

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij naftnog rudarstva

PODEŠAVANJE PARAMETARA JEDNADŽBE STANJA ZA KONDENZATE
S VISOKIM UDJELOM CO₂

Diplomski rad

Alen Kiš

N47

Zagreb, 2012.

PODEŠAVANJE PARAMETARA JEDNADŽBE STANJA ZA KONDENZATE S VISOKIM
UDJELOM CO₂

ALEN KIŠ

Diplomski izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

SAŽETAK

Točan opis ležišnog fluida je ključan element u razradi i ekonomskoj procjeni naftnog ležišta. Cilj je predvidjeti svojstva i ponašanje fluida na bilo kojoj temperaturi i tlaku koje su moguće u ležištu, proizvodnom nizu, sabirnom i transportnom sustavu. Nakon opisa eksperimentalnih podataka podešenom jednadžbom stanja, moguće je simulirati nove eksperimente pri drugim uvjetima. U radu je definirana najbolja procedura za podešavanje jednadžbe stanja za kondenzat s visokim udjelom CO₂, pošto su takvi fluidi teški za eksperimentalnu karakterizaciju. Konačni rezultat predstavlja simulirane slučajeve, za nove sastave s većim udjelom CO₂, što predstavlja opis fluida nakon utiskivanja CO₂ u dotično ležište. Podešavanje jednadžbe stanja izvršeno je u numeričko-simulacijskom softveru Schlumberger Eclipse PVTi.

Ključne riječi: CO₂, jednadžba stanja, Schlumberger Eclipse, korelacije, dijeljenje, plus frakcija, regresija

Diplomski rad sadrži: 43 stranice, 16 tablica, 8 slika i 24 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, Zagreb

Voditelj: Dr.sc. Domagoj Vulin, docent RGNF

Ocjenjivači: Dr.sc. Domagoj Vulin, docent RGNF
Dr.sc. Miroslav Golub, redoviti profesor RGNF
Dr.sc. Tomislav Kurevija, docent RGNF

Datum obrane: 5. srpanj 2012.

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and
Petroleum Engineering

Graduate Engineer of Petroleum Engineering Thesis

EQUATION OF STATE CALIBRATION FOR CONDENSATES WITH HIGH CO₂ CONTENT

ALEN KIŠ

Thesis completed in: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Institute of Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

ABSTRACT

The exact description of a reservoir fluid is a key element in development and economical evaluation of a reservoir. The goal is to predict properties and fluid behavior at any temperature and pressure that can happen in reservoir, producing well, separator or transport. After the description of experimental data with tuned equation of state it's possible to simulate new experiments at other conditions. In this thesis, the best procedure for equation of state tuning is defined for condensate fluid with high CO₂ content because such fluids are hard for experimental characterization. The results are simulated cases for new compositions with higher CO₂ content which represent description of a fluid after the injection of CO₂ in to the reservoir. Equation of state tuning was performed in Schlumberger Eclipse PVTi numerical simulation software.

Keywords: CO₂, equation of state, Schlumberger Eclipse, correlations, splitting, plus fraction, regression

Thesis contains: 43 pages, 16 tables, 8 figures and 24 references

Original in: Croatian

Thesis deposited in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: PhD Domagoj Vulin, Assistant Professor RGNF

Reviewers: PhD Domagoj Vulin, Assistant Professor RGNF
PhD Miroslav Golub, Full Professor RGNF
PhD Tomislav Kurevija, Assistant Professor RGNF

Date of defense: July 05, 2012.

Zahvaljujem mentoru dr.sc. Domagoju Vulinu na predloženoj temi, ukazanom povjerenju te nesebičnoj pomoći i trudu pri izradi diplomskog rada.

Zahvaljujem i svojoj obitelji na strpljenju i stalnoj podršci pruženoj tijekom studiranja i izrade diplomskog rada.

SADRŽAJ

POPIS GRAFIČKIH PRILOGA.....	ii
POPIS TABLICA	iii
POPIS KORIŠTENIH OZNAKA.....	iv
1. UVOD.....	1
2. TEORETSKA PODLOGA VEZANA UZ PODEŠAVANJE PARAMETARA JEDNADŽBE STANJA.....	2
2.1. STANDARDNE EKSPERIMENTALNE ANALIZE KONDENZATA	2
2.2. KUBIČNE JEDNADŽBE STANJA KOJE SE NAJČEŠĆE KORISTE ZA PVT SIMULACIJU	3
<i>Soave-Redlich-Kwongova jednađžba stanja.....</i>	3
<i>Peng-Robinson jednađžba stanja</i>	4
<i>Otklon volumena tekuće faze</i>	4
2.3. KORELACIJE PARAMETARA JEDNADŽBE STANJA.....	5
<i>Kessler – Lee korelacija za kritični tlak i temperaturu plus frakcije.....</i>	6
<i>Cavettova korelacija kritičnih svojstava plus frakcije.....</i>	7
<i>Riazi-Daubertova korelacija za kritični tlak i temperaturu plus frakcije</i>	7
<i>Kessler-Lee korelacija za računanje acentričnog faktora.....</i>	8
<i>Edmisterova korelacija za računanje acentričnog faktora.....</i>	9
<i>Korelacija Riazi-Al-Sahhafija za računanje acentričnog faktora</i>	9
2.4. PRISTUPI PODEŠAVANJU JEDNADŽBI STANJA	10
2.5. DIJELJENJE PLUS FRAKCIJE	12
<i>Lohrenzova metoda dijeljenja plus frakcije.....</i>	13
<i>Pedersenova metoda.....</i>	14
<i>Ahmedova metoda</i>	15
<i>Whitsonova metoda</i>	16
<i>Modificirana Whitsonova metoda (1989).....</i>	17
<i>Katzova metoda</i>	17
3. POSTUPAK REGRESIJE PARAMETARA JEDNADŽBE STANJA ZA FLUID S VISOKIM SADRŽAJEM CO2	19
3.1. ULAZNI PODACI	19
3.2. ODABIR METODE DIJELJENJA PLUS FRAKCIJE.....	23
<i>Dijeljenje plus frakcije Whitsonovom metodom i regresija parametara</i>	24
<i>Dijeljenje plus frakcije metodom konstantnih molarnih udjela i regresija parametara</i>	24
<i>Usporedba rezultata</i>	25
3.3. ODABIR BINARNIH INTERAKCIJSKIH PARAMETARA.....	26
3.4. POSTUPAK REGRESIJE	29
<i>Usporedba s eksperimentalnim podacima.....</i>	31
4. PVT SIMULACIJA UTISKIVANJA CO2 U KONDENZATNI SUSTAV.....	37
5. ZAKLJUČAK	40
LITERATURA:	42

POPIS GRAFIČKIH PRILOGA

SLIKA 3.1. – EKSPERIMENTALNI TLAKOVI ROSIŠTA I RAČUNATI TLAKOVI ROSIŠTA NAKON NEKOLIKO METODA RAZDVAJANJA PLUS FRAKCIJE.....	26
SLIKA 3.2. EKSPERIMENTALNI TLAKOVI ROSIŠTA I RAČUNATI TLAKOVI ROSIŠTA NAKON PODEŠAVANJA BINARNIH INTERAKCIJSKIH PARAMETARA	28
SLIKA 3.3. – FAZNI DIJAGRAM PODEŠENOG FLUIDA	32
SLIKA 3.4. – KRIVULJE IZRAČUNATIH I IZMJERENIH VRIJEDNOSTI ZASIĆENJA RETROGRADNOM KAPLJEVINOM ..	33
SLIKA 3.5. – KRIVULJA IZRAČUNATIH I IZMJERENIH VRIJEDNOSTI RELATIVNIH VOLUMENA	34
SLIKA 3.6. – KRIVULJA IZRAČUNATIH I IZMJERENIH VRIJEDNOSTI Z FAKTORA OTPARENOSTI PLINA IZ CVD TESTA	35
SLIKA 3.7. KRIVULJA IZRAČUNATIH I IZMJERENIH VRIJEDNOSTI PLINSKOG FAKTORA	36
SLIKA 4.1 – FAZNI DIJAGRAMI FLUIDA PRIJE I NAKON POJEDINIH FAZA UTISKIVANJA CO ₂	38

POPIS TABLICA

TABLICA 2.1 POPIS KORELACIJA ZA KRITIČNI TLAK I TEMPERATURU, TE ACENTRIČNI FAKTOR U SCHLUMBERGER PVTI I PETROLEUM EXPERTS PVTP PROGRAMIMA.....	6
TABLICA 2.2. PREPORUKA PONDERACIJSKIH FAKTORA (DANESH, 1998.)	11
TABLICA 3.1. – SASTAV FLUIDA.....	19
TABLICA 3.2. – SVOJSTVA FLUIDA I SVOJSTVA PLUS FRAKCIJE.....	20
TABLICA 3.3. – PLINSKI Z FAKTOR IZ CVD TESTA	20
TABLICA 3.4. – CCE TEST PRI 50°C.....	20
TABLICA 3.5. – CCE TEST PRI 75°C.....	21
TABLICA 3.6. – CCE TEST PRI 100°C.....	21
TABLICA 3.7. – CCE TEST PRI 125°C.....	22
TABLICA 3.8. – CCE TEST PRI 147.5°C.....	22
TABLICA 3.9. – SEPARATOR TEST.....	23
TABLICA 3.10. POSTUPAK REGRESIJE.....	29
TABLICA 3.11. PARAMETRI PODEŠENE JEDNADŽBE STANJA.....	30
TABLICA 3.12. – KRIVULJA IZRAČUNATIH I IZMJERENIH VRIJEDNOSTI GUSTOĆE KONDENZATA.....	35
TABLICA 4.1. – SASTAV FLUIDA PRI SVAKOJ OD POJEDINIH FAZA UTISKIVANJA CO ₂	38
TABLICA 4.2. – TLAKOVI ZASIĆENJA I GUSTOĆA PLINA PRI LEŽIŠNIM UVJETIMA	39

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA

API - gustoća izražena u °API

c - koeficijent volumnog pomaka

K_w - Watsonov faktor karakterizacije

m - koeficijent jednadžbe stanja

m_G - geometrijska sredina molarne mase

M_{c7+} - molarna masa komponente C_{7+} , g/mol

M_i - molarna masa komponente i , g/mol

p_c - kritični tlak, bar

T_b - temperatura vrenja (vrelište), K

T_c - kritična temperatura, K

T_r - reducirana temperatura

V_L - volumen tekuće faze, m^3

V_L^{corr} - korigirani volumen tekuće faze, m^3

x_i - koncentracija, izražena molnim udjelom komponente u tekućoj fazi

w_j - ponderacijski faktor

z_{c7+} - molarni udio c_{7+} komponente

z_i - molarni udio komponente i

α - bezdimenzionalni faktor u jednadžbama stanja, parametri koji definiraju molarnu distribuciju

β - parametri koji definiraju molarnu distribuciju

γ - relativna gustoća

η - parametri koji definiraju molarnu distribuciju

ψ^{pred} - izračunata varijabla

ψ^{mjer} - izmjerena varijabla

ω - acentrični faktor

Ω_A - koeficijent jednadžbe stanja

Ω_B - koeficijent jednadžbe stanja

1. UVOD

Točan opis ležišnog fluida je ključan element u razradi i ekonomskoj procjeni naftnog ležišta. Cilj je predvidjeti svojstva i ponašanje fluida na bilo kojoj temperaturi i tlaku koje su moguće u ležištu, proizvodnom nizu, sabirnom i transportnom sustavu. Podaci za karakterizaciju ležišnog fluida dostupni su iz laboratorijskih analiza, iz matematičkih modela ili korelacija. Eksperimentalni podaci su vrlo skupi, dugotrajni i teško ih je izvesti za fluide blizu kritične točke. Upotreba matematičkih modela može biti brza, ali zahtijeva određenu vještinu i iskustvo u podešavanju parametara za svaki tip fluida. Također zahtijeva eksperimentalne podatke za podešavanje i kalibraciju. Korelacije mogu biti vrlo korisne kao alat za brzu provjeru na novim poljima i kada ne postoje nikakvi eksperimentalni podaci. Nakon opisa eksperimentalnih podataka podešenom jednadžbom stanja, moguće je simulirati nove eksperimente pri drugim uvjetima. Time se štedi na vremenu i novcu potrebnom za analize u laboratoriju, te je moguće simulirati u uvjetima pri kojim zbog tehničkih ograničenja aparature nije moguća eksperimentalna analiza (visoke temperature, udio komponenata koje nije moguće precizno odrediti u eksperimentalnoj komponentnoj analizi itd.). Zadaća rada je definirati najbolju proceduru za podešavanje jednadžbe stanja za kondenzat s visokim udjelom CO₂, pošto su takvi fluidi teški za eksperimentalnu karakterizaciju. Konačni rezultat predstavlja simulirane slučajeve, za nove sastave s većim udjelom CO₂, što predstavlja opis fluida nakon utiskivanja CO₂ u dotično ležište.

2. TEORETSKA PODLOGA VEZANA UZ PODEŠAVANJE PARAMETARA JEDNADŽBE STANJA

2.1. Standardne eksperimentalne analize kondenzata

Eksperimentalne metode određivanja fizikalnih i kemijskih svojstava ležišnih fluida podrazumijevaju mjerenja pVT-odnosa ispitivanog fluida u laboratoriju uz analizu njegovog sastava. Laboratorijska mjerenja su primarni izvor podataka o svojstvima ležišnog fluida.

Standardne eksperimentalne analize koje se primjenjuju za kondenzatni fluid su određivanje pV – izoterme pri ležišnoj temperaturi i eventualno pri nekim nižim temperaturama (engl. *constant composition expansion*, CCE), test separacije ležišnog fluida i diferencijalno otparavanje fluida pri konstantnom volumenu i konstantnoj ležišnoj temperaturi (engl. *constant volume depletion*, CVD)

Prilikom izvođenja CCE testa, povećanjem volumena fluida sustavno se smanjuje tlak, od slojnog tlaka prema nižim tlakovima. Kada tlak postane manji od tlaka zasićenja, u sustavu se kod nafte pojavljuje plinska faza, a kod kondenzata u tlaku rosišta dolazi do prijelaza iz plinske u tekuću fazu. Pri svakom koraku smanjenja tlaka u dvofaznom području uspostavlja se ravnoteža, te se mjeri volumen, ponekad (kada se koristi ćelija s oknom ili kamerom) uz očitavanje ukupnog volumena plinske i tekuće faze. Tijekom ovog eksperimenta ne mijenja se sastav fluida nego samo ukupni volumen i volumeni pojedinih faza.

Test separacije odnosi se na proces razdvajanja plinske od tekuće faze i može se provesti u nekoliko stupnjeva.

CVD testom simulira se proizvodno ponašanje retrogradnih fluida. Svi izravno mjereni podaci i izvedeni rezultati CVD testa funkcija su tlaka, a neki od najvažnijih su: količina retrogradne tekućine, količina proizvedenog plina, relativni volumeni retrogradnog kondenzata, te sastav i z-faktor proizvedenog plina. Postupak se sastoji od smanjivanja tlaka u pVT ćeliji u koracima, i nakon svakog koraka izdvajanja nastale plinske faze.

CCE analiza daje nam podatke o relativnom volumenu, odnosno omjeru volumena pri zadanom tlaku i volumena koji fluid ima pri tlaku zasićenja, i volumenu retrogradne kapljevine kondenzirane iz ležišnog fluida tijekom proizvodnje. Neki od najvažnijih podataka dobivenih u CVD analizi su volumen retrogradne kapljevine, količina proizvedenog plina, sastav proizvedenog plina i Z faktor proizvedenog plina. Rezultati tipičnog testa separacije su plinski faktor, gustoća tekuće faze i volumni faktor kondenzata.

2.2. Kubične jednadžbe stanja koje se najčešće koriste za pVT simulaciju

PetEx-ov pVTp simulacijski software koristi 3 parametarsku Peng-Robinson i Soave-Redlich-Kwong jednadžbe stanje, a Schlumbergerov pVTi simulacijski software, osim njih raspolaže još i sa Zudkevitch-Joffe i Schmidt-Wenzel jednadžbama stanja

Soave-Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Soave (1972) unapređuje Redlich-Kwongovu (SRK) jednadžbu uvođenjem tri parametra (a, b, α):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v \cdot (v+b)} \quad (0.1)$$

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (0.2)$$

$$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \quad (0.3)$$

$$a = \Omega_a \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{i} \quad b = \Omega_b \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (0.4)$$

α je bezdimenzionalni faktor koji je i funkcionalno povezan s reduciranom temperaturom T_r i acentričnim faktorom (ω).

Peng-Robinson jednadžba stanja

Peng i Robinson (PR, 1975) su predložili dodatnu korekciju Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)} \quad (0.5)$$

$$\alpha = \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right]^2 \quad (0.6)$$

$$m = 0.3796 + 1.5423\omega - 0.2699\omega^2 \quad (0.7)$$

$$a = \Omega_a \cdot \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{i} \quad b = \Omega_b \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (0.8)$$

m - faktor u jednadžbi stanja, funkcija acentričnog faktora

Otklon volumena tekuće faze

Usporedbom molnog volumena tekuće faze izračunanog jednadžbom stanja i eksperimentalnih podataka za čiste tvari Peneloux (1982) je uočio skoro konstantni otklon volumena (“pomak volumena”, engl. *volume shift*) prema većim izračunanim vrijednostima u odnosu na mjerene vrijednosti. Posljedica toga je da su računane gustoće tekuće faze manje od stvarnih. Drugim riječima, ako se računati volumen korigira oduzimanjem konstantnog korekcijskog faktora (koeficijenta volumnog pomaka) za svaku komponentu, računate gustoće tekuće faze biti će točnije.

Ovaj pristup prvi je primijenio Peneloux (1982) na SRK jednadžbu stanja uvođenjem korekcijskog parametra c (“parametar volumnog pomaka”):

$$\mathcal{V}_L^{corr.} = \mathcal{V}_L - c = \mathcal{V}_L - \sum_i x_i c_i \quad (0.9)$$

gdje su $v_L^{corr.}$ = korigirani, v_L = računani, nekorigirani molni volumen, a x_i je molni udjel komponente u tekućoj fazi.

Vrijednosti individualnih volumnih parametara komponenti smjese (čiste tvari), c_i , određuju se na temelju nekoliko predloženih korelacija, kao funkcija p_c , T_c i ω , dakle dobivenih regresijskim usklađivanjem eksperimentalnih i računanih volumena zasićene tekuće faze čistih tvari pri $T_r = 0.7$.

2.3. Korelacije parametara jednadžbe stanja

Postoji mnoštvo korelacija za računanje kritičnih svojstava, a većina tih korelacija su funkcije temperature vrelišta i relativne gustoće. Navedene su najčešće korištene korelacije, te korelacije koje koristi Petroleum Experts IPM paket i Schlumberger Eclipse.

PetEx-ov pVTp simulacijski software (Petroleum Experts pVTp manual, 2007.) koristi Twu (1984.), Bergman-Cavett, Cavett (1962.), Robinson i Peng, Kessler-Lee (1976.), Riazi-Daubert (1980.) i Edmister (1958.), a Schlumbergerov pVT software, pVTi (Schlumberger pVTi manual, 2009.) za kritični tlak i temperaturu koristi Kessler-Lee (1976.), Cavett (1962.), Riazi Daubert (1980.), Winn i Pedersen (god), a za acentrični faktor Edmister (1958.) i Kessler Lee (1976.), Thomason (1986.) i Pedersen (1989.)

Tablica 2.1 Popis korelacija za kritični tlak i temperaturu, te acentrični faktor u Schlumberger pVTi i Petroleum Experts pVTp programima

Schlumberger pVTi		Petroleum Experts pVTp
T_c, p_c	ω	$T_c, p_c i \omega$
Kessler-Lee	Edmister	Twu / Edmister
Cavett	Kessler-Lee	Bergman - Cavett
Riazi-Daubert	Thomassen	Bergman-Cavett/Edmister
Winn	Pedersen	Mathew, Roland i Katz/Edmister
Pedersen		Robinson i Peng
		Kessler-Lee/Edmister
		Winn i Sin-Daubert/Edmister
		Riazi i Daubert/Edmister

Kessler – Lee korelacija za kritični tlak i temperaturu plus frakcije

Kessler i Lee (1976.) su predstavili korelacije za računanje molekularne težine, kritičnog tlaka i kritične temperature pojedine frakcije (npr. C₇₊):

$$P_c = \exp \left[\begin{array}{l} 8.364 - 0.0566 / \gamma - (0.24244 + 2.2898 / \gamma + 0.11857 / \gamma^2) \cdot 10^{-3} \cdot T_b \\ + (1.4685 + 3.648 / \gamma + 0.47227 / \gamma^2) \cdot 10^{-7} \cdot T_b^2 \\ - (0.42019 + 16977 / \gamma^2) \cdot 10^{-10} \cdot T_b^3 \end{array} \right] \quad (0.10)$$

$$T_c = 341.7 + 811\gamma + (0.4244 + 0.1774\gamma) \cdot T_b + (0.4669 - 3.2623\gamma) \cdot 10^5 / T_b \quad (0.11)$$

Gdje su:

T_c - kritična temperatura, °R,

p_c - kritični tlak, psi,

T_b - temperatura vrelišta, °R,

γ – relativna gustoća

Cavettova korelacija kritičnih svojstava plus frakcije

Cavett (1962.) je predstavio korelaciju za računanje fizikalnih svojstava naftnih frakcija, koje se baziraju na polinomima drugog stupnja normalne temperature vrelišta i gustoći svake komponente.

$$\begin{aligned} \log p_c = & 2.8290406 + (0.94120109 \cdot 10^{-3})T_b - (0.30474749 \cdot 10^{-5})T_b^2 \\ & - (0.20887611 \cdot 10^{-4})API \cdot T_b + (0.15184103 \cdot 10^{-8})T_b^3 + \\ & (0.11047899 \cdot 10^{-7})API \cdot T_b^2 - (0.48271599 \cdot 10^{-7})API^2 \cdot T_b \\ & + (0.13949619 \cdot 10^{-9})API^2 \cdot T_b^2 \end{aligned} \quad (0.12)$$

$$\begin{aligned} T_c = & 768.07121 + 1.7133693T_b - (0.10834003 \cdot 10^{-2})T_b^2 \\ & - (0.89212579 \cdot 10^{-2})API \cdot T_b + (0.38890584 \cdot 10^{-6})T_b^3 \\ & + (0.5309492 \cdot 10^{-5})API \cdot T_b^2 - (0.327116 \cdot 10^{-7})API^2 \cdot T_b^2 \end{aligned} \quad (0.13)$$

Riazi-Daubertova korelacija za kritični tlak i temperaturu plus frakcije

Riazi i Daubert (1980.) su predložili jednostavnu korelaciju za računanje fizikalnih svojstava kao funkcije normalne temperature vrelišta i relativne gustoće. Kod frakcija koje nisu teže od C₂₅, Riazi i Daubertova korelacija za računanje fizikalnih svojstava je vjerojatno najtočnija i najlakša za korištenje.

$$T_c = 24.2787 \cdot T_b^{0.58848} \cdot \gamma^{0.3596} \quad (0.14)$$

$$p_c = 3.12281 \cdot 10^9 \cdot T_b^{-2.3125} \cdot \gamma^{2.3201} \quad (0.15)$$

Kessler-Lee korelacija za računanje acentričnog faktora

$$\omega = \frac{\ln P_{br} - 5.92714 + \frac{6.09648}{T_{br}} + 1.28862 \ln T_{br} - 0.169347 T_{br}^6}{15.2518 - \frac{15.6875}{T_{br}} - 13.4721 \ln T_{br} + 0.4357 T_{br}^6} \quad (0.16)$$

za $T_{br} \leq 0.8$

$$\omega = -7.904 + 0.1352 K_w - 0.007465 K_w^2 + 8.359 T_{br} + \frac{1.408 - 0.01063 K_w}{T_{br}} \quad (0.17)$$

za $T_{br} > 0.8$

Gdje su:

ω – acentrični faktor

K_w – Watsonov faktor karakterizacije

$$p_{br} = \frac{p_b}{p_c}$$

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

Edmisterova korelacija za računanje acentričnog faktora

Edmister (1958.) je predložio jednostavnu, ali preciznu jednadžbu za računanje acentričnog faktora za čiste komponente. Ova jednadžba je funkcija kritičnog tlaka, kritične temperature i normalne temperature vrelišta.

$$\omega = \frac{3}{7} \left(\frac{\log \frac{P_c}{P_{atm}}}{\frac{T_c}{T_B} - 1} \right) - 1 \quad (0.18)$$

Gdje je:

P_{atm} – atmosferski tlak, bar

Korelacija Riazi-Al-Sahhafija za računanje acentričnog faktora

Riazi i Al-Sahhaf (1996.) su dali jednadžbe za računanje acentričnog faktora.

$$\omega = - \left[0.3 - \exp(-6.252 + 3.64457 \cdot M_i^{0.1}) \right] \quad (0.19)$$

Gdje je:

M_i – Molekularna masa (kg/kmol)

2.4. Pristupi podešavanju jednadžbi stanja

Suvremeni pristup u industriji za povećanje preciznosti jednadžbi stanja je kalibriranje ili podešavanje modela jednadžbe stanja s eksperimentalnim podacima pri zadanim uvjetima. Iako u industriji ne postoji jedinstveni pristup za podešavanje jednadžbi stanja, razni pristupi su u svojoj naravi slični. Neke „nesigurne“ varijable ulaznih podataka se iterativno podešavaju kako bi se smanjila razlika između predviđenih i izmjerenih vrijednosti.

Cilj je smanjiti uskladiti mjerene vrijednosti tako da suma ponderiranih kvadrata odstupanja bude što manja,

$$\Delta = \sum \left[w_j \left(\frac{\psi_j^{pred}(x_i) - \psi_j^{mjer}}{\psi_j^{mjer}} \right) \right]^2 \quad (0.20)$$

gdje svaki element j izražava kvadrat ponderirane razlike između predviđene i mjerene vrijednosti. Značajnost regresijske varijable se odražava dodjeljivanjem, odnosno množenjem devijacije sa visokim ponderacijskim faktorom, w_j .

Tlak zasićenja je najvažnije svojstvo ležišnog fluida u promatranju faznog ponašanja. Zato je uputno dodijeliti mu je visok ponderacijski faktor kako bi bio efikasan jer je broj mjerenih podataka potrebnih za računanje tlaka zasićenja značajno manji od broja podataka koji su potrebni za računanje svojstava koja su definirana tablično (analiza tlaka zasićenja daje jedan podatak, dok analize volumnih promjena, poput CCE i CVD testa daju set podataka). Visoki ponderacijski faktori mogu se dodijeliti i nekim pouzdanijim izmjerenim podacima. Manje pouzdanim podacima, kao što je npr. sastav fluida pri testovima otparavanja, treba dodijeliti niže ponderacijske faktore, ili ih uopće ne koristiti.

Tablica 2.2. Preporuka ponderacijskih faktora (Danesh, 1998.)

Svojstvo	Tlak zasićenja	Gustoća	Volumen	Sastav
Ponderacijski faktor	40	20	10	1

Iako je točka rosišta važan parametar i njeno točno predviđanje je poželjno, dodjeljivanje visokog ponderacijskog faktora može povećati odstupanje predviđenog volumena retrogradne kapljevine.

Razlog odstupanja između previđenih i mjerenih podataka nisu samo nedostaci jednadžbe stanja, nego i sami ulazni podaci. Zato se proces podešavanja treba izvoditi za procjenu i poboljšanje ulaznih podataka a ne intenzivno podešavanje parametara jednadžbe stanja kako bi se podudarali s eksperimentalnim podacima. Kada bi podesili parametre jednadžbe stanja da se postigne što manje odstupanje od eksperimentalnih podataka, moglo bi doći do toga da podešena jednadžba stanja daje nepouzdana podatke pri uvjetima za koje ne postoje podaci iz pVT analize tog fluida. Također, proces podešavanja ne bi se trebao promatrati isključivo kao matematički problem regresije. Parametri na koje se radi regresija trebaju se odabrati obzirom na fizikalne koncepte i treba ih varirati unutar razumnih granica.

Parametri koji se najčešće koriste u podešavanju su binarni interakcijski parametri, svojstva pseudokomponenti, ponajviše kritična svojstva, i parametri jednadžbe stanja (omega A i omega B ili globalne konstante/parametri jednadžbe stanja, tj. globalna omega A i globalna omega B).

Uobičajeni pristup je podesiti binarne interakcijske parametre (BIP) između najlakših i najtežih komponenti. Uzimanje BIP-ova kao regresijskih varijabli je temeljeno na tome da BIP predstavlja podešavajući parametar koji često ne odražava neko empirijski dokazano fizikalno svojstvo, a vrlo je efikasan u mijenjanju predviđenih rezultata jednadžbe stanja.

Kritična svojstva i acentrični faktor pseudokomponenta su vjerojatno najneprecizniji ulazni podaci, pa bi se stoga trebali koristiti u podešavanju. Obzirom da se kritična svojstva za prvu aproksimaciju najčešće računaju korelacijama kao što su Lee-Keslerova (1976.) i Riazi-Daubertova (1980.), pogreške mogu biti i do $\pm 6\%$ za kritičnu temperaturu i acentrični faktor, i $\pm 30\%$ za kritični tlak. S druge strane, kritična svojstva stvarnih komponenata u sastavu nije

uputno mijenjati, pošto su eksperimentalno određena za svaku komponentu, tj. simulacijski program za ta svojstva ne koristi korelaciju.

Kako je eksperimentalno mjerenje molekularne mase pseudokomponente često neprecizno, poželjno je koristiti i molekularnu masu kao regresijsku varijablu za podešavanje tlaka zasićenja. Pedersen (1988.) predlaže podešavanje molekularne mase čak i do 10%.

Iako simultani pristup podešavanju jednadžbe stanja, odnosno regresija svih parametara u jednom koraku, može dati zadovoljavajuće rezultate, podešavanje u više koraka u pravilu daje bolje rezultate.

2.5. Dijeljenje plus frakcije

Volumetrijski podaci i fazno ponašanje hlapljive nafte i plinskog kondenzata su vrlo osjetljivi na sastav fluida i svojstva plus frakcije. Karakterizacija plus frakcije je predstavlja najbitniji dio podešavanja parametara jednadžbe stanja, a najčešće kreće od razdvajanja plus frakcije na niz pseudokomponentata (eng. *single carbon number*, SCN), prvom aproksimacijom kritičnog tlaka, kritične temperature i acentričnih faktora svake SCN komponente pomoću korelacije, a zatim regrupiranja SCN komponentata (eng. *multiple carbon number groups*, MCN) u nekoliko (najčešće tri) pseudokomponentata (Al-Meshari, 2007.) nekim od pravila miješanja.

Plus frakcija, npr. C_7^+ , sadrži praktički beskonačan broj ugljikovodičnih komponenti težih od SCN 6. Mjereni podaci iz laboratorija za plus frakciju su obično molarni udio, gustoća, molekularna težina i relativna gustoća. Mjerena molekularna težina za plus frakciju obično ima grešku čak i do $\pm 20\%$ (Al-Meshari, 2007.).

Korištenje parametara plus frakcije u podešavanju jednadžbe stanja kao jedne komponente, bez dijeljenja plus frakcije, može dovesti do pogrešnih rezultata. Jedna od pogrešaka koje se mogu javiti u slučaju plinskog kondenzata je da jednadžba stanja predviđa pri ležišnoj temperaturi tlak zasićenja umjesto tlaka rosišta (Al-Meshari, 2007.).

Postoji nekoliko metoda razdvajanja plus frakcije, a svaka od njih mora zadovoljiti slijedeće uvjete, pod pretpostavkom da je plus frakcija C_{7+} :

$$\sum_{i=7}^n z_i = z_{C_{7+}} \quad (0.21)$$

$$\sum_{i=7}^n z_i M_i = z_{C_{7+}} \cdot M_{C_{7+}} \quad (0.22)$$

$$\sum_{i=7}^n \frac{z_i M_i}{\gamma_i} = \frac{z_{C_{7+}} \cdot M_{C_{7+}}}{\gamma_{C_{7+}}} \quad (0.23)$$

Gdje su:

z_i – Molarni udio komponente

$z_{C_{7+}}$ - Molarni udio C_{7+} komponente

$M_{C_{7+}}$ - Molekularna masa C_{7+} komponente

$\gamma_{C_{7+}}$ - relativna gustoća C_{7+} komponente

Lohrenzova metoda dijeljenja plus frakcije

Lohrenz et al (1964.) su predložili da se C_{7+} frakcija razdvoji na pseudokomponentu u rasponu ugljikovodičnog broja od 7 do 40.

$$z_n = z_6 e^{A(n-6)^2 + B(n-6)} \quad (0.24)$$

Gdje je:

n – SCN broj plus frakcije

Parametri A i B se određuju tako da se jednačba 2.15 uvrsti u jednačbe 2.12 i 2.14:

$$z_6 \sum_{i=7}^{40} e^{A(n-6)^2+B(n-6)} - z_{c_{7+}} = 0 \quad (0.25)$$

$$z_6 \sum_{i=7}^{40} \frac{M_n}{\gamma_n} e^{A(n-6)^2+B(n-6)} - \frac{M_{c_{7+}}}{\gamma_{c_{7+}}} z_{c_{7+}} = 0 \quad (0.26)$$

Jednačbe 2.16 i 2.17 rješavaju se istovremeno. Kada se A i B izračunaju, uvrštavaju se u jednačbu 2.15 gdje se mogu izračunati molarni udjeli pseudo komponenti.

Pedersenova metoda

U komercijalnim računalnim programima, često postoji opcija dijeljenja plus frakcije prema raspodjeli parafina (P), naftena (N) i aromata (A). Pedersen i dr. (2004) su pokazali kako korelacije kritičnih svojstava i acentričnog faktora mogu biti primjenjene i za karakterizaciju fluida sa značajnim udjelom težih frakcija (i preko C80) iz visokotemperaturnih ležišta. Metoda se zasniva na simetričnoj gausovoj raspodjeli P, N i A skupine unutar svake frakcije. Problemom izdvajanja težih frakcija pri nižim temperaturama te numeričkim pVT opisom fluida intenzivno se bavila Karen Pedersen, a u najpoznatijim radovima (Pedersen i dr. 1989., Pedersen 1995.) ukupnu zastupljenost (molarni udjeli) viših brojeva ugljika pretpostavlja logaritamskom funkcijom .

$$\ln z_i = A + B \cdot CN_i \quad (0.27)$$

Gdje su A i B konstante ovisne o smjesi, koje se mogu odrediti uvrštavanjem jednadžbe 2.18 u jednadžbe 2.12 i 2.14. Molekularna težina za zadani ugljikovodični broj CN može se izračunati kao:

$$M_i = 14 \cdot CN_i - 4 \quad (0.28)$$

Ahmedova metoda

Ahmed et al (1985.) su razvili jednostavnu metodu za razdvajanje C7+ frakcije u pseudokomponente. Jedini ulazni podaci koji su potrebni su molarni udjel i molekularna težina.

$$z_n = z_n \left(\frac{M_{(n+1)+} - M_{n+}}{M_{(n+1)+} - M_n} \right) \quad (0.29)$$

Gdje je:

$$z_{n+} = z_{(n-1)+} - z_{(n-1)} \quad (0.30)$$

$$M_{n+} = M_{c_{7+}} + S(n - 7) \quad (0.31)$$

a S je određen:

	Kondenzat	Nafta
$n \leq 8$	$S = 15.5$	$S = 16.5$
$n > 8$	$S = 17.0$	$S = 20.1$

Whitsonova metoda

Whitson (1983) je predložio tro-parametarsku gama funkciju za opis molarne distribucije (omjer molarnog udjela i molekularne težine) C_{7+} frakcije.

$$z_i = z_{plus} \cdot \int_{M_{i-1}}^{M_i} P(M) dM \quad (0.32)$$

$$P(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp[-(M - \eta) / \beta]}{\beta^\alpha \cdot \Gamma(\alpha)} \quad (0.33)$$

α , β i η su parametri koji definiraju distribuciju.

$$\alpha = \frac{0.5000876 + 0.1648852Y - 0.0544174Y^2}{Y} \quad (0.34)$$

Gdje su:

$$Y = \ln \left[\frac{M_{c_{7+}} - \eta}{m_G} \right] \quad (0.35)$$

$$m_G = \left[\prod_{i=n}^N (M_i - \eta)^{z_i} \right]^{\frac{1}{z_{c_{7+}}}} \quad (0.36)$$

$$\beta = \frac{M_{n+} - \eta}{\alpha} \quad (0.37)$$

$$\eta = 14n - 6 \quad (0.38)$$

Modificirana Whitsonova metoda (1989)

Ova metoda temeljena je na radu Whitsona (1980), međutim daje i neke preporuke i ograničenja u parametrima, poput minimalne molekularne mase svake pseudo komponente i maksimalne molekularne mase za najtežu pseudokomponentu Tako preporučuje da pseudokomponenta koja bi predstavljala C45+ ne smije imati molekularnu masu veću od 537 g/mol. Metoda uključuje izravno generiranje željenog broja novih pseudokomponenta iz semilogaritamske funkcije vjerojatnosti, ali bez dijeljenja plus frakcije u SCN komponente, a zatim regrupiranja. Prva η vrijednost se može aproksimirati preko formule 2.29

$$\eta = 14N - 6$$

gdje je N prvi broj ugljikovodika među plus frakcijama (npr. za C7+ bi bio N=7).

Ova metoda se koristi kada je teže podesiti jednadžbu stanja, tj. kada je potrebno dijeliti plus frakciju na veći broj pseudokomponenta.

Katzova metoda

Katz (1983.) je predložio vrlo jednostavnu metodu razdvajanja plus frakcije. Predložena metoda koristi eksponencijalnu funkciju koja zahtijeva samo molarni udio C₇⁺

$$z_n = 1.38205 \cdot z_{c_{7+}} \cdot e^{-0.25903 \cdot n} \quad (0.39)$$

Katzova metoda razdvajanja često daje loše rezultate pa je izvedeno poboljšane dotične jednadžbe (S. Naji, 2010) Konstante u jednadžbi 2.28 zamjenjene su varijablama A i B

$$z_n = z_{c_{\gamma^+}} A e^{-Bn} \quad (0.40)$$

Parametri A i B se zatim računaju uvrštavanjem jednačbe 2.29 u jednačbe 2.12 i 2.14

3. POSTUPAK REGRESIJE PARAMETARA JEDNADŽBE STANJA ZA FLUID S VISOKIM SADRŽAJEM CO₂

3.1. Ulazni podaci

Podaci iz pVT analize koji su bili na raspolaganju su sastav fluida do C₁₀₊ komponente (tablica 3.1.), volumetrijska svojstva fluida i svojstva plus frakcije (plinski faktor i gustoće kondenzata u separatoru i skladišnom rezervoaru. Molekulska masa C₁₀₊, tablica 3.2.), 5 CCE testova (tablice 3.4. do 3.8), pri 50°C, 75°C, 100°C, 125°C i pri ležišnoj temperaturi od 147.5 °C. Također, korišteni su podaci o Z faktoru iz CVD testa (tablica 3.3) i separator test (tablica 3.9).

Tablica 3.1. – Sastav fluida

Komponenta	Molarni udio (mol%)
N ₂	1.876
CO ₂	53.399
C ₁	39.881
C ₂	1.574
C ₃	0.799
i-C ₄	0.175
n-C ₄	0.315
i-C ₅	0.123
n-C ₅	0.13
C ₆	0.145
C ₇	0.166
C ₈	0.143
C ₉	0.103
C ₁₀₊	1.17

Tablica 3.2. – Svojstva fluida i svojstva plus frakcije

Molarna masa (kg/kmol)	34.93
Molekulska masa C₁₀₊ frakcije (kg/kmol) - računski	224.83
Molekulska masa C₁₀₊ frakcije (kg/kmol) - krioskopija	221.25
Gustoća C₁₀₊ frakcije (kg/m³) pri standardnim uvjetima	824.34
Omjer plina I kondenzata pri standardnim uvjetima GCR_{UKUPNI} (m³_{plin(sc)}/m³_{kond(sc)})	6174.98

Molekulska masa C₁₀₊ frakcije je podatak koji često može imati pogrešku i do 10% (Danesh, 1998.).

Tablica 3.3. – plinski Z faktor iz CVD testa

Stupanj otparavanja	Pd	1	2	3	4	5	6	7	8
Tlak (bar)	326.7	300	280	240	200	160	120	80	atm.
Z (plin)	0.8702	0.8568	0.8543	0.8606	0.87	0.8866	0.9057	0.9314	1

Tablica 3.4. – CCE test pri 50°C

p (bar)	Zasićenje retrogradnom kapljevinom	Vrel (V_{TOT}/V_{SAT})
400	0	0.9344
351.8	0	0.9742
329.5	0	1
318.2	0.12	1.0116
299.6	0.41	1.0369
280.8	0.78	1.0674
259.7	1.24	1.1095
240	1.68	1.1597
220.4	2.07	1.225
200.4	2.41	1.3153
160.4	2.78	1.6256
120.2	2.47	2.3165
80.1	1.53	3.9092

Tablica 3.5. – CCE test pri 75°C

p (bar)	Zasićenje retrogradnom kapljevinom	Vrel (V_{TOT}/V_{SAT})
400	0	0.9182
351.3	0	0.9712
335.8	0	1
321	0.16	1.0158
300.5	0.58	1.0546
280.3	0.98	1.1
260	1.35	1.1568
239.7	1.7	1.2284
220.2	1.95	1.318
200.5	2.13	1.4354
160.1	2.2	1.818
119.9	1.77	2.5496
80	1.13	4.1093

Tablica 3.6. – CCE test pri 100°C

p (bar)	Zasićenje retrogradnom kapljevinom	Vrel (V_{TOT}/V_{SAT})
400	0	0.9132
350.7	0	0.9792
338.1	0	1
320.4	0.23	1.0346
299.9	0.56	1.0821
279.8	0.9	1.1381
259.8	1.18	1.2042
239.7	1.42	1.2892
220.1	1.57	1.3928
200	1.67	1.5292
160.2	1.64	1.9315
120	1.32	2.6659
80.2	0.86	4.181

Tablica 3.7. – CCE test pri 125°C

p (bar)	Zasićenje retrogradnom kapljevinom	Vrel (V_{TOT}/V_{SAT})
400	0	0.8866
350.9	0	0.9628
334.6	0	1
321.6	0.11	1.0221
299.8	0.44	1.0775
280	0.7	1.1388
259.1	0.95	1.2165
240.2	1.11	1.3012
219.7	1.22	1.4147
199.7	1.28	1.5544
160.1	1.23	1.9561
119.9	1.02	2.6731
80	0.67	4.1265

Tablica 3.8. – CCE test pri 147.5°C

p (bar)	Zasićenje retrogradnom kapljevinom	Vrel (V_{TOT}/V_{SAT})
400	0	0.8693
380	0	0.8991
360	0	0.9328
340	0	0.9721
327.6	0	0.9984
326.7	0	1
319.7	0.03	1.0184
310	0.13	1.0439
300	0.23	1.0721
280	0.45	1.135
260	0.63	1.2112
240	0.77	1.3034
220	0.88	1.4151
200	0.93	1.5551
160	0.94	1.953
120.1	0.79	2.6432
80	0.51	4.0579

Tablica 3.9. – Separator test

Stupanj separacije	Tlak (bar)	Temperatura (°C)	GOR (m ³ /m ³)
1	35	26	5345.25
2	1	15.6	57.24

3.2. Odabir metode dijeljenja plus frakcije

Uspoređene su dvije metode razdvajanja, dostupne u programu pVTi tvrtke Schlumberger, te nekoliko varijacija za svaku od njih. Nakon samog razdvajanja, rađena je regresija te se metode razdvajanja uspoređuju i vrednuju na temelju toga koliko dobro je podešena jednadžba stanja da odgovara mjerenim podacima o tlaku rosišta, koji je jedan od najvažnijih eksperimentalnih podataka. Regresija je rađena na p_c i T_c razdvojenih pseudokomponenti.

Dostupne metode razdvajanja u pVTi simulacijskom softveru su Whitsonova metoda, modificirana Whitsonova metoda (u softveru nazvana „multifeed“, označavajući kako je moguće definirati parametre dijeljenja i broj konačno definiranih pseudokomponenta) i metoda konstantnog molarnog udjela (eng. *Constant Mole Fraction, CMF*) koja predstavlja također Whitsonovu modificiranu metodu, uz mogućnost kontrole nad molarnim udjelima i molekularnim masama svake pseudokomponente.

U radu se parametre jednadžbe stanja pokušalo podesiti uz prethodno dijeljenje C_{10+} frakcije korištenjem Whitsonove metode te modificirane Whitsonove metode, uz korištenje jednakih molnih udjela.

Dijeljenje plus frakcije Whitsonovom metodom i regresija parametara

Nakon razdvajanja plus frakcije, rađena je regresija na p_c i T_c razdvojenih pseudokomponenti.

- a) Plus frakcija razdvojena je na 3 pseudo komponente, a korištena je Kessler-Lee korelacija za kritična svojstva i Edmisterova korelacija za acentrični faktor. Nakon regresije suma ponderiranih kvadrata odstupanja iznosila je 4.88
- b) Plus frakcija razdvojena je na 2 pseudo komponente, također koristeći Kessler-Lee i Edmister korelacije. Nakon regresije suma ponderiranih kvadrata odstupanja iznosila je 2.18
- c) Plus frakcija razdvojena je na 2 pseudo komponente, koristeći Kessler-Lee korelaciju i za kritična svojstva i za acentrični faktor. Nakon regresije suma ponderiranih kvadrata odstupanja iznosila je 3.6
- d) Plus frakcija razdvojena je na 2 pseudo komponente, a korištena je Kessler-Lee korelacija za kritična svojstva i Pedersenova korelacija za acentrični faktor. Nakon regresije suma ponderiranih kvadrata odstupanja iznosila je 9.01

Dijeljenje plus frakcije metodom konstantnih molarnih udjela i regresija parametara

Nakon razdvajanja plus frakcije, rađena je regresija na p_c i T_c razdvojenih pseudokomponenti.

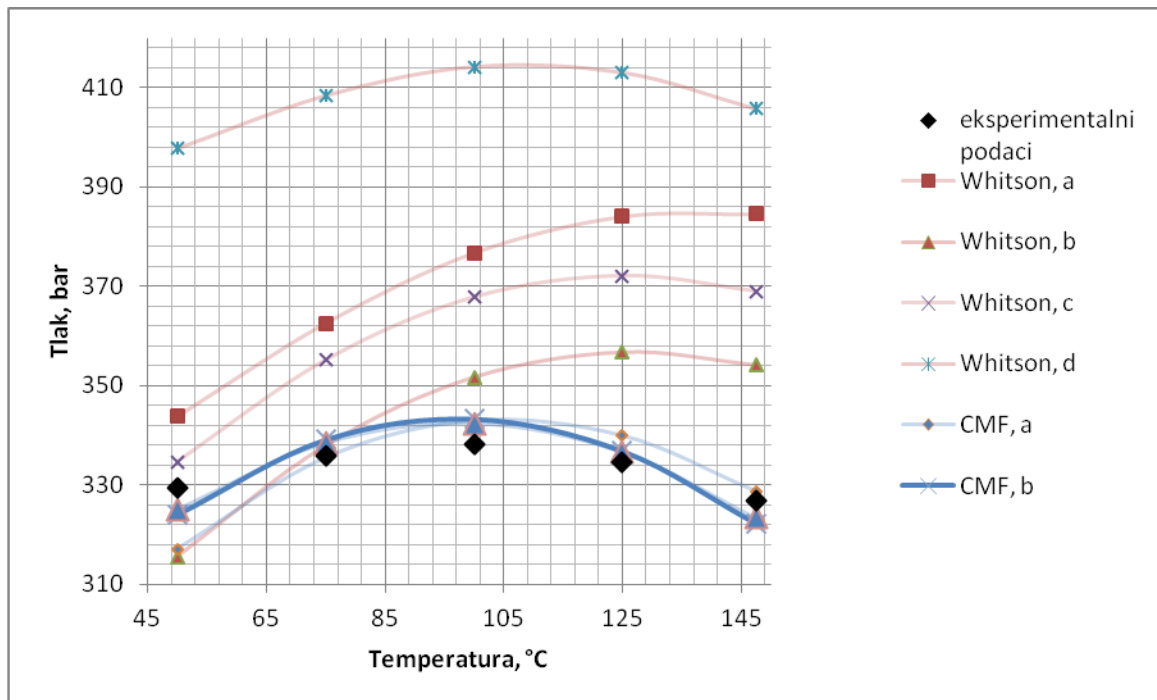
- a) Plus frakcija razdvojena je na 2 pseudo komponente, a korištena je Kessler-Lee korelacija za kritična svojstva i Edmisterova korelacija za acentrični faktor. Kako ne bi bilo problema s monotonosti (veći kritični tlak komponente u odnosu na prvu prethodnu), smanjena je gornja granica kritičnog tlaka s 1.5, što odgovara povećanju varijable do

50%, na 1.2, što odgovara povećanju varijable do 20% od svoje početne vrijednosti. Nakon regresije suma ponderiranih kvadrata odstupanja iznosila je 0.79

- b) Plus frakcija razdvojena je na 2 pseudo komponente, koristeći Kessler-Lee korelaciju i za kritična svojstva i za acentrični faktor. Nakon regresije suma ponderiranih kvadrata odstupanja iznosila je 0.52
- c) Plus frakcija razdvojena je na 2 pseudo komponente, a korištena je Kessler-Lee korelacija za kritična svojstva i Pedersenova korelacija za acentrični faktor. Nakon regresije suma ponderiranih kvadrata odstupanja iznosila je 0.41

Usporedba rezultata

Na slici 1 uspoređene su metode razdvajanja plus frakcije te njihove varijacije koje uključuju različiti broj novih pseudokomponentata te različite korištene korelacije za kritična svojstva i acentrični faktor. Eksperimentalni podaci koji su korišteni u regresiji su točke rosišta.



Slika 3.1. – Eksperimentalni tlakovi rosišta i računati tlakovi rosišta nakon nekoliko metoda razdvajanja plus frakcije

Metoda konstantnih molarnih udjela je pokazala najbolje rezultate, i to razdvajanjem na dvije pseudokomponente koristeći Kessler-Lee i Pedersen korelacije.

3.3. Odabir binarnih interakcijskih parametara

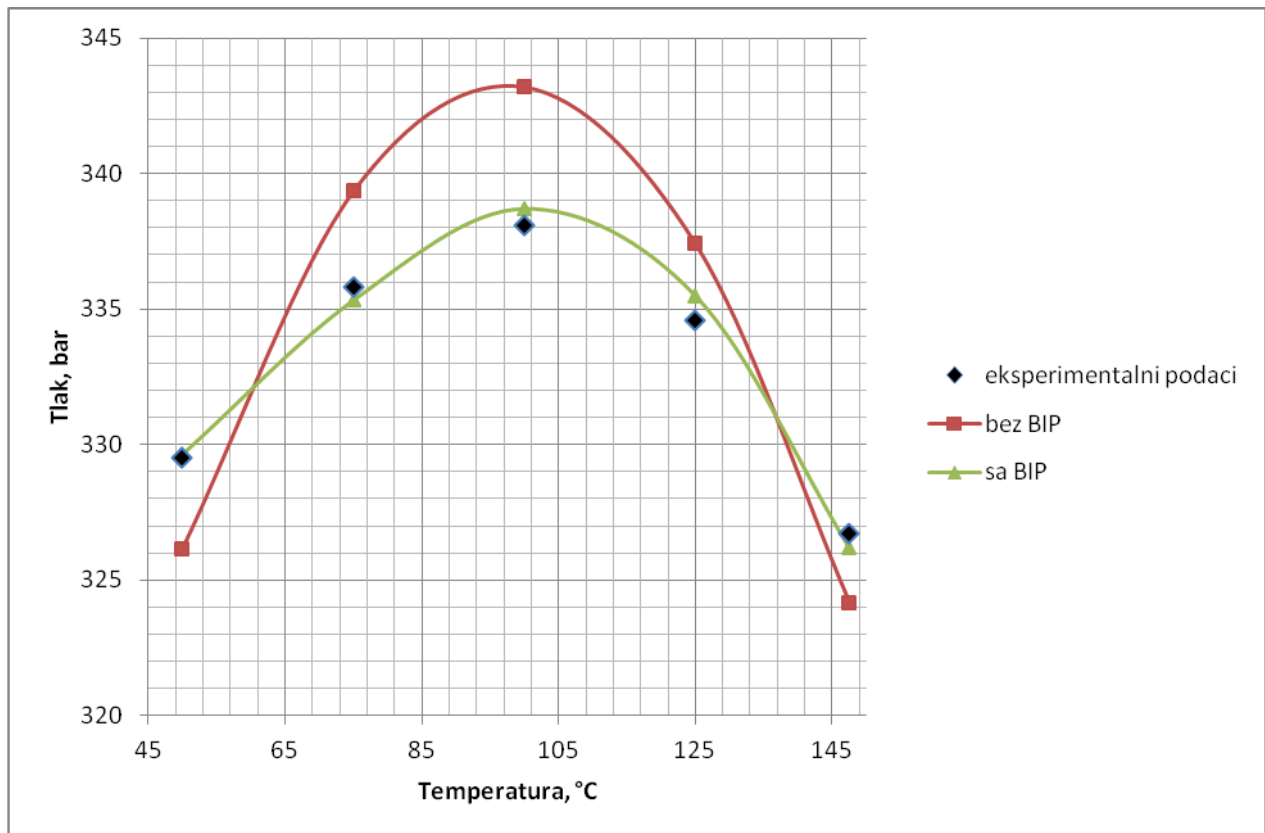
Binarni interakcijski parametar (BIP) je parametar koji uzima u obzir privlačne sile između molekula različitih veličina. BIP je empirijski parametar i smatra se kao parametar koji više služi podešavanju jednadžbe stanja, nego što predstavlja egzaktno definirano fizikalno svojstvo (Danesh, 1998.). Ipak, pravilo je da se prvo podešavaju BIP za komponente koje pripadaju različitim skupinama spojeva, tj. za komponente koje imaju velike razlike u veličini molekula (Goričnik 2006).

Uključivanje BIP-ova u regresiju za podešavanje jednadžbe stanja donosi više fleksibilnosti te se mogu dobiti bolji rezultati. Međutim, podešena jednadžba stanja može loše opisivati fluid

pri različitim temperaturama i pri slučaju izraženih gradijenata sastava u ležištu. Bolja karakterizacija fluida i plus frakcije može ukloniti potrebu za uvođenjem BIP-a u regresiju.

Neki autori predlažu upotrebu binarnih interakcijskih parametara, pogotovo u smjesama sa visokom koncentracijom CO₂ (Turek et al, 1980., Danesh 1998.)

Nakon razdvajanja plus frakcije na dvije pseudokomponente, uspoređeni su rezultati regresije samo na parametre p_c i T_c pseudokomponenti, te rezultati regresije na p_c i T_c i binarne interakcijske parametre između CO₂ i pseudokomponenti i također između metana i pseudokomponenti.



Slika 3.2. Eksperimentalni tlakovi rosišta i računati tlakovi rosišta nakon podešavanja binarnih interakcijskih parametara

Na slici 3.2 je uočljivo kako se upotrebom binarnih interakcijskih parametara kao regresijskog parametra postiže puno bolje „poklapanje“ s eksperimentalnim podacima.

3.4. Postupak regresije

Izabrana je Peng-Robinsonova jednađba stanja a regresija je napravljena u 5 koraka kao što je prikazano u tablici 3.10. Najbitnijem parametru, točki rosišta, dodijeljen je visok ponderacijski faktor jer se smatra pouzdanijim (točnijim) podatkom od ostalih. Broj varijabli koje sudjeluju u regresiji korisno je smanjiti, kako bi se izbjegli numerički problemi, pa su za pojedini korak regresije odabrane samo varijable čije podešavanje daje najbolje rezultate. Također, regresijski parametri se odnose samo na pseudokomponente jer se smatra da je točnost svojstava pseudokomponente upitna. U svakom koraku regresije korišteni su binarni interakcijski parametri jer je uspješnost njihove upotrebe prikazana u poglavlju 3.2.

U tablici 3.11. prikazani su konačni parametri podešene jednađbe stanja.

Tablica 3.10. Postupak regresije

korak regresije	Test	ponderacijski faktor	p_c	T_c	BIC (pseudokomponente s CO ₂ i C ₁)	Ω_A	Ω_B	RMS	ponderirani RMS
1	Točke rosišta	10	✓	✓	✓	✗	✗	0.0016	0.0164
2	Točke rosišta	10	✓	✓	✓	✗	✗	0.0092	0.0490
	Relativni volumen	5							
3	Točke rosišta	10	✓	✓	✓	✗	✗	0.0102	0.0477
	Relativni volumen	5							
	Gustoća tekuće faze	1							
4	Plinski faktor	1	✗	✓	✓	✓	✓	0.7019	0.8348
	Točke rosišta	10							
5	Volumen retrogradne kapljevine	1	✓	✓	✓	✓	✓	0.0334	0.0347
	Točke rosišta	10							
	Z faktor	1							
	Gustoća tekuće faze	1							

Tablica 3.11. Parametri podešene jednadžbe stanja

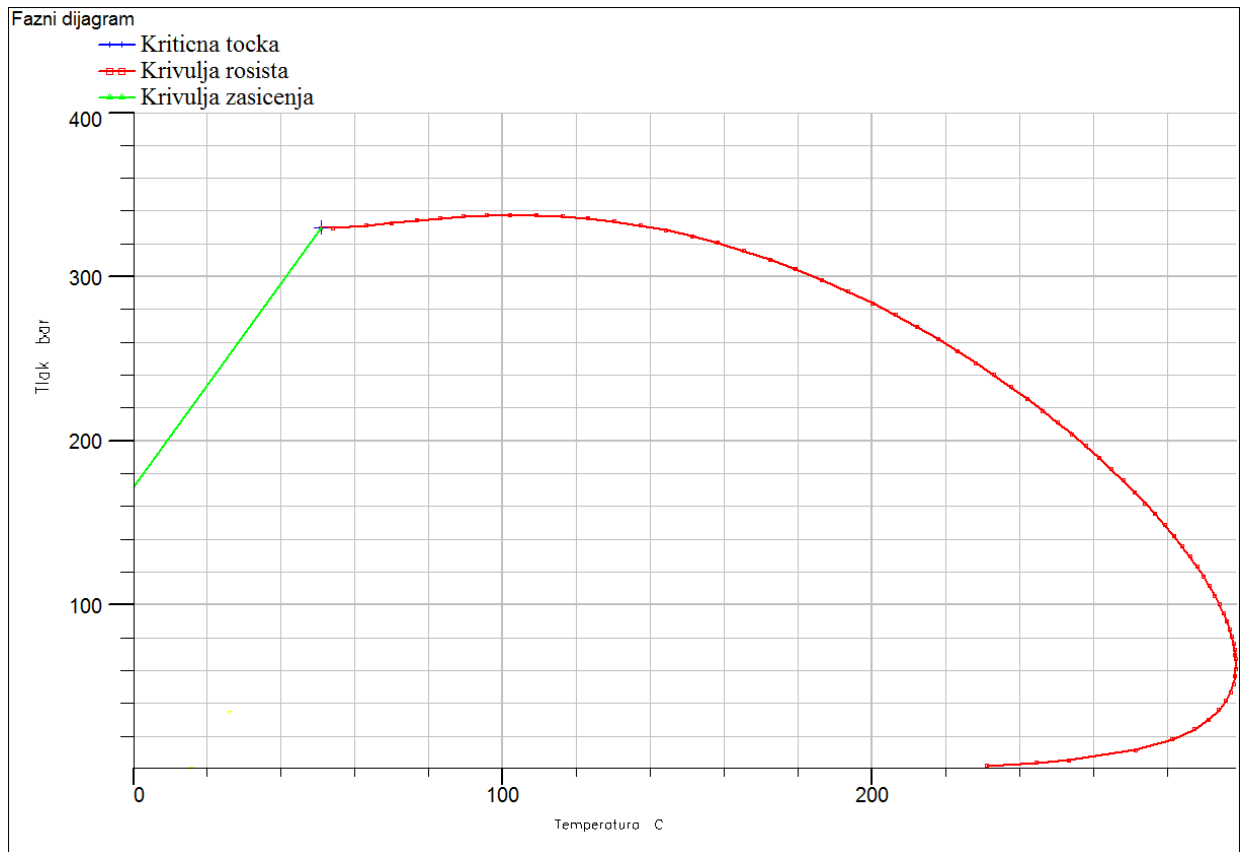
Komponenta	Molarna masa	Pc (bar)	Tc (bar)	Omega A	Omega B	Acentrički faktor	Parachors	V Crit (m ³ /kg-mole)	Z Crit	V Crit (Visc) (m ³ /kg-mole)	Z Crit (Visc)	Temperatura vrelišta (C)	Ref gustoća (kg-mole/m ³)	Ref temperatura (C)
N2	28.013	33.944	-146.95	0.45724	0.077796	0.04	41	0.09	0.29115	0.09	0.29115	-195.75	804	-195.05
CO2	44.01	73.866	31.55	0.45724	0.077796	0.225	78	0.094	0.27408	0.094	0.27408	-78.45	777	19.85
C1	16.043	46.042	-82.55	0.45724	0.077796	0.013	77	0.098	0.28473	0.098	0.28473	-161.55	425	-161.45
C2	30.07	48.839	32.28	0.45724	0.077796	0.0986	108	0.148	0.28463	0.148	0.28463	-88.55	548	-90.15
C3	44.097	42.455	96.65	0.45724	0.077796	0.1524	150.3	0.2	0.27616	0.2	0.27616	-42.05	582	-42.15
IC4	58.124	36.477	134.95	0.45724	0.077796	0.1848	181.5	0.263	0.28274	0.263	0.28274	-11.85	557	19.85
NC4	58.124	37.966	152.05	0.45724	0.077796	0.201	189.9	0.255	0.27386	0.255	0.27386	-0.45	579	19.85
IC5	72.151	33.893	187.25	0.45724	0.077796	0.227	225	0.308	0.27271	0.308	0.27271	27.85	620	19.85
NC5	72.151	33.701	196.45	0.45724	0.077796	0.251	231.5	0.311	0.26844	0.311	0.26844	36.05	626	19.85
C6	84	30.104	234.35	0.45724	0.077796	0.299	271	0.351	0.25042	0.351	0.25042	63.9	685	15.85
C7	96	29.384	274.85	0.45724	0.077796	0.3	312.5	0.392	0.25281	0.392	0.25281	91.9	722	15.85
C8	107	28.797	301.85	0.45724	0.077796	0.312	351.5	0.433	0.26082	0.433	0.26082	116.7	745	15.85
C9	121	26.304	329.85	0.45724	0.077796	0.348	380	0.484	0.25394	0.484	0.25394	142.2	764	15.85
FR1	157.31	11.892	381.09	0.3067	0.057011	0.89826	431.08	0.63223	0.13821	0.63223	0.13821	193.43	770.55	15.556
FR2	285.19	6.8438	544.08	0.3067	0.057011	1.1491	730.14	1.1332	0.11414	1.1332	0.11414	369.61	857.38	15.556

U tablici 3.11. su prikazani parametri podešene jednadžbe stanja. Svojstva čistih komponenti sve do C₉ nisu mijenjani jer su parametri koji se podešavaju za te komponente već poznati (iz publiciranih podataka, mjerenim na jednokomponentnom fluidu ili jednostavnim, najčešće binarnim sustavima). C₁₀₊ komponenta je podijeljena u dvije pseudokomponente, FR1 i FR2, gdje svaka komponenta sadrži 50% molarnog udjela C₁₀₊ frakcije.

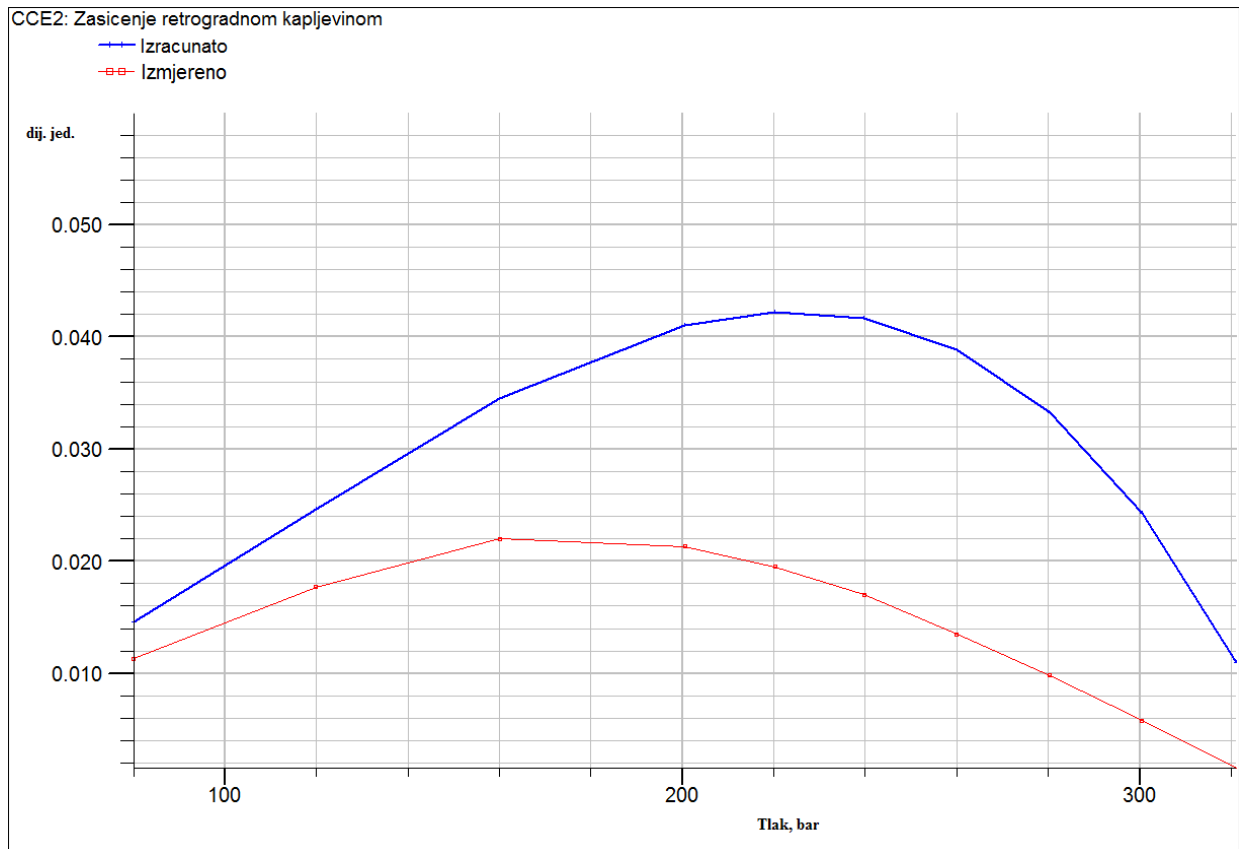
Usporedba s eksperimentalnim podacima

Za analiziranje točnosti podešavanjem parametara izmijenjene jednadžbe stanja, osim uspoređivanja izmjerenih (iz pVT analize) i izračunatih (regresijom, podešenom jednadžbom) podataka svih analiza, uspoređivalo se i podudaranje izračunatih podataka o ovisnosti tlaka o zasićenju retrogradnom kapljevinom, relativnom volumenu, Z faktoru otparenog plina, gustoći kapljevine pri standardnim uvjetima i GORu (prikazani na slikama 3.4, 3.5, 3.6, 3.7 i tablici 3.12.) s podacima iz CCE 2 testa, pri temperaturi od 75 °C, koji nije ni na jedan način sudjelovao u regresiji kako bi se prikazalo koliko dobro jednadžba stanja opisuje fluid i na drugim temperaturama.

U konačnici, moguće je prikazati podešenu jednadžbu stanja cjelovitim faznim dijagramom sustava.

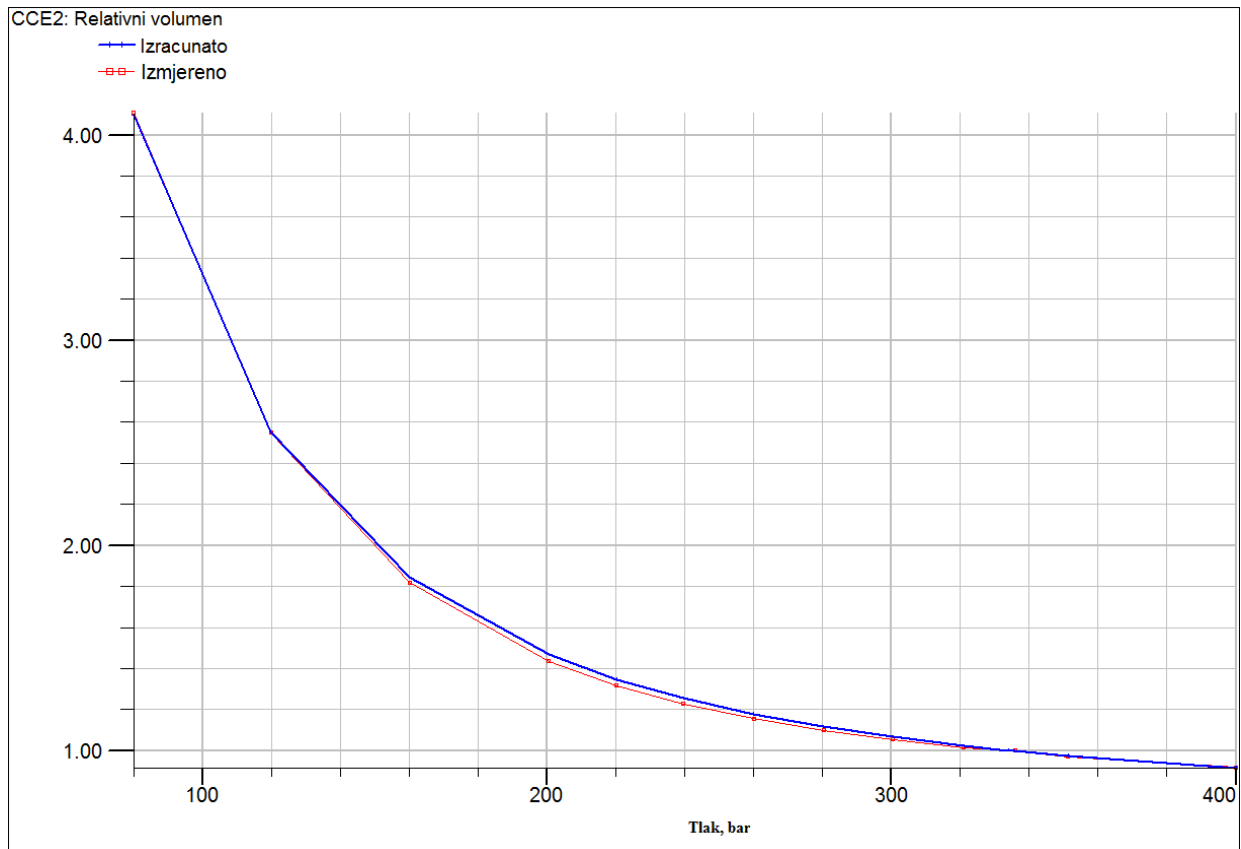


Slika 3.3. – Fazni dijagram podešenog fluida

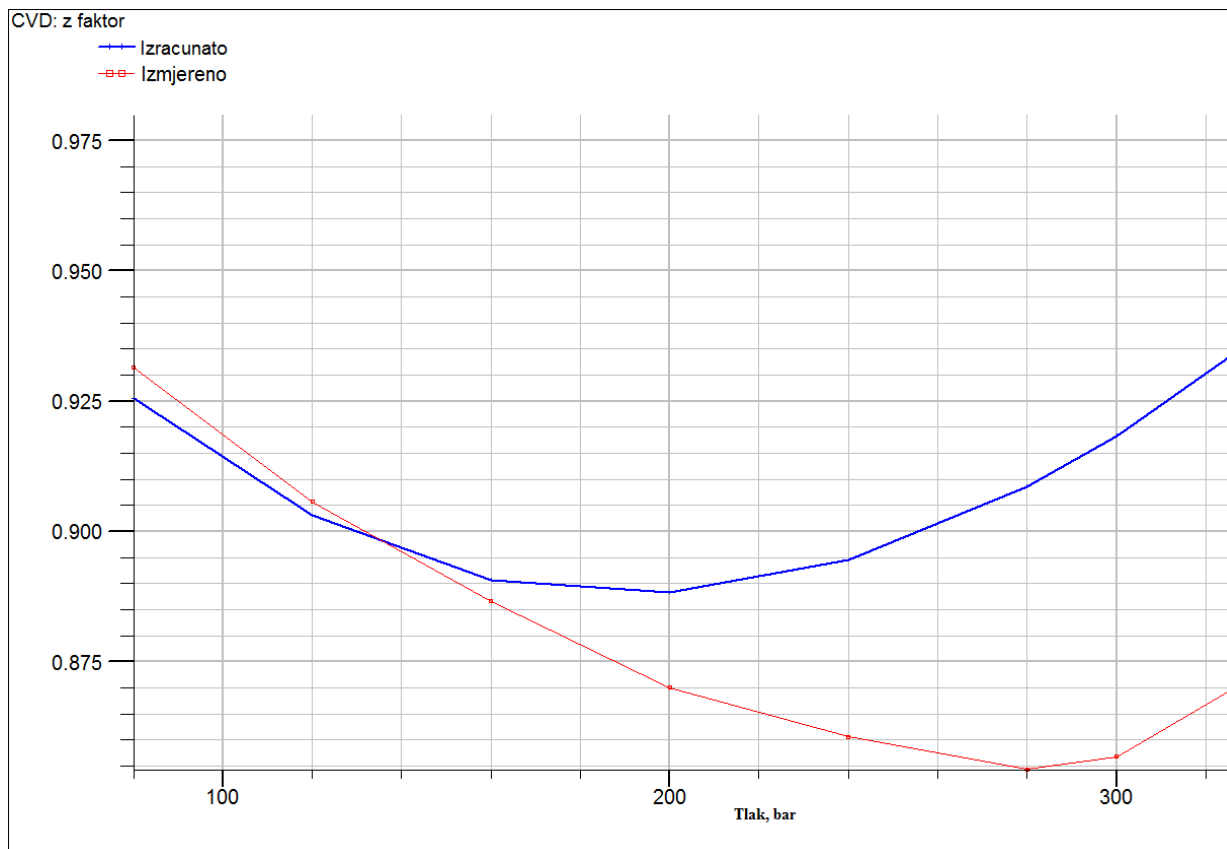


Slika 3.4. – Krivulje izračunatih i izmjerenih vrijednosti zasićenja retrogradnom kapljevnom

Slika 3.4. pokazuje kako nije postignuto slaganje računatih i mjenjenih podataka zasićenja retrogradnom kapljevnom, odnosno, model predviđa i do par postotaka manja zasićenja retrogradnom kapljevnom.



Slika 3.5. – Krivulja izračunatih i izmjerenih vrijednosti relativnih volumena

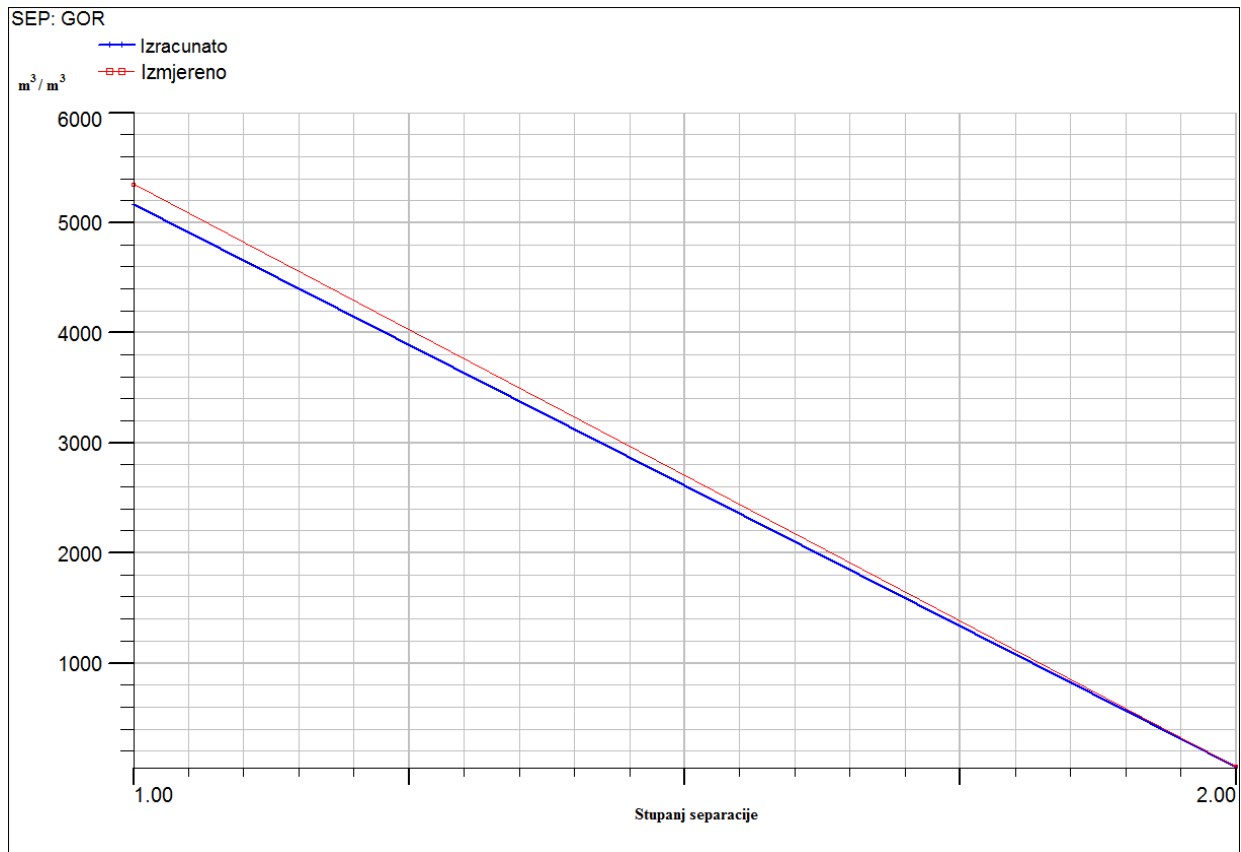


Slika 3.6. – Krivulja izračunatih i izmjerenih vrijednosti Z faktora otparenog plina iz CVD testa

Tablica 3.12. – Krivulja izračunatih i izmjerenih vrijednosti gustoće kondenzata

	Gustoća kapljevine (kg/m ³)	
	Prvi stupanj separacije	Drugi stupanj separacije
izmjereni podaci	779.71	792.84
izračunati podaci	775.2	797.44

Prvi stupanj separacije je separator pri tlaku od 35 bara i temperaturi od 26°C a drugi stupanj separacije odnosi se na skladišni rezervoar pri tlaku od 1.01325 bar i 15°C.



Slika 3.7. Krivulja izračunatih i izmjerenih vrijednosti plinskog faktora

4. PVT SIMULACIJA UTISKIVANJA CO₂ U KONDENZATNI SUSTAV

Nakon što proizvodnja postane premala da bi bila rentabilna, ležište je pogodno za utiskivanje CO₂ pošto je prije proizvodnje sadržavalo velike količine CO₂, dakle, ležište je taj fluid uspješno zadržavalo tisuće godina. Pri tome je potrebno predvidjeti fazno ponašanje od neke točke u dvofaznom području (tj. tlaka pri kojem bi krenulo utiskivanje CO₂, bilo zbog dopunskih metoda pridobivanja kondenzata, bilo zbog trajnog uskladištenje CO₂).

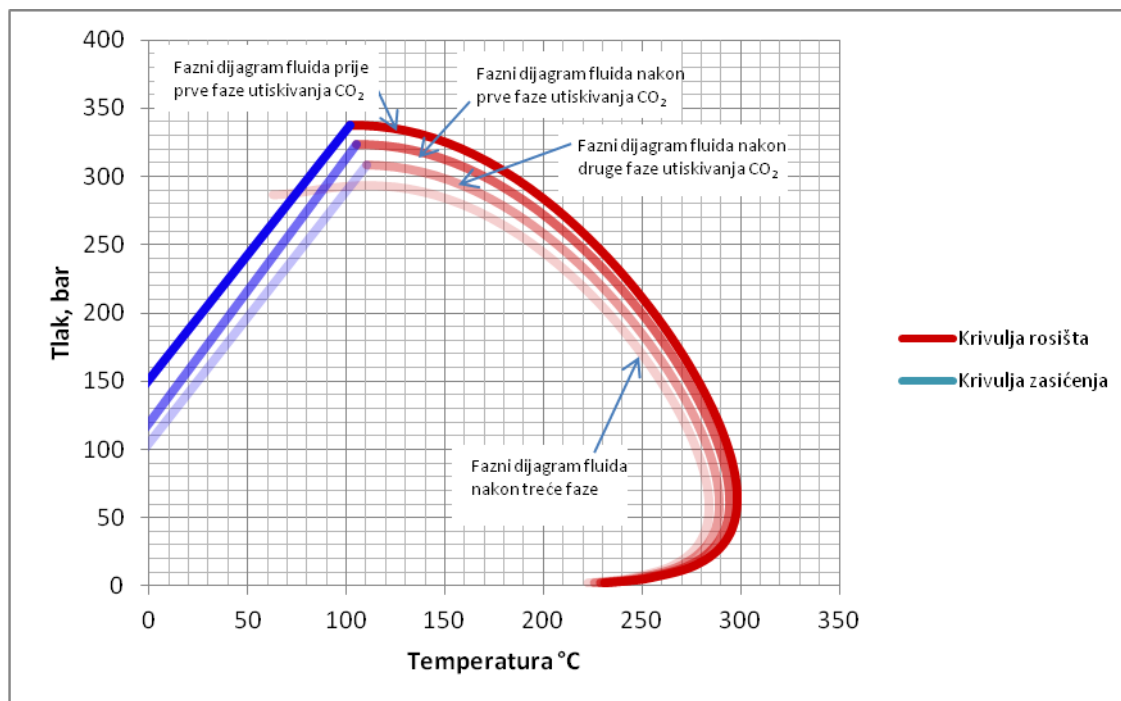
Nakon što je podešena jednadžba stanja, moguće je definirati novi sastav fluida s povećanim udjelom CO₂, pod pretpostavkom da se parametri na kojima je rađena regresija ne mijenjaju zbog povećanog udjela CO₂ u sastavu.

Korištena je funkcija „mix“ u Schlumberger pVTi programu pomoću koje su izmiješani podešeni sastav fluida s čistim CO₂ pri ležišnoj temperaturi. Ova opcija predstavlja zapravo normalizirani početni sastav u kojem je povećan postotak CO₂.

Simulirana su tri slučaja, te se prvenstveno razmatralo tlak zasićenja i fazni dijagram u cijelosti.

Tablica 4.1. – Sastav fluida pri svakoj od pojedinih faza utiskivanja CO₂

Komponenta	Ležišni fluid molarni udio (%)	CO ₂ molarni udio (%)	Faza 1 molarni udio (%)	Faza 2 molarni udio (%)	Faza 3 molarni udio (%)
N ₂	1.876	0	1.6884	1.5008	1.3132
CO ₂	53.4	100	58.06	62.72	67.38
C1	39.881	0	35.893	31.905	27.917
C2	1.574	0	1.4166	1.2592	1.1018
C3	0.79901	0	0.71911	0.63921	0.55931
iC4	0.175	0	0.1575	0.14	0.1225
NC4	0.315	0	0.2835	0.252	0.2205
iC5	0.123	0	0.1107	0.098401	0.086101
NC5	0.13	0	0.117	0.104	0.091001
C6	0.145	0	0.1305	0.116	0.1015
C7	0.166	0	0.1494	0.1328	0.1162
C8	0.143	0	0.1287	0.1144	0.1001
C9	0.103	0	0.092701	0.082401	0.072101
FR1	0.58501	0	0.52651	0.468	0.4095
FR2	0.58501	0	0.52651	0.468	0.4095



Slika 4.1 – Fazni dijagrami fluida prije i nakon pojedinih faza utiskivanja CO₂

Također, izračunate su gustoće fluida pri ležišnoj temperaturi od 147.5 °C i ležišnom tlaku od 326.7 bar za svaku od faza utiskivanja, odnosno za različite udjele CO₂. Fluid se pri tim pVT uvjetima nalazi u jednofaznom području pa je prikazana samo gustoća plina.

Tablica 4.2. – Tlakovi zasićenja i gustoća plina pri ležišnim uvjetima

	Tlak zasićenja (bar)	Gustoća plina (kg/m³)
Faza 1	313.3	361.73
Faza 2	299.6	375.44
Faza 3	285.2	389.75

5. ZAKLJUČAK

Rađena je regresija parametara jednadžbe stanja na sastav kondenzata. Sastav je karakterističan zbog udjela ugljičnog dioksida koji je veći od 50% te stoga predstavlja dobar primjer za podešavanje jednadžbe stanja za sustave u koje bi se utiskivao CO₂, bilo zbog dodatnog iscrpka ili zbog trajnog uskladištenja u plinska i kondenzatna ležišta.

S druge strane, ovakav fluid je težak za eksperimentalnu karakterizaciju zbog netočnosti pri određivanju komponentnog udjela CO₂ u ukupnom sastavu. Drugi parametar sastava koji može biti netočan jest molarna masa plus frakcije, međutim, taj problem predstavlja i jedan od glavnih razloga zašto se pVT analize već uobičajeno usklađuju sa pVT simulacijskim podacima.

U literaturi se još ne može pronaći jednoznačan postupak regresije parametara. To je zato jer se prije regresije parametara JS, poput Ω_A , Ω_B i kritičnih parametara primjenjuje niz različitih korelacija za kritične veličine, tlak vrelišta i acentrični faktor te molekulske mase plus frakcija. Pored činjenice da će odabir različitih jednadžbi stanja davati različite rezultate nakon regresije istih parametara, također je ustanovljeno kako 2 različita računalna softwera (PetEX PVTp i Schlumberger PVTi), regresijom istih parametara daju različite rezultate, što se može pripisati različitim matematičkim metodama regresije.

Nakon niza manje uspješnih regresija, definiran je postupak koji za dotični slučaj fluida daje najbolje rezultate koje je bilo moguće dobiti:

1. Odabir Peng-Robinsonove jednadžbe stanja
2. Dijeljenje C₁₀₊ komponente u dvije pseudokomponente Whitsonovom metodom, FR1 i FR2, gdje svaka komponenta sadrži 50% molarnog udjela C₁₀₊ frakcije,
3. Podešavanje binarnih interakcijskih parametara pseudokomponenta s CO₂ i C₁, kritičnih tlakova i temperatura do najmanjeg odstupanja računatih tlakova rosišta od mjerenih.
4. Tek za volumen retrogradne kapljevine, gustoće tekuće faze pri standardnim uvjetima i Z faktor plina korišteni su parametri Ω_A , Ω_B .

Iz uspoređivanih rezultata u dijagramima te uvidom u pogreške (relativne pogreške i RMS) može se zaključiti kako je ovaj postupak dao izvrsne rezultate za određivanje granice dvofaznog područja, međutim da su fazne promjene i odnosi volumena tekuće i plinske faze unutar dvofaznog područja manje točni. Spomenuta manja točnost unutar dvofaznog područja vjerojatno ovisi o netočnosti eksperimentalnog mjerenja udjela CO₂ u sastavu.

Bilo je moguće pokušati normalizirati sastav pretpostavljajući manje ili veće udjele CO₂, međutim nekoliko je razloga zašto to nije učinjeno:

- Postupak regresije za jedan sastav proces je koji traje mjesecima (u radu je opisan samo najuspješniji postupak)
- Ne postoji statistika o pogreškama eksperimentalnih određivanja udjela CO₂ u laboratoriju – pogreška definitivno postoji, ali njen raspon nije kvantitativno definiran
- Nije poznato da li je izmjeren preveliki ili premali udio CO₂

Nakon podešavanja parametara jednadžbe stanja, simulirani su slučajevi nakon određene količine “utisnutog” CO₂. Kritički sagledavajući podešenu jednadžbu stanja, tj. da daje jako dobre rezultate u određivanju tlakova rosišta, dobre rezultate za volumene pri standardnim uvjetima i lošije rezultate za dvofazno područje, može se zaključiti kako bi ovakva JS bila dobar temelj za procjenu (komponentnu ležišnu simulaciju) utiskivanja CO₂ u uvjetima potpunog miješanja iznad tlaka rosišta.

Potrebno je napomenuti kako je dostupna analiza rađena prema standardnoj eksperimentalnoj proceduri pVT analize kondenzata, tj. za detaljnije razmatranje optimalnog postupka regresije parametara JS u svrhu karakterizacije plina s visokim udjelom CO₂, bilo bi potrebno izraditi detaljnu eksperimentalnu pVT studiju (dugotrajniju i opsežniju, nego što se izvodi prema standardnoj proceduri za pVT analize u laboratoriju), koja bi sadržavala preciznije mjerenje sastava te preciznija mjerenja sastava faza i mješivosti.

LITERATURA:

- 1.) B. Goričnik, 2006. *Termodinamika ugljikovodika*, Zagreb
- 2.) Danesh, A., 1998. *pVT and phase behaviour of petroleum reservoir fluids*, Elsevier B.V., Amsterdam.
- 3.) Al-Meshari, A. A. i McCain, W.D., 2006. *An accurate set of correlations for calculating critical properties and acentric factors for single carbon number groups*, SPE Tehnical symposium of Saudi Arabia section
- 4.) M.G. Kesler, B.I.Lee, 1976. *Improve prediction of enthalpy of fractions*, Hydro. Proc., 55, 153-158
- 5.) R.H. Cavett, 1962. *Physical data for distillation calculations – Vapour-Liquid Equilibrium*, Proc. 27th Annual Meeting, API, Dallas
- 6.) W.C. Edmister , 1958. *Applied hydrocarbon thermodynamics, part 4: compressibility factors and equations of state*, Pet. Refiner, 37, 173-175
- 7.) M.R. Riazi, T.E. Daubert, 1980. *Simplidy Property Predictions*, Hydro. Proc. 23, 115-116
- 8.) *Petroleum Experts User Manual*, IPM pVTp, version 8.0, prosinac 2007.
- 9.) *Schlumberger pVTi Reference Manual*, 2009.
- 10.) C.H. Twu, 1984. *An Internally Consistent for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids*, Fluid Phase Equilibria, 137-150
- 11.) M.R, Riazi, T. A. Al-Sahhaf, 1996. *Physical Properties of Heavy Petroleum Fractions and Crude Oils*, Fluid Phase Equilibria, 117, 217-224.
- 12.) O.S. Isehunwa, G.K. Falade, 2007. *Improved Characterization of Heptanes-Plus Fractions of Light Crudes*, SPE 111918-MS
- 13.) Ali A. Al-Meshari, W. D. McCain, 2007. *Validation of Splitting the Hydrocarbon Plus Fraction: First Step in Tuning Equation of State*, SPE 104631-MS

- 14.) Whitson, C.H., 1983. *Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions*, SPE Journal, Vol. 23, No. 4, 683-694.
- 15.) Hassan S. Naji, 2010. *Feasible C7+ Splitting Methods, An Object Oriented Approach*, <http://www.ijens.org/105301-6767%20IJET-IJENS.pdf>, preuzeto: 10.5.2012.
- 16.) Turek, E.A., i dr., 1980. *Phase Equilibria in Carbon Dioxide-Multicomponent Systems, Experimental Data and Improved Prediction Techniques*, SPE 9231, Proc.Of 55th Ann. Conf. (Rujan 1980.)
- 17.) Whitson, C.H., Andersen, T.F. & Søreide, I., 1989. *C₇₊ Characterization of Related Equilibrium Fluids Using the Gamma Distribution, C₇₊ Fraction Characterization*, L.G. Chorn and G.A. Mansoori (eds.), *Advances in Thermodynamics*, Taylor & Francis, New York City 1, 35–56.
- 18.) Pedersen, K. S., Milner, J., Sørensen, J., 2004. *Cubic Equations of State Applied to HT/HP and Highly Aromatic Fluids*, SPE Journal
- 19.) Pedersen, K., S., 1994.: *Prediction of Cloud Temperatures and Amount of Wax Precipitation*, SPE Production and Facilities
- 20.) Soave, G., 1972. *Equilibrium constants from a modified Redlich Kwong equation of state*, Chem. Eng. Sci , Vol. 27, No 6
- 21.) Peng, D. Y. i Robinson, D. B., 1976.: *A New Two-Constant Equation of State*, Ind. Eng. Chem. Fundamen., vol. 15
- 22.) Peneloux, A., Rausy, E., Freze, R., 1982. *A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes*. Fluid Phase Equilib.(8) 7-23.
- 23.) Thomassen, P., Pedersen, K.S. I Fredenslund, A.A., 1986. *Adjustment of C₇₊ molecular weights in the characterization of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons*, SEP Report 8617, Institute for Kemiteknik, the Technical University of Denmark
- 24.) Pedersen, K.S., Thomassen, P., Fredenslund, A.A., 1989. *Advances in thermodynamics*. 1, 137