



Egy kritikus közeli kondenzátum karakterizációs lehetőségei Peng-Robinson állapotegyenlettel

Készítette: Gajda Mihály

MSc-s Olajmérnök hallgató (MF12OA)

Konzulens: Papp István

TTF Senior Szakértő (MOL Nyrt.)

Konzulens: Bódi Tibor

Egyetemi Docens(MFK-AFKI)



Tartalomjegyzék

Ábrák jegyzéke	iii
Táblázatok jegyzéke	iv
Mellékletek jegyzéke	v
Jelölések jegyzéke	vi
1. Bevezetés	1
2. Modell készítés célja és lépései	2
2.1. Modell készítés célja	2
2.2. Mérések ellenőrzése és kiértékelése	3
2.3. Karakterizáció menete	4
2.4. Ellenőrzés és komponensek redukálása	4
3. Alapvető PVT tulajdonságok és állapotegyenletes számítás	5
3.1. PVT tulajdonságok	5
3.1.1. Kritikus és redukált állapotjelzők	5
3.1.2. Frakciók és keverési szabály	5
3.1.3. Volumetrikus, Black-Oil és fizikai tulajdonságok	6
3.1.4. Egyensúlyi állandó	6
3.2. Állapotegyenlet	7
3.2.1. Peng-Robinson állapotegyenlet	8
3.2.2. Térfogat korrekciós tényező	10
3.2.3. Kétfázisú flash számítás	10
3.2.4. Kétfázisú flash számítási algoritmus	12
4. PVT mérések ellenőrzése	14
4.1. Szeparátorról vett minták ellenőrzése és rekombinációja	14
4.1.1. Kútáramösszetétel rekombinációja	15
4.1.2. Minták összetartozóságának ellenőrzése	16
4.2. Konstans összetétel melletti expanszió (CCE)	17

4.3. Konstans összetétel melletti letermelés (CVD)	18
4.3.1. CVD vizsgálat végrehajtásának menete	19
4.3.2. CVD vizsgálattal kapott eredmények ellenőrzése	19
5. C7+ frakció karakterizációja	22
5.1. C7+ frakció felosztása	22
5.1.1. C7+ komponensek meghatározása C38+-ig	23
5.1.2. C7+ komponensek összevonása pseudokomponensekbe	24
5.2. Sűrűség és forráspont meghatározása	24
5.2.1. Sűrűség meghatározása	26
5.2.2. Forráspont meghatározása	26
5.3. Kritikus tulajdonságok meghatározása	27
5.3.1. Kritikus tényezők meghatározása	27
5.3.2. Acentrikus tényezők számítása	27
5.3.3. Bináris kölcsönhatási tényezők számítása	28
6. Peng-Robinson állapotegyenletes modell illesztése	29
6.1. Illesztés nélkül kapott számítási eredmények	29
6.2. Illesztés nemlineáris regresszióval	30
6.2.1. Illesztés az állapotegyenletes konstansokkal	31
6.2.2. Illesztés kritikus tényezőkkel	32
6.3. Termodinamikai konzisztencia ellenőrzése	33
7. Komponensek számának redukálása	36
7.1. Összevonás Coats módszerével	36
7.2. Összevonás Lee-Kesler módszerével	39
7.3. Összehasonlítás	41
8. Összefoglaló	42
Irodalomjegyzék	43
Mellékletek	46

Ábrák jegyzéke

4.1 ábra széparálás sematikus vázlata	14
4.2 ábra Hoffmann-Crump-Hocott K-érték grafikonja	17
4.3 ábra CCE vizsgálat sematikus vázlata	18
4.4 ábra CCE vizsgálattal kapott folyadékkiválás	18
4.5 ábra CVD vizsgálat sematikus vázlata	19
4.6 ábra CVD vizsgálat Hoffmann plotja	21
5.1 ábra illesztet és mért összetételek összehasonlítása	24
5.2 ábra Moláris tömeg és sűrűség közötti összefüggés	26
6.1 ábra mért és számított folyadék kiválás CCE vizsgálat során	30
6.2 ábra állapotegyenletes konstansokkal illesztett modell CCE - folyadékkiválásának az összehasonlítása a mért adatokkal	32
6.3 ábra kritikus tényezőkkel illesztett modell CCE - folyadékkiválásának az összehasonlítása a mért adatokkal	33
6.4 ábra CCE vizsgálat szimulálásával kapott egyensúlyi állandók (állapotegyenlet konstansos illesztés)	34
6.5 ábra CCE vizsgálat szimulálásával kapott egyensúlyi állandók (kritikus tényezős illesztés)	35
7.1 ábra az eredeti és az összevont modell CCE - folyadékkiválása	38
7.2 ábra az eredeti és az összevont modell CCE - folyadékkiválása	40

Táblázatok jegyzéke

4.1 táblázat szeparálási viszonyok	15
5.1 táblázat desztillációval kapott eredmények.....	25
5.2 táblázat pseudokomponensek tulajdonságaik	27
5.3 táblázat pseudokomponensek kritikus tényezői és acentrikus tényezőjük.....	28
5.4 táblázat bináris kölcsönhatási tényezők	28
6.1 táblázat eredeti és illesztett kritikus tényezők	33
7.1 táblázat komponensek redukálásának menete Coats módszerével	38

Mellékletek jegyzéke

1. számú melléklet s_i tényezők számítása	46
2. számú melléklet összetételek	47
3. számú melléklet CCE vizsgálat eredményei	48
4. számú melléklet CVD vizsgálat eredményei	49
5. számú melléklet tartályolaj összetétele	51
6. számú melléklet gamma eloszlás elmélete.....	52
7. számú melléklet Twu féle perturbációs módszer leírása.....	53
8. számú melléklet CVD vizsgálat szimulálása a Coats és Smart módszerével illesztett modellel.....	55
9. számú melléklet CVD vizsgálat szimulálása a kritikus tényezőkkel illesztett modellel	57
10. számú melléklet Coats módszerével redukált modell tulajdonságai	59
11. számú melléklet Lee-Kesler módszerével redukált modell tulajdonságai	60

Jelölések jegyzéke

B_c/B_0	-	kondenzátum/olaj teleptérfogat tényező [m^3/m^3 , bbl/STB]
B_{csp}	-	szeparátor folyadék(olaj/kondenzátum) teleptérfogati tényező[bbl/STB]
c	-	isotermikus kompresszibilitás [1/bar, 1/psi]
c_i	-	térfogat korrekciós tényező [$ft^3/lbm\ mol$]
F_v	-	gáz fázis moltörtje [mol/mol]
f_i	-	adott komponens fugacitása [bar, psia]
f_{li}	-	adott komponens fugacitása folyadék fázisban [bar, psia]
f_{vi}	-	adott komponens fugacitása gőz fázisban [bar, psia]
g_i^*	-	adott komponens normalizált Gibbs energiája
K_i	-	egyensúlyi állandó [-]
K_w	-	Watson-féle karakterizációs tényező
k_{ij}	-	bináris kölcsönhatási tényező(BIP)
M	-	moláris tömeg [lbm/lbm mol, g/g mol]
M_{C7+}	-	C7+ frakció moláris tömege [g/mol]
M_{osp}	-	szeparátorfolyadék átlagos moltömege [g/mol]
m_i	-	adott komponens tömege [kg, lbm]
n_i	-	adott komponens moláris mennyisége [mol]
p	-	nyomás [bar, psia, psig]
p_b	-	buborékponti nyomás [psia]
p_c	-	kritikus nyomás [psia]
p_r	-	redukált nyomás [-]
p_{sc}	-	normál légköri nyomás=14.7 psia
p_v^*	-	gőznyomás $T_r=0.7$ hőmérsékletviszony mellett [psia]
Q_g	-	gázhozam [m^3/D]
Q_{gc}	-	korrigált gázhozam [m^3/D]
Q_c	-	kondenzátum hozam [m^3/D]
R	-	univerzális gázállandó = $10.73146\ (psia \cdot ft^3)/(^\circ R \cdot lbm)$
R_s	-	termelési gáz-olaj viszony [m^3/m^3 , scf/STB]
R_{sp}	-	szeparátor gáz-olaj viszony [scf/bbl]
S_L	-	folyadék telítettség [-]
S_v	-	gáztelítettség [-]
T	-	hőmérséklet [$^\circ C$, $^\circ K$, $^\circ R$, $^\circ F$]

T_b	-	forráspont [$^{\circ}\text{R}$, $^{\circ}\text{K}$]
T_c	-	kritikus hőmérséklet [$^{\circ}\text{R}$, $^{\circ}\text{K}$]
T_r	-	redukált hőmérséklet [$^{\circ}\text{R}$, $^{\circ}\text{K}$]
T_{sc}	-	normál hőmérséklet (gáztechnikai) = $60^{\circ}\text{F} \approx 15.6^{\circ}\text{C}$
V	-	térfogat [m^3 , ft^3]
V_c	-	kritikus térfogat [m^3 , ft^3]
V_{ob}	-	a minta buborékponti térfogata [m^3 , ft^3]
V_r	-	redukált térfogat [-]
V_{rt}	-	a minta relatív térfogata [ft^3/ft^3]
V_t	-	a minta teljes térfogata [m^3 , ft^3]
v	-	moláris térfogat [$\text{ft}^3/\text{lbm mol}$]
v^{EOS}	-	állapotegyenlet által számított moláris térfogat [$\text{ft}^3/\text{lbm mol}$]
W_N	-	legnehezebb frakció tömegtörtje [-]
W_{C7+}	-	C7+ frakció tömegtörtje [-]
w_i	-	adott komponens tömeg törtje [lbm/lbm]
x_i	-	adott komponens móltörtje az olaj fázisban [mol/mol]
y_i	-	adott komponens móltörtje a gáz fázisban [mol/mol]
Z	-	eltérési tényező [-]
z_i	-	adott komponens móltörtje [mol/mol]
α	-	Gamma eloszlás alaki tényezője [-]
γ	-	relatív sűrűség [-]
γ_g	-	gáz relatív sűrűsége [-]
γ_o	-	olaj relatív sűrűsége [-]
η	-	Gamma eloszlás kezdőpontja [-]
ρ	-	sűrűség [lbm/ft^3 , kg/m^3]
ρ_c	-	kritikus sűrűség [kg/m^3 , lbm/ft^3]
ρ_o	-	olaj sűrűség [lbm/ft^3 , kg/m^3]
ρ_r	-	redukált sűrűség [-]
θ_i	-	adott komponens tetszőleges tulajdonsága
ω	-	acentrikus tényező [-]
Ω_a^0, Ω_b^0	-	konstansok a Peng-Robinson állapotegyenletben

1. Bevezetés

A fázisviselkedéssel kapcsolatos problémák nagyon sok helyen jelentkeznek az olaj iparban. A rezervoár mérnököknek PVT (Pressure-Volume-Temperature) számításokra van szükségük a porózus kőzetekben lezajló áramlási folyamatok modellezése során, mivel adott hőmérsékleten és nyomáson a fluidum egyensúlyi és volumetrikus tulajdonságainak ismerete nélkülözhetetlen. A termelési berendezésekkel foglalkozó mérnököknek szintén szükségük van hasonló számításokra a csővezetékek, szeparátorok és a különféle termelő berendezések tervezéséhez.

A modell készítés módját célszerűen annak függvényében kell megválasztani, hogy a megoldandó probléma milyen pontosságú fluidum tulajdonságokat igényel és hogy az adott fluidum fázisviselkedése mennyire bonyolult. Olyan fluidumok leírására egyszerű tapasztalati képletek és táblázatok is elegendőek, amelyeknek a nyomásváltozása hatására végbemenő fázisátalakulása nem jelentős, valamint leművelésük során gázbesajtolást nem alkalmaznak. Illékony olajak, gázkondenzátumok valamint gázbesajtolás esetén célszerű állapot egyenlettel (EOS/Equation of State) leírni az adott fluidumot.

A dolgozatom témája egy igen dús, nagymértékű fázisátalakulással rendelkező gázkondenzátum állapotegyenletes modellezése. A modellezés menete mellett bizonyos lépéseknél összehasonlításra kerülnek az oda tartozó elméletek alkalmazhatósága, hatékonysága és a kapott eredmény fizikai tartalma.

A számításokhoz alapvetően a PETEX szoftver család PVTP programja lett alkalmazva, valamint az ott meg nem található elméletek MATLAB-ban lettek leprogramozva. Az ábrák excellettel lettek újrarajzolva az esztétika kedvéért.

2. Modell készítés célja és lépései

A dolgozatom témáját egy gázkondenzátum képi. Gázkondenzátumok esetében jelentkezik a retrográd kondenzációnak nevezett jelenség, ami egy fázisviselkedési anomáliának tekinthető. Ekkor ugyanis isothermikus nyomáscsökkenés hatására folyadék csapdóik ki a kezdetben egyfázisú gázból. Az ilyen fluidumok fázisviselkedése a legnehezebben leírható, nem is léteznek egyszerű, szeparációs adatokra támaszkodó általánosságban használható empirikus formulák a szakirodalomban, mint, ahogy az gázok és olajok esetében. Ezen okok miatt szükséges egy állapotegyenlet felállítása a fluidum tulajdonságainak pontos számítása érdekében.

Összetételt tekintve a C7+ frakció mol%-a meghaladja a 13%-ot, ami enyhén felette van annak a határnak (~12.5%), amellyel általánosságban összetétel alapján besorolható egy fluidum a gázkondenzátum kategóriába[1]. A labormérésekből teljesen egyértelműen látszik, hogy az adott fluidum gázkondenzátum és nem egy illékony olaj.

A C7+ frakció alapvetően azért problémás, mert kevés információnk van róla, de a fázis viselkedésre még kis mennyiségben is nagy hatást gyakorol. A gázkondenzátumok azért problémásabbak mint egy olaj, mert telítési nyomás alatt a kevésbé ismert nehéz komponensek válnak ki folyadék formában, még olaj esetében a jól ismert könnyű komponensek gáz formájában. Egy ennyire dús kondenzátum modellezése még állapotegyenlettel is nehézkes, mivel nagyon érzékeny a C7+ frakció tulajdonságainak változtatására.

Megjegyzendő, hogy a szakirodalomban az eredetileg egy fázisban lévő gázból kicsapódó folyadékot nevezik kondenzátumnak, de szokás általánosságban mint folyadékot olajnak is nevezni, függetlenül attól, hogy a gázból vált ki vagy eredetileg egyfázisú folyadékként volt jelen a telepben. Gázkondenzátumnak pedig azt a fluidumot nevezik, amely eredetileg gáz fázisban van jelen, de a nyomás csökkenés hatására, már telephőmérséklet mellett is válik ki belőle folyadék (nem csak a csővezetékben vagy a szeparátorban).

2.1. Modell készítés célja

A szénhidrogén telepek leművelése során különböző művelési eljárások jöhetnek szóba, melyek során általában a hőmérséklet állandó, a nyomás pedig a kitermelés során csökken. Gázkondenzátumok esetében két féle művelési eljárás jöhet szóba: egyszerű kimerülési művelés és sovány gáz besajtolása. Az első egyszerű letermelést jelent fokozatosan

csökkenő nyomás mellett, a másik pedig gázbesajtolás melletti nyomásfenntartás melletti termelést, amely megnöveli közepes molekulasúlyú, értékesebb komponensek kitermelését. Mindkettő művelési eljárás hatékonyságának előrejelzéséhez szükségünk van egy olyan modellre, amely a változó körülmények mellett a szükséges pontossággal képes a gáz és az esetleges abból kiváló folyadék tulajdonságainak a számítására.

Egy gázbesajtolás hatékonyságának előrejelzésénél fontos, hogy a modell ne csak az egyszerű volumetrikus és fizikai tulajdonságait számítsa pontosan a fluidumnak, hanem az egyensúlyi összetételt is. Jelenleg a telep egyszerű kimerülési művelés alatt, még a gázbesajtolás megtervezéséhez szükséges labormérések sem történtek meg egyenlőre.

Egy állapotegyenletes modell elkészítésének legfőbb lépései a következők:

- PVT labor mérése kiértékelése és ellenőrzése,
- állapotegyenletes karakterizáció elkészítése,
- kapott karakterizáció fizikai valóságának ellenőrzése,
- komponensek redukálása

2.2. Mérések ellenőrzése és kiértékelése

Az egyik fontos dolog, amit ellenőrizni kell az a mintavételezés, annak körülményei és eredménye. Több oka miatt is előfordulhat, hogy a fluidumból vett minta nem reprezentatív. Ennek szűrése részben csak akkor lehetséges, ha a telepből több mintát is vettek, lehetőség szerint különböző kutakból. Valamint előfordulhat az is szeparátorból vett mintáknál, hogy nem megfelelő arányban rekombinálják a szeparátorban két fázisban jelenlévő fluidumot.

Manapság minden mérésnek megvan a jól ismert nemzetközileg elfogadott standard végrehajtása és kiértékelése. Ennek ellenére megeshet, hogy régebben, a 70- és 80-as években bizonyos országokban és cégeknél egyes méréseket ettől eltérően hajtottak végre. Az ilyen méréseket korrigálni kell vagy bizonyos esetekben fel sem lehet őket használni a modell illesztéséhez. Ezen túl is előfordulhat, hogy a laborban hibát követtek el, vagy nem megfelelően értékelték ki az eredményeket.

Az előbb említett okok miatt mindig ellenőrizni kell, hogy milyen összetételű fluidum tulajdonságait illesztjük milyen mérésekhez. Különben előfordulhat, hogy a mintánk jól leírja a labor méréseket, de a további számítások során még is rossz eredményeket kapunk.

2.3. Karakterizáció menete

Az állapotegyenletes modell és számítás is csak egy közelítés. Egy ilyen közelítő modell elkészítését hívják fluidum karakterizációnak.

Első lépés a nehéz, C7+ komponensek közelítő modelljének, karakterizációjának az elkészítése. Ez a frakció, azért van megkülönböztetve a könnyebb komponensektől, mert C6 felett rohamosan megnő az izomerek száma, - amelyek ciklikusak és aromatikusak is lehetnek-, ezért kénytelenek vagyunk ezt a frakciót pár összevont, úgynevezett pseudokomponenssel leírni.

Ezután legtöbb esetben az állapotegyenlet még mindig nem számítja megfelelő pontossággal a szükséges tulajdonságokat, ezért bizonyos módosításokat kell végrehajtani az állapotegyenletes karakterizáción. Ezt a részt nevezik az állapotegyenlet illesztésének.

Miután az illesztéssel sikerült elérni a megfelelő pontosságot következhet az ellenőrzés, és a komponensek esetleges redukálása.

2.4. Ellenőrzés és komponensek redukálása

Előfordulhat, hogy az állapotegyenletes modellt, úgy sikerült illeszteni, hogy az nem felel meg a valóságnak, termodinamikailag inkonzisztens. Leggyakoribb, hogy kisebb molekula tömegű C7+ pseudokomponensnek nagyobb lesz a kritikus hőmérséklete, mint a nála eggyel nehezebb pseudokomponensnek, ami elfogadhatatlan. Ilyen esetekben valószínű, hogy az általunk alkotott modell más körülmények között nem számítja megfelelő pontossággal az alapvető fizikai tulajdonságokat, az egyensúlyi összetételt pedig alapvetően rosszul jelzi majd előre. Emiatt célszerű illesztés után minden esetben ellenőrizni a termodinamikai konzisztenciát.

Végül a számítási idő redukálásának érdekében és bizonyos pontosság megtartása mellett célszerű bizonyos komponenseket lépésenként összevonni pseudokomponensekbe, folyamatos illesztés és ellenőrzés mellett.

3. Alapvető PVT tulajdonságok és állapotegyenletes számítás

Az olajipari számításokhoz legtöbbször szükséges a fluidum bizonyos tulajdonságainak az ismerete. Számításuk két különböző úton lehetséges. Az egyik lehetőség, amikor empirikus korrelációkat használunk a különböző volumetrikus és úgynevezett Black-Oil tulajdonságok kiszámítására. Az ilyen korrelációkkal történő számításokat a szakirodalomban Black-Oil számításoknak nevezik. A másik lehetőség, amikor ugyan ezeket a volumetrikus és Black-Oil tulajdonságokat állapotegyenlettel számítjuk ki, amely alapvetően több számítást igényel, de pontosabb.

Egy gázkondenzárum esetén alapvetően csak a második opció jöhet szóba, ezért a következő alfejezetekben röviden ismertetésre kerülnek a számítással kapcsolatos alapvető tudnivalók.

3.1. PVT tulajdonságok

3.1.1. Kritikus és redukált állapotjelzők

Az állapotegyenletek a megfelelő állapotok tételén alapszik, ezért nem használják közvetlenül a nyomást és a hőmérsékletet, hanem a tétel alapján kettő vagy több redukált állapotjelzőt használ a rendszer állapotának leírásához. Ezek a redukált állapotjelzők a következők: redukált hőmérséklet ($T_r = T/T_c$), redukált nyomás ($p_r = p/p_c$), redukált térfogat ($V_r = V/V_c$) és redukált sűrűség ($\rho_r = \rho/\rho_c$).

A redukált hőmérséklet és a redukált nyomás számításához mindig abszolút mértékegységeket kell használni. A jelölések és a hozzájuk tartozó mértékegységek megtalálhatóak a dolgozat elején a jelölések jegyzékében.

3.1.2. Frakciók és keverési szabály

Egy szénhidrogén rendszer akár több száz komponenst is tartalmazhat. Ezek a komponensek mennyiségileg mol-, tömeg- és térfogattörttel jellemezhetőek. Habár az összetétel legtöbbször moltörttekkel van megadva, és ezt a számítások is ilyen formában igénylik, mérni csak az egyes frakciók tömegét tudjuk, amit utána át tudunk konvertálni moltörtté. Térfogattörtek az olajipari számításokban nem használatosak.

$$z_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^N n_j} = \frac{m_i/M_i}{\sum_{j=1}^N m_j/M_j} \quad (3.1)$$

$$w_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^N m_j} \quad (3.2)$$

A szénhidrogén rendszer vagy egy pseudokomponens tulajdonságainak számításához szükségünk van keverési szabályok bevezetésére, amik segítségével a komponensek tulajdonságaiból (θ_i) és a hányadából kiszámíthatjuk a rendszer tulajdonságait(). A legegyszerűbb és elterjedtebb a Kay-féle keverési szabály[2], ami a következő:

$$\bar{\theta} = \sum_{i=1}^N z_i \cdot \theta_i \quad (3.3)$$

3.1.3. Volumetrikus, Black-Oil és fizikai tulajdonságok

A legfontosabb volumetrikus tulajdonság a fluidum sűrűsége (ρ) és sűrűség- vagy térfogatváltozásból számítható kompresszibilitás (c), ugyanis az áramlástani folyamatokat leíró szimulátor ezeket használja fel közvetlenül, értékük állapotegyenlettel kerül meghatározásra.

A Black-Oil tulajdonságok a következők:

$$R_s = \frac{\text{Olajban oldott gáz normál térfogata}}{\text{Tartályolaj térfogat}} \quad (3.4)$$

$$B_o = \frac{\text{Olaj térfogata telepállapoton}}{\text{TartOlajból származó tartályolaj térfogata}} \quad (3.5)$$

$$B_g = \frac{\text{Gáz térfogata telepállapoton}}{\text{Gáz térfogata normál állapotban}} \quad (3.6)$$

A Black-Oil tulajdonságokat az áramlástani szimulátorok, valamint az egyszerű volumetrikus és anyagmérleg számítások igénylik, értékük ebben az esetben korrelációk helyett, szintén állapotegyenlettel kerül meghatározásra.

A föld alatti és csővezetéki áramlástani szimulátorok továbbá igénylik, a fluidumok viszkozitását, amelyet valamilyen összetételen alapuló empirikus összefüggéssel lehet számítani.

3.1.4. Egyensúlyi állandó

Az egyensúlyi állandó (K) az adott nyomáson és hőmérsékleten egymással egyensúlyt tartó gáz (y_i) és folyadék (x_i) összetétel hányadosaként értelmezhetjük.

$$K_i \equiv y_i / x_i \quad (3.7)$$

Pontos értékét állapotegyenlettel segítségével számíthatjuk ki, ám fontos megemlíteni, hogy az iteratív számításához szükség van egy kezdőértékre, aminek kiszámításához legelterjedtebb a Wilson-féle egyenlet[3]. Valamint használatos a Hoffman módszere[4] és

Standing korrelációja [5] rekombinált kútáram-összetételek helyességének az ellenőrzésére.

3.2. Állapotegyenlet

A köbös állapotegyenletek(Equation of state/EOS) egyszerű nyomás, térfogat és hőmérsékleten alapuló egyenletek. Elegendő pontossággal képesek leírni az egy vagy több komponensű fluidumok volumetrikus és fázisviselkedését, úgy, hogy a számítás az összetétel mellett mindössze csak a komponensek kritikus állapotjelzőit és acentrikus tényezőjét igényli.

A fluidumok volumetrikus viselkedését a 3.8 egyenlet írja le, ahol Z eltérési tényező értékét a 3.9 Z -re felírt köbös egyenlet a megoldásaként kapjuk.

$$Z = p \cdot v / (R \cdot T) \quad (3.8)$$

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

ahol:

- p - nyomás [psia]
- v - moláris térfogat [$\text{ft}^3/\text{lbm mol}$]
- R - univerzális gázállandó = $10.73146 (\text{psia} \cdot \text{ft}^3) / (^\circ\text{R} \cdot \text{lbm})$
- T - hőmérséklet [$^\circ\text{R}$]
- A - konstansok a hőmérséklet, nyomás és összetétel függvényében

A fázis egyensúlyt az állapot egyenletek segítségével lehet kiszámítani, úgy hogy a kapott eredmények ki kell elégítenie az anyagsmegmaradás törvényét és a kémiai egyensúly feltételeit. Az anyagsmegmaradás itt úgy írható fel, hogy adott komponens folyadék és gázfázisban lévő mol számának az összege állandó. Egy kétfázisú rendszer akkor van kémiai egyensúlyban, ha minden komponens kémiai potenciálja a folyadék és gőz fázisban megegyezik. Bizonyított, hogy a kémiai potenciálok egyenlőségét kielégíti a fugacitások egyenlősége is, a köbös állapotegyenletek ezt használják fel az egyszerűbb számítás érdekében.

Az első állapotegyenletet még van der Waals [6] dolgozta ki, azóta rengeteg új köbös állapotegyenletet dolgoztak ki, a legújabbak és legelterjedtebbek közé tartozik a Redlich-Kwong(RK) [7], a Soave-Redlich-Kwong(SRK) [8] és a Peng-Robinson(PR) [9] állapotegyenlet. A legtöbb új állapotegyenletet az eredeti van der Waals féle állapotegyenlet módosításából származik, a tasztítási tag módosítása nélkül a vonzási tag nevezőjének a megváltoztatásával. Az ipari gyakorlatban a legelterjedtebb a Peng-Robinson állapotegyenlet, a legtöbb szoftver működése ezen alapul.

3.2.1. Peng-Robinson állapotegyenlet

Peng és Robinson 1976-ban közölte új kétváltozós állapotegyenletét [9]. Az addigi állapotegyenleteknél mind a fázis egyensúlyt mind pedig a folyadék sűrűséget jobban jelezte előre. Az alapegyenlet a következő:

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (3.10)$$

Az állapot egyenlet két paramétere a következő képen adott:

$$a = \Omega_a^o \frac{R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \alpha \quad (3.11.a)$$

$$b = \Omega_b^o \frac{R \cdot T_c}{p_c} \quad (3.11.b)$$

ahol:

$$\Omega_a^o = 0.45724$$

$$\Omega_b^o = 0.07780$$

$$\alpha = \left[1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (3.12)$$

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

A nehezebb komponensek ($\omega > 0.49$) m tényezőjének a számításához a következő módosított képlet ajánlott [10, 11]:

$$m = 0.3796 + 1.485 \cdot \omega - 0.1644 \omega^2 + 0.01667 \omega^3 \quad (3.14)$$

A 3.3 egyenlet az eltérési tényezőre kifejezve:

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

ahol:

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

$$B = b \frac{p}{R \cdot T} \quad (3.16.b)$$

A kritikus kompresszibilitás (Z_c) értéke 0.307, ami valamivel kisebb, mint az a kritikus érték, amit a RK állapotegyenlet használ, viszont jobban közelíti a nehéz komponensek tapasztalati úton kimérhető értékét.

A gáz vagy folyadék halmazállapotú keverék A és B tényezőjének a kiszámításához a következő keverési szabályt alkalmazhatjuk (gőz fázisra felírva):

$$A = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i \cdot y_j \cdot A_{ij} \quad (3.17.a)$$

$$B = \sum_{i=1}^N y_i \cdot B_i \quad (3.17.b)$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{A_i \cdot A_j} \quad (3.18)$$

ahol:

k_{ij} - bináris kölcsönhatási tényező(BIP)

Amennyiben a 3.8 egyenlet megoldásánál több gyök is adódik, azt kell választani, amelyik a legkisebb normalizált Gibbs energiával rendelkezik. Értékét a következőképpen számíthatjuk:

$$g_y^* = \sum_{i=1}^N y_i \cdot \ln f_i(y)$$

$$g_x^* = \sum_{i=1}^N x_i \cdot \ln f_i(x) \quad (3.19)$$

ahol:

f_i - adott komponens fugacitása [psia]

A fugacitás a következő kifejezésekkel adott, fázisra és komponensre:

$$\ln \frac{f}{p} = \ln \phi = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot B} \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z - (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right]$$

$$\ln \frac{f_i}{y_i \cdot p} = \ln \phi_i = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) \quad (3.20)$$

$$+ \frac{A}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot B} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A} \sum_{j=1}^N y_i \cdot A_{ij} \right) \ln \left[\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B}{Z - (1 - \sqrt{2}) \cdot B} \right]$$

A Peng-Robinson állapotegyenlet hasonló pontossággal számítja a gőz-folyadék egyensúlyt, mint a SRK állapotegyenlet. A fluidumok volumetrikus tulajdonságait pontosabban számítja, mint az SRK állapotegyenlet, bár előfordul, hogy a két állapotegyenlet közül egyik sem ad kielégítően pontos értéket az olaj sűrűsége. Sok esetben alulbecsli a telítési nyomás értékét, amit valamivel nagyobb BIP tényezőkkel lehet korrigálni. Térfogat korrekciós tényezők használatával viszont mind két állapotegyenlet, kielégítő pontossággal jelzi előre a volumetrikus tulajdonságokat is.

3.2.2. Térfogat korrekciós tényező

A térfogat korrekciós tényezőt Martin [12] vezette be az állapotegyenletes számításokba, mint új harmadik konstans. Használata egyszerű és hatékony megoldást ad a legtöbb állapotegyenlet pontatlan volumetrikus számításainak javítására. A korrekció a következő módon történik:

$$v = v^{EOS} - c \quad (3.21)$$

ahol:

v^{EOS} - állapotegyenlet által számított moláris térfogat [$\text{ft}^3/\text{lbm mol}$]

c - térfogat korrekciós tényező [$\text{ft}^3/\text{lbm mol}$]

Bizonyított, hogy a térfogat korrekciós tényező használata nem változtat a fugacitások arányán, így az egyensúlyi állandó értékén sem [13].

Több komponensű rendszerek esetében a térfogat korrekciós tényező egyenlő az egyes komponensek mol törttel számított átlagos térfogat korrekciós tényezőjével.

$$v_L = v_L^{EOS} - \sum_{i=1}^N x_i \cdot c_i \quad (3.22)$$

$$v_v = v_v^{EOS} - \sum_{i=1}^N y_i \cdot c_i \quad (3.23)$$

Jhaveri és Youngren azt javasolja, hogy c_i értékét ne közvetlenül, hanem annak b_i -vel vett arányát számoljuk ki a következő képen [14].

$$s_i = c_i / b_i = 1 - A_0 / M_i^A \quad (3.24)$$

A tiszta komponensekre ajánlott s_i tényezők értékét, és nehezebb komponensek s_i értékének kiszámításához szükséges A_0 és A_1 tényezők értékét a 1. számú melléklet tartalmazza.

3.2.3. Kétfázisú flash számítás

Az izotermikus kétfázisú flash számítás problémája abból áll, hogy megadjuk adott kompozíció mellett milyen mennyiségű és milyen kompozíciójú fázisok állnak egymással egyensúlyban adott nyomáson és hőmérsékleten. A problémához hozzátartozik, hogy nem tudjuk, hogy adott körülmények mellett szétválik-e a rendszer két fázisra vagy marad egyfázisú.

Matematikailag a kétfázisú flash számítás problémáját két féle képen lehet megoldani. Az egyik, hogy az anyagmegmaradás törvényét figyelembe véve a két fázisban a fugacitások egyenlőségére törekedve módosítjuk az egyensúlyi állandókat a fugacitások

arányával, vagy pedig Newton-Raphson eljárással keressük azok értékét [15]. A másik lehetőség a Gibbs energia minimalizálása [16].

Szinte kizárólagosan csak az első megoldás használatos, és nincs rá bizonyíték, hogy egyáltalán a Gibbs energia minimalizálás rendelkezik-e valami elméleti előnnyel két fázis esetén a nála sokkal egyszerűbb egyenlő fugacitásos módszerrel szemben. A következőekben az első megoldás kerül ismertetésre.

A módszer alapja tehát, hogy gőz és folyadék fázisban minden egyes komponensre fenn kell állnia a fugacitások egyenlőségének, ami matematikailag a következő formát ölti:

$$f_{Li} = f_{vi} \quad i=1,...,N \quad (3.25)$$

Az anyagmegmaradás a két fázisra, majd komponensekre kifejezve a következő:

$$n = n_v + n_L \quad (3.26)$$

$$n \cdot z_i = n_v \cdot y_i + n_L \cdot x_i \quad (3.27)$$

Vezessük be a gőz fázis moltörtjét(F_v):

$$F_v = \frac{n_v}{n_L + n_v} \quad (3.28)$$

Valamint az egymással egyensúlyban álló fázisok mol törtjeinek az összegének egyet kell adniuk:

$$\sum_{i=1}^N y_i = \sum_{i=1}^N x_i = \sum_{i=1}^N z_i = 1 \quad (3.29)$$

$$\sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = 0 \quad (3.30)$$

A 3.27, a 3.28, a 3.30 és az egyensúlyi állandót definiáló 3.7 egyenlet felhasználásával levezethető a következő egyenlet:

$$h(F_v) = \sum_{i=1}^N (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^N \frac{z_i \cdot (K_i - 1)}{1 + F_v \cdot (K_i - 1)} = 0 \quad (3.31)$$

A 3.31 egyenletet Rachford-Rice egyenletnek [17] hívják. Ez az egyenlet már csak egy ismeretlent tartalmaz, mégpedig az F_v -t.

Az összkompozíció és az egyensúlyi állandók ismeretében meg kell keresnünk F_v -nek azt értékét, amelyik matematikailag kielégíti a 3.31 egyenletet és fizikailag is megfelelő. Fizikailag értelmezhető megoldás az $F_{vmin} < F_v < F_{vmax}$ tartományban lehetséges, ahol:

$$F_{vmin} = \frac{1}{1 - K_{min}} \quad (3.32)$$

$$F_{v\max} = \frac{1}{1 - K_{\max}} \quad (3.33)$$

Ezt követően a megoldás kereshető Newton-Raphson algoritmussal:

$$F_v^{n+1} = F_v^n - \frac{h(F_v^n)}{h'(F_v^n)} \quad (3.34)$$

ahol derivált kifejezhető analitikusan:

$$h(F_v) = \frac{dh}{dF_v} = - \sum_{i=1}^N \frac{z_i \cdot (K_i - 1)^2}{[F_v \cdot (K_i - 1) + 1]^2} \quad (3.35)$$

és n az iterációs számláló.

Miután F_v értéke ismerté válik az anyagmegmaradást felhasználva kiszámítható a két fázis kompozíciója:

$$x_i = \frac{z_i}{F_v \cdot (K_i - 1) + 1} \quad (3.36)$$

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (3.37)$$

3.2.4. Kétfázisú flash számítási algoritmus

A következőekben ismertetésre kerül a kétfázisú flash számítási algoritmus pontokba szedve.

1. A flash számítás az egyensúlyi állandók becslésével kezdődik, erre a legelterjedtebb a Wilson egyenlet [3]:

$$K_i = \frac{\exp[5.37 \cdot (1 + \omega_i) \cdot (1 - T_{r(i)}^{-1})]}{P_{r(i)}} \quad (3.38)$$

Ennek az egyenletnek a megoldásával kapott K értékek magas nyomáson nem pontosak, hibásan triviális megoldáshoz konvergálhatnak. Ebben az esetben fázis stabilitási teszt nyújtja a legmegbízhatóbb K értékeket, habár sokkal több számítási időt igényel.

2. Ezt követi a $K_{\max}$ és $K_{\min}$ értékének a megkeresése, valamint $F_{v\min}$ és $F_{v\max}$ számítása a 3.25 és 3.26 egyenletek alapján.

3. Amint ismert $F_{v\min}$ és $F_{v\max}$ értéke megkereshetjük ebben a tartományban a Rachford-Rice egyenlet (3.31 egyenlet) megoldását, ami az F_v értékét adja.

4. Miután ismert F_v értéke kiszámíthatjuk a két fázis kompozícióját, x_i -t és y_i -t a 3.36 és 3.37 egyenletek alapján.

5. Ezután már ismert a két fázis mennyisége és összetétele, ezért az állapotegyenlet segítségével kiszámíthatjuk a két fázis eltérési tényezőjét Z_L -t és Z_v -t.

$$\begin{aligned} Z_L &= F_{EOS}(x, p, T) \\ Z_v &= F_{EOS}(y, p, T) \end{aligned} \quad (3.39)$$

6. Ezt követően az állapot egyenlet segítségével ki kell számítani a komponens fugacitások értékét is f_{Li} -t és f_{vi} -t.

$$\begin{aligned} f_{Li} &= F_{EOS}(x, Z_L, p, T) \\ f_{vi} &= F_{EOS}(y, Z_v, p, T) \end{aligned} \quad (3.40)$$

7. Miután az eltérési tényezők és a fugacitások értéke ismert, ki kell számítanunk a fázisok normalizált Gibbs energiáját a 3.19 egyenlet alapján, hogy a kapott Z értékek közül kiválaszthassuk a megfelelőt mindkét fázis esetén, ami a legkisebb normalizált Gibbs energiával rendelkezik.

8. Ezután a fugacitások egyenlőségét a következő képlettel ellenőrizhetjük:

$$\sum_{i=1}^N \left(\frac{f_{Li}}{f_{vi}} - 1 \right)^2 < \varepsilon \quad (3.41)$$

ahol:

ε - konvergencia hibakorlátja [-]

9. Amennyiben a számítás a 3.41 egyenlet alapján, hiba korláton belüli eredményt adott, megállunk az iterációval, ellenkező esetben valamilyen módszerrel javítjuk az egyensúlyi állandók értékét. A legegyszerűbb és legelterjedtebb a következő képlet:

$$K_i^{(n+1)} = K_i^{(n)} \cdot \frac{f_{Li}^{(n)}}{f_{vi}^{(n)}} \quad (3.42)$$

10. Triviális megoldás esetén ($K_i \rightarrow 1$), a konvergenciát a következő képlettel ellenőrizhetjük le:

$$\sum_{i=1}^N (\ln K_i)^2 < 10^{-4} \quad (3.43)$$

11. Amennyiben a számítás nem eredményezett triviális megoldást visszatérünk a 2. pontra, ellenkező esetben a triviális megoldást meg kell erősíteni egy fázis stabilitás teszttel.

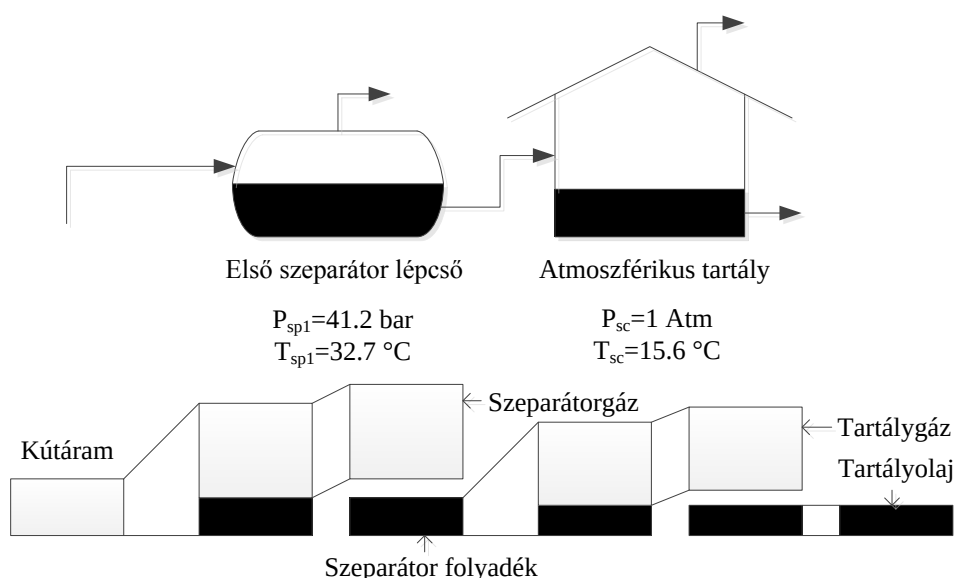
4. PVT mérések ellenőrzése

Ebben a fejezetben a mintán elvégzett mérések menete, a kapott eredmények, és azoknak az esetleges ellenőrzése kerül bemutatásra. A fluidum mintát szeparátorról vették, majd laboratóriumban rekombinálták. Az összetétel atmoszférikus desztillációval és gázkromatográffal lett meghatározva. A mintán továbbá elvégeztek egy konstans összetétel melletti expanziós(CCE) , valamint egy konstans térfogat melletti letermeléses (CVD) labor vizsgálatot.

A mintavételezett réteg fluidum egy igen magas C7+ tartalmú gázkondezátum. A tárolóban uralkodó hőmérséklet 91 °C, a nyomás pedig 534 bar. A későbbi mérések alapján bizonyított, hogy a fluidum egy fázisban van jelen a rétegben.

4.1. Szeparátorról vett minták ellenőrzése és rekombinációja

Kétféle képen lehet mintát venni az adott tárolóban lévő fluidumból. Az egyik módszer a mélységi mintavételezés, amikor egy konténert leengednek a kútban és ennek a segítségével vesznek mintát, ez az eljárás olajoknál ajánlott. A másik lehetőség, hogy szeparátorból vesznek gáz és folyadék mintát, majd laboratóriumban megfelelő arányban rekombinálják őket, ezt szokás alkalmazni olajoknál is, de leginkább gázkondezátum esetében ajánlott. A mi esetünkben szeparátorról vettek mintát, ezért a következőekben ennek az eredményei kerülnek bemutatásra és kiértékelésre.



4.1 ábra szeparálás sematikus vázlata

A szeparálás sematikus vázlatát, valamint körülményeit szemlélteti a 4.1 ábra. A többi szeparálásra vonatkozó információt a 4.1 táblázat tartalmazza. Szeparátoros mintavételezés

során külön mintákat vesznek a szeparátorgázból és a szeparátor-folyadékból (próbatermeltetés vagy kútvizsgálat alatt). Ezt követően a szeparátor folyadékot egy normál hőmérsékletű és légköri nyomású PVT cellába helyezik, ahol az szétválík gázra és olajra. Ezután gázkromatográffal meghatározzák a szeparátorgáz és a tankgáz összetételét, valamint desztillációval és gázkromatográffal a tartályolaj összetételét. Ezek az összetételek megtalálhatóak a 2. számú mellékletben.

Szeparátor nyomás [bar]	41.2	Kondenzátum termelés [m ³ /nap]	195.7
Szeparátor hőmérséklet [°C]	32.7	Kond. sűrűsége [kg/m ³]	780
Gáz hozam [std m ³ /nap]	113300	Kond. teleptérfogat tényező [m ³ /m ³]	1.14
Z _{lab} [-]	0.901	Kond. átl. moláris tömege [g/mol]	121
Z _{field} [-]	0.909	kond. oldot gáz-olaj viszony [m ³ /m ³]	51
γ _{lab} [-]	0.67	Tartályolaj sűrűség [kg/m ³]	821.7
γ _{field} [-]	0.68	Tartályolaj átl. moláris tömege [g/mol]	157

4.1 táblázat szeparálási viszonyok

4.1.1. Kútáram-összetétel rekombinációja

Mivel a szeparátor folyadék és a kútáram összetétel nem adott, ezért matematikailag rekombinálnunk kell őket. Legelőször korrigálnunk kell a szeparátornál mért gázhozam értékét a laborban mért eredményekkel, ugyanis az ott végzett számításokhoz feltételezett relatív sűrűséget és eltérési tényezőt használtak. Erre a következő képlet használatos:

$$Q_{gc} = Q_g \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{field} \cdot Z_{field}}{\gamma_{lab} \cdot Z_{lab}}} \quad (4.1)$$

ahol:

- Q_g - gázhozam [m³/nap]
- γ - relatív sűrűség [-]
- Z - eltérési tényező [-]

A megfelelő értékek behelyettesítésével a korrigált gázhozam 114660 std m³/nap.

A következő lépés a szeparátor gáz-kondenzátum viszony értékének a meghatározása a termelési gáz-kondenzátum viszonyból, amit a következő összefüggéssel tehetünk meg:

$$R_{sp} = \frac{R_s}{B_{csp}} = \frac{Q_{cg}}{Q_c \cdot B_{csp}} \quad (4.2)$$

ahol:

- R_s - termelési gáz-olaj(kondenzátum) viszony [m³/m³]
- Q_c - kondenzátum termelés [m³/nap]
- B_{csp} - kondenzátum teleptérfogati tényező [m³/m³]

Behelyettesítve megkapjuk, hogy a szeparátor gáz-kondenzátum viszony $514 \text{ std m}^3/\text{m}^3$.

Ahhoz, hogy matematikailag rekombinálhassuk a kútáram-összetételt ki kell számítanunk a szeparátorgáz mol törtjének az értékét, ezt a következő összefüggéssel tehetjük meg (angolszász mértékegységekben):

$$F_{gsp} = \left(1 + \frac{2130 \cdot \rho_{csp}}{M_{csp} \cdot R_{sp}} \right)^{-1} \quad (4.3)$$

ahol :

M_{csp} - szeparátor folyadék átlagos mol tömege [g/mol]

ρ_{csp} - szeparátor folyadék sűrűsége [lbm/ft³]

R_{sp} - szeparátor gáz-kondenzátum viszony[scf/bbl]

Így a szeparátor gáz mol törtje 0.7715, a tartálygáz mol törtjére is szükségünk van, ami szintén kiszámítható a 4.3 egyenlettel és értékének 0.2932 adódik.

Miután ismert a szeparátorgáz és a tartálygáz mol törtje, a tartályolaj és a tartálygáz összetételből rekombinálhatjuk a szeparátor folyadék (kondenzátum) összetételét a 4.4 képlettel. Majd a szeparátor folyadék és a szeparátorgáz összetételéből rekombinálható a kútáram összetétel szintén a 4.4 képlettel. Az így kapott összetételek megtalálhatóak a 2. számú mellékletben.

$$z_i = F_{gsp} \cdot y_i + (1 - F_{gsp}) \cdot x_i \quad (4.4)$$

4.1.2. Minták összetartozóságának ellenőrzése

Miután ismerté vált a szeparátor folyadék összetétele leellenőrizhetjük a mintapárok összetartozóságát a Hoffmann-Crump-Hocott(HCH)-féle [4] K-érték grafikon használatával. A módszer alapegyenlete a 4.5 összefüggés, ami szerint, ha a 4.6 kifejezés szerint definiált F_i , komponens karakterizációs tényező függvényében a $\log(K_i \cdot p)$ értékeket, akkor azoknak egy egyenesre kell esniük a könnyű komponensek esetében (C1-C6). Nagyobb szénatomszámhoz tartozó molekulák esetében egy lefele görbülő tendenciát figyelhetünk meg. A 4.2 ábra szemlélteti a szóban forgó HCH grafikont az adott szeparátor gáz és folyadék összetétellel.

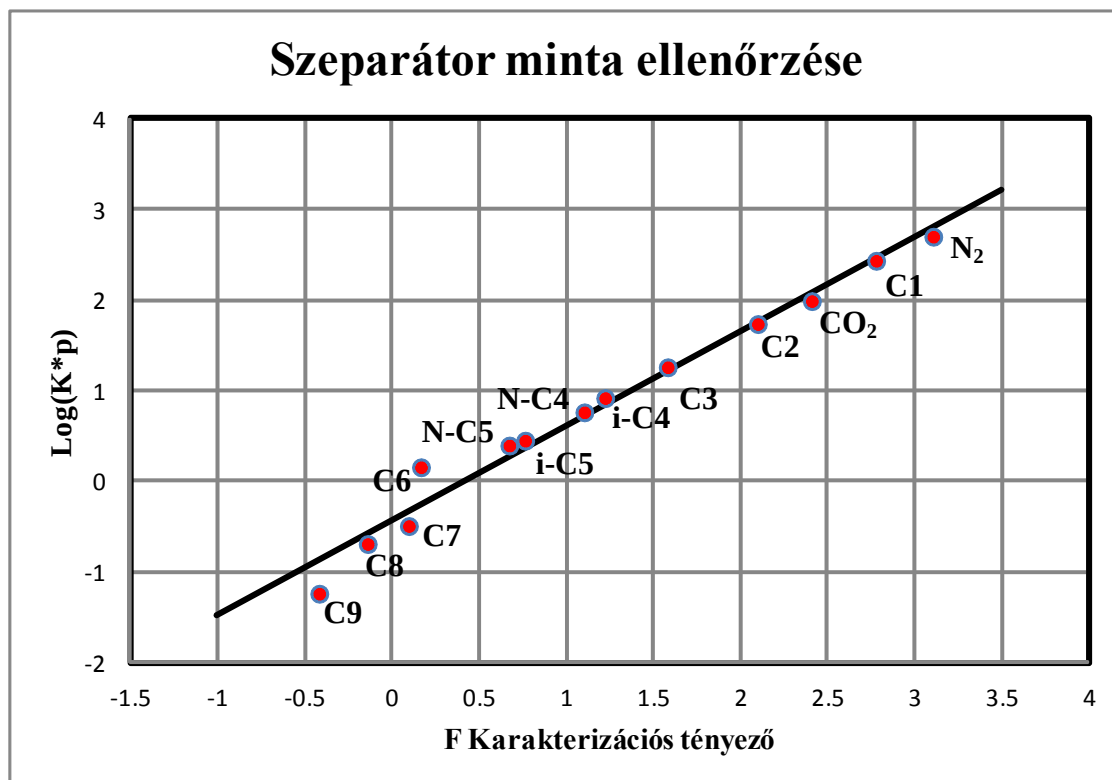
$$\log(K_i \cdot p) = A_0 + A_1 \cdot F_i \quad (4.5)$$

$$F_i = \frac{1/T_{bi} - 1/T}{1/T_{bi} - 1/T_{ci}} \cdot \log\left(\frac{p_{ci}}{p_{sc}}\right) \quad (4.6)$$

ahol :

A_0, A_1 - tengelymetszet és az egyenes meredeksége

T_b - forráspont [$^{\circ}\text{K}$]
 p_{sc} - légköri nyomás [bar]



4.2 ábra Hoffmann-Crump-Hocott K-érték grafikonja

A 4.2 ábrán jól látható, hogy a C6 komponens kivételével minden más alacsony molekulatömegű komponens egy egyenesre esik egészen C8-ig, ezért a mintavételezés megfelelőnek tekinthető.

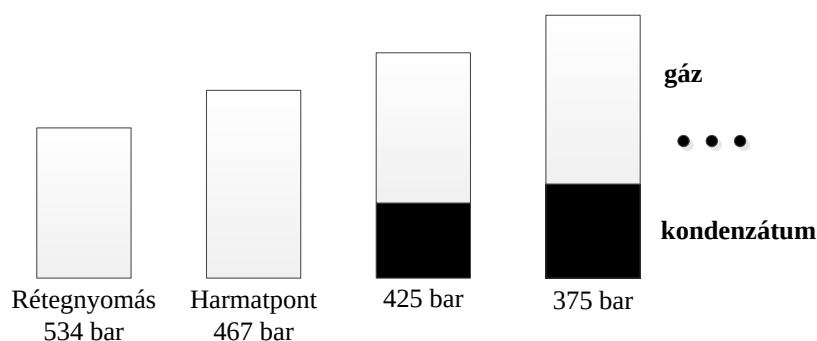
4.2. Konstans összetétel melletti expanszió (CCE)

A konstans összetétel melletti expansziós (Constant Composition Expansion) laborméréssel elsősorban a gázkondenzátum harmatponti nyomását valamint a folyadék kiválást szokták meghatározni izotermikus körülmények mellett.

A 4.3 ábrán látható a mérés sematikus vázlata. Első lépésként adott tömegű réteg fluidumot egy PVT cellába helyeznek. A cella hőmérsékletét az egész mérés során változatlanul réteg hőmérsékleten tartják. Ezután a cella nyomását valamivel a kezdeti rétegnyomás felé emelik, ezzel biztosítva azt, hogy a fluidum egy fázisba legyen jelen. Ezt követően ahogy a nyomást csökkentik, a gáz tágulni kezd. Minden egyes lépésnél a cella térfogatát (V_t) megméri.

Harmatpont alatt elkezd a kondenzátum kiválni a gázból, amint a két fázis egyensúlyba kerül a kondenzátum (V_{cond}) és a PVT cella térfogatát lejegyzik. A dolgozat témájául

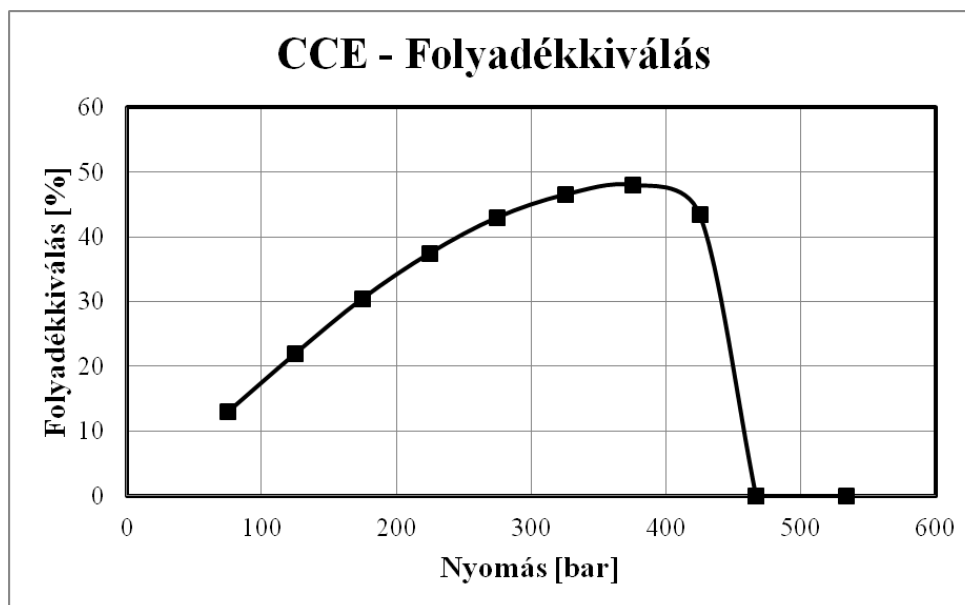
szolgáló fluidum esetében a nyomást 534 bar-os rétegnyomástól egészen 75 bar-ig csökkentették.



4.3 ábra CCE vizsgálat sematikus vázlata

A folyadékkiválás értéke a 4.7 összefüggéssel számítható, mérés esetében kapott értékeket pedig a 4.4 ábra szemlélteti. A többi mérési eredményt a 3. számú melléklet tartalmazza.

$$S_L = \frac{V_{cond}}{V_t} \quad (4.7)$$



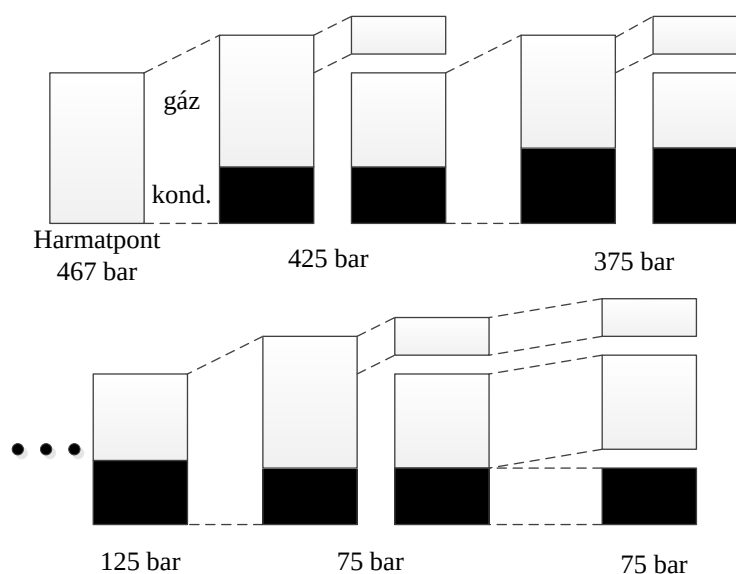
4.4 ábra CCE vizsgálatlaltal kapott folyadékkiválás

4.3. Konstans összetétel melletti letermelés (CVD)

A konstans összetétel melletti letermelés (Constant Volume Deplation) nevű labor vizsgálatot gázkondenzátumokon és illékony olajokon szokták elvégezni, hogy megfelelő információkat szolgáltatasson a fluidum volumetrikus és egyensúlyi viselkedéséről a leművelés megtervezéséhez. A vizsgálat megfelelő információkat nyújt egy állapotegyenletes fluidum karakterizáció elkészítéséhez.

4.3.1. CVD vizsgálat végrehajtásának menete

A vizsgálat sematikus vázlatát a 4.5 ábra szemlélteti. A vizsgálatot azzal kezdik, hogy a PVT cella nyomását a harmatponti nyomásra állítják, a cella hőmérséklete az egész mérés során konstans a rétegnyomással megegyező nagyságú. Ezt követően a nyomást egy bizonyos értékre csökkentik, a PVT cella térfogatának növelésével, majd megvárják, hogy beálljon az egyensúly. Majd konstans nyomás mellett annyi gázt távolítanak el, hogy a cella térfogata a kezdeti, harmatponti értéket vegye fel.



4.5 ábra CVD vizsgálat sematikus vázlata

Ezt követően az eltávolított gázt atmoszférikus vagy egyéb körülmények között, ebben az esetben 25 bar-on és 20 °C-on szeparálják. Majd a szétválasztott gáz és a kondenzátum tulajdonságait és összetételét meghatározzák, amiből többek között meghatározható a cellából eltávolított gáz összetétele.

A cellában lévő kicsapódott kondenzátum tulajdonságait szintén jegyzik, a cella teljes térfogatához viszonyított relatív folyadék térfogatot, a folyadék kiválás mennyiségét is.

A vizsgálatról a labor által közölt eredmények a 4. számú mellékletben találhatóak.

4.3.2. CVD vizsgálatból kapott eredmények ellenőrzése

Sajnos sokszor előfordul, hogy a laborméréseket a mérési hibahatárnál nagyobb, emberi hibából adódó durva hiba terheli. A Whitson és Torp által közölt anyagmérleg alapuló eljárás [18] alkalmas arra, hogy leellenőrizzük vele a mérési eredményeket.

A 4.8 és 4.9 összefüggés a cellára felírt anyagmérleg alapja. A 4.8 szerint a k -adik nyomáslépcsőnél a teljes moláris anyagmennyiség (n_{tk}) egyenlő a gázfázisban és folyadék

fázisban lévő moláris anyagmennyiség összegével. A 4.9 egyenlet ugyan ezt fejezi ki a j-edik komponensre felírva. Az egyetlen ismert mennyiség a két egyenletben gázfázis összetétele. A maradék ismeretlen a többi mért adatból meg tudjuk határozni.

$$n_{tk} = n_{Lk} + n_{vk} \quad (4.8)$$

$$n_{tk} \cdot z_{jk} = n_{Lk} \cdot x_{jk} + n_{vk} \cdot y_{jk} \quad (4.9)$$

Ezt követően felírhatjuk azt, hogy a cellában lévő moláris anyagmennyiség egyenlő a kezdetleges mínusz az eltávolított anyagmennyiség összegével. Feltételezve, hogy a cellában eredetileg 1 mol volt, ez a teljes összetételre és egy adott komponensre a következő (az eltávolított moláris anyagmennyiséget, mindig százalékosan közlik a laborjelentésben, ezért célszerű 1 molra felírni az egyenletet):

$$n_{tk} = 1 - \sum_{i=2}^k \Delta n_{pi} \quad (4.10)$$

$$n_{tk} \cdot z_{jk} = z_{j1} - \sum_{i=2}^k \Delta n_{pi} \cdot y_{ji} \quad (4.11)$$

Az 1 mol-os kezdeti moláris anyagmennyiség feltételezése mellett a reális gáztörvény felhasználásával kiszámítható a cella térfogata a kezdeti, harmatponti állapotban:

$$V_{cell} = \frac{Z_d \cdot R \cdot T}{p_d} \quad (4.12)$$

A cellában egyensúlyt tartó folyadék térfogata az adott nyomáslépcső alatt kiszámítható, a folyadék kiválás és cella térfogatának az ismeretében:

$$V_{Lk} = S_{Lk} \cdot V_{cell} \quad (4.13)$$

ennek ismeretében már könnyen számítható a gáz térfogata is:

$$V_{vk} = (1 - S_{Lk}) \cdot V_{cell} \quad (4.14)$$

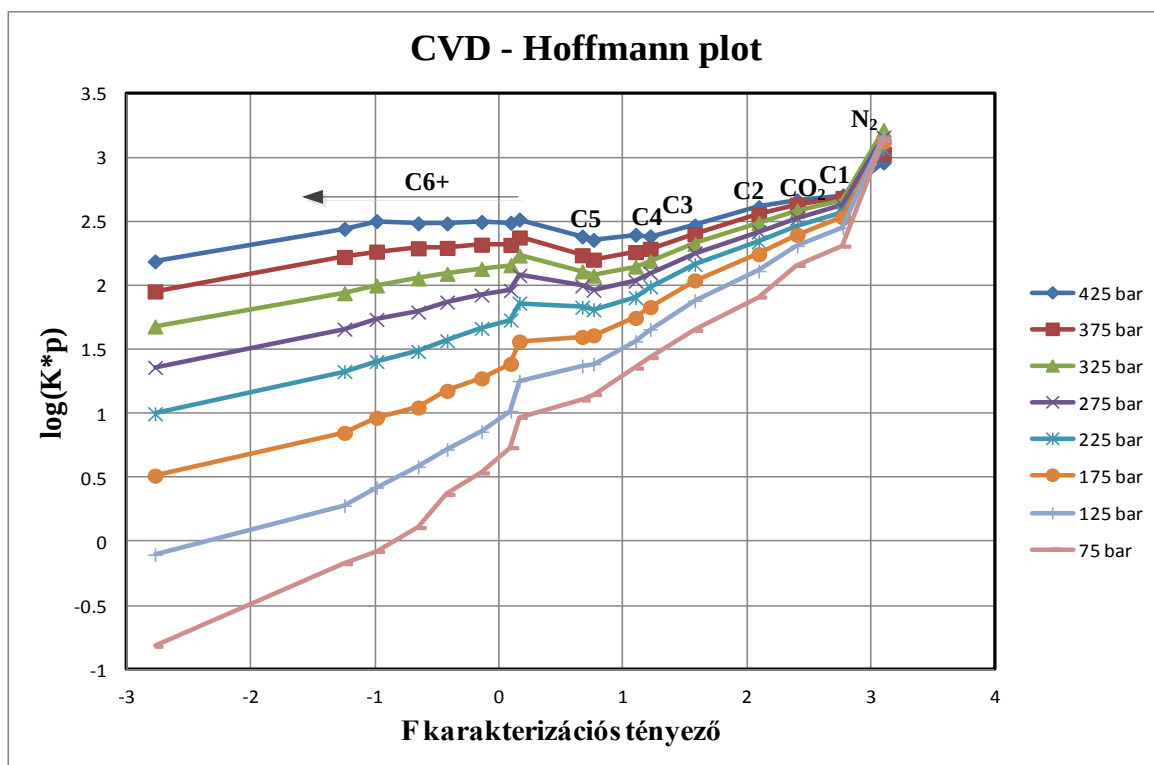
A reális gáztörvény felhasználásával kiszámítható a cellában egyensúlyt tartó gáz moláris mennyisége(az eltérési tényező (Z) értékét minden egyes nyomáslépcső során megméri):

$$n_{vk} = \frac{p_k \cdot V_{vk}}{Z_k \cdot R \cdot T} \quad (4.15)$$

Most már a folyadék összetétel kivételével minden ismeretlen értéke meghatározásra került, így értéküket a képlet átrendezésével most már kiszámíthatjuk:

$$x_{jk} = \frac{n_{tk} \cdot z_{jk} - n_{vk} \cdot y_{jk}}{n_{tk} - n_{vk}} \quad (4.16)$$

Ezután a 3.7 összefüggéssel kiszámíthatóak az egyensúlyi állandók, majd nyomáslépcsőnként ábrázolhatóak a már említett HCH ploton. A kapott eredményeket a 4.6 ábra szemlélteti.



4.6 ábra CVD vizsgálat Hoffmann plotja

A HCH ploton az egy nyomáshoz tartozó $\log(K \cdot p)$ értékeknek egy egyenesre kell esniük kis molekula tömeg esetében, valamint a szénatomszám növekedésével minden esetben monoton csökkenő tendenciát kell mutatniuk. Ennek ellenére a N₂ viselkedése nagy mértékben eltér a normálistól, valamint a C₆₊ frakcióé is az első 4-5 nyomás esetében. Az hogy a C₆₊ komponensek $\log(k \cdot p)$ értéke nagyobb mint a C₅-é és C₄-é csakis durva mérési hiba lehet. Érdekes, hogy a C₆₊ komponensek látszólag egy másik egyenesre esnek, mint C₅- komponensek, ami azt sugallja, hogy a szeparálás után meghatározott gáz és kondenzátum összetételt nem megfelelő arányban rekombinálták az eltávolított gáz összetételének meghatározásakor. Valószínűsíthető, hogy a rossz rekombinálási arány valamelyik szerepet játszó fizikai paraméter rossz meghatározására utal.

A fenti okok miatt a CVD vizsgálatához tartozó összetételi adatokat és az eltávolított gázból szeparált gáz és kondenzátum tulajdonságait nem lehet felhasználni az állapotegyenletes fluidum karakterizáció illesztéséhez.

5. C7+ frakció karakterizációja

Ahhoz, hogy alkalmazni tudjunk egy állapotegyenletet a fluidum viselkedésének előrejelzéséhez szükségünk van a komponensek kritikus tulajdonságaira, az acentrikus tényezőjükre, a moláris tömegükre és a bináris kölcsönhatási tényezőjükre. A dúságok, gázkondenzátumok és illékony olajok esetében a C7+ frakció csak kis százalékát teszi ki a moláris összetételnek, ennek ellenére a fázisviselkedésre gyakorolt hatása nagyon jelentős, ezért megfelelő modellezése elengedhetetlen [19].

Az alapvető probléma az, hogy a legmodernebb technikával és módszerekkel se lehet meghatározni azt a több száz komponenst, ami megtalálható egy olajban vagy egy gázban. A nehezebb molekulákról (C20+) alapvetően kevés információnk van, ugyan is a legtöbb hamarabb eléri a termikus bomlás határát, mint az atmoszférikus forrásponti hőmérsékletét vagy kritikus hőmérsékletét. Ezt a problémát azzal tudjuk megoldani, hogy tapasztalati és matematikai módszerek segítségével létrehozunk egy közelítő karakterizációt a nehezebb komponensek számára, amely megfelelő pontossággal leírja ezeknek a komponenseknek a viselkedését. A C7+ frakció karakterizációjának menete a következő három lépésből áll:

- A C7+ frakció felosztása ismert moláris kompozíciójú frakciókra.
- Minden egyes C7+ frakció moláris tömegének, sűrűségének és forráspontjának a meghatározása.
- A kritikus tulajdonságok, acentrikus tényező meghatározása, valamint az állapotegyenletnek megfelelő bináris kölcsönhatási tényezők meghatározása minden C7+ frakció részére.

5.1. C7+ frakció felosztása

A C7+ frakció karakterizációjához szükséges adatokat magas hőmérsékletű desztillációval vagy pedig gáz kromatográffal kaphatjuk meg. A gáz kromatográffal végzett méréssel csak a különböző karbonszámmal rendelkező frakciók tömegét lehet megmérni. Ezzel szemben a desztilláció pontos információt ad a frakciók moláris tömegéről, sűrűségéről és forráspontjáról, de mivel több időt, pénzt és nagyobb térfogatú mintát igényel, ezért ritkán használják.

A közölt PVT jelentésben a szeparálás végén kapott tartályolajat 6 frakcióra desztillálták (nem karbonszám szerinti frakcióra, mint ahogy az megszokott), majd az egyes frakciók összetételét gáz kromatográffal határozták meg C13+-ig. Megmérték

továbbá a frakciók moláris tömegét és sűrűségét, ami a következő alfejezetben kerül ismertetésre. A tartályolaj összetétele megtalálható a 5. számú mellékletben.

Az első feladat a frakció felosztásánál, hogy meghatározzuk az egy adott karbonszámhoz rendelt frakciók moltörtjét és moláris tömegét C35-38+-ig. Majd ezeket a frakciókat csoportosítjuk 5-7 pseudokomponensbe.

5.1.1. C7+ komponensek meghatározása C38+-ig

C7-es karbonszám felett rengeteg szénhidrogén izomer fordul elő, ezért ezeket célszerű csoportosítani. A csoportosítás alapját a nyíltláncú telítetlen szénhidrogének képzik, a többi izomert pedig ahhoz a normál molekulához csoportosítjuk, amely legközelebb van illékonyságban, azaz forrásponti hőmérsékletben. Tehát a 78-es moláris tömegű benzolt és a 84-es molekula tömegű ciklohexánt nem a C6 karbonszámmal jelölt 86-os molekulatömegű normál hexán mellé csoportosítjuk, hanem C7 karbonszámmal jelölt 100-as molekulatömegű normál heptán mellé. A 5. számú mellékletben, ahol közlésre került a tartályolaj részletes összetétele, az azonos szénatomszámú csoportban tartozó molekulák azonos színnel lettek megjelölve.

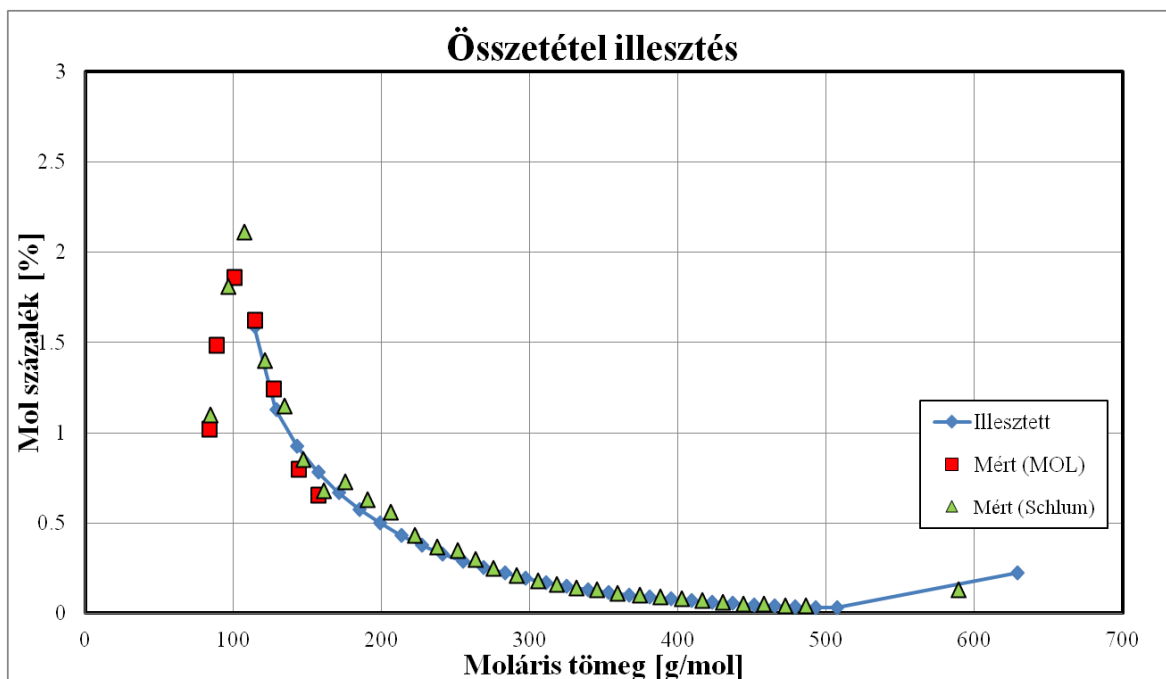
Részletes mérés C9-ig történt, ezeknek a csoportoknak a moláris tömege a 3.3-as egyenlet által leírt keverési szabállyal lett kiszámítva. A nagyobb szénatomcsoportok molekulatömegének meghatározásához használatos a Katz és Firoozabadi [20] által közölt táblázat. Itt viszont a labormérések alapján a C9-ig számított molekulatömegek interpolációjával számolták ki a laborjelentésben közölt moláris tömegeket.

A jelentésben csak C13+-ig határozták meg az összetételt, ennél jóval további felosztás szükséges a karakterizáció elkészítéséhez. Ilyenkor a legcélravezetőbb eljárás, hogy a meglévő C7+ komponensekre illesztünk egy eloszlást és annak segítségével meghatározzuk a szükséges komponensek moláris tömegét és moláris mennyiségét.

Whitson a három paraméteres gamma eloszlást javasolja a C7+ eloszlásának illesztésére [21]. Ez az eljárás alkalmazható száraz gázoktól egészen viszkózus nehéz olajok C7+ frakciójának az illesztéséhez. A három paraméter az eloszlás kezdetét meghatározó legkisebb moláris tömeg (η), a C7+ frakció átlagos moláris tömegéből (M_{C7+}) számított β paraméter és az eloszlás alakját meghatározó α paraméter. Az eljárás elméleti összefoglalása megtalálható a 6. számú mellékletben.

Az 5.1 ábrán látható a laborban meghatározott és az illesztett gamma eloszlás számított összetétel a moláris tömeg függvényében. Az ábrán összehasonlítás képen a magyar laborban mért összetétel mellett felvan tüntetve egy az adott tárolóból vett másik minta

Schlumberger által meghatározott összetétele (a Schlumberger jelentésben csak összetételt határoztak meg, más mérést nem végeztek a mintán). A gamma eloszlást C9-től lehet jól illeszteni, $\eta=108$, $\alpha=0.839$ és $M_{C7+}=208.5$ paraméterek mellett, az összetétel így C9-től C38+ újra lett osztva a gamma eloszlás segítségével.



5.1 ábra illesztet és mért összetételek összehasonlítása

Az illesztett eloszlás jól közelíti a két mért eloszlást(a Schlumbergeres mérés alapjául szolgáló minta nem ugyan az, mint a MOL-os, 1 óra eltéréssel vették ugyan arról a szeparátorról), ezért a továbbiakban az új C38+-ig kiterjesztett eloszlás lesz felhasználva.

5.1.2. C7+ komponensek összevonása pseudokomponensekbe

Ennyi komponens nagyban lecsökkenti a számítási sebességet és a kezelhetőséget, ezért a C7+ komponenseket 3-7 pseudokomponensbe szokták csoportosítani. A minta fázis viselkedésének bonyolultsága miatt a komponensek C6-tól kezdve 6 pseudokomponensbe lettek csoportosítva: C6-7, C8-10, C11-14, C15-21, C22-29 és C30+. A következőekben ennek a hat komponensnek a tulajdonságai lesznek meghatározva. A felosztással és csoportosítással kapott moláris mennyiségek és moláris tömegek megtalálhatóak a következő alfejezetben az 5.2 táblázatban.

5.2. Sűrűség és forráspont meghatározása

Az állapotegyenlet által használt kritikus tényezők és egyéb paraméterek számítására szolgáló empirikus összefüggések a komponensek moláris tömegén, sűrűségén és

forráspontján alapszanak. A pseudokomponensek sűrűségét meghatározhatjuk az atmoszférikus desztillációval kapott eredményekből, a forráspont számításához pedig használhatunk különböző tapasztalati értékeket (mivel csak 6 frakcióra lett desztillálva a minta, nem pedig komponensekre). A desztillációval kapott eredményeket az 5.1 táblázat foglalja össze.

Hőmérséklet	Tömegszázalék	Moláris tömeg	Sűrűség
°C	%	g/mol	kg/m3
54-125	15.2	90.6	721.5
125-175	13.6	113.3	774.3
175-225	10.4	144.4	805.3
225-275	13.1	179.7	834.8
225 (vákum)	13.4	223.9	865.1
maradék	31	360	921
veszteség	3.4		

5.1 táblázat desztillációval kapott eredmények

Azt, hogy milyen összefüggés áll fent a frakciók moláris tömege, sűrűsége és forráspontja között az olaj karaktere határozza meg. Az olaj karakterét pedig a nyíltlancú, ciklikus és aromatikus komponensek aránya határozza meg. A legrégebbi és legelterjedtebb karakterizációs tényező, az úgynevezett Watson-féle karakterizációs tényező [22], amelyre nagyon sok korreláció támaszkodik, ezért célszerű kiszámítani az értékét a teljes C7+ frakcióra valamint, az egyes pseudokomponensekre is. Az összefüggés az 5.1 egyenlettel adott, értékét az 5.2 képlettel közelíthetjük:

$$K_w \equiv \frac{T_b^{1/3}}{\gamma} \quad (5.1)$$

$$K_w \approx 4.5579 M^{0.15178} \cdot \gamma^{-0.84573} \quad (5.2)$$

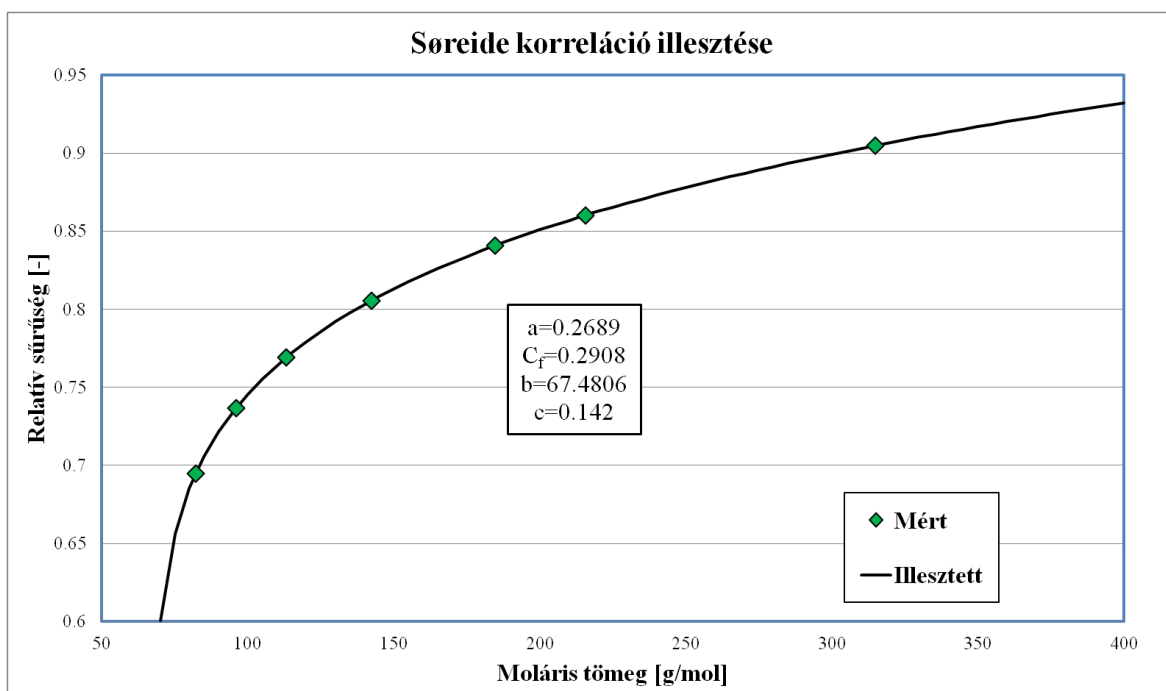
ahol az előzőektől eltérően T_b R°-ban értendő.

5.2.1. Sűrűség meghatározása

A moláris tömeg és sűrűség közötti összefüggés leírására vannak pontosabb módszerek is. Rugalmassága miatt igen hatékony a Søreide által közölt összefüggés [23], amely az 5.3 egyenlettel adott:

$$\gamma_i = a + C_f \cdot (M_i - b)^c \quad (5.3)$$

ahol a , C_f , b és c értéke a desztillációs eredmények illesztésével megkapható. Az 5.2 ábrán látható az illesztés eredménye és a négy paraméterre kapott értékek. A kapott összefüggés (fekete vonal) nagy pontossággal közelíti a desztillációval kapott eredményeket (zöld rombusz).



5.2 ábra Moláris tömeg és sűrűség közötti összefüggés

5.2.2. Forráspont meghatározása

Miután a moláris tömeg számítására alkalmas összefüggés megvan, már csak a komponensek forráspontját kell kiszámítanunk. Amelyhez ajánlott [24] szintén Søreide által meghatározott 5.4 empirikus képletet használ[23]:

$$T_{bi} = 19283 - (1.695 \cdot 10^5) \cdot M_i^{-0.03522} \cdot \gamma_i^{3.266} \times \exp[-(4.922 \cdot 10^{-3}) \cdot M_i - 4.7685 \gamma_i + (3.462 \cdot 10^{-3}) \cdot M_i \cdot \gamma_i] \quad (5.4)$$

ahol a T_b szintén R° -ban értendő.

A kapott eredményeket az 5.2 táblázat foglalja össze. Most már a pseudokomponensek minden olyan tulajdonsága ismert, amelyek szükségesek ahhoz, hogy az

állapotegyenlethez szükséges tulajdonságokat meg tudjuk határozni a szakirodalomban publikált összefüggésekkel.

Komponens	z	M	γ	T_b	K_w
	%	g/mol	-	°R	-
C6-7	2.52	86.4	0.7104	173.3	11.98
C8-10	4.57	112.2	0.7677	261.3	11.67
C11-14	2.95	161.1	0.8229	407.4	11.62
C15-21	2.41	233.4	0.8698	571.3	11.73
C22-29	1.04	336.7	0.9126	739.5	11.91
C30+	0.61	516.1	0.9610	932.2	12.17

5.2 táblázat pseudokomponensek tulajdonságaik

5.3. Kritikus tulajdonságok meghatározása

Különböző állapotegyenletek használatához sok esetben különböző C7+ karakterizáció szükséges annak érdekében, hogy az megfelelő pontossággal képes legyen előre jelezni a fluidum viselkedését. Ez a megállapítás fennáll mind a kritikus-, acentrikus és a bináris kölcsönhatási tényezők esetében is.

5.3.1. Kritikus tényezők meghatározása

A Peng-Robinson állapotegyenlet esetében a komponensek kritikus tényezőinek számításához a Twu által kifejlesztett perturbációs módszer [25] ajánlott (abban az esetben, ha a C7+ komponensek kritikus tulajdonságainak a változtatásával kívánjuk illeszteni az állapotegyenletes karakterizációnkat a mért adatokhoz, akkor kevésbé fontos, hogy melyik korrelációt választjuk).

Twu módszere két részből áll. Az első részben kiszámolja annak a normál parafin frakciónak a kritikus tulajdonságait, amelynek a forráspontja megegyezik az adott frakcióéval. Majd második lépésben korrigálja azokat a forráspont és a sűrűségkülönbség függvényében. A módszer pontos leírása a 7. számú mellékletben található. A módszerrel kapott kritikus tulajdonságok megtalálhatóak az 5.3 táblázatban.

5.3.2. Acentrikus tényezők számítása

Az állapotegyenlettel való számításokhoz szükség van a pszeudokomponensek acentrikus tényezőjének az ismeretére. Az acentrikus tényező a megfelelő állapotok tételében feltételezett gömb szimmetriától való eltérést korrigálja. Pitzer a következőképpen definiálta az acentrikus tényezőt [26]:

$$\omega = -\log\left(\frac{p_v^*}{p_c}\right) - 1 \quad (5.5)$$

ahol :

p_v^* - gőznyomás $T_r=0.7$ hőmérsékletviszony mellett [bar]

Az acentrikus tényező kiszámítására C7+ komponensek esetében két összefüggés használatos. Amennyiben $T_{br}=T_b/T_c < 0.8$, akkor az 5.6 képlettel adott Lee-Kesler korreláció[27] használatos. Ellenkező esetben amikor $T_{br}=T_b/T_c > 0.8$, akkor az 5.7 képlettel adott Kesler-Lee korreláció[28] használatos.

$$\omega = \frac{-\ln(p_c/14.7) + A_1 + A_2 \cdot T_{br}^{-1} + A_3 \cdot \ln T_{br} + A_4 \cdot T_{br}^6}{A_5 + A_6 \cdot T_{br}^{-1} + A_7 \cdot \ln T_{br} + A_8 \cdot T_{br}^6} \quad (5.6)$$

$$\omega = -7.904 + 0.1352 \cdot K_w - 0.007465 K_w^2 + 8.359 \cdot T_{br} + (1.408 - 0.01063 K_w) \cdot T_{br} \quad (5.7)$$

A kapott eredményeket az 5.3 táblázat tartalmazza.

Komponens	Kritikus hőmérséklet	Kritikus nyomás	Kritikus térfogat	Acentrikus tényező
	°C	bar	m ³ /(kg* mol)	-
C6-7	255.8	31.76	0.4249	0.2715
C8-10	315.9	28.74	0.5104	0.3229
C11-14	402.8	23.05	0.6968	0.4422
C15-21	491.7	18.05	0.9525	0.5985
C22-29	577.8	14.38	1.2459	0.7800
C30+	674.9	11.58	1.5785	1.0053

5.3 táblázat pseudokomponensek kritikus tényezőik és acentrikus tényezőjük

5.3.3. Bináris kölcsönhatási tényezők számítása

A metán és a pseudokomponensek közötti bináris kölcsönhatási tényezők értéke az 5.8 egyenlettel adott Chueh-Prausnitz egyenlettel lett számítva[29]. A metánt leszámítva a normál és a pseudokomponensek közötti bináris kölcsönhatási tényezők értéke nulla. A számítással kapott értékeket az 5.4 táblázat tartalmazza. A normál komponensek között a Peng és Robinson által javasolt táblázatos értékek kerültek használatra.

Komp.	C6-7	C8-10	C11-14	C15-21	C22-29	C30+
C1	0.02884	0.03567	0.04814	0.06133	0.07283	0.08284

5.4 táblázat bináris kölcsönhatási tényezők

6. Peng-Robinson állapotegyenletes modell illesztése

A legtöbb esetben az állapotegyenlet a C7+ frakció megfelelő karakterizációja után sem jelzi előre kielégítő pontossággal a fluidum viselkedését. A telítési nyomásban gyakori a $\pm 10\%$ -os, a sűrűségben pedig a $\pm 5\%$ -os hiba, valamint az egyensúlyi összetételben is jelentős hiba adódhat [24]. Előfordul a kritikus állapot közelében, hogy telepkörülmények között nem megfelelő fázist jelez, előre például egyfázisú gáz helyett olajat. Az állapotegyenlettel kapott eredmények pontatlansága a nem megfelelő C7+ felosztásra, valamint a frakciókhoz rendelt tulajdonságok pontatlanságára vezethető vissza.

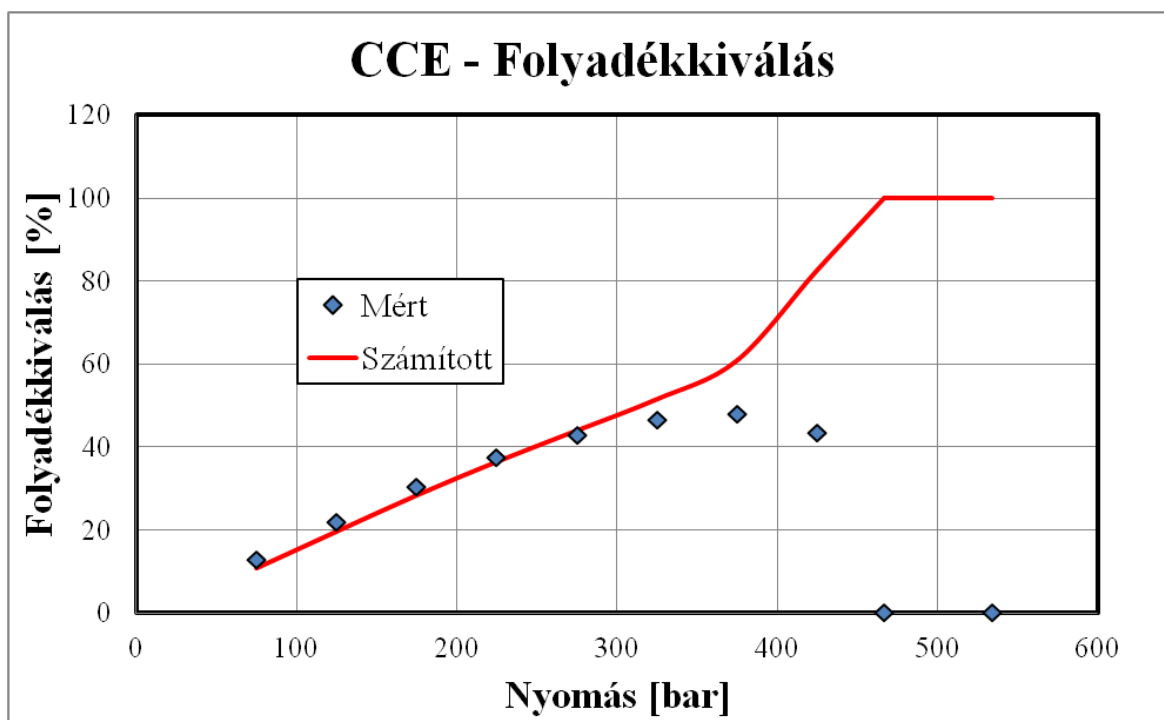
Az állapotegyenlet illesztésének a menete három fázisra osztható:

- az állapotegyenlettel kapott eredmények összehasonlítása a mért adatokkal,
- több változatban megpróbáljuk illeszteni az állapotegyenletet
- majd kiválasztjuk a legmegfelelőbb változatot

6.1. Illesztés nélkül kapott számítási eredmények

Az alkalmazott állapotegyenlet rosszul jelzi előre a telepállapoton a fluidum fázisát, azaz gázfázis helyett folyadék fázist számít. A 6.1 ábrán látható a CCE vizsgálat során mért és az állapotegyenlet által számított folyadék kiválás összehasonlítása. Jól látható, hogy a mérés során az egyfázisú gázból a nyomáscsökkenés hatására fokozatosan kiválik a kondenzátum, ennek ellenére a számítás során az egyfázisú olajból fokozatosan kiválik a gáz. Természetesen ennek függvényében minden más számított tulajdonság eredendően rossz, ezért a modell illesztésre szorul.

Úgy tűnhet az első kapott eredmények függvényében, úgy tűnik, hogy értelmetlen sok energiát fektetni a C7+ frakció karakterizációjába. Ennek ellenére megállapítható sok próbálgatás után, hogy nem megfelelő C7+ karakterizáció mellett az állapotegyenletes modell akár illesztés után sem adja vissza megfelelő pontossággal a mért értékeket.



6.1. ábra mért és számított folyadék kiválás CCE vizsgálat során

6.2. Illesztés nemlineáris regresszióval

A regressziós során a mért és számított adatok különbségéből felírt reziduális négyzetösszeg függvény kerül minimalizálásra valamilyen algoritmusnak köszönhetően bizonyos állapotegyenletes paraméterek változtatásával [23, 30, 31].

Az állapotegyenletes modell számítási pontosságát sokféle képen lehet javítani. Annak függvényében, hogy milyen tulajdonságokat változtatunk az illesztési módszerek három csoportba sorolhatóak:

- Ω_a és Ω_b állapotegyenletes konstansok és bináris kölcsönhatási tényezők változtatása,
- kritikus tényezők és bináris kölcsönhatási tényezők változtatása,
- C7+ frakció eloszlásának, moláris tömegének, sűrűségének és forráspontjának változtatása a bináris kölcsönhatási tényezők mellett.

Az első kategóriába számít a Coats és Smart által közölt eljárás [30], amely a metán és a legnehezebb komponens Ω_a és Ω_b paramétereit változtatja, valamint a köztük lévő bináris kölcsönhatási tényezőt. A második kategóriában rengeteg szakirodalomban publikált módszer vagy ajánlás sorolható [21, 24, 32]. A harmadik kategóriába sorolható módszerek az utóbbi években kerültek előtérbe [33, 34] (habár már régebben is volt rájuk példa [35]),

ezért a legtöbb megvásárolható software nem ad rájuk lehetőséget. Emiatt csak első kettővel lesz illesztve majd összehasonlítva az állapotegyenlet.

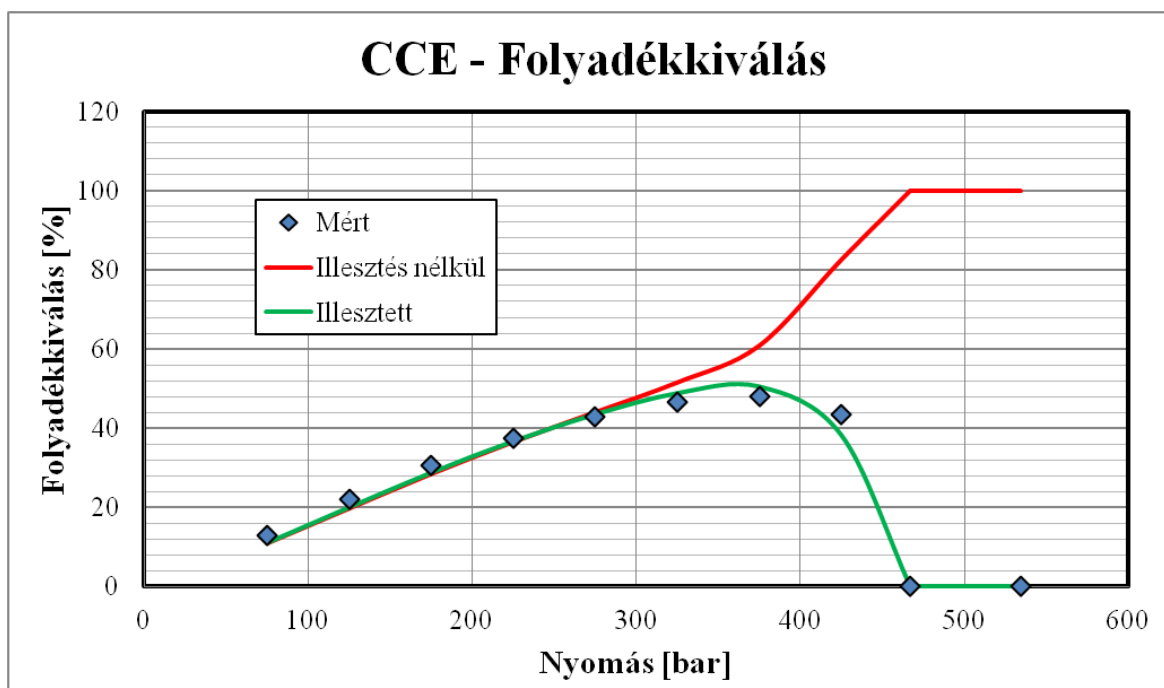
Az első két módszer részletesen bemutatásra kerül a következő alfejezetekben, ám pár szót érdemes a harmadik kategóriába sorolható illesztésekről is megemlíteni. A módszer lényege a másik kettővel szemben, hogy megfelelően pontosnak vesszük azokat az összefüggéseket, amelyekkel a kritikus tényezőket számítjuk, és feltételezzük, hogy a hiba a C7+ pseudokomponensek pontatlan moláris tömegéből, sűrűségéből valamint forráspontjából adódik. Így az algoritmus gyakorlatilag minden egyes iterációnál újra karakterizálja a C7+ frakciót. Előnye, hogy jóval kisebb az esély, hogy termodinamikailag ellentmondó modell adódjon a regresszióval, ám alkalmazása sokkal több tapasztalatot igényel.

6.2.1. Illesztés az állapotegyenletes konstansokkal

Coats és Smart eljárásának az a lényege [30], hogy a metán és a legnehezebb komponens Ω_a és Ω_b paraméterével, valamint a köztük lévő bináris kölcsönhatási tényezővel illesztjük az állapotegyenletet. Itt annyi változtatással kerül használatra, hogy nem csak a metán és a legnehezebb komponens, hanem a metán és az összes pseudokomponens közötti bináris kölcsönhatási tényező megváltoztatásra kerül azonos szorzóval (valamint a sűrűség a térfogat korrekciós tényezőkkel lett illesztve).

Az állapotegyenlet sokkal érzékenyebb ezekre a paraméterekre, mint a kritikus hőmérsékletre és nyomásra, ezért a keresés matematikai szempontból könnyebb és gyorsabb. Mivel nem kell azon gondolkodni, hogy melyik paramétereket választjuk ki a regresszióra, csak az a fontos, hogy mit milyen súllyal illesztünk, ezért sokkal kevesebb tapasztalatot igényel, mint a másik két eljárás. Ráadásul annak ellenére, hogy egyszerű mégis nagy pontossággal képes leírni bármely fluidumot, legyen az egy nehézolaj vagy egy gázkondenzátum.

Az illesztet CCE vizsgálat alatti folyadék kiválás látható a 6.2 ábrán, a CVD vizsgálat illesztése a 8. számú mellékletben található meg. Jól látható, hogy az illesztett állapotegyenletes modell megfelelő pontossággal számítja a harmatponti nyomást, a CCE vizsgálat alatti folyadék kiválást, valamint a CVD vizsgálat összes eredményét. Az már megállapítható, hogy az eljárás matematikailag biztosan jó megoldást ad. A megváltoztatott konstansok metán esetében $\Omega_a = 0.43717$ és $\Omega_b = 0.07378$, C30+ esetében $\Omega_a = 0.52224$ és $\Omega_b = 0.07309$, a bináris kölcsönhatási tényezők pedig 0.5997-tel lettek megszorozva a metán és a pseudokomponensek között.



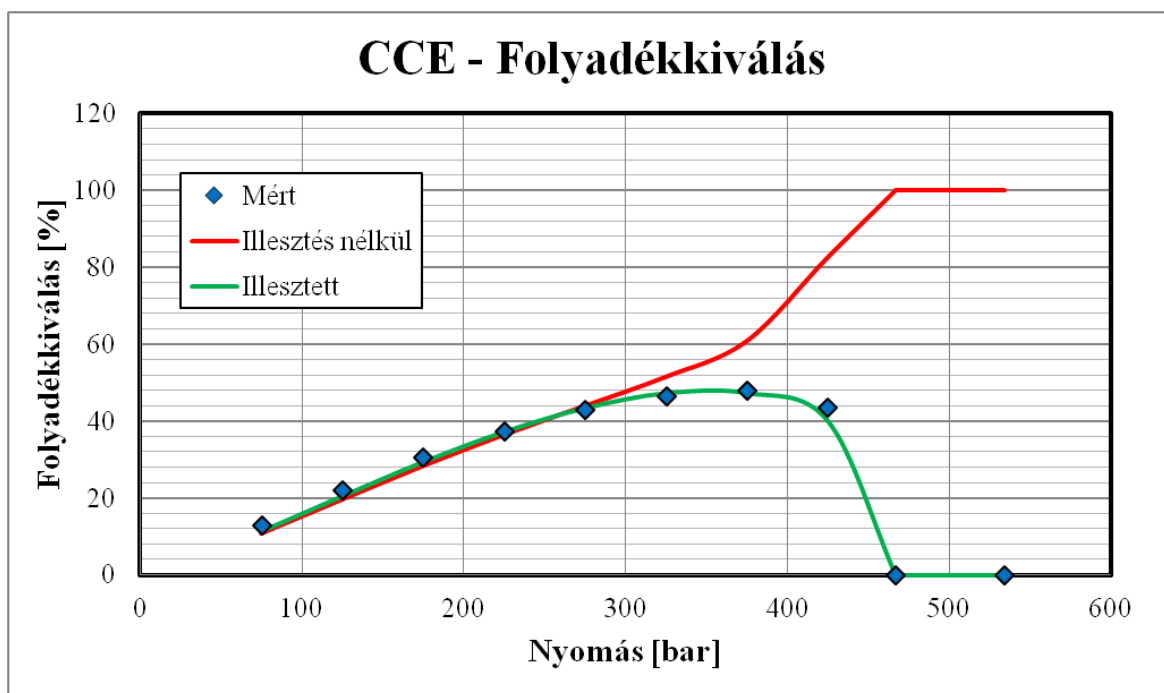
6.2 ábra állapotegyenletes konstansokkal illesztett modell CCE - folyadékkiválásának az összehasonlítása a mért adatokkal

6.2.2. Illesztés kritikus tényezőkkel

A kritikus tényezőkkel való illesztéssel rengeteg könyv, cikk és esettanulmány foglalkozik[21,24,32], ezért mondhatni, hogy jól dokumentált, és szintén pontos eredményeket lehet vele elérni. Itt a pseudokomponensek kritikus hőmérsékletével és nyomásával, valamint metánnal vett bináris kölcsönhatási tényezőkkel (azonos szorzó) lett illesztve az állapotegyenlet(valamint a sűrűség a térfogat korrekciós tényezőkkel).

A magasabb szénatomszámú komponensek forráspontjáról és kritikus hőmérsékletéről nincs információ, ezért az ezeket számító empirikus összefüggések pontossága bizonytalan. Így ezt a fajta illesztést fizikailag értelmezhetjük, úgy, hogy a korrelációk bizonytalansága miatt ezek az értékek módosításra szorulnak a pontos számítás érdekében. Jóval több az illesztett paraméter, ezért a regresszió sokkal lassabb lesz mint az előző esetben. Valamint sokkal nagyobb az esély, hogy matematikailag kielégítő, de termodinamikailag értelmezhetetlen megoldás adódik, ezért nagyobb tapasztalat szükséges hozzá.

Az illesztett állapotegyenlettel szimulált CCE vizsgálat alatti folyadék kiválás a 6.3 ábrán látható, a CVD mérés szimulációjának az eredményei a 9. számú mellékletben találhatóak meg. Ez az illesztés matematikailag szintén jó eredményt ad, az eredeti és az illesztett kritikus tényezőket a 6.1 táblázat hasonlítja össze, a metán és a pseudokomponensek közötti bináris kölcsönhatási tényezők 1.0566-tal lettek megszorozva.



6.3 ábra kritikus tényezőkkel illesztett modell CCE - folyadékkiválásának az összehasonlítása a mért adatokkal

Komponens	Kritikus hőmérséklet		Kritikus nyomás	
	Eredeti	Illesztett	Eredeti	Illesztett
	°C		bar	
C6-7	255.8	281.2	31.76	27.52
C8-10	315.9	297.1	28.74	26.74
C11-14	402.8	373.0	23.05	21.59
C15-21	491.7	472.3	18.05	17.10
C22-29	577.8	574.7	14.38	15.43
C30+	674.9	738.9	11.58	13.20

6.1 táblázat eredeti és illesztett kritikus tényezők

6.3. Termodinamikai konzisztencia ellenőrzése

Ha sok változóval illesztjük az állapotegyenletünket könnyen előfordul, hogy a kapott állapotegyenlet termodinamikailag inkonzisztens lesz, azaz a fizikai valóságnak ellentmondó egyensúlyi állandókat (K) számít. A konzisztens egyensúlyi állandóknak a következő két kritériumnak kell megfelelnie [33]:

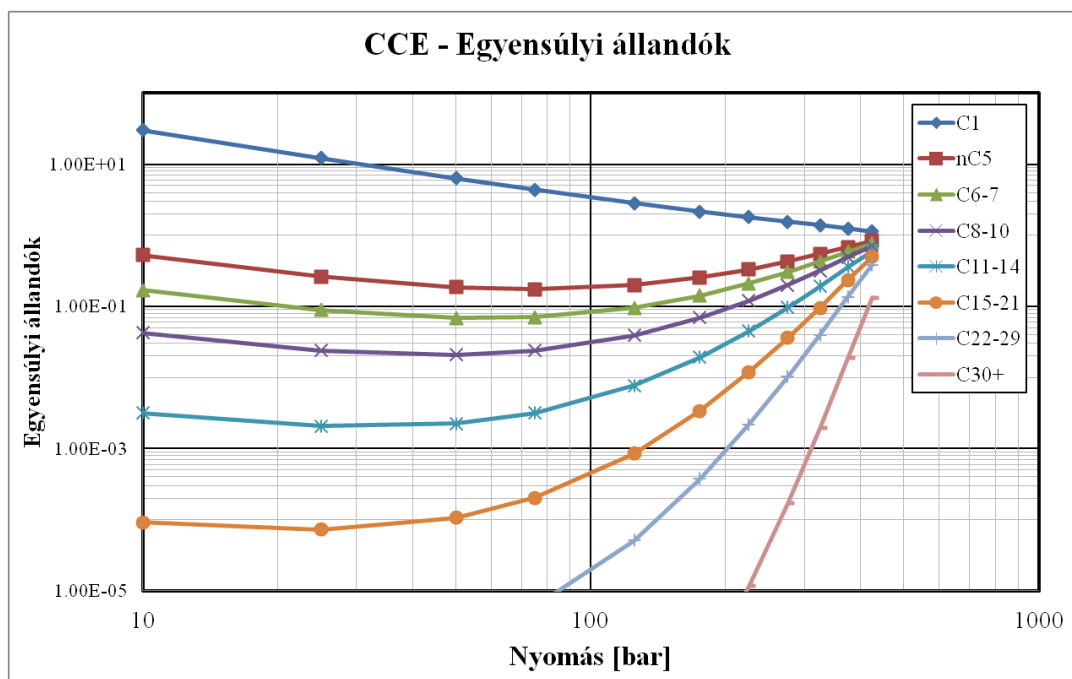
- növekvő moláris tömeggel az egyensúlyi állandóknak monoton csökkennie kell,
- a nyomás függvényében az egyensúlyi állandókat reprezentáló görbék nem metszhetik egymást

Valamint alapvető kritérium, hogy a kritikus hőmérsékletnek monoton nőnie, a kritikus nyomásnak pedig monoton csökkennie kell a moláris tömeg növekedésével.

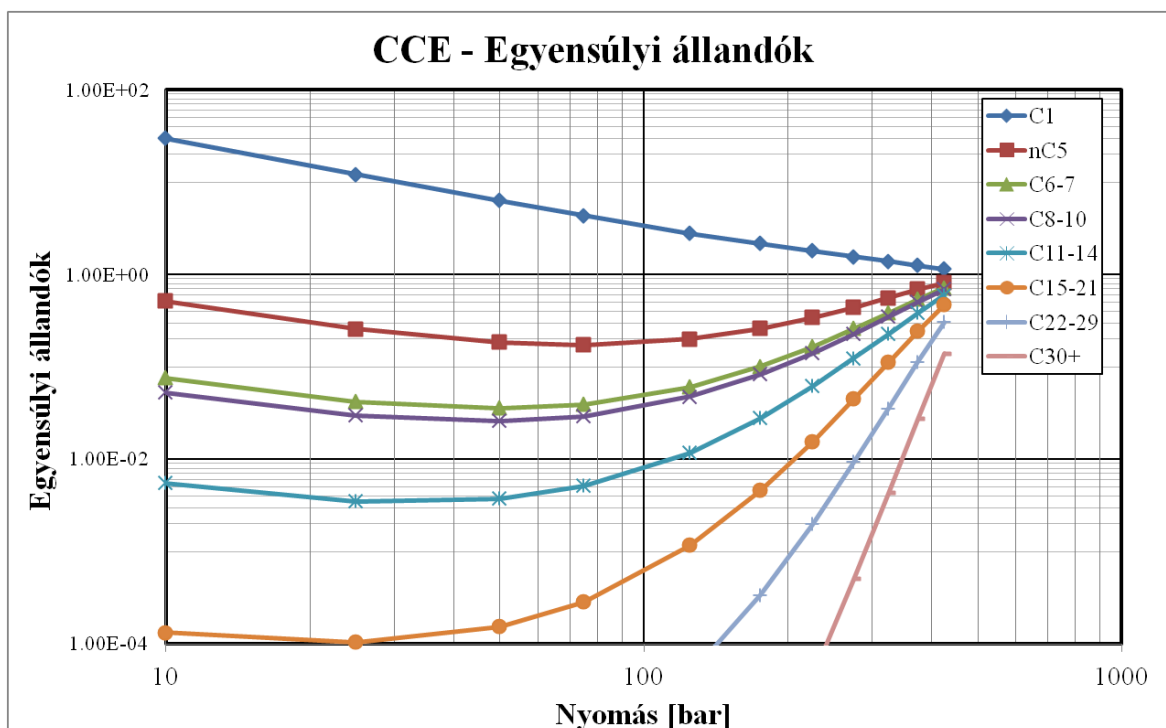
A 6.4 és 6.5 ábra mutatja a két modell által leszimulált CCE vizsgálat egyensúlyi állandóit (A jobb láthatóság érdekében a diagramok felsőbb része ki lett nagyítva az alsó rész levágásával, ahol a két legnehezebb komponens görbéje halad. Valamint a C2-iC5 komponensek nem kerültek ábrázolásra, mert azokon nem hajtottunk végre változtatásokat és görbékük a C1 és n-C5 közé esik, így érdektelenek). Egyik görbe sem metszi a másikat, habár a kritikus állandós illesztés esetén a C6-7 és C8-10 görbe nagyon közel halad egymáshoz. A monotonitást is kielégíti a két modell által kapott eredmény minden egyes nyomásértéknél.

Mindkét modell kielégíti a termodinamika konzisztencia feltételeit. Habár meg kell jegyezni, hogy a kritikus tényezőkkel való illesztés során több olyan modell is adódott, amely ezeket a kritériumokat nem teljesítette. Coats és Smart módszer gyakorlatilag mindig konzisztens modellt eredményez, mivel csak a többi komponensnél jóval illékonyabb metán, és a sokkal kevésbé illékony CN+ komponens konstansait változtatja, valamint a kettő közötti bináris kölcsönhatási tényezőt.

A fenti és az előző alfejezetekben leírt okok miatt a Coats és Smart által közölt eljárás hatékonyabbnak tekinthető olyan esetekben ahol egy fluidum van és nincs gázbesajtolás, utóbbiak esetében az eldöntéshez további vizsgálatok szükségesek.



6.4 ábra CCE vizsgálat szimulálásával kapott egyensúlyi állandók
(állapotegyenlet konstansos illesztés)



6.5 ábra CCE vizsgálat szimulálásával kapott egyensúlyi állandók (kritikus tényezős illesztés)

7. Komponensek számának redukálása

A tároló szimulációk során még a mai számítógépek mellett is kritikus tényező a számítási idő és a memória. Kompozíciós számítások esetén, minden egyes időlépcsőben az akár több százezer cella mindegyikében végre kell hajtani a programnak egy flash számítást, amelynek sebességét és így az egész szimuláció sebességét nagyban befolyásolja, hogy hány komponenset használunk. A szimuláció pontosságára a számított PVT tulajdonságok pontossága szintén nagy hatással van, ezért úgy kell leredukálni a komponensek számát, hogy a számítási időt a lehető legjobban lecsökkentsük, de az még ne menjen túlzottan a pontosság rovására.

Bizonyos fluidumok és művelési eljárások szimulálásához több komponensre van szükség, más esetekben pedig kevesebb is elég, nincs általános szabály, hogy mennyi komponens szükséges. Ha nem túl magas az inert tartalom, akkor a N_2 összevonható a metánnal, a CO_2 az etánnal, az i-bután a n-butánnal és az i-pentán a n-pentánnal. A többi komponens célszerű lépésekben összevonni, és csak abban az esetben, ha az adott összevonás nem rontja le túlságosan a számítás pontosságát.

A második legfőbb probléma a komponensek összevonásánál, hogy hogyan határozzuk meg az új komponensek tulajdonságait. Legegyszerűbb a 3.3 egyenlet által adott Kay-féle keverési szabály[2], vagy hasonló módon használhatunk súly törteket [36], vagy a kettőnek az átlagát[37]. A következő két alfejezetben két valamivel hatékonyabb keverési szabály lesz ismertetve. Az egyik a Lee-Kesler által közölt[27], a másik a Coats által közölt[38]. A bináris kölcsönhatási tényezők számítására minden esetben a 7.1 képlet lesz használva:

$$k_{IJ} = \sum_{i \in I} \sum_{j \in J} z_i \cdot z_j \cdot k_{ij} \quad (7.1)$$

ahol i komponens az I összevont komponens eleme, és j komponens a J összevont komponens eleme.

7.1. Összevonás Coats módszerével

Coats módszere minimalizálja az összevonás hatását az összevonással kapott pseudokomponenseken. A módszer lényege, hogy először kiszámítjuk a kritikus tényezőket, az acentrikus tényezőt és a bináris kölcsönhatási tényezőket, majd az új pseudokomponens Ω_a és Ω_b paramétereit megváltoztatjuk, úgy, hogy kielégítsék a 7.2 és 7.3 egyenleteket. Ezzel a módszer eléri azt, hogy az állapotegyenlet A és B konstansai telítetlen körülmények között azonosak legyenek az eredeti karakterizációjával.

$$\Omega_{ai} = \frac{\left[\sum_{i \in I} \sum_{j \in I} z_i z_j a_i a_j (1 - k_{ij}) \right] / \left(\sum_{i \in I} z_i \right)^2}{(R^2 T_{ci}^2 / p_{ci}) \cdot \alpha_i(T_{ri}, \omega_i)} \quad (7.2)$$

$$\Omega_{bi} = \frac{\left(\sum_{i \in I} z_i b_i \right) / \left(\sum_{i \in I} z_i \right)}{R \cdot T_{ci} / p_{ci}} \quad (7.3)$$

ahol:

$$a_i = \Omega_{ai} \frac{R^2 T_{ci}^2}{p_{ci}} \alpha(T_{ri}, \omega_i) \quad (7.4)$$

$$b_i = \Omega_{bi} \frac{R \cdot T_{ci}}{p_{ci}} \quad (7.5)$$

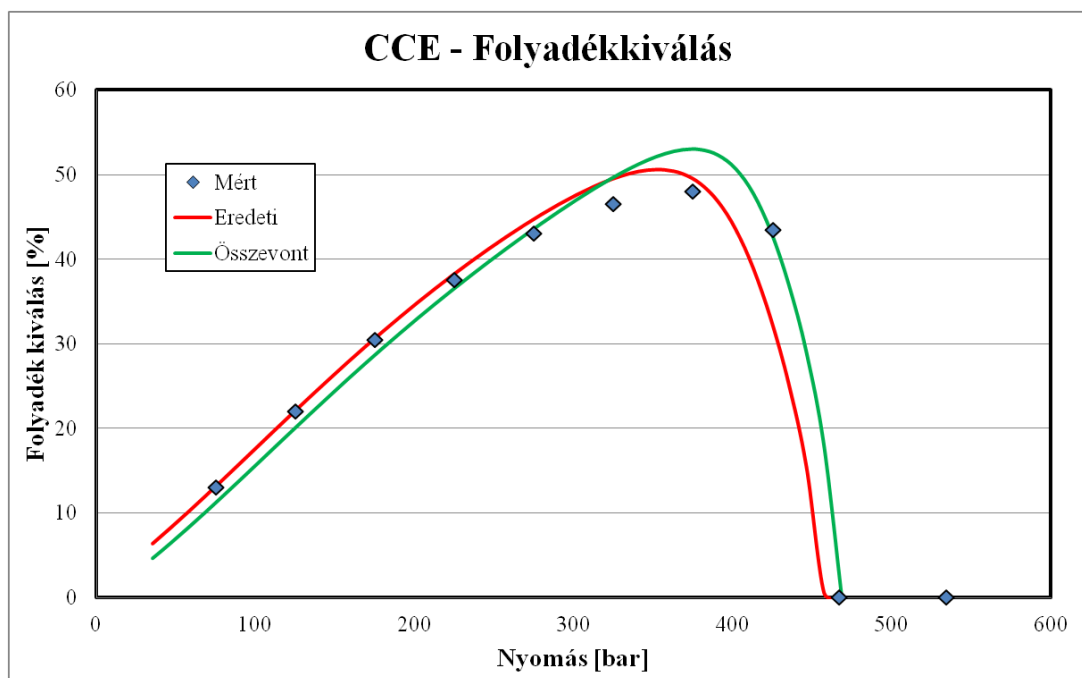
Továbbá ajánlott Coats módszerével több lépcsőben összevonni a komponenseket. Ajánlott minden lépcső végén az új pseudokomponensek Ω_a és Ω_b paramétereinek és a C7+ komponensek bináris kölcsönhatási tényezőinek kismértékű regresszióval finomítani a kapott eredményeken[38].

A 7.1 táblázat foglalja össze a komponensek redukálásának menetét. A komponensek 4 lépcsőben lettek összevonva, 15-ről 7 komponensre, az adott lépcsőben összevont komponensek szürkével vannak jelölve. A táblázat alján láthatóak azok a paraméterek, amelyek az adott lépés alatt illesztve lettek (itt jóval kisebb csak 1.01 és 0.99 közötti szorzóval, bináris kölcsönhatási tényezők esetében a 3-ik lépcsőnél kicsit nagyobb volt szükséges). A C30+ komponensre nagyon érzékeny a modell, C22-29-való összevonása durva hibát eredményezett, ezért ez a komponens nem lett összevonva.

A kapott tulajdonságokat a 10. számú melléklet tartalmazza.

Komponens szám	Eredeti	1. Lépés	2. Lépés	3. Lépés	4. Lépés
1	N2	N2+C1	N2+C1	N2+C1	N2+C1
2	CO2	CO2+C2	CO2+C2	CO2+C2	CO2+C2
3	C1	C3	C3	C3	C3+iC4+nC4
4	C2	iC4+nC4	iC4+nC4	iC4+nC4	iC5+nC5
5	C3	iC5+nC5	iC5+nC5	iC5+nC5	C6-7+C8-10
6	IC4	C6-7	C6-7 +C8-10	C6-7+C8-10	C11-14+C15-21 +C22-29
7	NC4	C8-10	C11-14	C11-14+C15-21 +C22-29	C30+
8	IC5	C11-14	C15-21	C30+	
9	NC5	C15-21	C22-29		
10	C6-7	C22-29	C30+		
11	C8-10	C30+			
12	C11-14				
13	C15-21				
14	C22-29				
15	C30+				
		Regresszióhoz használt paraméterek			
k _{1j}		6-11	6-10	6-8	5-7
Ω _a		1	6	7	3
Ω _b		1	6	7	3

7.1 táblázat komponensek redukálásának menete Coats módszerével



7.1 ábra az eredeti és az összevont modell CCE - folyadékkiválása

7.2. Összevonás Lee-Kesler módszerével

Lee-Kesler módszere a kritikus tényezők és az acentrikus tényező számítására ad összefüggést, az állapotegyenlet konstansainak megváltozásával nem számol, ezért csak a kritikus tényezőkkel regreszált modellen tudjuk alkalmazni. A számítás a 7.6-7.10 egyenletekkel adott:

$$v_{cl} = \left[\frac{1}{8} \sum_{i \in I} \sum_{j \in I} z_i z_j (v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})^3 \right] / \left(\sum_{i \in I} z_i \right)^2 \quad (7.6)$$

$$T_{cl} = \frac{\frac{1}{8v_{cl}} \sum_{i \in I} \sum_{j \in I} z_i z_j \sqrt{(T_{ci} T_{cj})} (v_{ci}^{1/3} + v_{cj}^{1/3})^3}{\left(\sum_{i \in I} z_i \right)^2} \quad (7.7)$$

$$\omega_I = \left(\sum_{i \in I} z_i \omega_i \right) / \left(\sum_{i \in I} z_i \right) \quad (7.8)$$

$$Z_{cl} = 0.2905 - 0.085 \cdot \omega_I \quad (7.9)$$

$$p_{cl} = \frac{Z_{cl} R \cdot T_{cl}}{v_{cl}} \quad (7.10)$$

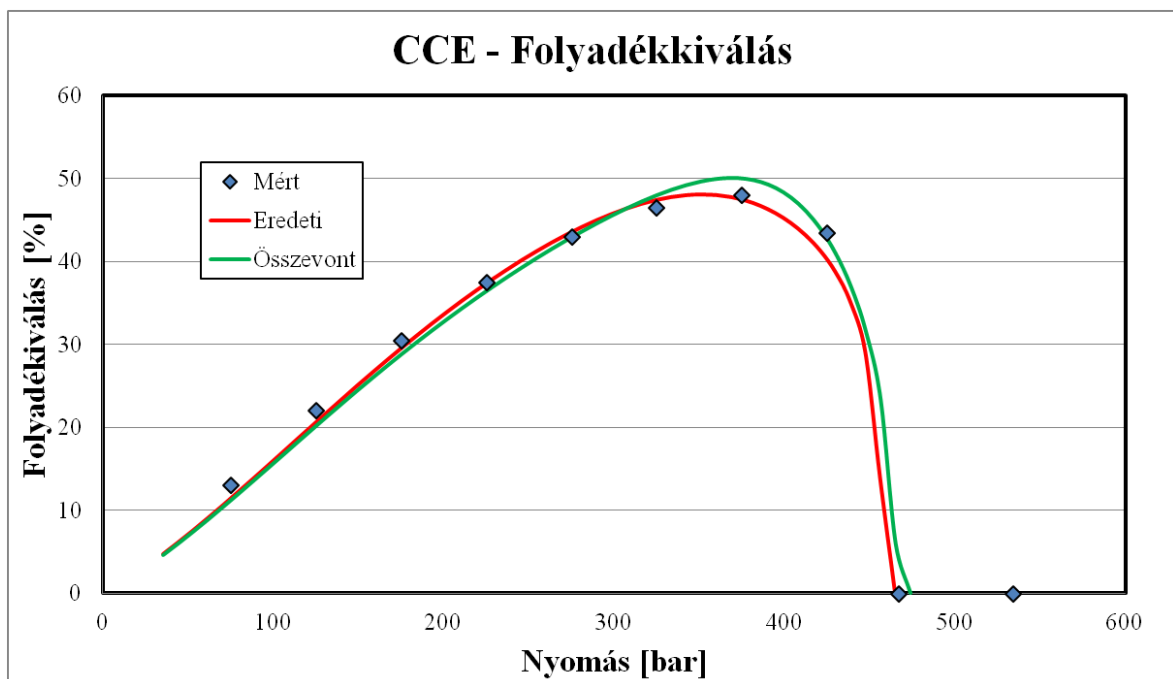
A 7.2 táblázat foglalja össze az összevonás menetét. a komponensek száma két lépcsőben lett leredukálva 15-ről 7 komponensre. Az első lépcsőben a normál komponensek lettek összevonva, a második lépésben a C7+ pseudokomponensek. A fluidum karakterizáció nagyon érzékeny a C30+ komponensre, ezért azt ezzel az eljárással sem sikerült összevonni a C22-29-cel. A komponensek végül a következőképpen lettek összevonva:

- PS1 = N2+C1
- PS2 = CO2+C2
- PS3 = C3+IC4+NC4
- PS4 = IC5+NC4
- PS5 = C6-7+C8-10
- PS6 = C11-14+C15-21+C22-29
- PS7 = C30+

A második összevonási lépcső után szükség volt regresszióra a PS5 és a PS6 kritikus hőmérsékletén és nyomásán, valamint a PS1 és C7+ összevont komponensek közötti bináris kölcsönhatási tényezők között, amely valamivel nagyobb mértékű volt, mint Coats

módszerének az esetében (1.05 - 0.95-ös szorzó). A kapott tulajdonságok megtalálhatóak a #. számú mellékletben.

A 7.2 ábra látható az eredeti és az összevont modellel szimulált CCE folyadékkiválásának az összehasonlítása. A 11. számú mellékletben megtalálható a CVD vizsgálat szimulálásával kapott eredmények összehasonlítása. A hét komponenses modell még megfelelő pontossággal képes számítani a fluidum tulajdonságait, amellet, hogy sokkal kevesebb számítási időre van szüksége. További összevonások már sokkal nagyobb mértékben rontották a modell pontosságát, ezért nem lett 7-nél tovább redukálva a komponensek száma.



7.2 ábra az eredeti és az összevont modell CCE - folyadékkiválása

7.3. Összehasonlítás

Mindkét esetben a komponensek hét pseudokomponensbe lettek összevonva. A két modell megfelelő pontossággal reprodukálta a laborméréseket az összevonás ellenére. Lee-Kesler módszere esetében valamivel nagyobb regresszióra volt szükség a C7+ komponensek összevonása után. Ezt annak lehet tulajdonítani, hogy nem számol a kritikus hőmérséklet számításánál a bináris kölcsönhatási tényezők hatásával.

Olyan esetekben, ahol egy telepről van szó és nem beszélünk gázbesajtolásos művelésről, a Coats által publikált módszer hatékonyabbnak mondható. Amennyiben jók lennének a CVD eljárás alatt mért összetételek és az abból kiszámított egyensúlyi állandók, a módszerek pontosságát is jobban össze lehetne hasonlítani, jelenleg a nagyobb mértékű regresszió miatt tűnik pontosabbnak valamivel Lee-Kesler módszere, az igazi mérce a CVD eljárással kapott összetétel összehasonlítása lenne. A következtetés általánosításához szükséges lenne olyan esetekben is megvizsgálni a módszert, amikor egy állapotegyenletes modellel több telep fluidumát kell modellezni vagy pedig gázbesajtolást.

Megemlíthető még, hogy több az itt leírt két összevonási módszerhez hasonló eljárás is létezik, de általánosságban hiányzik a bináris kölcsönhatási tényezőkkel való számítás, ami megfelelő lehet akkor, ha a C7+ és az inert tartalom kicsi.

8. Összefoglaló

A dolgozatomban egy nagy C7+ tartalmú gázkondezátum modellezési lehetőségeit vizsgáltam. Az alkalmazott állapotegyenlet az olajiparban leginkább elterjedt Peng-Robinson állapotegyenlet volt.

Első lépésként ellenőriztem a mintavételezés minőségét, valamint a mérések pontosságát. Ez mindig szükségeszerű és fontos, ugyanis itt is bebizonyosodott, hogy a CVD mérés mérési hibán felüli durva hibát tartalmaz, ezért a letermelt gázból szeparált fluidumok tulajdonságaik nem használhatóak fel a modell illesztéséhez.

A második lépés a C7+ frakció közelítő modelljének, azaz karakterizációjának az elkészítése volt. Az itt ismertetett eljárás kis különbséggel bármilyen fluidum modellezési feladatnál jó eredményt ad, lehet az gáz besajtolás, több telep vagy telítetlen gázsapkás olajtelep modellezése[32,33].

Az állapot egyenlet nagyon nagy hibával számított a bonyolult fluidum fázisviselkedését a C7+ karakterizációt követően, ezért illesztésre szorult. Két alapvető illesztési stratégia került bemutatásra, mind a kettő megfelelő pontossággal reprodukálta a laborméréseket. Bár egyszerűsége miatt Coats és Smart módszerre ebben az esetben jobbnak mondható.

Végül számítási idő és a memória igény csökkentése érdekében a komponensek száma le lett redukálva két különböző eljárással 15-ről 7-re. Mindkét eljárás hasonló módon jól vizsgázott. Mélyre menő következtetések levonásához mind az illesztés mind az összevonás tekintetében szükségesek lettek volna a CVD vizsgálat összetételi adatai.

Mindkét állapotegyenletes modell képes a megfelelő pontossággal számítani a fluidum volumetrikus és Black-Oil tulajdonságait, valamint mindkét modell termodinamikailag konzisztensnek mondható.

Irodalomjegyzék

1. Moses, P.L.: "Engineering Application of Phase Behavior of Crude Oil and Condensate systems," JPT (july 1986) 715.
2. Kay, W.B.: "Density of Hydrocarbon Gases and Vapors at High Temperature and Pressure, " Ind. Eng. Chem. (1936) No. 28, 1014.
3. Wilson, G.M.: "Calculation of Enthalpy Data From a Modified Redlich-Kwong EOS," Advances in Cryogenic Eng. (1966) 11, 392.
4. Hoffmann, A.E., Crump, J.S., and Hocott, C.R.: 'Equilibrium Constants for a Gas-Condensate System," Trans., AIME (1953) 198, 1.
5. Standing, M.B.: " A Set of Equations for Computing Equilibrium Ratios of a Crude Oil/Natural Gas System at Pressure Below 1000 psia," JPT (September 1971) 1193.
6. van der Waals, J.D.: Continuity of the Gaseous and Liquid State of Mater (1873)
7. Redlich, O. and Kwong, J.N.S.: "On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseus Solutions," Chem. Rev. (1949) 44, 233.
8. Soave, G.: "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," Chem. Eng. Sci. (1972) 27, No. 6, 1197.
9. Peng, D.Y. and Robinson, D.B.: "A New-Constant Equation of State," Ind. & Eng. Chem. (1976) 15, No. 1,59.
10. Robinson, D.B., Peng, D.Y. and Ng, H.-Y.: " Capabilities of the Peng-Robinson Programs, Part 2: Three-Phase and Hydrate Calculations," Hydrocarbon Proc. (1979) 58, 269.
11. Robinson, D.B. and Peng, D.Y.: "The Characterisation of the Heptanes and Heavier Fractions," Research Report 28. Gas Producers Assn., Tulsa, Oklahoma (1978).
12. Martin, J.J.: " Cubic Equations of State-Which?," Ind. & Eng. Chem. (1979) 18, No. 2, 81.
13. Peneloux, A., Rauzy, E., and Freze, R.: "A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes," Fluid Phase Equilibria (1982) 8, 7.
14. Jhaveri, B.S. and Youngren, G.K.: " Three-Parameter Modification of the Peng Robinson Equation of State To Improve Volumetric predictions," SPERE (August 1988).
15. Michelsen, M.L.: " The Isothermal Flash Problem. Part I. Stability," Fluid Phase Equilibria (1982) 9, 1.

16. Trangstein, J.A.: "Minimization of Gibbs Energy in Compositional Reservoir Simulation," Chem. Eng. Sci. (1985) 12, 2847.
17. Rachford, H.H. and Rice, J.D.: "Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium," JPT (October 1952) 19; Trans., AIME, 195.
18. Whitson, C.H. and Torp, S.B.: "Evaluating Constant-Volume-Depletion Data," JPT (March 1983) 610; Trans., AIME, 275.
19. Whitson, C.H.: "Effect of C7+ Properties on Equation-of-State Predictions," SPEJ (December 1984) 685, Trans., AIME 277.
20. Katz, D.L. and Firoozabadi, A.: "Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients," JPT (November 1978) 1649; Trans., AIME, 265.
21. Whitson, C.H.: "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions," SPEJ (August 1983) 683; Trans., AIME, 275.
22. Watson, K.M., Nelson, E.F., and Murphy, G.B.: "Characterization of Petroleum Fractions," Ind. Eng. Chem. (1935) 27, 1460.
23. Søreide, I.: "Improved Phase Behavior Predictions Petroleum Reservoir Fluids From a Cubic Equation of State," Dr.Ing. dissertation, Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway (1989).
24. Whitson, C.H. and Brulé, M.R.: "Phase Behavior"
25. Twu, C.H.: "An Internally Consistent Correlation of Predicting Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids," Fluid Phase Equilibria (1984) No. 16, 137.
26. Pitzer, K.S. et al.: "The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids, II. Compressibility Factor, Vapor Pressure, and Entropy of Vaporization," J. Amer. Chem. Soc. (1955) 77, No 13, 3433.
27. Lee, B.I. and Kesler, M.G.: "A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States," AIChE J. (1975) 21, 510.
28. Kesler, M.G. and Lee, B.I.: "Improve Predictions of Enthalpy of Fractions," Hydro. Proc. (March 1976) 55, 153.
29. Chueh, P.L. and Prausnitz, J.M.: "Calculation of High-Pressure Vapor-Liquid Equilibria," Ind. Eng. Chem. (1968) 60, No 13.
30. Coats, K.H. and Smart, G.T.: "Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data," SPERE (MAY 1986) 277.

31. Agaewal, R., Li, Y.K., and Nghiem, L.X.: "A Regression Technique With Dynamic-Parameter Selection for Phase Behavior Matching," SPERE (February 1990) 115.
32. Smith R.W., Bard, W.A., Lugo, C., Yemez, I., Guerini, A., Whitson, C.H. and Fevang, Ø.: "Equation of State of a Complex Fluid Column and Prediction of Contacts in Orocual Field, Venezuela," paper SPE 63088 presented at the 2000 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, 1-4 October.
33. Martinsen, S.Ř., Castiblanco, I., Osorio, R. and Whitson, C.H.: "Advenced Fluid Characterization of Pauto Complex, Columbia," paper SPE 135085 presented at the 2010 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Florence, Italy, 19-22 September.
34. Singh, K., Mantatzis, K., Whitson, C.H. and Benjemia, R.: "Reservoir Fluid Characcterization and Application for Simulation Study," paper SPE 143612 presented at 2011 SPE EUROPEC/EAGE Annual Conference and Exhibition, Vienne, Austria, 23-26 May.
35. Huang, W.W.: "Some Experience With a Critical Reservoir Fluid," paper SPE 14415 presented at the 1985 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Las Vegas, 22-25 September.
36. Pedersen, K.S., Thomassen, P., and Fredenslund, A.: "Characterization of Gas Condensate Mixtures," C7+ Fraction Characterization, L.G. Chorn and G.A. Mansoori (eds.), Advances in Thermodynamics, Taylor & Francis, New York City (1989) 1.
37. Wu, R.S. and Batycky, J.P.: "Pseudocomponent Characterization for Hydrocarbon Miscible Displacement," paper SPE 15404 presented at the 1986 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Oreans, 5-6 October.
38. Coats, K.H.: "Simulation of Gas-Condensate-Reservoir Performance," JPT (October 1985) 1870.

Mellékletek

1. számú melléklet s_i tényezők számítása

Normál komponensek s_i értéke az M1.1 táblázatból olvasható ki. Egyéb C7+ komponensek s_i értéke a 3.17 egyenlettel számítható, ahol a szükséges A0 és A1 konstansok értéke az M1.2 táblázatban adott.

Komponens	Állapot egyenlet	
	PR	SRK
N2	-0.1927	-0.0079
CO2	-0.0817	0.0833
H2S	-0.1288	0.0466
C1	-0.1595	0.0234
C2	-0.1134	0.0605
C3	-0.0863	0.0825
i-C4	-0.0844	0.0830
n-C4	-0.0675	0.0975
i-C5	-0.0608	0.1022
n-C5	-0.0390	0.1209
n-C6	-0.0080	0.1467
n-C7	0.0033	0.1554
n-C8	0.0314	0.1794
n-C9	0.0408	0.1868
n-C10	0.0655	0.2080

M1.1 táblázat s_i értéke normál komponensek esetében

Szénhidrogén típusa	A0	A1
Paraffinos	2.258	0.1823
Nafténes	3.004	0.2324
Aromás	2.516	0.2008

M1.2 táblázat A0 és A1 konstansok különböző szénhidrogén típusokhoz

2. számú melléklet összetételek

Komponens	M	Tartályolaj	Tartálygáz	Szeperator folyadék	Szeperatorgáz	Kútáram
N2	28.0	0.0000	0.2	0.0586	0.72	0.5689
CO2	44.0	0.1996	1.93	0.7070	1.69	1.4654
C1	16.0	0.1697	43.51	12.8785	85.67	69.0354
C2	30.1	0.4093	17	5.2742	7.04	6.6365
C3	44.1	2.1062	18.26	6.8430	3.05	3.9168
i-C4	58.1	1.4474	4.56	2.3601	0.48	0.9097
n-C4	58.1	3.9329	8.05	5.1402	0.73	1.7378
i-C5	72.2	3.0745	2.48	2.9001	0.2	0.8170
n-C5	72.2	3.2641	2.2	2.9521	0.18	0.8135
C6	83.7	5.0709	1.36	3.9827	0.14	1.0182
C7	88.1	8.8141	0.32	6.3234	0.05	1.4836
C8	100.4	11.2797	0.12	8.0073	0.04	1.8607
C9	114.5	9.9820	0.01	7.0579	0.01	1.6206
C10	127.2	7.6961	0	5.4394	0	1.2430
C11	144.0	4.9511	0	3.4993	0	0.7997
C12	157.0	4.0527	0	2.8643	0	0.6546
C13+	271.0	33.5496	0	23.7118	0	5.4187

M2.1 táblázat összetételek

3. számú melléklet CCE vizsgálat eredményei

Nyomás	Relatív térfogat	Z (kétfázisú)	Folyadék- kiválás
bar	-	-	%
534	0.971	1.487	0
467	1.000	1.338	0
425	1.025	1.25	43.5
375	1.064	1.147	48
325	1.126	1.053	46.5
275	1.221	0.965	43
225	1.370	0.891	37.5
175	1.660	0.837	30.5
125	2.253	0.806	22
75	3.670	0.812	13

M3.1 táblázat CCE vizsgálat eredményei

4. számú melléklet CVD vizsgálat eredményei

Nyomás	Gáz fázis			Folyadék-kiválás	Kihozatal
	Sűrűség	Z	Bg		
bar	kg/m ³	-	m ³ /m ³	%	mol%
534	510	1.487	0.00356	0	0
467	495	1.338	0.00367	0	2.9
425	419	1.147	0.00346	44.5	5.3
375	370	1.035	0.00353	49.2	9.3
325	317	0.952	0.00375	49.5	14.6
275	264	0.893	0.00416	48.3	20.6
225	202	0.874	0.00497	46.7	28.7
175	148.5	0.857	0.00627	44.7	39.8
125	99.5	0.871	0.00892	42.4	52
75	56	0.916	0.0156	39.8	65.3

M4.1 táblázat CVD vizsgálattal kapott általános információk

Nyomás	Bc	Rs	Sűrűség	Vizkozitás
bar	m ³ /m ³	m ³ /m ³	kg/m ³	mPa*s
425	1.76	251	635	0.22
375	1.7	229	645	0.23
325	1.63	204	657	0.24
270*	1.56	177	671	0.26
220	1.48	149	688	0.29
170	1.39	119	708	0.33
120	1.3	86	731	0.4
70*	1.2	50	758	0.52

M4.2 táblázat PVT cellában kivált kondenzátum tulajdonságai (csak a 270 barhoz és a 70 barhoz tartozó értékek mértek, a többi interpolált és extrapolált)

Nyomás	GCR	Sűrűség	Moláris tömeg
bar	m3/m3	kg/m3	g/mol
534	586	820.7	157
467	586	820.7	157
425	895	806.5	144.5
375	1260	792.5	133
325	1680	779.5	124
275	2270	767.5	116.5
225	3520	755	111
175	6130	745	107
125	11900	735	103.5
75	16600	726.5	101

M2.3 táblázat letermelt gázból szeparált kondenzátum tulajdonságai

Komp.	Nyomás [bar]								
	467	425	375	325	275	225	175	125	75
CO2	1.44	1.49	1.52	1.54	1.55	1.57	1.61	1.66	1.7
N2	0.57	0.72	0.78	0.84	0.82	0.8	0.78	0.75	0.69
C1	68.78	73.48	75.97	77.85	79.51	81.13	82.63	83.5	83.4
C2	6.71	6.63	6.59	6.59	6.61	6.68	6.76	6.86	6.98
C3	4.03	3.45	3.36	3.34	3.37	3.39	3.4	3.42	3.48
IC4	0.94	0.73	0.68	0.66	0.65	0.64	0.62	0.62	0.66
NC4	1.79	1.41	1.25	1.18	1.13	1.08	1.05	1.04	1.14
IC5	0.84	0.63	0.54	0.5	0.48	0.44	0.4	0.37	0.39
NC5	0.8	0.62	0.54	0.5	0.48	0.43	0.37	0.34	0.34
C6	0.99	0.89	0.8	0.73	0.66	0.55	0.42	0.33	0.32
C7	1.53	1.34	1.15	1.02	0.86	0.69	0.48	0.33	0.32
C8	1.86	1.64	1.4	1.19	0.99	0.75	0.47	0.29	0.26
C9	1.62	1.41	1.18	0.98	0.79	0.55	0.34	0.19	0.16
C10	1.24	1.08	0.9	0.71	0.53	0.36	0.2	0.11	0.07
C11	0.8	0.71	0.56	0.42	0.31	0.2	0.11	0.05	0.03
C12	0.65	0.54	0.43	0.31	0.22	0.14	0.07	0.03	0.02
C13+	5.41	3.23	2.35	1.64	1.04	0.6	0.29	0.11	0.04
MC13+	268	247	229	220	212	208	205	203	202

M2.4 táblázat CVD vizsgálat során letermelt gáz összetétele

5. számú melléklet tartályolaj összetétele

Komponens	mol%		M	mol%
Nitrogén	0	N2	28.02	0
Széndioxid	0.02	CO2	44.01	0.02
Metán	0.17	C1	16.04	0.17
Etán	0.41	C2	30.07	0.41
Propán	2.11	C3	44.09	2.11
i-Bután	1.45	i-C4	58.12	1.45
n-Bután	3.94	n-C4	58.12	3.94
i-Pentán	3.08	i-C5	72.15	3.08
n-Pentán	3.27	i-C5	72.15	3.27
Ciklo-Pentán	0.78	C6	83.70	5.08
i-Hexán	2.48			
n-Hexán	1.82			
Metil-Ciklopentán	1.65	C7	88.15	8.814
Ciklo-Hexán	1.9			
Benzol	2.224			
i-Heptán	1.5			
n-Heptán	1.54			
Dimetil-Ciklopentán	1.56	C8	100.37	11.3
Etil-Ciklopentán	0.3			
Metil-Ciklohexán	3.15			
Tulol	3.44			
Oktánok (alifás)	2.85			
Oktánok (nafténes)	3.6	C9	114.54	10
Etil-Benzol	0.63			
Xilol	2.97			
Nonánok(alifás)	2.8			
Nonánok (nafténes)	0.88	C10	127.20	7.71
Nonánok (aromás)	2.32			
Dekánok	4.51			
Undekánok	4.96	C11	144	4.96
Dodekánok	4.06	C12	157	4.06
Tridekán+	33.61	C13+	271	33.61

M5.1 táblázat részletes és összevont tartályolaj összetétel

6. számú melléklet gamma eloszlás elmélete

A három paraméteres gamma eloszlás a legáltalánosabb és hatékonyabb megoldást adja a moláris eloszlás leírására. A gamma sűrűségfüggvény a következőképpen adott:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp\{-[(M - \eta)]/\beta\}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (\text{M6.1})$$

ahol:

Γ - gamma függvény

$$\beta = \frac{M_{C7+} - \eta}{\alpha} \quad (\text{M6.2})$$

A gamma eloszlás három paraméter az α , η és $MC7+$. A kulcsfontosságú alfa paraméter, amely az eloszlás alakját meghatározza, értéke általánosságban 0.5 és 2.5 között változik.

A paraméterek ismeretében az M_{bi-1} és M_{bi} moláris tömegek által behatárolt frakció mol törtjét és átlag moláris tömegét a következő képletekkel számíthatjuk ki:

$$z_i = z_{C7+} [P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})] \quad (\text{M6.3})$$

$$M_i = \eta + \alpha \beta \frac{P_1(M_{bi}) - P_1(M_{bi-1})}{P_0(M_{bi}) - P_0(M_{bi-1})} \quad (\text{M6.4})$$

ahol:

$$P_0 = Q \cdot S \quad (\text{M6.5})$$

$$P_1 = Q \left(S - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (\text{M6.6})$$

$$Q = e^{-y} y^\alpha \Gamma(\alpha) \quad (\text{M6.7})$$

$$S = \sum_{j=0}^{\infty} y^j \left[\prod_{k=0}^j (\alpha + k) \right]^{-1} \quad (\text{M6.8})$$

$$y = \frac{M_b - \eta}{\beta} \quad (\text{M6.9})$$

7. számú melléklet Twu féle perturbációs módszer leírása

Először kiszámításra kerülnek azok a kritikus tulajdonságok, amik ugyanakkor forrásponttal rendelkező paraffin komponensé lennének. Majd ebből kerülnek kiszámításra a tényleges kritikus tulajdonságok. A normál paraffin komponens kritikus tulajdonságait a forráspontból a következőképpen számíthatjuk:

$$T_{cP} = T_b \cdot \left[0.533272 + (0.191017 \cdot 10^{-3}) \cdot T_b + (0.779681 \cdot 10^{-7}) \cdot T_b^2 - (0.284376 \cdot 10^{-10}) \cdot T_b^3 + \frac{0.959468 \cdot 10^2}{(0.01 \cdot T_b)^{13}} \right]^{-1} \quad (M7.1)$$

$$p_{cP} = (3.83354 + 1.19629 \alpha^{0.5} + 34.8888 \alpha + 36.1952 \alpha^2 + 104.193 \alpha^4) \quad (M7.2)$$

$$v_{cP} = \left[1 - (0.419869 - 0.505839 \cdot \alpha - 1.56436 \cdot \alpha^3 - 9481.7 \cdot \alpha^{14}) \right]^8 \quad (M7.3)$$

$$\gamma_P = 0.843593 - 0.128624 \alpha - 3.36159 \alpha^3 - 137495 \cdot \alpha^{12} \quad (M7.4)$$

$$T_b = \exp(5.71419 + 2.71579 \theta - 0.28659 \theta^2 - 39.8544 \theta^{-1} - 0.122488 \theta^{-2} - 24.7522 \cdot \theta + 35.3155 \theta^2) \quad (M7.5)$$

ahol:

$$\alpha = 1 - \frac{T_b}{T_{cP}} \quad (M7.6)$$

$$\theta = \ln M_P \quad (M7.7)$$

Ezután a következő képletekkel számíthatjuk ki a C7+ komponensek tényleges kritikus tulajdonságait:

Kritikus hőmérséklet:

$$T_c = T_{cP} \cdot \left(\frac{1 + 2 \cdot f_T}{1 - 2 \cdot f_T} \right)^2 \quad (M7.8)$$

$$f_T = \Delta \gamma_T \left[\frac{-0.362456}{T_b^{0.5}} + \left(0.0398285 - \frac{0.948125}{T_b^{0.5}} \right) \cdot \Delta \gamma_T \right] \quad (M7.9)$$

$$\Delta \gamma_T = \exp[5 \cdot (\gamma_P - \gamma)] - 1 \quad (M7.10)$$

Kritikus térfogat:

$$v_c = v_{cP} \cdot \left(\frac{1 + 2 \cdot f_v}{1 - 2 \cdot f_v} \right)^2 \quad (M7.11)$$

$$f_v = \Delta \gamma_v \cdot \left[\frac{0.466590}{T_b^{0.5}} + \left(-0.18242 + \frac{3.01721}{T_b^{0.5}} \right) \cdot \Delta \gamma_v \right] \quad (M7.12)$$

$$\Delta\gamma_v = \exp[4 \cdot (\gamma_p^2 - \gamma^2)] - 1 \quad (\text{M7.13})$$

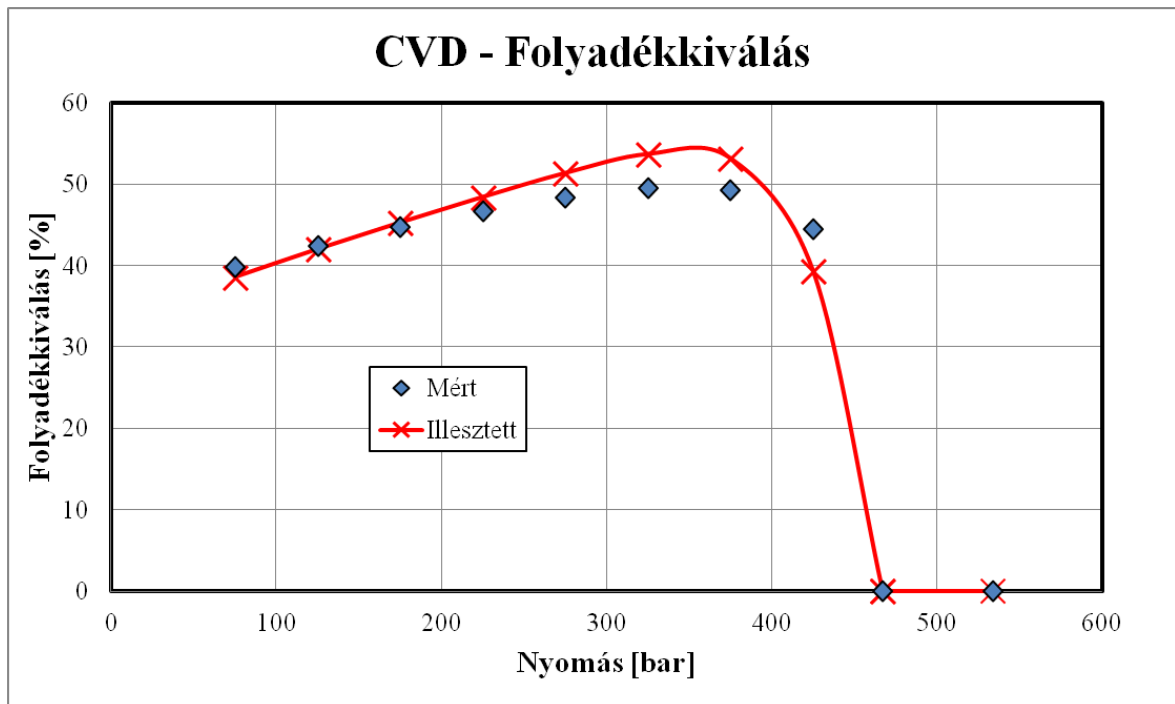
Kritikus nyomás:

$$p_c = p_{cP} \cdot \left(\frac{T_c}{T_{cP}} \right) \cdot \left(\frac{V_{cP}}{V_c} \right) \cdot \left(\frac{1 + 2 \cdot f_p}{1 - 2 \cdot f_p} \right)^2 \quad (\text{M7.14})$$

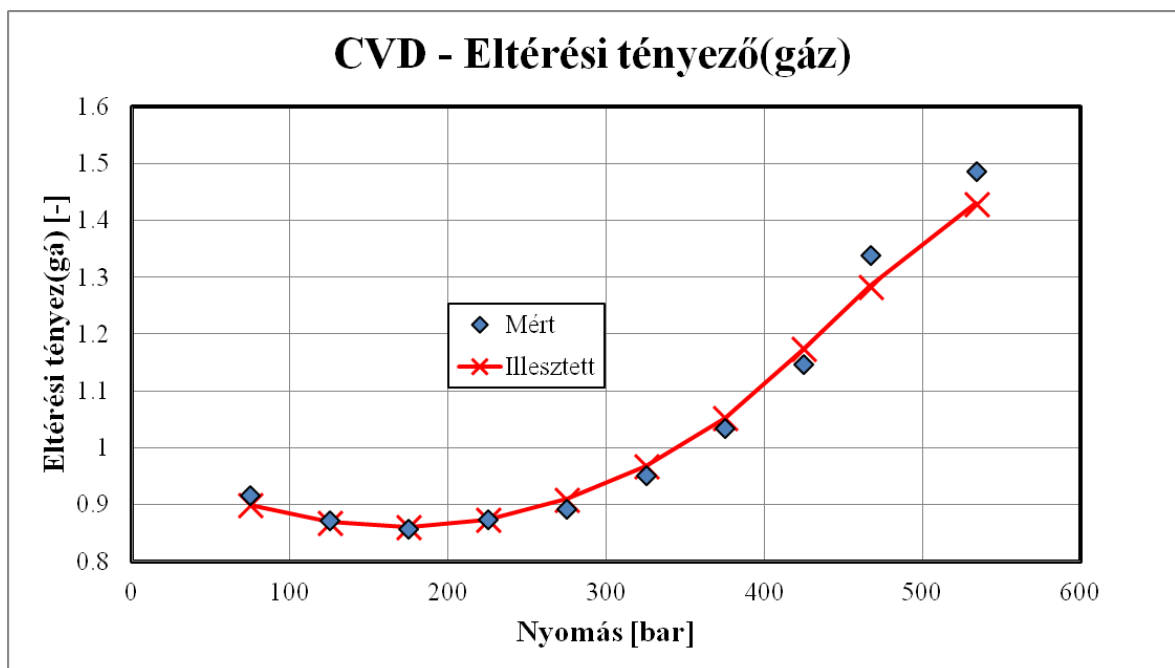
$$f_p = \Delta\gamma_p \cdot \left[\left(2.53262 - \frac{46.1955}{T_b^{0.5}} - 0.00127885T_b \right) + \left(-11.4277 + \frac{25214}{T_b^{0.5}} + 0.00230535T_b \right) \cdot \Delta\gamma_p \right] \quad (\text{M7.15})$$

$$\Delta\gamma_p = \exp[0.5 \cdot (\gamma_p - \gamma)] - 1 \quad (\text{M.16})$$

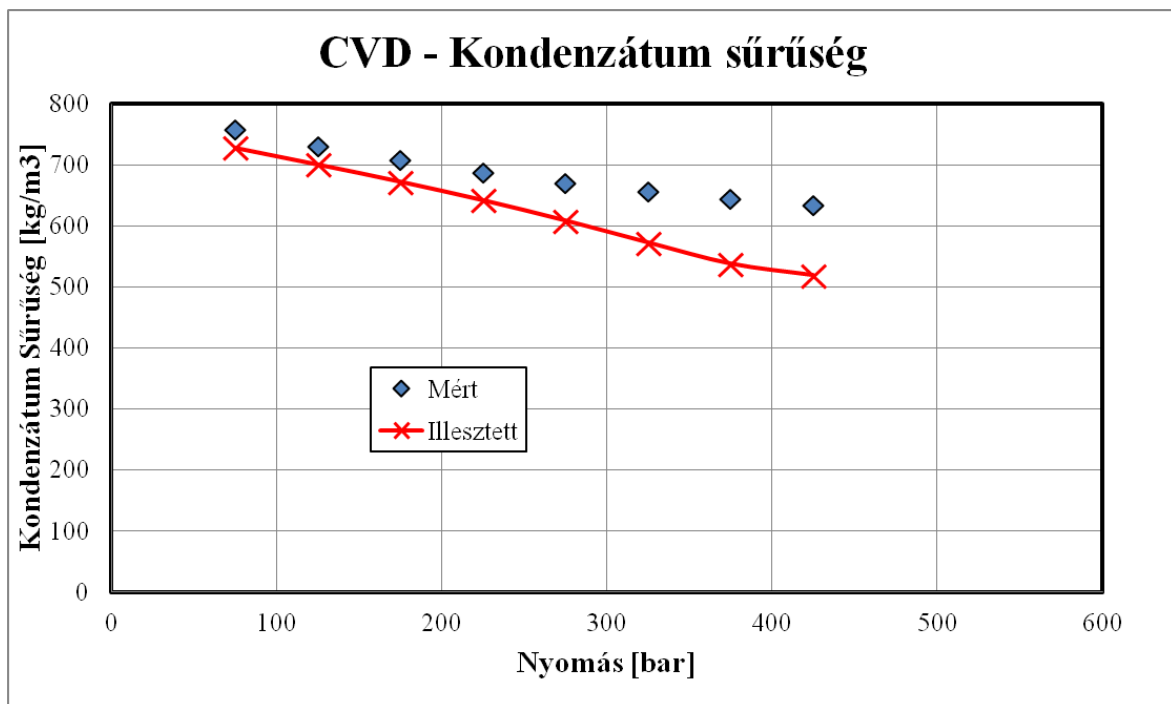
8. számú melléklet CVD vizsgálat szimulálása a Coats és Smart módszerével illesztett modellel



M8.1 ábra mért és szimulált CVD - folyadékkiválás

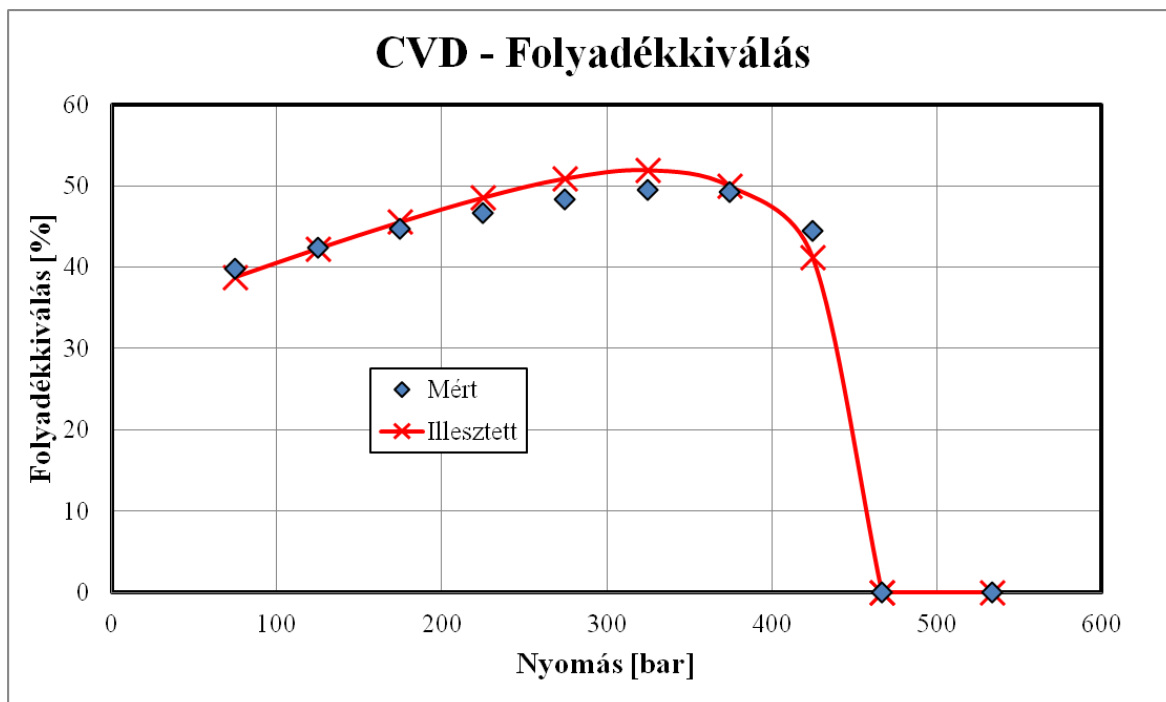


M8.2 ábra mért és szimulált CVD - eltérési tényező (gáz)

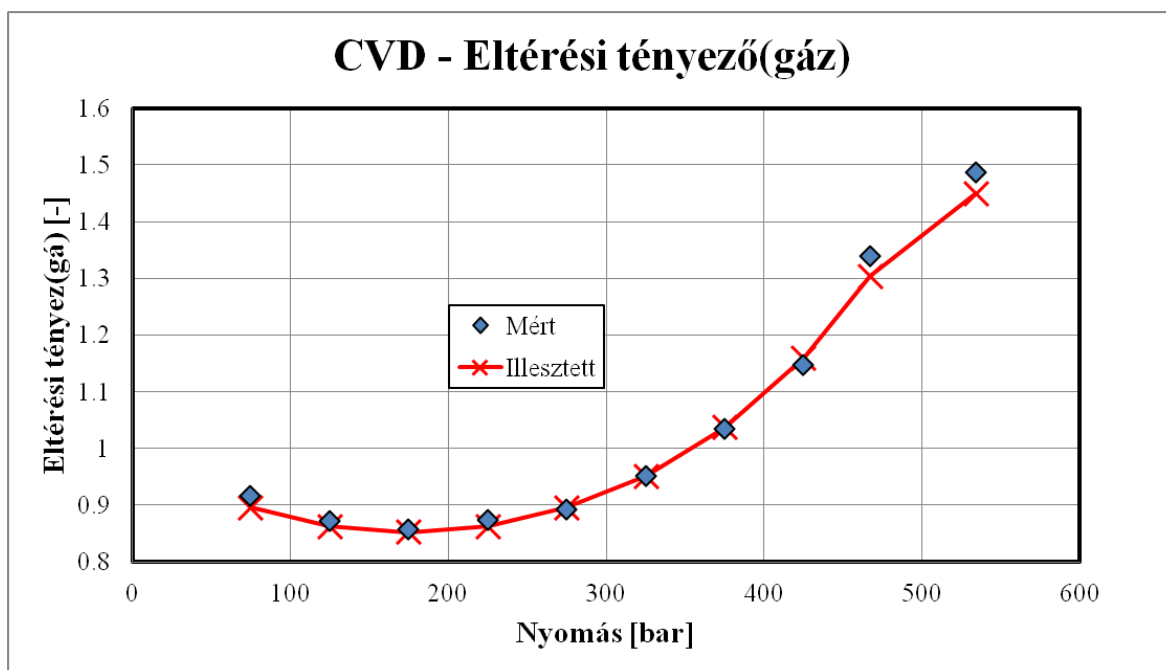


M8.3 ábra mért és szimulált CVD - kondenzátum sűrűség

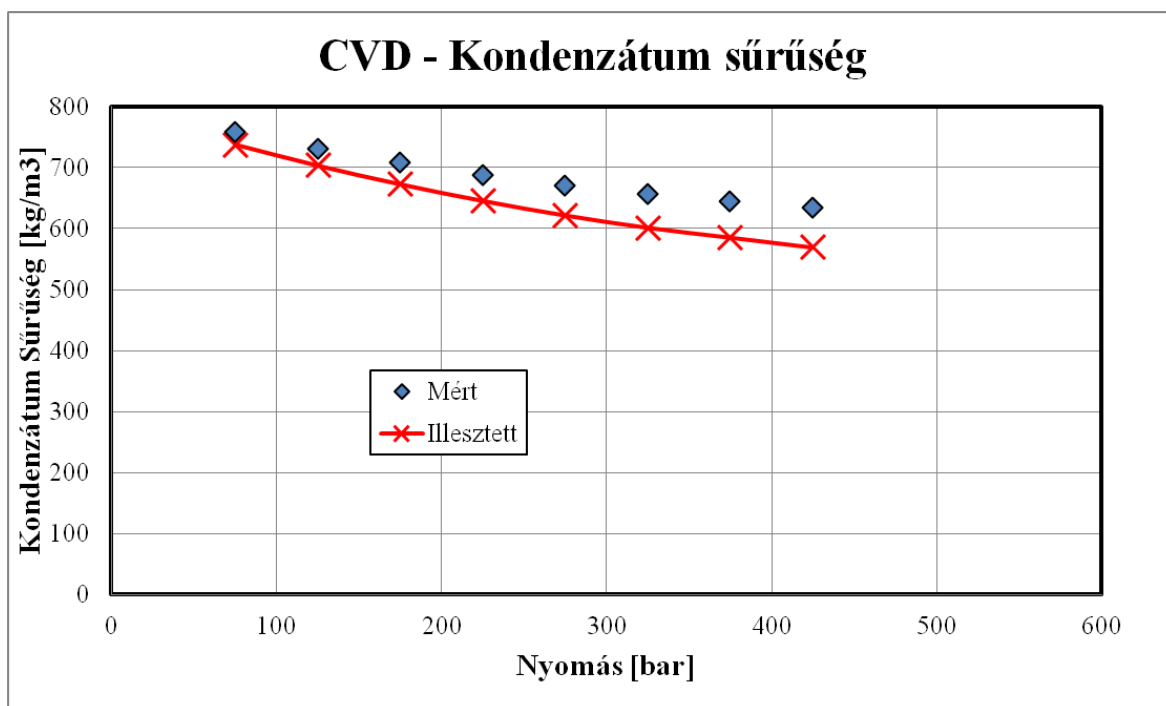
9. számú melléklet CVD vizsgálat szimulálása a kritikus tényezőkkel illesztett modellel



M9.1 ábra mért és számított CVD - folyadékkiválás



M9.2 ábra mért és számított CVD - eltérési tényező (gáz)



M9.3 ábra mért és számított CVD - kondenzátum sűrűség

10. számú melléklet Coats módszerével redukált modell tulajdonságai

Komp.	z	T _c	p _c	ω	Ω _A	Ω _B	v _c	M
	%	°C	bar	-	-	-	m ³ /kg*mol	g/mol
PS1	69.35	-83.0	46.30	0.0112	0.43555	0.07344	0.0991	16.14
PS2	8.15	31.9	53.28	0.1237	0.45453	0.07933	0.1387	32.56
PS3	6.76	116.6	40.50	0.1694	0.46233	0.07843	0.2270	49.75
PS4	1.64	191.9	33.52	0.2387	0.45340	0.07779	0.3050	72.20
PS5	7.09	284.7	31.04	0.3047	0.46371	0.07760	0.4800	103.03
PS6	6.40	461.0	20.00	0.5560	0.48553	0.08044	0.8824	216.84
PS7	0.61	672.1	11.40	1.0053	0.52224	0.07309	1.5785	516.14

M10.1 táblázat összevont komponensek tulajdonságai

	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6	PS7
PS1		0.016744	0.015769	0.009267	0.021093	0.036239	0.052557
PS2	0.016744		0.023631	0.024175	0	0	0
PS3	0.015769	0.023631		0.012447	0	0	0
PS4	0.009267	0.024175	0.012447		0	0	0
PS5	0.021093	0	0	0		0	0
PS6	0.036239	0	0	0	0		0
PS7	0.052557	0	0	0	0	0	

M10.2 táblázat összevont komponensek bináris kölcsönhatási tényezőik

11. számú melléklet Lee-Kesler módszerével redukált modell tulajdonságai

Komp.	z	T _c	p _c	ω	Ω _A	Ω _B	v _c	M
	%	°C	bar	-	-	-	m ³ /kg*mol	g/mol
PS1	69.35	-83.1	47.22	0.0112	0.45724	0.07780	0.0991	16.14
PS2	8.15	31.9	52.48	0.1237			0.1381	32.56
PS3	6.76	117.6	40.97	0.1694			0.2246	49.75
PS4	1.64	191.9	35.28	0.2387			0.3050	72.20
PS5	7.09	276.5	25.88	0.2425			0.4794	103.03
PS6	6.40	472.2	18.89	0.5560			0.8753	216.84
PS7	0.61	738.9	13.20	1.0053			1.5785	516.14

M11.1 táblázat összevont komponensek tulajdonságaik

	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5	PS6	PS7
PS1		0.017594	0.016569	0.009737	0.042344	0.059417	0.083227
PS2	0.017594		0.023631	0.024175	0	0	0
PS3	0.016569	0.023631		0.012447	0	0	0
PS4	0.009737	0.024175	0.012447		0	0	0
PS5	0.042344	0	0	0		0	0
PS6	0.059417	0	0	0	0		0
PS7	0.083227	0	0	0	0	0	

M11.2 táblázat összevont komponensek közötti bináris kölcsönhatási tényezők