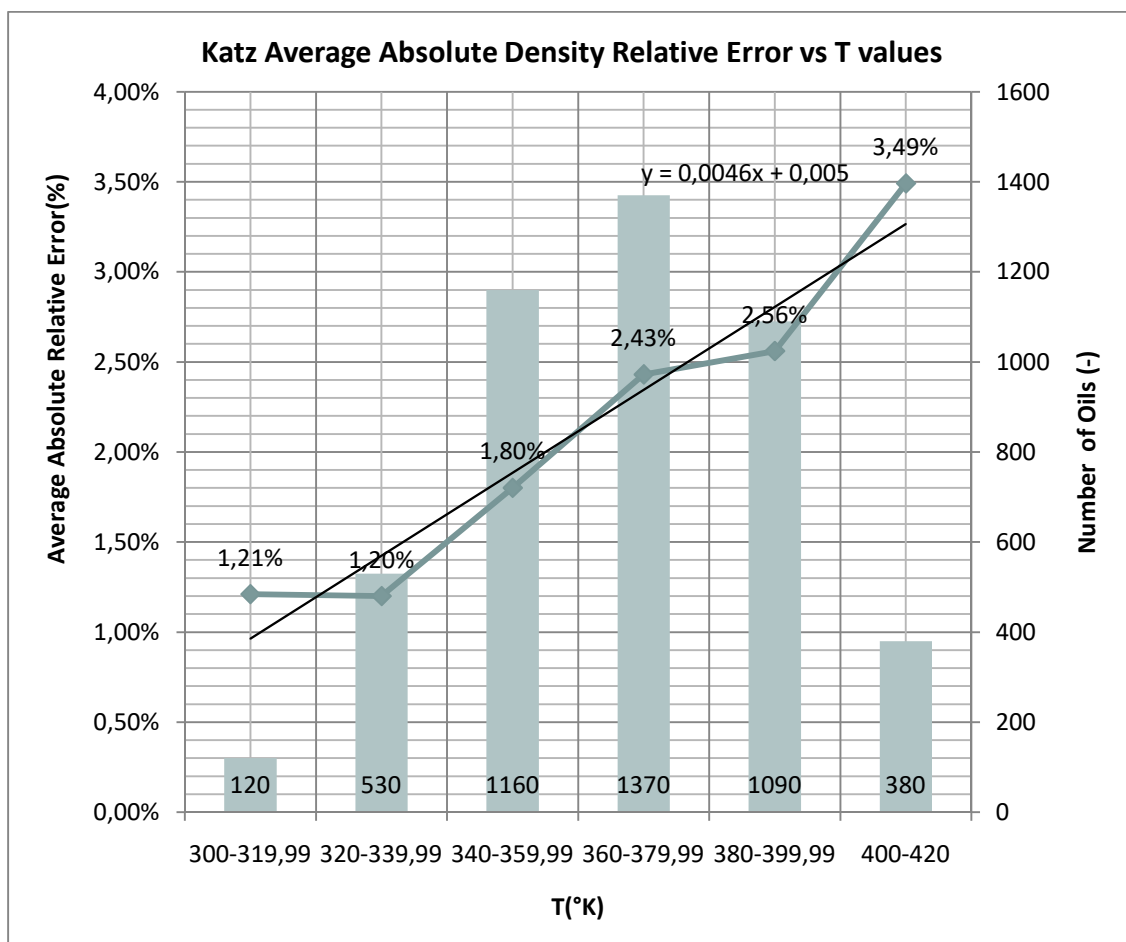


Διάγραμμα 6.2.4.1: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της θερμοκρασίας, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών της πίεσης, για την μέθοδο Peng-Robinson.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Katz με τις τιμές της θερμοκρασίας

Το Διάγραμμα 6.2.4.2 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε έξι συγκεκριμένα διαστήματα τιμών θερμοκρασίας των ταμιευτήρων για την μέθοδο Katz. Στο Διάγραμμα 6.2.4.2 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα θερμοκρασίας και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.4.2, για την μέθοδο Katz, προκύπτει ότι οι τιμές των σφαλμάτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 1,20% έως 3,49%. Η γραμμή τάσης υποδηλώνει αυξητική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με την θερμοκρασία. Η μέθοδος Katz παρουσιάζει προβλήματα στις εκτιμήσεις της για

πετρέλαια με υψηλές τιμές θερμοκρασίας του ταμιευτήρα καθώς όπως προαναφέρθηκε τα μοντέλα πρόβλεψης σήμερα χρησιμοποιούνται συχνά σε παρέκταση όσον αφορά τη θερμοκρασία (όπως και την πίεση) καθώς τα γεωτρύπανα μπορούν πλέον να ανταπεξέλθουν σε συνθήκες HTHP (High-Temperature, High-Pressure). Υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.

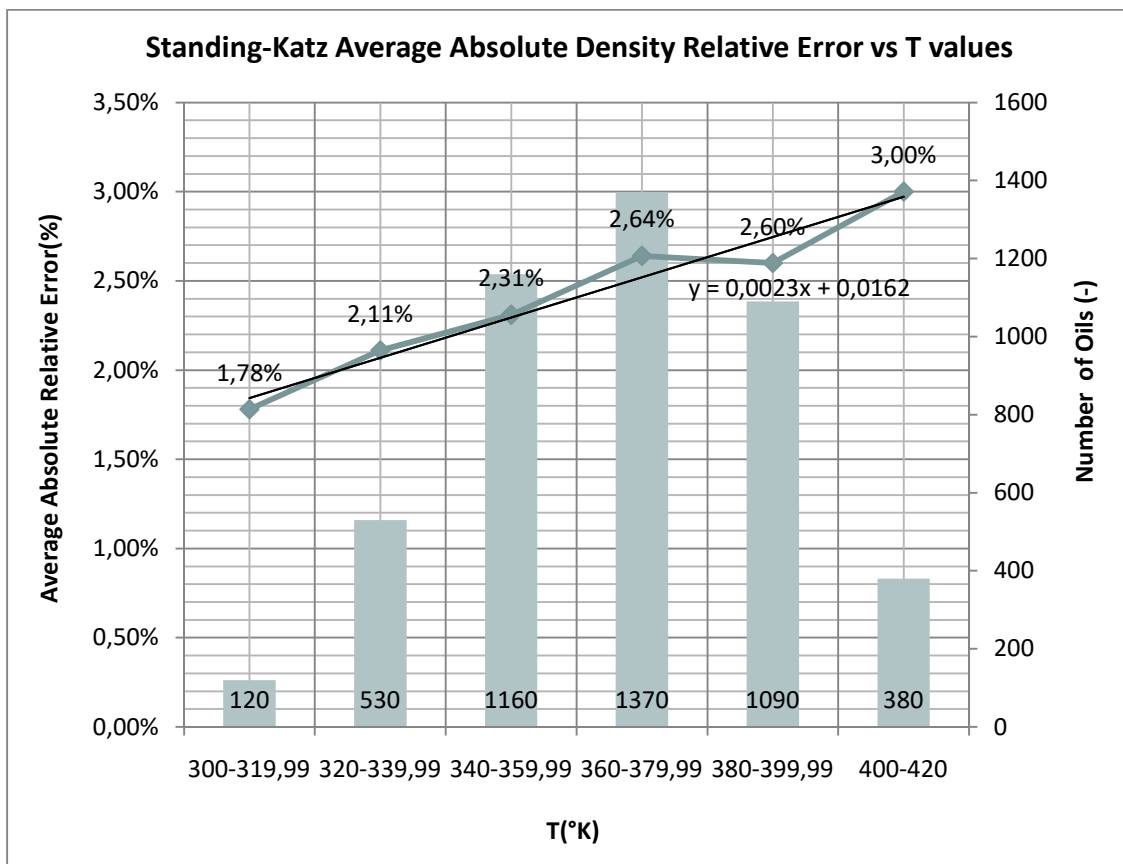


Διάγραμμα 6.2.4.2: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της θερμοκρασίας, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών της θερμοκρασίας, για την μέθοδο Katz.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Standing-Katz με τις τιμές της θερμοκρασίας

Το Διάγραμμα 6.2.4.3 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε έξι συγκεκριμένα διαστήματα τιμών

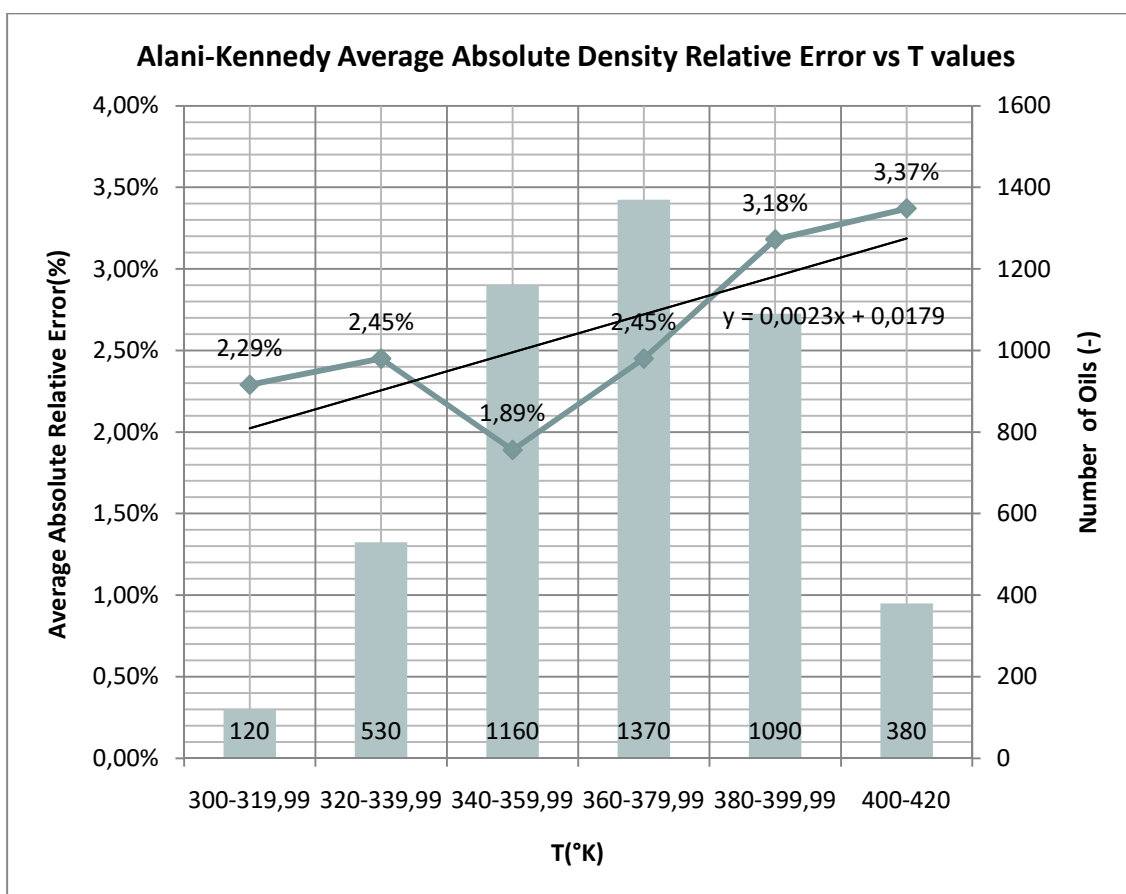
θερμοκρασίας του ταμιευτήρα για την μέθοδο Standing-Katz. Στο Διάγραμμα 6.2.4.3 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα θερμοκρασίας και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.4.3, προκύπτει ότι οι τιμές των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 1,78% έως 3%. Η γραμμή τάσης φανερώνει την σταθερά σχεδόν ανοδική πορεία των σφαλμάτων με την θερμοκρασία. Η μέθοδος Standing-Katz παρουσιάζει μεγαλύτερες αποκλίσεις στις εκτιμήσεις της για πετρέλαια με υψηλές τιμές θερμοκρασίας, λόγω χρήσης της σε παρέκταση. Υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.



Διάγραμμα 6.2.4.3: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της θερμοκρασίας, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών της θερμοκρασίας, για την μέθοδο Standing-Katz.

Συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων της μεθόδου Alani-Kennedy με τις τιμές της θερμοκρασίας

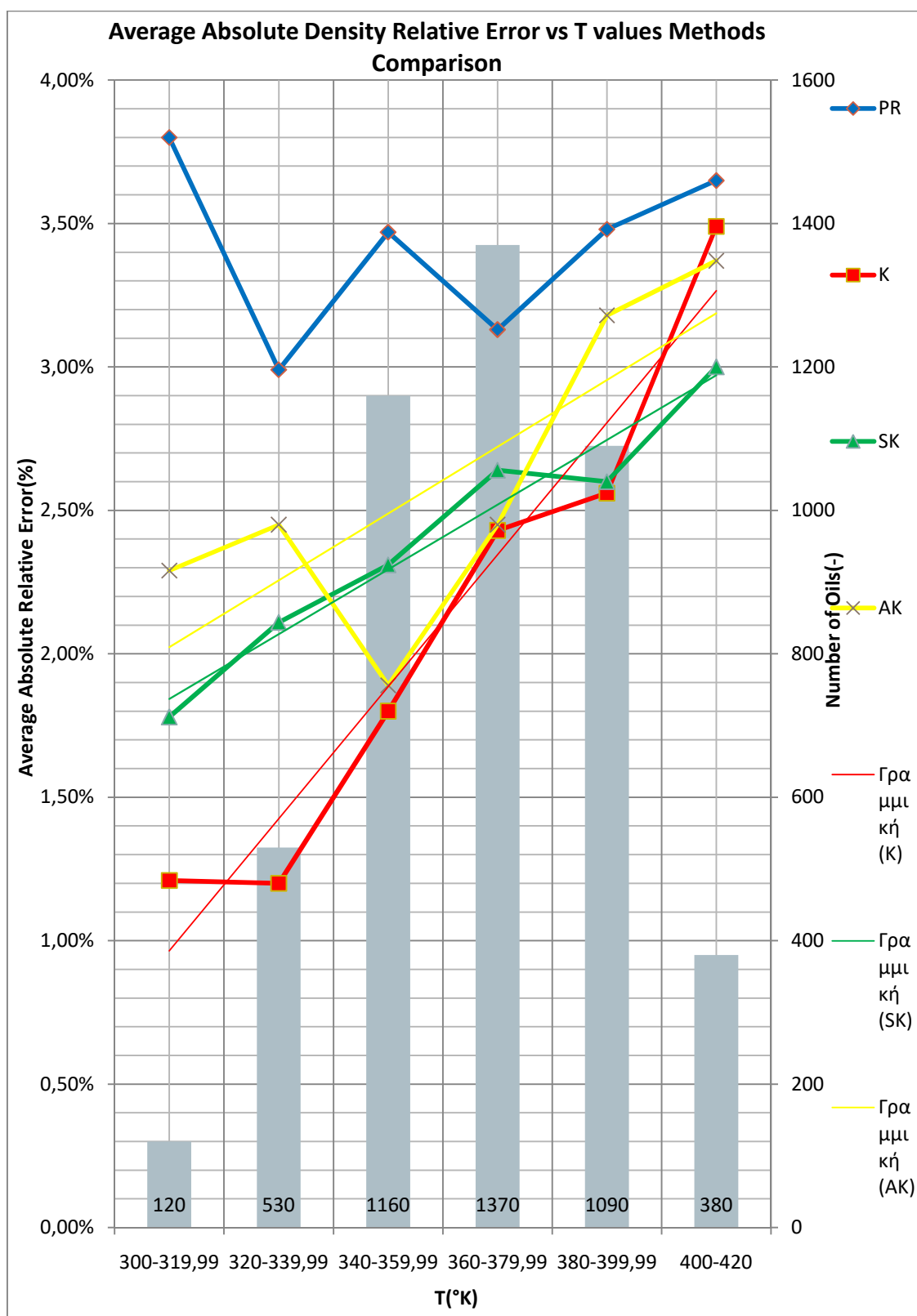
Το Διάγραμμα 6.2.4.4 παρουσιάζει τις τιμές του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος (οι τιμές αυτές υπολογίστηκαν ως οι μέσοι όροι των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων) οι οποίες αντιστοιχούν σε έξι συγκεκριμένα διαστήματα τιμών θερμοκρασίας του ταμιευτήρα για την μέθοδο Alani-Kennedy. Στο Διάγραμμα 6.2.4.4 περιλαμβάνεται επίσης και ραβδόγραμμα, κάθε ράβδος του οποίου απεικονίζει τον αριθμό των πετρελαίων τα οποία αντιστοιχούν σε κάθε διάστημα θερμοκρασίας και οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των οποίων παρουσιάζουν τα αντίστοιχα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα. Από το Διάγραμμα 6.2.4.4, για την μέθοδο Alani-Kennedy, προκύπτει ότι οι τιμές των σφαλμάτων κυμαίνονται εντός του διαστήματος 1,89% έως 3,37%. Η γραμμή τάσης δείχνει την αυξητική πορεία των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων. Η μέθοδος Alani-Kennedy παρουσιάζει προβλήματα στις εκτιμήσεις της για πετρέλαια σε υψηλές τιμές θερμοκρασίας ταμιευτήρα, ίσως λόγω χρήσης της σε παρέκταση ώστε να καλύψει μεγαλύτερο εύρος εφαρμογής από αυτό για το οποίο δημοσιεύτηκε αρχικά. Υψηλότερα μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα αφορούν μικρό αριθμό πετρελαίων σε σχέση με τον συνολικό και άρα η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής για την πλειοψηφία των πετρελαίων.



Διάγραμμα 6.2.4.4: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της θερμοκρασίας, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών της θερμοκρασίας, για την μέθοδο Alani-Kennedy.

Σύγκριση των μεθόδων όσον αφορά την συσχέτιση της ακρίβειας των προβλέψεων με τις τιμές της θερμοκρασίας

Συνοψίζοντας, όπως φαίνεται από το Διάγραμμα 6.2.4.5 και αναλύθηκε στις προηγούμενες παραγράφους οι γραμμές τάσης που αντιστοιχούν στις εξεταζόμενες μεθόδους πρόβλεψης πυκνότητας έχουν θετική κλίση. Με εξαίρεση την μέθοδο Peng-Robinson, η ακρίβεια των προβλέψεων της οποίας δεν εξαρτάται τόσο από τις διαφορετικές τιμές της θερμοκρασίας των ταμιευτήρων, οι υπόλοιπες μέθοδοι πρόβλεψης πυκνότητας εμφανίζουν γενικά υψηλότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Μεγαλύτερη κλίση της γραμμής τάσης και άρα διακύμανση των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων με την θερμοκρασία εμφανίζει η μέθοδος Katz (0,0046) ενώ ακολουθούν οι μέθοδοι Standing-Katz και Alani-Kennedy με την ίδια ακριβώς κλίση (0,0023).



Διάγραμμα 6.2.4.5: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των πυκνοτήτων συναρτήσει συγκεκριμένων διαστημάτων τιμών της θερμοκρασίας, με συμπεριλαμβανόμενο ραβδόγραμμα για την απεικόνιση του αριθμού των πετρελαίων που αντιστοιχούν σε κάθε ζεύγος μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος και διαστήματος τιμών της θερμοκρασίας, για κάθε μία από τις μεθόδους Peng-Robinson, Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy.

6.3 Πετρέλαια με σημαντικές αποκλίσεις των προβλέψεων της πυκνότητας με τις μεθόδους που χρησιμοποιήθηκαν

Στην ενότητα αυτή εξετάζονται τα λίγα πετρέλαια της βάσης δεδομένων επί των οποίων, όταν εφαρμόζονται οι μέθοδοι πρόβλεψης της πυκνότητας, δίνουν σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με τις πειραματικές τιμές των πυκνοτήτων και αναλύονται οι παράγοντες που μπορεί να συνέβαλαν στις αποκλίσεις αυτές. Η ανάλυση πραγματοποιείται για τις εκτιμήσεις των πυκνοτήτων στο σημείο φυσαλίδας για λόγους συντομίας, αλλά η ισχύς της αφορά και το σύνολο και των δέκα πιέσεων για κάθε πετρέλαιο που εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Πετρέλαιο 1: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b^9 = 36,33$ MPa, $P_i^{10} = 44,06$ MPa) η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας είναι $370 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $434 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 17,31%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $436 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 17,89%), η μέθοδος Standing-Katz $206 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 44,28%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $435 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 17,74%). Τα απόλυτα σχετικά σφάλματα είναι υψηλά για τις προβλέψεις πυκνοτήτων όλων των μεθόδων και ιδιαίτερα για τη μέθοδο Standing-Katz. Το συγκεκριμένο πετρέλαιο είχε μεγάλη περιεκτικότητα σε μεθάνιο (68,13%) το οποίο είναι πτητικό και μικρή περιεκτικότητα σε βαρύ κλάσμα ($C_{7+} = 12,62\%$), από το οποίο μόνο το 2% είναι το C_{12+} . Από τη χαμηλή πειραματική τιμή πυκνότητας συμπεραίνεται ότι πρόκειται για ρευστό κοντά στο κρίσιμο σημείο. Πιθανά παρουσιάζει πίεση ($P_b = 36,33$ MPa) και θερμοκρασία (380°K) κοντά στις κρίσιμες. Σε αυτή την κατάσταση, οι παράγωγοι των ιδιοτήτων ως προς την πίεση παίρνουν ιδιαίτερα μεγάλες τιμές και οι μέθοδοι μοντελοποίησης υποφέρουν.

⁹ P_b : η πίεση στο σημείο φυσαλίδας

¹⁰ P_i : η αρχική (μέγιστη) πίεση του ταμιευτήρα

Πετρέλαιο 2: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 21,72$ MPa, $P_i = 42,60$ MPa) η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας είναι $416 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $453 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 8,69%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $305 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 26,70%), η μέθοδος Standing-Katz $404 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 3,02%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $379 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 9,04%). Το απόλυτο σχετικό σφάλμα είναι ιδιαίτερα υψηλό για την πρόβλεψη της πυκνότητας με τη μέθοδο Katz. Το συγκεκριμένο πετρέλαιο έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε υδρόθειο (18,86%) καθώς και σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο (34,07%), παρότι πρόκειται για πτητικό πετρέλαιο, σε σχέση με το βαρύ κλάσμα ($C_{7+} = 18,10\%$). Εμφανίζει αναλογία GOR ίση με $432 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$ και πυκνότητα API ίση με 57° . Η μέθοδος Katz δεν συστήνεται για χρήση σε μη υδρογονάνθρακες και είναι βασισμένη σε δεδομένα παραγωγής (μοντέλο τύπου Black-Oil που παραγράφεται στην Ενότητα 1.1.2) άρα δεν προτίνεται για ιδιαίτερα υψηλής πτητικότητας πετρέλαια [Η Katz συνίσταται για GOR μικρότερο από $130 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$ ($=750 \frac{\text{scf}}{\text{STB}}$) και API μικρότερο του 35°]. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, υψηλό απόλυτο σχετικό σφάλμα παρουσιάζεται και στην πρόβλεψη της μεθόδου Alani-Kennedy η οποία συνιστάται παρουσία στο ρευστό μη υδρογονανθρακικών ενώσεων αλλά όταν απαντώνται σε πιο μικρές συγκεντρώσεις (κάτω από 10%). Το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος (C_{12+}) είναι 221 g/mol και η σχετική του πυκνότητα ισούται με 0,78. Η χαμηλή σχετική πυκνότητα ίσως επηρεάζει τον χαρακτηρισμό του βαρέως κλάσματος από τις συσχετίσεις του Twu και άρα την ακρίβεια της πρόβλεψης της μεθόδου Peng-Robinson.

Πετρέλαιο 3: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 17,97$ MPa, $P_i = 33,72$ MPa) η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας είναι $418 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $461 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 10,33%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $385 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 7,84%), η μέθοδος Standing-Katz $423 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 1,20%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $483 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 15,60%). Τα απόλυτα σχετικά σφάλματα οφείλονται στην υψηλή περιεκτικότητα του πετρελαίου σε μεθάνιο (41,73%), σε σχέση με το βαρύ κλάσμα ($C_{7+} = 17,30\%$). Το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος (C_{12+}) είναι 294

g/mol και η σχετική του πυκνότητα ισούται με 0,78. Η χαμηλή σχετική πυκνότητα ίσως επηρεάζει τον χαρακτηρισμό του βαρέως κλάσματος από τις συσχετίσεις του Twu και άρα την ακρίβεια της πρόβλεψης της μεθόδου Peng-Robinson. Πρόκειται για πτητικό πετρέλαιο με GOR που ισούται με $524 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$ και πυκνότητα API ίση με 41° . Η μέθοδος Katz όντας βασισμένη σε μοντέλο τύπου Black-Oil (Ενότητα 1.1.2) δεν συστήνεται για ιδιαίτερα υψηλής πτητικότητας πετρέλαια [Η Katz συνιστάται για GOR μικρότερο από $130 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} (=750 \frac{\text{scf}}{\text{STB}})$ και API μικρότερο του 35°]. Το απόλυτο σχετικό σφάλμα στην πρόβλεψη πυκνότητας της μεθόδου Alani-Kennedy οφείλεται ακόμη και στην θερμοκρασία (381°K) η οποία είναι κάτω από το χαμηλότερο συνιστάμενο όριο εφαρμογής της μεθόδου (394°K)

Πετρέλαιο 4: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 38,02 \text{ MPa}$, $P_i = 47,33 \text{ MPa}$) η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φουσαλίδας είναι $427 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $433 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 1,56%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $462 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 8,24%), η μέθοδος Standing-Katz $228 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 46,57%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $431 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 1,01%). Το συγκεκριμένο πετρέλαιο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο (70,23%). Το απόλυτο σχετικό σφάλμα της πρόβλεψης της πυκνότητας της μεθόδου Standing-Katz είναι υψηλό. Η μεγάλη απόκλιση από την πειραματική τιμή πυκνότητας που εμφανίζεται στην πρόβλεψη της μεθόδου Katz ενώ όχι στις προβλέψεις των μεθόδων Peng-Robinson και Alani-Kennedy μπορεί να οφείλεται σε λανθασμένη μέτρηση του GOR αφού η μέθοδος Katz εξαρτάται άμεσα από αυτό. Το συγκεκριμένο πετρέλαιο ως πτητικό με GOR $975 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$ και πυκνότητα API 41° βρίσκεται εκτός των ορίων εφαρμογής της μεθόδου Katz.

Πετρέλαιο 5: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 22,24 \text{ MPa}$, $P_i = 42,65 \text{ MPa}$) η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φουσαλίδας είναι $450 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $453 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 0,59%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $324 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 8,24%), η μέθοδος Standing-Katz $396 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 12,08%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $347 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο

σχετικό σφάλμα 23,03%). Το πετρέλαιο αυτό έχει τη μέγιστη ποσότητα υδρόθειου (27,59%) από τα πετρελαϊκά ρευστά της βάσης δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε. Αυξημένη περιεκτικότητα σε μη υδρογονανθρακικές ενώσεις σε ένα πετρελαϊκό ρευστό αποτελεί αιτία ανακριβών προβλέψεων των πυκνοτήτων από τις μεθόδους Standing-Katz και Katz. Η μέθοδος Katz παρότι δεν χρησιμοποιεί τη σύσταση του ρευστού (μέθοδος βασισμένη σε δεδομένα παραγωγής) δημιουργήθηκε υπό την προϋπόθεση ότι το εξεταζόμενο μίγμα αποτελείται από καθαρούς υδρογονάνθρακες. Η μέθοδος Peng-Robinson παρέχει μια πολύ καλή πρόβλεψη της πυκνότητας καθώς λειτουργεί και παρουσία μη υδρογονανθράκων. Στην συγκεκριμένη περίπτωση, υψηλό απόλυτο σχετικό σφάλμα παρουσιάζεται και στην πρόβλεψη της μεθόδου Alani-Kennedy η οποία συνίσταται παρουσία στο ρευστό μη υδρογονανθρακικών ενώσεων αλλά όταν απαντώνται σε πιο μικρές συγκεντρώσεις (κάτω από 10%).

Πετρέλαιο 6: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 34,22$ MPa, $P_i = 43,85$ MPa) η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φουσαλίδας είναι $470 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $477 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 1,59%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $388 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 17,32%), η μέθοδος Standing-Katz $345 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 26,61%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $389 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 17,15%). Το Πετρέλαιο 6 εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά και συμπεριφορά με το Πετρέλαιο 5 έχοντας περιεκτικότητα σε υδρόθιο 18,92%.

Πετρέλαιο 7: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 24,79$ MPa, $P_i = 61,5$ MPa) η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φουσαλίδας είναι $485 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $459 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 5,51%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $401 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 17,45%), η μέθοδος Standing-Katz $389 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 19,94%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $471 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 3,03%). Το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα είναι ιδιαίτερα υψηλό για τις προβλέψεις πυκνοτήτων των μεθόδων Katz και Standing-Katz. Το συγκεκριμένο πετρέλαιο αποτελείται από μεθάνιο σε συγκέντρωση 47,32%. Εμφανίζει GOR ίσο με $545 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$ και πυκνότητα API ίση με 48° και άρα βρίσκεται εκτός των ορίων εφαρμογής της μεθόδου Katz. Η μεγάλη απόκλιση της προβλεπόμενης από την πειραματική τιμή

πυκνότητας που εμφανίζεται στην μέθοδο Katz ενώ όχι στις μεθόδους Peng-Robinson και Alani-Kennedy μπορεί να οφείλεται σε λανθασμένη μέτρηση του GOR, αφού η μέθοδος Katz εξαρτάται άμεσα από αυτό. Στο απόλυτο σχετικό σφάλμα της πρόβλεψης της πυκνότητας της μεθόδου Standing-Katz συμβάλει και η θερμοκρασία του ταμιευτήρα (397°K), η οποία υπερβαίνει ελαφρά τα όρια εφαρμογής της μεθόδου (388°K). Η μέθοδος Alani-Kennedy δίνει καλύτερη πρόβλεψη καθώς συνίσταται για θερμοκρασίες άνω των 394°K.

Πετρέλαιο 8: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 50,35$ MPa, $P_i = 67,09$ MPa) η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φουσαλίδας είναι $517 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $515 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 0,35%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $517 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 1,36%), η μέθοδος Standing-Katz $372 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 27,17%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $505 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 2,18%). Το μεγαλύτερο απόλυτο σχετικό σφάλμα παρουσιάζεται στην πρόβλεψη της πυκνότητας της μεθόδου Standing-Katz ενώ οι υπόλοιπες μέθοδοι έδωσαν ικανοποιητικές προβλέψεις. Αιτία της υψηλής απόκλισης της πρόβλεψης της μεθόδου Standing-Katz και όχι των προβλέψεων των μεθόδων Peng-Robinson και Alani-Kennedy είναι η περιεκτικότητα του πετρελαίου σε μη υδρογονάνθρακες η οποία φτάνει το 6% συνολικά και δυσχεραίνει την λειτουργία της μεθόδου Standing-Katz ενώ δεν επηρεάζει τις μεθόδους Peng-Robinson και Alani-Kennedy.

Πετρέλαιο 9: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 16,93$ MPa, $P_i = 42,12$ MPa) η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φουσαλίδας είναι $641 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $641 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (μηδενικό απόλυτο σχετικό σφάλμα), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $610 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 4,79%), η μέθοδος Standing-Katz $665 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 3,81%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $554 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 13,52%). Το πετρέλαιο περιείχε υψηλή περιεκτικότητα σε υδρόθειο (20,47%) και διοξείδιο του άνθρακα (4,23%). Η μέθοδος Peng-Robinson παρέχει ακριβή πρόβλεψη της πυκνότητας αφού είναι σχεδιασμένη για να χρησιμοποιείται και παρουσία μη υδρογονανθράκων. Τα απόλυτα σχετικά σφάλματα των προβλέψεων των μεθόδων Katz και Standing-Katz οφείλονται στην υψηλή περιεκτικότητα σε μη υδρογονάνθρακες. Η πρόβλεψη της πυκνότητας της μεθόδου

Alani-Kennedy παρουσιάζει το υψηλότερο απόλυτο σχετικό σφάλμα καθώς συνιστάται για χρήση σε πετρώματα που περιέχουν μη υδρογονάνθρακες σε πιο μικρές συγκεντρώσεις (κάτω από 10%).

Πετρέλαιο 10: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b=12,82$ MPa, $P_i=32,40$ MPa), η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας είναι $743 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $649 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 12,74%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $378 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 3,27%), η μέθοδος Standing-Katz $770 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 3,59%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $825 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 10,96%). Το συγκεκριμένο πετρέλαιο περιέχει μέση ποσότητα μεθανίου (31,29%). Παρουσιάζει υψηλότερο απόλυτο σχετικό σφάλμα στις προβλέψεις των μεθόδων Peng-Robinson (υποεκτίμηση πυκνότητας) και Alani-Kennedy (υπερεκτίμηση πυκνότητας) ενώ αντίθετα χαμηλότερο στις προβλέψεις των μεθόδων Katz και Standing-Katz. Το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος του πετρελαίου αυτού είναι αρκετά υψηλό ($MW_{C_{12+}}=599 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) ενώ πρόκειται για ελαφρύ σχετικά πετρέλαιο ($C_{7+}=39,94\%$). Το υψηλό μοριακό βάρος δυσχεραίνει τον υπολογισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος μέσω των συσχετίσεων του Twu και άρα επηρεάζει την ακρίβεια των προβλέψεων της μεθόδου Peng-Robinson. Η πυκνότητα API έχει τιμή 30° και το GOR ισούται με $62 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$. Οι τιμές αυτές βρίσκονται εντός των ορίων εφαρμογής της μεθόδου Katz, η οποία εμφανίζει την πρόβλεψη της πυκνότητας με το μικρότερο απόλυτο σχετικό σφάλμα, σε σχέση με τις προβλέψεις των υπόλοιπων μεθόδων. Η θερμοκρασία του ταμιευτήρα (386°K) βρίσκεται εντός των ορίων της μεθόδου Standing-Katz (κάτω από 388°K) και εκτός των ορίων της μεθόδου Alani-Kennedy (πάνω από 394°K), γεγονός που συμβάλλει στην διαφορά των τιμών των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων των προβλέψεων των δύο μεθόδων.

Πετρέλαιο 11: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b=11,59$ MPa, $P_i=32,19$ MPa), η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας είναι $750 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $653 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 13%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $773 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 3,10%), η μέθοδος Standing-Katz $777 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 3,54%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $834 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$

(απόλυτο σχετικό σφάλμα 11,15%). Όμοια με παραπάνω (Πετρέλαιο 10), το συγκεκριμένο πετρέλαιο παρουσιάζει προβλέψεις με υψηλότερο απόλυτο σχετικό σφάλμα στις μεθόδους Peng-Robinson και Alani-Kennedy και προβλέψεις με χαμηλότερο απόλυτο σχετικό σφάλμα στις μεθόδους Katz και Standing-Katz. Το πετρέλαιο παρουσιάζει υψηλό μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος ($C_{12+} = 462 \frac{g}{mol}$) για την περιεκτικότητα του σε βαρύ κλάσμα ($C_{7+} = 41,59\%$). Η πυκνότητα API έχει τιμή 30° και το GOR ισούται με $59 \frac{m^3}{m^3}$. Οι τιμές αυτές βρίσκονται εντός των ορίων εφαρμογής της μεθόδου Katz, η οποία εμφανίζει την πρόβλεψη της πυκνότητας με το μικρότερο απόλυτο σχετικό σφάλμα συγκριτικά με τις προβλέψεις των υπόλοιπων μεθόδων. Το υψηλό μοριακό βάρος δημιουργεί προβλήματα στον υπολογισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος μέσω των συσχετίσεων του Twu και άρα υψηλό απόλυτο σχετικό σφάλμα της πρόβλεψης της μεθόδου Peng-Robinson. Η θερμοκρασία του ταμειυτήρα ($372^\circ K$) είναι εντός των ορίων της μεθόδου Standing-Katz (κάτω από $388^\circ K$) και εκτός των ορίων της μεθόδου Alani-Kennedy (πάνω από $394^\circ K$), γεγονός που συμβάλλει στην διαφορά των τιμών των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων των προβλέψεων των δύο μεθόδων.

Πετρέλαιο 12: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 5,33 \text{ MPa}$, $P_i = 31,65 \text{ MPa}$), η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φουσαλίδας είναι $796 \frac{kg}{m^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $904 \frac{kg}{m^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 13,69%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $814 \frac{kg}{m^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 2,37%), η μέθοδος Standing-Katz $865 \frac{kg}{m^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 8,67%) και η μέθοδος Alani-Kennedy $833 \frac{kg}{m^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 4,68%). Το συγκεκριμένο πετρέλαιο έχει υψηλή περιεκτικότητα σε βαρύ κλάσμα ($C_{7+} = 57,31\%$) καθώς και υψηλό μοριακό βάρος ($C_{12+} = 413 \frac{g}{mol}$) του βαρέως κλάσματος. Πρόκειται για βαρύ πετρέλαιο με GOR ίσο με $74 \frac{m^3}{m^3}$ και πυκνότητα API ίση με 17° και άρα βρίσκεται εντός των ορίων εφαρμογής της μεθόδου Katz. Οι προβλέψεις των πυκνοτήτων των μεθόδων θεωρούνται αναμενόμενες για πετρελαϊκό ρευστό με τα αυτά τα χαρακτηριστικά και δεν υπάρχει εμφανής λόγος που να οδηγεί στα υψηλά απόλυτα σχετικά σφάλματα των προβλέψεων. Συνεπώς, πιθανά οι αποκλίσεις των προβλέψεων από την πειραματική τιμή πυκνότητας να οφείλονται σε πειραματικά σφάλματα.

Πετρέλαιο 13: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 8,64$ MPa, $P_i = 31,98$ MPa), η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας είναι $880 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $1049 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 19,24%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $890 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 1,20%), η μέθοδος Standing-Katz $991 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 12,66) και η μέθοδος Alani-Kennedy $924 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 5,02%). Το συγκεκριμένο πετρέλαιο περιέχει μέση ποσότητα μεθανίου (25,53%) και υψηλή περιεκτικότητα βαρέως κλάσματος ($C_{7+} = 72,88\%$). Η συγκέντρωση των ενδιάμεσων συστατικών του πετρελαίου (από το αιθάνιο έως και το εξάνιο) είναι αμελητέα. Το πετρέλαιο είναι βιοαποδομημένο¹¹ με περιεκτικότητα μόνο σε μεθάνιο και βαρύ κλάσμα. Η βιοαποδόμηση οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του προπανίου, του αιθανίου, των βουτανίων και των πεντανίων του πετρελαίου με τη σειρά ενώ η συγκέντρωση του μεθανίου παραμένει σταθερή.^[3] Η βιοαποδόμηση οδηγεί σε αύξηση της πυκνότητας του πετρελαϊκού ρευστού λόγω της εξαφάνισης των εύκολα αποδομήσιμων συστατικών του. Η αμφισβητήσιμη υψηλή τιμή της πυκνότητας του βαρέως κλάσματος, που ισούται με $1028 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, επηρεάζει την ακρίβεια της πρόβλεψης της μεθόδου Peng-Robinson η οποία παρουσιάζει ιδιαίτερα υψηλό απόλυτο σχετικό σφάλμα. Η μέθοδος Katz εμφανίζει χαμηλό απόλυτο σχετικό σφάλμα στην πρόβλεψη της καθώς λόγω της αποδόμησης μειώνεται το GOR ($27 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$) και η πυκνότητα API (22°) με αποτέλεσμα να βρίσκονται εντός των ορίων εφαρμογής της.

Πετρέλαιο 14: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 6,22$ MPa, $P_i = 19,33$ MPa), η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φυσαλίδας είναι $882 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $735 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 16,69%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $877 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 0,55%), η μέθοδος Standing-Katz

¹¹ Βιοαποδόμηση ή βιοδιάσπαση (Biodegradation) είναι η διαδικασία αλλαγής της χημικής σύστασης του πετρελαίου υπό την δράση μικροοργανισμών οι οποίοι χρησιμοποιούν τους υδρογονάνθρακες σαν αποκλειστική πηγή ενέργειας^[3]. Τα συστατικά του ακατέργαστου πετρελαίου μετατρέπονται σε διαλυτές ενώσεις και τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό.

879 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 0,32%) και η μέθοδος Alani-Kennedy 900 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 2,08%). Το συγκεκριμένο πετρέλαιο περιέχει 20,26% μεθάνιο, 66,43% βαρύ κλάσμα και παρουσιάζει υψηλό μοριακό βάρος ($C_{12+} = 495 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) του βαρέως κλάσματος. Το υψηλό μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος δυσχεραίνει τον υπολογισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος, μέσω των συσχετίσεων του Twu και σε αυτό οφείλεται το υψηλό απόλυτο σχετικό σφάλμα της πρόβλεψης της πυκνότητας από τη μέθοδο Peng-Robinson σε σχέση με τα χαμηλά απόλυτα σχετικά σφάλματα των προβλέψεων των υπόλοιπων μεθόδων.

Πετρέλαιο 15: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 0,46 \text{ MPa}$, $P_i = 13,54 \text{ MPa}$), η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φουσαλίδας είναι 883 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με 751 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 4,95%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή 898 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 1,73%), η μέθοδος Standing-Katz 894 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 1,34%) και η μέθοδος Alani-Kennedy 918 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 4,07%). Το συγκεκριμένο πετρέλαιο περιέχει 0,91% μεθάνιο και 91,13% βαρύ κλάσμα ενώ εμφανίζει και υψηλό μοριακό βάρος ($507 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$) του βαρέως κλάσματος. Όμοια με παραπάνω (Πετρέλαιο 14), το υψηλό μοριακό βάρος δημιουργεί προβλήματα στον υπολογισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος μέσω των συσχετίσεων του Twu. Συνεπώς, για το λόγο αυτό παρουσιάζεται υψηλό απόλυτο σχετικό σφάλμα της πρόβλεψης της πυκνότητας από τη μέθοδο Peng-Robinson ενώ χαμηλότερα απόλυτα σχετικά σφάλματα των προβλέψεων των υπόλοιπων μεθόδων.

Πετρέλαιο 16: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b = 12,86 \text{ MPa}$, $P_i = 32,31 \text{ MPa}$), η πειραματική τιμή της πυκνότητας στο σημείο φουσαλίδας είναι 884 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με 760 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 14,01%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή 867 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 1,87%), η μέθοδος Standing-Katz 854 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 3,72%) και η μέθοδος Alani-Kennedy 849 $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 3,96%). Το συγκεκριμένο πετρέλαιο περιέχει 39,92% μεθάνιο και 91,13% βαρύ κλάσμα με υψηλό μοριακό βάρος ($543 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$). Όμοια με παραπάνω (Πετρέλαιο 14), το υψηλό μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος δυσχεραίνει τον

υπολογισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος μέσω των συσχετίσεων του Twu. Συνεπώς, παρουσιάζεται υψηλό απόλυτο σχετικό σφάλμα της πρόβλεψης της πυκνότητας με τη μέθοδο Peng-Robinson ενώ χαμηλό σχετικά απόλυτο σχετικό σφάλμα των προβλέψεων των υπόλοιπων μεθόδων.

Μελέτη 17: Στο πετρέλαιο αυτό ($P_b=4,06$ MPa, $P_1=31,53$ MPa), η πειραματική τιμή της πυκνότητας είναι $916 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$. Η μέθοδος Peng-Robinson υπολογίζει πυκνότητα ίση με $1022 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 11,49%), η μέθοδος Katz δίνει τιμή $925 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 0,98%), η μέθοδος Standing-Katz $1011 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 10,36) και η μέθοδος Alani-Kennedy $921 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ (απόλυτο σχετικό σφάλμα 0,53%). Το συγκεκριμένο πετρέλαιο περιέχει μεθάνιο 16,13 % και μεγάλη ποσότητα σε βαρύ κλάσμα ($C_{7+} = 82,95\%$). Όπως και παραπάνω (Πετρέλαιο 13), πρόκειται για βιοαποδομημένο πετρέλαιο που έχει περιεκτικότητα σε υδρογονάνθρακες μόνο στο γραμμομοριακό κλάσμα του μεθανίου και του βαρέως κλάσματος ενώ οι συγκεντρώσεις των ενδιαμέσων συστατικών του είναι αμελητέες καθώς έχουν αποδομηθεί. Η μέθοδος Katz εμφανίζει χαμηλό απόλυτο σχετικό σφάλμα της πρόβλεψης της καθώς λόγω της αποδόμησης μειώνεται το GOR ($12 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$) και η πυκνότητα API (19°) και βρίσκονται εντός των ορίων εφαρμογής της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

7.1 Συμπεράσματα

- ❖ Καλύτερες προβλέψεις των πυκνοτήτων των πετρελαίων της βάσης δεδομένων έδωσε η μέθοδος Katz, με τη χρήση μόνο δεδομένων παραγωγής, με το μικρότερο μέσο σχετικό (0,30%) και μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (2,60%). Ακολουθούν οι μέθοδοι Standing-Katz και Alani-Kennedy οι οποίες δίνουν παραπλήσιας ακρίβειας εκτιμήσεις πυκνοτήτων. Η πρώτη δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τη δεύτερη όσον αφορά το μέσο σχετικό σφάλμα (0,35% για τη μέθοδο Standing-Katz και 0,80% για τη μέθοδο Alani-Kennedy). Το αντίστροφο συμβαίνει όσον αφορά το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (2,75% για τη μέθοδο Alani-Kennedy και 3,14% για τη μέθοδο Standing-Katz). Μικρότερη ακρίβεια προβλέψεων των πυκνοτήτων παρουσίασε η μέθοδος Peng-Robinson (χωρίς ρύθμιση - Tuning) με το υψηλότερο μέσο σχετικό (1,09%) και μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (3,80%).
- ❖ Η μέθοδος Katz για χρήση αποκλειστικά εντός των ορίων εφαρμογής της, δηλαδή για $GOR < 133 \frac{m^3}{m^3}$ και $API < 35^\circ$ παρέχει προβλέψεις πυκνοτήτων με μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα 2,21%. Η τιμή αυτή είναι βελτιωμένη κατά 0,39% σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος για χρήση της μεθόδου στο σύνολο των πετρελαίων της βάσης δεδομένων (2,60%), όπου περιέχονται και πετρέλαια με $GOR > 133 \frac{m^3}{m^3}$ και $API > 35^\circ$. Η απόκλιση των ποσοστών είναι ελάχιστη και άρα συμπεραίνεται ότι η μέθοδος Katz μπορεί να χρησιμοποιηθεί και εκτός των ορίων εφαρμογής της παρέχοντας ικανοποιητική ακρίβεια προβλέψεων πυκνοτήτων.

- ❖ Την καλύτερη τυπική απόκλιση μέσου σχετικού σφάλματος εμφανίζει η μέθοδος Alani-Kennedy (3,89%) και ακολουθεί η μέθοδος Katz (4,06%), η μέθοδος Peng-Robinson (4,83%) και τέλος η μέθοδος Standing-Katz (5,36%).
- ❖ Η καλύτερη μέθοδος όσον αφορά τις προβλέψεις των πυκνοτήτων σε πετρελαϊκά ρευστά με υψηλή περιεκτικότητα σε μη υδρογονανθρακικά συστατικά είναι η μέθοδος Peng-Robinson. Παρείχε ικανοποιητικές προβλέψεις ακόμη και για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε μη υδρογονάνθρακες της βάσης δεδομένων (περίπου 30%) καθώς λαμβάνει υπόψη την πλήρη σύσταση. Η μέθοδος Alani-Kennedy παρείχε ακριβείς προβλέψεις πυκνοτήτων για πιο μικρές συγκεντρώσεις μη υδρογονανθράκων (κάτω του 10%). Αντίθετα, οι μέθοδοι Katz και Standing-Katz εμφάνισαν αυξημένα σφάλματα των προβλέψεων τους παρουσία μη υδρογονανθρακικών συστατικών.
- ❖ Η επιλογή μεταξύ των μεθόδων πρόβλεψης πυκνότητας Standing-Katz και Alani-Kennedy, εφόσον παρουσιάζουν μικρή διαφορά στην ακρίβεια των προβλέψεών τους, βασίζεται στη σύσταση. Για κλασσικούς υδρογονάνθρακες επιλέγεται η μέθοδος Standing-Katz ενώ παρουσία και μη υδρογονανθράκων η μέθοδος Alani-Kennedy.
- ❖ Η μέθοδος Peng-Robinson παρέχει καλύτερες προβλέψεις πυκνοτήτων σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους για τα πτητικά πετρέλαια καθώς είναι η μόνη μέθοδος που συστήνεται και για αέρια και χρησιμοποιεί την πλήρη, αναλυτική σύσταση του πετρελαϊκού ρευστού και θερμοδυναμικές εξισώσεις. Οι μέθοδοι Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy αναπτύχθηκαν αποκλειστικά για χρήση σε πετρέλαια χαμηλής έως μέσης πτητικότητας.
- ❖ Συχνά τα υψηλά σφάλματα των μεθόδων πρόβλεψης της πυκνότητας οφείλονται στην χρήση τους σε παρέκταση, σε εύρη τιμών εκτός αυτών για τα οποία αναπτύχθηκαν στην αρχική δημοσίευσή τους.

- ❖ Μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος μεγαλύτερο του $450 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ αποτελεί συνήθη αιτία αποκλίσεων των προβλέψεων των πυκνοτήτων των μεθόδων Peng-Robinson, Standing-Katz και Alani-Kennedy από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές. Αυτό δεν ισχύει για τη μέθοδο Katz. Το υψηλό μοριακό βάρος επιδρά ακόμη αρνητικά στην ακρίβεια του προσδιορισμού των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος από τις συχετίσεις του Twu. Με τον τρόπο αυτό σφάλματα υπεισέρχονται στην μέθοδο Peng-Robinson η οποία χρησιμοποιεί στους υπολογισμούς της τις ιδιότητες αυτές.
- ❖ Είναι σημαντικό να σημειωθεί το ότι δεν έχει πραγματοποιηθεί ρύθμιση (Tuning) των παραμέτρων της μεθόδου Peng-Robinson (έχει γίνει διόρθωση του όγκου – Default Tuning). Η μέθοδος συνήθως δεν αποδίδει ικανοποιητικές προβλέψεις πυκνοτήτων εάν δεν ρυθμιστεί. Μπορεί να εμφανίζει τις μεγαλύτερες αποκλίσεις στην πρόβλεψη των πυκνοτήτων των ρευστών της βάσης δεδομένων σε σχέση με τις υπόλοιπες μεθόδους αλλά δεν έχουν αξιοποιηθεί στο μέγιστο οι δυνατότητες της. Είναι βέβαιο ότι μετά τη ρύθμιση οι εκτιμήσεις θα βελτιωθούν σημαντικά.
- ❖ Η μέθοδος Peng-Robinson, ειδικά στην χρήση της για την πρόβλεψη πυκνοτήτων, έχει νόημα να χρησιμοποιηθεί μόνο εάν έχει εφαρμοστεί διόρθωση του όγκου, διαφορετικά παρέχει σημαντική υποτίμηση των προβλέψεων των πυκνοτήτων σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Η διόρθωση του όγκου αποτέλεσε και την ελάχιστη ρύθμιση παραμέτρων (Default Tuning) που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.
- ❖ Από το γεγονός ότι η μέθοδος Katz (Black-Oil model) έδωσε τις βέλτιστες προβλέψεις συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους (Compositional model), συμπεραίνεται ότι στις περισσότερες εφαρμογές είναι προτιμότερο να επιλέγεται μια πιο απλή μέθοδος εκτίμησης της πυκνότητας. Η μέθοδος Katz χρησιμοποιεί δεδομένα παράγωγης που υπάρχουν διαθέσιμα σε κάθε εκμετάλλευση υδρογονανθράκων και όχι δεδομένα σύστασης που χρησιμοποιούνται στις υπόλοιπες μεθόδους πρόβλεψης πυκνότητας που εξετάστηκαν. Ως εκ τούτου, η εφαρμογή της μεθόδου Katz δεν απαιτεί

ιδιαίτερο χρόνο, εξοπλισμό, κόστος καθώς και σημαντική υπολογιστική ισχύ και μνήμη συγκριτικά με τις υπόλοιπες μεθόδους. Συχνά δεν υπάρχουν ή δεν είναι εύκολο να διατεθούν επαρκή δεδομένα σύστασης των πετρελαϊκών ρευστών με αποτέλεσμα η χρήση ενός μοντέλου σύστασης να είναι αδύνατη και η χρήση ενός μοντέλου βασισμένου σε δεδομένα παραγωγής να είναι μονόδρομος.

- ❖ Οι μέθοδοι Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy δίνουν μεν καλύτερες προβλέψεις πυκνοτήτων από τη μέθοδο Peng-Robinson αλλά έχουν δημιουργηθεί αποκλειστικά και μόνο για τον σκοπό αυτό. Συνεπώς, είναι χρήσιμες σε εφαρμογές όπου απαιτείται η εκτίμηση απλώς της πυκνότητας, όπως είναι η μελέτη της ροής του ρευστού εντός φρεατίου. Η μέθοδος Peng-Robinson ωστόσο παρέχει προβλέψεις όχι μόνο για την πυκνότητα αλλά και για πλήθος άλλων ιδιοτήτων του ρευστού όπως για παράδειγμα ο μοριακός όγκος, ο συντελεστής απόκλισης καθώς και η συμπιεστότητα. Είναι το μοναδικό και περισσότερο διαδεδομένο μοντέλο από αυτά που εξετάστηκαν το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό των παραμέτρων που απαιτούνται για την προσομοίωση του ταμιευτήρα (Reservoir Simulation).
- ❖ Οι μέθοδοι Katz, Standing-Katz και Alani-Kennedy με την αύξηση του λόγου αερίου/πετρελαίου (GOR), της πυκνότητας API, της πίεσης και της θερμοκρασίας του σχηματισμού εμφανίζουν εν γένει υψηλότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα. Εξάιρεση αποτελεί η μέθοδος Peng-Robinson η ακρίβεια των προβλέψεων των πυκνοτήτων της οποίας δεν παρουσιάζει εξάρτηση από τις διαφορετικές τιμές του GOR και της θερμοκρασίας ενώ με την αύξηση της πίεσης και της πυκνότητας API το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα της μειώνεται.

7.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- ❖ Προτείνεται η ρύθμιση (Tuning) των παραμέτρων της μεθόδου Peng-Robinson για ασφαλέστερες προβλέψεις, υπό την προϋπόθεση όμως να έχει ήδη προηγηθεί η εργαστηριακή μελέτη PVT. Η ρύθμιση μπορεί να περιλαμβάνει τους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών του μίγματος, τις κρίσιμες ιδιότητες πίεσης και θερμοκρασίας καθώς και τον ακεντρικό παράγοντα του βαρέως κλάσματος.

- ❖ Προτείνεται η ακρίβεια των εξεταζόμενων μεθόδων (non-predictive) στην πρόβλεψη της πυκνότητας, σε μεγαλύτερη κλίμακα να συγκριθεί με προβλέψεις άλλων μοντέλων (predictive) όπως τα τεχνητά νευρωνικά δίκτυα (Artificial Neural Networks - ANN's), τα οποία χρησιμοποιούν άμεσα διαθέσιμα δεδομένα παραγωγής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

- [1]. Ν. Βαρότσης, Μηχανική ταμιευτήρων, Χανιά, 2014
- [2]. Ν. Βαρότσης, Εκμετάλλευση ταμιευτήρων, Χανιά, 2017
- [3]. Ν. Πασαδάκης, Γεωχημεία πετρελαίου, Εκδόσεις Τζιόλα, Χανιά, 2015

Διεθνής

- [4]. Curtis H. Whitson, phase behavior, Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME, Society of Petroleum Engineers Inc., Richardson, Texas, 2000
- [5]. Martin, Blunt F. John Fayers, Franklin M., Energy Convention and Management, Elsevier, 1993
- [6]. Frey, F., Modell, M., and J. Tester, J. of Fluid Phase Equilibria, 2009
- [7]. J S Archer, C G Wall, Petroleum engineering principles and practice, London: Graham & Trotman, 1986
- [8]. Tarek A., Reservoir engineering handbook (4th ed.), Burlington, Massachusetts: Gulf Professional Publishing, 2010
- [9]. Ali Danesh, Pvt and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids, Elsevier Science & Technology Books, 1998
- [10]. Cormack D. An introduction to well control calculations for drilling operations, (1st ed.) Texas, Springer, 2017
- [11]. Atkins P.W., Φυσικοχημεία Τόμος 1, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2005
- [12]. Van der Waals J.D., Continuity of the gaseous and liquid state of matter, 1873

-
- [13]. Redlich O. and Kwong J.N.S., On the thermodynamics of solutions, V. An equation of state, Fugacities of gaseous solutions, Chem. Rev., 1949
 - [14]. Soave G, Equilibrium Constants from a modified Redlich-Kwong Equation of State, Chem. Eng. Sci. 27, 1972
 - [15]. Schou Pedersen Peter L. Christensen, Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids, Taylor & Francis Group, 2007
 - [16]. PETROLEUM RESERVOIR ENGINEERING PRACTICE, Nnaemeka Ezekwe, Pearson Education, Inc., 2011
 - [17]. Peng, D.Y. and Robinson, D.B., A New-Constant Equation of State, Ind. & Eng. Chem., 1976
 - [18]. M. Rafiqul Islam, S.H. Moussavizadegan, S. Mustafiz, J.H. Abou-Kassem, Advanced Petroleum Reservoir Simulation, (2nd ed.) United States, Scrivener Publishing LLC, 2016
 - [19]. Kesler, M.G., Lee, B.I., and Sandler, S.I., A Third Parameter for Use in Generalized Thermodynamic Correlations., Ind. Eng. Chem. Fund., 1979
 - [20]. M.B. Standing, Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems, Society of Petroleum Engineers, Oversize Trade Pbk, glued bdg edition, 1977
 - [21]. Alani, G.H. and Kennedy, H.T., Volumes of Liquid Hydrocarbons at High Temperatures and Pressures, Trans., AIME, 1960
 - [22]. Lohrenz J., Bray, B.G., and Clark, C.R., Calculating Viscosities of Reservoir Fluids From Their Compositions, JPT, Trans., AIME, 1964
 - [23]. Jhaveri, B.S. and Youngren, G.K., Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State To Improve Volumetric Predictions, SPERE, 1988
 - [24]. Peneloux, A., Rauzy, E., and Freze, R., A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes, Fluid Phase Equilibria, 1982
 - [25]. André Péneloux, Evelyne Rauzy and Richard Fréze, A Consistent Correction for Redlich-Kwong- Soave Volumes, Fluid Phase Equilibria, 1982
 - [26]. Saville G., ACENTRIC FACTOR, A to Z Guide to Thermodynamics, Heat and Mass Transfer, and Fluids Engineering, 2006
 - [27]. Risdon W. Hankinson and Gorgre H. Thomson, A New Correlation for Saturated Liquid Densities of Liquids and Their Mixtures, American Institute of Chemical Engineers, 1979.

-
- [28]. Twu, C.H., An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids, Fluid Phase Equilibria, 1984
 - [29]. Nagy, Z. and Shirkovskiy, A.I, Mathematical Simulation of Natural Gas Condensation Processes Using the Peng-Robinson Equation of State, paper SPE 10982, 1982
 - [30]. Robinson, D.B., Peng, D.Y., and Ng H.Y., Capabilities of the Peng Robinson Programs, Part 2: Three-Phase and Hydrate Calculations, Hydrocarbon Proc., 1979
 - [31]. Pitzer, K.S. et al., The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, II. Compressibility Factor, Vapor Pressure, and Entropy of Vaporization, J. Amer. Chem. Soc., 1955
 - [32]. Kesler, M.G. and Lee, B.I., Improve Predictions of Enthalpy of Fractions, Hydro. Proc., 1976
 - [33]. Whitson, C.H., Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions, Trans., SPEJ, AIME, 1983
 - [34]. Madrazo, A., Liquid-Density Correlation of Hydrocarbon Systems, Trans., AIME, 1960
 - [35]. Hong Wei Xiang, The Corresponding-States Principle and its Practice: Thermodynamic, Transport and Surface Properties of Fluids, Elsevier, 2005
 - [36]. Books Llc, Hydrogeology: Darcy-weisbach Equation, Sahysmod, Darcy's Law, Porosity, Groundwater Model, Well Drainage, Groundwater Energy Balance, General Books LLC, 2010
 - [37]. Øivind Fevang, SPE, Kameshwar Singh, NTNU, and Curtis H. Whitson, NTNU/PERA, Guidelines for Choosing Compositional and Black-Oil Models for Volatile Oil and Gas-Condensate Reservoirs, Society of Petroleum Engineers Inc, Dallas, Texas, 2000
 - [38]. Young, L.C. and Stephenson, A Generalized Compositional Approach for Reservoir Simulation, SPE J., R.E., 1983
 - [39]. [40]. Coats, K.H., Thomas, L.K., and Pierson, Compositional and Black Oil Reservoir Simulation, SPE Res Eval & Eng 1, R.G, 1998
 - [40]. Curtis H. Whitson, U. Trondheim and Paul Belery by Fina Exploration Norway, Compositional Gradients in Petroleum Reservoirs, Society of Petroleum Engineers, Inc., 1994

- [41]. WALTER H. FERTL, ABNORMAL FORMATION PRESSURES
Implications to Exploration, Drilling, and Production of Oil and Gas Resources,
ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY, Amsterdam-Oxford-
New York, 1976
- [42]. W.H. Fertl R.E. Chapman R.F. Hotz, Studies in Abnormal Pressures, Volume
38, 1st Edition, Elsevier Science, 1994
- [43]. Abdus Satter, Ghulam M. Iqbal, Reservoir Engineering, Elsevier, 2016
- [44]. Tarek A. Ph.D., P.E., Equations of State and PVT Analysis, Elsevier, 2007
- [45]. Jiuping Xu, Zezhong Wu, Tubular String Characterization in High
Temperature High Pressure Oil and Gas Wells, 1st Edition, CRC Press, 2015
- [46]. Saeid Mokhatab, William A. Poe and John Y. Mak, Handbook of Natural Gas
Transmission and Processing Principles and Practices, fourth edition, Gulf
Professional Publishing, 2019

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:

I. Πίνακας του Katz

ID	Name	Formula	Abbreviation	Report Name	Molar Mass	Liquid Density	Heat Content	Pc	Tc	Tb	Omega	Component Type ID	n
1	oxygen	O2	O2	O2	0,031999	0	0	5,04	154,6	90,2	0,025	1	0
2	nitrogen	N2	N2	N2	0,028013	0	0	3,39	126,2	77,4	0,039	1	0
3	carbon dioxide	CO2	CO2	CO2	0,04401	0	0	7,38	304,1	194,6	0,239	1	0
4	hydrogen sulfide	H2S	H2S	H2S	0,03408	0	23473	8,94	373,2	213,5	0,081	1	0
5	methane	CH4	CH4	CH4	0,016043	300	37198	4,6	190,4	111,6	0,011	2	1
6	ethane	C2H6	C2H6	C2H6	0,03007	356	65163	4,88	305,4	184,6	0,099	2	2
7	propane	C3H8	C3H8	C3H8	0,044097	508	92741	4,25	369,8	231,1	0,153	2	3
8	iso butane	C4H10	iC4H10	i-C4H10	0,058124	567	119830	3,65	408,2	261,4	0,183	3	4
9	normal butane	C4H10	nC4H10	n-C4H10	0,058124	586	120176	3,8	425,2	272,7	0,199	2	4
10	iso pentane	C5H12	iC5H12	i-C5H12	0,072151	625	147372	3,39	460,4	301	0,227	3	5
11	normal pentane	C5H12	nC5H12	n-C5H12	0,072151	631	147711	3,37	469,7	309,2	0,251	2	5
12	hexanes	C6H14	C6H14	pseudo C6H14	0,084	690	175215	3,33	512,8	337,2	0,25	6	6
13	heptanes	C7H16	C7H16	pseudo C7H16	0,096	727	202728	3,12	547,2	365,6	0,28	6	7
14	octanes	C8H18	C8H18	pseudo C8H18	0,107	749	230240	2,89	575,6	390	0,312	6	8
15	nonanes	C9H20	C9H20	pseudo C9H20	0,121	768	239214	2,64	602,8	415,6	0,348	6	9
16	decanes	C10H22	C10H22	pseudo C10H22	0,134	782	264829	2,42	626,7	439,4	0,385	6	10
17	undecanes	C11H24	C11H24	pseudo C11H24	0,147	793	0	2,24	647,8	460,6	0,419	6	11
18	dodecanes	C12H26	C12H26	pseudo C12H26	0,161	804	0	2,08	668,3	481,7	0,454	6	12
19	tridecanes	C13H28	C13H28	pseudo C13H28	0,175	815	0	1,97	686,7	500,6	0,484	6	13
20	tetradecanes	C14H30	C14H30	pseudo C14H30	0,19	826	0	1,86	705,6	520	0,516	6	14
21	pentadecanes	C15H32	C15H32	pseudo C15H32	0,206	836	0	1,76	724,4	539,4	0,55	6	15
22	hexadecanes	C16H34	C16H34	pseudo C16H34	0,222	843	0	1,66	740	556,7	0,582	6	16
23	heptadecanes	C17H36	C17H36	pseudo C17H36	0,237	851	0	1,59	755,6	573,3	0,613	6	17
24	octadecanes	C18H38	C18H38	pseudo C18H38	0,251	856	0	1,53	766,7	586,1	0,638	6	18
25	nonadecanes	C19H40	C19H40	pseudo C19H40	0,263	861	0	1,48	777,8	598,3	0,662	6	19
26	eicosanes	C20H42	C20H42	pseudo C20H42	0,275	866	0	1,43	789,4	611,7	0,69	6	20
27	uneicosanes	C21H44	C21H44	pseudo C21H44	0,291	871	0	1,38	801,1	624,4	0,717	6	21
28	docosanes	C22H46	C22H46	pseudo C22H46	0,3	876	0	1,33	811,7	636,7	0,743	6	22
29	tricosanes	C23H48	C23H48	pseudo C23H48	0,312	881	0	1,3	822,2	648,3	0,768	6	23
30	tetracosanes	C24H50	C24H50	pseudo C24H50	0,324	885	0	1,26	831,7	659,4	0,793	6	24
31	pentacosanes	C25H52	C25H52	pseudo C25H52	0,337	888	0	1,22	841,7	670,6	0,819	6	25
32	hexacosanes	C26H54	C26H54	pseudo C26H54	0,349	892	0	1,19	850,6	681,1	0,844	6	26
33	heptacosanes	C27H56	C27H56	pseudo C27H56	0,36	896	0	1,17	859,4	691,1	0,868	6	27
34	octacosanes	C28H58	C28H58	pseudo C28H58	0,372	899	0	1,14	867,8	701,1	0,894	6	28
35	nonacosanes	C29H60	C29H60	pseudo C29H60	0,382	902	0	1,11	874,4	709,4	0,915	6	29
36	triacontanes	C30H62	C30H62	pseudo C30H62	0,394	905	0	1,09	882,8	718,9	0,941	6	30
37	untriacontanes	C31H64	C31H64	pseudo C31H64	0,404	909	0	0,99	890,6	727,8	0,897	6	31
38	dotriacontanes	C32H66	C32H66	pseudo C32H66	0,415	912	0	0,95	897,8	736,7	0,909	6	32
39	tritriacontanes	C33H68	C33H68	pseudo C33H68	0,426	915	0	0,92	905	745	0,921	6	33
40	tetratriacontanes	C34H70	C34H70	pseudo C34H70	0,437	917	0	0,9	911,1	752,8	0,932	6	34
41	pentatriacontanes	C35H72	C35H72	pseudo C35H72	0,445	920	0	0,88	917,2	760	0,942	6	35
42	hexatriacontanes	C36H74	C36H74	pseudo C36H74	0,456	922	0	0,86	923,3	767,8	0,954	6	36
43	heptatriacontanes	C37H76	C37H76	pseudo C37H76	0,464	925	0	0,83	929,4	774,4	0,964	6	37
44	octatriacontanes	C38H78	C38H78	pseudo C38H78	0,475	927	0	0,81	935	781,7	0,975	6	38
45	nonatriacontanes	C39H80	C39H80	pseudo C39H80	0,484	929	0	0,79	940,6	788,3	0,985	6	39
46	tetracontanes	C40H82	C40H82	pseudo C40H82	0,495	931	0	0,77	946,1	795,6	0,997	6	40
999	Cn+	Cn+	Cn+	Cn+								7	

II. Πίνακας δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης [k_{ij} ή Binary - Interaction Parameters (BIP's for PR EOS)]

Binary - Interaction Parameters (BIP's for PR EOS)												
Comp.	N2	CO2	H2S	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	pC6	C7+
N2	0,0000	-0,0200	0,1760	0,0310	0,0420	0,0910	0,0950	0,0950	0,0950	0,0950	0,1200	0,12
CO2	-0,0200	0,0000	0,0960	0,1030	0,1300	0,1350	0,1300	0,1300	0,1250	0,1250	0,1500	0,15
H2S	0,1760	0,0960	0,0000	0,0800	0,0700	0,0700	0,0600	0,0600	0,0600	0,0600	0,0000	0
C1	0,0310	0,1030	0,0800	0,0000	0,0027	0,0085	0,0157	0,0147	0,0209	0,0206	0,0253	TWU
C2	0,0420	0,1300	0,0700	0,0027	0,0000	0,0017	0,0055	0,0049	0,0087	0,0086	0,0117	
C3	0,0910	0,1350	0,0700	0,0085	0,0017	0,0000	0,0011	0,0009	0,0028	0,0027	0,0046	
iC4	0,0950	0,1300	0,0600	0,0157	0,0055	0,0011	0,0000	0,0000	0,0004	0,0003	0,0012	
nC4	0,0950	0,1300	0,0600	0,0147	0,0049	0,0009	0,0000	0,0000	0,0006	0,0005	0,0015	
iC5	0,0950	0,1250	0,0600	0,0209	0,0087	0,0028	0,0004	0,0006	0,0000	0,0000	0,0002	
nC5	0,0950	0,1250	0,0600	0,0206	0,0086	0,0027	0,0003	0,0005	0,0000	0,0000	0,0003	
pC6	0,1200	0,1500	0,0000	0,0253	0,0117	0,0046	0,0012	0,0015	0,0002	0,0003	0,0000	
C7+	0,12	0,15	0	TWU								0