

ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

Διπλωματική Εργασία

Μέθοδοι ομαδοποίησης-ανάλυσης και χαρακτηρισμού του
βαρέως κλάσματος μειγμάτων υδρογονανθράκων για
βελτιωμένη προσομοίωση της θερμοδυναμικής
συμπεριφοράς των ρευστών σε συνθήκες ταμειυτήρα

Εξεταστική Επιτροπή

Γιώτης Ανδρέας, Καθηγητής (Επιβλέπων)

Πασαδάκης Νικόλαος, Καθηγητής

Μαρινάκης Δημήτριος, Δόκτωρ, ΕΔΙΠ



ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Νικόλαο Βαρότση, τον κ. Δημήτρη Μαρινάκη καθώς και τον κ. Γιώτη Ανδρέα τόσο για την εμπιστοσύνη τους όσον αφορά την ανάθεση του θέματος όσο και για την άριστη συνεργασία και πλήρη στήριξη τους καθ' όλη την διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Τέλος θα ήθελα μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που βρισκόταν δίπλα μου καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου και με στήριζε έμπρακτα.

Αντωνιάδης Γιάννης

Οκτώβριος 2021

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ABSTRACT	3
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή.....	6
1.1 Μελέτη των ιδιοτήτων ρευστών Υ/Α.....	6
1.2 Αναλύσεις σύνθεσης ρευστών ταμιευτήρων	7
1.3 Υπολογιστικός προσδιορισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων	12
1.4 Ισορροπία φάσεων	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Υπολογιστικά μοντέλα προσδιορισμού θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ρευστών ταμιευτήρων	17
2.1 Καταστατική εξίσωση Van Der Waals	18
2.2 Εξίσωση Redlich-Kwong.....	18
2.3 Soave-Redlich-Kwong (SRK)	19
2.4 Εξίσωση Peng–Robinson (PR)	20
2.5 Σύγκριση καταστατικών εξισώσεων PR, SRK και RK.....	21
2.6 Κανόνες Ανάμειξης	21
2.7 Επίλυση κυβικής καταστατικής εξίσωσης	22
2.7.1 Διόρθωση όγκου	24
2.7.2 Ρύθμιση παραμέτρων καταστατικών εξισώσεων	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Χαρακτηρισμός συστατικών ρευστού ταμιευτήρα υδρογονανθράκων ..	34
3.1 Κατηγορίες συστατικών.....	34
3.1.1 Καθορισμένα συστατικά	35
3.1.2 Ψευδοσυστατικά	35
3.1.3 Βαρύ κλάσμα	41
3.2 Συντελεστές δυαδικής αλληλεπίδρασης	48
3.3 Ομαδοποίηση	49
3.4 Διαχωρισμός.....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Αριθμητική παλινδρόμηση στα πειραματικά δεδομένα PVT	60
4.1 Στρατηγικές αριθμητικής παλινδρόμησης	61
4.2 Μεταβλητές αριθμητικής παλινδρόμησης.....	61
4.3 Έλεγχοι συνέπειας μοντέλου	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Βάση δεδομένων και πρόγραμμα Winprop.....	64
5.1 Πρόγραμμα Winprop.....	64
5.2 Διαδικασία προσομοίωσης	64

5.2.1 Σχεδιάγραμμα διαδικασίας προγράμματος Winprop.....	65
5.2.2 Αριθμητική παλινδρόμηση.....	67
5.2.3 Επιλογή παραμέτρων	67
5.2.4 Όρια τιμών παραμέτρων	67
5.2.5 Συντελεστές βαρύτητας.....	68
5.2.6 Πλήθος μετρήσεων.....	68
5.3 Αποτελέσματα	68
5.3.1 Σύγκριση προσομοίωσης 3 διαφορετικών ρευστών ταμιευτήρα.....	76
5.4 Βασικότερα Συμπεράσματα	84
5.4.1 Υπολογιστικό κόστος	97
5.5 Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	99
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	101
1° Πετρελαϊκό Ρευστό	101
Αποτελέσματα	105
2° και 3° πετρελαϊκό ρευστό	139
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	151

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πλήθος των συστατικών ενός ρευστού ταμειυτήρα υδρογονανθράκων είναι, εν γένει, της τάξης των μερικών εκατοντάδων ή και χιλιάδων ανάλογα με την γεωλογική ιστορία και τις συνθήκες σχηματισμού. Η ποσοτική χρωματογραφική ανάλυση ξεχωριστά για κάθε συστατικό γίνεται μόνο για τα ανόργανα αέρια και τους υδρογονάνθρακες μέχρι και το πεντάνιο. Για τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες, δεν είναι πρακτικά εφαρμόσιμη η ποσοτική ανάλυση σε επιμέρους συστατικά, αλλά εφαρμόζεται η κατηγοριοποίησή τους σε ομάδες υδρογονανθράκων – τα λεγόμενα ψευδοσυστατικά – ανάλογα με το χρόνο που χρειάζονται για να διέλθουν από τη χρωματογραφική στήλη ή τη θερμοκρασία στην οποία εξαερώνονται κατά τη διάρκεια της απόσταξης.

Τυπικά το βαρύτερο από αυτές τις ομάδες/κλάσματα (C+) περιέχει και το μεγαλύτερο αριθμό συστατικών, ενώ σε περιπτώσεις βαρέων πετρελαίων μπορεί να αποτελεί ακόμα και το 50% της αρχικής ποσότητας του πετρελαίου. Κατά συνέπεια, οι φυσικοχημικές ιδιότητες που αποδίδονται στο κλάσμα αυτό είναι βαρύνουσας σημασίας για την ακρίβεια των υπολογισμών της ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων υδρογονανθράκων με χρήση καταστατικών εξισώσεων. Για το σκοπό αυτό έχουν αναπτυχθεί τόσο μοντέλα χαρακτηρισμού, δηλαδή υπολογισμού των κρίσιμων ιδιοτήτων του, του μοριακού βάρους και του συντελεστή διόρθωσης του μολαρικού όγκου του, όσο και μοντέλα ανάλυσής του σε περισσότερα επιμέρους κλάσματα με αντίστοιχο χαρακτηρισμό για το κάθε ένα.

Από πλευράς υπολογιστικού χρόνου (CPU time) είναι ιδιαίτερα απαιτητικό να χρησιμοποιείται μεγάλος αριθμός ψευδοσυστατικών για τους επαναληπτικούς υπολογισμούς της ισορροπίας φάσεων σε ένα ταμειυτήρα που απαιτούνται, σε κάθε σημείο του και για κάθε χρονική στιγμή κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης ταμειυτήρων. Για τον λόγο αυτό έχει αναπτυχθεί ένα πλήθος τεχνικών περαιτέρω ομαδοποίησης των παραπάνω συστατικών και ψευδοσυστατικών σε μικρότερο αριθμό με ανάλογη τροποποίηση των χαρακτηριστικών της κάθε ομάδας. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται τροποποίηση των κρίσιμων ιδιοτήτων, του μοριακού βάρους και του συντελεστή διόρθωσης του μολαρικού όγκου χωρίς σημαντική αρνητική επίδραση στην ακρίβεια των προβλέψεων.

Στην εργασία αυτή παρουσιάζονται και θα αναλύονται κριτικά οι διάφορες διαθέσιμες μέθοδοι ομαδοποίησης, ανάλυσης και χαρακτηρισμού των συστατικών και ψευδοσυστατικών/ κλασμάτων του πετρελαίου και αξιολογείτε η επίδρασή τους στην ακρίβεια των προσομοιώσεων της ισορροπίας φάσεων τόσο πετρελαίων όσο και αερίων συμπυκνωμάτων που περιέχονται στην πλούσια βάση δεδομένων PVT του

Εργαστηρίου ανάλυσης ρευστών και πυρήνων υπογείων ταμιευτήρων του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ρευστό μείγμα υδρογονανθράκων ταμιευτήρα από την βάση δεδομένων PVT του εργαστηρίου για το οποίο πραγματοποιήθηκε προσομοίωση μέσω του υποπρογράμματος Winprop της CMG. Χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού των ιδιοτήτων των συστατικών του αλλά και μεθοδολογίες που σχετίζονται με την ομαδοποίηση και τον διαχωρισμό των συστατικών. Στην συνέχεια έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων και επιλέχθηκε η μεθοδολογία η οποία δίνει συνολικά τα καλύτερα αποτελέσματα. Τέλος πραγματοποιήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία και για 2 επιπλέον ρευστά, για να εξεταστεί το κατά πόσο ταιριάζει, σε διαφορετικά ρευστά, η ακριβής μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε στο πρώτο ρευστό.

Μεταξύ των δύο βασικών μεθοδολογιών χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσματος που χρησιμοποιήθηκαν, της Εκθετικής και της Γάμμα, η Εκθετική μέθοδος έδωσε σαφώς καλύτερα αποτελέσματα σε όλα τα στάδια και σχεδόν για όλες τις παραμέτρους των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκε προσομοίωση. Συγκεκριμένα η Εκθετική μέθοδος εμφάνισε καλύτερη συνέπεια (consistency), ακρίβεια (accuracy) αλλά και μικρότερο υπολογιστικός χρόνος (CPU time). Όσον αφορά την σύγκριση των διαφορετικών σταδίων (στάδιο χωρίς διαχωρισμό βαρέως κλάσματος, με διαχωρισμό και στάδιο με ομαδοποίηση), το στάδιο του διαχωρισμού της Εκθετικής μεθόδου (αν και εμφανίζει σαφώς μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος και τρομερά δυσκολότερη βελτιστοποίηση της αριθμητικής παλινδρόμησης σε σχέση με το στάδιο της ομαδοποίησης αλλά και της απλής αριθμητικής παλινδρόμησης λόγω του μεγαλύτερου πλήθους των συστατικών) δίνει τα καλύτερα συνολικά αποτελέσματα από όλα τα στάδια. Τέλος η μεθοδολογία που χρησιμοποιήθηκε στο πρώτο ρευστό, χρησιμοποιήθηκε και σε άλλα δύο ρευστά Υ/Α με τυχαίες συστάσεις. Η διαδικασία αυτή έδειξε πως η βελτιστοποίηση της προσομοίωσης δεν μπορεί παρά να είναι μία εξατομικευμένη διαδικασία.

ABSTRACT

The number of components of a reservoir's hydrocarbons fluid is generally in the order of a few hundred or even thousands depending on the geological history and formation conditions. Quantitative chromatographic analysis for each component is performed separately only for inorganic gases and hydrocarbons up to pentane. For heavier hydrocarbons, quantitative analysis of individual components is not practically applicable, but they are categorized into groups of hydrocarbons - the so-called pseudocomponents - depending on how long it takes for them to pass through the chromatographic column or the temperature at which they evaporate during distillation.

Typically, the heaviest of these groups / fractions (C +) contains the largest number of components, while in cases of heavy oils can be as much as 50% of the initial amount of oil. Therefore, the physicochemical properties attributed to this fraction are critical to the accuracy of the phase equilibrium calculations of hydrocarbon mixtures using statutory equations. For this purpose, both characterization models have been developed, i.e., calculation of its critical properties, molecular weight and molar volume correction factor, as well as models for its analysis in several sub-fractions with a corresponding characterization for each.

In terms of CPU time, it is particularly demanding to use a large number of pseudo-components to repeat the phase equilibrium calculations required in a reservoir, at any point and at any time during reservoir simulation. For this reason, a number of techniques have been developed for further grouping of the above components and pseudo-components in a smaller number with a corresponding modification of the characteristics of each group. In particular, the critical properties, the molecular weight and the correction factor of the molar volume are modified without a significant negative effect on the accuracy of the predictions.

This thesis presents and critically analyzes the various available methods for grouping, analyzing and characterizing components and pseudo-components / fractions of oil and evaluating their effect on phase-to-equilibrium simulations of both oil and gas concentrates that contained in the rich PVT database of the Laboratory of analysis of fluids and cores of underground reservoirs of the Department of Mineral Resources Engineering of the Technical University of Crete.

Specifically, a fluid reservoir hydrocarbon mixture was used from the PVT database of the laboratory for which a simulation was performed through the Winprop sub-program of CMG. Various methodologies for characterizing the properties of its components were used, as well as methodologies related to the grouping and separation of components. Then the results were compared and the methodology which gives the best results overall was chosen. Finally, the exact same procedure was performed for 2 additional fluids, to examine whether the exact same methodology used in the first fluid fits in different fluids.

Among the two basic heavy fraction characterization methodologies used, Exponential and Gamma, the Exponential method yielded clearly better results at all stages and for almost all

parameters of the simulated experiments. Specifically, the Exponential method showed better consistency, accuracy, and shorter computing time (CPU time). Regarding the comparison of the different stages (stage without heavy fraction split, with split and stage of lumping), the stage of split of the Exponential method (although it shows clearly higher computational cost and much more difficult optimization of the numerical regression compared to the stage of lumping and the simple numerical regression due to the larger number of components) gives the best overall results from all stages. Finally, the methodology used in the first fluid was used for two other hydrocarbons fluids with random compositions. This process showed that simulation's optimization can only be a personalized process.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή

1.1 Μελέτη των ιδιοτήτων ρευστών Υ/Α

Σημαντικό μέλημα ενός μηχανικού πετρελαίου (ή/και μηχανικού ταμειευτήρων) είναι ο προσδιορισμός της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως θα πρέπει να μπορεί να προσδιοριστεί η ογκομετρική συμπεριφορά του ρευστού σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις (συνθήκες) καθώς οι συνθήκες αυτές μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια της παραγωγικής εκμετάλλευσης. Συνεπώς θα πρέπει να μπορεί να προσδιοριστεί ο μοριακός όγκος (V_m) του ρευστού σε διαφορετικές συνθήκες κάθε φορά. Η διπλωματική αυτή έχει ως στόχο να λύσει το φυσικό πρόβλημα του προσδιορισμού της ισορροπίας φάσεων και των ιδιοτήτων ρευστών Υ/Α με την χρήση ψευδοσυστατικών.

Η μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς πετρελαϊκών ρευστών μπορεί να γίνει είτε πειραματικά είτε υπολογιστικά με κυριότερο στόχο τον προσδιορισμό του μοριακού όγκου του ρευστού σε οποιεσδήποτε πιέσεις, θερμοκρασίες και συστάσεις. Απαιτείται δηλαδή μια σχέση/καταστατική εξίσωση της μορφής:

$$V_m = f(z, P, T) \quad (1.1)$$

όπου P η πίεση, T η θερμοκρασία και z το γραμμομοριακό κλάσμα (σύσταση).

Η πυκνότητα του πετρελαϊκού ρευστού είναι συνάρτηση του μοριακού όγκου και προσδιορίζεται ως εξής:

$$d = MW/V_m \quad (1.2)$$

Οι τιμές της πυκνότητας, της σχετικής πυκνότητας (SG) και της API πυκνότητας χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της ποιότητας και την ταξινόμηση των πετρελαϊκών ρευστών κατά την παραγωγή αργού πετρελαίου.

Η πυκνότητα API ορίζεται ως:

$$API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \quad (1.3)$$

Η σχετική πυκνότητα του αερίου (και ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού) ορίζεται ως:

$$SG = \frac{\rho_{gas}}{\rho_{air}} \quad (1.4a)$$

Όπου ρ_{gas} και ρ_{air} , η πυκνότητα του προς εξέταση αερίου και η πυκνότητα του αέρα αντίστοιχα.

καθώς και δύο βασικές ιδιότητες των υγρών υδρογονανθράκων είναι η σχετική πυκνότητα και η πυκνότητα του υγρού ορίζεται ως:

$$SG = \frac{\rho_{oil}}{\rho_{H2O}} \quad (1.4b)$$

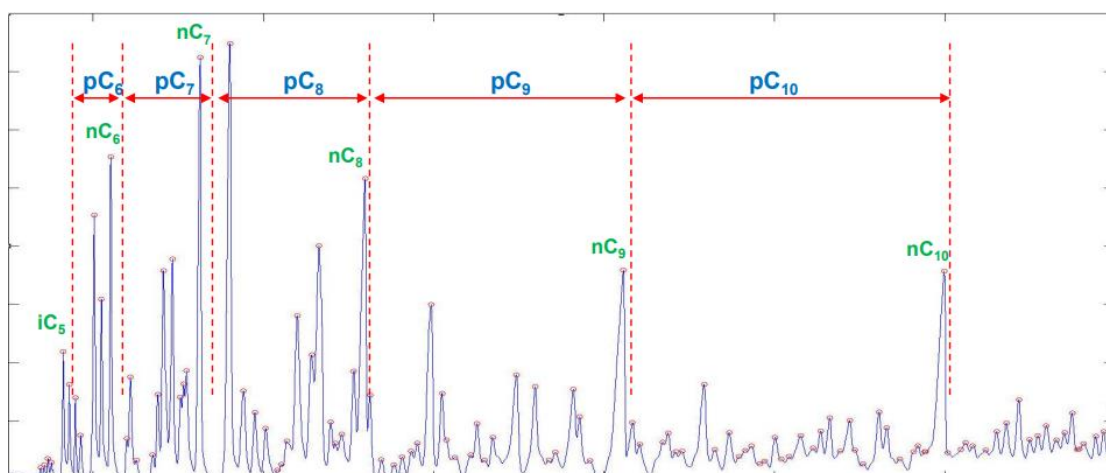
Όπου ρ_{oil} και ρ_{H2O} , η πυκνότητα του προς εξέταση πετρελαίου και η πυκνότητα του νερού αντίστοιχα.

1.2 Αναλύσεις σύνθεσης ρευστών ταμιευτήρων

Τα συστατικά μέχρι το nC_5 ορίζονται μονοσήμαντα. Για τον λόγο αυτό έχουν γνωστές και πειραματικά προσδιοριζόμενες ιδιότητες (κυρίως P_c , T_c και ω) σε αντίθεση με τα συστατικά βαρύτερα από το nC_5 τα οποία και ονομάζονται ψευδοσυστατικά. Συγκεκριμένα περιέχουν περισσότερες από μία ενώσεις. Εύκολα γίνεται αντιληπτό λοιπόν ότι το κλάσμα C_7 σε ένα ξηρό αέριο με το ίδιο κλάσμα σε ένα βαρύ πετρέλαιο διαφέρει. Για τον λόγο αυτό οι ιδιότητες των ψευδοσυστατικών (P_c , T_c και ω) δεν είναι γνωστές και δεν μπορεί να υπάρξει μία μέση αντιπροσωπευτική τιμή των ιδιοτήτων τους για όλα τα διαφορετικά είδη πετρελαίου.

Δύο τυποποιημένες αναλυτικές τεχνικές χρησιμοποιούνται σε αναλύσεις σύνθεσης ρευστών ταμιευτήρων:

- Αέρια χρωματογραφική ανάλυση (GC)
- Απόσταξη πραγματικού σημείου βρασμού (TBP)



Εικόνα 1: Δημιουργία ψευδοσυστατικών με βάσει την αέρια χρωματογραφική ανάλυση (GC) [Γαγάνης, 2018]

Η τεχνική GC είναι κατάλληλη για την ανάλυση δειγμάτων αερίου. Εγχύεται ένα μικρό δείγμα αερίου σε μία χρωματογραφική στήλη GC, μέσω της οποίας μεταφέρεται με ρυθμό που εξαρτάται από τη μοριακή δομή, το μέγεθος, και σημείο βρασμού. Κάθε στοιχείο εμφανίζεται ως κορυφή (peak) σε ένα χρωματογράφημα GC όπως φαίνεται στην Εικόνα 2. Ο αριθμός των διαφορετικών συστατικών σε ένα αέριο είναι περιορισμένος και κάθε συστατικό μπορεί να προσδιοριστεί ποσοτικά.

Το γραμμομοριακό κλάσμα, z_i , του συστατικού i βρίσκεται σε ένα μείγμα N -συστατικών υπολογισμένο από:

$$z_i = \frac{\frac{w_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^N \frac{w_j}{M_j}} \quad (1.5)$$

όπου w είναι το κλάσμα βάρους, M για το μοριακό βάρος και i και j είναι δείκτες των συστατικών.

Το GC είναι λιγότερο κατάλληλο για δείγματα πετρελαίου, κυρίως επειδή ο αριθμός των συστατικών αυξάνεται γρήγορα με τον αριθμό άνθρακα. Επιπλέον, επειδή υψηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες εμφανίζονται με χαμηλότερη συγκέντρωση από τους υδρογονάνθρακες χαμηλότερου μοριακού βάρους, η ταυτοποίηση των μεμονωμένων συστατικά γίνεται όλο και πιο δύσκολη καθώς ο αριθμός άνθρακα αυξάνεται.

Μία πλήρης ανάλυση συστατικών μπορεί να πραγματοποιηθεί για κλάσματα έως περίπου το C₉. Τα συστατικά βαρύτερα από το C₉ συνήθως δεν είναι ποσοτικά προσδιοριζόμενα. Αντ' αυτού, οι κορυφές η-παραφίνης στο αέριο χρωματογράφημα χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό τους ενός κλάσματος αριθμού άνθρακα από το επόμενο.

Μια ανάλυση TBP διαχωρίζει τα συστατικά ενός πετρελαίου σε τμήματα σημείων βρασμού (βλ. Πίνακα 1). Κάθε κομμάτι απόσταξης περιέχει επαρκές υλικό για τη μέτρηση της πυκνότητας και του μοριακού βάρους. Επειδή υπάρχει περιορισμένο εύρος μοριακού βάρους εντός ενός κλάσματος, αυτή μπορεί να μετρηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια από το μέσο μοριακό βάρος του δείγματος πετρελαίου στο σύνολό του. Η αβεβαιότητα σχετικά με το μοριακό βάρος των μεμονωμένων κλασμάτων είναι περίπου στο 2%, ενώ είναι περίπου στο 5% για το βαρύ κλάσμα.

Οι συνθέσεις που μετρώνται χρησιμοποιώντας ανάλυση GC ή TBP είναι σε μονάδες βάρους. Οι γραμμομοριακές συνθέσεις απαιτούνται σε προσομοιώσεις PVT (βλ. Κεφάλαιο 5).

Η GC είναι μια τεχνική που δίνει την δυνατότητα να προσδιοριστούν ποσοτικά τα συστατικά C₇ – C₉, τα οποία επιτρέπουν να υπολογιστεί το μοριακό βάρος και η πυκνότητα καθενός από τα κλάσματα αριθμού άνθρακα C₇ – C₉ από:

$$M_{C_N} = \frac{w_{C_N}}{\sum_{i=1}^{N_{C_N}} \frac{w_i}{M_i}} \quad (1.6)$$

$$\rho_{C_N} = \frac{w_{C_N}}{\sum_{i=1}^{N_{C_N}} \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (1.7)$$

όπου w είναι το κλάσμα βάρους και N_{CN} ο αριθμός των συστατικών στο κλάσμα αριθμού άνθρακα της C_N.

Για κλάσματα βαρύτερα από το C₉ δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί ποσοτικά κάθε συστατικό. Τα μοριακά βάρη και πυκνότητες μεμονωμένων κλασμάτων C₁₀₊ που αναφέρονται από μία ανάλυση GC θα είναι επομένως προεπιλεγμένες τιμές, συνήθως από τους πίνακες των Katz και Firoozabadi (βλ. Πίνακα 6). Στην πραγματικότητα όμως τις περισσότερες φορές, τα μοριακά βάρη και οι πυκνότητες

που αναφέρονται για τα C₇ – C₉ από ανάλυση GC θα είναι επίσης προεπιλεγμένες τιμές.

Για μία χρωματογραφική ανάλυση GC το μοριακό βάρος M₊ και η πυκνότητα ρ₊ του βαρέως κλάσματος μπορούν να υπολογιστούν απο:

$$M_{+} = \frac{M_{oil} w_{+}}{1 - M_{oil} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{w_i}{M_i}} \quad (1.8)$$

$$\rho_{+} = \frac{\rho_{oil} w_{+}}{1 - \rho_{oil} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (1.9)$$

όπου M_{oil} και ρ_{oil} είναι αντίστοιχα το μέσο μοριακό βάρος και η συνολική πυκνότητα του πετρελαϊκού δείγματος .

Ο Πίνακας 1 δείχνει τις θερμοκρασίες του σημείου βρασμού που διαχωρίζουν τα κλάσματα (Katz και Firoozabadi, 1978). Τα σημεία «κοπής» ή διαχωρισμού των διαφορετικών τμημάτων, καθορίζονται από τα σημεία βρασμού των n-παραφινών. Ο Πίνακας 6 δείχνει επίσης γενικευμένες πυκνότητες και μοριακά βάρη κάθε κλάσματος έως και το C₄₅. Αυτά βασίζονται σε μία μελέτη για μίγματα συμπυκνωμάτων αερίου των ΗΠΑ από τους Bergman et al. (1975).

Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός ότι σε μία σύνθεση χρωματογραφικής ανάλυσης GC εμφανίζεται μεγάλη αβεβαιότητα κυρίως στο βαρύ κλάσμα.

Εύκολα γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι το πλήθος των συστατικών μετά από μία εργαστηριακή ανάλυση καθορίζεται σαφώς από τα όρια και τους πρακτικούς περιορισμούς της εκάστοτε μεθόδου, δηλαδή είτε της αέρια χρωματογραφικής ανάλυσης (GC) είτε της απόσταξης πραγματικού σημείου βρασμού (TBP).

Carbon Number	Boiling Range (°C)	"Average" Boiling Point (°C)	Density (g/cm ³)	Molecular Weight
C ₆	36.5–69.2	63.9	0.685	84
C ₇	69.2–98.9	91.9	0.722	96
C ₈	98.9–126.1	116.7	0.745	107
C ₉	126.1–151.3	142.2	0.764	121
C ₁₀	151.3–174.6	165.8	0.778	134
C ₁₁	174.6–196.4	187.2	0.789	147
C ₁₂	196.4–216.8	208.3	0.800	161
C ₁₃	216.8–235.9	227.2	0.811	175
C ₁₄	235.9–253.9	246.4	0.822	190
C ₁₅	253.9–271.1	266	0.832	206
C ₁₆	271.1–287.3	283	0.839	222
C ₁₇	287–303	300	0.847	237
C ₁₈	303–317	313	0.852	251
C ₁₉	317–331	325	0.857	263
C ₂₀	331–344	338	0.862	275
C ₂₁	344–357	351	0.867	291
C ₂₂	357–369	363	0.872	305
C ₂₃	369–381	375	0.877	318
C ₂₄	381–392	386	0.881	331
C ₂₅	392–402	397	0.885	345
C ₂₆	402–413	408	0.889	359
C ₂₇	413–423	419	0.893	374
C ₂₈	423–432	429	0.896	388
C ₂₉	432–441	438	0.899	402
C ₃₀	441–450	446	0.902	416
C ₃₁	450–459	455	0.906	430
C ₃₂	459–468	463	0.909	444
C ₃₃	468–476	471	0.912	458
C ₃₄	476–483	478	0.914	472
C ₃₅	483–491	486	0.917	486
C ₃₆	—	493	0.919	500
C ₃₇	—	500	0.922	514
C ₃₈	—	508	0.924	528
C ₃₉	—	515	0.926	542
C ₄₀	—	522	0.928	556
C ₄₁	—	528	0.930	570
C ₄₂	—	534	0.931	584
C ₄₃	—	540	0.933	598
C ₄₄	—	547	0.935	612
C ₄₅	—	553	0.937	626

Πίνακας 1: Γενικευμένες ιδιότητες των ομάδων πετρελαίου C₆₊
[Data from Katz, D.L. and Firoozabadi, 1978]

1.3 Υπολογιστικός προσδιορισμός θερμοδυναμικών ιδιοτήτων

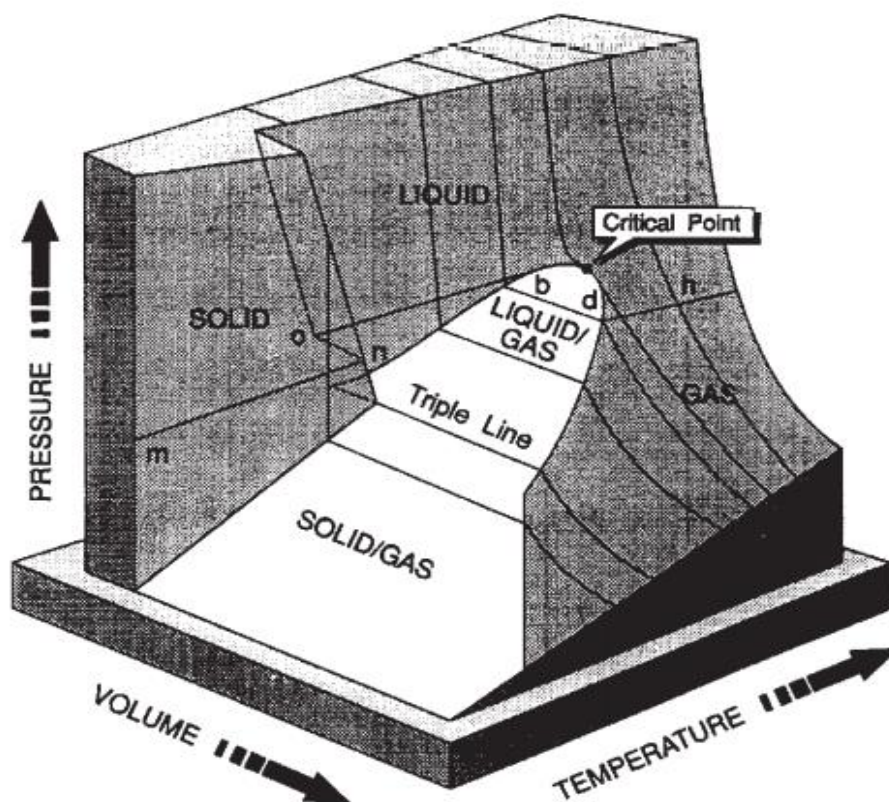
Η μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ρευστών ταμιευτήρα είναι μία δύσκολη και επίπονη διαδικασία που απαιτεί κάποιες απλοποιήσεις όσον αφορά το μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί. Μεγάλη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στον αριθμό των συστατικών του ρευστού του ταμιευτήρα.

Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων του ρευστού μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε πειραματικά είτε μαθηματικά/υπολογιστικά. Ο πειραματικός προσδιορισμός των ιδιοτήτων ωστόσο ενέχει κάποια μειονεκτήματα, συγκεκριμένα είναι πολύ πιο δύσκολος, αργός και δαπανηρός σε σχέση με τον υπολογιστικό και σίγουρα υπάρχει πρακτικός περιορισμός αφού δεν είναι πραγματοποιήσιμος αναλυτικά για όλα τα συστατικά. Από την άλλη ο μαθηματικός υπολογισμός των παραμέτρων έχει την απαίτηση της ακρίβειας δεδομένων καθώς και καταλληλότητα υπολογιστικού μαθηματικού μοντέλου διότι διαφορετικά θα παραχθούν αποτελέσματα με μεγάλες αποκλίσεις από τις τιμές των αντίστοιχων πειραματικών.

1.4 Ισορροπία φάσεων

Θερμοδυναμικά ως ισορροπία φάσεων ορίζεται η κατάσταση κατά την οποία, οι φάσεις που συμμετέχουν μεταφέρουν μόρια συστατικών ή μία στην άλλη με τον ίδιο ακριβώς ρυθμό (δυναμική ισορροπία), ενώ ταυτοχρόνως δεν μεταβάλλονται οι θερμοδυναμικές συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία και σύσταση).

Για την μελέτη της εξάρτησης των ιδιοτήτων των φάσεων από τις συνθήκες χρησιμοποιούνται τα διαγράμματα φάσεων. Μερικά χρησιμα διαγράμματα φάσεων απλών συστημάτων είναι τα εξής: πίεσης / θερμοκρασίας (P-T), πίεσης / όγκου (P-V) και πίεσης / σύστασης (P-x).



Εικόνα 2: Τρισδιάστατο σχήμα της PVT επιφάνειας μίας καθαρής ένωσης [Curtis H. Whitson, Michael R. Brulé, 2000]

Ο κανόνας φάσεων Gibbs δηλώνει ότι ο αριθμός των εντατικών μεταβλητών (δηλαδή, βαθμοί ελευθερίας), F , που πρέπει να καθοριστούν για τον προσδιορισμό της θερμοδυναμικής κατάστασης ισορροπίας για ένα μείγμα που περιέχει n συστατικά κατανεμημένα σε φάσεις P (αέριο, υγρό ή/και στερεό), είναι

$$F = n - P + 2 \quad (1.5)$$

Οι εντατικές θερμοδυναμικές μεταβλητές, όπως η θερμοκρασία, η πίεση και η πυκνότητα, δεν εξαρτώνται από την ποσότητα υλικού στο σύστημα. Μεταβλητές, όπως η συνολική μάζα ή ο όγκος υγρού, εξαρτώνται από την έκταση του συστήματος.

Με βάση την Εξ. 1.5, για ένα σύστημα δύο φάσεων, ενός συστατικού, πρέπει να καθοριστεί το $F=1$ και μόνο η θερμοκρασία ή η πίεση για τον προσδιορισμό της θερμοδυναμικής κατάστασης του συστήματος. Για ένα σύστημα δύο φάσεων, δύο συστατικών, το $F=2$ και η θερμοκρασία και η πίεση πρέπει να οριστούν για να οριστεί η θερμοδυναμική κατάσταση του μείγματος.

Ο κανόνας φάσης Gibbs υπονοεί ότι όσο ο αριθμός των συστατικών αυξάνεται σε n σε ένα διφασικό μείγμα, $n-2$ μεταβλητές σύνθεσης πρέπει να προσδιοριστούν πέραν της θερμοκρασίας και της πίεσης. Εάν υπάρχουν περισσότερες από δύο φάσεις, τότε πρέπει να καθοριστούν $n-P$ μεταβλητές εκτός από τη θερμοκρασία και την πίεση.

Επειδή τα ρευστά του ταμιευτήρα περιλαμβάνουν πολλά συστατικά, ο αριθμός των μεταβλητών που πρέπει να είναι ορισμένος για να προσδιοριστεί η κατάσταση ενός ρευστού ταμιευτήρα είναι πολύ μεγάλος.

Χρονική Εξέλιξη Ισορροπίας Φάσεων Ταμιευτήρα

Η μελέτη της ισορροπίας των φάσεων κατά την διαδικασία της εξόρυξης του πετρελαίου είναι απαραίτητη αφού το πετρέλαιο υφίστανται συνεχείς μεταβολές διότι αλλάζουν συνεχώς οι θερμοδυναμικές του συνθήκες. Συγκεκριμένα η εξόρυξη θεωρούμε πως είναι μία ισοθερμοκρασιακή διαδικασία (εντός του ταμιευτήρα) ή ότι η θερμοκρασία του ταμιευτήρα αποτελεί μία μη ισχυρή συνάρτηση του βάθους. Παρ' όλ' αυτά καθώς παράγονται πετρέλαιο και φυσικό αέριο τόσο η πίεση (πτώση) όσο και η σύσταση του αλλάζουν συνεχώς με την ταυτόχρονη εξόρυξη του (Esteban Brignole, Selva Pereda, 2013).

Για τον λόγο αυτό απαιτείται η διεξαγωγή της προσομοίωσης της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς εντός πετρελαϊκού ρευστού αλλά και η μελέτη της ισορροπίας υγρού-αερίου. Πρέπει να είναι γνωστό εάν το μείγμα θα παραμείνει μονοφασικό ή εάν θα διαχωριστεί σε περισσότερες φάσεις κατά την διάρκεια της εκτόνωσης.

Απαραίτητη είναι η χρήση μιάς καταστατικής εξίσωσης. Η καταστατική εξίσωση είναι μία εξίσωση που εκφράζει τη σχέση μεταξύ της πίεσης, της θερμοκρασίας και του όγκου ενός αερίου ή υγρού. Η τυπική μεθοδολογία υπολογισμού ισορροπίας φάσεων περιλαμβάνει τη χρήση κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Το πλεονέκτημα είναι ότι με τη χρήση των μαθηματικών καταστατικών εξισώσεων έχουμε την δυνατότητα να πραγματοποιούμε πολύ εύκολα συνεχείς υπολογισμούς σε πολύ μικρό χρόνο, με πολύ μικρότερο οικονομικό κόστος και χωρίς την ανάγκη για συνεχείς δειγματοληψίες από τον ταμιευτήρα.

Απο την άλλη τα αρνητικά είναι ότι σε πολλές περιπτώσεις οι αποκλίσεις μεταξύ υπολογιζόμενων τιμών και πειραματικών μετρήσεων μπορεί να είναι σημαντικές. Η κυβική καταστατική εξίσωση περιγράφει με ικανοποιητική, όχι όμως τέλεια, ακρίβεια τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των ρευστών. Ταυτόχρονα οι τιμές των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων (όπως π.χ. οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας) μπορεί να εμφανίζουν αποκλίσεις από τα πραγματικά και να οδηγούν

σε υπολογιστικό σφάλμα. Αυτό ισχύει στα ψευδοσυστατικά και κυρίως στο βαρύ κλάσμα του πετρελαίου το οποίο και εμφανίζει την μεγαλύτερη δυσκολία ως προς την προσέγγιση των τιμών των ιδιοτήτων του λόγω του τεράστιου αριθμού συστατικών που έχουν συμπεριληφθεί σε αυτό.

Το συμπέρασμα είναι πως οι διάφορες μέθοδοι ομαδοποιήσεων των ψευδοσυστατικών συμπεριλαμβανομένου του βαρέως κλάσματος αν και οδηγούν σε μεγάλη υπολογιστική ευκολία ταυτόχρονα δεν παύουν να αποτελούν προσεγγίσεις και συμβιβασμούς τα οποία οδηγούν σε αποκλίσεις από τα αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Υπολογιστικά μοντέλα προσδιορισμού θερμοδυναμικής συμπεριφοράς ρευστών ταμιευτήρων

Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Η προσομοίωση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών του ταμιευτήρα γίνεται με χρήση μαθηματικών μοντέλων, κυρίως οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις. Οι εξισώσεις αυτές συσχετίζουν την πίεση με τον όγκο και την θερμοκρασία. Βασικός στόχος των καταστατικών εξισώσεων είναι ο προσδιορισμός της ογκομετρικής συμπεριφοράς τόσο των καθαρών ενώσεων καθώς και των μιγμάτων και το μεγάλο πλεονέκτημα είναι η απαίτηση μόνο των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα κάθε συστατικού καθώς και του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης κάθε ζεύγους συστατικών. Ακόμα και στην περίπτωση πολλών διαφορετικών φάσεων δίνεται η δυνατότητα περιγραφής όλων των φάσεων με μία μόνο κυβική καταστατική εξίσωση. Η πρώτη σημαντική προσπάθεια ήταν η εξίσωση van der Waals (1873). Η κυβική καταστατική εξίσωση των Redlich και Kwong το 1949 ενώ αργότερα οι Soave (1972) και οι Peng and Robinson (1976 και 1978) ανέπτυξαν περαιτέρω αυτή την εξίσωση στη δεκαετία του 1970.

Η ογκομετρική συμπεριφορά υπολογίζεται με την επίλυση μιας απλής κυβικής εξίσωσης, η οποία συνήθως εκφράζεται υπό την μορφή: $Z = pV / RT$

$$Z^3 + A_2 Z^2 + A_1 Z + A_0 = 0 \quad (2.1)$$

όπου οι σταθερές A_0 , A_1 και A_2 είναι συναρτήσεις της πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης της φάσης και Z ο συντελεστής συμπιεστότητας ο οποίος δίνει την απόκλιση καθαρής ουσίας από την ιδανική συμπεριφορά σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία.

2.1 Καταστατική εξίσωση Van Der Waals

Η καταστατική εξίσωση του Van Der Waals αποτελεί την βάση των διαφόρων καταστατικών εξισώσεων. Η καταστατική αυτή εξίσωση έθεσε τα θεμέλια για τις σύγχρονες κυβικές καταστατικές εξισώσεις με σημαντικά βελτιωμένο περιθώριο πρόβλεψης.

Η καταστατική εξίσωση του Van Der Waals δίνει μία απλή σχέση μεταξύ πίεσης, θερμοκρασίας και γραμμομοριακού όγκου. Λαμβάνοντας υπόψη τις διορθώσεις στο νόμο ιδανικών αερίων η καταστατική εξίσωση του Van Der Waals μπορεί να γραφεί ως:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.2)$$

Όπου P , v , T , R , a και b είναι η απόλυτη πίεση, ο γραμμομοριακός όγκος, η θερμοκρασία, η παγκόσμια σταθερά των αερίων και οι παράμετροι προσέλκυσης και απώθησης αντίστοιχα. Η καταστατική εξίσωση του Van Der Waals δεν μπορεί να προβλέψει την ισορροπία των φάσεων με καλή ακρίβεια σε μεγάλο εύρος P , T .

2.2 Εξίσωση Redlich-Kwong

Η κυβική καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong βασίζεται στην καταστατική εξίσωση Van Der Waals. Μπορεί να εφαρμοστεί σε μίγματα χρησιμοποιώντας κανόνες ανάμιξης στις παραμέτρους της καταστατικής εξίσωσης. Η εξίσωση Redlich-Kwong είναι σχετικά απλή και μπορεί να προβλέψει την συμπεριφορά συστατικού ή μίγματος βασιζόμενη σε λίγες πληροφορίες.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{(\sqrt{T} v(v+b))} \quad (2.3)$$

Όπου a και b :

$$a = 0.42748 (R^2 * T_c^{2.5})/P_c \quad (2.4)$$

$$b = 0.08664 * RT_c/P_c \quad (2.5)$$

2.3 Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Το 1972 ο Soave προτείνει μια σημαντική τροποποίηση της καταστατικής εξίσωσης Redlich-Kwong. Η τροποποίηση προσάρμοσε επιτυχώς πειραματικά δεδομένα υγρού-αερίου και μπορούσε να προβλέψει την συμπεριφορά φάσης μειγμάτων κοντά στην κρίσιμη περιοχή. Μέχρι το έργο του Soave (1972), οι τροποποιήσεις εστίαζαν στην θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς a . Ο Soave πρότεινε μία εξάρτηση δύο μεταβλητών για την παράμετρο a λαμβάνοντας υπόψη το σχήμα των μορίων μέσω του ακεντρικού παράγοντα (ω) του Pitzer.

$$a = a(T, \omega) \quad (2.6)$$

Λόγω του γεγονότος ότι η κυβική καταστατική εξίσωση των Redlich – Kwong (RK EOS) εμφανίζει προβλήματα με τον ακριβή υπολογισμό αέριας – υγρής ισορροπίας ο Soave κατέβαλε ουσιαστική προσπάθεια για την βελτίωση της εξίσωσης αυτής.

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad (2.7)$$

$$a = [1 + m(1 - (T_r))]^2 \quad (2.8)$$

Εδώ η θερμοκρασία T_r είναι η ανηγμένη θερμοκρασία ενώ το S υπολογίζεται ως εξής:

$$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (2.9)$$

Όπως ήταν αναμενόμενο η βελτιωμένη αυτή έκδοση της καταστατικής RK EOS εξελίχθηκε σε μία ιδιαίτερα αξιόπιστη επιλογή για τους ακριβείς υπολογισμούς της αέριας – υγρής ισορροπίας. Παρ'όλα αυτά αν και αποτελεί μια εξαιρετική επιλογή για τις αέριες ιδιότητες συχνά υπερεκτιμά τους όγκους και υποτιμά τις πυκνότητες της υγρής φάσης των πετρελαϊκών μειγμάτων.

Για ένα μείγμα N-συστατικών, ο Soave πρότεινε ότι τα a και b μπορούν να βρεθούν ως εξής:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij} \quad (2.10)$$

$$b = \sum_{i=1}^N z_i b_i \quad (2.11)$$

2.4 Εξίσωση Peng–Robinson (PR)

Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (1976) αναπτύχθηκε για τον χειρισμό των ιδιοτήτων κοντά στις συνθήκες ισορροπίας τόσο των υγρών όσο και των αερίων. Η ανάπτυξη αυτής της εξίσωσης επικεντρώθηκε στα συστήματα φυσικού αερίου. Είναι γενικά πολύ καλύτερη από την SRK καταστατική εξίσωση στην πρόβλεψη των πυκνοτήτων των υγρών.

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a\alpha}{v(v+b)+b(b-v)} \quad (2.12)$$

Ενώ διατηρούσαν την θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα a και του ακεντρικού παράγοντα ω όπως την εισήγαγε ο Soave, οι Peng και Robinson εισήγαγαν διάφορες παραμέτρους για την περιγραφή της εξάρτησης αυτής.

$$a = 0.45724 (R^2 * T_c^2)/P_c \quad (2.13)$$

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \left(\frac{T}{T_c} \right) \right) \right]^2 \quad (2.14)$$

$$m = 0.37464 + 1.54266\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.15)$$

$$b = 0.07780 * \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.16)$$

Δύο χρόνια αργότερα οι Peng και Robinson παρουσίασαν μια τροποποίηση της Εξίσωσης 2.14 για τιμές του ακεντρικού παράγοντα $\omega > 0.49$ πρότειναν:

$$m = 0.3796 + 1.4850\omega - 0.1644\omega^2 + 0.01666\omega^3 \quad (2.17)$$

Οι καταστατικές εξισώσεις Peng-Robinson και Soave-Redlick-Kwong χρησιμοποιούνται στην πετρελαϊκή βιομηχανία ευρέως. Η μοναδική απαίτηση είναι οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας για τις γενικευμένες παραμέτρους. Η επιτυχία αυτών των εξισώσεων περιορίζεται στην εκτίμηση της πίεσης στην ισορροπία καθώς οι προβλεπόμενοι όγκοι κορεσμένων υγρών είναι υψηλότεροι από τα μετρημένα δεδομένα.

2.5 Σύγκριση καταστατικών εξισώσεων PR, SRK και RK

Η καταστατική εξίσωση Redlich Kwong θεωρείται γενικά ικανοποιητική για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων της αέριας φάσης ενώ θεωρείται αναποτελεσματική στον υπολογισμό ιδιοτήτων της υγρής φάσης. Οι καταστατικές εξισώσεις Soave Redlich Kwong και Peng Robinson εξυπηρετούν παρόμοιες λειτουργίες με την καταστατική εξίσωση Redlich Kwong αλλά απαιτούνται περισσότερες παράμετροι. Συνολικά, η καταστατική εξίσωση PR κάνει καλύτερη δουλειά για συστήματα αέριων συμπυκνωμάτων από την SRK. Ωστόσο, για τα πολικά συστήματα, το SRK κάνει πάντα καλύτερη πρόβλεψη (Michael Adewumi, 2010).

2.6 Κανόνες Ανάμειξης

Όλες αυτές οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις, η κάθε μία με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά της, είναι σε θέση να περιγράψουν την θερμοδυναμική συμπεριφορά καθαρών συστατικών αλλά όχι πολύπλοκων μειγμάτων όπως είναι τα πετρελαϊκά ρευστά. Ακριβώς για τον λόγο αυτό υπάρχουν και χρησιμοποιούνται κάποιοι κανόνες ανάμειξης οι οποίοι μας δίνουν την δυνατότητα να χρησιμοποιήσουμε τις κλασσικές κυβικές καταστατικές εξισώσεις και για μείγματα ρευστών.

Συγκεκριμένα μέσω των κανόνων αυτών ανάμειξης προσδιορίζονται οι δύο συντελεστές του μείγματος a και b . Ο συντελεστής a σχετίζεται με τον τετραγωνικό κανόνα ανάμειξης ενώ ο συντελεστής b με τον γραμμικό κανόνα σύμφωνα με τους οποίους:

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (z_i z_j a_{ij}) \quad (2.18)$$

και

$$b_m = \sum_{i=1}^N Z_i b_i \quad (2.19)$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (2.20)$$

όπου,

N: ο αριθμός των συστατικών

z: η σύσταση

k_{ij} : παράμετρος δυαδικής αλληλεπίδρασης (Binary interaction parameter)

Η παράμετρος k_{ij} είναι παράμετρος δυαδικής αλληλεπίδρασης η οποία προκύπτει εμπειρικά. Ποικίλουν οι τιμές της παραμέτρου αυτής ανάλογα με την καταστατική, το είδος των συστατικών και τις συνθήκες.

2.7 Επίλυση κυβικής καταστατικής εξίσωσης

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως όλες οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις μπορούν να γραφτούν και ως προς τον συντελεστή συμπιεστότητας Z (βλ. εξίσωση 2.1). Με βάση όλες τις παραπάνω κυβικές καταστατικές εξισώσεις που αναφέραμε μπορούμε να λύσουμε την εξίσωση κάθε φορά ως προς A1, A2 και A3 παίρνοντας διαφορετικά αποτελέσματα. Συγκεκριμένα η εξίσωση Van der Waals μας δίνει τα εξής A0, A1 και A2 :

$$A_0 = -ab, \quad A_1 = a, \quad A_2 = -(b + 1)$$

η εξίσωση Redlich – Kwong μας δίνει τα εξής A0, A1 και A2 :

$$A_0 = -ab, \quad A_1 = (a - b - b^2), \quad A_2 = -1$$

η εξίσωση Peng – Robinson μας δίνει τα εξής A0, A1 και A2 :

$$A_0 = -(ab - b^2 - b^3), \quad A_1 = (a - 3b^2 - 2b), \quad A_2 = -(1 - b)$$

Λύνοντας το πολυώνυμο παίρνουμε τις εξής ρίζες:

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

$$Z_2 = -\frac{1}{3}A_2 - \frac{1}{2}(S + T) + \frac{1}{2}i\sqrt{3}(S - T)$$

$$Z_3 = -\frac{1}{3}A_2 - \frac{1}{2}(S + T) - \frac{1}{2}i\sqrt{3}(S - T)$$

όπου,

$$S = \sqrt[3]{R + \sqrt{D}} \quad (2.21)$$

$$D = Q^3 + R^2 \quad (2.22)$$

$$R = (9A_2A_1 - 27A_0 - 2A_2^3) / 54 \quad (2.23)$$

$$Q = (3A_1 - A_2^2) / 9 \quad (2.24)$$

Με βάση τις παραπάνω σχέσεις οδηγούμαστε στο συμπέρασμα πως η τιμή του D είναι αυτή που τελικά καθορίζει εάν η ρίζα θα είναι πραγματική ή μιγαδική συνεπώς και οι συντελεστές S και T μπορούν να είναι πραγματικοί ή μιγαδικοί αφού οι σχέσεις τους εμπεριέχουν τον παράγοντα \sqrt{D} .

Έτσι λοιπόν με βάση την τιμή του D έχουμε τα εξής:

$D > 0 \Rightarrow$ η εξίσωση έχει μία πραγματική ρίζα και δύο μιγαδικές
 $D = 0 \Rightarrow$ έχει τριπλή ρίζα και όλες οι ρίζες είναι πραγματικές
 $D < 0 \Rightarrow$ οι ρίζες της κυβικής εξίσωσης είναι πραγματικές και δίνονται από τις εξισώσεις,

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - A_2/3$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta+2\pi}{3}\right) - A_2/3$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos\left(\frac{\theta+4\pi}{3}\right) - A_2/3$$

όπου,

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{R}{\sqrt{-Q^2}}\right) \quad (2.25)$$

Για την ορθή επιλογή της κατάλληλης ρίζα του συντελεστή συμπίεστότητας Z λαμβάνουμε υπόψιν κάποια συγκεκριμένα κριτήρια. Συγκεκριμένα αν η σύσταση τροφοδοσίας είναι υγρή τότε επιλέγουμε

την μικρότερη ρίζα, ενώ αν η σύσταση τροφοδοσίας είναι αέρια επιλέγεται η μεγαλύτερη ρίζα έχοντας απορρίψει σε πρώτη φάση τις αρνητικές και μιγαδικές ρίζες.

Το πρόβλημα φυσικά δημιουργείται όταν δεν είναι ξεκάθαρο εάν η τροφοδοσία είναι υγρή ή αέρια και αυτό συμβαίνει κυρίως στις αρχικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του ταμειυτήρα. Σε αυτή την περίπτωση ακολουθούμε μία άλλη προσέγγιση, συγκεκριμένα υπολογίζουμε την ενέργεια Gibbs του ρευστού για κάθε πραγματική ρίζα. Έπειτα γίνεται επιλογή της ρίζας με βάση την ελαχιστοποίηση της ενέργειας του Gibbs.

2.7.1 Διόρθωση όγκου

Πολλές φορές οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις υπολογίζουν μεγαλύτερους όγκους από τους πραγματικούς και αυτό επηρεάζει άμεσα και την πυκνότητα. Όλα αυτά έχουν σαν αποτέλεσμα οι μετρούμενοι και οι υπολογιζόμενοι όγκοι και πυκνότητες να διαφέρουν, για το λόγο αυτό λοιπόν αυξάνουμε τον υπολογιστικό όγκο χωρίς αυτό να επηρεάζει την ισορροπία των φάσεων. Η αύξηση αυτή του όγκου ονομάζεται Volume Shift (VS) και η ορίζεται από την σχέση:

$$V = v^{\text{EOS}} + \frac{c}{MW} \quad (2.26)$$

$$MW = \sum_{i=1}^n x_i MW_i \quad (2.27)$$

$$c = \sum_{i=1}^n x_i c_i \quad (2.28)$$

όπου V ο διορθωμένος όγκος που προκύπτει από την τεχνική του Volume Shift (VS), v^{EOS} ο προσδιοριζόμενος από το EOS μοντέλο όγκος, MW το μοριακό βάρος και c ο συντελεστής διόρθωσης όγκου και καθορίζεται από την πειραματικά μετρούμενη πυκνότητα [Peneloux, A. E., Rauzy, E., and Freze, R., 1982].

Σε περίπτωση έλλειψης πειραματικών τιμών οι Peneloux et al. πρότειναν την ακόλουθη έκφραση για την εκτίμηση της διόρθωσης μετατόπισης όγκου για κάθε συστατικό «i» στο μείγμα ως εξής:

$$c_i = (0.0115831168 + 0.411844152 * \omega_i) * \left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}}\right) \quad (2.29)$$

όπου ω ο ακεντρικός παράγοντας και τα T_c και P_c είναι η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση, αντίστοιχα [Peneloux, A. E., Rauzy, E., and Freze, R., 1982].

Η εξίσωση 2.26 είναι η βασική μέθοδος διόρθωσης όγκου που προτάθηκε από τους Peneloux et al. Οι εξισώσεις 2.27 και 2.28 χρησιμοποιούν τον κανόνα του Kay για την εκτίμηση του μοριακού βάρους μίγματος (MW) και της παραμέτρου διόρθωσης μετατόπισης όγκου (c).

2.7.2 Ρύθμιση παραμέτρων καταστατικών εξισώσεων

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων των ομαδοποιημένων συστατικών αποτελεί ένα απαιτητικό εγχείρημα. Η ορθότητα των παραμέτρων είναι απόλυτα συνδεδεμένη με την ακρίβεια των αποτελεσμάτων της καταστατικής εξίσωσης μας. Για τον λόγο αυτό υπάρχει η διαδικασία της ρύθμισης (tuning) του υπολογιστικού μας μοντέλου όπου επί της ουσίας αποτελεί μια διαδικασία αριθμητικής παλινδρόμησης και προσπαθούμε να μεταβάλλουμε τις παραμέτρους της καταστατικής μας εξίσωσης μέχρι οι υπολογιστικές τιμές του μοντέλου να έρθουν στην μεγαλύτερη δυνατή συμφωνία. Έτσι λοιπόν ρυθμίζοντας κατάλληλα το υπολογιστικό μοντέλο μπορούν να υπολογιστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια οι ιδιότητες των ρευστών.

Παράδειγμα χρήσης των καταστατικών εξισώσεων για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων σε ένα απλό μείγμα 2 συστατικών

Αρχικά θα πρέπει να γίνει ξεκάθαρη η συνθήκη της ισορροπίας φάσεων. Για ένα κλειστό πολυφασικό σύστημα θα πρέπει να ισχύουν οι εξής συνθήκες:

- Σταθερή πίεση P (μηχανική ισορροπία)
- Σταθερή θερμοκρασία T (θερμική ισορροπία)
- Σταθερό χημικό δυναμικό μ_i =σταθ. κάθε συστατικού- i σε όλες τις φάσεις μεταξύ των οποίων μπορεί να μεταφερθεί (χημική ισορροπία)

Συγκεκριμένα σε ένα σύστημα Φ φάσεων $A, B, \dots, I, \dots, \Phi$ και Σ συστατικών $1, 2, \dots, i, \dots, \Sigma$ σε ισορροπία:

$$T^A = T^B = \dots = T^I = \dots T^\Phi = T$$

$$P^A = P^B = \dots = P^I = \dots P^\Phi = P$$

$$\mu_i = \mu_i^B = \dots = \mu_i^I = \dots \mu_i^\Phi$$

Η ισορροπία των φάσεων μπορεί να εκφραστεί και μέσω της τάσης διαφυγής (fugacity, f) ως εξής:

$$f_i^A = f_i^B = \dots f_i^I = \dots = f_i^\Phi$$

Συνεπώς στην ισορροπία ισχύει ότι $f_i^v = f_i^l$ δηλαδή η τάση διαφυγής του συστατικού i στην υγρή (l) φάση ισούται με την τάση διαφυγής του ίδιου συστατικού στην αέρια (v) φάση.

Η τάση διαφυγής ενός συστατικού i σε ένα μίγμα εκφράζει το μέτρο της επιθυμίας του να «φύγει» από την φάση που βρίσκεται προς κάποια άλλη φάση.

Η τάση διαφυγής σχετίζεται με τον συντελεστή τάσης διαφυγής μέσω της εξής σχέσης:

$$\Phi_i = f_i / P x_i \quad (1.6)$$

Η ισορροπία φάσεων περιγράφεται εύκολα από τους συντελεστές τάσης διαφυγής. Ο συντελεστής ισορροπίας K_i για κάθε συστατικό i ορίζεται ως εξής:

$$K_i = \Phi_i^l / \Phi_i^v \quad (1.7)$$

όπου Φ συντελεστής τάσης διαφυγής, ενώ στην ισορροπία ισχύει ότι

$$K_i = \gamma_i / x_i \quad (1.8)$$

όπου γ και x γραμμομοριακά κλάσματα σε αέρια και υγρή φάση αντίστοιχα. Συνεπώς ισχύει ότι σε ένα διφασικό μείγμα έχουμε θερμοδυναμική ισορροπία όταν

$$\Phi_i^l / \Phi_i^v = y_i / x_i \quad (1.9)$$

Οι εξισώσεις που συνδέουν τα γραμμομοριακά κλάσματα x_i^l των Σ συστατικών σε κάθε μία από τις Φ φάσεις:

$$x_1^l + x_2^l + \dots + x_i^l + \dots + x_\Sigma^l = 1$$

Η κυβική καταστατική εξίσωση που θα χρησιμοποιηθεί για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων σε ένα απλό μείγμα 2 συστατικών είναι η Peng-Robinson. Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (μαζί με την Soave-Redlich-Kwong) αποτελεί την πλέον διαδομένη κυβική καταστατική εξίσωση στην πετρελαιοβιομηχανία (Peng και Robinson, 1976). Η μοναδική απαίτηση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson είναι η γνώση των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα για τις γενικευμένες παραμέτρους. Συγκεκριμένα οι εξισώσεις της κυβικής καταστατικής καθώς και των παραμέτρων τους που θα χρησιμοποιηθούν είναι οι 2.12, 2.14, 2.15, 2.16, 2.18, 2.19 και 2.20.

Component	T _c (K)	P _c (bar)	ω
N ₂	126.2	33.9	0.040
CO ₂	304.2	73.8	0.225
H ₂ S	373.2	89.4	0.100
C ₁	190.6	46.0	0.008
C ₂	305.4	48.8	0.098
C ₃	369.8	42.5	0.152
iC ₄	408.1	36.5	0.176
nC ₄	425.2	38.0	0.193
iC ₅	460.4	33.8	0.227
nC ₅	469.5	33.7	0.251
nC ₆	507.4	29.7	0.296

Πίνακας 1: Κρίσιμη πίεση, θερμοκρασία και ακεντρικός παράγοντας των συστατικών κάποιων κοινών πετρελαϊκών ρευστών ταμιευτήρα (Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006)

Υπολογισμός συντελεστή τάσης διαφυγής

Ο θερμοδυναμικός ορισμός της τάσης διαφυγής δίνεται από την σχέση

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{y_i p} = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z \quad (1.15)$$

όπου f_i τάσης διαφυγής, y_i γραμμομοριακό κλάσμα, p πίεση, T θερμοκρασία, V ο όγκος, Z : συντελεστής συμπίεστικότητας, Φ_i : ο συντελεστής τάσης διαφυγής.

Η τάση διαφυγής υπολογίζεται ξεχωριστά για την υγρή και αέρια φάση για κάθε συστατικό. Αντικαθιστώντας την πίεση, κάνοντας τις πράξεις και λύνοντας το ολοκλήρωμα, προκύπτει και η αντίστοιχη έκφραση της τάσης διαφυγής.

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής δίνεται από την καταστατική εξίσωση

$$\ln \frac{f_i}{x_i p} = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \left(\frac{\sum_k x_k a_{ki}}{a_m} - \frac{b_i}{b_m} \right) \ln \left(\frac{Z + 2.414B}{Z - 0.414B} \right) \quad (1.16)$$

όπου Z ο συντελεστής συμπίεσής της υγρής ή της αέριας φάσης δίνεται από

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (1.17)$$

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (1.18)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (1.19)$$

Διαδικασία επίλυσης προβλήματος και υπολογισμού ισορροπίας φάσεων μειγμάτων

Αρχικά γνωστός είναι ο ρυθμός τροφοδοσίας (F) και οι τιμές των γραμμομοριακών κλασμάτων για τα δύο συστατικά (Z1, Z2). Στόχος είναι σε πρώτη φάση να βρεθούν τόσο τα γραμμομοριακά κλάσματα της υγρής και αέριας φάσης (x1, x2, y1, y2) όσο και οι ρυθμοί ροής εξόδου της υγρής και αέριας φάσης (L, V).

Για να επιτευχθεί αυτό χρησιμοποιείται η εξίσωση Rachford-Rice (RRE). Για να προσεγγιστεί μαθηματικά το πρόβλημα της εκτόνωσης θα πρέπει να ληφθούν υπόψη 2 περιορισμοί: Το ισοζύγιο μάζας και η ισότητα των τάσεων διαφυγής του κάθε συστατικού μεταξύ των 2 φάσεων. Το ισοζύγιο μάζας δηλώνει πως η αρχική τροφοδοσία z_i θα πρέπει να διαχωριστεί σε δύο φάσεις, υγρή και αέρια, χωρίς απώλεια μάζας. Η εξίσωση του ισοζυγίου μάζας προκύπτει επιλύοντας τις παρακάτω σχέσεις :

$$F = L + V \quad (1.20)$$

$$F \cdot Z_i = L \cdot X_i + V \cdot Y_i \quad (1.21)$$

Η Εξίσωση (1.21) λύνεται για κάθε συστατικό.

Ισχύει όπως προαναφέρθηκε ότι:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}, i = 1, \dots, N \quad (1.22)$$

Για την επίλυση του παραπάνω προβλήματος θα χρειαστεί μία αρχική προσέγγιση του συντελεστή ισορροπίας K-Value για κάθε συστατικό η οποία μπορεί να δωθεί από την σχέση του Wilson.

Σχέση του Wilson για την εκτίμηση του συντελεστή ισορροπίας K-Value

Η εξίσωση που ακολουθεί προτάθηκε από τον Wilson το 1968 και είναι μια απλοποιημένη θερμοδυναμική έκφραση για την εκτίμηση των τιμών K. Αυτή η σχέση ισχύει κυρίως στις χαμηλές πιέσεις. Όπου το P_c είναι η κρίσιμη πίεση του συστατικού, το P είναι η πίεση του συστήματος, το T_c είναι η κρίσιμη θερμοκρασία του συστατικού, το T είναι η θερμοκρασία του συστήματος, το ω είναι ο άκεντρικός παράγοντας του συστατικού (Wilson, G.A., 1968).

$$K_i = \frac{\exp 5.37(1 + \omega_i)(1 - T_{ri}^{-1})}{p_{ri}} \quad (1.23)$$

$$p_{ri} = \frac{p}{p_{ci}} \quad T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}} \quad (1.24)$$

Με τον συνδιασμό όλων των παραπάνω μπορεί να λυθούν τα x_i και y_i ως εξής:

$$x_i = z_i / 1 + (k_i - 1) * (V/F) \quad (1.25)$$

$$y_i = k_i * z_i / 1 + (k_i - 1) * (V/F) \quad (1.26)$$

μαθηματικά μπορεί εύκολα να γίνει αντιληπτό ότι:

$$\sum_{i=1}^N z_i = \sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N x_i = 1 \quad (1.27)$$

συνεπώς με την απλή αφαίρεση

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0 \quad (1.28)$$

Απο τις παραπάνω εξισώσεις και θεωρώντας το $F = 1$ δίνεται η παρακάτω Εξίσωση γνωστή και ως Rachford-Rice (RRE):

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i(K_i-1)}{1+V(K_i-1)} = 0 \quad (1.29)$$

Με την επίλυση της Εξίσωσης Rachford-Rice (RRE) και με αντικατάσταση στις εξισώσεις (1.20), (1.25) και (1.26) γνωστά θα είναι πλέον τα L , V , x_1 , x_2 , y_1 και y_2 .

Γνωρίζοντας τις συνθήκες πίεσης (P) και θερμοκρασίας (T) στις οποίες λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός και βρίσκοντας τις κρίσιμες ιδιότητες (P_c και T_c) και τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού καθώς και τον δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης για κάθε ζεύγος συστατικών (στην προκειμένη υπάρχει ένα ζεύγος συστατικών) υπολογίζονται οι παράμετροι a και b σε πρώτη φάση των καθαρών συστατικών και σε επόμενη φάση οι παράμετροι a και b του μείγματος (από τις εξισώσεις 1.11, 1.12, 1.13 και 1.14). Όλα αυτά θα δώσουν τον συντελεστή συμπίεστικότητας Z της υγρής αλλά και της αέρια φάσης.

Στην συνέχεια υπολογίζεται ο συντελεστής τάσης διαφυγής Φ τόσο για την υγρή όσο και για την αέρια φάση και για τα δύο συστατικά (στην προκειμένη υπολογίζονται συνολικά 4 συντελεστές τάσεως διαφυγής). Γνωρίζοντας τους συντελεστές τάσης διαφυγής μπορούν εύκολα πλέον να υπολογιστούν οι συντελεστές ισορροπίας K_i για κάθε συστατικό i (αφού ισχύει ότι $K_i = \Phi_i^L / \Phi_i^V$).

Αφού ολοκληρωθεί αυτή η διαδικασία, τελευταίο βήμα είναι η σύγκριση του αρχικού συντελεστή ισορροπίας K_i (K_n , στην προκειμένη του Wilson) με τους νέους υπολογιζόμενους συντελεστές (K_{n+1}). Αν ο νέος συντελεστής είναι ίσος με τον προηγούμενο ή εμφανίζει απόκλιση μικρότερη του 0.01 τότε θεωρώ ότι έχει προσεγγιστεί επαρκώς δηλαδή με καλή ακρίβεια και άρα γνωρίζω τα x_i , y_i , V και L . Σε αντίθετη περίπτωση επαναλαμβάνω την ίδια διαδικασία μέχρι να πάρω την επιθυμητή ακρίβεια, μόνο που αυτή την φορά αντί για την προσέγγιση του Wilson θα χρησιμοποιήσω τους υπολογιζόμενους συντελεστές από την Εξίσωση Rachford-Rice (RRE). Σε κάθε νέο κύκλο υπολογισμών δηλαδή θα χρησιμοποιώ το K_{n+1} αντί για το K_n με το οποία ξεκίνησα μέχρι να πάρω την επιθυμητή ακρίβεια. Άρα λοιπόν αποτελεί μια επαναληπτική διαδικασία υπολογισμών. Στην περίπτωση που σε νέο κύκλο υπολογισμών η Εξίσωση Rachford-Rice (RRE) δώσει αρνητικό V ή L τότε αυτό αυτόματα σημαίνει ότι το ρευστό στις συγκεκριμένες συνθήκες ήταν μονοφασικό και λανθασμένα υπολογίστηκε σε προηγούμενο βήμα ως διφασικό. Αυτό είναι λογικό και σύνηθες αφού ο συντελεστής ισορροπίας K_i του Wilson αποτελεί απλά μία προσέγγιση και αυτό συνεπάγεται με αναπόφευκτα σφάλματα στους υπολογισμούς άλλοτε μικρότερα και άλλοτε μεγαλύτερα.

Ρευστό και συνθήκες προβλήματος

Έστω ότι το ρευστό αποτελείται από δύο συστατικά το μεθάνιο (C1) και το πεντάνιο (C5). Οι συνθήκες του διαχωριστήρα είναι πίεση (P) 10 atm και θερμοκρασία (T) 313.15 K. Τα γραμμομοριακά κλάσματα των συστατικών μεθανίου (C1) και το πεντανίου (C5) στο ρευστό εισαγωγής στον διαχωριστήρα είναι $Z_{C1} = 0.5$ και $Z_{C5} = 0.5$.

Component	Critical Pressure Pc (atm)	Critical Temperature Tc (K)	Acentric Factor ω	Tr	Pr	Mole Fraction, Zi
C1	45.349	190.55	0.011	1.64	0.22	0.5
C5	33.249	469.6	0.251	0.67	0.30	0.5

Πίνακας 2: Ιδιότητες συστατικών μεθανίου και πεντανίου

Αποτελέσματα υπολογισμών

Components	K-Value			
	Ko-Value (Wilson)	K1-Value	K2-Value	K3-Value
C1	37.990	0.122	1.676	-
C5	0.116	144.417	118.778	-

Πίνακας 3: Τιμές συντελεστών ισορροπίας μεθανίου και πεντανίου

	Γραμμομοριακό Κλάσμα			
C1	Y1 (vapor)	0.906	0.884	-
	X1 (liquid)	0	0	-
C5	Y2 (vapor)	0.094	0.116	-
	X2 (liquid)	1	1	-

Πίνακας 4: Γραμμομοριακά κλάσματα μεθανίου και πεντανίου για υγρή και αέρια φάση

	Συντελεστής Συμπίεστικότητας Z	
	1 st	2 nd
VAPOR	0.98568	0.98468
LIQUID	0.04463	0.04463

Πίνακας 5: Συντελεστής συμπίεστικότητας Z για υγρή και αέρια φάση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Χαρακτηρισμός συστατικών ρευστού ταμειυτήρα υδρογονανθράκων

Στα πετρελαιοειδή ρευστά γίνεται ένας σαφής διαχωρισμός των συστατικών του σε διάφορες κατηγορίες. Η χρήση ψευδοσυστατικών καθιστάται απαραίτητη προϋπόθεση για την αποτελεσματική προσομοίωση των πολύπλοκων ρευστών ταμειυτήρα που περιέχουν εκατοντάδες συστατικά. Υπάρχει η ανάγκη προσδιορισμού συγκεκριμένων ιδιοτήτων για κάθε ψευδοσυστατικό. Συγκεκριμένα οι ιδιότητες που θα πρέπει να προσδιοριστούν είναι η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), η κρίσιμη πίεση (P_c) και ο ακτινικός συντελεστής (ω) και σε επόμενο στάδιο μια παράμετρος δυαδικής αλληλεπίδρασης (k_{ij}) για κάθε ζεύγος στοιχείων και μια παράμετρος διόρθωσης όγκου σε κάθε ψευδοσυστατικό για την διόρθωση όγκου (π.χ., Peneloux et al., 1982).

3.1 Κατηγορίες συστατικών

Τα μείγματα υδρογονανθράκων εμπεριέχουν συστατικά τα οποία μπορούμε να χωρίσουμε τυπικά σε 3 βασικές κατηγορίες:

Καθορισμένα συστατικά: Τα καθορισμένα συστατικά που περιέχονται ταμειυτήρες του πετρελαίου είναι N_2 , CO_2 , H_2S , C_1 , C_2 , C_3 , iC_4 , nC_4 , iC_5 , nC_5 και C_6

Ψευδοσυστατικά: Κάθε ψευδοσυστατικό περιέχει υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού εντός δεδομένου εύρους θερμοκρασιών. Τα διαστήματα θερμοκρασίας προσδιορίζονται από τα σημεία βρασμού των n -παραφινών. Αν έχει πραγματοποιηθεί ανάλυση TBP (true boiling point distillation), οι μετρηθείσες πυκνότητες υπό κανονικές συνθήκες και τα μοριακά βάρη είναι επίσης διαθέσιμα για κάθε ψευδοσυστατικό. Όταν χαρακτηρίζεται ένα ψευδοσυστατικό, είναι σημαντικό να ληφθεί υπόψη η ποικιλία των συστατικών υδρογονανθράκων που περιέχονται στο κλάσμα.

Βαρύ κλάσμα: Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης της εφαρμογής των καταστατικών εξισώσεων (EOS) σε φυσικά μίγματα υδρογονανθράκων, κατέστη σαφές ότι η ανεπαρκής περιγραφή των βαρύτερων υδρογονανθράκων (π.χ. επτάνια και βαρύτερα αυτού) μειώνει την ακρίβεια των προβλέψεων PVT. Τα βαρύτερα συστατικά ομαδοποιούνται συνήθως σε ένα βαρύ κλάσμα αντί να υφίστανται ως μεμονωμένα, ξεχωριστά συστατικά. Εάν έχει πραγματοποιηθεί ανάλυση TBP, το μέσο μοριακό βάρος και η πυκνότητα του βαρέως κλάσματος θα υπάρχουν ως αποτελέσματα. Σε αντίθεση με τα ψευδοσυστατικά το βαρύ κλάσμα δεν περιέχει υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού εντός δεδομένου εύρους θερμοκρασιών. Δεν είναι αυστηρά ορισμένο το εύρος ανθράκων στο οποίο ορίζουμε τα ψευδοσυστατικά και το βαρύ κλάσμα. Σύνηθες είναι η δημιουργία του βαρέως κλάσματος ξεκινώντας από το δεκάνιο, εντεκάνιο ή δωδεκάνιο (ως ελαφρύτερο συστατικό) και συνεχίζοντας με όλα τα βαρύτερα αυτών (βλ. C₁₀₊, C₁₁₊, C₁₂₊ κλπ.). Παρ' όλα αυτά το βαρύ κλάσμα όπως και τα ψευδοσυστατικά θα πρέπει να έχουν αντιπροσωπευτικές τιμές των ιδιοτήτων.

3.1.1 Καθορισμένα συστατικά

Τα T_c , P_c και ω των καθορισμένων συστατικών μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά. Ταυτοχρόνως οι τιμές μπορούν να βρεθούν και στα εγχειρίδια θερμοδυναμικής.

3.1.2 Ψευδοσυστατικά

Για κάθε ψευδοσυστατικό απαιτείται η εύρεση των παραμέτρων T_c , P_c και ω . Χρησιμοποιείται μία συσχέτιση της πυκνότητας και του μοριακού βάρους με τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα. Η εξάρτηση πυκνότητας αντανακλάται στις συσχετίσεις ιδιοτήτων των Pedersen et al. (1989 και 1992). T_c (K), P_c (atm) και ω ενός κλάσματος αριθμού άνθρακα εκφράζονται ως μοριακό βάρος, M (g / mol) και πυκνότητα ρ (g / cm³), σε ατμοσφαιρικές συνθήκες

$$T_c = c_1\rho + c_2\ln M + c_3M + \frac{c_4}{M} \quad (3.1)$$

$$\ln P_c = d_1 + d_2\rho^{d_5} + \frac{d_3}{M} + \frac{d_4}{M} \quad (3.2)$$

$$m = e_1 + e_2M + e_3\rho + e_4M^2 \quad (3.3)$$

Για την εξίσωση SRK (Soave–Redlich–Kwong), το m σχετίζεται με τον ακεντρικό παράγοντα, ω , μέσω

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \quad (3.4)$$

και για την εξίσωση PR (Peng–Robinson) μέσω

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (3.5)$$

Οι συντελεστές c_1 - c_4 , d_1 - d_5 και e_1 - e_4 στις εξισώσεις 3.1 με 3.3 έχουν προσδιοριστεί από πειραματικά δεδομένα PVT. Επειδή οι εξισώσεις SRK και PR είναι διαφορετικές, οι βέλτιστοι συντελεστές διαφέρουν μεταξύ των δύο. Οι συντελεστές είναι ίδιοι με και χωρίς διόρθωση όγκου (Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006). Η παράμετρος διόρθωσης όγκου του ψευδοσυστατικού μπορεί να βρεθεί από

$$c_i = \frac{M_i}{\rho_i} - V_i^{EOS} \quad (3.6)$$

το M_i μοριακό βάρος και την ρ_i πυκνότητα του ψευδοσυστατικού i στους 15 °C και σε ατμοσφαιρική πίεση. Το V_i^{EOS} είναι ο μοριακός όγκος του ψευδοσυστατικού i στις ίδιες συνθήκες που βρέθηκαν χρησιμοποιώντας EOS (SRK ή PR) χωρίς διόρθωση όγκου. Η εξίσωση 3.6 εξασφαλίζει ότι ο όγκος του ψευδοσυστατικού i συμφωνεί με την πειραματικά καθορισμένη πυκνότητα στους 15 ° C και ατμοσφαιρική πίεση. Pedersen et al. (2004) έδειξαν ότι η θερμική διαστολή των πετρελαίων είναι υποπροβλεπόμενη με μια σταθερή διόρθωση που προσδιορίζεται από την Εξίσωση

3.6. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, οι προσομοιούμενες πυκνότητες υγρών είναι υψηλότερες από ό, τι φαίνεται πειραματικά. Σύμφωνα με τη συσχέτιση ASTM 1250-80, η πυκνότητα, ρ , ενός πετρελαίου ποικίλλει ανάλογα με τη θερμοκρασία σύμφωνα με τον τύπο (ρ σε kg / m³)

$$\rho_{T_1} = \rho_{T_0} e^{[(-A(T_1-T_0))*(1+0.8A(T_1-T_0))]} \quad (3.7)$$

T_0 είναι μια θερμοκρασία αναφοράς στην οποία είναι γνωστή η πυκνότητα και T_1 είναι η θερμοκρασία για την οποία πρέπει να υπολογιστεί η πυκνότητα. Η σταθερά A βρίσκεται ως

$$A = \frac{613.9723}{\rho_{T_0}^2} \quad (3.8)$$

Pedersen et al. (2004) προτείνουν τα ψευδοσυστατικά να χρησιμοποιήσουν την Εξίσωση 3.7 για να εισαγάγουν μία παράμετρο εξαρτώμενη από την θερμοκρασία στις εξισώσεις SRK και PR

$$c_i = c_{0i} + c_{1i}(T - 288.15) \quad (3.9)$$

T είναι η απόλυτη θερμοκρασία σε K, c_{0i} η παράμετρος του συστατικού i όπως προσδιορίζεται από την Εξίσωση 3.6 για θερμοκρασία 288.15 K (15 ° C) και c_{1i} ένας νέος όρος που εξαρτάται από τη θερμοκρασία που προσδιορίζεται για να δώσει μια μεταβολή πυκνότητας του συστατικού i από $T_0 = 288,15$ K έως $T_1 = 353,15$ K. Ο Cavett (1964) συσχετίζει την κρίσιμη θερμοκρασία και την κρίσιμη πίεση των συστατικών καθαρού υδρογονάνθρακα έναντι της πυκνότητας και του κανονικού σημείου βρασμού. Οι συσχετίσεις Cavett στην τροποποιημένη μορφή που χρησιμοποιούνται από τους Pedersen et al. (1983, 1984) έχουν τη μορφή:

$$\begin{aligned} T_c = & 768.071 + 1.7134T_b - 0.10834 * 10^{-2}T_B^2 \\ & + 0.3889 * 10^{-6}T_b^3 - 0.89213 * 10^{-2}T_B API \\ & + 0.53095 * 10^{-6}T_b^2 API + 0.32712 * 10^{-7}T_B^2 API^2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\begin{aligned}
\log_{10} P_c = & 2.829 + 0.9412 * 10^{-3} T_b - 0.30475 * 10^{-5} T_B^2 \\
& + 0.15141 * 10^{-8} T_b^3 - 0.20876 * 10^{-4} T_B API \\
& + 0.11048 * 10^{-7} T_b^2 API + 0.1395 * 10^{-9} T_B^2 API^2 \\
& - 0.4827 * 10^{-7} T_B API^2
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Η κρίσιμη θερμοκρασία, T_c , και το κανονικό σημείο βρασμού, T_B , είναι σε ° F. Η κρίσιμη πίεση, P_c , είναι σε psi. API είναι η πυκνότητα API που ορίζεται ως

$$API = \frac{141.5}{SG} - 131.5 \tag{3.12}$$

όπου SG είναι η σχετική πυκνότητα 60 ° F. Η σχετική πυκνότητα ορίζεται ως η αναλογία μάζας ίσων όγκων πετρελαίου και νερού στην κατάλληλη θερμοκρασία. Καθώς η πυκνότητα του νερού στους 60 ° F είναι 1 g / cm³, η σχετική πυκνότητα ενός δείγματος πετρελαίου θα πάρει την ίδια τιμή με την πυκνότητα του δείγματος πετρελαίου σε g / cm³. Οι συσχετίσεις του Cavett για το T_c και το P_c χρησιμοποιούνται συχνά συνδυαστικά με τις συσχετίσεις για τον ακεντρικό παράγοντα, ω , των Kesler και Lee (1976):

$$\omega = \frac{\ln P_{Br} - 5.92714 + \frac{6.09649}{T_{Br}} + 1.28862 \ln T_{Br} - 0.169347 T_{Br}^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{T_{Br}} - 13.4721 \ln T_{Br} + 0.43577 T_{Br}^6} \quad (\text{για } T_{Br} < 0.8) \tag{3.13}$$

$$\omega = -7.904 + 0.1352K - 0.007465K^2 + 8.359 T_{Br} \frac{1.408 - 0.01063K}{T_{Br}} \quad (\text{για } T_{Br} > 0.8) \tag{3.14}$$

Το P_{Br} είναι η ατμοσφαιρική πίεση P_{atm} διαιρούμενη με την κρίσιμη πίεση P_c και η T_{Br} είναι T_B / T_c .

Η συσχέτιση των Kesler-Lee θεωρείται πολύ καλή, σε περίπτωση συνηθισμένων πετρελαίων. Ο Τwu ανέπτυξε μια ακολουθία από κρίσιμες ιδιότητες (σχέσεις 3.15, 3.16 και 3.17), οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον προσδιορισμό των

κρίσιμων και φυσικών ιδιοτήτων μη καθορισμένων κλασμάτων υδρογονανθράκων, όπως το C7+.

$$T_{c+} = T_{cP} \left[\frac{1+2f_t}{1-2f_t} \right]^2 \quad (3.15)$$

Όπου

$$f_T = (\exp(5(\gamma_p - \gamma_{c+})) - 1) \left(-\frac{0.362456}{\sqrt{T_{bc+}}} + \left(0.0398285 + -\frac{0.948125}{\sqrt{T_{bc+}}} \right) (\exp(5(\gamma_p - \gamma_{c+})) - 1) \right)$$

$$V_{c+} = V_{cP} \left(\frac{1+2f_v}{1-2f_v} \right)^2 \quad (3.16)$$

Όπου

$$f_v = (\exp(4(\gamma_p^2 - \gamma_{c+}^2)) - 1) \left(\frac{0.4665190}{\sqrt{T_{bc+}}} + (-0.182421 + \frac{3.01721}{\sqrt{T_{bc+}}}) (\exp(4(\gamma_p^2 - \gamma_{c+}^2)) - 1) \right)$$

$$P_{c+} = P_{cP} \frac{T_{c+}}{T_{cP}} \frac{V_{cP}}{V_{c+}} \left(\frac{1+2F_p}{1-2f_p} \right)^2 \quad (3.17)$$

όπου

$$f_p = (\exp(5(\gamma_p - \gamma_{c+})) - 1) \left(\left(2.53262 + \frac{-46.19553}{\sqrt{T_{bc+}}} - 0.0012988T_{bc+} \right) + \left(-11.4277 + \frac{252.14}{\sqrt{T_{bH}}} + 0.00230535T_{bc+} \right) (\exp(0.5\gamma_p - 0.5\gamma_{c+}-1)) \right)$$

όπου γ_p σχετική πυκνότητα παραφινικών υδρογονανθράκων, P_{cp} κρίσιμη πίεση παραφινικών υδρογονανθράκων, V_{cp} κρίσιμος όγκος παραφινικών υδρογονανθράκων, V_{c+} κρίσιμος όγκος βαρέως κλάσματος, T_{bc+} κανονικό σημείο βρασμού βαρέως κλάσματος, γ_{c+} ειδικό βάρος βαρέως κλάσματος

Η συσχέτιση του T_{wu} παρέχει λογικές εκτιμήσεις για βαρείς υδρογονάνθρακες (T_{wu} CH, 1984)

Οι Riazi και Daubert πρότειναν μια απλή εξίσωση δύο παραμέτρων για τον υπολογισμό των φυσικών ιδιοτήτων καθαρών συστατικών και μιγμάτων υδρογονανθράκων. Η εμπειρική αυτή εξίσωση (3.18), με τη χρήση του πίνακα 3.1, βασίζεται στη χρήση των δεδομένων: σημείου βρασμού (T_b) και ειδικό βάρος (γ).

θ	a	b	c
M	-4.56730×10^{-5}	2.19620	-1.0164
T_c	24.27870	0.58848	0.3596
P_c	-3.12281×10^9	-2.31250	2.3201
V_c	-7.52140×10^{-3}	0.28960	-0.7666

Πίνακας 3.1: Παράμετροι για χρήση στην Εξίσωση 3.18, για εκτίμηση φυσικών ιδιοτήτων (Dacid B. Lacerda, Rafael B. Scardini, André P. C. M. Vinhal, Adolfo P. Pires and Viatcheslav I. Priimenko, 2017)

$$\theta = aT_b^b\gamma^c \quad (3.18)$$

όπου θ είναι η ιδιότητα (T_c , P_c , v_c ή M), v_c είναι ο κρίσιμος όγκος (ft³ / lb) και a με c είναι σταθερές για τον συσχετισμό κάθε ιδιότητας.

Η συσχέτιση των Riazi-Daubert παρέχεται για την απλότητα της μορφής της. (Dacid B. Lacerda, Rafael B. Scardini, André P. C. M. Vinhal, Adolfo P. Pires and Viatcheslav I. Priimenko, 2017)

3.1.3 Βαρύ κλάσμα

Χαρακτηρισμός του βαρέως κλάσματος περιλαμβάνει: 1) την εκτίμηση της γραμμομοριακής κατανομής, δηλ. Μοριακό κλάσμα έναντι αριθμού ατόμων άνθρακα, 2) την εκτίμηση της T_c , P_c , και ω των κλασμάτων των αριθμών άνθρακα που προκύπτουν, 3) και την ομαδοποίηση των κλασμάτων του αριθμού ατόμων άνθρακα σε έναν λογικό αριθμό ψευδοσυστατικών.

Με βάση εκτεταμένα δεδομένα σύνθεσης για ρευστά ταμιευτήρων, οι Pedersen et al. (1983, 1984) πρότειναν ότι για αριθμούς άνθρακα (C_N) πάνω από C_6 μια κατά προσέγγιση γραμμική σχέση μεταξύ του αριθμού άνθρακα και του λογάριθμου του αντίστοιχου κλάσματος mole, z_N

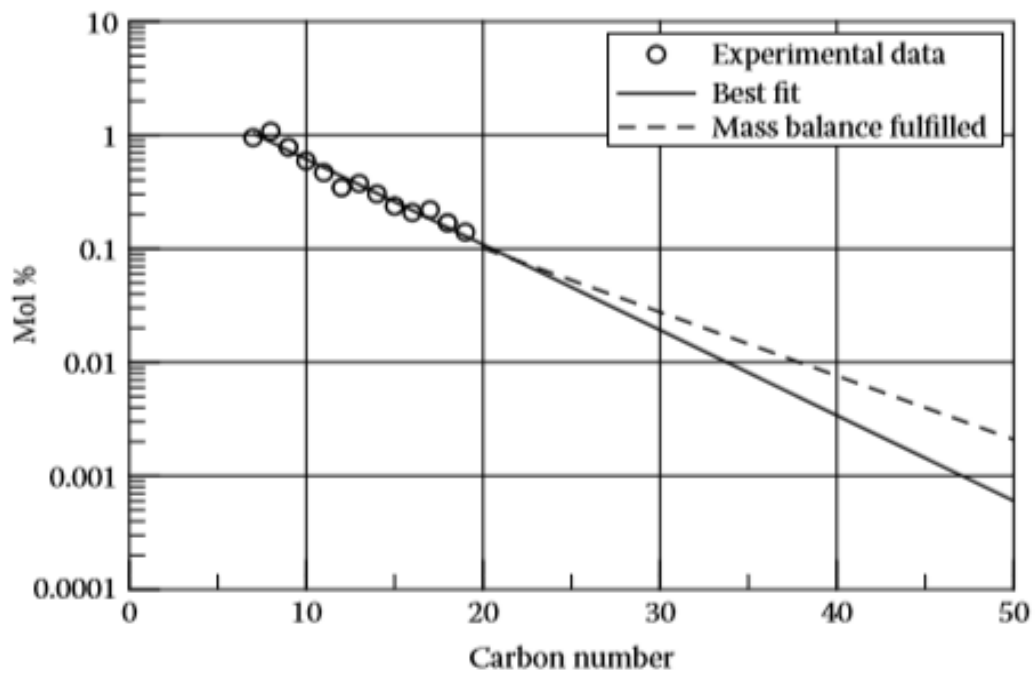
$$C_N = A + B \ln z_N \quad (3.19)$$

Οι κύκλοι στην εικόνα 3.1 δείχνουν μια γραφική παράσταση του λογαρίθμου των γραμμομοριακών κλασμάτων του C_7 - C_{19} έναντι του αριθμού άνθρακα. Διαπιστώνεται ότι η μοριακή κατανομή για το μείγμα αυτό συμφωνεί με την Εξίσωση 3.19. Αυτό υποδηλώνει ότι τα γραμμομοριακά κλάσματα με αριθμό άνθρακα μεγαλύτερο του 19 (δηλαδή μεγαλύτερα του C_{19}) μπορούν να προσδιοριστούν με την παρεκβολή της γραμμής για τα κλάσματα αριθμού άνθρακα C_7 - C_{19} .

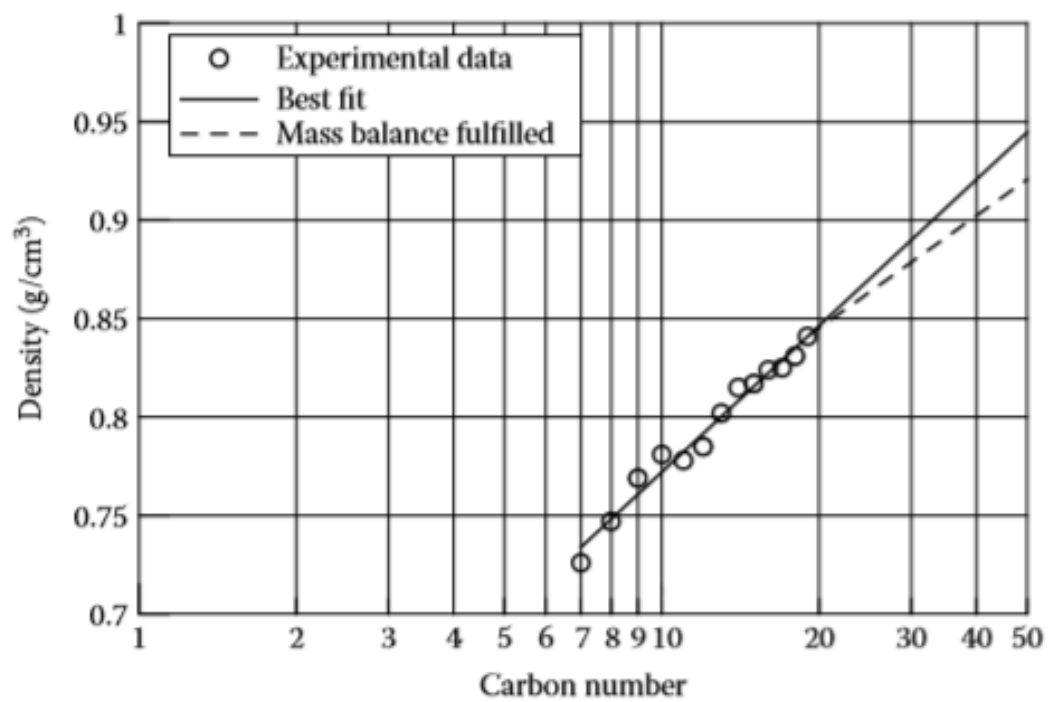
$$z_+ = \sum_{i=C_+}^{C_{\max}} z_i \quad (3.20)$$

$$M_+ = \frac{\sum_{i=C_+}^{C_{\max}} z_i M_i}{\sum_{i=C_+}^{C_{\max}} z_i} \quad (3.21)$$

C_+ είναι ο αριθμός άνθρακα του βαρέως κλάσματος και C_{\max} το βαρύτερο κλάσμα αριθμού άνθρακα που εξετάζεται. Η εξίσωση 3.20 και η εξίσωση 3.21 μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των σταθερών A και B στην εξίσωση 3.19. Για τα συνήθη ρευστά των ταμιευτήρων, το C_{80} είναι μια λογική επιλογή ως το βαρύτερο συστατικό που πρέπει να ληφθεί υπόψη. Στα βαριά πετρέλαια, συστατικά βαριά όσο το C_{200} μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά φάσης (Pedersen et al., 2004).



Εικόνα 3.1: Ποσοστό μοριακού κλάσματος συναρτήσει του αριθμού άνθρακα [Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006]



Εικόνα 3.2: Πυκνότητα συναρτήσει αριθμού άνθρακα [Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006]

Αφού προσδιορίστηκαν οι σταθερές A και B, τα κλάσματα κάθε αριθμού άνθρακα που περιέχεται στο βαρύ κλάσμα μπορούν να προσδιοριστούν από την Εξίσωση 3.19. Όπως φαίνεται από τη διακεκομμένη γραμμή στην εικόνα 3.1, η κλίση της γραμμής που συσχετίζει τα γραμμομοριακά κλάσματα με τους αριθμούς άνθρακα για τα C₂₀ + υποκλάσματα μπορεί να αποκλίνει ελαφρώς από τη γραμμή που βρέθηκε με την παρεκβολή της γραμμής για τα κλάσματα TBP. Η απόκλιση από την ευθεία γραμμή απλά σημαίνει ότι η λογαριθμική εξάρτηση που εκφράζεται στην Εξίσωση 3.19 είναι μόνο κατά προσέγγιση.

Οι πυκνότητες των ψευδοσυστατικών συνήθως αυξάνονται με τον αριθμό άνθρακα. Όπως φαίνεται από τους κύκλους στην εικόνα 3.2, η πυκνότητα δίνεται από τη σχέση

$$\rho_N = C + D \ln CN_N \quad (3.22)$$

C και D είναι σταθερές που προσδιορίζονται από τη συνολική πυκνότητα του βαρέως κλάσματος, ρ_+

$$\rho_+ = \frac{\sum_{i=C_+}^{C_{\max}} z_i M_i}{\sum_{i=C_+}^{C_{\max}} \frac{z_i M_i}{\rho_i}} \quad (3.23)$$

και την πυκνότητα του τελευταίου κλάσματος αριθμού άνθρακα πριν από το βαρύ κλάσμα (π.χ., πυκνότητα του C₁₉ για μία σύνθεση έως C₂₀ +). Από την Εικόνα 3.2 φαίνεται ότι η κλίση της (διακεκομμένης) γραμμής που δίνει τη πυκνότητα του βαρέως κλάσματος αποκλίνει ελαφρώς από εκείνη που διαπιστώθηκε με την παρεκβολή της καλύτερης γραμμής για τις πυκνότητες των ψευδοσυστατικών (π.χ. C₇-C₁₉ στην εικόνα 3.2). Ο συσχετισμός πυκνότητας που εκφράζεται στην Εξίσωση 3.22 είναι, με άλλα λόγια, μόνο κατά προσέγγιση. Τέλος, το μοριακό βάρος, M_N, ενός δεδομένου κλάσματος αριθμού άνθρακα, C_N, μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση

$$M_N = 14C_N - 4 \quad (3.24)$$

Η σταθερά 14 εκφράζει ότι περίπου δύο άτομα υδρογόνου συνοδεύουν κάθε επιπλέον άτομο άνθρακα. Το ατομικό βάρος του άνθρακα είναι 12 και εκείνο του υδρογόνου είναι 1, δίνοντας αύξηση του συνολικού μοριακού βάρους 14 ανά επιπλέον άτομο άνθρακα. Ένα αρωματικό περιέχει λιγότερα άτομα υδρογόνου ανά άτομο άνθρακα από μία παραφίνη. Από τις πυκνότητες και τα μοριακά βάρη που υπολογίζονται με τον τρόπο αυτό, η εξίσωση 3.1 μέχρι την Εξίσωση 3.5 μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό των T_c , P_c και ω των υποκλασμάτων του βαρέως κλάσματος. Εάν τα T_c , P_c και ω πρέπει να προσδιοριστούν από την Εξίσωση 3.10 έως την Εξίσωση 3.14, θα απαιτηθούν σημεία βρασμού για κάθε κλάσμα αριθμού άνθρακα. Οι Katz και Firoozabadi (1978) έδωσαν σημεία βρασμού με κλάσματα αριθμού άνθρακα έως C_{45} . Για τα βαρύτερα κλάσματα του αριθμού άνθρακα, τα σημεία βρασμού στο K μπορούν να βρεθούν από την ακόλουθη σχέση (Pedersen κ.ά., 1985):

$$T_B = 97.58 M^{0.3323} \rho^{0.04609} \quad (3.25)$$

όπου M είναι το μοριακό βάρος και ρ η πυκνότητα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες σε g/cm^3 . Η παράμετρος των υποκλασμάτων του βαρέως κλάσματος μπορεί να προσδιοριστεί με τον ίδιο τρόπο όπως για τα κλάσματα C_7 - C_{19} . Για μία ανάλυση σύνθεσης σε $C_{20}+$ μπορεί να συνδιαστούν δεδομένα σύνθεσης από μία ανάλυση αέριας χρωματογραφίας (GC) και από μία ανάλυση πραγματικού σημείου ζέσεως (TBP). Η μοριακή κατανομή μπορεί ακόμα να βρεθεί από την Εξίσωση 3.19 με τα A και B να προσδιορίζονται υπό την επιφύλαξη των περιορισμών των εξισώσεων 3.20 και 3.21 και C + ίση είτε με C_7 είτε με C_{10} . Είναι αρκετά συνηθισμένο να βλέπουμε αναλύσεις σύνθεσης σε $C_{20}+$ ή ακόμη και $C_{36}+$ χωρίς πυκνότητες και μοριακά βάρη που δίδονται για τα μεμονωμένα κλάσματα αριθμών άνθρακα. Τέτοιες αναλύσεις έχουν πραγματοποιηθεί με ανάλυση αερίου χρωματογραφίας (GC). Αυτός ο τύπος ανάλυσης δεν είναι προπαρασκευαστικός, δηλ. δεν παράγει αρκετό δείγμα για να επιτρέψει μετρήσεις μοριακού βάρους και πυκνότητας σε μεμονωμένα κλάσματα αριθμών άνθρακα. Αυτό εγείρει το ερώτημα εάν θα βασιστεί ο χαρακτηρισμός στην πλήρη σύνθεση σε $C_{20}+$ ή C_{36} με μερικά προκαθορισμένα μοριακά βάρη ή πυκνότητες ή απλά να χρησιμοποιηθεί η ανάλυση σε C_7+ ή $C_{10}+$. Οι προεπιλεγμένες πυκνότητες των Katz και Firoozabadi χρησιμοποιούνται συχνά για να εξαλείψουν το χάσμα στα δεδομένα μοριακού βάρους και πυκνότητας. Οι πυκνότητες Katz και Firoozabadi παρουσιάζουν γενικευμένες πυκνότητες ψευδοσυστατικών για παραφινικά ρευστά ταμιευτήρων από τη Βόρεια Θάλασσα (Rønningsen, 1989). Αυτές οι τιμές βασίζονται σε δεδομένα σύνθεσης για 77 διαφορετικά ρευστά ταμιευτήρων. Οι πυκνότητες Katz

και Firsozabadi είναι κοντά σε εκείνες των παραφινών, αλλά σημαντικά χαμηλότερες από αυτές για τα ναφθενικά και τα αρωματικά υγρά.

Η χρήση μίας ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας σε $C_{20}+$ ή $C_{36}+$ παρουσιάζει επίσης το πρόβλημα ότι το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος δεν μετράται άμεσα, αλλά πρέπει να καθοριστεί από το συνολικό μοριακό βάρος C_7+ χρησιμοποιώντας προκαθορισμένα μοριακά βάρη για τα κλάσματα C_7+ . Αυτό εισάγει μια μεγάλη αβεβαιότητα στο προκύπτον μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος. Οι χρωματογραφικές αναλύσεις πέραν του C_{10} έχουν επομένως μικρή χρησιμότητα. Όταν δεν υπάρχουν δεδομένα TBP, μπορεί κανείς επίσης να χρησιμοποιήσει τη σύνθεση σε C_7+ ή $C_{10}+$. Ο Whitson (1983) εκφράζει τη μοριακή κατανομή με το μοριακό βάρος μέσω μιας συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας σε μοριακό βάρος

$$p(M) = \frac{(M-\eta)^{\alpha-1} \exp\left(-\frac{M-\eta}{\beta}\right)}{\beta^{\alpha} \Gamma(\alpha)} \quad (3.26)$$

όπου το M είναι το μοριακό βάρος που χρησιμοποιείται ως ανεξάρτητη μεταβλητή, η είναι το ελάχιστο μοριακό βάρος που βρίσκεται στο κλάσμα C_7+ (τυπικά M του C_7), και β ορίζεται ως

$$\beta = \frac{M_{C_7+} - \eta}{\alpha} \quad (3.27)$$

M_{C_7+} είναι το μέσο μοριακό βάρος του κλάσματος C_7+ και Γ είναι η συνάρτηση γ , η οποία για το $0 \leq x \leq 1$ μπορεί να εκτιμηθεί από τη σχέση (Abramowitz και Stegun, 1972)

$$\Gamma(x+1) = 1 + \sum_{i=1}^8 a_i x^i \quad (3.28)$$

Οι συντελεστές a_i της εξίσωσης 3.28 δίνονται από τον Πίνακα 3.2. Η συνάρτηση $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ χρησιμοποιείται για το $x > 1$ (όπου x η αναμενόμενη τιμή). Για να προσδιοριστεί το συνολικό γραμμομοριακό κλάσμα των συστατικών με μοριακό βάρος στο διάστημα από M_1 έως M_2 , η συνάρτηση πιθανοτήτων στην Εξίσωση 3.26 πρέπει να ενσωματωθεί από M_1 σε M_2 και να πολλαπλασιαστεί με το συνολικό γραμμομοριακό κλάσμα συστατικών με μοριακό βάρος $> \eta$. Η κατανομή που χρησιμοποιείται από τον Whitson μπορεί κατ'αρχήν να φαίνεται πολύ διαφορετική από αυτή των Pedersen et al. (Εξίσωση 3.19). Στην πραγματικότητα, οι δύο κατανομές

είναι στενά συνδεδεμένες, πράγμα που μπορεί να φανεί υποθέτοντας $\alpha = 1$ στην Εξίσωση 3.26. Με αυτή την υπόθεση, η εξίσωση μειώνεται στο

$$p(M) = \frac{\exp\left(-\frac{M-\eta}{M_{C7+}-\eta}\right)}{M_{C7+}-\eta} \quad (3.29)$$

ή

$$\ln(p(M)) = \frac{M-\eta}{M_{C7+}-\eta} \ln (M_{C7+} - \eta) \quad (3.30)$$

Στην Εικόνα 3.4α δείχνει τρία παραδείγματα του μοντέλου πιθανότητας. Κάθε καμπύλη έχει την ίδια αναμενόμενη τιμή x (για τους σκοπούς μας αυτό αντιστοιχεί στο μετρούμενο C7+ μοριακό βάρος). Για $\alpha = 1$, η κατανομή είναι εκθετική. Οι τιμές λιγότερες από 1 δίνουν επιταχυνόμενες εκθετικές κατανομές, ενώ τιμές μεγαλύτερες από 1 αποδίδουν ασύμμετρες κατανομές. Ουσιαστικά τα α , β και η είναι παράμετροι που καθορίζουν την κατανομή.

Η τιμή του α συνήθως κυμαίνεται από 0,5 έως 2,5 για ρευστά ταμιευτήρα (Whitson et al. 1990; Danesh, 1998). Η εφαρμογή της κατανομής Γάμμα σε βαριά πετρέλαια, βιτουμένια και υπολείμματα πετρελαίου, δείχνει ότι το α έχει εύρος 25-30 (Burle et al., 1985).

Εάν το μοριακό βάρος υποθεθεί ότι αυξάνει γραμμικά με τον αριθμό άνθρακα όπως εκφράζεται στην Εξίσωση 3.24, η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας μπορεί να ξαναγραφεί

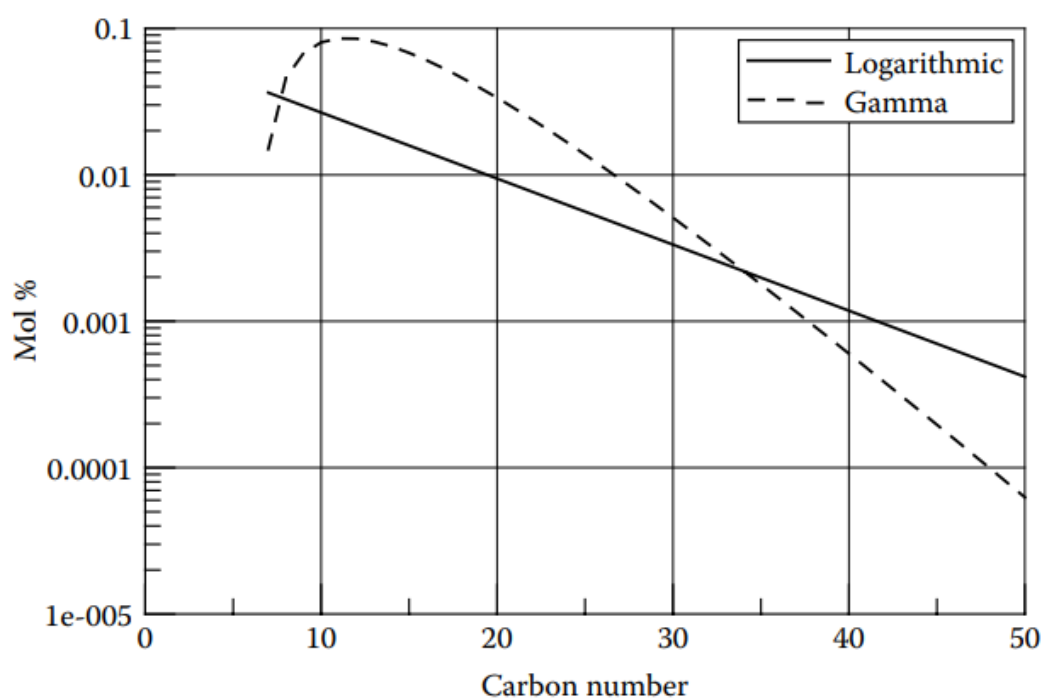
$$C_N = Con1 + Con2 \ln (p(M)) \quad (3.31)$$

όπου Con1 και Con2 είναι σταθερές.

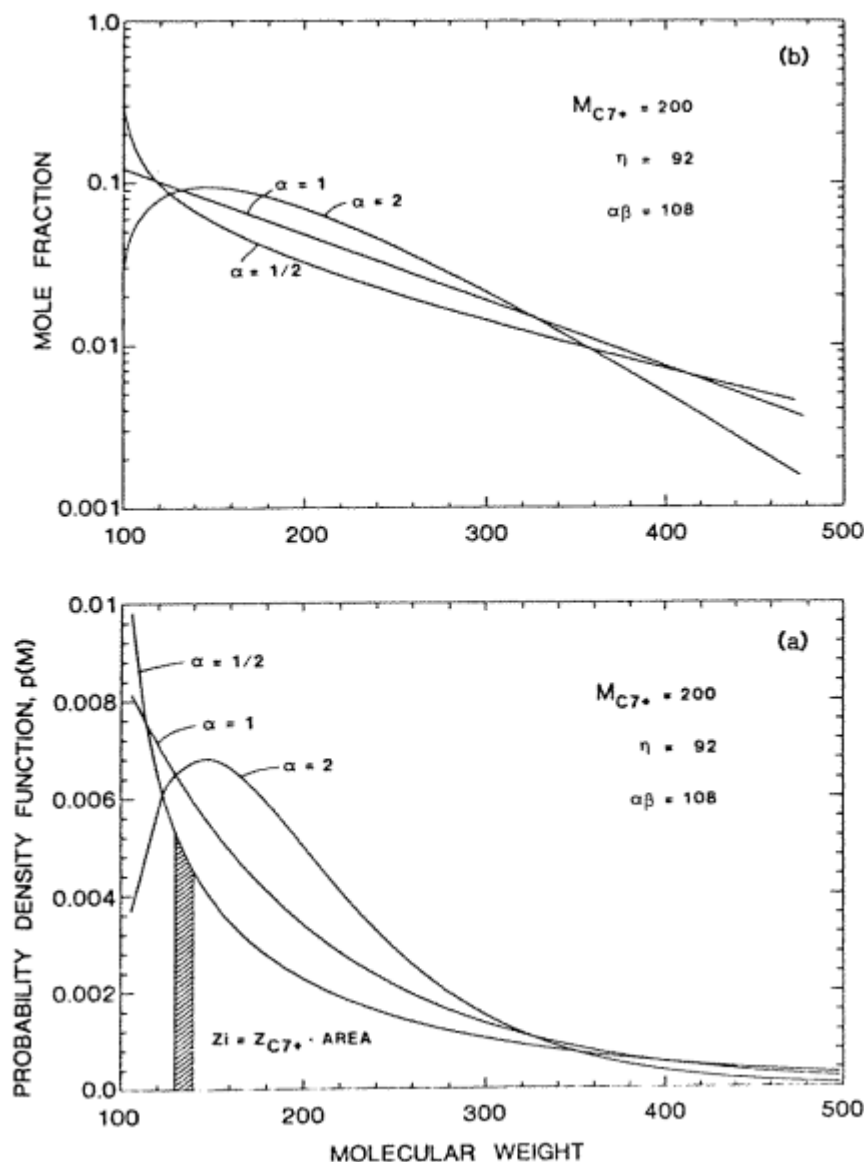
Αυτή η σχέση είναι ισοδύναμη με την Εξίσωση 3.19. Ο Whitson χρησιμοποιεί την α ως παράμετρο αριθμητικής παλινδρόμησης όταν ταιριάζει στα πειραματικά δεδομένα PVT. Η Εικόνα 3.3 δείχνει μια σύγκριση μιας λογαριθμικής γραμμομοριακής κατανομής με εκείνη μιας Γάμμα κατανομής με $\alpha = 2.27$. Οι εκτεταμένες αναλύσεις της σύνθεσης (Pedersen et al., 1992) υποστηρίζουν την λογαριθμική κατανομή που εκφράζεται στην Εξίσωση 3.19 και δεν δικαιολογεί την Εξίσωση 3.26 με $\alpha \neq 1$.

Coefficient	Value
a_1	-0.577191652
a_2	0.988205891
a_3	-0.897056937
a_4	0.918206857
a_5	-0.756704078
a_6	0.482199394
a_6	-0.193527818
a_8	0.035868343

Πίνακας 3.2: Συντελεστές a_i στην εξίσωση 3.28 [Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006].



Εικόνα 3.3: Σύγκριση λογαριθμικής κατανομής με Γάμμα κατανομή με $\alpha = 2.27$ [Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006].



Εικόνα 3.4: Πιθανολογικό μοντέλο για διάφορες τιμές της παραμέτρου α [Curtis Whitson, 1983]

3.2 Συντελεστές δυαδικής αλληλεπίδρασης

Για να προσδιοριστεί η παράμετρος a σε κυβική καταστατική εξίσωση, όπως για παράδειγμα η εξίσωση SRK ή PR, είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε μια παράμετρο δυαδικής αλληλεπίδρασης, k_{ij} , για κάθε ζεύγος δυαδικών συστατικών, δηλαδή, για κάθε στοιχείο i και j . k_{ij} είναι μηδέν με τον ορισμό για $i = j$. [Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006]

Οι παράμετροι δυαδικής αλληλεπίδρασης (BIPs) k_{ij} είναι σημαντικές για την προσαρμογή των προβλέψεων των ιδιοτήτων ισορροπίας (τιμές K και

συγκεντρώσεις). Οι παράμετροι δυαδικής αλληλεπίδρασης (BIPs) μπορεί να είναι θετικοί ή αρνητικοί. Αυτοί είναι συνήθως ~ 0 για τα περισσότερα ζεύγη υδρογονανθράκων-υδρογονανθράκων, εκτός από τα ζεύγη C1 έως C7+ που μπορεί να φθάσουν σε τιμές τόσο υψηλές όσο 0.25 και είναι γενικά κοντά στο 0.1 για ζεύγη μη υδρογονανθράκων (N₂, CO₂, H₂S) – υδρογονάνθρακων [Katz, D.L., Firoozabadi A., 1978]

3.3 Ομαδοποίηση

Για λόγους ευκολίας των υπολογισμών είναι επιθυμητό να μειωθεί ο αριθμός των συστατικών πριν εκτελεστούν υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων. Η ομαδοποίηση πραγματοποιείται: α) αποφασίζοντας ποια συστατικά του αριθμού άνθρακα να ομαδοποιηθούν στο ίδιο ψευδοσυστατικό, β) μέτρηση του μέσου όρου T_c , P_c και ω των μεμονωμένων κλασμάτων αριθμών άνθρακα σε ένα T_c , P_c , και ω αντιπροσωπευτικό για ολόκληρο το συγκεντρωμένο ψευδοσυστατικό.

Pedersen et al. (1984) συνιστούν μια ομαδοποίηση με βάση το βάρος όπου κάθε συστατικό που συμμετέχει στην ομαδοποίηση περιέχει περίπου την ίδια ποσότητα βάρους και όπου τα T_c , P_c και ω των ψευδοσυστατικών ευρίσκονται ως μέσοι όροι βάρους T_c , P_c και ω του μεμονωμένου αριθμού κλασμάτων άνθρακα. Αν το k ψευδοσυστατικό που περιέχει τα κλάσματα του αριθμού άνθρακα από m έως n , τα T_c , P_c και ω βρίσκονται από τις σχέσεις

$$T_{ck} = \frac{\sum_{i=m}^n z_i M_i T_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i M_i} \quad (3.32)$$

$$P_{ck} = \frac{\sum_{i=m}^n z_i M_i P_{ci}}{\sum_{i=m}^n z_i M_i} \quad (3.33)$$

$$\omega_k = \frac{\sum_{i=m}^n z_i M_i \omega_i}{\sum_{i=m}^n z_i M_i} \quad (3.34)$$

όπου z_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα και M_i το μοριακό βάρος του κλάσματος αριθμού άνθρακα i . Η διαδικασία διασφαλίζει ότι όλα τα συστατικά υδρογονανθράκων του ψευδοσυστατικού έχουν ίση σημασία. Ένα παράδειγμα αυτής

της ομαδοποίησης δίνεται στον Πίνακα 3.3. Το κλάσμα C_{7+} χωρίζεται σε τρεις ομάδες, οι οποίες σε βάρος έχουν περίπου ίσα μεγέθη. Τα ποσοστά βάρους των τριών ψευδοσυστατικών C_7+ διαφέρουν ελαφρώς επειδή ένα κλάσμα αριθμού άνθρακα όπως το C_{11} , για παράδειγμα, δεν διαιρείται ποτέ μεταξύ δύο ψευδοσυστατικών. Έχουν προταθεί διάφορες τεχνικές ομαδοποιήσεων. Αντί να δουλεύουμε με ψευδοσυστατικά ίσων ποσοτήτων βάρους, οι Danesh et al. (1992) πρότειναν ότι το άθροισμα των γραμμομοριακών κλασμάτων είτε το λογάριθμο του μοριακού βάρους θα πρέπει να είναι το ίδιο για κάθε ψευδοσυστατικό (δηλαδή $\sum_i \ln M_i$). Whitson et al. (1989) πρότειναν μια άλλη μέθοδο συλλογής ψευδοσυστατικών. Χρησιμοποίησαν μια μέθοδο όπου κάθε ψευδοσυστατικό περιέχει ένα ευρύτερο φάσμα απο μοριακά βάρη και ότι τα συστατικά με το ίδιο μοριακό βάρος μπορούν να κατανεμηθούν μεταξύ περισσότερων ψευδοσυστατικών. Δείχνουν επίσης ότι οποιαδήποτε μοριακή κατανομή C_{7+} μπορεί να μοντελοποιηθεί με την κατανομή Γάμμα (Gamma) με οποιονδήποτε αριθμό ψευδοσυστατικών (Arnaud Hoffmann, 2020).

Μια διαφορετική προσέγγιση έχει προταθεί από τον Leibonici (1993), με την ιδέα ότι οι παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης, a και b , του συνολικού μίγματος δεν θα πρέπει να επηρεάζονται από τη ομαδοποίηση (lumping). Η παράμετρος a για ένα μείγμα μπορεί να εκφραστεί ως

$$a(T) = C_1 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Z_i Z_j \frac{T_{ci} T_{cj}}{\sqrt{P_{ci} P_{cj}}} \sqrt{a_i(T) a_j(T) (1 - k_{ij})} \quad (3.35)$$

Component	Mol%	Weight %	T _c (K)	P _c (bar)	ω
N ₂	0.12	0.11	126.2	33.9	0.040
CO ₂	2.49	3.51	304.2	73.8	0.225
C ₁	76.43	39.30	190.6	46.0	0.008
C ₂	7.46	7.19	305.4	48.8	0.098
C ₃	3.12	4.41	369.8	42.5	0.152
iC ₄	0.59	1.10	408.1	36.5	0.176
nC ₄	1.21	2.25	425.2	38.0	0.193
iC ₅	0.50	1.16	460.4	33.8	0.227
nC ₅	0.59	1.36	469.6	33.7	0.251
C ₆	0.79	2.18	507.4	29.7	0.296
C ₇ –C ₁₁	3.87	14.26	568.0	26.8	0.530
C ₁₂ –C ₁₈	1.86	11.92	668.9	17.4	0.762
C ₁₉ –C ₈₀	0.97	11.25	817.3	13.5	1.108

Πίνακας 3.3 Σύσταση ρευστού ταμειυτήρα μετά απο ομαδοποίηση με βάση την μέθοδο του Pedersen et al. (1984) (Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006)

Ομοίως για την παράμετρο b

$$b = C_2 \sum_{i=1}^N Z_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.36)$$

Όπου $C_1 = 0.45724 \cdot R^2$ και $C_2 = 0.07780 \cdot R$, κρίσιμη θερμοκρασία T_c , κρίσιμη πίεση για P_c και κλάσμα μοριακού βάρους z . Αν ορισμένα από τα N συστατικά ομαδοποιούνται σε ψευδοσυστατικά, οι παράμετροι a και b του συνολικού μείγματος δεν θα είναι γενικά ανεπηρέαστες. Η διαδικασία ομαδοποίησης που προτείνεται από τους Leibonici et al. διατηρεί περίπου τις ίδιες παραμέτρους του μίγματος μετά τη ομαδοποίηση. Έστω ότι το ψευδοσυστατικό k αποτελείται από τα συστατικά m έως n . Για να διατηρηθούν τα ίδια a και b του συνολικού μίγματος, πρέπει να δοθούν a και b του ψευδοσυστατικού από

$$a_k(T) = C_1 \sum_{i=m}^n \sum_{j=m}^n Z_i Z_j \frac{T_{ci} T_{cj}}{\sqrt{P_{ci} P_{cj}}} \sqrt{a_i(T) a_j(T) (1 - k_{ij})} \quad (3.37)$$

$$b_k = C_2 \sum_{i=m}^n Z_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.38)$$

Όπου το $\alpha(T)$ υπολογίζεται από την Εξίσωσης 2.8.

Επιπλέον, πρέπει να συμπληρωθεί η ακόλουθη σχέση για το ψευδοσυστατικό k

$$a_k(T) = C_1 \frac{T_{ck}^2}{P_{ck}} a_k \quad (3.39)$$

και η ακόλουθη σχέση μπορεί να προκύψει από την Εξίσωση 3.37 και την Εξίσωση 3.39

$$\frac{T_{ck}^2}{P_{ck}} a_k(T) = \sum_{i=m}^n \sum_{j=m}^n Z_i Z_j \frac{T_{ci} T_{cj}}{\sqrt{P_{ci} P_{cj}}} \sqrt{a_i(T) a_j(T) (1 - k_{ij})} \quad (3.40)$$

όπως προαναφέρθηκε το ψευδοσυστατικό k αποτελείται από τα συστατικά m έως n . Αυτή η σχέση πρέπει επίσης να συμπληρωθεί για μια θερμοκρασία T_{ck} για την οποία $\alpha_k(T) = 1$, δίνοντας

$$\frac{T_{ck}^2}{P_{ck}} = \sum_{i=m}^n \sum_{j=m}^n Z_i Z_j \frac{T_{ci} T_{cj}}{\sqrt{P_{ci} P_{cj}}} \sqrt{a_i(T_{ck}) a_j(T_{ck}) (1 - k_{ij})} \quad (3.41)$$

Ο ορισμός της παραμέτρου b (Εξίσωση 3.38) χρησιμοποιείται για να εξαχθεί η σχέση

$$\frac{T_{ck}}{P_{ck}} = \sum_{i=m}^n Z_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.42)$$

Με την εξάλειψη του P_{ck} (διαιρώντας τις εξισώσεις 3.41 και 3.42), οι εξισώσεις 3.41 και 3.42 ελαττώνονται εύκολα σε μια εξίσωση με το T_{ck} ως το μοναδικό άγνωστο, επιτρέποντας να προσδιοριστούν τα T_{ck} και στη συνέχεια τα P_{ck} (με αντικατάσταση στην 3.42). Στη συνέχεια, πρέπει να προσδιοριστεί η εξάρτηση της παραμέτρου α από την θερμοκρασία T . Όλες οι παράμετροι στη δεξιά πλευρά της Εξίσωσης 3.40 είναι γνωστές, καθιστώντας δυνατό τον υπολογισμό των αριθμητικών τιμών του $\alpha_k(T)$ για μια σειρά θερμοκρασιακών τιμών. Οι αριθμητικές τιμές αντιστοιχούν σε ένα πολυώνυμο του T και αυτό το πολυώνυμο χρησιμοποιείται ως η εξάρτηση της παραμέτρου α από την θερμοκρασία T σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσης για το ψευδοσυστατικό k . Χρησιμοποιώντας αυτή τη διαδικασία ομαδοποίησης, η παράμετρος α -μείγματος για ένα μονοφασικό σύστημα θα είναι ανεξάρτητη από τον αριθμό των ψευδοσυστατικών. Σε έναν υπολογισμό που περιλαμβάνει δύο ή περισσότερες φάσεις, τα αποτελέσματα υπολογισμού θα είναι ανεξάρτητα από τον αριθμό των ψευδοσυστατικών, μόνο εάν τα μεμονωμένα συστατικά που συνθέτουν ένα ψευδοσυστατικό χωρίζονται εξίσου μεταξύ των δύο φάσεων. Στην περίπτωση αυτή έχουν τους ίδιους συντελεστές ισορροπίας K (σε ένα διαχωρισμό για ένα μείγμα υδρογονανθράκων, οι σχετικές γραμμομοριακές ποσότητες ενός συστατικού i που καταλήγουν στις φάσεις αερίου και υγρού προσδιορίζονται από τον συντελεστή ισορροπίας K του κάθε συστατικού

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.43)$$

όπου y_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην αέρια φάση και το x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην υγρή φάση). Αυτό θα συμβεί σπάνια και, σύμφωνα με τον Jensen (1995), η διαδικασία ομαδοποίησης του Leibonici δεν δίνει αποτελέσματα προσομοίωσης της ίδιας ποιότητας με τη συγκέντρωση με βάση το βάρος.

Οι Lomeland και Harstad (1994) παρουσίασαν ένα σχέδιο ομαδοποίησης, το οποίο ελαχιστοποιεί την διακύμανση στην καταστατική εξίσωση των παραμέτρων a και b μέσα σε ένα ψευδοσυστατικό. Οι τεχνικές τους παρουσιάζονται εδώ για την εξίσωση SRK, αλλά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν με την εξίσωση PR. Η παράμετρος a μπορεί να γραφεί ως

$$\sqrt{a_i} = \sqrt{a_{ci}} \left(1 + m_i - m_i \sqrt{\frac{T}{T_{ci}}} \right) \quad (3.44)$$

η οποία έκφραση μπορεί να ξαναγραφεί

$$\sqrt{a_i} = \sqrt{a_{li}} (1 + a_{2i} - \sqrt{T}) \quad (3.45)$$

Όπου

$$a_{1i} = \sqrt{a_{ci}} (1 + m_i) \quad (3.46)$$

$$a_{2i} = \frac{m_i}{(1 + m_i)\sqrt{T_{ci}}} \quad (3.47)$$

Η έκφραση για την παράμετρο a ενός μίγματος N συστατικών (δίνεται από τις Εξισώσεις 2.10 και 2.11) μπορεί στη συνέχεια να ξαναγραφεί ως

$$\frac{a}{T} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j \left(\frac{a_{1i} a_{1j}}{T} - \frac{a_{1i} a_{1j} (a_{2i} + a_{2j})}{\sqrt{T}} + a_{1i} a_{1j} a_{2i} a_{2j} \right) (1 - k_{ij}) \quad (3.48)$$

Για το ψευδοσυστατικό k που περιέχει τα κλάσματα του αριθμού άνθρακα από m έως n , η μέση τιμή a_1 (\bar{a}_{1k}) υπολογίζεται από

$$\frac{1}{\bar{a}_{1k}^2} = \frac{\sum_{i=m}^n \sum_{j=m}^n z_i z_j a_{1i} a_{1j} (1 - k_{ij})}{(\sum_{i=m}^n z_i)^2} \quad (3.49)$$

Οι Lomeland και Harstad υπολογίζουν τη μέση παράμετρο a_{2k} (\bar{a}_{2k}) του ψευδοσυστατικού k από την ακόλουθη κατά προσέγγιση έκφραση

$$2 \frac{1}{\bar{a}_{2k}^2} \frac{1}{\bar{a}_{1k}^2} = \frac{\sum_{i=m}^n \sum_{j=m}^n z_i z_j a_{1i} (a_{2i} + a_{2j}) a_{1j} (1 - k_{ij})}{(\sum_{i=m}^n z_i)^2} \quad (3.50)$$

Η μέση παράμετρος b βρίσκεται από

$$\overline{b_k} = \frac{\sum_{i=m}^n z_i b_i}{\sum_{i=m}^N z_i} \quad (3.51)$$

Τα κλάσματα του αριθμού άνθρακα που συμπεριλαμβάνονται στο ψευδοστατικό k βρίσκονται με την ελαχιστοποίηση της συνάρτησης

$$S = \sum_{k=1}^{N_{pc}} \sum_{i=L_k}^{U_k} \left(\frac{a_{1i} \bar{a}_{1k}}{a_{1i}} \right)^2 + \left(\frac{a_{2i} \bar{a}_{2k}}{a_{2i}} \right)^2 + \left(\frac{b_i - \bar{b}_k}{b_i} \right)^2 \quad (3.52)$$

όπου L_k και U_k είναι, αντίστοιχα, ο χαμηλότερος και ο υψηλότερος αριθμός άνθρακα που περιέχεται στο ψευδοστατικό k (Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006). N_{pc} είναι ο τελικός αριθμός ψευδοστατικών. Η ελαχιστοποίηση γίνεται με μεταβολή των L_k και U_k . Συνδυάζοντας την εξίσωση 3.46 και την εξίσωση 3.47, η (μέση) παράμετρος m του ψευδοστατικού k μπορεί να εκφραστεί ως

$$\overline{m}_k = \sqrt{\frac{\Omega_b}{\Omega_a}} \frac{\bar{a}_{1k} \bar{a}_{2k}}{\sqrt{\bar{b}_k}} \quad (3.53)$$

Χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 3.47, η (μέση) κρίσιμη θερμοκρασία του ψευδοστατικού k μπορεί να υπολογιστεί ως

$$\overline{T}_{ck} = \left(\frac{\overline{m}_k}{(1 + m_i) \bar{a}_{2k}} \right)^2 \quad (3.54)$$

και χρησιμοποιώντας τον ορισμό της παραμέτρου b , γίνεται η (μέση) κρίσιμη πίεση

$$\overline{P}_{ck} = \frac{\Omega_b R \overline{T}_{ck}}{b_k} \quad (3.55)$$

Ο (μέσος όρος) ακεντρικός παράγοντας μπορεί να προσδιοριστεί με επίλυση της Εξίσωσης 2.9 για $\tilde{\omega}_k$. Σε περίπτωση που χρησιμοποιούνται μη μηδενικοί συντελεστές δυαδικής αλληλεπίδρασης (binary) για τις αλληλεπιδράσεις υδρογονάνθρακα-υδρογονάνθρακα, ο συντελεστής δυαδικής αλληλεπίδρασης μεταξύ ψευδοσυστατικού m και η προσδιορίζεται από τον τύπο

$$k_{nm} = \frac{\sum_{i=L_n}^{U_n} \sum_{j=L_m}^{U_m} z_i z_j M_i M_j k_{ij}}{\bar{M}_n \bar{M}_m \sum_{i=L_n}^{U_n} z_i \sum_{j=L_m}^{U_m} z_j} \quad (3.56)$$

όπου το ψευδοσυστατικό m περιλαμβάνει τα κλάσματα αριθμών άνθρακα από L_m έως U_m και το ψευδοσυστατικό n τα κλάσματα αριθμού άνθρακα L_n έως U_n . \bar{M}_n , \bar{M}_m είναι τα μέσα μοριακά βάρη των ψευδοσυστατικών n και m, αντίστοιχα (Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006).. Για αλληλεπιδράσεις με μεθάνιο, ο ακόλουθος όρος διόρθωσης πρέπει να προστεθεί στις δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης που υπολογίζονται από τον προηγούμενο τύπο

$$\frac{0.003864}{N_{pc}} \times \frac{(\bar{M}_n - \bar{M}_m)^2}{\bar{M}_n \bar{M}_m} \quad (3.57)$$

N_{pc} είναι ο αριθμός των ψευδοσυστατικών.

Οι Newley και Merrill (1989) πρότειναν ένα παρόμοιο σχέδιο ομαδοποίησης, το οποίο ελαχιστοποιεί την διακύμανση στους συντελεστές ισορροπίας K και όχι την διακύμανση των παραμέτρων στην καταστατική εξίσωση.

Μιά άλλη μέθοδος που προτάθηκε είναι η μέθοδος του Lee (1981). Ο Lee et al. (1981) επινόησε μια απλή διαδικασία που μπορεί να χρησιμεύσει ως οδηγός για την ομαδοποίηση των κλασμάτων πετρελαίου. Η ιδέα για τη διαδικασία έγκειται στο σκεπτικό ότι τα κλάσματα αργού πετρελαίου που έχουν σχετικά στενές φυσικοχημικές ιδιότητες μπορούν να αναπαρασταθούν με ακρίβεια με ένα μόνο κλάσμα. Η μέθοδος ομαδοποίησης του Lee μπορεί να προβλέψει τα διαγράμματα φάσεων ενός ρευστού συστήματος αέριων συμπυκνωμάτων πολύ ικανοποιητικά αν και αποτελεί μία προσέγγιση πιο περίπλοκη από άλλα είδη ομαδοποιήσεων [Hamidreza moghadamzadeh, 2017].

Οι Li, Nghiem και Siu (1984) προτείνουν μια μέθοδο ομαδοποίησης συστατικών ενός ρευστού που χρησιμοποιεί τιμές συντελεστών ισορροπίας K από ένα flash στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα και στην «μέση» πίεση «λειτουργίας» του ταμιευτήρα όπου το αρχικό μείγμα χωρίζεται σε «ελαφριά» συστατικά (H_2S , N_2 , CO_2 , και C_1 έως C_6) και «βαριά» συστατικά (C_7+) [Sayyed Ahmad Alavian, Curtis Hays Whitson, Sissel O. Martinsen, 2018]

Οι Behrens και Standler (Behrens and Sandler 1988) χρησιμοποίησαν μία ημισυνεχή θερμοδυναμική περιγραφή για τη μοντελοποίηση του κλάσματος C_7+ για τους υπολογισμούς της καταστατικής εξίσωσης (EOS). [Hamidreza moghadamzadeh, 2017]. Συγκεκριμένα προτείνουν μια μέθοδο ομαδοποίησης για κλάσματα C_7+ με βάση την εφαρμογή της μεθόδου ολοκλήρωσης του Gauss που χρησιμοποιείται και στην θερμοδυναμική. [Sayyed Ahmad Alavian, 2018]

Εχουν προταθεί και άλλες μέθοδοι ομαδοποίησης από τους Montel και Gouel (1984), Danesh, Xu and Todd (1992), Hustad and Dalen (1993) και Liu (2001). Οι Joergensen και Stenby (1995) μελετώντας δώδεκα μεθόδους ομαδοποίησης δεν βρήκαν καμία από αυτές να δίνουν σταθερά καλύτερα αποτελέσματα.

3.4 Διαχωρισμός

Οι μελέτες προσομοίωσης ρευστών ταμιευτήρων είναι συχνά αρκετά χρονοβόρες και ο χρόνος προσομοίωσης αυξάνεται με τον αριθμό των συστατικών. Για τον λόγο αυτό τα συστατικά που χρησιμοποιούνται στις μελέτες προσομοίωσης ταμιευτήρων είναι συχνά έντονα ομαδοποιημένα. Ο Πίνακας 3.4 παρουσιάζει την σύνθεση μετά τον χαρακτηρισμό και την ομαδοποίηση σε συνολικά έξι ψευδοσυστατικά. Τα N_2 και C_1 ομαδοποιούνται μαζί, το CO_2 ομαδοποιείται με C_2-C_3 και όλα τα συστατικά C_4-C_6 ομαδοποιούνται σε ένα κλάσμα. Τα κλάσματα C_7+ ομαδοποιούνται κατά τον ίδιο τρόπο όπως στον Πίνακα 3.3.

Component	Mol%	Weight %	T _c (K)	P _c (bar)	ω
N ₂ + C ₁	76.55	39.40	190.4	46.0	0.008
CO ₂ + C ₂ + C ₃	13.07	15.11	323.9	52.8	0.143
C ₄ –C ₆	3.68	8.06	457.7	34.2	0.233
C ₇ –C ₁₁	3.87	14.26	568.0	26.8	0.530
C ₁₂ –C ₁₈	1.86	11.92	668.9	17.4	0.762
C ₁₉ –C ₈₀	0.97	11.25	817.3	13.5	1.108

Πίνακας 3.4 Σύσταση ρευστού ταμιευτήρα μετά απο χαρακτηρισμό και ομαδοποίηση σε 6 συνολικά ψευδοσυστατικά (Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, 2006)

Σε ένα διαχωριστήρα που διαχωρίζει το προϊόν του ταμιευτήρα σε αέριο και πετρέλαιο, η πίεση είναι συνήθως πολύ χαμηλότερη από αυτή του ταμιευτήρα. Η ομαδοποίηση που δικαιολογείται για τις συνθήκες των ταμιευτήρων δεν δικαιολογείται αναγκαστικά για τις συνθήκες του διαχωριστήρα. Επομένως, θα ήταν ενδιαφέρουσα μια διαδικασία, η οποία θα μπορούσε να διαχωρίσει μια ομαδοποιημένη σύσταση στα αρχικά συστατικά της. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται διαχωρισμός.

Εάν δύο συστατικά *i* και *j* έχουν περίπου τον ίδιο συντελεστή ισορροπίας *K*, δικαιολογείται η ομαδοποίηση τους σε ένα ψευδοσυστατικό πριν από την εκτέλεση του flash. Ο συντελεστής *K* του ομαδοποιημένου συστατικού θα είναι περίπου ο ίδιος με τους συντελεστές *K* των δύο μεμονωμένων συστατικών. Ορισμένα papers ασχολούνται με την εναλλαγή του διαχωρισμό και των υπολογισμών του flash ως έναν τρόπο επιτάχυνσης των υπολογισμών της διαδικασίας (Drohm and Schlijper, 1985, Danesh κ.ά., 1992, Leibonici et al., 1996). Αυτοί οι υπολογισμοί του flash διεξάγονται για ένα έντονα ομαδοποιημένο ρευστό και οι προκύπτουσες συνθέσεις φάσεων διαχωρίζονται μετά από κάθε υπολογισμό του flash χρησιμοποιώντας έναν κατάλληλο συσχετισμό *K*-παράγοντα. Είναι αμφίβολο κατά πόσον αυτό θα εξοικονομήσει οποιοδήποτε χρόνο υπολογισμού σε σύγκριση με την εκτέλεση του υπολογισμού του flash με τον πλήρη αριθμό συστατικών χρησιμοποιώντας ένα αποτελεσματικό αλγόριθμο του flash.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Αριθμητική παλινδρόμηση στα πειραματικά δεδομένα PVT

Παρά το γεγονός ότι οι τεχνικές και διαδικασίες χαρακτηρισμού ψευδοστατικών μπορούν να μειώσουν κατά πολύ τις αποκλίσεις από τις πραγματικές πειραματικές τιμές σε πολλές περιπτώσεις παρατηρείται απόκλιση εκτός των αποδεκτών πλαισίων. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται η αριθμητική παλινδρόμηση η οποία αποτελεί ένα βασικό εργαλείο βελτισσης της προσομοίωσης ρευστών ταμιευτήρα. Οι αποκλίσεις δημιουργούνται κυρίως λόγω τους βαρέως κλάσματος. Σε πολλές περιπτώσεις η ομαδοποίηση θα επιδεινώσει κατά πολύ την ποιότητα των αποτελεσμάτων προσομοίωσης.

Για μία δεδομένη κυβική καταστατική εξίσωση οι προς ρύθμιση παράμετροι είναι: κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), κρίσιμη πίεση (P_c), ακεντρικός παράγοντας (ω), δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης (k_{ij}), διόρθωση όγκου (V_t) και η ισχύς (θ).

Η τροποποίηση των παραμέτρων των εξισώσεων μεταξύ μετρημένων και προσομοιωμένων δεδομένων PVT αποτελεί βασικό στόχο της αριθμητικής παλινδρόμησης. Οι εκτιμώμενες παράμετροι είναι προφανώς εκείνες για τις οποίες το μοντέλο αναπαράγει δεδομένα πιο κοντά στα μετρηθέντα δεδομένα PVT, πράγμα που ουσιαστικά σημαίνει τις παραμέτρους που παρέχουν την καλύτερη αντιστοιχία της συμπεριφοράς φάσης στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα.

Είναι προφανές ότι οι παράμετροι δεν θα βελτιώσουν την αντιστοίχιση των ιδιοτήτων που βρίσκονται έξω από την περιοχή πίεσης και θερμοκρασίας που καλύπτουν τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτίμηση παραμέτρων.

4.1 Στρατηγικές αριθμητικής παλινδρόμησης

Για την πραγματοποίηση της αριθμητικής μησης θα πρέπει να παρθούν κάποιες στρατηγικές αποφάσεις. Θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν όσο το δυνατόν λιγότερες μεταβλητές αριθμητικής παλινδρόμησης γίνεται. Θα πρέπει να επιλεγθούν μεταβλητές αριθμητικής παλινδρόμησης που έχουν ταυτοχρόνως σχετικά υψηλό αντίκτυπο και υψηλή αβεβαιότητα, δηλαδή μεγάλες αποκλίσεις, όπως είναι ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης (k_{ij}) και ιδιότητες των βαρύτερων ψευδοσυστατικών. Επίσης κατά την διαδικασία της αριθμητικής παλινδρόμησης επιλέγεται το εύρος τιμών που μπορεί να πάρει μία μεταβλητή. Καλό θα είναι οι φυσικές ιδιότητες των καθαρών συστατικών μέχρι και το C_5 , με εξαίρεση την διόρθωση όγκου του C_1 και C_2 , να μην επιλέγονται για αριθμητική παλινδρόμηση διότι η αβεβαιότητα σε αυτές είναι ελάχιστη και έτσι μία τέτοια κίνηση απλά θα «επιβάρυνε» το σύστημα με επιπλέον μεταβλητές.

Θα πρέπει να δοκιμαστούν πολλές διαφορετικές μεταβλητές αριθμητικής παλινδρόμησης, διαφορετικές αρχικές τιμές και διαφορετικοί συντελεστές βαρύτητας. Εάν τα αποτελέσματα εξακολουθούν να μην είναι ικανοποιητικά, τότε αναζητούνται πιθανές ασυνέπειες στα δεδομένα.

4.2 Μεταβλητές αριθμητικής παλινδρόμησης

Δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης (C_1 - C_{7+})

Μεγάλη επίδραση στον υπολογισμό της πίεσης κορεσμού (ειδικά στο τελευταίο κλάσμα C_7+). Εάν υπάρχει σημαντική ποσότητα συστατικών μη υδρογονανθράκων HC, οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ των μη υδρογονανθράκων HC και των ψευδοσυστατικών μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως παράμετροι αριθμητικής παλινδρόμησης.

Κρίσιμη θερμοκρασία T_c και πίεση P_c

Οι μεταβλητές αυτές επηρεάζουν την πίεση κορεσμού. Η κρίσιμη θερμοκρασία T_c και η κρίσιμη πίεση P_c για το βαρύτερο ψευδοσυστατικό έχει μεγάλη επίδραση στην πίεση του σημείου δρόσου.

Μέσο μοριακό βάρος ψευδοσυστατικών

Το μοριακό βάρος ψευδοσυστατικών συγκεκριμένων δεδομένων εισαγωγής μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μεταβλητή αριθμητικής παλινδρόμησης, λόγω αναφερόμενης αβεβαιότητας των μοριακών βαρών. Επίσης θα επηρεάσει την πίεση κορεσμού αλλά και την πυκνότητα, κυρίως λόγω της σχέσης με το μοριακό βάρος με το ειδικό βάρος.

Διόρθωση όγκου

Η διόρθωση όγκου επηρεάζει μόνο την πυκνότητα. Οι θερμοκρασιακά εξαρτώμενες διορθώσεις όγκου μπορούν να χρησιμοποιηθούν, εάν οι πυκνότητες του πετρελαίου δεξαμενής αποθεμάτων (STO) αλλά και του πετρελαίου ταμιευτήρα δεν μπορούν να αντιστοιχηθούν με ένα σύνολο παραγόντων διόρθωσης όγκου.

4.3 Έλεγχοι συνέπειας μοντέλου

Θα πρέπει να γίνεται πάντοτε έλεγχος για την συνέπεια του μοντέλου. Πιο συγκεκριμένα να γίνεται έλεγχος του σημείου δρόσου αλλά και των τιμών των ιδιοτήτων των συστατικών και πιο συγκεκριμένα του μοριακού βάρους, του ειδικού βάρους, της κρίσιμης θερμοκρασίας, της κρίσιμης πίεσης καθώς και του ακεντρικού παράγοντα. Οι σωστές τιμές των ιδιοτήτων των συστατικών θα δώσουν και σωστά αποτελέσματα των πειραμάτων που ζητείται από το μοντέλο, μέσω του προγράμματος του winprop, να προσομοιώσει.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Βάση δεδομένων και πρόγραμμα Winprop

5.1 Πρόγραμμα Winprop

Το WinProp είναι ένα πρόγραμμα καταστατικών εξισώσεων πολυφασικής ισορροπίας και καθορισμού των ιδιοτήτων της CMG. Το WinProp διαθέτει τεχνικές για τον χαρακτηρισμό του βαρέως κλάσματος ενός ρευστού πετρελαίου, την ομαδοποίηση συστατικών, την αντιστοίχιση των εργαστηριακών δεδομένων PVT μέσω αριθμητικής παλινδρόμησης, την δημιουργία διαγραμμάτων φάσης, τους υπολογισμούς διαβάθμισης της σύστασης και την προσομοίωση διεργασιών ροής. Τα εργαστηριακά πειράματα που εξετάστηκαν στο WinProp περιλαμβάνουν τεστ διαχωριστήρα, την μελέτη σταθερής μάζας, το τεστ διαφορικής εξάτμισης και την δοκιμή μείωσης όγκου και διόγκωσης.

Το πρόγραμμα απευθύνεται κυρίως σε μηχανικούς ταμιευτήρων για την πρόβλεψη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών ταμιευτήρα. Απαιτεί κάποια γνώση της συμπεριφοράς φάσεων, καθώς σχετίζεται με τους διαφορετικούς τύπους ρευστών που βρίσκονται στους ταμιευτήρες. Το WinProp επιτρέπει στον χρήστη να εισάγει τα δεδομένα ώστε να εκτελεστούν οι υπολογισμοί των ιδιοτήτων των φάσεων αλλά και να προβληθούν τα αποτελέσματα τους σε μορφή κειμένου και γραφικών απεικονίσεων στο παράθυρο του προγράμματος.

5.2 Διαδικασία προσομοίωσης

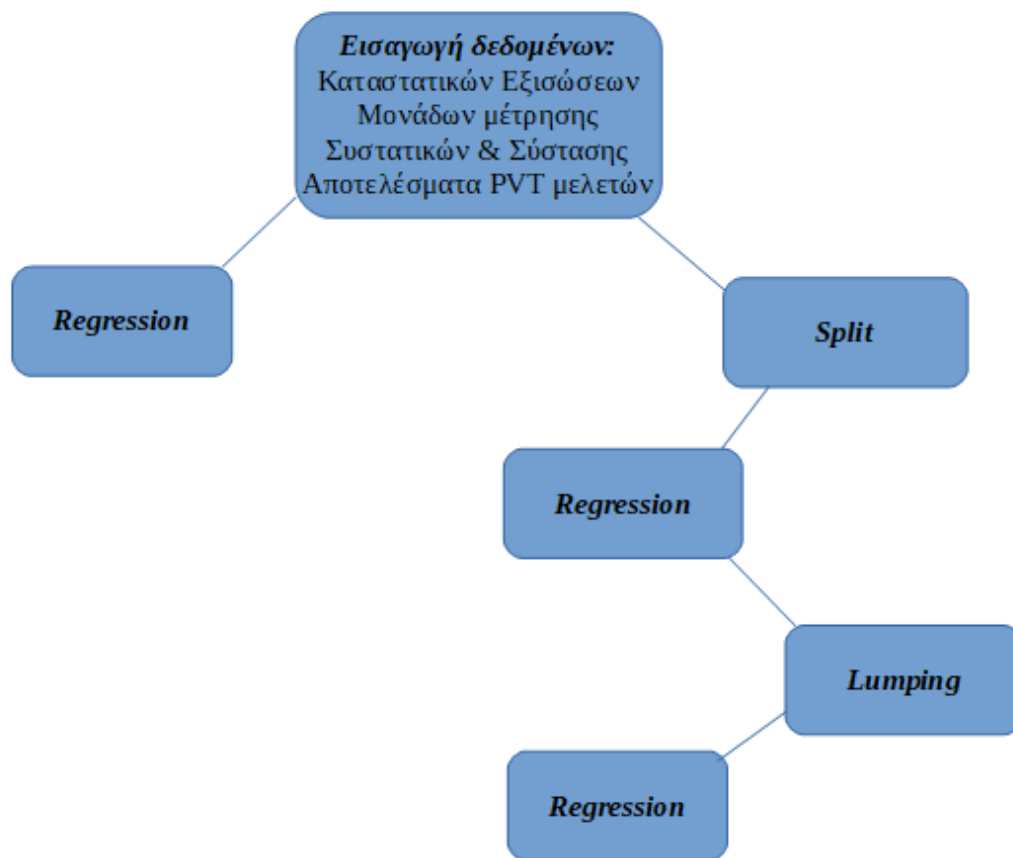
Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιέχει τα εξής βήματα:

- 1) Επιλογή του μαθηματικού μοντέλου (κυβική καταστατική εξίσωση) με βάση το οποίο θα πραγματοποιηθούν στην συνέχεια όλοι οι υπολογισμοί καθώς και η θερμοδυναμική προσομοίωση του ρευστού με ταυτόχρονη εισαγωγή των μονάδων μέτρησης.
- 2) Εισαγωγή δεδομένων πετρελαϊκού ρευστού: ενώσεις που συμμετέχουν, σύσταση αυτών καθώς και του βαρέως κλάσματος C_{12+} .

3) Εισαγωγή των εργαστηριακών PVT μελετών που θέλουμε να τρέξει το πρόγραμμα με ταυτόχρονη εισαγωγή των πραγματικών εργαστηριακών αποτελεσμάτων για άμεση σύγκριση. Συγκεκριμένα οι PVT μελέτες που θα επιλεγούν είναι: α) το πείραμα σταθερής μάζας, β) το πείραμα διαφορικής εξάτμισης και γ) το τεστ διαχωριστήρα.

4) Στην συνέχεια ακολουθούμε δύο διαφορετικά μονοπάτια με βάση το παρακάτω σχεδιάγραμμα:

5.2.1 Σχεδιάγραμμα διαδικασίας προγράμματος Winprop



4α) Στην πρώτη περίπτωση (αριστερή πλευρά σχεδιαγράμματος) πραγματοποιούμε αμέσως μετά αριθμητική παλινδρόμηση ούτως ώστε να αλλάξουμε τις παραμέτρους των εξισώσεων ώστε αυτές να προσομοιάζουν καλύτερα το ρευστό. Πάντα ως σημείο αναφοράς για το μέγεθος της απόκλισης από τις πραγματικές τιμές χρησιμοποιούμε τα πραγματικά πειραματικά αποτελέσματα των PVT μελετών. Για την πραγματοποίηση την αριθμητική παλινδρόμησης επιλέγουμε συγκεκριμένα τις παραμέτρους εκείνες, των οποίων τις τιμές επιτρέπουμε στο σύστημα να αλλάξει, ορίζοντας συγκεκριμένο εύρος τιμών και ορίζοντας συντελεστές βαρύτητας ώστε να βελτιστοποιηθούν οι εξισώσεις που προσομοιάζουν το ρευστό.

4β) Στην δεύτερη περίπτωση πριν από την αριθμητική παλινδρόμηση πραγματοποιούμε διαχωρισμό του βαρέως κλάσματος C₁₂+ σε περισσότερα συστατικά με δύο διαφορετικές μεθόδους:

- την Εκθετική μέθοδο (του Pedersen et al. (1983, 1984) όπου πρότειναν ότι για αριθμούς άνθρακα (C_N) πάνω από C₆ εμφανίζεται μια κατά προσέγγιση γραμμική σχέση μεταξύ του αριθμού άνθρακα και του λογάριθμου του αντίστοιχου κλάσματος mole, _{zn}) και
- την Γάμμα μέθοδο (του Whitson (1983) όπου εκφράζει τη μοριακή κατανομή με το μοριακό βάρος μέσω μιας συνάρτησης πυκνότητας πιθανότητας σε μοριακό βάρος).

Στην συνέχεια πραγματοποιούμε αριθμητική παλινδρόμηση όπως και στην πρώτη περίπτωση (βλ. 4α) και συγκρίνουμε τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων επιλέγοντας τα καλύτερα συνολικά αποτελέσματα, δηλαδή τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνοντας υπόψη και τα τρία πειράματα (βλ. μελέτη σταθερής μάζας, τεστ διαχωριστήρα και τεστ διαφορικής εξάτμισης) και όχι μονοσήμαντα σε σχέση με ένα μόνο πείραμα.

5) Έπειτα έχοντας επιλέξει την μέθοδο με βάση την οποία πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός (Γάμμα ή Εκθετική), πραγματοποιούμε ομαδοποίηση των συστατικών καταλήγοντας σε συνολικό αριθμό συστατικών (στην πραγματικότητα ψευδοσυστατικών) μικρότερο από αυτό της αρχικής σύστασης.

6) Τέλος πραγματοποιείται και πάλι αριθμητική παλινδρόμηση ώστε για τελευταία φορά να βελτιστοποιήσουμε τις εξισώσεις παίρνοντας τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα.

5.2.2 Αριθμητική παλινδρόμηση

Όπως είδαμε και σε προγενέστερο κεφάλαιο η αριθμητική παλινδρόμηση είναι μια αριθμητική μέθοδος για την βελτιστοποίηση της προσομοίωσης ρευστών υδρογονανθράκων σε συνθήκες ταμιευτήρα δηλαδή για την βελτίωση των παραμέτρων της κυβικής καταστατικής εξίσωσης που τα περιγράφει.

Ένας απο τους βασικούς λόγους αξιοποίησης της αριθμητικής παλινδρόμησης στα ρευστά ταμιευτήρων είναι ότι η βαριά ομαδοποίηση σε μελέτες προσομοίωσης ταμιευτήρων συχνά θα επιδεινώσει την ποιότητα των αποτελεσμάτων προσομοίωσης σε κάποιο βαθμό.

Η αριθμητική παλινδρόμηση καταλήγει να αποτελεί εν τέλει μιά δύσκολη παρόλα αυτά απαραίτητη διαδικασία. Η μελέτη της διαδικασίας αυτής μπορεί και πρέπει να γίνει σε πολλά στάδια.

5.2.3 Επιλογή παραμέτρων

Η επιλογή παραμέτρων αποτελεί την πρώτη και βασική διαδικασία αφού δίνεται κατεύθυνση στο πρόγραμμα σχετικά με το ποιές παραμέτρους των συστατικών θα γίνει η αριθμητική παλινδρόμηση. Παράμετροι που μπορεί να επιλεχθούν είναι η κρίσιμη πίεση, θερμοκρασία και όγκος, ο ακεντρικός παράγοντας, το μοριακό βάρος, η διόρθωση όγκου, ο συντελεστής διόρθωσης όγκου, οι παράμετροι ωμέγα A και B, οι συντελεστές αλληλεπίδρασης κάθε ζεύγους συστατικών και οι παράμετροι ιξώδους.

Σημαντικό είναι να αναφέρουμε ότι η επιλογή των παραμέτρων αυτών μπορεί να γίνει στην αρχή της προσομοίωσης πριν από άλλες διαδικασίες όπως η επιλογή συντελεστών πυκνότητας παρόλα αυτά είναι πολύ πιθανόν να δημιουργηθεί η ανάγκη επαναπροσδιορισμού των επιλεγόμενων παραμέτρων.

5.2.4 Όρια τιμών παραμέτρων

Ένα άλλο σημαντικό βήμα μπορεί να αποτελεί ο ορισμός νέων ορίων (άνω και κάτω) στις τιμές των παραμέτρων. Σημαντικό είναι παρά τις όποιες αλλαγές να μην επιτρέψουμε οι τιμές των παραμέτρων να είναι τέτοιες ώστε να χάνουν την φυσική τους ερμηνεία. Παρόλα αυτά η διαδικασία αυτή θέλει ιδιαίτερη προσοχή διότι πολύ μικρές αλλαγές στο εύρος των τιμών μπορεί να επιφέρουν τεράστιες αλλαγές στις τιμές των αποτελεσμάτων και ως επι το πλείστον να οδηγήσουν σε τεράστια σφάλματα.

5.2.5 Συντελεστές βαρύτητας

Η χρήση συντελεστών είναι μια διαδικασία απαραίτητη. Δεν νοείται αριθμητική παλινδρόμηση χωρίς την επιλογή συντελεστών βαρύτητας. Ακόμα και αν γίνει η βέλτιστη επιλογή παραμέτρων αναπόφευκτα θα δημιουργηθούν σημαντικές αποκλίσεις στις τιμές των μεγεθών των πειραμάτων που προσομοιάζει το Winprop. Αυτό το κενό λοιπόν (τις αποκλίσεις) έρχονται να καλύψουν οι συντελεστές βαρύτητας αφού δίνουν βασική κατεύθυνση ως προς τα συγκεκριμένα μεγέθη που θέλουμε να εστιάσει περισσότερο το πρόγραμμα σε σχέση με άλλα μεγέθη των πειραμάτων.

5.2.6 Πλήθος μετρήσεων

Κατα την διάρκεια της αριθμητικής παλινδρόμησης υπάρχει η δυνατότητα επιλογής είτε όλων των μετρήσεων των πειραμάτων μαζί είτε κάποιων εξ αυτών. Πιο συγκεκριμένα επιλέγουμε τα πειράματα και ως επί το πλείστον τα δεδομένα με βάση τα οποία θέλουμε να πραγματοποιηθεί η προσομοίωση. Μαθηματικά η αξία του να γίνει η αριθμητική παλινδρόμηση με ένα πείραμα την φορά είναι τεράστια αφού δίνεται στο πρόγραμμα πολύ μικρότερη ποσότητα πληροφορίας για να διαχειριστεί. Εάν δοθούν και τα 3 πειράματα από την αρχή στο πρόγραμμα, τότε τα αποτελέσματα θα είναι πολύ χειρότερα γιατί στόχος του προγράμματος θα είναι η βελτιστοποίηση και των 3 πειραμάτων ταυτοχρόνως ενώ με ένα πείραμα την φορά δίνεται το περιθώριο στο πρόγραμμα να βελτιστοποιεί το κάθε πείραμα ξεχωριστά. Σε κάθε βήμα το πρόγραμμα εστιάζει στο νέο πείραμα που εισάγεται και όχι στα υπόλοιπα πειράματα που είτε έχουν βελτιστοποιηθεί σε προηγούμενο βήμα είτε θα βελτιστοποιηθούν σε επόμενο.

5.3 Αποτελέσματα

Όλα τα αποτελέσματα των πειραμάτων, πριν και μετά την αριθμητική παλινδρόμηση και για τις 4 φορές που πραγματοποιήθηκε, υπάρχουν στο Παράρτημα της διπλωματικής αναλυτικά. Συγκεκριμένα υπάρχουν αποτελέσματα πριν τον διαχωρισμό του βαρέως κλάσματος, μετά τον διαχωρισμό του (μία φορά με την Εκθετική μέθοδο και μία φορά με την Γάμμα μέθοδο) και τέλος μετά την ομαδοποίηση των συστατικών.

Στο σημείο αυτό σημαντικό είναι να αναφερθεί με λεπτομέρειες ο τρόπος με τον οποίο παράχθηκαν τα αποτελέσματα σε κάθε στάδιο. Όπως μπορεί εύκολα να γίνει αντιληπτό η διαδικασία της αριθμητικής παλινδρόμησης είναι μια δύσκολη και χρονοβόρα διαδικασία.

Για την πραγματοποίηση της χρήσιμο μπορεί να φανεί: 1) ο διαχωρισμός ή η ομαδοποίηση του βαρέως κλάσματος προηγούμενως, 2) η πραγματοποίηση της διαδικασίας βήμα-βήμα δηλαδή με ένα πείραμα την φορά και άλλοτε όλα μαζί, 3) η επιλογή συγκεκριμένων παραμέτρων με βάση τις οποίες θα γίνει η παλινδρόμηση, 4) αλλαγές στα ανώτατα και κατώτατα όρια των τιμών που μπορούν να πάρουν οι παράμετροι που έχουν επιλεγεί και τέλος 5) η επιλογή συγκεκριμένων συντελεστών βαρύτητας για να εξομαλυνθούν οι μεγάλες αποκλίσεις.

Στάδιο 1^ο Χωρίς διαχωρισμό βαρέως κλάσματος:

Στην αρχή κάθε σταδίου επιλέγεται η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 1978 και το επιθυμητό σύστημα μονάδων μέτρησης καθώς εισάγεται και η σύσταση του ρευστού. Στην συνέχεια εισάγονται τα πραγματικά αποτελέσματα των 3 πειραμάτων PVT τα οποία προέρχονται από πραγματικές πειραματικές διαδικασίες στο εργαστήριο. Αυτά θα αποτελέσουν το σημείο αναφοράς για την σύγκριση με τα παραγόμενα από το Winprop αποτελέσματα καθόλη την διάρκεια της αριθμητικής παλινδρόμησης.

Το πρώτο στάδιο είναι αυτό κατά το οποίο δεν πραγματοποιήθηκε ούτε διαχωρισμός του βαρέως κλάσματος αλλά ούτε και ομαδοποίηση των συστατικών. Συγκεκριμένα το ρευστό και η σύσταση του διατηρήθηκε ως έχει. Σκοπός στο συγκεκριμένο στάδιο όπως και σε κάθε στάδιο είναι η βελτίωση των παραμέτρων της καταστατικής εξίσωσης για την βελτιωμένη προσομοίωση του ρευστού σε συνθήκες ταμειυτήρα. Για την επίτευξη του στόχου αυτού πραγματοποιείται προσομοίωση των 3 πειραμάτων PVT (διαφορική εξάτμιση, τεστ διαχωρισμού και σταθερής μάζας) και στην συνέχεια βελτίωση της προσομοίωσης τους μέσω της αριθμητικής παλινδρόμησης η οποία θα οδηγήσει εν τέλει στην βελτίωση των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου.

Οι παράμετροι που επιτρέπουν στο πρόγραμμα την μετατροπή τους κατά την διάρκεια της αριθμητικής παλινδρόμησης στο συγκεκριμένο στάδιο είναι:

- Pc: C₁₂₊
- Tc: C₁₂₊
- V Shift Coef1: C₁₂₊
- Omega A: CO₂, FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂₊
- Omega B: FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂₊

Οι συντελεστές πυκνότητας που επιλέχθηκαν για τις παραμέτρους του κάθε πειράματος συγκεκριμένα είναι οι εξής:

- Μελέτη σταθερής μάζας:
 - ROV=3
- Διαφορική εξάτμιση:
 - OIL FVF=2
 - GOR=1
 - Residual oil specific gravity at std conditions=4
 - API gravity at std conditions=1
- Τεστ διαχωρισμού:
 - GOR=1
 - OIL FVF=6.2
 - API=1.5

Άξιο αναφοράς είναι ότι το συγκεκριμένο στάδιο παρουσίασε καλά αποτελέσματα βάζοντας όλα τα πειράματα μαζί κατά την αριθμητική παλινδρόμηση και όχι ένα την φορά σε αντίθεση με το στάδιο 2 και 3 (βλ. Διαχωρισμό βαρέως κλάσματος με Εκθετική και Γάμμα μέθοδο).

Στάδιο 2^ο Διαχωρισμός βαρέως κλάσματος με Εκθετική μέθοδο:

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται διαχωρισμός του βαρέως κλάσματος με την Εκθετική μέθοδο δημιουργώντας συστατικά μέχρι και το C₃₅₊. Η συσχέτιση κριτικών ιδιοτήτων που χρησιμοποιείται είναι αυτή του Twu.

Και πάλι πραγματοποιείται προσομοίωση των 3 πειραμάτων PVT (διαφορική εξάτμιση, τεστ διαχωρισμού και μελέτη σταθερής μάζας) και στην συνέχεια βελτίωση της προσομοίωσης τους μέσω της αριθμητικής παλινδρόμησης η οποία θα οδηγήσει εν τέλει στην βελτίωση των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου.

Οι παράμετροι που επιτρέπουν στο πρόγραμμα την μετατροπή τους κατά την διάρκεια της αριθμητικής παλινδρόμησης στο συγκεκριμένο στάδιο είναι:

- Pc: FC₆, FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂-C₁₃, C₃₄, C₃₅₊
- Tc: FC₆, FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂-C₁₃, C₃₄, C₃₅₊
- Acentric Factor: FC₆, FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂-C₁₃, C₃₄, C₃₅₊
- V Shift Coef1: FC₆, FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂-C₁₃, C₃₄, C₃₅₊
- Omega A: N₂, CO₂, FC₆, FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂-C₁₃, C₃₄, C₃₅₊
- Omega B: N₂, CO₂, C₃₄, C₃₅₊

Οι συντελεστές πυκνότητας που επιλέχθηκαν για τις παραμέτρους του κάθε πειράματος συγκεκριμένα είναι οι εξής:

- Μελέτη σταθερής μάζας:
 - ROV=1
- Διαφορική εξάτμιση:
 - OIL FVF=4
 - GOR=1.3
 - Residual oil specific gravity at std conditions=1
 - API gravity at std conditions=1
- Τεστ διαχωρισμού:
 - GOR=1
 - OIL FVF=9
 - API=6

Στο συγκεκριμένο στάδιο δεν παράχθηκαν καθόλου ικανοποιητικά αποτελέσματα βάζοντας όλα τα πειράματα μαζί κατά την αριθμητική παλινδρόμηση και έτσι υπήρξε η ανάγκη πραγματοποίησης της με ένα πείραμα την φορά το οποίο και έδωσε πολύ καλύτερα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα πρώτα έγινε η αριθμητική παλινδρόμηση με βάση το τεστ διαχωρισμού και στην συνέχεια με βάση το πείραμα διαφορικής εξάτμισης αλλά και την μελέτη σταθερής μάζας. Η επιλογή αυτής της σειράς έγινε βάση του πειράματος που είχε την μεγαλύτερη απόκλιση από τις πραγματικές πειραματικές τιμές (οταν πραγματοποιήθηκε αριθμητική παλινδρόμηση με όλα τα πειράματα μαζί) και αποτελούσε το δυσκολότερο στην βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων του.

Στάδιο 3^ο Διαχωρισμός βαρέως κλάσματος με Γάμμα μέθοδο:

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται διαχωρισμός του βαρέως κλάσματος με την Γάμμα μέθοδο δημιουργώντας συστατικά μέχρι και το C₃₆₊. Η συσχέτιση κριτικών ιδιοτήτων που χρησιμοποιείται είναι αυτή του Twu.

Και πάλι πραγματοποιείται προσομοίωση των 3 πειραμάτων PVT (διαφορική εξάτμιση, τεστ διαχωρισμού και μελέτη σταθερής μάζας) και στην συνέχεια βελτίωση της προσομοίωσης τους μέσω της αριθμητικής παλινδρόμησης η οποία θα οδηγήσει εν τέλει στην βελτίωση των παραμέτρων του μαθηματικού μοντέλου.

Οι παράμετροι που επιτρέπουν στο πρόγραμμα την μετατροπή τους κατά την διάρκεια της αριθμητικής παλινδρόμησης στο συγκεκριμένο στάδιο είναι:

- Pc: FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₄, C₃₅, C₃₆₊
- Tc: FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₄, C₃₅, C₃₆₊
- Acentric Factor: FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₄, C₃₅, C₃₆₊
- V Shift Coef1: FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₄, C₃₅, C₃₆₊
- Omega A: N₂, CO₂, FC₇, FC₈, FC₉, FC₁₀, FC₁₁, C₁₂, C₁₃, C₃₄, C₃₅, C₃₆₊
- Omega B: N₂, CO₂, C₃₄, C₃₅, C₃₆₊

Οι συντελεστές πυκνότητας που επιλέχθηκαν για τις παραμέτρους του κάθε πειράματος συγκεκριμένα είναι οι εξής:

- Μελέτη σταθερής μάζας:
 - ROV=3
- Διαφορική εξάτμιση:
 - OIL FVF=10
 - GOR=6
 - Residual oil specific gravity at std conditions=1
 - API gravity at std conditions=1
- Τεστ διαχωρισμού:
 - GOR=1
 - OIL FVF=26
 - API=4

Στο συγκεκριμένο στάδιο δεν παράχθηκαν καθόλου ικανοποιητικά αποτελέσματα βάζοντας όλα τα πειράματα μαζί κατά την αριθμητική παλινδρόμηση και έτσι υπήρξε η ανάγκη πραγματοποίησης της με ένα πείραμα την φορά το οποίο και έδωσε πολύ καλύτερα αποτελέσματα. Συγκεκριμένα πρώτα έγινε η αριθμητική παλινδρόμηση με βάση το τεστ διαχωρισμού και στην συνέχεια με βάση το πείραμα διαφορικής εξάτμισης αλλά και την μελέτη σταθερής μάζας. Η επιλογή αυτής της σειράς έγινε βάση του πειράματος που είχε την μεγαλύτερη απόκλιση από τις πραγματικές πειραματικές τιμές (οταν πραγματοποιήθηκε αριθμητική παλινδρόμηση με όλα τα πειράματα μαζί) και αποτελούσε το δυσκολότερο στην βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων του.

Στάδιο 4^ο Ομαδοποίηση συστατικών:

Αυτό αποτελεί το 4^ο και τελευταίο στάδιο. Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται ομαδοποίηση των συστατικών τα οποία προηγουμένως έχουν διαχωριστεί (βλ. 2^ο και 3^ο στάδιο). Συγκεκριμένα η μέθοδος διαχωρισμού που έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα ήταν η Εκθετική και όχι η Γάμμα για αυτό ακριβώς τον λόγο το 4^ο στάδιο πραγματοποιείται πάνω στα δεδομένα και αποτελέσματα του 2^{ου} σταδίου.

Η ομαδοποίηση μας δίνει την δυνατότητα να ομαδοποιήσουμε όλα τα συστατικά σε 6 μόνο ψευδοσυστατικά. Συγκεκριμένα τα παραγόμενα ψευδοσυστατικά είναι τα εξής:

- N_2-CH_4
- $CO_2-C_3H_8$
- IC_4-C_6
- C_7-C_{21}
- $C_{22}-C_{29}$
- $C_{30}-C_{35}$

Η ομαδοποίηση όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο μπορεί να πραγματοποιηθεί με πολλούς διαφορετικούς τρόπους. Η μέθοδος που επιλέχθηκε στην προκειμένη είναι αυτή του Pedersen. Συγκεκριμένα αποτελεί μια ομαδοποίηση με βάση το βάρος όπου κάθε ψευδοσυστατικό περιέχει περίπου την ίδια ποσότητα βάρους και όπου τα T_c , P_c και ω των ψευδοσυστατικών ευρίσκονται ως μέσοι όροι βάρους T_c , P_c και ω του μεμονωμένου αριθμού κλασμάτων άνθρακα.

Component	Mole Weight	Mole Weight %	Teams	%
N2	28.013	0.31	1	0.49
CH4	16.043	0.18	1	
CO2	44.01	0.49	2	1.33
C2H6	30.07	0.34	2	
C3H8	44.097	0.49	2	
IC4	58.124	0.65	3	3.89
NC4	58.124	0.65	3	
IC5	72.151	0.81	3	

NC5	72.151	0.81	3	
FC6	86	0.96	3	
FC7	96	1.08	4	30.61
FC8	107	1.20	4	
FC9	121	1.36	4	
FC10	134	1.50	4	
FC11	147	1.65	4	
C12-C13	173.24695	1.94	4	
C14	194.7265	2.18	4	
C15	208.7525	2.34	4	
C16	222.7785	2.50	4	
C17	236.8045	2.66	4	
C18	250.8305	2.81	4	
C19	264.8565	2.97	4	
C20	278.8825	3.13	4	
C21	292.9085	3.29	4	
C22	306.9345	3.44	5	31.95
C23	320.9605	3.60	5	
C24	334.9865	3.76	5	
C25	349.0125	3.91	5	
C26	363.0385	4.07	5	
C27	377.0645	4.23	5	
C28	391.0905	4.39	5	
C29	405.1165	4.54	5	
C30	419.1425	4.70	6	31.74
C31	433.1685	4.86	6	

C32	447.1945	5.02	6	
C33	461.2205	5.17	6	
C34	475.2465	5.33	6	
C35+	593.898	6.66	6	

Όπως παρατηρούμε στην μέθοδο του Pedersen στόχος δεν είναι η ομαδοποίηση όπου κάθε ψευδοσυστατικό περιέχει περίπου την ίδια ποσότητα βάρους για τα ψευδοσυστατικά κάτω του επτανίου αλλά για τα τελευταία 3 στην προκειμένη ψευδοσυστατικά που εμπεριέχουν μόνο οργανικά συστατικά απο το FC7 μέχρι το C35+. Παρόλα αυτά όπως βλέπουμε υπάρχει μια μικρή απόκλιση μεταξύ των 3 τιμών των ομάδων 4, 5 και 6 (30.61, 31.95 και 31.74). Ο λόγος είναι οτι δεν μπορούμε να μοιράσουμε ένα συστατικό σε δύο ομάδες για να πάρουμε 3 απόλυτα ίσους αριθμούς. Κάνουμε λοιπόν τον διαχωρισμό όσον τον δυνατόν καλύτερα γίνεται με τους υπάρχουν αριθμούς.

Οι παράμετροι που επιτρέπουν στο πρόγραμμα την μετατροπή τους κατα την διάρκεια της αριθμητικής παλινδρόμησης στο συγκεκριμένο στάδιο είναι:

- Pc: IC₄-C₆, C₇-C₂₁
- Tc: IC₄-C₆, C₇-C₂₁
- Acentric Factor: IC₄-C₆, C₇-C₂₁
- V Shift Coef1: C₇-C₂₁
- Omega A: N₂-CH₄, CO₂-C₃H, IC₄-C₆, C₃₀-C₃₅
- Omega B: N₂-CH₄

Οι συντελεστές πυκνότητας που επιλέχθηκαν για τις παραμέτρους του κάθε πειράματος συγκεκριμένα είναι οι εξής:

- Μελέτη σταθερής μάζας:
 - ROV=3
- Διαφορική εξάτμιση:
 - OIL FVF=2.9
 - GOR=2
 - Residual oil specific gravity at std conditions=1
 - API gravity at std conditions=1

- Τεστ διαχωρισμού:
 - GOR=2
 - OIL FVF=7
 - API=5

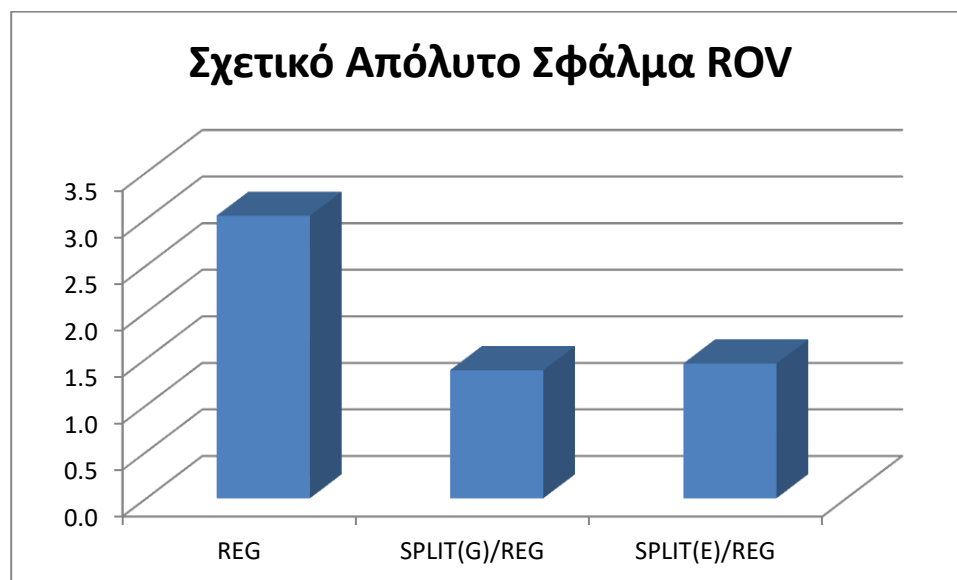
Στο συγκεκριμένο στάδιο παράχθηκαν σχετικά καλά αποτελέσματα ακόμα και όταν η αριθμητική παλινδρόμηση έγινε με όλα τα πειράματα μαζί. Παρόλα αυτά υπήρξε σαφή βελτίωση όταν πραγματοποιήθηκε η αριθμητική παλινδρόμηση με ένα πείραμα την φορά για αυτό και τα αποτελέσματα παράχθηκαν με βάση αυτό το μοντέλο. Φυσικά και σε αυτή την περίπτωση πρώτα πραγματοποιήθηκε αριθμητική παλινδρόμηση με βάση το τεστ διαχωρισμού και στην συνέχεια τα 2 εναπομείναντα πειράματα.

5.3.1 Σύγκριση προσομοίωσης 3 διαφορετικών ρευστών ταμιευτήρα

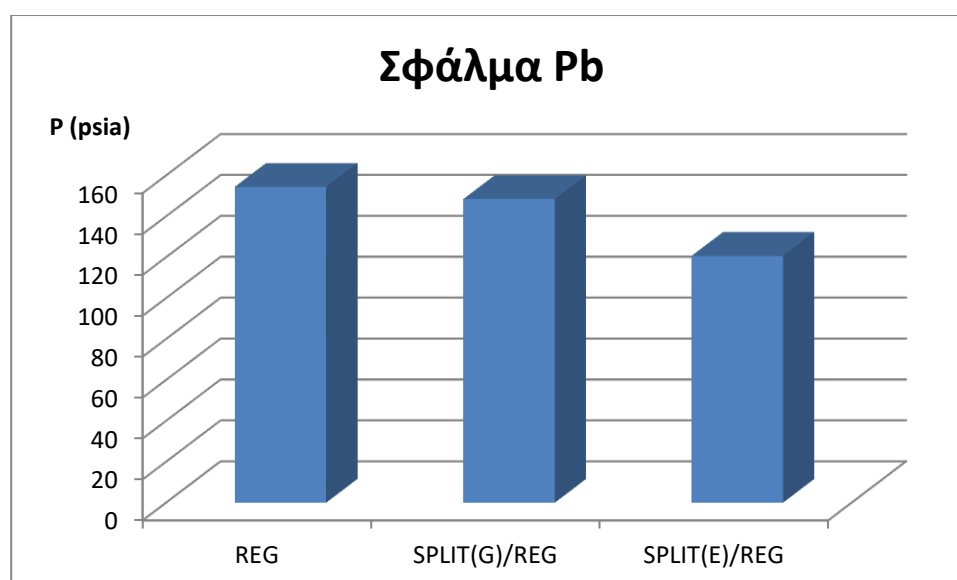
Στην παρούσα διπλωματική έγινε μια δοκιμή για το εάν η ίδια μεθοδολογία της βελτιστοποίησης της προσομοίωσης θα έδινε αποτελέσματα της ίδιας ποιότητας και σε άλλα ρευστά με διαφορετικές συστάσεις. Συγκεκριμένα εξετάστηκε εάν παίρνοντας 2 επιπλέον ρευστά με διαφορετικές συστάσεις και ακολουθώντας τα ίδια ακριβώς βήματα για την πραγματοποίηση της αριθμητικής παλινδρόμησης, μέσω της οποίας βελτιστοποιείτε η προσομοίωση του πρώτου ρευστού, θα παρθούν αποτελέσματα που θα εμφανίζουν σημαντικές ποιοτικές διαφορές δηλαδή μεγάλα σφάλματα.

2ο Ρευστό Ταμιευτήρα

Μελέτη σταθερής μάζας

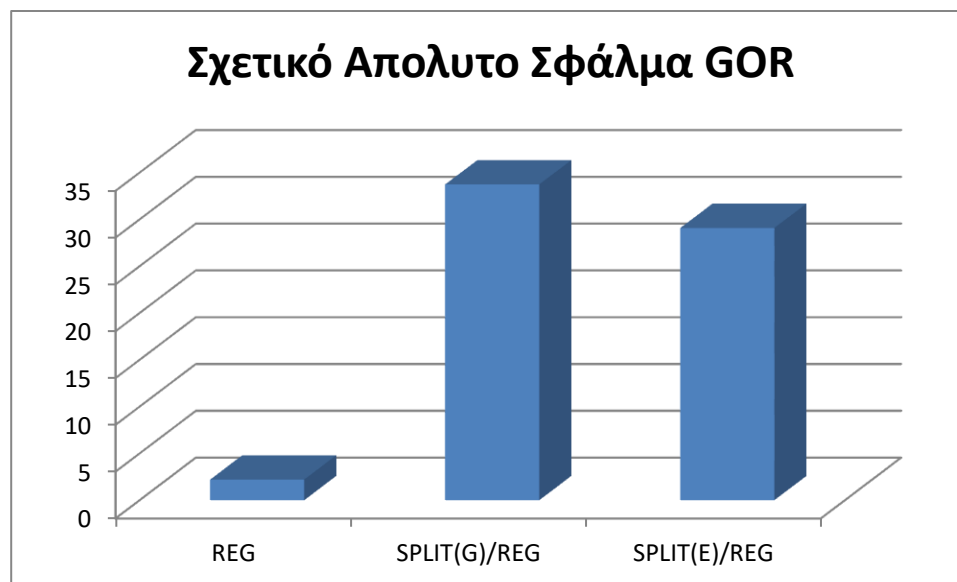


Εικόνα 5.1: Σχετικό απόλυτο σφάλμα ROV στο στάδιο της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο και του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο.

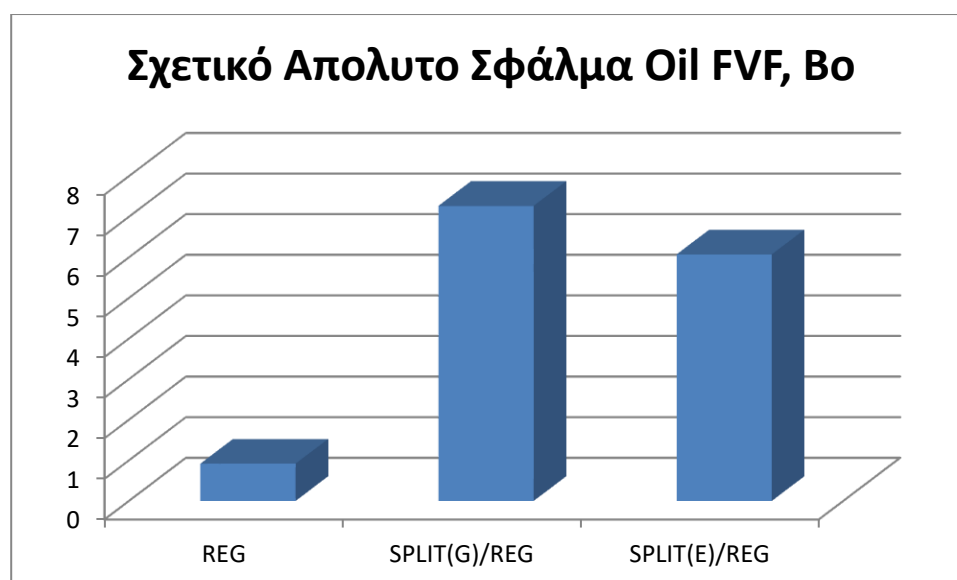


Εικόνα 5.2: Σφάλμα Pb στο στάδιο της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο και του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο.

Τέστ διαφορικής εξάτμισης



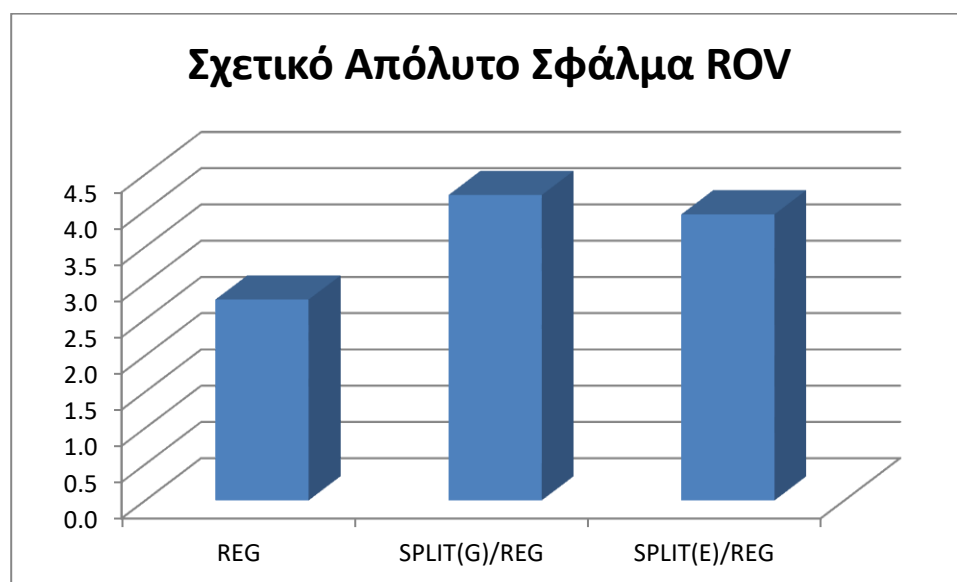
Εικόνα 5.3: Σχετικό απόλυτο σφάλμα GOR στο στάδιο της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο και του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο.



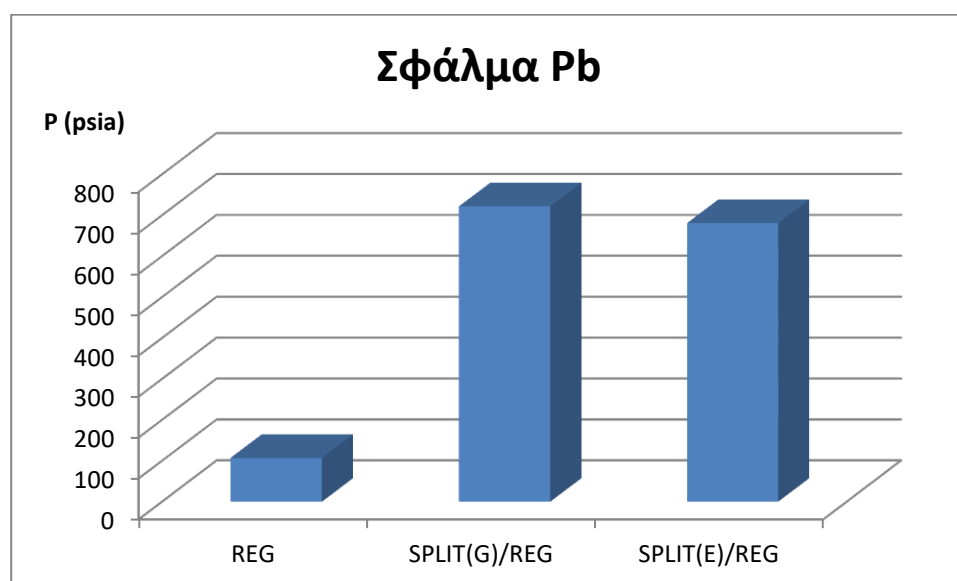
Εικόνα 5.4: Σχετικό απόλυτο σφάλμα Bo στο στάδιο της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο και του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο.

3ο Ρευστό Ταμιευτήρα

Μελέτη σταθερής μάζας

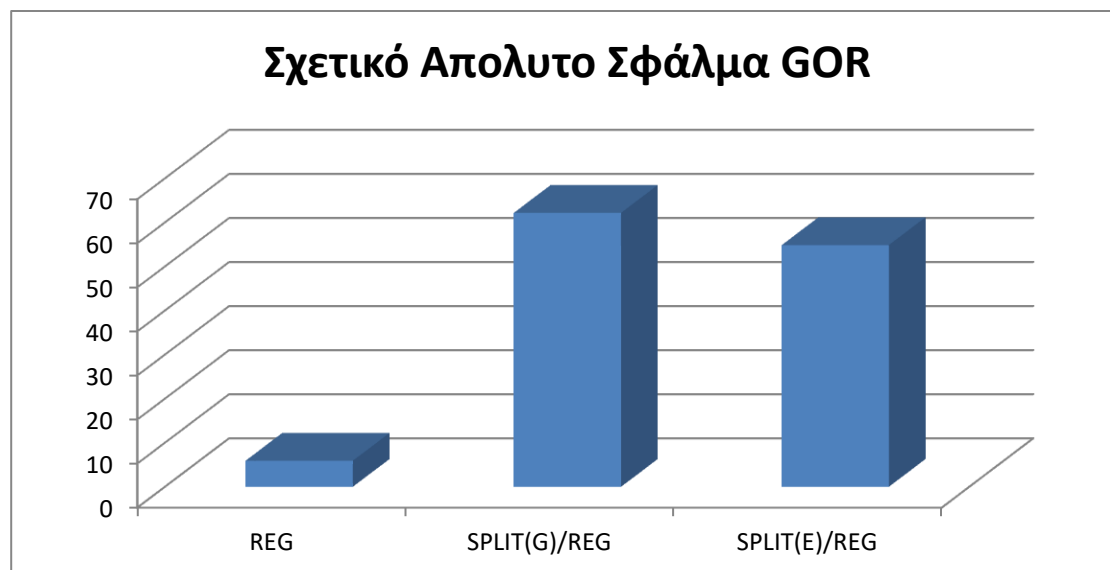


Εικόνα 5.5: Σχετικό απόλυτο σφάλμα ROV στο στάδιο της απλής παλινδρόμησης , του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο και του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο.

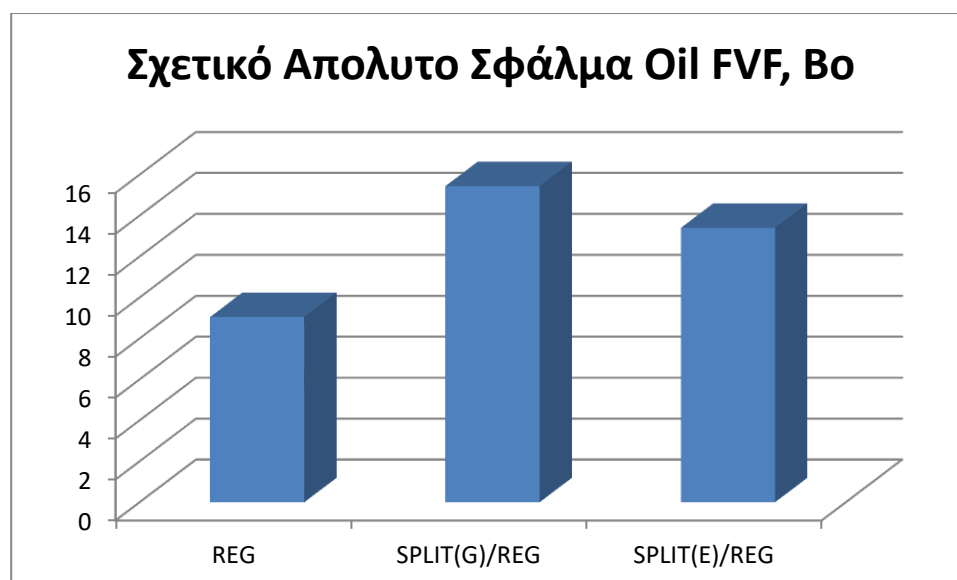


Εικόνα 5.6: Σφάλμα Pb στο στάδιο της απλής παλινδρόμησης , του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο και του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο.

Τέστ διαφορικής εξάτμισης



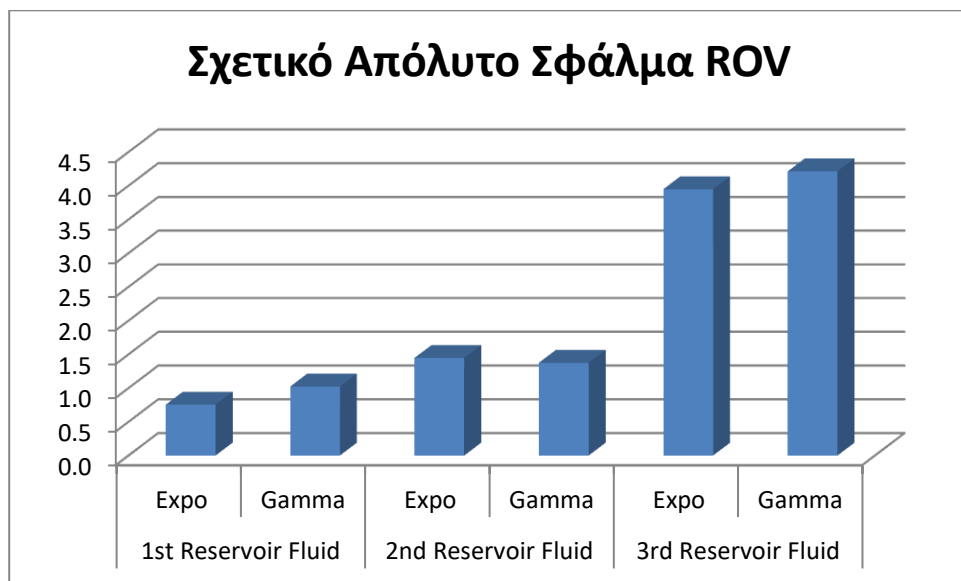
Εικόνα 5.7: Σχετικό απόλυτο σφάλμα GOR στο στάδιο της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο και του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο.



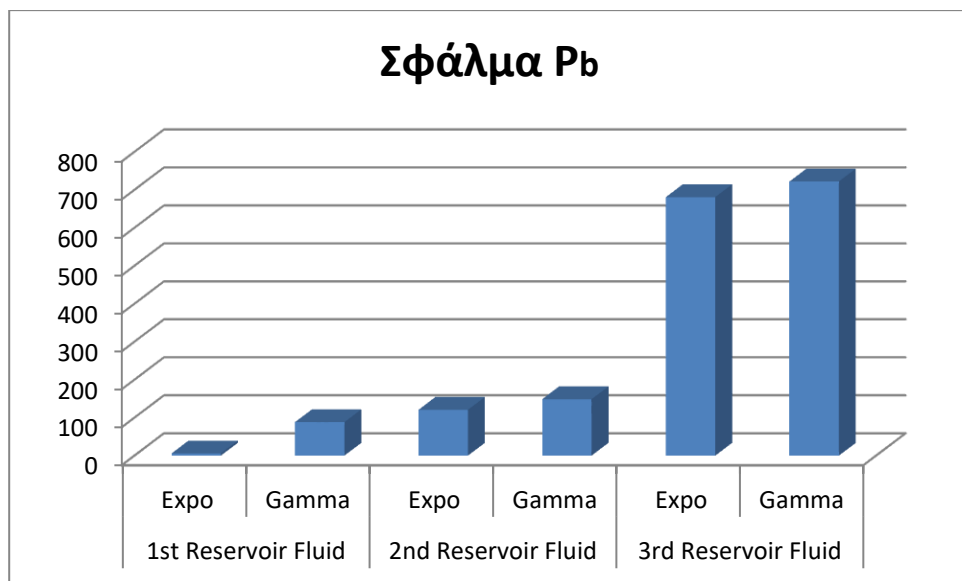
Εικόνα 5.8: Σχετικό απόλυτο σφάλμα Bo στο στάδιο της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο και του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί απο τα σχεδιαγράμματα του σχετικού απόλυτου σφάλματος του ROV και του σφάλματος του σημείου φυσαλίδας P_b (μελέτης σταθερής μάζας) αλλά και τα σχεδιαγράμματα του σχετικού απόλυτου σφάλματος του GOR και του B_o (τεστ διαφορικής εξάτμισης) η χρήση της ίδιας μεθοδολογίας για την βελτιστοποίηση της προσομοίωσης για το 2^ο και 3^ο ρευστό δίνει πολύ κακής ποιότητας αποτελέσματα.

Μελέτη σταθερής μάζας

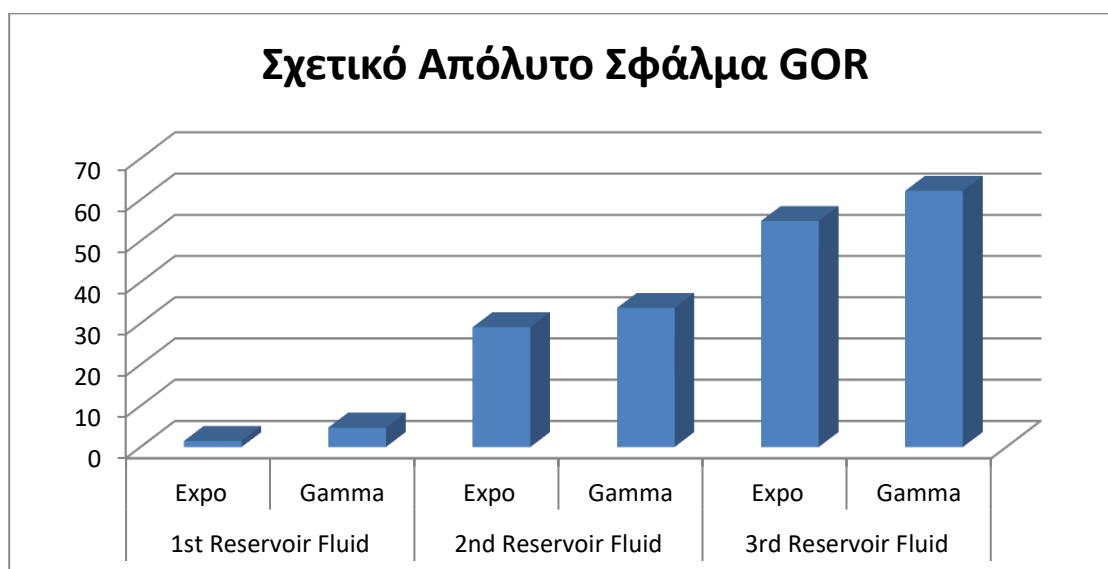


Εικόνα 5.9: Σχετικό απόλυτο σφάλμα ROV για τα στάδια διαχωρισμού με την Γάμμα και Εκθετική μέθοδο στα 3 διαφορετικά πετρελαϊκά ρευστά.

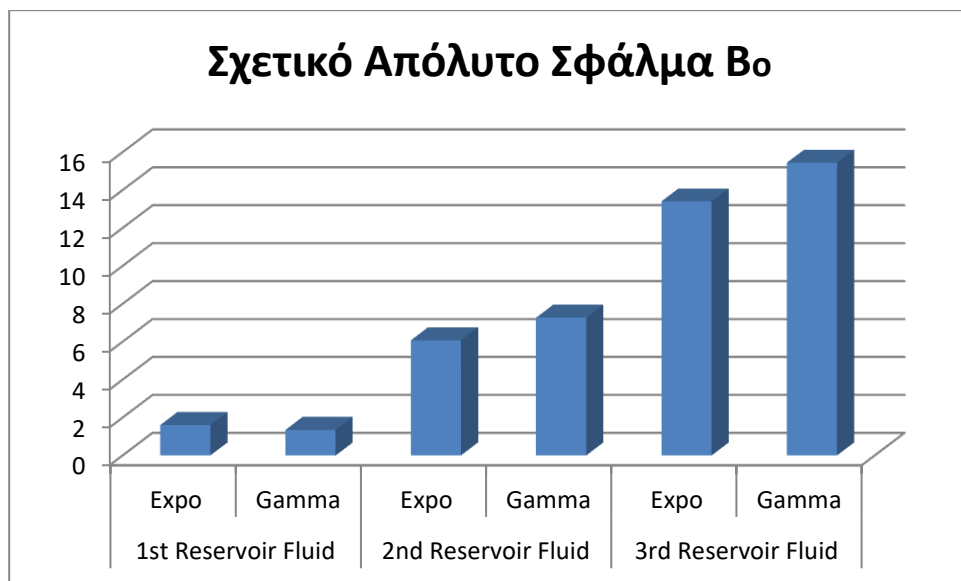


Εικόνα 5.10: Σφάλμα P_b για τα στάδια διαχωρισμού με την Γάμμα και Εκθετική μεθόδο στα 3 διαφορετικά πετρελαϊκά ρευστά.

Τέστ διαφορικής εξάτμισης



Εικόνα 5.11: Σχετικό απόλυτο σφάλμα GOR για τα στάδια διαχωρισμού με την Γάμμα και Εκθετική μεθόδο στα 3 διαφορετικά πετρελαϊκά ρευστά.



Εικόνα 5.12: Σχετικό απόλυτο σφάλμα Β₀ για τα στάδια διαχωρισμού με την Γάμμα και Εκθετική μεθόδο στα 3 διαφορετικά πετρελαϊκά ρευστά.

Παρατηρώντας τις συστάσεις των 3 πετρελαϊκών ρευστών και συγκεκριμένα του 1^{ου} σε σχέση με του 2^{ου} και του 3^{ου} ρευστού, γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι το πρώτο εμφανίζει σημαντικές διαφορές με τα άλλα δύο. Συγκεκριμένα το ποσοστό των ανόργανων είναι πολύ μεγάλο, της τάξεως του 30%, ενώ στα άλλα δύο ρευστά σημαντικά μικρότερο, ειδικά του 2^{ου} ρευστού που δεν ξεπερνάν ούτε το 1%. Το μεθάνιο από την άλλη είναι σημαντικά μικρότερο στο πρώτο πετρέλαιο σε σχέση με τα άλλα δύο, τα οποία εμφανίζουν συστάσεις 4-5 φορές μεγαλύτερη. Τέλος το βαρύ κλάσμα του 1^{ου} ρευστού, αν και δεν είναι ποσοστιαία τόσο μεγάλο σε σχέση με άλλα βαριά πετρέλαια όπου μπορεί να ξεπερνάει ακόμα και το 50%, εμφανίζεται με σύσταση σχεδόν διπλάσια αυτής των ρευστών 2 και 3.

Όλα αυτά δικαιολογούν το γεγονός της απόκλισης της ποιότητας των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης μεταξύ του 1^{ου} και των άλλων δύο ρευστών. Οι συστάσεις των δύο ρευστών υπάρχουν αναλυτικά στο παράρτημα της διπλωματικής.

5.4 Βασικότερα Συμπεράσματα

Το βαρύ κλάσμα του πετρελαίου αποτελεί το πιο δύσκολο τόσο από άποψη χαρακτηρισμού όσο και από άποψη προσομοίωσης κλάσμα του πετρελαίου. Για την επιτυχημένη προσομοίωση του, έχουμε την δυνατότητα του διαχωρισμού του σε περισσότερα συστατικά. Ο διαχωρισμός στην προκειμένη έγινε μέσω της Εκθετικής (στάδιο 2^ο) καθώς και της Γάμμα μεθόδου (στάδιο 3^ο).

Η σύγκριση των 4 διαφορετικών σταδίων (ή ρουτινών) είναι μία όχι τόσο εύκολη διαδικασία αφού απαιτείται η σύγκριση διαφορετικών παραμέτρων και ακριβώς επειδή είναι διαφορετικές οι παράμετροι, δεν μπορεί να οριστεί κάποιου είδους συντελεστής βαρύτητας, δηλαδή δεν μπορεί να οριστεί αυθαίρετα κάποια παράμετρος ως πιο σημαντική έναντι κάποιας άλλης.

Από την άλλη δεν είναι απόλυτα σωστό ούτε το να επιλεχθεί ως καλύτερη η ρουτίνα εκείνη η οποία εμφανίζει το μικρότερο σφάλμα ή μέσο απόλυτο σφάλμα τις περισσότερες φορές, σε σχέση με τις υπόλοιπες 3 ρουτίνες γιατί μας ενδιαφέρει περισσότερο η συνέπεια των αποτελεσμάτων (consistency) από την ακρίβεια (accuracy) τους. Για παράδειγμα μία ρουτίνα από τις 4 θα μπορούσε να δώσει για τις μισές παραμέτρους των πειραμάτων τα καλύτερα αποτελέσματα δηλαδή το μικρότερο σφάλμα ενώ για τις άλλες μισές να δώσει τα χειρότερα αποτελέσματα σε σχέση με τις υπόλοιπες ρουτίνες. Ταυτόχρονα μία άλλη ρουτίνα μπορεί να δίνει σταθερά τα δεύτερα καλύτερα αποτελέσματα για όλες τις παραμέτρους. Παρά το γεγονός ότι η δεύτερη ρουτίνα δεν είχε ποτέ το καλύτερο αποτέλεσμα σε καμία παράμετρο (άρα δεν είχε τη μεγαλύτερη ακρίβεια) σε αντίθεση με την πρώτη, εμφάνιζε σαφώς καλύτερη συνέπεια αποτελεσμάτων (consistency) και ως επί το πλείστον θα μπορούσε να θεωρηθεί συνολικά η ρουτίνα με τα καλύτερα αποτελέσματα.

Με βάση όλα τα παραπάνω θα πρέπει να πραγματοποιηθεί μία συνολική και προσεκτική ανάλυση των αποτελεσμάτων για την εξαγωγή ορθών συμπερασμάτων.

Πριν ξεκινήσει η σύγκριση των 4 σταδίων θα πρέπει να προαποφασιστεί ποιά είδη συγκρίσεων έχουν μεγαλύτερη αξία. Αρχικά θα πρέπει να γίνει μια γενικότερη σύγκριση των 4 σταδίων μεταξύ τους δηλαδή να βρεθεί ποιο στάδιο δίνει τα καλύτερα και ποιά τα χειρότερα αποτελέσματα. Στην συνέχεια θα πρέπει να συγκριθούν τα στάδια του διαχωρισμού της Εκθετικής και της Γάμμα μεθόδου ώστε να εξαχθεί το συμπέρασμα σχετικά με το ποιά είναι η καλύτερη μέθοδος από τις δύο. Έπειτα θα πρέπει να γίνει μία σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των σταδίων του διαχωρισμού με το στάδιο της ομαδοποίησης. Τέλος σημαντική είναι η σύγκριση μεταξύ του σταδίου της απλής αριθμητικής παλινδρόμησης και των υπολοίπων υπό την έννοια ότι έχει αξία να αποφανθούμε σχετικά με το πόσο ωφέλιμη είναι η διαδικασία της ομαδοποίησης αλλά και του διαχωρισμού του βαρέως κλάσματος.

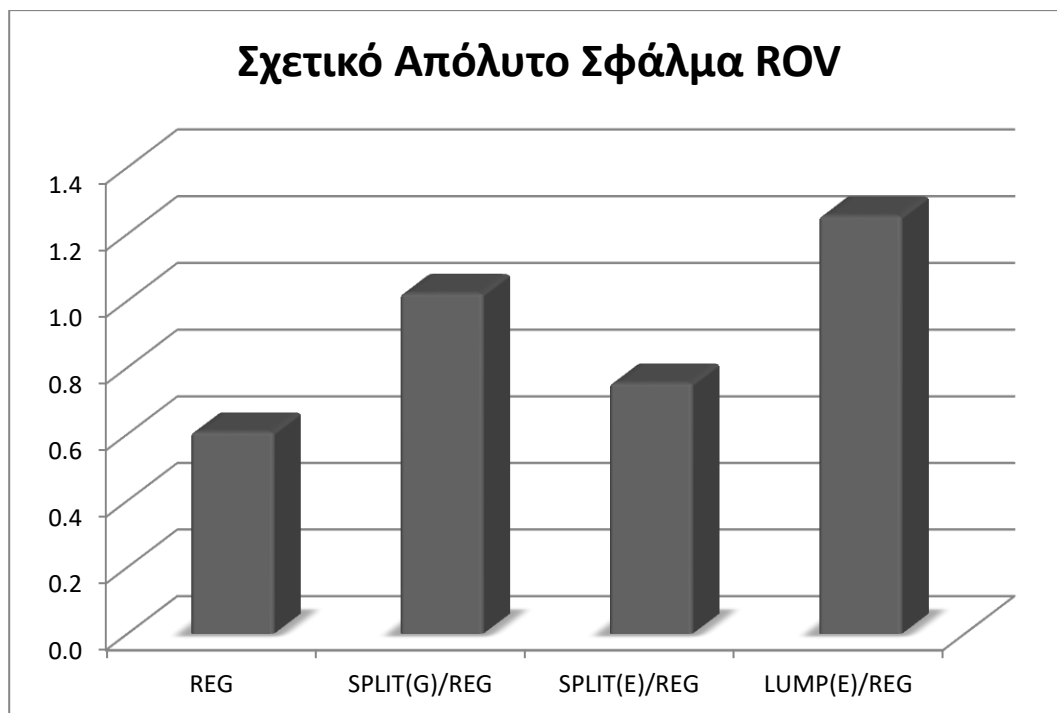
Παρακάτω παρατίθενται τα σχεδιαγράμματα που απεικονίζουν τις αποκλίσεις των τιμών των παραμέτρων από τις πραγματικές τους τιμές (σχετικό απόλυτο σφάλμα, σφάλμα %) για κάθε στάδιο.

Όπως θα γίνει σαφές και από τα παρακάτω αποτελέσματα η Εκθετική μέθοδος εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα από την Γάμμα μέθοδο. Συγκεκριμένα εμφανίζει όχι μόνο μεγαλύτερη συνέπεια (consistency) αλλά και καλύτερη ακρίβεια (accuracy) από την Γάμμα μέθοδο καθιστώντας την συνολικά ανώτερη σχεδόν σε όλο τα στάδια της προσομοίωσης και άρα την ιδανικότερη μέθοδο.

1^ο Ρευστό Ταμιευτήρα

Μελέτη σταθερής μάζας

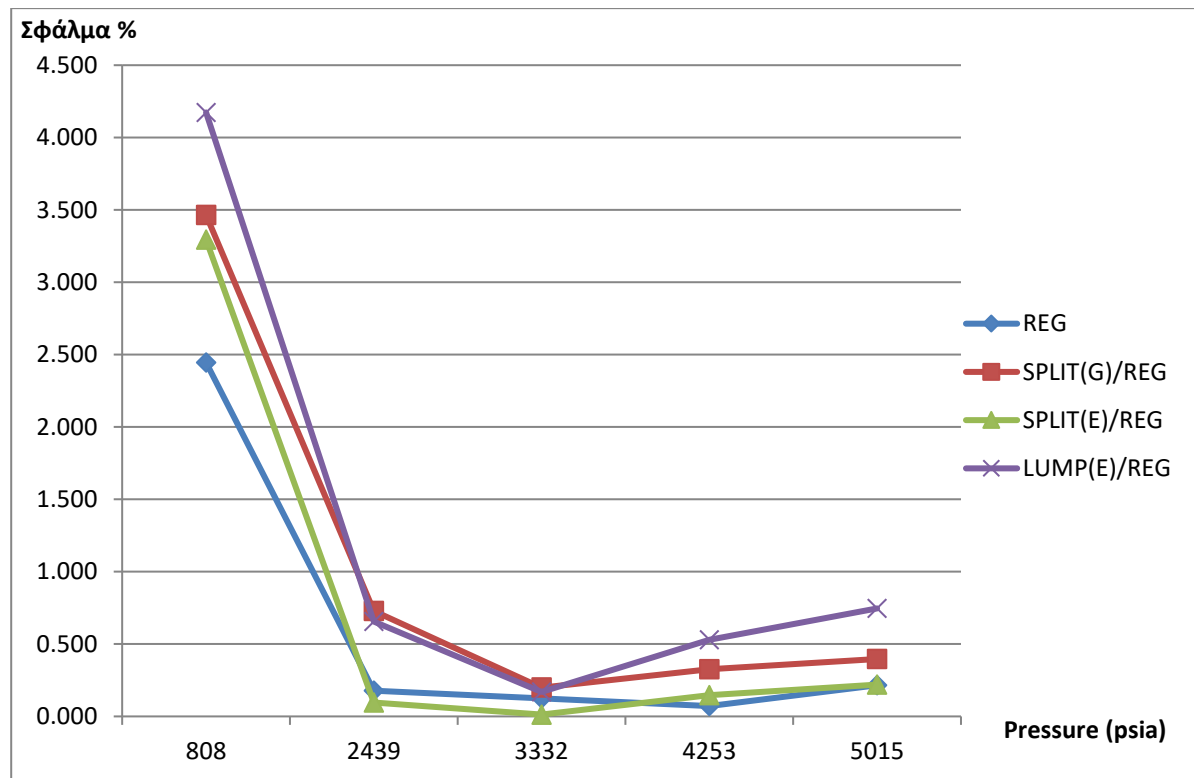
Η παράμετρος του ROV εμφανίζεται με μικρότερο σχετικό απόλυτο σφάλμα στο στάδιο της απλής παλινδρόμησης ενώ με μέγιστο σχετικό απόλυτο σφάλμα στο στάδιο της ομαδοποίησης. Η εκθετική μέθοδος δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την Γάμμα μέθοδο, ενώ τα στάδια διαχωρισμού του βαρέως κλάσματος (της Εκθετικής και της Γάμμα μεθόδου) εμφανίζουν καλύτερα αποτελέσματα από το στάδιο της ομαδοποίησης.



Εικόνα 5.13: Σχετικό απόλυτο σφάλμα ROV στα στάδια της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο, του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο και της ομαδοποίησης.

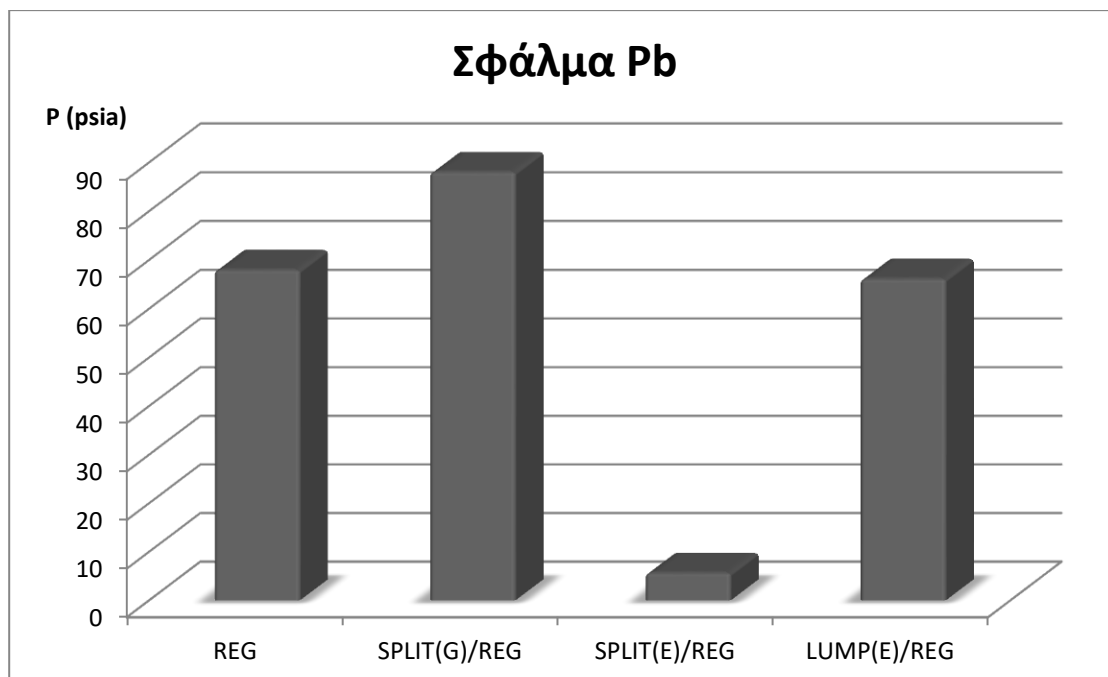
Παρακάτω απεικονίζεται το σχεδιάγραμμα του σφάλματος % συναρτήσεως των πιέσεων για την παράμετρο του ROV. Σε αντίθεση με το παραπάνω σχεδιάγραμμα σχετικού απόλυτου σφάλματος του ROV εδώ υπάρχει η δυνατότητα να φανεί το εύρος των πιέσεων όπου το κάθε στάδιο δίνει καλύτερα αλλά και χειρότερα αποτελέσματα συνεπώς και δίνεται μια καλύτερη εικόνα. Αν και συνολικά το στάδιο της απλής παλινδρόμησης δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το στάδιο του διαχωρισμού της εκθετικής μεθόδου για την συγκεκριμένη παράμετρο, όπως φαίνεται και παρακάτω πριν από το σημείο φυσαλίδας (3332 psia) μέχρι λίγο μετά τα 2439 psia, το στάδιο του διαχωρισμού της εκθετικής μεθόδου εμφανίζει μικρότερο σφάλμα.

Μία πιθανή πρόταση θα ήταν η χρήση του μαθηματικού μοντέλου του συγκεκριμένου σταδίου μόνο για το συγκεκριμένο εύρος πιέσεων όπου και εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα ενώ για όλες τις υπόλοιπες τιμές πιέσεων να γίνει η χρήση του μαθηματικού μοντέλου του σταδίου της απλής παλινδρόμησης άρα και να χρησιμοποιηθούν συνδυαστικά.



Εικόνα 5.14: Σφάλμα % ROV στα στάδια της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο, του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο και της ομαδοποίησης.

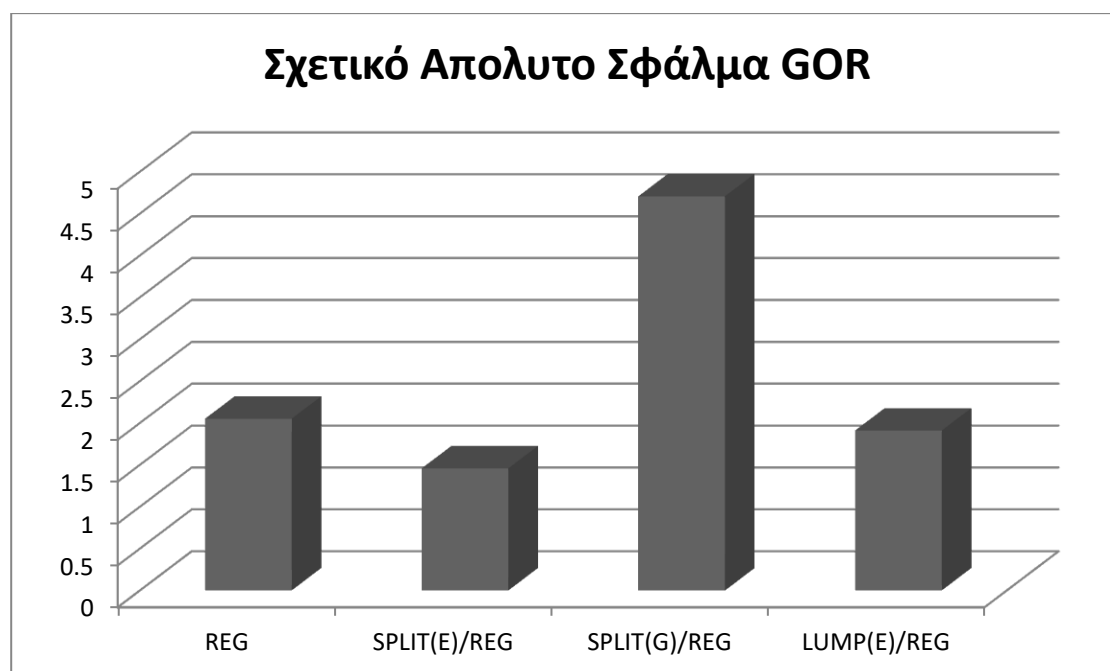
Η παράμετρος του P_b εμφανίζεται με μικρότερο σφάλμα στο στάδιο του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο ενώ με μέγιστο σφάλμα στο στάδιο του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο, συνεπώς η εκθετική μέθοδος δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την Γάμμα. Το στάδιο του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο εμφανίζει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα από το στάδιο της ομαδοποίησης ενώ το στάδιο της απλής παλινδρόμησης εμφανίζει χειρότερα αποτελέσματα τόσο από το στάδιο της ομαδοποίησης όσο και από το στάδιο του διαχωρισμού (της Εκθετικής μεθόδου).



Εικόνα 5.15: Σφάλμα Pb στα στάδια της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο, του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο και της ομαδοποίησης.

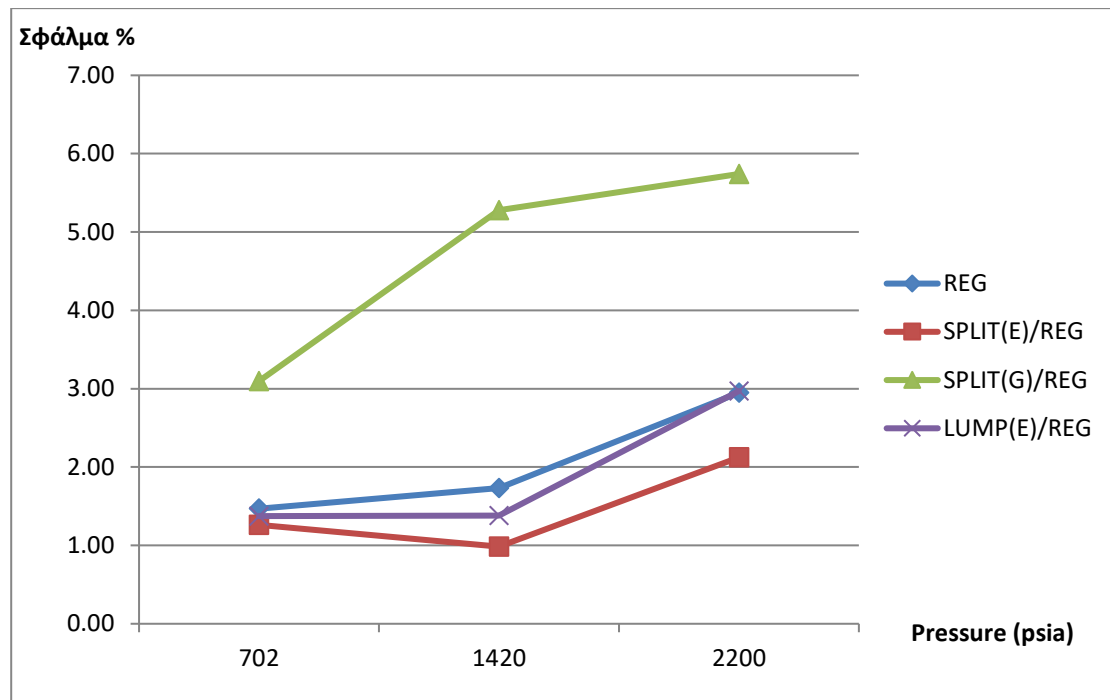
Τέστ διαφορικής εξάτμισης

Η παράμετρος του GOR εμφανίζεται με μικρότερο σχετικό απόλυτο σφάλμα στο στάδιο του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο ενώ με μέγιστο σχετικό απόλυτο σφάλμα στο στάδιο του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο, συνεπώς η εκθετική μέθοδος δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την Γάμμα. Το στάδιο του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο εμφανίζει καλύτερα αποτελέσματα από το στάδιο της ομαδοποίησης ενώ το στάδιο της απλής παλινδρόμησης εμφανίζει χειρότερα αποτελέσματα τόσο από το στάδιο της ομαδοποίησης όσο και από το στάδιο του διαχωρισμού (της Εκθετικής μεθόδου).



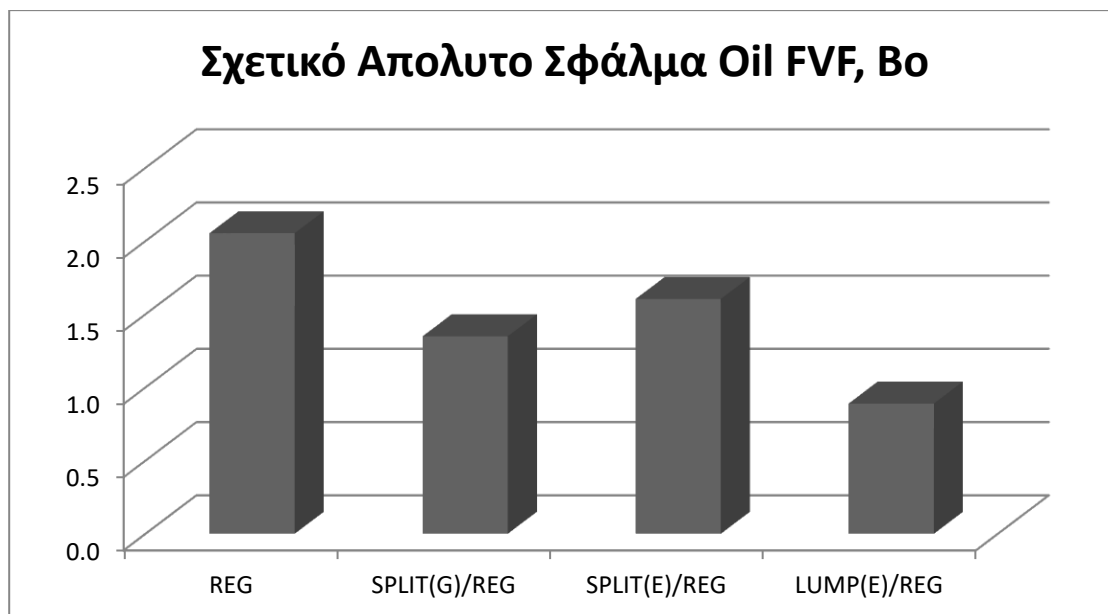
Εικόνα 5.16: Σχετικό απόλυτο σφάλμα GOR στα στάδια της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο, του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο και της ομαδοποίησης.

Παρακάτω απεικονίζεται το σχεδιάγραμμα του σφάλματος % συναρτήσει των πιέσεων για την παράμετρο του GOR. Το στάδιο του διαχωρισμού της Εκθετικής μεθόδου δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε όλο το εύρος των τιμών της πίεσης. Άξιο αναφοράς είναι το γεγονός πως το στάδιο διαχωρισμού της Γάμμα μεθόδου δίνει όχι απλά το χειρότερο αποτέλεσμα σε σχέση με τα υπόλοιπα στάδια αλλά το μέγεθος των σφαλμάτων του είναι σημαντικά μεγαλύτερο από τα υπόλοιπα 3 στάδια.



Εικόνα 5.17: Σφάλμα % GOR στα στάδια της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο, του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο και της ομαδοποίησης.

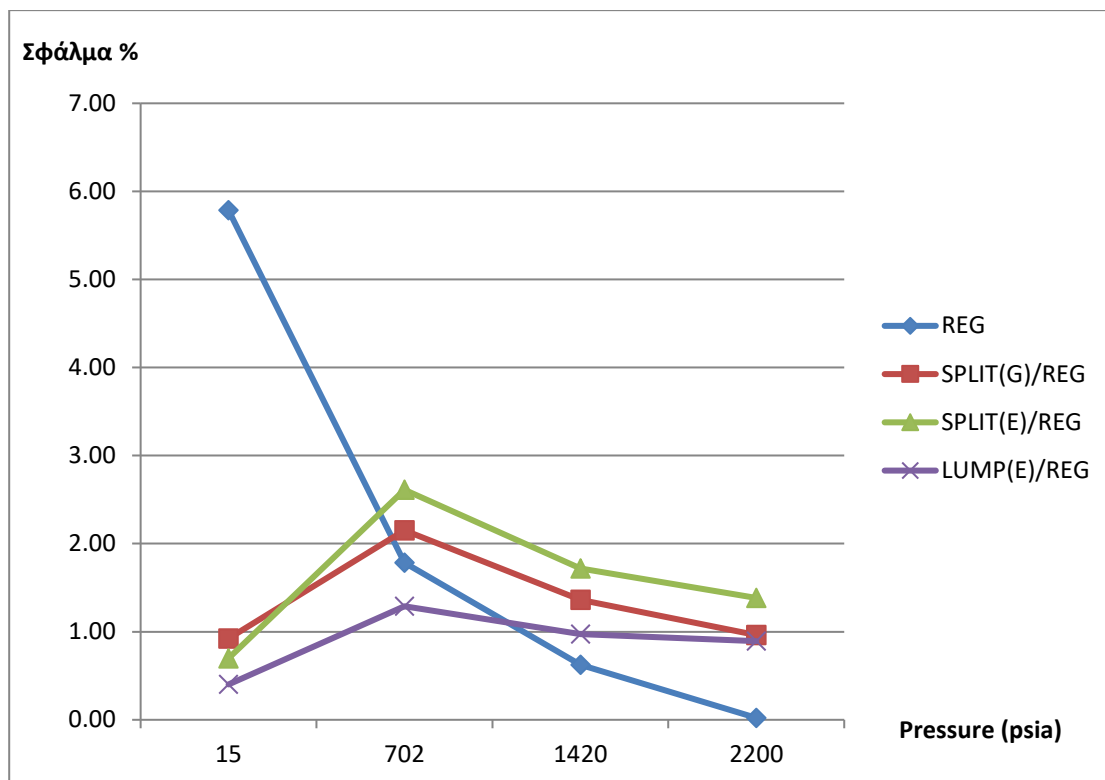
Η παράμετρος του B_0 εμφανίζεται με μικρότερο σχετικό απόλυτο σφάλμα στο στάδιο της ομαδοποίησης (άρα και δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τα στάδια διαχωρισμού) ενώ με μέγιστο σχετικό απόλυτο σφάλμα στο στάδιο της απλής παλινδρόμησης (άρα και εμφανίζει χειρότερα αποτελέσματα τόσο από το στάδιο της ομαδοποίησης όσο και από το στάδιο του διαχωρισμού). Η Εκθετική μέθοδος δίνει χειρότερα αποτελέσματα από την Γάμμα.



Εικόνα 5.18: Σχετικό απόλυτο σφάλμα Bo στα στάδια της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο, του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο και της ομαδοποίησης.

Το σχεδιάγραμμα του σφάλματος % συναρτήσει των πιέσεων για την παράμετρο του B_o παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον αφού διαφαίνεται από αυτό πως το στάδιο της απλής παλινδρόμησης εμφανίζει το μεγαλύτερο σχετικό απόλυτο σφάλμα εξαιτίας της τεράστιας αύξησης του σφάλματος του σε μικρότερες πιέσεις (κάτω των 702 psia) ενώ μέχρι ένα σημείο (μεταξύ 1420 psia και 702 psia, σημείο τομής σταδίου ομαδοποίησης και απλής παλινδρόμησης) εμφάνιζε το μικρότερο σχετικό απόλυτο σφάλμα και από τα 4 στάδια.

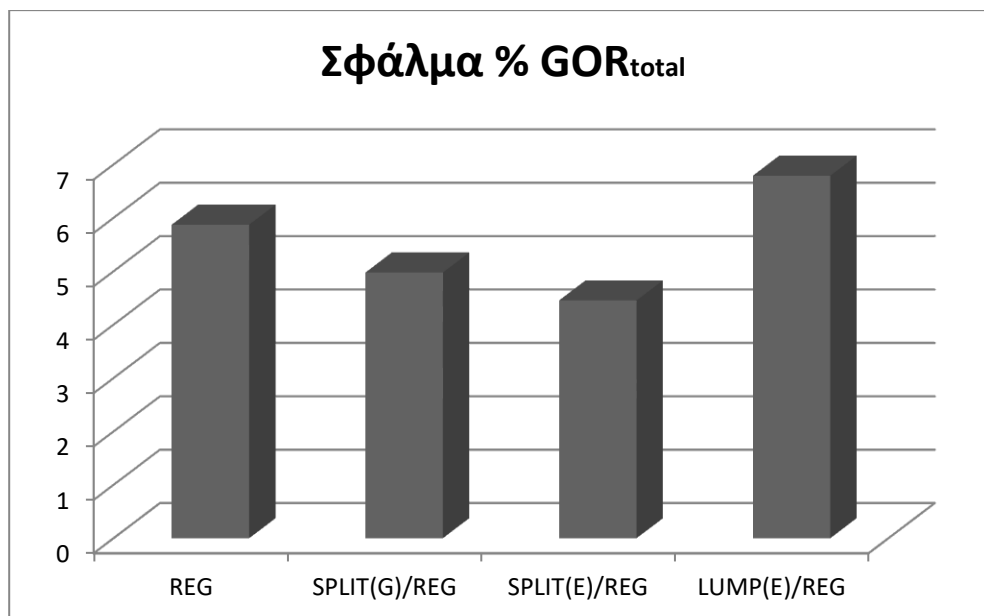
Για τον λόγο αυτό θα μπορούσε και πάλι να προταθεί η συνδυαστική χρήση 2 μαθηματικών μοντέλων, του σταδίου της απλής παλινδρόμησης και του σταδίου της ομαδοποίησης, όπου κάθε ένα από αυτά θα χρησιμοποιηθεί για το εύρος πιέσεων στο οποίο εμφανίζει το μικρότερο σχετικό απόλυτο σφάλμα.



Εικόνα 5.19: Σφάλμα % Βο στα στάδια της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο, του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο και της ομαδοποίησης.

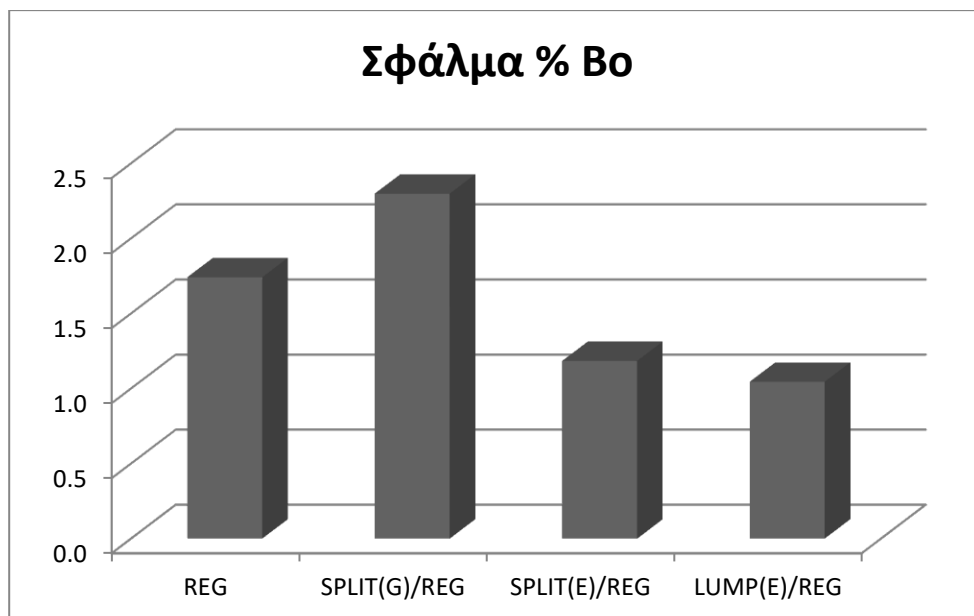
Τεστ διαχωριστήρα

Η παράμετρος του GOR_{total} εμφανίζεται με μικρότερο σφάλμα στο στάδιο του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο (συνεπώς η Εκθετική μέθοδος δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την Γάμμα μέθοδο) ενώ με μέγιστο σφάλμα στο στάδιο της ομαδοποίησης (συνεπώς το στάδιο της ομαδοποίησης δίνει χειρότερα αποτελέσματα από τα στάδια του διαχωρισμού). Τέλος το στάδιο της απλής παλινδρόμησης εμφανίζει χειρότερα αποτελέσματα από τα στάδια του διαχωρισμού αλλά καλύτερα αποτελέσματα από το στάδιο της ομαδοποίησης.



Εικόνα 5.20: Σφάλμα % GOR_{total} στα στάδια της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο, του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο και της ομαδοποίησης.

Η παράμετρος του B_0 εμφανίζεται με μικρότερο σφάλμα στο στάδιο της ομαδοποίησης (συνεπώς το στάδιο της ομαδοποίησης δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τα στάδια του διαχωρισμού) ενώ με μέγιστο σφάλμα στο στάδιο του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο (συνεπώς η Εκθετική μέθοδος δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την Γάμμα). Τέλος το στάδιο της απλής παλινδρόμησης δίνει χειρότερα αποτελέσματα τόσο από το στάδιο του διαχωρισμού της Εκθετικής μεθόδου όσο και από το στάδιο της ομαδοποίησης.



Εικόνα 5.21: Σφάλμα % Βο στα στάδια της απλής παλινδρόμησης, του διαχωρισμού με την Εκθετική μέθοδο, του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο και της ομαδοποίησης.

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει συνολικά το ποιο στάδιο έδωσε το μέγιστο και ποιο το ελάχιστο μέσο απόλυτο σφάλμα (ή σφάλμα %) για κάθε μία από τις προς μελέτη παραμέτρους των 3 πειραμάτων, με εξαίρεση τον χρόνο χρήσης του επεξεργαστή όπου εκεί απλά εξετάζεται η ελάχιστη δυνατή τιμή. Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως σημασία δεν έχει απλά το ποιο στάδιο εμφανίζει περισσότερες φορές το ελάχιστο μέσο απόλυτο σφάλμα αλλά ποιο στάδιο εμφανίζει καλύτερη συνέπεια (consistency) συνολικά. Αυτό μπορεί να διαφανεί και από το παρακάτω πίνακα. Το στάδιο της ομαδοποίησης καθώς και το στάδιο του διαχωρισμού με την εκθετική μέθοδο εμφανίζουν και τα δύο από 3 φορές το ελάχιστο μέσο απόλυτο σφάλμα στις μετρούμενες ιδιότητες παρ' όλα αυτά για να γίνει σωστή επιλογή του καλύτερου σταδίου θα πρέπει να ληφθούν 2 επιπλέον πράγματα υπόψη: α) το στάδιο της ομαδοποίησης εμφανίζει για 2 συγκεκριμένες παραμέτρους το μέγιστο μέσο απόλυτο σφάλμα, σε αντίθεση με το στάδιο του διαχωρισμού με την εκθετική μέθοδο όπου αυτό δεν συμβαίνει για καμία παράμετρο και β) μία εκ των 3 παραμέτρων όπου εμφανίζει την μικρότερη τιμή (και όχι το ελάχιστο μέσο απόλυτο σφάλμα) είναι αυτή του χρόνου χρήσης του επεξεργαστή (CPU time) υπό την έννοια ότι μας ενδιαφέρει το ποιο στάδιο εμφανίζει τον ελάχιστο υπολογιστικό χρόνο. Αυτό ήταν αναμενόμενο διότι το στάδιο της ομαδοποίησης έχει το μικρότερο αριθμό συστατικών από όλα τα στάδια. Η τιμή της παραμέτρου αυτής αν και πρέπει να ληφθεί υπόψη, αποτελεί μία παράμετρο που δεν προσδίδει μεγαλύτερη ακρίβεια στα αποτελέσματα συνεπώς θα μπορούσε να θεωρηθεί λιγότερο σημαντική από τις υπόλοιπες.

Ταυτόχρονα το στάδιο του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο εμφανίζει το μέγιστο μέσο απόλυτο σφάλμα σε 4 από τις 7 παραμέτρους ενώ το ελάχιστο σε καμία καθιστώντας την τη χειρότερη ρουτίνα εκ των 4.

	CCE		Differential Liberation		Separator Test		CPU time
	ROV	Pb	GOR	Bo	GORtotal	Bo	
Regression	min			max			
Split (E) & Regression		min	min		min		
Split (G) & Regression		max	max			max	max
Lump (E) & Regression	max			min	max	min	min

Πίνακας 5.1: Σύγκριση σταδίων απλής παλινδρόμησης, διαχωρισμού Εκθετικής μεθόδου, Γάμμα μεθόδου και ομαδοποίησης μέσω μέγιστων και ελάχιστων σφαλμάτων.

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει συνοπτικά την σύγκριση μεταξύ των σταδίων του διαχωρισμού με την Εκθετική αλλά και με την Γάμμα μέθοδο. Το στάδιο της Εκθετικής μεθόδου εμφανίζει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα από το στάδιο της Γάμμα μεθόδου αφού δίνει μικρότερο ελάχιστο μέσο απόλυτο σφάλμα σε 6 από τις 7 παραμέτρους. Σημαντικό είναι να αναφερθεί πως σε 2 από τις 6 παραμέτρους η Γάμμα μέθοδος εμφάνιζε όχι απλά χειρότερο αποτέλεσμα αλλά πολύ μεγαλύτερο μέσο απόλυτο σφάλμα από την Εκθετική ενώ για την μία παράμετρο όπου το σφάλμα της είναι μικρότερο από της Εκθετικής η διαφορά δεν είναι τόσο μεγάλη. Αυτό υποδεικνύει ακόμα περισσότερο την υπεροχή της Εκθετικής μεθόδου έναντι της Γάμμα.

	CCE		Differential Liberation		Separator Test		CPU time
	ROV	Pb	GOR	Bo	GORtotal	Bo	
Split (E) & Regression	✓	✓	✓		✓	✓	✓
Split (G) & Regression				✓			

Πίνακας 5.2: Σύγκριση σταδίων διαχωρισμού Εκθετικής και Γάμμα μεθόδου μέσω σφαλμάτων.

Συνοπτικά λοιπόν θα μπορούσε να θεωρηθεί ως καλύτερο το στάδιο του διαχωρισμού της Εκθετικής μεθόδου αν και εμφανίζει σαφώς μεγαλύτερο υπολογιστικό κόστος και τρομερά δυσκολότερη βελτιστοποίηση της αριθμητικής παλινδρόμησης σε σχέση με το στάδιο της ομαδοποίησης αλλά και της απλής αριθμητικής παλινδρόμησης λόγω του μεγαλύτερου πλήθους των συστατικών. Παρ' όλα αυτά η Εκθετική μέθοδος εμφανίζει και πολύ μικρότερο υπολογιστικό χρόνο σε σχέση με την Γάμμα μέθοδο το οποίο και συνεπάγεται με μικρότερο υπολογιστικό κόστος της προσομοίωσης του ρευστού.

Δεύτερο καλύτερο είναι το στάδιο της ομαδοποίησης το οποίο έχει με μεγάλη διαφορά τον μικρότερο αριθμό συστατικών άρα και δίνει το μικρότερο υπολογιστικό κόστος και αποτελεί την ευκολότερη για το πρόγραμμα περίπτωση, αφού έχει να διαχειριστεί πολύ μικρότερο αριθμό δεδομένων για να επιτύχει τις διαδικασίες τόσο της προσομοίωσης όσο και της αριθμητικής παλινδρόμησης (όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως η ομαδοποίηση στο στάδιο αυτό έγινε με βάση την μέθοδο του Pedersen).

Τα χειρότερα αποτελέσματα δίνονται από το στάδιο του διαχωρισμού με την Γάμμα μέθοδο ενώ το στάδιο της απλής αριθμητικής παλινδρόμησης δίνει καλά όχι όμως τα καλύτερα αποτελέσματα εμφανίζοντας όμως μια καλή προσέγγιση για μερικές παραμέτρους σε συγκεκριμένα εύρη τιμών των πιέσεων.

	CCE		Differential Liberation		Separator Test		CPU time
	ROV	Pb	GOR	Bo	GORtotal	Bo	
Split (E) & Regression	✓	✓	✓		✓		
Lump (E) & Regression				✓		✓	✓

Πίνακας 5.3: Σύγκριση σταδίων διαχωρισμού Εκθετικής μεθόδου και ομαδοποίησης μέσω σφαλμάτων.

Φαινομενικά λοιπόν θα περίμενε κανείς εάν και εφόσον έχουμε μεγαλύτερο πλήθος συστατικών να μπορεί το πρόγραμμα να αποδώσει πολύ καλύτερης ποιότητας αποτελέσματα, με μεγαλύτερες ακρίβειες, σε κάθε περίπτωση, κάτι τέτοιο όμως δεν συμβαίνει αφού η μέθοδος της απλής παλινδρόμησης δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το στάδιο διαχωρισμού με την μέθοδο Γάμμα. Για τον λόγο αυτό θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η μαθηματική πτυχή της διαδικασίας αφού κάθε ένα συστατικό συνοδεύεται απο μεγάλο αριθμό παραμέτρων, οι οποίες δυσκολεύουν κατα πολύ την διαδικασία αφού με την αύξηση κάθε νέου συστατικού αυξάνεται κατά πολύ ο

αριθμός των δεδομένων που πρέπει να ληφθούν υπόψη από το πρόγραμμα για την πραγματοποίηση της προσομοίωσης αλλά και της αριθμητικής παλινδρόμηση.

5.4.1 Υπολογιστικό κόστος

Ένα άλλο πολύ σημαντικό κομμάτι που οφείλουμε να μελετήσουμε πέρα από τα αποτελέσματα καθεαυτά είναι η υπολογιστική ισχύ που απαιτείται για τους υπολογισμούς κατά την διάρκεια των προσομοιώσεων. Ο συνολικός αριθμός των πράξεων είναι και στις 4 περιπτώσεις ο ίδιος δηλαδή 18 παρόλα αυτά ο υπολογιστικός χρόνος δηλαδή ο χρόνος που χρησιμοποιείται η συγκεκριμένη κεντρική μονάδα επεξεργασίας (CPU) του συγκεκριμένου υπολογιστή διαφέρει μεταξύ των σταδίων.

Στο 1^ο στάδιο ο χρόνος χρήσης του επεξεργαστή είναι 0.73 sec. Στο 2^ο και 3^ο στάδιο βλέπουμε μία ξεκάθαρη αύξηση του υπολογιστικού χρόνου 1.12 sec και 1.84 sec αντιστοίχως. Σε σχέση με το πρώτο στάδιο παρατηρούμε ότι τα στάδια 2 και 3 δίνουν καλύτερα αποτελέσματα αλλά απαιτούν περισσότερο υπολογιστικό χρόνο πράγμα αναμενόμενο διότι αυξήθηκε ο αριθμός των συστατικών μετά διαχωρισμό του βαρέως κλάσματος. Παρόλα αυτά εύκολα μπορεί κανείς να διακρίνει ότι μεταξύ 2^{ου} και 3^{ου} σταδίου η προσομοίωση μετά την Εκθετικό διαχωρισμό (2^ο στάδιο) δίνει όχι μόνο πολύ καλύτερα αποτελέσματα προσομοίωσης από αυτή του 3^{ου} σταδίου αλλά και πολύ μικρότερο υπολογιστικό χρόνο καθιστώντας ξεκάθαρη την επιλογή της καλύτερης μεθόδου διαχωρισμού του βαρέως κλάσματος. Τέλος αναμενόμενο αποτέλεσμα αποτελεί το γεγονός πως ο υπολογιστικός χρόνος του 4^{ου} σταδίου, μετά δηλαδή την ομαδοποίηση των συστατικών, είναι καλύτερος όχι μόνο από το 2^ο και 3^ο στάδιο αλλά ακόμα και από το 1^ο στάδιο αφού ο αριθμός των συστατικών μειώθηκε δραματικά. Συγκεκριμένα ο υπολογιστικός χρόνος του 4^{ου} σταδίου είναι 0.27 sec.

```
WinProp 2015.10
Total EOS calls without derivatives = 123093
Total EOS calls with derivatives = 47077
Total calculations performed = 18

Date and Time at End of Run : 2020 Aug 21, 00:31:30
CPU seconds used : 0.73
```

Εικόνα 5.22: Στάδιο 1^ο μη διαχωρισμός βαρέως κλάσματος

```

WinProp 2015.10
Total EOS calls without derivatives =      93494
Total EOS calls with      derivatives =      32202
Total calculations performed      =          18

Date and Time at End of Run : 2020 Aug 21,  00:29:44
CPU seconds used           :      1.12

```

Εικόνα 5.23: Στάδιο 2^ο διαχωρισμός βαρέως κλάσματος με Εκθετική μέθοδο

```

WinProp 2015.10
Total EOS calls without derivatives =     147983
Total EOS calls with      derivatives =     52347
Total calculations performed      =          18

Date and Time at End of Run : 2020 Aug 21,  00:30:44
CPU seconds used           :      1.84

```

Εικόνα 5.24: Στάδιο 3^ο διαχωρισμός βαρέως κλάσματος με Γάμμα μέθοδο

```

WinProp 2015.10
Total EOS calls without derivatives =     43897
Total EOS calls with      derivatives =     18207
Total calculations performed      =          18

Date and Time at End of Run : 2020 Aug 20,  16:04:22
CPU seconds used           :      0.27

```

Εικόνα 5.25: Στάδιο 4^ο ομαδοποίηση συστατικών

5.5 Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η συγκεκριμένη εργασία αποτελεί μια προσπάθεια για την εξαγωγή συμπερασμάτων από την σύγκριση διαφόρων μοντέλων ανάλυσης (μεθόδων διαχωρισμού και ομαδοποίησης) του βαρέως κλάσματος αλλά και από την σύγκριση μοντέλων χαρακτηρισμού, δηλαδή υπολογισμού των κρίσιμων ιδιοτήτων, του μοριακού βάρους και του συντελεστή διόρθωσης του μοριακού όγκου. Στόχος είναι η επιλογή των καλύτερων μεθόδων αλλά και η βελτιστοποίηση της προσομοίωσης.

Παρ' όλα αυτά στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία επιλέχθηκε ένα ρευστό μείγμα υδρογονανθράκων ταμειυτήρα από την βάση δεδομένων του εργαστηρίου και όλη η μελέτη και σύγκριση των παραπάνω μεθόδων έγινε με βάση το συγκεκριμένο ρευστό. Ακόμα και η χρήση της ίδιας ακριβώς διαδικασίας για 2 επιπλέον ρευστά έγινε για να εξεταστεί το κατά πόσο θα ταίριαζε η συγκεκριμένη ακριβώς μεθοδολογία, σε διαφορετικά ρευστά. Για τον λόγο αυτό ακόμα και αν η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία προσφέρει τα δικά της πορίσματα ως προς τις καλύτερες μεθόδους καλό θα ήταν συμπληρωματικά, να πραγματοποιηθεί μία ακόμα διπλωματική εργασία η οποία θα εξετάζει εάν η μέθοδος η οποία επιλέχθηκε ως καλύτερη με βάση το συγκεκριμένο ρευστό της συγκεκριμένης διπλωματικής, προσφέρει τα καλύτερα αποτελέσματα και για ρευστά με διαφορετικές χημικές συστάσεις (βλ. μεγαλύτερο ή μικρότερο βαρύ κλάσμα, περισσότερα ή λιγότερα ανόργανα κλπ).

Τέλος η διαδικασία της βελτιστοποίησης της προσομοίωσης αποτελεί μια επίπονη και χρονοβόρα διαδικασία. Για τον λόγο αυτό θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μία διατμηματική διπλωματική εργασία, μεταξύ του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και του τμήματος Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών ή του τμήματος πληροφορικής, στην οποία θα χρησιμοποιηθεί μηχανική μάθηση (Machine Learning) αλλά τεχνητής νοημοσύνης (Artificial Intelligence) για την επιλογή των βέλτιστων παραμέτρων, των ορίων τιμών των παραμέτρων, των συντελεστών βαρύτητας αλλά και του πλήθους μετρήσεων κατά την αριθμητική παλινδρόμηση. Όλα αυτά θα βελτιστοποιήσουν την διαδικασία καθιστώντας την ευκολότερη, ελαχιστοποιώντας τα σφάλματα και αυτοματοποιώντας την.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

1°

Πετρελαϊκό

Ρευστό

Composition			
Components	Separator Liquid	Separator Gas	Reservoir Fluid
N2	0,04	24,7	11,66
CO2	1,3	37,47	18,34
H2S	0,01	0	0
CH4	0,28	20,33	9,72
C2H6	0,36	4,67	2,39
C3H8	0,9	5,34	2,99
IC4	0,52	1,56	1,01
NC4	1,28	2,6	1,9
IC5	1,83	1,07	1,47
NC5	2,43	0,98	1,75
FC6	6,94	0,74	4,02
FC7	11,27	0,39	6,14
FC8	13,41	0,13	7,16
FC9	10,56	0,02	5,6
FC10	9,2	0	4,87
FC11	6,67	0	3,53
C12+	33	0	17,45
Total	100	100	100
Molar Ratio	0,529	0,471	1

Constant Mass Study of Reservoir Fluid	
Pressure (psia)	Relative Volume
5015	0,9708
4763	0,9746
4492	0,979
4253	0,9828
4000	0,9872
3770	0,9914
3567	0,9952
3400	0,9986
3332	1
3282	1,0036
3172	1,0129
2980	1,0318
2744	1,0604
2439	1,1085
2022	1,2063
1746	1,3048
1393	1,503
1088	1,8018
808	2,3078

Differential Vaporization of Reservoir Fluid		
Pressure (psia)	Oil Volume Factor, Bo (rb/stb)	GOR (scf/stb)
5015	1,64	-
4736	1,647	-
4492	1,654	-
4253	1,661	-
4000	1,668	-
3770	1,675	-
3567	1,682	-
3400	1,687	-
3332	1,69	930
2821	1,644	833
2200	1,588	706
1420	1,51	535
702	1,421	364
226	1,329	218
15	1,108	0

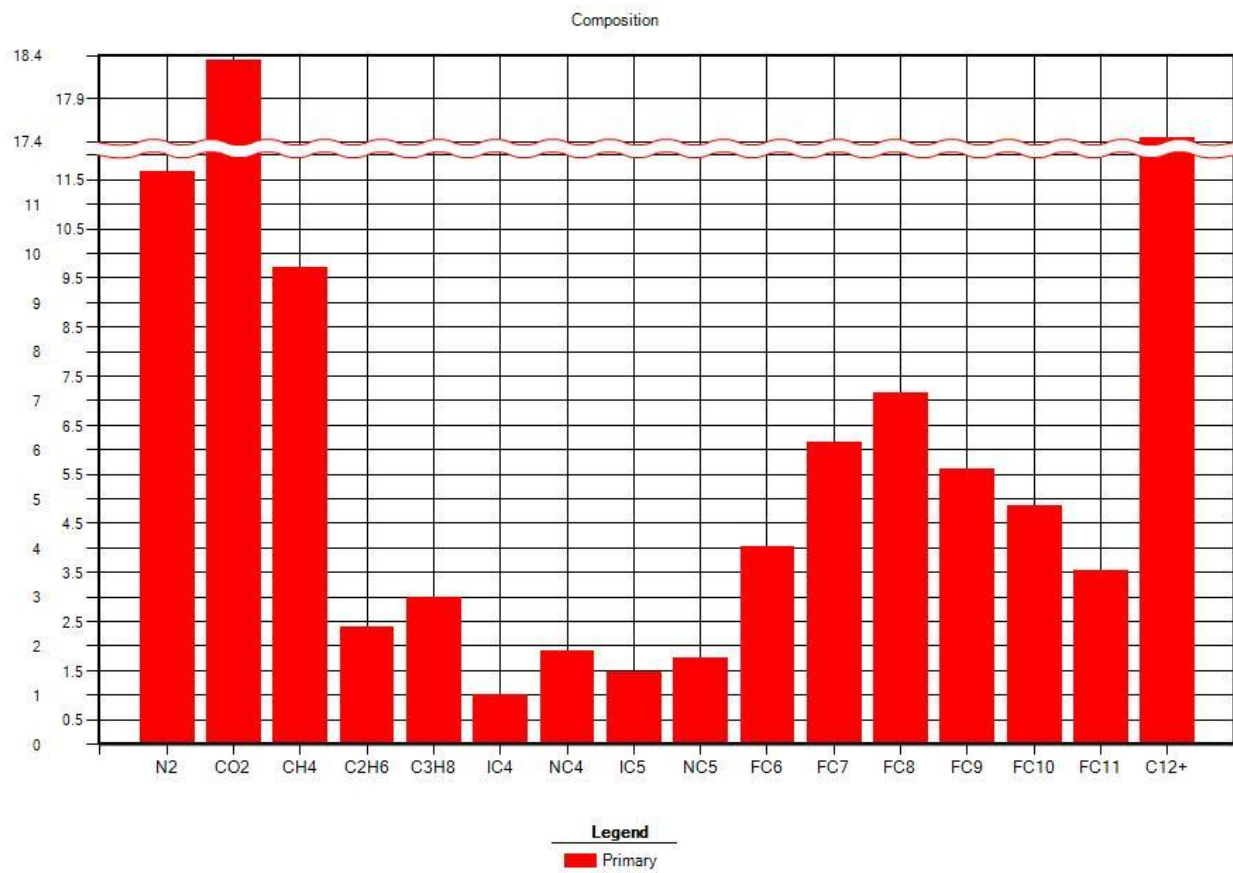
Separation Test of Reservoir Fluid				
Pressure (psia)	Temperature (F)	Gas Liquid Ratio		
		Separator (scf/sbbl)	Tank (scf/sbbl)	Total (scf/sbbl)
500	90	398	192	590
265	90	450	131	581
115	90	517	61	578
15	90	674		674
Pressure (psia)	Temperature (F)	Separator liquid density (g/cm3)	Tank liquid density (g/cm3)	Oil Volume Factor (vol/svol)
500	90	0,758	0,815	1,422
265	90	0,766	0,814	1,43
115	90	0,771	0,814	1,436
15	90	0,776	0,82	1,498

Reservoir and Fluid Characteristics	
Initial Static Pressure (psia)	3770
Saturation Pressure (psia)	3332
Temperature (F)	274,1
Residual oil specific gravity at std conditions	0,838
API gravity at std conditions	37,3

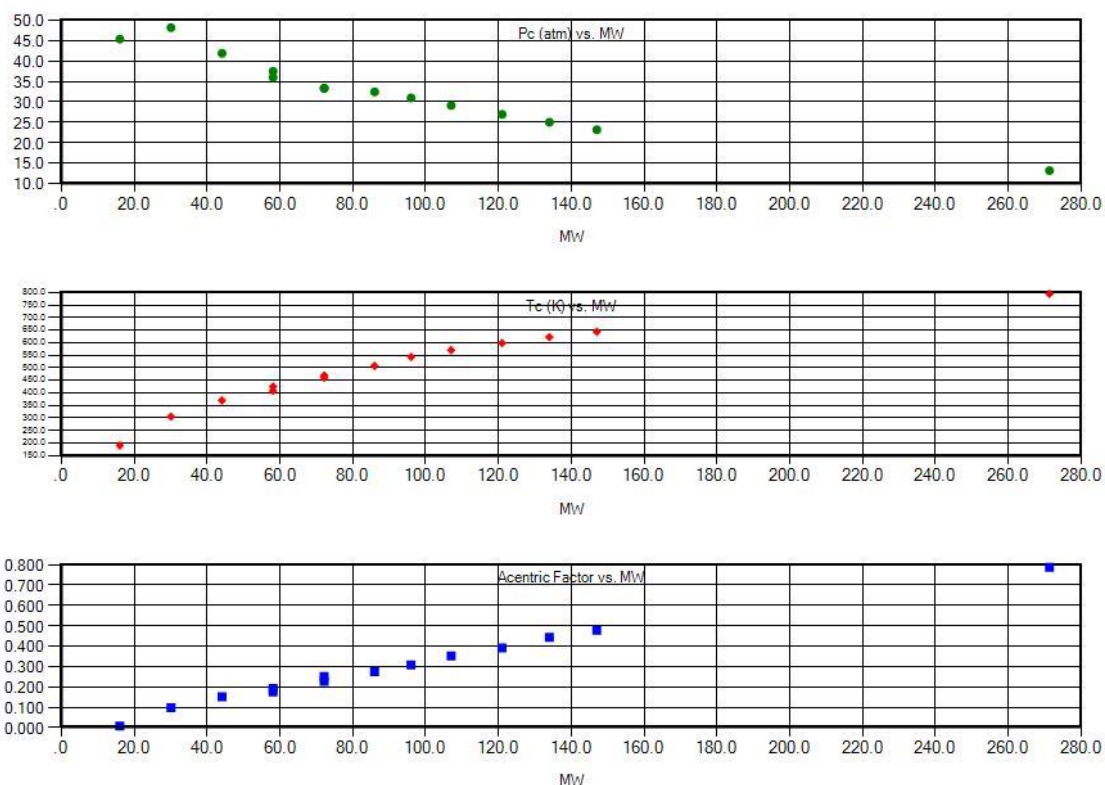
C ₁₂₊ Characteristics		
Molar Mass (g/mol)	Density (kg/m3)	SG
271,3	850	0,85

Αποτελέσματα

1^ο στάδιο: Παλινδρόμηση χωρίς διαχωρισμό



Εικόνα 6.1: Σύνθεση Ρευστού Υδρογονανθράκων



Εικόνα 6.2: Ιδιότητες συστατικού (Pc, Tc, Ακεντρικός Παράγοντας συναρτήσει MW)

	p, psia	relative tot vol	oil vis,cp	gas vis,cp	gas Z-factor	IFT dyne/cm	liquid vol (% of CV)	Y function	sin. phase oil compr. (1/ psia)	oil Z-factor	gas density (lb/ft3)	oil density (lb/ft3)
1	5015.00	0.9463	0.1788				100.0000		0.1570E-04	1.6048		40.396
2	4253.00	0.9586	0.1676				100.0000		0.1821E-04	1.3786		39.879
3	3332.00	0.9766	0.1533				100.0000		0.2237E-04	1.1003		39.145
4	2439.00	0.9987	0.1388				100.0000		0.2838E-04	0.8237		38.276
	2394.87	1.0000	0.1381	0.02394	0.9335	2.3604	100.0000		0.2875E-04	0.8098	10.76	38.227
5	808.00	1.9823	0.1619	0.01935	0.9332	5.7434	43.6847	1.9993		0.3515	3.89	39.124

Y function = (Psat-P)/P/(relative vol.-1)

IFT = Interfacial Tension. Zero values denote single phase or IFT calculations have not been initialized

Εικόνα 6.3: Μελέτη σταθερής μάζας (αποτελέσματα προ παλινδρόμησης)

	p, psia	relative tot vol	oil vis,cp	gas vis,cp	gas Z-factor	IFT dyne/cm	liquid vol (% of CV)	Y function	sin. phase oil compr. (1/ psia)	oil Z-factor	gas density (lb/ft3)	oil density (lb/ft3)
1	5015.00	0.9729	0.3105				100.0000		0.1332E-04	1.4665		44.205
2	4253.00	0.9835	0.2878				100.0000		0.1524E-04	1.2573		43.728
3	3332.00	0.9987	0.2596				100.0000		0.1833E-04	1.0003		43.061
	3264.00	1.0000	0.2575	0.02694	0.9635	3.1787	100.0000		0.1860E-04	0.9811	13.97	43.007
4	2439.00	1.1065	0.2785	0.02401	0.9389	4.6301	86.4671	3.1753		0.7943	10.80	43.259
5	808.00	2.2513	0.3371	0.01949	0.9418	9.8397	38.0530	2.4291		0.3249	3.78	44.035

Y function = (Psat-P)/P/(relative vol.-1)

IFT = Interfacial Tension. Zero values denote single phase or IFT calculations have not been initialized

Εικόνα 6.4: Μελέτη σταθερής μάζας (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)

pressure, psia	gas,mole	oil,litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot.vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis,cp	gas vis,cp
2394.87	0.0000	7540.4095	0.61234	1.80544	1007.06	0.9335	0.00809	1.1403	1.805	2.3604	0.1381	0.0239
2200.00	1802.0777	7426.2430	0.61371	1.77811	949.66	0.9291	0.00876	1.1441	1.868	2.6358	0.1406	0.0233
1420.00	7043.1603	6964.3806	0.62002	1.66752	725.35	0.9211	0.01346	1.1739	2.343	4.0696	0.1517	0.0209
702.00	6406.3626	6512.4020	0.62708	1.55930	521.31	0.9298	0.02748	1.2622	3.937	5.9737	0.1627	0.0190
15.00	16368.3740	4455.1543	0.64120	1.06672	0.00	0.9843	1.36172	2.5880	245.310	8.3178	0.1689	0.0116

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.5539

S.G. of residual oil at 60.0 deg F= 0.6840

API gravity of residual oil at 60.0 deg F= 75.4

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
- (2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
- (3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
- (4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.5: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (αποτελέσματα πρό παλινδρόμησης)

pressure, psia	gas,mole	oil,litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot.vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis,cp	gas vis,cp
3264.00	0.0000	6702.4402	0.68890	1.68279	913.54	0.9635	0.00613	1.1211	1.683	3.1787	0.2575	0.0269
2200.00	6837.8237	6326.2784	0.69432	1.58835	685.18	0.9343	0.00881	1.1351	1.947	5.1680	0.2855	0.0232
1420.00	4774.4638	6051.7254	0.69911	1.51942	525.73	0.9256	0.01353	1.1686	2.454	7.3006	0.3097	0.0210
702.00	4682.7761	5760.5987	0.70493	1.44632	369.35	0.9344	0.02762	1.2532	4.123	10.0545	0.3363	0.0190
15.00	11059.3975	4668.3586	0.71633	1.17209	0.00	0.9891	1.36824	2.2370	223.797	13.6389	0.3563	0.0124

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.5942
S.G. of residual oil at 60.0 deg F= 0.8396
API gravity of residual oil at 60.0 deg F= 37.0

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
- (2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
- (3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
- (4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.6: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)

pressure, psia	temp, deg F	flashed gas,gmole	oil, litre	GOR (1)	GOR (2)	vol factor (3)	deviation factor Z,gas	flashed gas,SG
2394.87	274.1							
115.00	90.0	186.5849	58.0843	442.79	455.72	1.029	0.974	1.1565
15.00	90.0	24.5180	56.4364	59.88	59.88	1.000	0.990	1.5744
				total	515.61			

Oil FVF = vol of saturated oil at 2394.87 psia and 274.1 deg F per vol of stock tank oil at STC(4)
= 1.336
API gravity of stock tank oil at STC(4) = 74.30
Average gravity of total surface gas (Air=1) = 1.2051

- (1) Cu. ft. of gas at STC / bbl of oil at indicated P & T
- (2) Cu. ft. of gas at STC / bbl of stock tank oil at STC
- (3) Separator Volume Factor is vol of oil at indicated P & T / vol of stock tank oil at STC
- (4) STC = 15.00 psia and 90.0 deg F

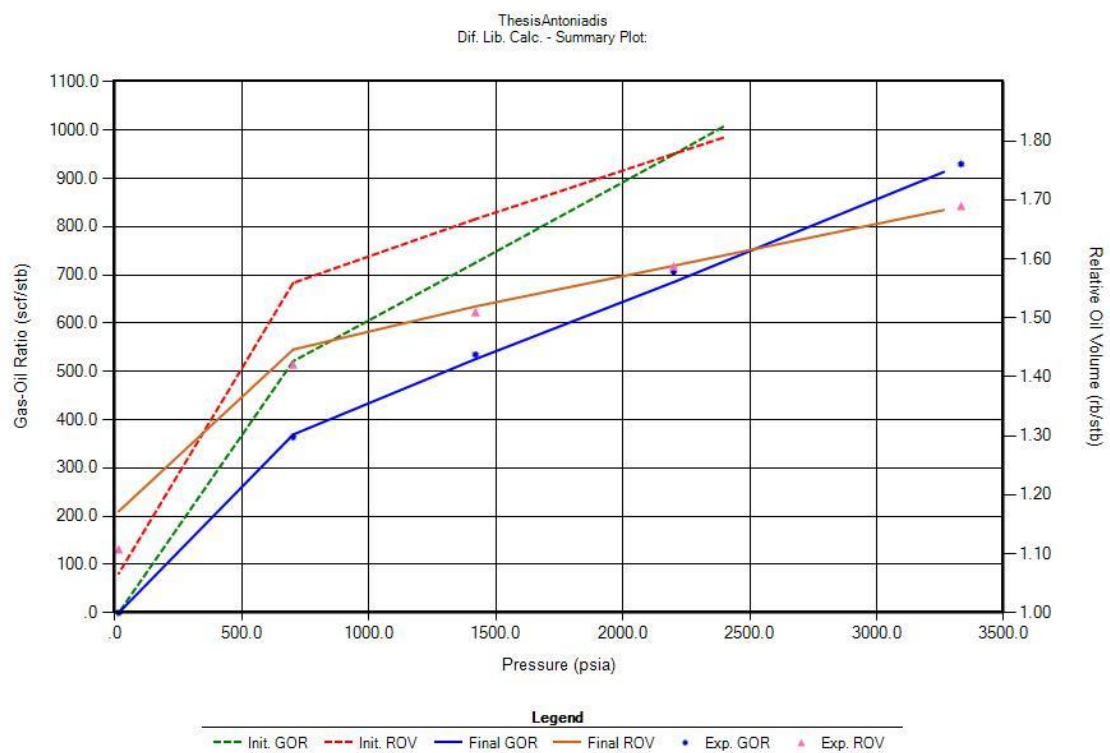
Εικόνα 6.7: Δοκιμή διαχωριστή (αποτελέσματα προ παλινδρόμησης)

pressure, psia	temp, deg F	flashed gas,gmole	oil, litre	GOR (1)	GOR (2)	vol factor (3)	deviation factor Z,gas	flashed gas,SG
3264.00	274.1							
115.00	90.0	192.4719	48.6498	545.34	558.58	1.024	0.975	1.1607
15.00	90.0	18.3897	47.4973	53.37	53.37	1.000	0.991	1.5560
				total	611.94			

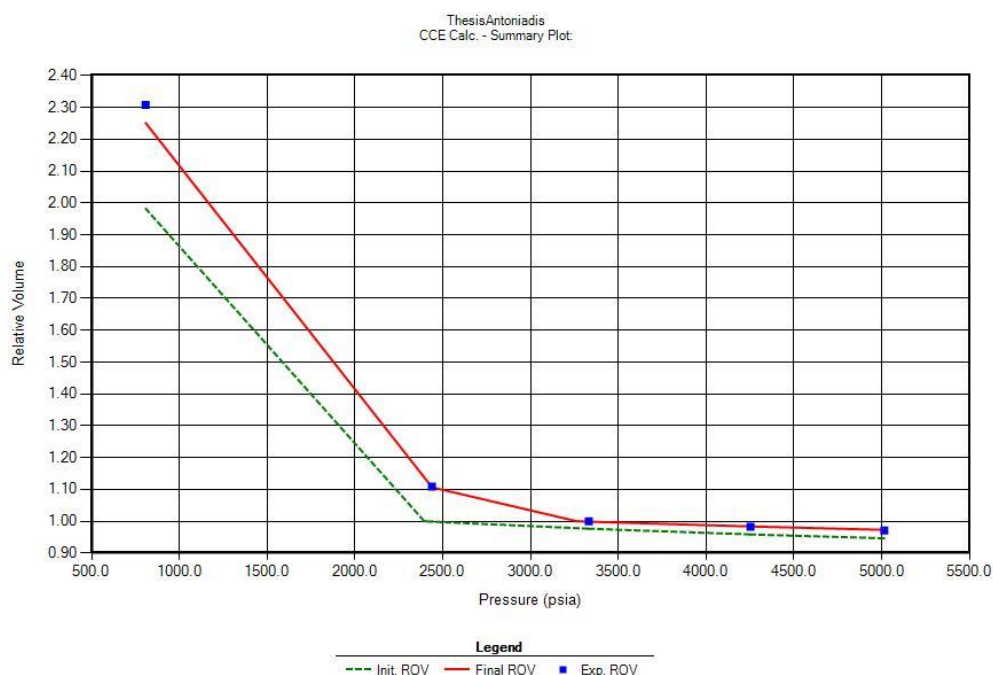
Oil FVF = vol of saturated oil at 3264.00 psia and 274.1 deg F per vol of stock tank oil at STC(4)
= 1.411
API gravity of stock tank oil at STC(4) = 41.40
Average gravity of total surface gas (Air=1) = 1.1952

- (1) Cu. ft. of gas at STC / bbl of oil at indicated P & T
- (2) Cu. ft. of gas at STC / bbl of stock tank oil at STC
- (3) Separator Volume Factor is vol of oil at indicated P & T / vol of stock tank oil at STC
- (4) STC = 15.00 psia and 90.0 deg F

Εικόνα 6.8: Δοκιμή διαχωριστή (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)



Εικόνα 6.9: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (πριν και μετά την παλινδρόμηση)



Εικόνα 6.10: Μελέτη σταθερής μάζας (πριν και μετά την παλινδρόμηση)

Summary of Regression Variables

Variable	Lower Bound	Upper Bound	Initial Value	Final Value	% Change
PC C12+	1.0516E+01	1.7894E+01	1.3146E+01	1.0516E+01	-20.01
TC C12+	6.3568E+02	9.5352E+02	7.9460E+02	6.6710E+02	-16.05
S1 C12+	-5.9552E-03	5.9552E-03	0.0000E+00	-1.2975E-03	-100.00
OA FC7	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	4.5724E-01	-0.00
OA FC8	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	4.0307E-01	-11.85
OA FC9	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.4868E-01	20.00
OA C12+	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	4.5019E-01	-1.54
OA FC10	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.4868E-01	20.00
OA FC11	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.4868E-01	20.00
OA CO2	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	4.1835E-01	-8.50
OB C12+	6.2236E-02	9.3355E-02	7.7796E-02	6.2236E-02	-20.00
OB FC11	6.2236E-02	9.3355E-02	7.7796E-02	6.2236E-02	-20.00
OB FC10	6.2236E-02	9.3355E-02	7.7796E-02	6.2236E-02	-20.00
OB FC9	6.2236E-02	9.3355E-02	7.7796E-02	6.2236E-02	-20.00
OB FC8	6.2236E-02	9.3355E-02	7.7796E-02	6.2236E-02	-20.00
OB FC7	6.2236E-02	9.3355E-02	7.7796E-02	6.2236E-02	-20.00

Volume shift is reported in dimensionless units

$SH(i) = T(i)/b(i)$

where $b(i) = \omega_{gab}(i) \cdot RT_c(i)/P_c(i)$: note ω_{gab} , P_c and T_c are potential regression variables i.e the divisor used in casting vshift to dimensionless form may also change with regression

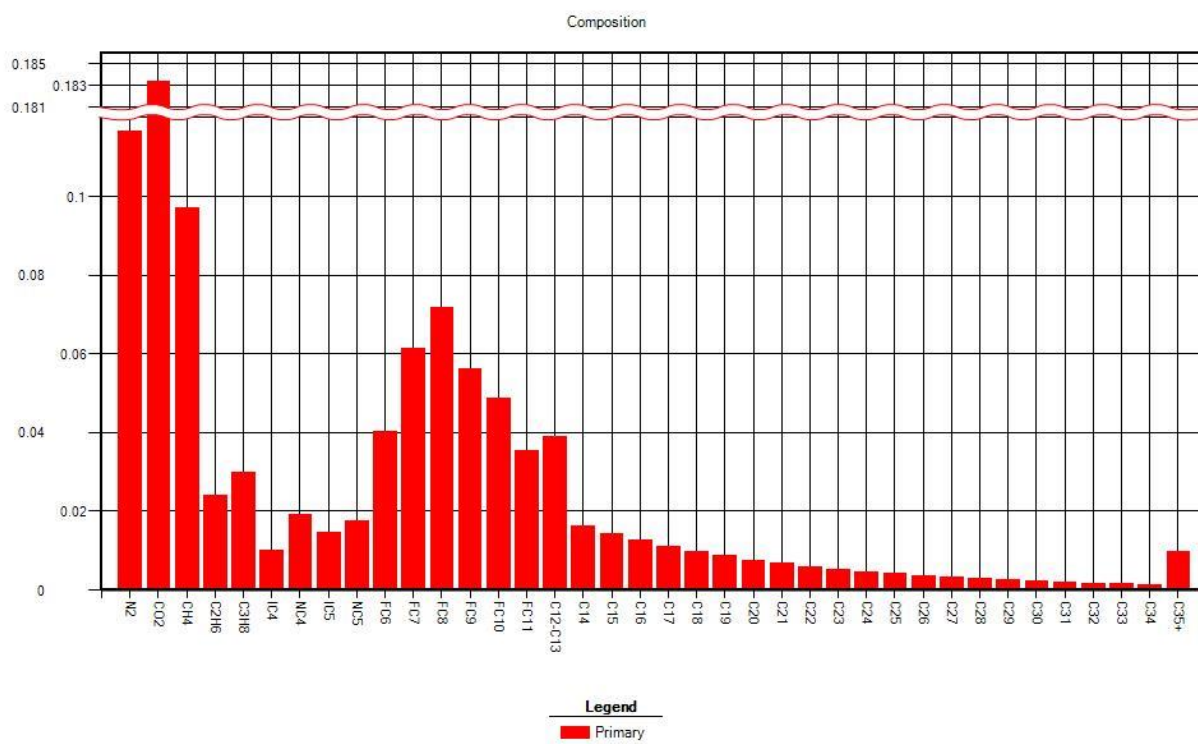
Εικόνα 6.11: Περίληψη των μεταβλητών παλινδρόμησης 1^{ου} σταδίου

Summary of Regression Results

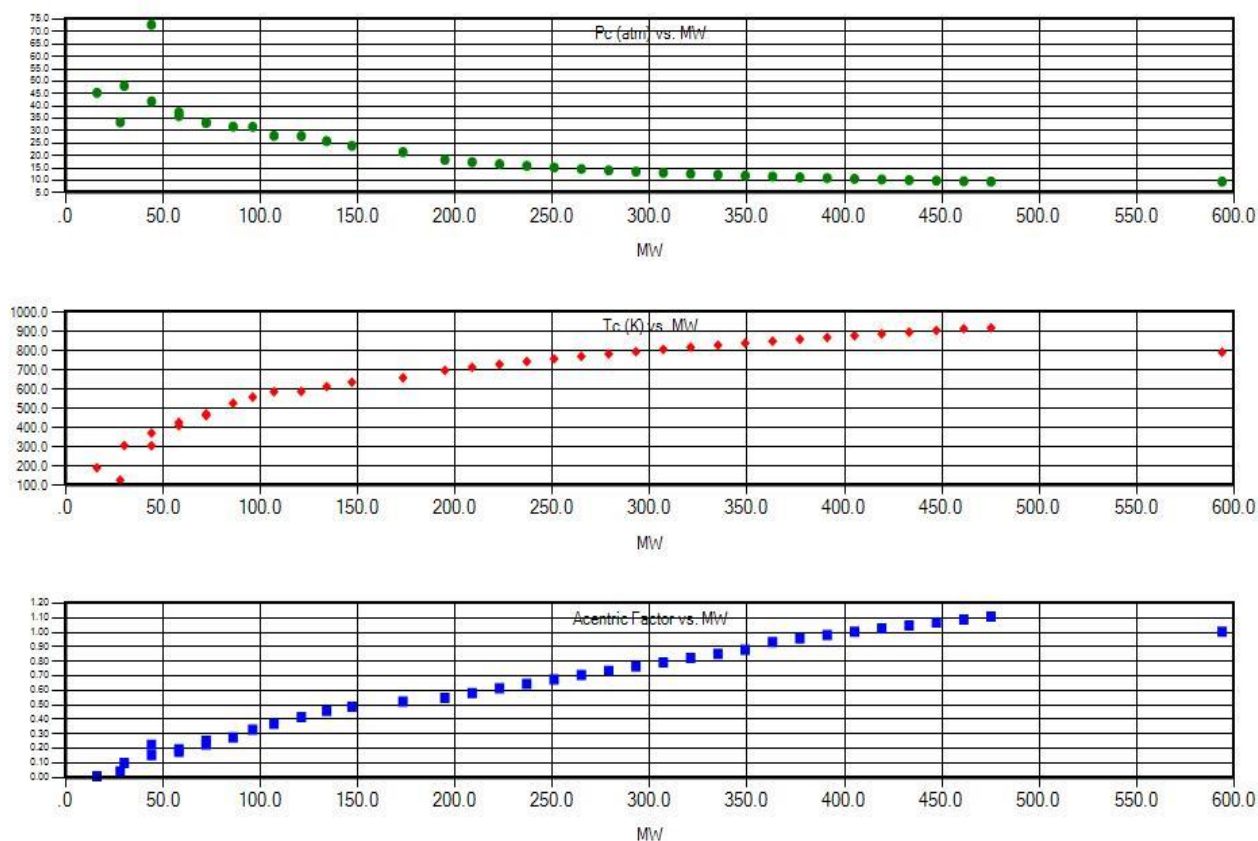
Calculation option	Data type	Pressure (MF-SWELL)	Experimental data	Before regression	After regression	ERROR reduction	ERROR after	Weight factor
25 CCE	ROV	5.0150E+03	9.7080E-01	9.4632E-01	9.7289E-01	2.3062E-02	2.1520E-03	3.0000E+00
		4.2530E+03	9.8280E-01	9.5859E-01	9.8350E-01	2.3922E-02	7.1573E-04	3.0000E+00
		3.3320E+03	1.0000E+00	9.7655E-01	9.9875E-01	2.2193E-02	1.2547E-03	3.0000E+00
		2.4390E+03	1.1085E+00	9.9874E-01	1.1065E+00	9.7237E-02	1.7795E-03	3.0000E+00
		8.0800E+02	2.3078E+00	1.9823E+00	2.2513E+00	1.1657E-01	2.4461E-02	3.0000E+00
19 DIFLIB	ROV	3.3320E+03	1.6900E+00	1.8054E+00	1.6828E+00	6.4046E-02	4.2633E-03	2.0000E+00
		2.2000E+03	1.5880E+00	1.7781E+00	1.5884E+00	1.1949E-01	2.2121E-04	2.0000E+00
		1.4200E+03	1.5100E+00	1.6675E+00	1.5194E+00	9.8081E-02	6.2376E-03	2.0000E+00
		7.0200E+02	1.4210E+00	1.5593E+00	1.4463E+00	7.9505E-02	1.7822E-02	2.0000E+00
		1.5000E+01	1.1080E+00	1.0667E+00	1.1721E+00	-2.0593E-02	5.7847E-02	2.0000E+00
	GOR	3.3320E+03	9.3000E+02	1.0071E+03	9.1354E+02	6.5162E-02	1.7694E-02	1.0000E+00
		2.2000E+03	7.0600E+02	9.4966E+02	6.8518E+02	3.1565E-01	2.9483E-02	1.0000E+00
		1.4200E+03	5.3500E+02	7.2535E+02	5.2573E+02	3.3847E-01	1.7319E-02	1.0000E+00
		7.0200E+02	3.6400E+02	5.2131E+02	3.6935E+02	4.1749E-01	1.4686E-02	1.0000E+00
		1.5000E+01	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	1.0000E+00
	API	3.7300E+01	7.5378E+01	3.7031E+01	3.7031E+01	1.0136E+00	7.2173E-03	1.0000E+00
		8.3800E-01	6.8398E-01	8.3961E-01	8.3961E-01	1.8188E-01	1.9202E-03	4.0000E+00
20 SEPAR	GOR		5.7800E+02	5.1561E+02	6.1194E+02	4.9219E-02	5.8728E-02	1.0000E+00
			1.4360E+00	1.3361E+00	1.4111E+00	5.2250E-02	1.7325E-02	6.2000E+00
			4.2330E+01	7.4300E+01	4.1396E+01	7.3319E-01	2.2055E-02	1.5000E+00

Εικόνα 6.12: Περίληψη των αποτελεσμάτων παλινδρόμησης 1^{ου} σταδίου

2ο στάδιο: Παλινδρόμηση μετά απο διαχωρισμό με την Εκθετική μέθοδο



Εικόνα 6.13: Σύνθεση Ρευστού Υδρογονανθράκων



Εικόνα 6.14: Ιδιότητες συστατικού (Pc, Tc, Ακεντρικός Παράγοντας συναρτήσει MW)

	p, psia	relative tot vol	oil vis,cp	gas vis,cp	gas Z-factor	IFT dyne/cm	liquid vol (% of CV)	Y function	sin. phase oil compr. (1/ psia)	oil Z-factor	gas density (lb/ft3)	oil density (lb/ft3)
1	5015.00	0.9626	0.2038				100.0000		0.1838E-04	1.4842		43.680
2	4253.00	0.9773	0.1876				100.0000		0.2152E-04	1.2779		43.023
3	3332.00	0.9992	0.1677				100.0000		0.2683E-04	1.0235		42.082
	3300.55	1.0000	0.1670	0.02772	0.9954	2.3314	100.0000		0.2706E-04	1.0147	15.01	42.047
4	2439.00	1.1131	0.1819	0.02433	0.9604	3.7671	84.7470	3.1242		0.8154	11.40	42.522
5	808.00	2.2517	0.2238	0.01947	0.9492	9.0311	36.8685	2.4644		0.3284	3.90	43.957

Y function = (Psat-P)/P/(relative vol.-1)

IFT = Interfacial Tension. Zero values denote single phase or IFT calculations have not been initialized

Εικόνα 6.15: Μελέτη σταθερής μάζας (αποτελέσματα προ παλινδρόμησης)

	p, psia	relative tot vol	oil vis,cp	gas vis,cp	gas Z-factor	IFT dyne/cm	liquid vol (% of CV)	Y function	sin. phase oil compr. (1/ psia)	oil Z-factor	gas density (lb/ft3)	oil density (lb/ft3)
1	5015.00	0.9687	0.2127				100.0000		0.1588E-04	1.4730		44.011
2	4253.00	0.9814	0.1977				100.0000		0.1837E-04	1.2655		43.442
3	3332.00	0.9999	0.1790				100.0000		0.2247E-04	1.0102		42.638
	3326.31	1.0000	0.1789	0.02729	0.9823	2.7304	100.0000		0.2250E-04	1.0086	14.42	42.632
4	2439.00	1.1096	0.1921	0.02414	0.9485	4.1709	85.7540	3.3203		0.8026	10.95	42.986
5	808.00	2.2318	0.2289	0.01963	0.9449	9.2660	37.9903	2.5303		0.3240	3.77	44.121

Y function = (P_{sat}-P)/P/(relative vol.-1)

IFT = Interfacial Tension. Zero values denote single phase or IFT calculations have not been initialized

Εικόνα 6.16: Μελέτη σταθερής μάζας (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)

pressure, psia	gas,mole	oil,litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot.vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis,cp	gas vis,cp
3300.55	0.0000	68.5549	0.67352	2.08271	1264.78	0.9954	0.00626	1.2309	2.083	2.3314	0.1670	0.0277
2200.00	76.0978	63.6132	0.68359	1.93258	957.26	0.9537	0.00900	1.2193	2.425	4.2933	0.1866	0.0235
1420.00	49.1759	60.2855	0.69232	1.83148	758.54	0.9401	0.01374	1.2274	3.070	6.4467	0.2035	0.0210
702.00	45.0071	56.9980	0.70311	1.73161	576.67	0.9444	0.02792	1.2738	5.153	9.2807	0.2230	0.0189
15.00	142.7024	34.2363	0.83649	1.04010	0.00	0.9818	1.35818	2.7666	306.992	21.7756	0.7192	0.0107

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.4801

S.G. of residual oil at 60.0 deg F= 0.8700

API gravity of residual oil at 60.0 deg F= 31.1

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
- (2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
- (3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
- (4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.17: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (αποτελέσματα πρό παλινδρόμησης)

pressure, psia	gas,mole	oil,litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot.vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis,cp	gas vis,cp
3326.31	0.0000	67.6131	0.68290	1.71636	905.00	0.9823	0.00613	1.1576	1.716	2.7304	0.1789	0.0273
2200.00	70.9387	63.4232	0.69045	1.61000	665.47	0.9424	0.00889	1.1595	1.989	4.6825	0.1963	0.0234
1420.00	47.0067	60.5070	0.69719	1.53597	506.75	0.9302	0.01359	1.1791	2.500	6.7442	0.2112	0.0211
702.00	45.6142	57.4397	0.70593	1.45811	352.73	0.9382	0.02773	1.2384	4.186	9.4743	0.2283	0.0191
15.00	104.4614	43.9527	0.76766	1.11574	0.00	0.9880	1.36675	2.2494	221.420	16.5229	0.3659	0.0122

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.5826

S.G. of residual oil at 60.0 deg F= 0.8565

API gravity of residual oil at 60.0 deg F= 33.7

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
- (2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
- (3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
- (4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.18: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)

pressure, psia	temp, deg F	flashed gas,gmole	oil, litre	GOR (1)	GOR (2)	vol factor (3)	deviation factor Z,gas	flashed gas,SG
3300.55	274.1							
115.00	90.0	196.1426	48.8417	553.56	563.66	1.018	0.977	1.1697
15.00	90.0	12.5238	47.9666	35.99	35.99	1.000	0.991	1.4739
				total	599.65			

Oil FVF = vol of saturated oil at 3300.55 psia and 274.1 deg F per vol of stock tank oil at STC(4)
= 1.429
API gravity of stock tank oil at STC(4) = 42.57
Average gravity of total surface gas (Air=1) = 1.1880

- (1) Cu. ft. of gas at STC / bbl of oil at indicated P & T
- (2) Cu. ft. of gas at STC / bbl of stock tank oil at STC
- (3) Separator Volume Factor is vol of oil at indicated P & T / vol of stock tank oil at STC
- (4) STC = 15.00 psia and 90.0 deg F

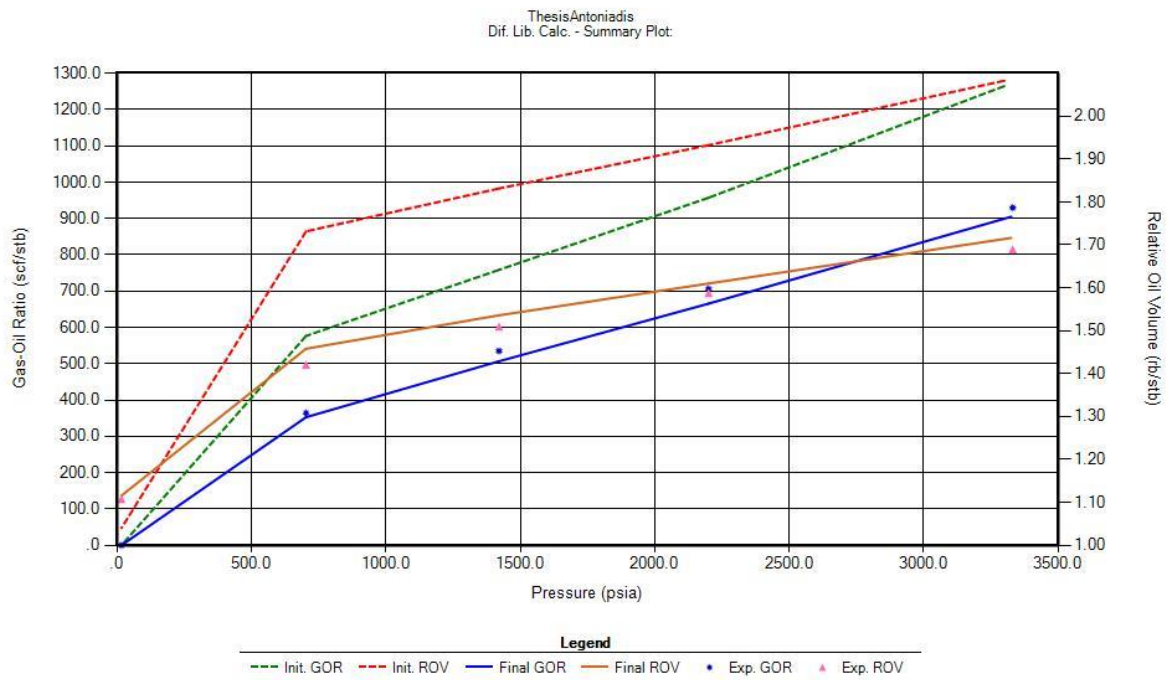
Εικόνα 6.19: Δοκιμή διαχωριστή (αποτελέσματα προ παλινδρόμησης)

pressure, psia	temp, deg F	flashed gas,gmole	oil, litre	GOR (1)	GOR (2)	vol factor (3)	deviation factor Z,gas	flashed gas,SG
3326.31	274.1							
115.00	90.0	193.5128	48.6435	548.36	559.84	1.021	0.975	1.1598
15.00	90.0	15.1753	47.6464	43.90	43.90	1.000	0.991	1.4879
				total	603.74			

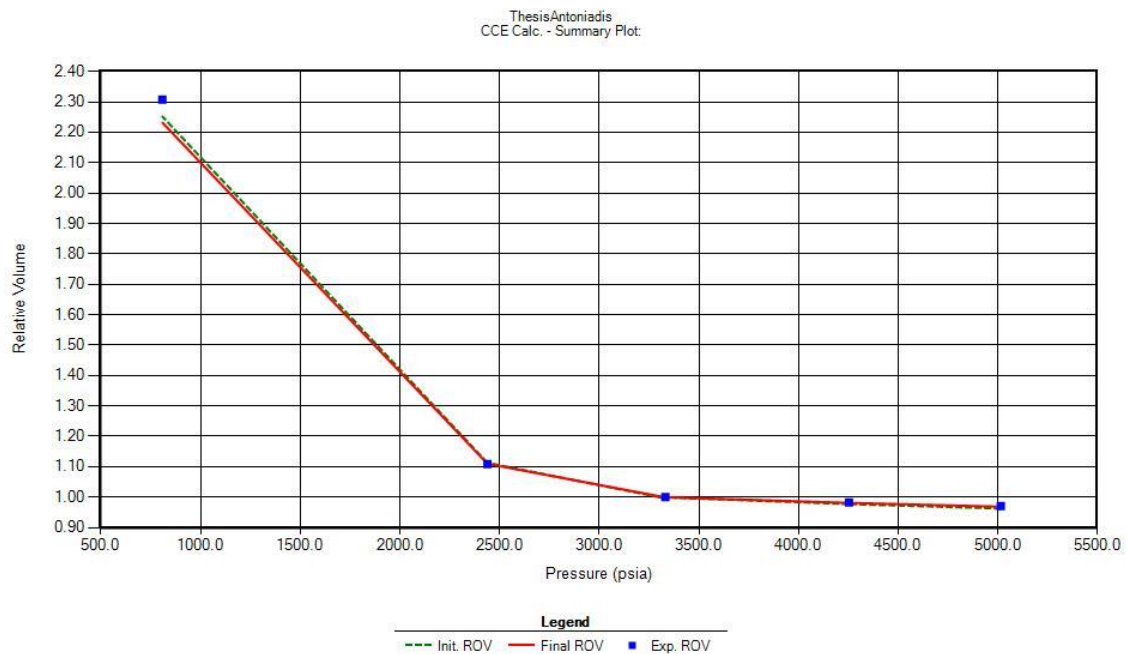
Oil FVF = vol of saturated oil at 3326.31 psia and 274.1 deg F per vol of stock tank oil at STC(4)
= 1.419
API gravity of stock tank oil at STC(4) = 41.29
Average gravity of total surface gas (Air=1) = 1.1836

- (1) Cu. ft. of gas at STC / bbl of oil at indicated P & T
- (2) Cu. ft. of gas at STC / bbl of stock tank oil at STC
- (3) Separator Volume Factor is vol of oil at indicated P & T / vol of stock tank oil at STC
- (4) STC = 15.00 psia and 90.0 deg F

Εικόνα 6.20: Δοκιμή διαχωριστή (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)



Εικόνα 6.21: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (πριν και μετά την παλινδρόμηση)



Εικόνα 6.22: Μελέτη σταθερής μάζας (πριν και μετά την παλινδρόμηση)

Variable	Lower Bound	Upper Bound	Initial Value	Final Value	% Change
PC C35+	7.6837E+00	1.1525E+01	9.6047E+00	9.6047E+00	0.00
PC C34	9.6173E+00	9.6836E+00	9.6289E+00	9.6289E+00	0.00
PC FC6	3.1714E+01	3.2484E+01	3.1750E+01	3.1750E+01	0.00
PC FC7	2.9963E+01	3.1710E+01	3.1675E+01	3.1675E+01	0.00
PC FC8	2.8029E+01	2.9783E+01	2.8081E+01	2.8081E+01	0.00
PC FC9	2.6996E+01	2.8023E+01	2.7972E+01	2.7972E+01	0.00
PC FC10	2.5027E+01	2.6894E+01	2.5924E+01	2.5924E+01	0.00
PC FC11	2.2830E+01	2.4932E+01	2.4041E+01	2.4041E+01	0.00
PC C12-C13	2.0010E+01	2.2702E+01	2.1498E+01	2.1498E+01	0.00
TC C35+	7.8448E+02	7.9017E+02	7.8876E+02	7.8876E+02	0.00
TC C34	7.3161E+02	1.0974E+03	9.1452E+02	9.1452E+02	0.00
TC FC6	4.9831E+02	5.3943E+02	5.2441E+02	5.2441E+02	0.00
TC FC7	5.4102E+02	5.6921E+02	5.5613E+02	5.5613E+02	0.00
TC C12-C13	6.4529E+02	6.7438E+02	6.5614E+02	6.5614E+02	0.00
TC FC11	6.2264E+02	6.4415E+02	6.3336E+02	6.3336E+02	0.00
TC FC10	5.9862E+02	6.2151E+02	6.1086E+02	6.1086E+02	0.00
TC FC9	5.8449E+02	5.9733E+02	5.8516E+02	5.8516E+02	0.00
TC FC8	5.7060E+02	5.8442E+02	5.8376E+02	5.8376E+02	0.00
AF C35+	9.9398E-01	1.0049E+00	1.0044E+00	1.0044E+00	0.00
AF C34	1.1007E+00	1.1790E+00	1.1102E+00	1.1102E+00	0.00
AF FC6	2.6359E-01	2.9079E-01	2.7504E-01	2.7504E-01	0.00
AF FC7	3.0313E-01	3.4825E-01	3.2868E-01	3.2868E-01	0.00
AF FC10	4.3885E-01	4.7259E-01	4.5974E-01	4.5974E-01	0.00
AF FC9	3.9403E-01	4.3665E-01	4.1588E-01	4.1588E-01	0.00
AF FC8	3.5032E-01	3.9173E-01	3.7001E-01	3.7001E-01	0.00
AF FC11	4.7395E-01	5.0347E-01	4.8688E-01	4.8688E-01	0.00
AF C12-C13	5.0523E-01	5.3487E-01	5.2192E-01	5.2192E-01	0.00
S1 C35+	5.0510E-05	1.0050E-02	9.0909E-03	9.0909E-03	0.00
S1 C34	-5.1628E-03	4.8371E-03	4.0505E-05	4.0505E-05	-0.00
S1 FC6	-5.0000E-03	5.0000E-03	-4.7329E-03	-4.7329E-03	0.00
S1 FC7	-5.0000E-03	5.0000E-03	-4.9949E-03	-4.9949E-03	0.00
S1 FC8	-5.0000E-03	5.0000E-03	-4.7121E-03	-5.0000E-03	-6.11
S1 FC9	-5.3099E-03	5.0000E-03	-5.3099E-03	-5.3099E-03	0.00
S1 FC10	-5.0000E-03	5.0000E-03	1.9651E-03	4.3920E-04	-77.65
S1 FC11	-5.0000E-03	5.0000E-03	2.5001E-03	2.5001E-03	0.00
S1 C12-C13	-5.1672E-03	5.2868E-03	5.2868E-03	5.2868E-03	0.00

Εικόνα 6.23: Περίληψη των μεταβλητών παλινδρόμησης 2ου σταδίου Α' μέρος

OA C34	2.9262E-01	4.3893E-01	3.6578E-01	3.6578E-01	0.00
OA C35+	2.9262E-01	4.3893E-01	3.6578E-01	3.6578E-01	0.00
OA C02	2.9262E-01	4.3893E-01	3.6578E-01	4.3893E-01	20.00
OA N2	3.6578E-01	5.4868E-01	5.3725E-01	5.3725E-01	0.00
OA FC6	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	4.5724E-01	0.00
OA FC8	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.4868E-01	20.00
OA FC7	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.4868E-01	20.00
OA FC9	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.4868E-01	20.00
OA FC10	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.4490E-01	19.17
OA FC11	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.0827E-01	11.16
OA C12-C13	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	4.6628E-01	1.98
OB C35+	4.9788E-02	7.4683E-02	6.2236E-02	6.2236E-02	0.00
OB C34	7.4684E-02	1.1202E-01	9.3355E-02	9.3355E-02	0.00
OB N2	7.4684E-02	1.1202E-01	9.3355E-02	9.3355E-02	0.00
OB C02	7.4684E-02	1.1202E-01	9.3355E-02	8.4745E-02	-9.22

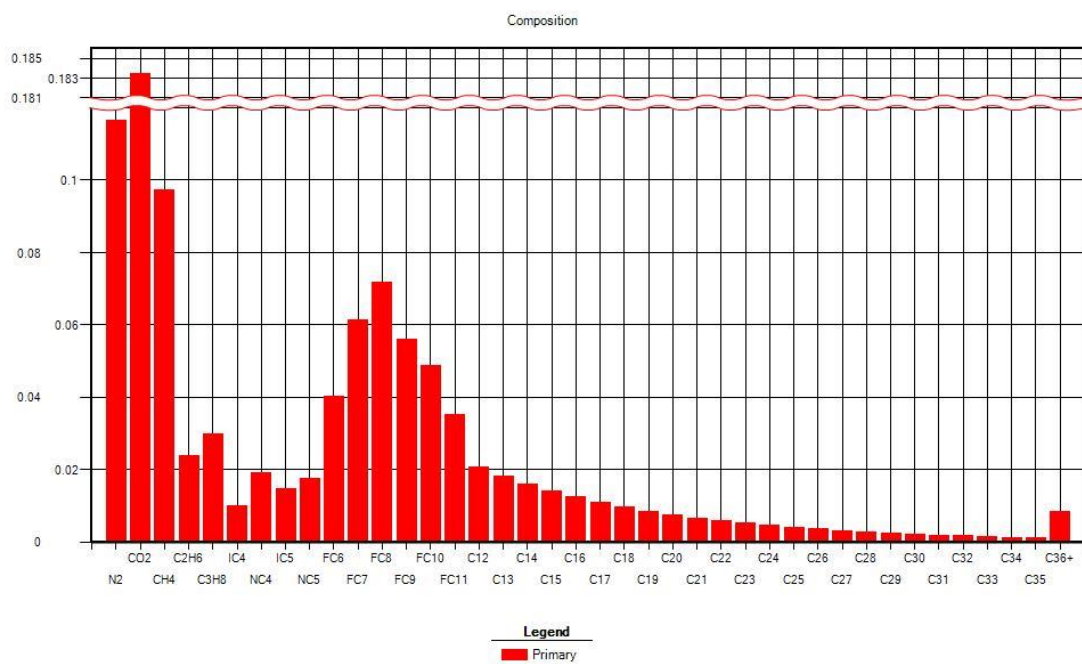
Volume shift is reported in dimensionless units
 $SH(i) = T(i)/b(i)$
 where $b(i) = \omega_{gab}(i) \cdot RT_c(i) / P_c(i)$: note ω_{gab} , P_c and T_c
 are potential regression variables i.e the divisor used
 in casting vshift to dimensionless form may also change
 with regression

Εικόνα 6.24: Περίληψη των μεταβλητών παλινδρόμησης 2ου σταδίου Β' μέρος

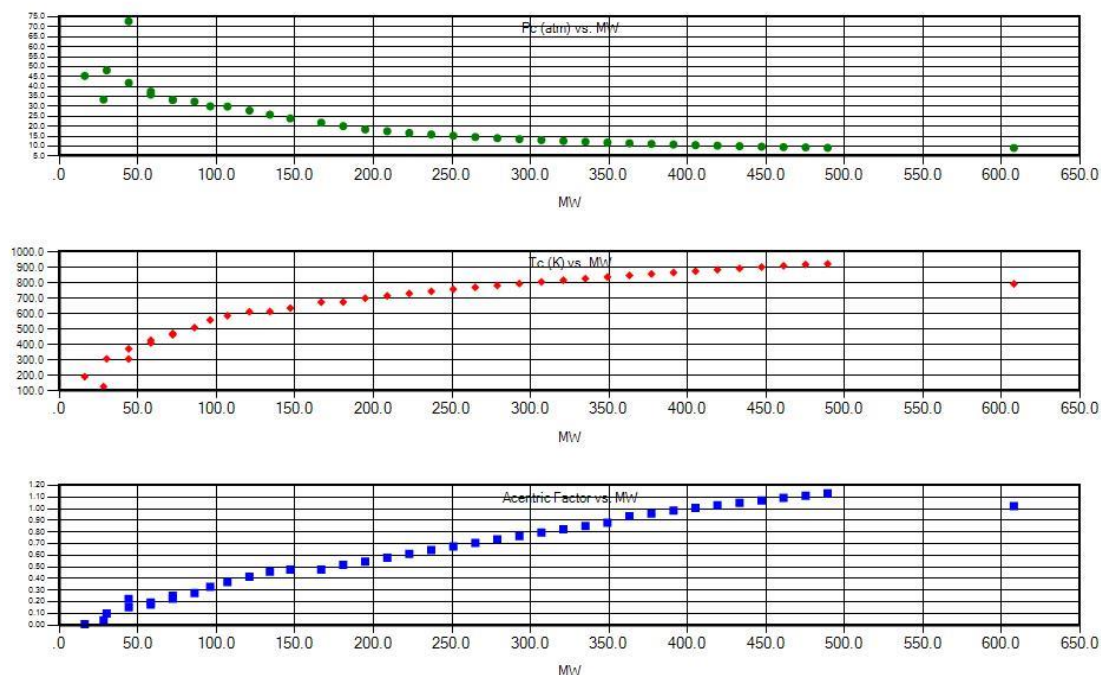
Calculation option	Data type	Pressure (MF-SWELL)	Experimental data	Before regression	After regression	ERROR reduction	ERROR after	Weight factor
25 CCE	ROV	5.0150E+03 4.2530E+03 3.3320E+03 2.4390E+03 8.0800E+02	9.7080E-01 9.8280E-01 1.0000E+00 1.1085E+00 2.3078E+00	9.6262E-01 9.7731E-01 9.9915E-01 1.1131E+00 2.2517E+00	9.6867E-01 9.8135E-01 9.9987E-01 1.1096E+00 2.2318E+00	6.2352E-03 4.1162E-03 7.1894E-04 3.1573E-03 -8.6512E-03	2.1954E-03 1.4718E-03 1.2801E-04 9.6242E-04 3.2942E-02	1.0000E+00 1.0000E+00 1.0000E+00 1.0000E+00 1.0000E+00
19 DIFLIB	ROV	3.3320E+03 2.2000E+03 1.4200E+03 7.0200E+02 1.5000E+01	1.6900E+00 1.5880E+00 1.5100E+00 1.4210E+00 1.1080E+00	2.0827E+00 1.9326E+00 1.8315E+00 1.7316E+00 1.0401E+00	1.7164E+00 1.6100E+00 1.5360E+00 1.4581E+00 1.1157E+00	2.1677E-01 2.0313E-01 1.9570E-01 1.9247E-01 5.4291E-02	1.5599E-02 1.3855E-02 1.7201E-02 2.6115E-02 6.9886E-03	4.0000E+00 4.0000E+00 4.0000E+00 4.0000E+00 4.0000E+00
	GOR	3.3320E+03 2.2000E+03 1.4200E+03 7.0200E+02 1.5000E+01	9.3000E+02 7.0600E+02 5.3500E+02 3.6400E+02 0.0000E+00	1.2648E+03 9.5726E+02 7.5854E+02 5.7667E+02 0.0000E+00	9.0500E+02 6.6547E+02 5.0675E+02 3.5273E+02 0.0000E+00	3.3310E-01 2.9849E-01 3.6503E-01 5.5327E-01 0.0000E+00	2.6878E-02 5.7406E-02 5.2808E-02 3.0973E-02 0.0000E+00	1.3000E+00 1.3000E+00 1.3000E+00 1.3000E+00 1.3000E+00
	API DR		3.7300E+01 8.3800E-01	3.1137E+01 8.7004E-01	3.3704E+01 8.5652E-01	6.8828E-02 1.6134E-02	9.6405E-02 2.2096E-02	1.0000E+00 1.0000E+00
20 SEPAR	GOR		5.7800E+02	5.9965E+02	6.0374E+02	-7.0826E-03	4.4536E-02	1.0000E+00
	FVF		1.4360E+00	1.4292E+00	1.4191E+00	-7.0754E-03	1.1796E-02	9.0000E+00
	API		4.2330E+01	4.2569E+01	4.1294E+01	-1.8829E-02	2.4473E-02	6.0000E+00

Εικόνα 6.25: Περίληψη των αποτελεσμάτων παλινδρόμησης 2ου σταδίου

3ο στάδιο: Παλινδρόμηση μετά απο διαχωρισμό με την Γάμμα μέθοδο



Εικόνα 6.26: Σύνθεση Ρευστού Υδρογονανθράκων



Εικόνα 6.27: Ιδιότητες συστατικού (Pc, Tc, Ακεντρικός Παράγοντας συναρτήσει MW)

	p, psia	relative tot vol	oil vis,cp	gas vis,cp	gas Z-factor	IFT dyne/cm	liquid vol (% of CV)	Y function	sin. phase oil compr. (1/ psia)	oil Z-factor	gas density (lb/ft3)	oil density (lb/ft3)
1	5015.00	0.9659	0.2038				100.0000		0.1813E-04	1.4853		43.647
2	4253.00	0.9804	0.1879				100.0000		0.2120E-04	1.2785		43.000
	3407.86	1.0000	0.1698	0.02809	1.0022	2.2816	100.0000		0.2588E-04	1.0449	15.35	42.158
3	3332.00	1.0065	0.1709	0.02778	0.9983	2.3773	98.8795	3.5043		1.0287	15.06	42.190
4	2439.00	1.1233	0.1853	0.02430	0.9616	3.8382	83.7179	3.2223		0.8199	11.36	42.620
5	808.00	2.2674	0.2241	0.01947	0.9492	8.9983	36.7004	2.5388		0.3297	3.90	43.924

Y function = (Psat-P)/P/(relative vol.-1)

IFT = Interfacial Tension. Zero values denote single phase or IFT calculations have not been initialized

Εικόνα 6.28: Μελέτη σταθερής μάζας (αποτελέσματα προ παλινδρόμησης)

	p, psia	relative tot vol	oil vis,cp	gas vis,cp	gas Z-factor	IFT dyne/cm	liquid vol (%) of CV)	Y function	sin. phase oil compr. (1/ psia)	oil Z-factor	gas density (lb/ft3)	oil density (lb/ft3)
1	5015.00	0.9670	0.2333				100.0000		0.1586E-04	1.4513		44.667
2	4253.00	0.9796	0.2159				100.0000		0.1832E-04	1.2469		44.091
3	3332.00	0.9980	0.1945				100.0000		0.2236E-04	0.9952		43.277
	3243.92	1.0000	0.1924	0.02688	0.9758	3.0819	100.0000		0.2283E-04	0.9709	13.92	43.191
4	2439.00	1.1004	0.2049	0.02410	0.9458	4.4330	87.0322	3.2860		0.7856	10.84	43.482
5	808.00	2.2278	0.2444	0.01960	0.9423	9.6063	38.2899	2.4554		0.3187	3.77	44.547

Y function = (Psat-P)/P/(relative vol.-1)

IFT = Interfacial Tension. Zero values denote single phase or IFT calculations have not been initialized

Εικόνα 6.29: Μελέτη σταθερής μάζας (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)

pressure, psia	gas,mole	oil,litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot.vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis,cp	gas vis,cp
3407.86	0.0000	68.3738	0.67531	2.02808	1216.39	1.0022	0.00610	1.2277	2.028	2.2816	0.1698	0.0281
2200.00	79.8434	63.3055	0.68490	1.87775	901.37	0.9547	0.00900	1.2172	2.383	4.3569	0.1897	0.0235
1420.00	47.2821	60.1660	0.69270	1.78463	714.82	0.9402	0.01374	1.2270	3.012	6.4663	0.2054	0.0210
702.00	43.8562	57.0160	0.70256	1.69119	541.79	0.9437	0.02790	1.2750	5.043	9.2382	0.2233	0.0189
15.00	137.3183	35.7310	0.81844	1.05984	0.00	0.9824	1.35900	2.7183	295.484	20.1052	0.5961	0.0108

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.4931
S.G. of residual oil at 60.0 deg F= 0.8674
API gravity of residual oil at 60.0 deg F= 31.6

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
- (2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
- (3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
- (4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.30: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (αποτελέσματα πρό παλινδρόμησης)

pressure, psia	gas,mole	oil,litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot.vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis,cp	gas vis,cp
3243.92	0.0000	66.7378	0.69186	1.69742	911.06	0.9758	0.00624	1.1385	1.697	3.0819	0.1924	0.0269
2200.00	65.0416	63.0352	0.69825	1.60325	691.01	0.9397	0.00886	1.1456	1.951	4.9509	0.2093	0.0233
1420.00	47.6715	60.1766	0.70456	1.53054	529.73	0.9269	0.01354	1.1706	2.450	7.0356	0.2251	0.0211
702.00	47.6285	57.0715	0.71290	1.45157	368.60	0.9345	0.02762	1.2406	4.120	9.8100	0.2439	0.0191
15.00	108.9510	43.9657	0.76456	1.11823	0.00	0.9882	1.36706	2.2405	222.945	16.2201	0.3567	0.0124

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.5891
S.G. of residual oil at 60.0 deg F= 0.8550
API gravity of residual oil at 60.0 deg F= 34.0

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
- (2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
- (3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
- (4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.31: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)

pressure, psia	temp, deg F	flashed gas,gmole	oil, litre	GOR (1)	GOR (2)	vol factor (3)	deviation factor Z,gas	flashed gas,SG
3407.86	274.1							
to								
115.00	90.0	196.5356	48.7944	555.21	565.33	1.018	0.977	1.1715
to								
15.00	90.0	12.4956	47.9203	35.94	35.94	1.000	0.991	1.4865
				total	601.28			

Oil FVF = vol of saturated oil at 3407.86 psia and 274.1 deg F per vol of stock tank oil at STC(4)
= 1.427
API gravity of stock tank oil at STC(4) = 42.52
Average gravity of total surface gas (Air=1) = 1.1904

- (1) Cu. ft. of gas at STC / bbl of oil at indicated P & T
- (2) Cu. ft. of gas at STC / bbl of stock tank oil at STC
- (3) Separator Volume Factor is vol of oil at indicated P & T / vol of stock tank oil at STC
- (4) STC = 15.00 psia and 90.0 deg F

Εικόνα 6.32: Δοκιμή διαχωριστή (αποτελέσματα προ παλινδρόμησης)

pressure, psia	temp, deg F	flashed gas,gmole	oil, litre	GOR (1)	GOR (2)	vol factor (3)	deviation factor Z,gas	flashed gas,SG
3243.92	274.1							
115.00	to 90.0	191.9590	48.6658	543.71	556.43	1.023	0.974	1.1584
15.00	to 90.0	17.3602	47.5530	50.32	50.32	1.000	0.991	1.5167
				total	606.76			

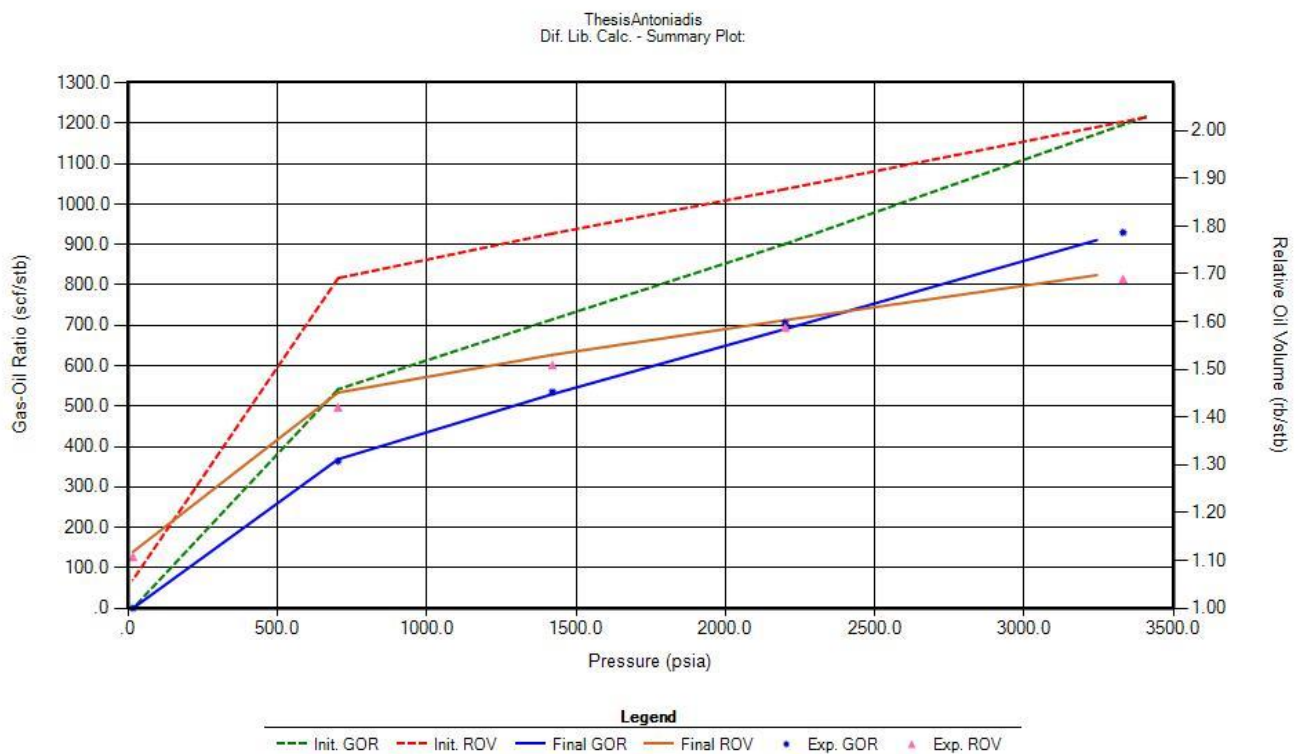
Oil FVF = vol of saturated oil at 3243.92 psia and 274.1 deg F per vol of stock tank oil at STC(4)
= 1.403

API gravity of stock tank oil at STC(4) = 41.17

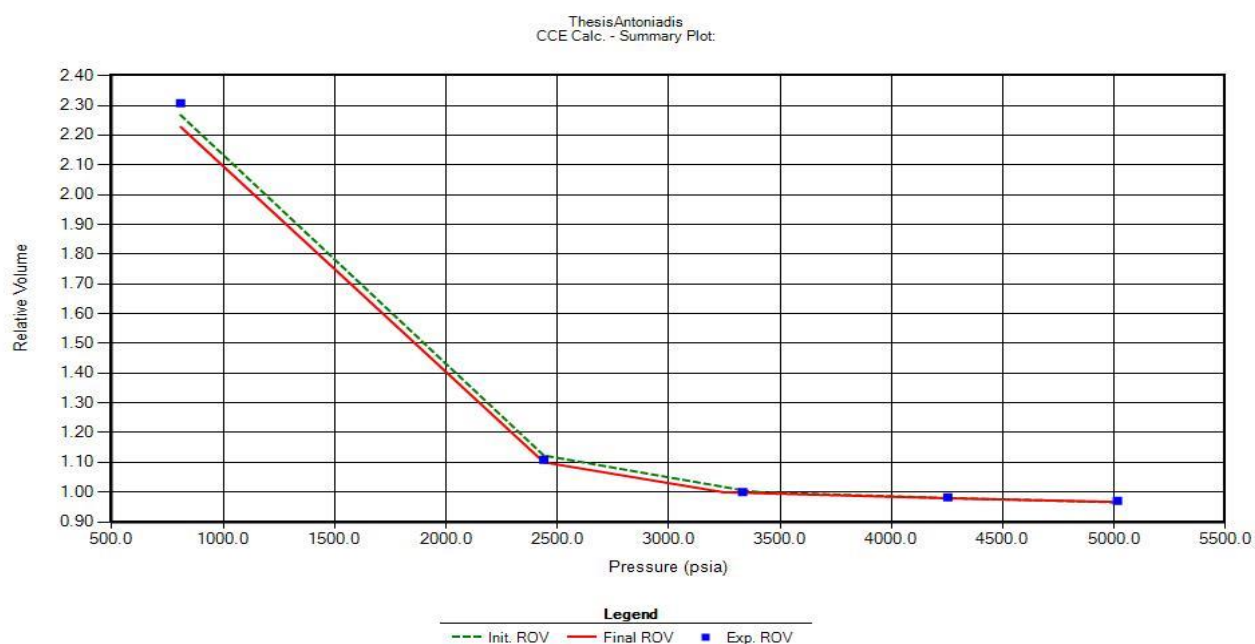
Average gravity of total surface gas (Air=1) = 1.1881

- (1) Cu. ft. of gas at STC / bbl of oil at indicated P & T
- (2) Cu. ft. of gas at STC / bbl of stock tank oil at STC
- (3) Separator Volume Factor is vol of oil at indicated P & T / vol of stock tank oil at STC
- (4) STC = 15.00 psia and 90.0 deg F

Εικόνα 6.33: Δοκιμή διαχωριστή (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)



Εικόνα 6.34: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (πριν και μετά την παλινδρόμηση)



Εικόνα 6.35: Μελέτη σταθερής μάζας (πριν και μετά την παλινδρόμηση)

Variable	Lower Bound	Upper Bound	Initial Value	Final Value	% Change
PC C13	1.9362E+01	2.0978E+01	2.0140E+01	2.0140E+01	0.00
PC FC11	2.3026E+01	2.4932E+01	2.4041E+01	2.4041E+01	0.00
PC C12	2.1067E+01	2.2919E+01	2.1910E+01	2.1910E+01	0.00
PC FC10	2.5027E+01	2.6894E+01	2.5924E+01	2.5924E+01	0.00
PC FC9	2.6996E+01	2.8930E+01	2.7972E+01	2.7972E+01	0.00
PC FC8	2.9032E+01	3.0040E+01	2.9996E+01	2.9996E+01	0.00
PC FC7	3.0044E+01	3.1212E+01	3.0089E+01	3.0089E+01	0.00
PC C36+	7.3468E+00	1.1020E+01	9.1835E+00	9.1835E+00	0.00
PC C35	9.2263E+00	9.3693E+00	9.2653E+00	9.2653E+00	0.00
PC C34	9.3803E+00	9.5409E+00	9.4849E+00	9.4849E+00	0.00
TC FC7	5.3297E+02	5.6921E+02	5.5613E+02	5.5613E+02	0.00
TC FC8	5.7060E+02	5.9603E+02	5.8376E+02	5.9058E+02	1.17
TC FC9	5.9733E+02	6.1023E+02	6.0967E+02	6.0967E+02	0.00
TC FC10	6.1029E+02	6.2151E+02	6.1086E+02	6.1086E+02	0.00
TC FC11	6.2264E+02	6.5112E+02	6.3336E+02	6.3336E+02	0.00
TC C12	6.5300E+02	6.7129E+02	6.7087E+02	6.7087E+02	0.00
TC C13	6.7134E+02	6.8370E+02	6.7177E+02	6.7177E+02	0.00
TC C34	9.1051E+02	9.1644E+02	9.1444E+02	9.1444E+02	0.00
TC C35	7.3493E+02	1.1024E+03	9.1867E+02	9.1867E+02	0.00
TC C36+	7.8447E+02	7.9001E+02	7.8911E+02	7.8911E+02	0.00
AF C13	4.9566E-01	5.2852E-01	5.1852E-01	5.1852E-01	0.00
AF C12	4.6090E-01	4.7695E-01	4.7647E-01	4.7647E-01	0.00
AF FC11	4.7700E-01	4.9392E-01	4.7818E-01	4.7818E-01	0.00
AF C34	4.3860E-01	4.6741E-01	4.5926E-01	4.5926E-01	0.00
AF FC9	3.9403E-01	4.3642E-01	4.1588E-01	4.1588E-01	0.00
AF FC8	3.5032E-01	3.9173E-01	3.7001E-01	3.7001E-01	0.00
AF FC7	3.0313E-01	3.4825E-01	3.2868E-01	3.2868E-01	0.00
AF C36+	1.0151E+00	1.0258E+00	1.0220E+00	1.0220E+00	0.00
AF C35	1.1038E+00	1.1224E+00	1.1133E+00	1.1133E+00	0.00
AF C35	9.0613E-01	1.3592E+00	1.1327E+00	1.1327E+00	0.00
S1 C36+	5.2250E-05	1.0052E-02	9.0941E-03	9.0941E-03	0.00
S1 C35	-1.5883E-03	8.4116E-03	6.1410E-03	6.1410E-03	0.00
S1 C34	-1.6026E-03	8.3973E-03	6.1153E-03	6.1153E-03	0.00
S1 FC8	-7.7063E-03	2.1782E-03	-4.9753E-03	-4.9753E-03	0.00
S1 FC7	-7.6360E-03	2.3639E-03	-4.7448E-03	-4.7448E-03	0.00
S1 FC9	-7.8313E-03	2.1686E-03	-5.0964E-03	-5.0964E-03	0.00
S1 FC11	-2.0712E-03	7.9287E-03	5.2718E-03	5.2718E-03	0.00
S1 FC10	-7.1806E-03	2.8193E-03	-3.9252E-03	-3.9252E-03	0.00
S1 C12	-2.2023E-03	7.7976E-03	5.0358E-03	5.0358E-03	0.00
S1 C13	-2.2012E-03	7.7987E-03	5.0378E-03	5.0378E-03	0.00

Εικόνα 6.36: Περίληψη των μεταβλητών παλινδρόμησης 3ου σταδίου Α' μέρος

OA	N2	3.6578E-01	5.4868E-01	5.1307E-01	5.1307E-01	0.00
OA	CO2	2.9262E-01	4.3893E-01	3.6578E-01	4.3893E-01	20.00
OA	C36+	2.9262E-01	4.3893E-01	3.6578E-01	3.6578E-01	0.00
OA	C35	2.9262E-01	4.3893E-01	3.6578E-01	3.6578E-01	0.00
OA	C34	2.9262E-01	4.3893E-01	3.6578E-01	3.6578E-01	0.00
OA	FC7	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.4868E-01	20.00
OA	FC8	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.4868E-01	20.00
OA	FC9	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.2786E-01	15.44
OA	FC10	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.1853E-01	13.41
OA	FC11	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	5.0496E-01	10.44
OA	C12	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	4.5391E-01	-0.73
OA	C13	3.6578E-01	5.4868E-01	4.5724E-01	4.5724E-01	0.00
OB	N2	7.4684E-02	1.1202E-01	9.3355E-02	9.3355E-02	0.00
OB	CO2	7.4684E-02	1.1202E-01	9.3355E-02	7.4684E-02	-20.00
OB	C36+	4.9788E-02	7.4683E-02	6.2236E-02	6.2236E-02	0.00
OB	C35	4.9788E-02	7.4683E-02	6.2236E-02	6.2236E-02	0.00
OB	C34	4.9788E-02	7.4683E-02	6.2236E-02	6.2236E-02	0.00

Volume shift is reported in dimensionless units
 $SH(i) = T(i)/b(i)$
where $b(i) = \omega_{gab}(i) \cdot RT_c(i) / P_c(i)$: note ω_{gab} , P_c and T_c
are potential regression variables i.e the divisor used
in casting vshift to dimensionless form may also change
with regression

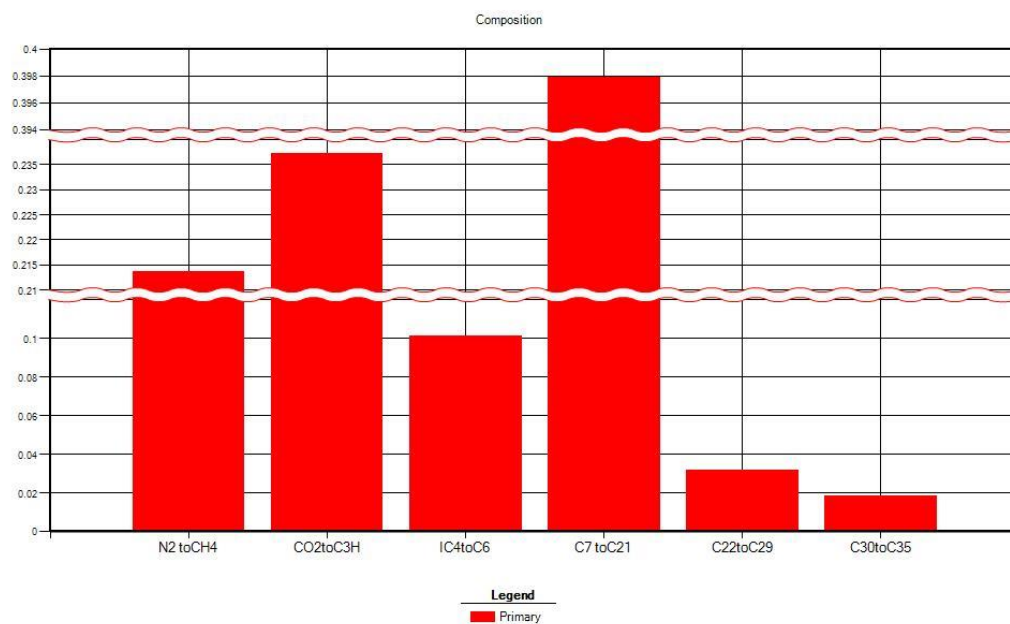
Εικόνα 6.37: Περίληψη των μεταβλητών παλινδρόμησης 3ου σταδίου Β' μέρος

Calculation option	Data type	Pressure (MF-SWELL)	Experimental data	Before regression	After regression	ERROR reduction	ERROR after	weight factor

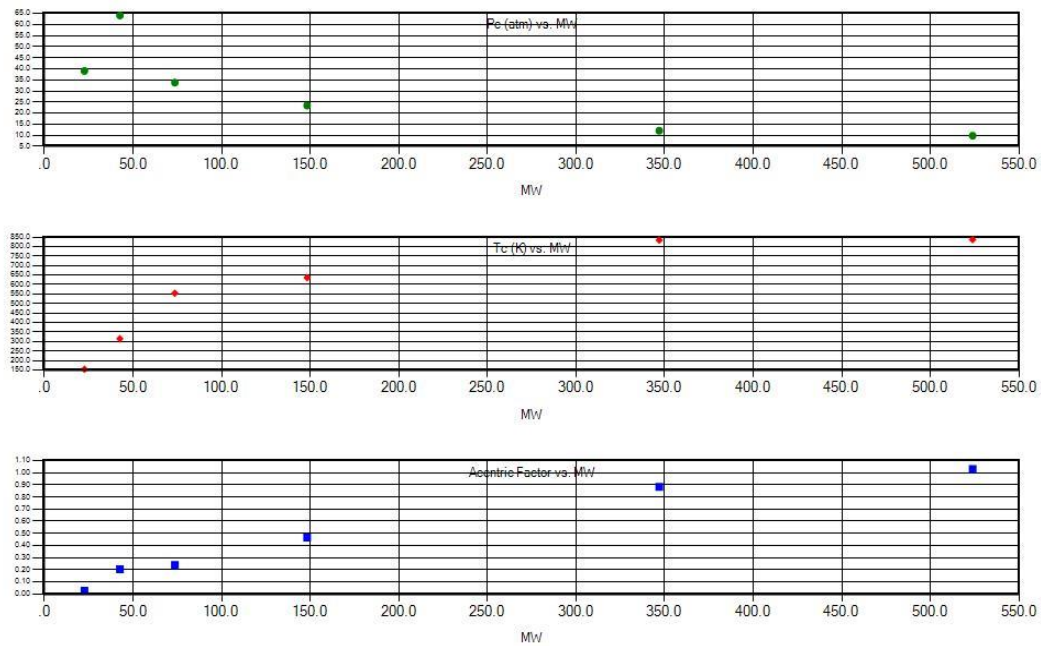
25 CCE	ROV	5.0150E+03	9.7080E-01	9.6589E-01	9.6696E-01	1.1077E-03	3.9551E-03	3.0000E+00
		4.2530E+03	9.8280E-01	9.8042E-01	9.7960E-01	-8.3465E-04	3.2599E-03	3.0000E+00
		3.3320E+03	1.0000E+00	1.0065E+00	9.9801E-01	4.5087E-03	1.9884E-03	3.0000E+00
		2.4390E+03	1.1085E+00	1.1233E+00	1.1004E+00	6.0535E-03	7.2786E-03	3.0000E+00
		8.0800E+02	2.3078E+00	2.2674E+00	2.2278E+00	-1.7144E-02	3.4653E-02	3.0000E+00
19 DIFLIB	ROV	3.3320E+03	1.6900E+00	2.0281E+00	1.6974E+00	1.9566E-01	4.3909E-03	1.0000E+01
		2.2000E+03	1.5880E+00	1.8777E+00	1.6032E+00	1.7286E-01	9.6028E-03	1.0000E+01
		1.4200E+03	1.5100E+00	1.7846E+00	1.5305E+00	1.6827E-01	1.3604E-02	1.0000E+01
		7.0200E+02	1.4210E+00	1.6912E+00	1.4516E+00	1.6863E-01	2.1510E-02	1.0000E+01
		1.5000E+01	1.1080E+00	1.0598E+00	1.1182E+00	3.4230E-02	9.2350E-03	1.0000E+01
	GOR	3.3320E+03	9.3000E+02	1.2164E+03	9.1106E+02	2.8758E-01	2.0369E-02	6.0000E+00
		2.2000E+03	7.0600E+02	9.0137E+02	6.9101E+02	2.5550E-01	2.1231E-02	6.0000E+00
		1.4200E+03	5.3500E+02	7.1482E+02	5.2973E+02	3.2626E-01	9.8479E-03	6.0000E+00
		7.0200E+02	3.6400E+02	5.4179E+02	3.6860E+02	4.7579E-01	1.2630E-02	6.0000E+00
		1.5000E+01	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	6.0000E+00
	API DR		3.7300E+01	3.1628E+01	3.4005E+01	6.3737E-02	8.8334E-02	1.0000E+00
			8.3800E-01	8.6742E-01	8.5496E-01	1.4869E-02	2.0237E-02	1.0000E+00
20 SEPAR	GOR		5.7800E+02	6.0128E+02	6.0676E+02	-9.4803E-03	4.9753E-02	1.0000E+00
	FVF		1.4360E+00	1.4268E+00	1.4034E+00	-1.6283E-02	2.2673E-02	2.6000E+01
	API		4.2330E+01	4.2522E+01	4.1172E+01	-2.2823E-02	2.7353E-02	4.0000E+00

Εικόνα 6.38: Περίληψη των αποτελεσμάτων παλινδρόμησης 3ου σταδίου

4ο στάδιο: Παλινδρόμηση μετά απο ομαδοποίηση



Εικόνα 6.39: Σύνθεση Ρευστού Υδρογονανθράκων



Εικόνα 6.40: Ιδιότητες συστατικού (Pc, Tc, Ακεντρικός Παράγοντας συναρτήσει MW)

	p, psia	relative tot vol	oil vis,cp	gas vis,cp	gas Z-factor	IFT dyne/cm	liquid vol (% of CV)	Y function	sin. phase oil compr. (1/ psia)	oil Z-factor	gas density (lb/ft3)	oil density (lb/ft3)
1	5015.00	0.9700	0.1766				100.0000		0.1444E-04	1.5174		42.723
2	4253.00	0.9815	0.1663				100.0000		0.1662E-04	1.3021		42.222
3	3332.00	0.9982	0.1534				100.0000		0.2018E-04	1.0375		41.517
	3244.44	1.0000	0.1521	0.02571	0.9601	2.2181	100.0000		0.2059E-04	1.0120	13.71	41.443
4	2439.00	1.1018	0.1618	0.02286	0.9366	3.4783	86.4535	3.2437		0.8246	10.59	41.847
5	808.00	2.1743	0.1841	0.01886	0.9468	8.1356	39.4513	2.5678		0.3328	3.60	42.783

Y function = (Psat-P)/P/(relative vol.-1)

IFT = Interfacial Tension. Zero values denote single phase or IFT calculations have not been initialized

Εικόνα 6.41: Μελέτη σταθερής μάζας (αποτελέσματα προ παλινδρόμησης)

	p, psia	relative tot vol	oil vis,cp	gas vis,cp	gas Z-factor	IFT dyne/cm	liquid vol (% of CV)	Y function	sin. phase oil compr. (1/ psia)	oil Z-factor	gas density (lb/ft3)	oil density (lb/ft3)
1	5015.00	0.9636	0.2188				100.0000		0.1759E-04	1.4622		44.337
2	4253.00	0.9776	0.2013				100.0000		0.2049E-04	1.2581		43.700
3	3332.00	0.9983	0.1797				100.0000		0.2535E-04	1.0065		42.793
	3265.84	1.0000	0.1782	0.02567	1.0019	2.6159	100.0000		0.2578E-04	0.9882	13.33	42.721
4	2439.00	1.1012	0.1919	0.02290	0.9627	3.9839	86.4979	3.3488		0.7934	10.44	43.218
5	808.00	2.2115	0.2359	0.01873	0.9404	9.3005	37.9333	2.5109		0.3189	3.84	44.643

Y function = (Psat-P)/P/(relative vol.-1)

IFT = Interfacial Tension. Zero values denote single phase or IFT calculations have not been initialized

Εικόνα 6.42: Μελέτη σταθερής μάζας (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)

pressure, psia	gas,mole	oil,litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot.vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis,cp	gas vis,cp
3244.44	0.0000	69.5541	0.66385	1.62241	731.81	0.9601	0.00614	1.1034	1.622	2.2181	0.1521	0.0257
2200.00	70.5695	65.3074	0.67233	1.52335	512.86	0.9326	0.00880	1.1079	1.866	3.9605	0.1648	0.0221
1420.00	48.0679	62.3318	0.67909	1.45394	363.72	0.9286	0.01357	1.1340	2.344	5.9231	0.1751	0.0201
702.00	43.5600	59.5002	0.68593	1.38789	228.57	0.9436	0.02789	1.2013	3.888	8.4214	0.1849	0.0187
15.00	73.6666	51.2915	0.71138	1.19641	0.00	0.9905	1.37023	2.0269	179.795	12.6952	0.2163	0.0132

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.6164

S.G. of residual oil at 60.0 deg F= 0.8511

API gravity of residual oil at 60.0 deg F= 34.8

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
- (2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
- (3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
- (4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.43: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (αποτελέσματα πρό παλινδρόμησης)

pressure, psia	gas,mole	oil,litre	oil S.G.	oil FVF(1)	solution GOR (2)	deviation factor Z	gas FVF(3)	gas S.G. (Air=1)	relative tot.vol(4)	IFT dyne/cm	oil vis,cp	gas vis,cp
3265.84	0.0000	67.4727	0.68432	1.70725	909.14	1.0019	0.00637	1.1118	1.707	2.6159	0.1782	0.0257
2200.00	66.5888	63.3211	0.69487	1.60220	685.03	0.9538	0.00900	1.1266	1.961	4.4997	0.1966	0.0222
1420.00	46.7722	60.2581	0.70384	1.52470	527.61	0.9314	0.01361	1.1718	2.450	6.6154	0.2136	0.0201
702.00	47.1240	56.8837	0.71455	1.43932	369.00	0.9285	0.02745	1.2934	4.080	9.4900	0.2351	0.0185
15.00	109.6369	43.6137	0.75231	1.10355	0.00	0.9887	1.36776	2.4670	222.578	15.2469	0.2911	0.0135

vol of residual oil / vol of saturated oil = 0.5857

S.G. of residual oil at 60.0 deg F= 0.8302

API gravity of residual oil at 60.0 deg F= 38.9

- (1) FVF: oil formation vol. factor, vol of oil + dissolved gas at indicated P & T / vol residual oil at 60.0 deg F
- (2) cu. ft. of gas at 14.70 psia 60.0 deg F / bbl of residual oil at 60.0 deg F
- (3) FVF: formation volume factor, vol of gas at indicated P & T per vol at 14.70 psia 60.0 deg F
- (4) vol of oil and gas at indicated P & T / vol of residual oil at 60.0 deg F

Εικόνα 6.44: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)

pressure, psia		temp, deg F	flashed gas,gmole	oil, litre	GOR (1)	GOR (2)	vol factor (3)	deviation factor Z,gas	flashed gas,SG
3244.44		274.1							
115.00	to	90.0	191.9684	49.0514	539.46	546.33	1.013	0.975	1.1328
15.00	to	90.0	11.1513	48.4345	31.74	31.74	1.000	0.994	1.3819
					total	578.07			

Oil FVF = vol of saturated oil at 3244.44 psia and 274.1 deg F per vol of stock tank oil at STC(4)
= 1.436

API gravity of stock tank oil at STC(4) = 42.33

Average gravity of total surface gas (Air=1) = 1.1465

- (1) Cu. ft. of gas at STC / bbl of oil at indicated P & T
- (2) Cu. ft. of gas at STC / bbl of stock tank oil at STC
- (3) Separator Volume Factor is vol of oil at indicated P & T / vol of stock tank oil at STC
- (4) STC = 15.00 psia and 90.0 deg F

Εικόνα 6.45: Δοκιμή διαχωριστή (αποτελέσματα προ παλινδρόμησης)

pressure, psia		temp, deg F	flashed gas,gmole	oil, litre	GOR (1)	GOR (2)	vol factor (3)	deviation factor Z,gas	flashed gas,SG
3265.84		274.1							
115.00	to	90.0	191.8280	48.8139	541.69	556.80	1.028	0.972	1.1648
15.00	to	90.0	20.8236	47.4893	60.44	60.44	1.000	0.990	1.6726
					total	617.24			

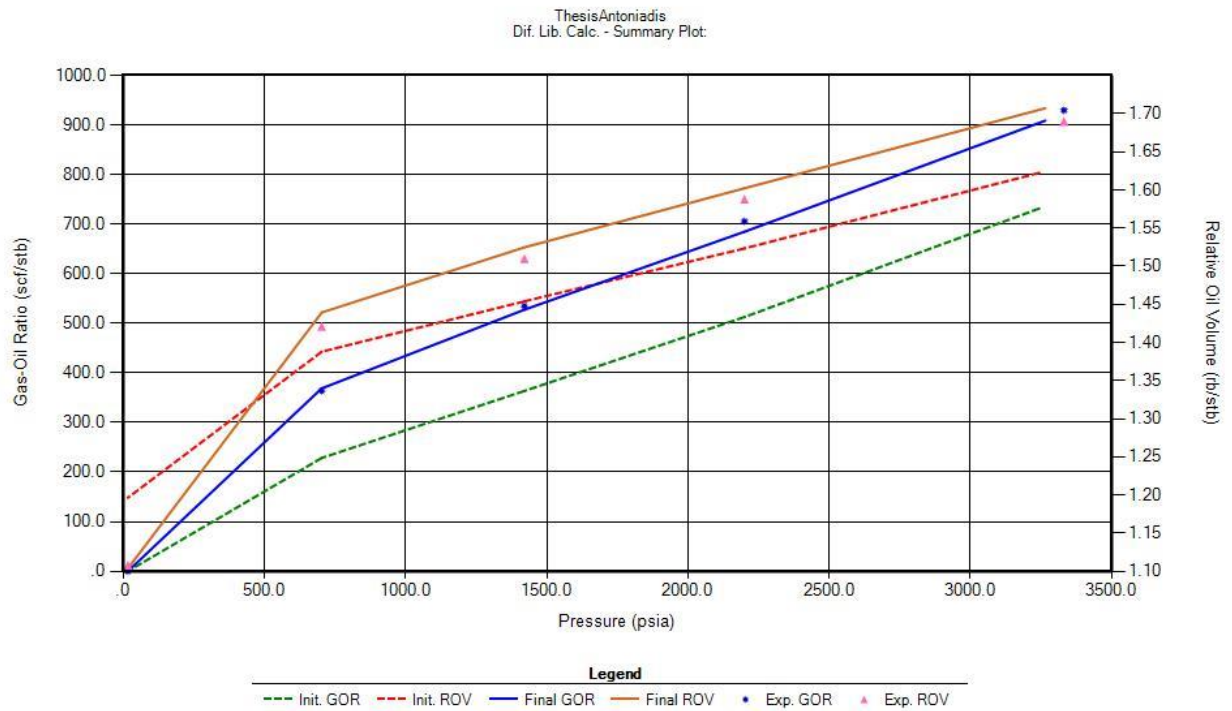
Oil FVF = vol of saturated oil at 3265.84 psia and 274.1 deg F per vol of stock tank oil at STC(4)
= 1.421

API gravity of stock tank oil at STC(4) = 42.18

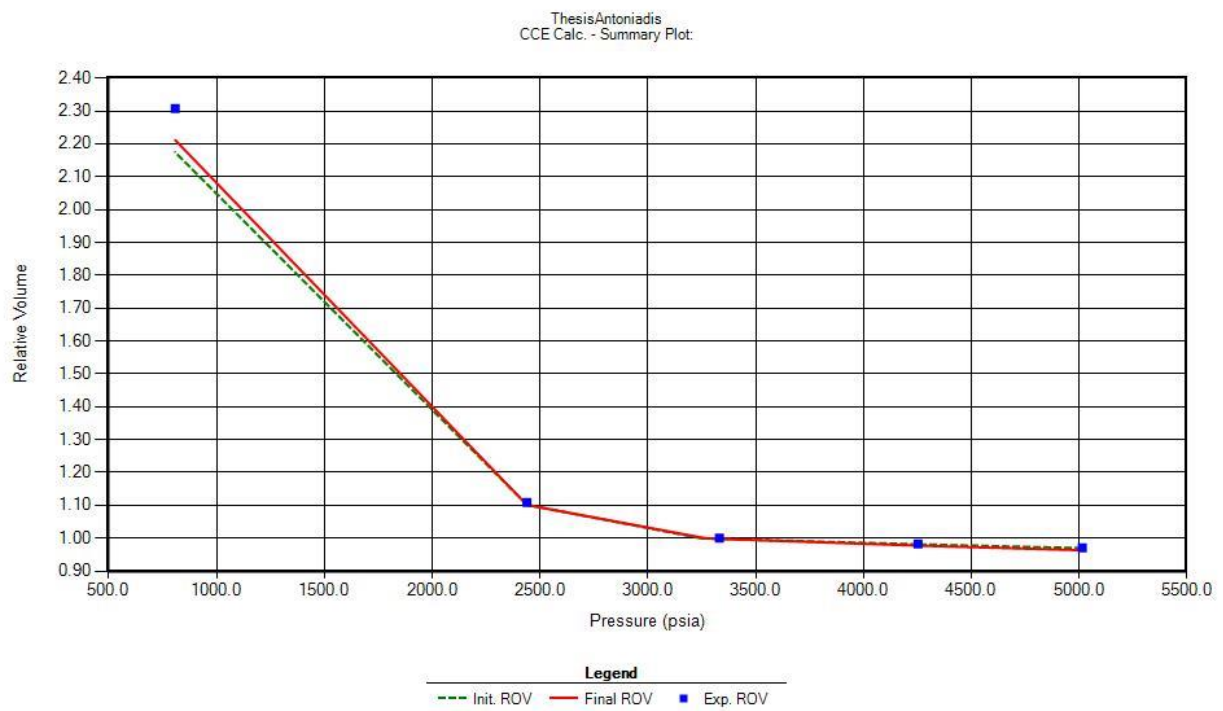
Average gravity of total surface gas (Air=1) = 1.2146

- (1) Cu. ft. of gas at STC / bbl of oil at indicated P & T
- (2) Cu. ft. of gas at STC / bbl of stock tank oil at STC
- (3) Separator Volume Factor is vol of oil at indicated P & T / vol of stock tank oil at STC
- (4) STC = 15.00 psia and 90.0 deg F

Εικόνα 6.46: Δοκιμή διαχωριστή (αποτελέσματα μετά την παλινδρόμηση)



Εικόνα 6.47: Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (πριν και μετά την παλινδρόμηση)



Εικόνα 6.48: Μελέτη σταθερής μάζας (πριν και μετά την παλινδρόμηση)

Variable		Lower Bound	Upper Bound	Initial Value	Final Value	% Change
PC	IC4toC6	2.7036E+01	4.0554E+01	3.3795E+01	4.0554E+01	20.00
PC	C7 toC21	1.8041E+01	2.8353E+01	2.3456E+01	2.1611E+01	-7.86
TC	C7 toC21	5.6168E+02	7.3115E+02	6.3666E+02	6.1891E+02	-2.79
TC	IC4toC6	3.8161E+02	5.7241E+02	5.5434E+02	4.0210E+02	-27.46
AF	C7 toC21	3.5697E-01	6.6274E-01	4.6447E-01	3.5697E-01	-23.14
AF	IC4toC6	1.9098E-01	3.4565E-01	2.3873E-01	3.4565E-01	44.79
S1	C7 toC21	-5.1147E-03	4.3632E-03	-1.5328E-03	-6.2224E-04	59.41
OA	IC4toC6	3.7089E-01	5.5634E-01	4.6362E-01	5.5634E-01	20.00
OA	N2 toCH4	4.0005E-01	6.0008E-01	5.0007E-01	4.0005E-01	-20.00
OA	C02toC3H	3.5443E-01	5.3165E-01	4.4305E-01	5.3165E-01	20.00
OA	C30toC35	3.2057E-01	4.8086E-01	4.0072E-01	4.8086E-01	20.00
OB	N2 toCH4	6.9025E-02	1.0353E-01	8.6281E-02	9.5612E-02	10.81

Volume shift is reported in dimensionless units

$SH(i) = T(i)/b(i)$

where $b(i) = \omega_{gab}(i) * RT_c(i) / P_c(i)$: note ω_{gab} , P_c and T_c are potential regression variables i.e the divisor used in casting vshift to dimensionless form may also change with regression

Εικόνα 6.49: Περίληψη των μεταβλητών παλινδρόμησης 4ου σταδίου

Calculation option	Data type	Pressure (MF-SWELL)	Experimental data	Before regression	After regression	ERROR reduction	ERROR after	Weight factor
25 CCE	ROV	5.0150E+03 4.2530E+03 3.3320E+03 2.4390E+03 8.0800E+02	9.7080E-01 9.8280E-01 1.0000E+00 1.1085E+00 2.3078E+00	9.7002E-01 9.8154E-01 9.9822E-01 1.1018E+00 2.1743E+00	9.6356E-01 9.7759E-01 9.9831E-01 1.1012E+00 2.2115E+00	-6.6598E-03 -4.0120E-03 9.3052E-05 -5.1854E-04 1.6108E-02	7.4591E-03 5.2967E-03 1.6898E-03 6.5569E-03 4.1737E-02	3.0000E+00 3.0000E+00 3.0000E+00 3.0000E+00 3.0000E+00
19 DIFLIB	ROV	3.3320E+03 2.2000E+03 1.4200E+03 7.0200E+02 1.5000E+01	1.6900E+00 1.5880E+00 1.5100E+00 1.4210E+00 1.1080E+00	1.6224E+00 1.5233E+00 1.4539E+00 1.3879E+00 1.1964E+00	1.7073E+00 1.6022E+00 1.5247E+00 1.4393E+00 1.1036E+00	2.9789E-02 3.1769E-02 2.7391E-02 1.0408E-02 7.5782E-02	1.0208E-02 8.9444E-03 9.7363E-03 1.2892E-02 4.0147E-03	2.9000E+00 2.9000E+00 2.9000E+00 2.9000E+00 2.9000E+00
	GOR	3.3320E+03 2.2000E+03 1.4200E+03 7.0200E+02 1.5000E+01	9.3000E+02 7.0600E+02 5.3500E+02 3.6400E+02 0.0000E+00	7.3181E+02 5.1286E+02 3.6372E+02 2.2857E+02 0.0000E+00	9.0914E+02 6.8503E+02 5.2761E+02 3.6900E+02 0.0000E+00	1.9068E-01 2.4386E-01 3.0633E-01 3.5833E-01 0.0000E+00	2.2426E-02 2.9707E-02 1.3819E-02 1.3744E-02 0.0000E+00	2.0000E+00 2.0000E+00 2.0000E+00 2.0000E+00 2.0000E+00
	API DR	3.7300E+01 8.3800E-01	3.7300E+01 8.5110E-01	3.4755E+01 8.3021E-01	3.8939E+01 8.3021E-01	2.4285E+00 6.3370E-03	4.3942E-02 9.2973E-03	1.0000E+00 1.0000E+00
20 SEPAR	GOR		5.7800E+02	5.7807E+02	6.1724E+02	-6.7772E-02	6.7894E-02	2.0000E+00
	FVF		1.4360E+00	1.4360E+00	1.4208E+00	-1.0556E-02	1.0588E-02	7.0000E+00
	API		4.2330E+01	4.2328E+01	4.2178E+01	-3.5629E-03	3.5992E-03	5.0000E+00

Εικόνα 6.50: Περίληψη των αποτελεσμάτων παλινδρόμησης 4ου σταδίου

Μελέτη σταθερής μάζας

1st Reservoir Fluid									
Experiment		Regression		Split (G) + Regression		Split (E) + Regression		Lump (E) + Regression	
Pressure (psia)	ROV	Pressure (psia)	Final ROV	Pressure (psia)	Final ROV	Pressure (psia)	Final ROV	Pressure (psia)	Final ROV
5015	0.9708	5015	0.972889	5015	0.96696	5015	0.968669	5015	0.963559
4253	0.9828	4253	0.983503	4253	0.979596	4253	0.981353	4253	0.977594
3332	1	3332	0.998745	3332	0.998012	3332	0.999872	3332	0.99831
2439	1.1085	3264	1	3243.92	1	3326.31	1	3265.84	1
808	2.3078	2439	1.10653	2439	1.10043	2439	1.10957	2439	1.10123
		808	2.25135	808	2.22783	808	2.23178	808	2.21148

Regression				
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα
Pressure (psia)	ROV	ROV	ROV	Pb
5015	0.002089	0.22	0.607	68
4253	0.000703	0.07		
3332	0.001255	0.13		
2439	0.00197	0.18		
808	0.05645	2.45		

Split (G) + Regression				
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα
Pressure (psia)	ROV	ROV	ROV	Pb
5015	0.00384	0.40	1.023	88.08
4253	0.003204	0.33		
3332	0.001988	0.20		
2439	0.00807	0.73		
808	0.07997	3.47		

Split (E) + Regression				
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα
Pressure (psia)	ROV	ROV	ROV	Pb
5015	0.002131	0.22	0.754	5.69
4253	0.001447	0.15		
3332	0.000128	0.01		
2439	0.00107	0.10		
808	0.07602	3.29		

Lump (E) + Regression				
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα
Pressure (psia)	ROV	ROV	ROV	Pb
5015	0.007241	0.75	1.255	66.16
4253	0.005206	0.53		
3332	0.00169	0.17		
2439	0.00727	0.66		
808	0.09632	4.17		

	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα ROV
REG	0.607
SPLIT(G)/REG	1.023
SPLIT(E)/REG	0.754
LUMP(E)/REG	1.255

	Σφάλμα Pb
REG	68
SPLIT(G)/REG	88.08
SPLIT(E)/REG	5.69
LUMP(E)/REG	66.16

Pressure (psia)	Σφάλμα % ROV			
	REG	SPLIT(G)/REG	SPLIT(E)/REG	LUMP(E)/REG
808	2.446	3.465	3.294	4.174
2439	0.178	0.728	0.097	0.656
3332	0.126	0.199	0.013	0.169
4253	0.072	0.326	0.147	0.530
5015	0.215	0.396	0.220	0.746

Τέστ διαφορικής εξάτμισης

1st Reservoir Fluid									
EXPERIMENT		REGRESSION		SPLIT (G) + REGRESSION		SPLIT (E) + REGRESSION		LUMP (E) + REGRESSION	
Pressure (psia)	GOR	Pressure (psia)	Final GOR	Pressure (psia)	Final GOR	Pressure (psia)	Final GOR	Pressure (psia)	Final GOR
3332	930	3264	913.544	3243.92	905.004	3326.31	911.056	3266	909.1
2200	706	2200	685.185	2200	665.471	2200	691.011	2200	685
1420	535	1420	525.734	1420	506.748	1420	529.731	1420	527.6
702	364	702	369.346	702	352.726	702	368.597	702	369
15	0	15	0	15	0	15	0	15	0

1st Reservoir Fluid									
EXPERIMENT		REGRESSION		SPLIT (G) + REGRESSION		SPLIT (G) + REGRESSION		SPLIT (E) + REGRESSION	
Pressure (psia)	Oil FVF, Bo	Pressure (psia)	Final Oil FVF, Bo	Pressure (psia)	Final Oil FVF, Bo	Pressure (psia)	Final Oil FVF, Bo	Pressure (psia)	Final Oil FVF, Bo
3332	1.69	3264	1.68279	3243.92	1.69742	3326.31	1.71636	3266	1.707
2200	1.588	2200	1.58835	2200	1.60325	2200	1.61	2200	1.602
1420	1.51	1420	1.51942	1420	1.53054	1420	1.53597	1420	1.525
702	1.421	702	1.44632	702	1.45157	702	1.45811	702	1.439
15	1.108	15	1.17209	15	1.11823	15	1.11574	15	1.104

REGRESSION								
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Σφάλμα	Απόλυτο	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Σφάλμα	Απόλυτο
Pressure (psia)	GOR	GOR	GOR		Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	
2200	20.815	2.95	11.809		0.00035	0.02	0.025	
1420	9.266	1.73			0.00942	0.62		
702	5.346	1.47			0.02532	1.78		
15	0	0			0.06409	5.78		

SPLIT (G) + REGRESSION								
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Σφάλμα	Απόλυτο	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Σφάλμα	Απόλυτο
Pressure (psia)	GOR	GOR	GOR		Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	
2200	40.529	5.74	26.685		0.01525	0.96	0.019	
1420	28.252	5.28			0.02054	1.36		
702	11.274	3.10			0.03057	2.15		
15	0	0			0.01023	0.92		

SPLIT (E) + REGRESSION						
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα
Pressure (psia)	GOR	GOR	GOR	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo
2200	14.989	2.12	8.285	0.022	1.39	0.023
1420	5.269	0.98		0.02597	1.72	
702	4.597	1.26		0.03711	2.61	
15	0	0		0.00774	0.70	

LUMP (E) + REGRESSION						
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα
Pressure (psia)	GOR	GOR	GOR	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo
2200	20.973	2.97	11.123	0.0142	0.89	0.013
1420	7.393	1.38		0.0147	0.97	
702	5.003	1.37		0.01832	1.29	
15	0	0		0.00445	0.40	

	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα GOR
REG	11.809
SPLIT(E)/REG	8.285
SPLIT(G)/REG	26.685
LUMP(E)/REG	11.123

	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα Oil FVF, Bo
REG	0.025
SPLIT(G)/REG	0.019
SPLIT(E)/REG	0.023
LUMP(E)/REG	0.013

	Σφάλμα % GOR			
Pressure (psia)	REG	SPLIT(E)/REG	SPLIT(G)/REG	LUMP(E)/REG
702	1.47	1.26	3.10	1.37
1420	1.73	0.98	5.28	1.38
2200	2.95	2.12	5.74	2.97

	Σφάλμα % Oil FVF, Bo			
Pressure (psia)	REG	SPLIT(G)/REG	SPLIT(E)/REG	LUMP(E)/REG
15	5.78	0.92	0.70	0.40
702	1.78	2.15	2.61	1.29
1420	0.62	1.36	1.72	0.97
2200	0.02	0.96	1.39	0.89

Τεστ διαχωριστήρα

1st Reservoir Fluid							
EXPERIMENT		REGRESSION		SPLIT (G) + REGRESSION		LUMP (E) + REGRESSION	
GOR _{total}	Bo	GOR _{total}	Bo	GOR _{total}	Bo	GOR _{total}	Bo
578	1.436	611.94	1.411	606.76	1.403	617.24	1.421

REGRESSION			
Σφάλμα	Σφάλμα %	Σφάλμα	Σφάλμα %
GOR _{total}	GOR _{total}	Bo	Bo
33.94	5.87	0.025	1.74

SPLIT (G) + REGRESSION			
Σφάλμα	Σφάλμα %	Σφάλμα	Σφάλμα %
GOR _{total}	GOR _{total}	Bo	Bo
28.76	4.98	0.033	2.30

SPLIT (E) + REGRESSION			
Σφάλμα	Σφάλμα %	Σφάλμα	Σφάλμα %
GOR _{total}	GOR _{total}	Bo	Bo
25.74	4.45	0.017	1.18

LUMP (E) + REGRESSION			
Σφάλμα	Σφάλμα %	Σφάλμα	Σφάλμα %
GOR _{total}	GOR _{total}	Bo	Bo
39.24	6.79	0.015	1.04

	Σφάλμα % GOR _{total}
REG	5.872
SPLIT(G)/REG	4.976
SPLIT(E)/REG	4.453
LUMP(E)/REG	6.789

	Σφάλμα % B₀
REG	1.741
SPLIT(G)/REG	2.298
SPLIT(E)/REG	1.184
LUMP(E)/REG	1.045

2^ο και 3^ο πετρελαϊκό ρευστό

2^ο πετρελαϊκό ρευστό

Composition	
Components	Reservoir Fluid
N ₂	0.11
CO ₂	0.65
CH ₄	53.33
C ₂ H ₆	6.73
C ₃ H ₈	4.83
IC ₄	0.73
NC ₄	2.16
IC ₅	0.76
NC ₅	1.89
FC ₆	3.31
FC ₇	4.5
FC ₈	4.64
FC ₉	3.39
FC ₁₀	2.21
FC ₁₁	1.66
C ₁₂ +	9.1
Sum	100

3^ο πετρελαϊκό ρευστό

Compotision	
Components	Reservoir Fluid
N2	0.33
CO2	3.94
H2S	2.84
CH4	40.79
C2H6	8.74
C3H8	6.66
IC4	1.42
NC4	3.72
IC5	1.62
NC5	1.94
FC6	3.01
FC7	3.71
FC8	3.45
FC9	3.12
FC10	2.66
FC11	2.09
FC12	1.62
FC13	0.96
FC14	0.81
FC15	0.87
FC16	0.65
FC17	0.56
FC18	0.48
FC19	0.43
C20+	3.57
Sum	100

2ο Ρευστό Ταμιευτήρα

Μελέτη σταθερής μάζας

2nd Reservoir Fluid							
EXPERIMENT		REGRESSION		SPLIT (G) + REGRESSION		SPLIT (E) + REGRESSION	
Pressure (psia)	ROV	Pressure (psia)	Final ROV	Pressure (psia)	Final ROV	Pressure (psia)	Final ROV
5015	0.9756	5015	0.973751	5015	0.962349	5015	0.963598
4317	0.9893	4317	0.991755	4317	0.98119	4317	0.982304
3882	1	4036.41	1	3882	0.994897	3882	0.995903
2268	1.2829	3882	1.01509	3733.51	1	3761.26	1
1019	2.4482	2268	1.35444	2268	1.29498	2268	1.29979
		1019	2.63537	1019	2.52765	1019	2.53558

Regression				
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα
Pressure (psia)	ROV	ROV	ROV	Pb
5015	0.001849	0.19	3.034	154.41
4317	0.002455	0.25		
3882	0.01509	1.51		
2268	0.07154	5.58		
1019	0.18717	7.65		

Split (G) + Regression				
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα
Pressure (psia)	ROV	ROV	ROV	Pb
5015	0.013251	1.36	1.375	148.49
4317	0.00811	0.82		
3882	0.005103	0.51		
2268	0.01208	0.94		
1019	0.07945	3.25		

Split (E) + Regression				
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα
Pressure (psia)	ROV	ROV	ROV	Pb
5015	0.012002	1.23	1.447	120.74
4317	0.006996	0.71		
3882	0.004097	0.41		
2268	0.01689	1.32		
1019	0.08738	3.57		

Στάδιο	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα ROV
REG	3.034
SPLIT(G)/REG	1.375
SPLIT(E)/REG	1.447

Στάδιο	Σφάλμα Pb
REG	154.41
SPLIT(G)/REG	148.49
SPLIT(E)/REG	120.74

Τέστ διαφορικής εξάτμισης

2nd Reservoir Fluid							
EXPERIMENT		REGRESSION		SPLIT (G) + REGRESSION		SPLIT (E) + REGRESSION	
Pressure (psia)	GOR	Pressure (psia)	Final GOR	Pressure (psia)	Final GOR	Pressure (psia)	Final GOR
3882	1509	4036.41	1747	3733.5	1945.7	3761.26	1906.51
2100	778	2100	788	2100	1003.9	2100	973.49
1153	480	1153	487	1153	631.84	1153	610.532
525	299	525	310	525	420.17	525	403.417
15	0	15	0	15	0	15	0

2nd Reservoir Fluid							
EXPERIMENT		REGRESSION		SPLIT (G) + REGRESSION		SPLIT (E) + REGRESSION	
Pressure (psia)	Oil FVF, Bo	Pressure (psia)	Final Oil FVF, Bo	Pressure (psia)	Final Oil FVF, Bo	Pressure (psia)	Final Oil FVF, Bo
3882	1.967	4036.41	2.01	3733.5	2.2026	3761.26	2.16736
2100	1.546	2100	1.55	2100	1.736	2100	1.70813
1153	1.416	1153	1.41	1153	1.5482	1153	1.52606
525	1.338	525	1.32	525	1.4364	525	1.4174
15	1.076	15	1.09	15	1.077	15	1.07701

REGRESSION							
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	
Pressure (psia)	GOR	GOR	GOR	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	
2100	10.397	1.34	9.59	0.00801	0.52	0.012	
1153	6.927	1.44		0.00599	0.42		
525	11.436	3.82		0.01596	1.19		
15				0.01656	1.54		

SPLIT (G) + REGRESSION						
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα
Pressure (psia)	GOR	GOR	GOR	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo
2100	225.94	29.04	166.32	0.19004	12.29	0.105
1153	151.836	31.63		0.13221	9.34	
525	121.172	40.53		0.09844	7.36	
15				0.00096	0.09	

SPLIT (E) + REGRESSION						
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα
Pressure (psia)	GOR	GOR	GOR	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo
2100	195.49	25.13	143.48	0.16213	10.49	0.088
1153	130.532	27.19		0.11006	7.77	
525	104.417	34.92		0.0794	5.93	
15				0.00101	0.09	

Στάδιο	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα GOR
REG	9.587
SPLIT(G)/REG	166.316
SPLIT(E)/REG	143.480

Στάδιο	Σχετικό Απολυτο Σφάλμα Oil FVF, Bo
REG	0.012
SPLIT(G)/REG	0.105
SPLIT(E)/REG	0.088

3ο Ρευστό Ταμιευτήρα

Μελέτη σταθερής μάζας

3rd Reservoir Fluid							
EXPERIMENT		REGRESSION		SPLIT (G) + REGRESSION		SPLIT (E) + REGRESSION	
Pressure (psia)	ROV	Pressure (psia)	Final ROV	Pressure (psia)	Final ROV	Pressure (psia)	Final ROV
5015	0.9707	5015	0.970899	5015	0.936051	5015	0.939141
4265	0.9852	4265	0.984316	4265	0.95464	4265	0.957368
3639	1	3639	0.997519	3639	0.973326	3639	0.975648
2237	1.254	3532.04	1	2917.12	1	2958.28	1
829	2.9539	2237	1.21734	2237	1.16369	2237	1.17024
		829	2.64171	829	2.82023	829	2.81964

Regression				
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απολυτο Σφάλμα	Σφάλμα
Pressure (psia)	ROV	ROV	ROV	Pb
5015	0.000199	0.02	2.770	106.96
4265	0.000884	0.09		
3639	0.002481	0.25		
2237	0.03666	2.92		
829	0.31219	10.57		

Split (G) + Regression				
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα
Pressure (psia)	ROV	ROV	ROV	Pb
5015	0.034649	3.57	4.213	721.88
4265	0.03056	3.10		
3639	0.026674	2.67		
2237	0.09031	7.20		
829	0.13367	4.53		

Split (E) + Regression				
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα	Σφάλμα
Pressure (psia)	ROV	ROV	ROV	Pb
5015	0.031559	3.25	3.947	680.72
4265	0.027832	2.83		
3639	0.024352	2.44		
2237	0.08376	6.68		
829	0.13426	4.55		

Στάδιο	Σχετικό Απόλυτο Σφάλμα ROV
REG	2.770
SPLIT(G)/REG	4.213
SPLIT(E)/REG	3.947

Στάδιο	Σφάλμα Pb
REG	106.96
SPLIT(G)/REG	721.88
SPLIT(E)/REG	680.72

Τέστ διαφορικής εξάτμισης

3rd Reservoir Fluid							
EXPERIMENT		REGRESSION		SPLIT (G) + REGRESSION		SPLIT (E) + REGRESSION	
Pressure (psia)	Oil FVF, Bo	Pressure (psia)	Final Oil FVF, Bo	Pressure (psia)	Final Oil FVF, Bo	Pressure (psia)	Final Oil FVF, Bo
3639	1.97	3532.04	2.025	2917	2.36	2958.28	2.29848
2515	1.703	2515	1.8	2515	2.16	2515	2.097
1215	1.465	1215	1.586	1215	1.72	1215	1.68742
615	1.368	615	1.497	615	1.57	615	1.5397
	1.108	15	1.25	15	1.08	15	1.07766

3rd Reservoir Fluid							
EXPERIMENT		REGRESSION		SPLIT (G) + REGRESSION		SPLIT (E) + REGRESSION	
Pressure (psia)	GOR	Pressure (psia)	Final GOR	Pressure (psia)	Final GOR	Pressure (psia)	Final GOR
3639	1597	3532.04	1431.32	2917.12	2060.33	2958.28	1987.07
2515	1049	2515	962.565	2515	1695.64	2515	1612.36
1215	558	1215	520.686	1215	878.464	1215	840.844
615	356	615	346.148	615	596.07	615	570.249
		15	0	15	0	15	0

REGRESSION								
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Σφάλμα	Απόλυτο	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Σφάλμα	Απόλυτο
Pressure (psia)	GOR	GOR	GOR		Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	
2515	86.435	8.24	44.53		0.09727	5.71	0.122	
1215	37.314	6.69			0.12078	8.24		
615	9.852	2.77			0.12907	9.43		
15					0.1419	12.81		

SPLIT (G) + REGRESSION								
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Σφάλμα	Απόλυτο	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Σφάλμα	Απόλυτο
Pressure (psia)	GOR	GOR	GOR		Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	
2515	646.64	61.64	402.39		0.45928	26.97	0.236	
1215	320.464	57.43			0.25785	17.60		
615	240.07	67.44			0.19887	14.54		
15					0.02948	2.66		

SPLIT (E) + REGRESSION								
	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Σφάλμα	Απόλυτο	Σφάλμα	Σφάλμα %	Σχετικό Σφάλμα	Απόλυτο
Pressure (psia)	GOR	GOR	GOR		Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	Oil FVF, Bo	
2515	563.36	53.70	353.48		0.394	23.14	0.205	
1215	282.844	50.69			0.22242	15.18		
615	214.249	60.18			0.1717	12.55		
15					0.03034	2.74		

Στάδιο	Σχετικό Σφάλμα GOR	Απολυτο
REG	44.534	
SPLIT(G)/REG	402.391	
SPLIT(E)/REG	353.484	

Στάδιο	Σχετικό Σφάλμα Oil FVF, Bo	Απολυτο
REG	0.122	
SPLIT(G)/REG	0.236	
SPLIT(E)/REG	0.205	

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βασίλης Γαγάνης, PVT & Core Analysis Lab, TUC, 2018

Γ. Σκόδρας, Θερμοδυναμική Ι, Φάσεις καθαρών ουσιών, 2015

Σωτηρόπουλος Σωτήρης, Νομος φασεων του Gibbs, 2019

Angus, S., deReuck, K. M. and Armstrong, B., *International Thermodynamic Tables of the Fluid State-5, Methane*. Pergamon Press, Oxford, 1978

Amieibibama Josepha, Christine M. Sandsa, Peter D. Hicksa, Howard W. Chandlera, Convex hull method for the determination of vapour-liquid equilibria (VLE) phase diagrams for binary and ternary systems, 2016

Abramowitz, M. and Stegun, I.A., Eds., *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, Inc., New York, 256–257, 1972.

Arnaud Hoffmann, EOS Component Lumping Optimization, 2020

American Petroleum Institute, *Technical Data Book — Petroleum Refining*, API, New York, 1982.

Adachi, Y., Lu, B. C. -Y., and Sugie, H., A Four-Parameter Equation of State, *Fluid Phase Equilibria* 11, 29–48, 1983.

Beaton, C. F. and Hewitt, G. F., *Physical Property Data for the Design Engineer*. Hemisphere Publishing Composition, New York, 1989

Benedict, M., Webb, G. R., and Rubin, L. C., An Empirical Equation for Thermodynamic Properties of Light Hydrocarbons and their Mixtures. I. Methane, Ethane, Propane and Butane, *J. Chem. Phys.* 8, 334–345, 1940.

Curtis H. Whitson, Michael R. Brulé, *Phase Behavior*, 2000

Curtis H. Whitson, Michael R. Brulé, *Phase Behavior*, MONOGRAPH VOLUME 20 HENRY L. DOHERTY SERIES, 2015

Curtis Whitson, *Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions*, 1983

Christensen, P.L., Regression to experimental PVT data, *J. Can. Petroleum Technol.* 38, 1–9, 1999.

Cavett RH. Physical data for distillation calculations—Vapor-liquid equilibria. *API Proc.*, Sec. III.;42, 1962

Cavett, R.H., Physical Data for Distillation Calculation, Vapor-Liquid Equilibria, 27th Midyear Meeting, API Division of Refining, San Francisco, CA, May 15, 1964.

Chapman, W.G., Gubbins, K.E., Jackson, G., and Radosz, M., New reference equation of state for associating liquids, Ind. Eng. Chem. Res. 29, 1709–1721, 1990.

Dacid B. Lacerda, Rafael B. Scardini, André P. C. M. Vinhal, Adolfo P. Pires and Viatcheslav I. Priimenko, Evaluation of Different Correlation Performance for the Calculation of the Critical Properties and Acentric Factor of Petroleum Heavy Fractions, 2017

Daubert, T.E., State-of-the-art property predictions, Hydrocarbon Processing, 107–112, March 1980.

Danesh, A., Xu. D., and Todd, A.C., A Grouping Method to Optimize Oil Description for Compositional Simulation of Gas Injection Processes, SPE 20745, Res. Eng., 343– 348, August 1992.

Drohm, J.R. and Schlijper, A.G., An inverse lumping method: estimating compositional data from lumped information, SPE 14267, presented at SPE ATCE, Las Vegas, NV, September 22–25, 1985.

Dahl, S. and Michelsen, M.L., High-pressure vapor-liquid equilibrium with a UNIFAC-based equation of state, AIChE J. 36, 1829–1836, 1990.

Esteban Brignole, Selva Pereda, in Supercritical Fluid Science and Technology, 2013

Friend, D. G., Ely, J. F. and Inghams, H. *Phys. Chem. Ref. Data*, 18, 583, 1989

Graboski, M.S. and Daubert T.E., A modified Soave equation of state for phase equilibrium calculations. 1. Hydrocarbon systems, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 17, 443–448, 1978.

Harriott Emeritus, W. McCabe, J. Smith, Unit Operations of Chemical Engineering 7th edition, 2019

Hamidreza moghadamzadeh, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, Impact of Lumping Techniques for Fluid Characterization in Gas Condensate Reservoir, Islamic Azad University South Tehran Branch, Tehran, Iran, 2017

Jaime Benitez, Principles and Modern Applications of Mass Transfer Operations 2nd Edition, 2002

Jhaveri, B.S. and Youngren, G.K., Three-parameter modification of the Peng-Robinson equation of state to improve volumetric predictions, SPE Res. Eng., 1033–1040, August 1988.

Jalowka, J.W. and Daubert, T.E., Group contribution method to predict critical temperature and pressure of hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25, 139–142, 1986. Jensen, J.O., C7+-Characterization for the Peng-Robinson equation of state, Thesis Project, Institute of Applied Chemistry, Technical University of Denmark, 1995.

Karen Schou Pedersen, Peter L. Christensen, *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*, 2006

Katz, D.L. and Firoozabadi, A., Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients, *J. Petroleum Technol.* 20, 1649–1655, 1978

Katz, D.L. and Firoozabadi, A., Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients. *J Pet Technol* 30 (11): 1649–1655. SPE-6721-PA., 1978

K.A. Fattah, K-value program for crude oil components at high pressures based on PVT laboratory data and genetic programming, 2014

Kesler MG, Lee BI. Improve prediction of enthalpy of fractions. *Hydrocarbon Processing*.;55:153-158, 1976

Krejbjerg, K. and Pedersen, K.S., Controlling VLLE equilibrium with a Cubic EoS in heavy oil modeling, presented at 57th Annual Technical Meeting of the Petroleum Society (Canadian International Petroleum Conference), Calgary, Canada, June 13–15, 2006.

Knapp, H.R., Doring, R., Oellrich, L., Plocker, U., and Prausnitz, J.M., Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances, *Chem. Data Ser.*, Vol. VI, DECHEMA, 1982.

Leibovici, C.F., A Consistent procedure for the estimation of properties associated to lumped systems, *Fluid Phase Equilibria* 87, 189–197, 1993.

Leibovici, C., Stenby, E., and Knudsen, K., A consistent procedure for pseudo-component delumping, *Fluid Phase Equilibria* 117, 225–232, 1996.

Lomeland, F. and Harstad, O., Simplifying the task of grouping components in compositional reservoir simulation, SPE 27581, presented at the European Petroleum Computer Conference in Aberdeen U.K., March 15–17, 1994.

Michael Adewumi, *Phase relations in reservoir engineering*, 2015

Michael Adewumi, *Phase Relations in Reservoir Engineering*, 2010

Mahmoud Nazeri, Rod Burgass, Antonin Chapoy, Bahman Tohidi, The Journal of Chemical Thermodynamics, March 2017

Mathias, P.M. and Copeman, T.W., Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept, Fluid Phase Equilibria 13, 91–108, 1983.

Nelson W. L., Petroleum Refinery Engineering, 4η έκδοση, 1958

Newley, T.M.J. and Merrill Jr., R.C. Pseudocomponent selection for compositional simulation, SPE 19638, presented at SPE ATCE, San Antonio, TX, October 8–11, 1989.

Phillip Wankat, Separation Process Engineering 2nd Edition, 2006

Pedersen, K.S., Thomassen, P., and Fredenslund, Aa., Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 1. Phase envelope calculations by use of the Soave-Redlich-Kwong equation of state, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 23, 163–170, 1984.

Pedersen, K.S., Thomassen, P., and Fredenslund, Aa., Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24, 948–954, 1985.

Pedersen, K.S., Blilie, A.L., and Meisingset, K.K., PVT calculations on petroleum reservoir fluids using measured and estimated compositional data for the plus fraction, I&EC Research 31, 1379–1384, 1992.

Pedersen, K.S., Thomassen, P., and Fredenslund, Aa., On the dangers of tuning equation of state parameters, Chem. Eng. Sci. 43, 269–278, 1988.

Pedersen, K.S., Fredenslund, Aa., and Thomassen, P., Properties of oils and gases, Contributions in Petroleum Geology and Engineering, Vol. 5, Gulf Publishing Company, Houston, TX, 1989.

Peng, D.-Y. and Robinson, D.B., The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs, GPA Research Report RR-28, 1978.

Peneloux, A., Rauzy, E., and Fréze, R., A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, Fluid Phase Equilibria 8, 7–23, 1982,

Peneloux, A. E., Rauzy, E., and Freze, R., Fluid Phase Equilib., Vol. 8, pp. 7-23, 1982

Ritschel, Tobias Kasper Skovborg; Jørgensen, John Bagterp, Computation of Phase Equilibrium and Phase Envelopes, 2017

Redlich, O. and Kwong, J.N.S., The thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions, Chem. Rev. 44, 233–244, 1949.

- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., and Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1987.
- Riazi MR, Daubert TE. Characterization parameters for petroleum fractions. *Industrial Engineering & Chemistry Research*.;26:755-759, 1987
- Riazi, M.R. and Daubert, T.E., *Simplify Property Predictions, Hydrocarbon Processing*, 115–116, March 1980.
- Riazi, M.R., A continuous method for C7+ characterization of petroleum fluids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 4299–4307, 1997.
- Rackett, H.G., Equation of state for saturated liquids, *Journal of Chemical Engineering Data* 15, 514–517, 1970.
- Sim, J.S. and Daubert, T.E., Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19, 386–393, 1980.
- Sayyed Ahmad Alavian, SPE, PERA, Curtis Hays Whitson, SPE, NTNU/PERA, Sissel O. Martinsen, PERA, *Global Component Lumping for EOS Calculations*, 2018
- Soave, G., Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 27, 1197–1203, 1972.
- Twu CH. An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids. *Fluid Phase Equilibria*.;16(2): 137-150, 1984
- Wilson, G.A., A modified Redlich–Kwong EOS. Application physical data calculation, 1968
- Wei, Y.S. and Sadus R.J., Equations of state for the calculation of fluid-phase equilibria. *AIChE J.* 46, 169–196, 2000.
- Wankat, P.C. *Separation Process Engineering*, second edition, Prentice Hall, 2006
- Whitson, C.H., Effect of physical properties estimation on equation-of-state predictions, SPE 1120, presented at the 57th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, New Orleans, LA, September 26–29, 1982.
- Whitson, C.H., Characterizing hydrocarbon plus fractions, *SPE J.* 23, 683–694, 1983
- Whitson, C.H., Andersen, T.F., and Sørense, I., C7+ characterization of related equilibrium fluids using gamma distribution, *Advances in Thermodynamics*, Taylor & Francis, New York, 1, 35–56, 1989.