

PRACA DYPLOMOWA MAGISTERSKA

Imię i nazwisko: **Sławomir Karwowski**

Kierunek studiów: **Inżynieria Naftowa i Gazownicza**

Specjalność: **Inżynieria Gazownicza**

Temat pracy dyplomowej:

**ALGORYTMY WYZNACZANIA WYKŁADNIKA GAZOWO-
KONDENSATOWEGO NA PODSTAWIE
ZMODYFIKOWANEGO RÓWNANIA STANU PENG-
ROBINSONA**

**ALGORITHM OF CONDENSATE GAS RATIO
DETERMINATION USING MODIFIED PENG-ROBINSON
EOS**

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Stanisław Nagy

Ocena pracy:

Kraków 2018

OŚWIADCZENIE

Uprzedzony o odpowiedzialności karnej na podstawie art. 115 ust. 1 i 2 ustawy z dnia 4 lutego 1994 r. o prawie autorskim i prawach pokrewnych (t.j. Dz.U. z 2006 r. Nr 90, poz. 631 z późn. zm.): „Kto przywłaszcza sobie autorstwo albo wprowadza w błąd co do autorstwa całości lub części cudzego utworu albo artystycznego wykonania, podlega grzywnie, karze ograniczenia wolności albo pozbawienia wolności do lat 3. Tej samej karze podlega, kto rozpowszechnia bez podania nazwiska lub pseudonimu twórcy cudzy utwór w wersji oryginalnej albo w postaci opracowania, artystyczne wykonanie albo publicznie zniekształca taki utwór, artystyczne wykonanie, fonogram, wideogram lub nadanie.”, a także uprzedzony o odpowiedzialności dyscyplinarnej na podstawie art. 211 ust. 1 ustawy z dnia 27 lipca 2005 r. Prawo o szkolnictwie wyższym (t.j. Dz. U. z 2012 r. poz. 572, z późn. zm.) „Za naruszenie przepisów obowiązujących w uczelni oraz za czyny uchybiające godności studenta student ponosi odpowiedzialność dyscyplinarną przed komisją dyscyplinarną albo przed sądem koleżeńskim samorządu studenckiego, zwanym dalej "sądem koleżeńskim", oświadczam, że niniejszą pracę dyplomową wykonałem(-am) osobiście i samodzielnie i że nie korzystałem(-am) ze źródeł innych niż wymienione w pracy.

.....
(Podpis autora)

Niniejszą pracę dedykuję moim rodzicom: **Agacie**
i **Krzysztofowi Karwowskim**, a także **Monice**
Czapeczce. Dziękuję, że nie pozwoliliście mi
odpuścić.

Za pomoc, wyrozumiałość oraz przekazaną wiedzę
bardzo serdecznie dziękuję mojemu promotorowi:
Prof. dr hab. inż. Stanisławowi Nagy.

Spis treści

Wstęp	6
1. Złoża gazowo kondensatowe.	8
1.1. Charakterystyka złóż gazowo – kondensatowych.	8
1.2. Kondensacja wsteczna.	9
1.3. Właściwości złoża gazowo - kondensatowego.	9
1.4. Równowaga fazowa faz występujących w produkcji węglowodorów.	10
1.5. Podstawy teoretyczne obliczeń równowagi fazowej[5].	12
1.6. Potencjał chemiczny i-tego składnika[5].	14
1.7. Fugatywność.	15
1.8. Równania Stanu (<i>Equations of State</i>).	16
1.9. Równanie Van der Waalsa.	17
1.10. Równanie stanu Penga – Robinsona oraz jego modyfikacje[6].	19
1.11. Modyfikacja równania Penga – Robinsona (<i>Volume Translation</i>).	21
1.12. Modyfikacja Równania Penga – Robinsona: Tsai – Chen[8].	24
1.13. Charakteryzacja węglowodorów z grupy C7+[2].	26
1.14. Dopasowanie Równania stanu do zmierzonych danych (danych rzeczywistych)[2].	29
2. Algorytmy wyznaczania równowagi fazowej dla układu wieloskładnikowego. TEST CVD.	33
2.1. Dane zmierzone	33
2.2. Algorytmy obliczeń równowagowych	36
2.3. Wyznaczenie wartości stałej równowagi K_i	37
2.4. Obliczenia zawartości fazy gazowej oraz ciekłej przy użyciu Równania Rachford – Rice’a	37
2.5. Wyznaczanie rozwiązań Równania Penga Robinsona[13].	40
2.6. Flash Calculations. Wyznaczanie wykresu dwufazowego p-T przy użyciu algorytmów zaimplementowanych w Visual Basic for Applications.	42
2.7. Test CVD (<i>Constant Volume Depletion</i>)[12].	44
2.8. Separacja gazu kondensatowego[12].	46
3. Analiza wyników (porównanie wyników dla klasycznego PR EOS oraz VTPR EOS).	50
3.1. Wyniki uzyskane dla pierwszego składu płynu	50
3.1.1. Wyniki dla Klasycznego Równania Penga Robinsona (równanie..)	50

3.1.2. Wyniki dla Zmodyfikowanego Równania Penga Robinsona (Tsai – Chen równanie..)	55
3.2. Wyniki dla drugiego składu płynu	66
3.2.1. Wyniki dla Klasycznego Równania Penga Robinsona	66
3.2.2. Wyniki dla Zmodyfikowanego Równania Penga Robinsona (Tsai – Chen) ...	71
Wnioski	82
Bibliografia	85

Wstęp

Przedmiotem niniejszej pracy dyplomowej jest przegląd dostępnych metod obliczeń wykładnika gazowo – kondensatowego przy użyciu Równań Stanu, a w szczególności Zmodyfikowanych Równań Stanu Penga – Robinsona dla złóż gazowo - kondensatowych.

Temat obliczeń termodynamicznych przy użyciu Równań Stanu jest opisywany w literaturze od 1873 roku, kiedy to zostało opisane jedno z pierwszych Równań Stanu – Równanie van der Waalsa. Od tego czasu powstały setki modyfikacji i równań mające na celu coraz dokładniejsze opisywanie stanu równowagi termodynamicznej. Bardzo istotną rolę w kwestii rozwoju badań odgrywa Równanie Stanu Penga – Robinsona (1976 r.) oraz jego późniejsze modyfikacje. W przemyśle naftowym i gazowniczym obliczenia termodynamiczne odgrywają znaczącą rolę, potwierdzając lub negując opłacalność inwestycji[1].

Celem pracy dyplomowej jest kompleksowe przedstawienie algorytmów wykorzystywanych do obliczeń termodynamicznych w przypadku mieszanin substancji występujących w złożach gazowo – kondensatowych oraz podstawy ich programowania. Cel wynika z faktu coraz częstszych instalacji wydobywczych na złożach gazowo – kondensatowych oraz możliwości optymalizacji wydobycia płynów z takich złóż.

Pierwsza część niniejszej pracy dyplomowej poświęcona jest zarysowi właściwości złóż gazowo – kondensatowych, płynów złożowych, a także na podstawy teoretyczne obliczeń termodynamicznych i Równania Stanu. Przedstawia ona różnicę między przedstawionymi Równaniami Stanu oraz wyjaśnia ideę ich modyfikacji. Dodatkowo przedstawia podstawy analitycznych metod wykorzystywanych do dopasowania wyników równań i wzorów do danych rzeczywistych otrzymanych z pomiarów w złożach, odwiertach, a także na powierzchni. Jest wstępem do przedstawienia konkretnych schematów oraz algorytmów obliczeniowych z części drugiej.

Część druga jest zbiorem schematów postępowania oraz algorytmów wykorzystywanych w celu obliczeń termodynamicznych. Prezentuje wzory i metody obliczeń w przypadkach mieszanin, które występują w złożach gazowo –

kondensatowych. Charakteryzuje test CVD (*Constant Volume Depletion*) wykorzystywany do uzyskania informacji na temat własności, parametrów oraz zachowania płynu złożowego przy zmieniających się parametrach ciśnienia, składu oraz temperatury. Dodatkowo zaprezentowane zostały podstawy separacji płynów gazowo – kondensatowych wraz z wytycznymi dotyczącymi optymalizacji tego procesu. Wszelkie algorytmy wykorzystywane do obliczeń zostały zaprogramowane przy użyciu języka programowania *Visual Basic for Applications* w programie *Microsoft Office Excel 2007*.

Część trzecia jest przedstawieniem otrzymanych wyników z zaprogramowanych obliczeń termodynamicznych. Zawiera tabele, wykresy oraz porównania wyników wraz z opisem. Przedstawia dobór użytych narzędzi oraz technik programowania. Zawiera opis, a także analizę uzyskanych rozwiązań.

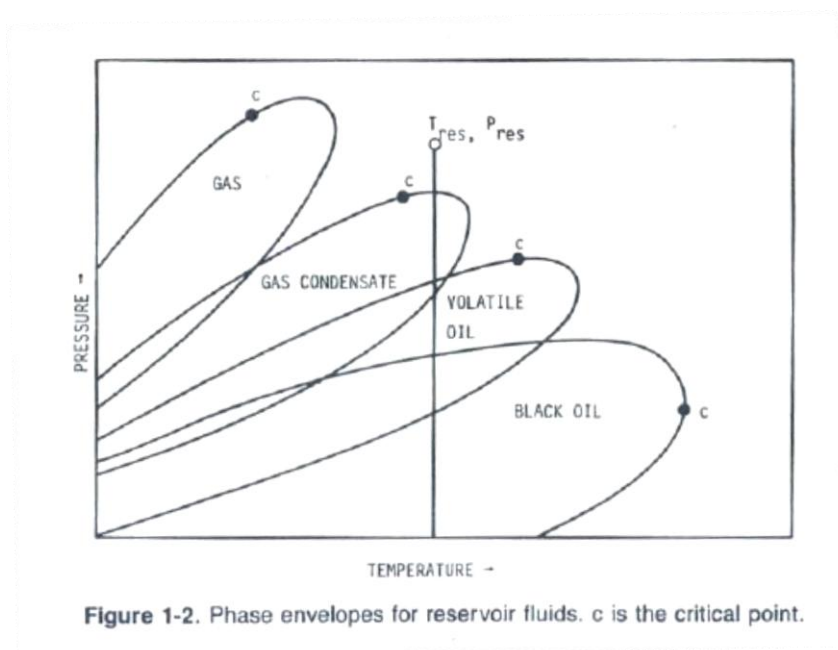
Cała praca zakończona jest zbiorem wniosków oraz spostrzeżeń, a także analizą osiągnięć wynikających z tej pracy.

1. Złoża gazowo kondensatowe.

1.1. Charakterystyka złóż gazowo – kondensatowych.

Płyny złożowe znajdujące się w złożach naftowych składają się głównie z ropy naftowej oraz gazu ziemnego. Właściwości oraz proporcje płynów złożowych zasadniczo zależą od: składu płynu złożowego, temperatury oraz ciśnienia. W zdecydowanej większości płyny złożowe składają się z węglowodorów, a dodatkowo mogą występować składniki niewęglowodorowe takie jak: azot czy dwutlenek węgla. Temperaturę złóż naftowych traktuje się najczęściej jako stałą w całym złożu lub jako funkcję zależną od głębokości. Ciśnienie płynów w złożu zmniejsza się wraz z wydobyciem, co także powoduje zmiany w składzie płynu złożowego[2].

Pedersen, Thomassen i Fredenslund w swojej pracy[3] proponują podział płynów złożowych na: gaz (*gas*), gaz kondensatowy (*gas condensate*), lotną ropę (*volatile oil*) oraz ropę ciężką (*black oil*). Brulé oraz Whitson w swoim monogramie[2] idąc jeszcze o krok dalej dzielą gaz na gaz suchy (*dry gas*) i gaz mokry (*wet gas*). Zaznaczają oni, że złożoność obliczeń fazowych jest zdecydowanie większa dla gazu kondensatowego oraz lotnej ropy niż dla ropy ciężkiej.



Rysunek 1. Wykresy fazowe dla różnych rodzajów złóż (Źródło [5])

Klasyfikacji złóż węglowodorów dokonuje się głównie na podstawie temperatury złożowej w stosunku do temperatury krikodentemu. Złoże gazowo - kondensatowe posiada temperaturę złożową wyższą od temperatury krytycznej, ale niższą od temperatury krikodentemu. W przypadku złóż gazowych temperatura złożowa jest wyższa od temperatury krikodentemu, a złóż ropnych niższa od temperatury krytycznej.

1.2. Kondensacja wsteczna.

Kondensacja wsteczna (*retrograde condensation*) jest procesem wykraplania się kondensatu ze złoża gazu kondensatowego po przekroczeniu punktu rosy w wyniku spadku ciśnienia. Zjawisko to ma wpływ na eksploatację, a problemy z niego wynikające to[4]:

- Zmniejszenie przepuszczalności skały w wyniku pojawienia się ciekłych węglowodorów w porach skały.
- Wykraplanie się węglowodorów ze zmiennym natężeniem – zmiana zawartości w gazie wydobywanym na powierzchnię.
- Obciążenie słupa wydobywanego gazu kondensatem – możliwe kumulowanie kondensatu na dnie odwiertu.

1.3. Właściwości złoża gazowo - kondensatowego.

Temperatura złożowa znajdująca się między temperaturą krikodentemu, a temperaturą krytyczną jednoznacznie określa złoże gazowo - kondensatowe. Wykładnik gazowo - ropny (GOR) dla tego typu złóż będzie zawierał się w przedziale 570-30000 nm³/nm³ (3200 – 150000 scf/stb). Z praktycznych powodów złoża o wartości GOR powyżej 10000 nm³/nm³ mogą być traktowane jako złoża gazu mokrego[5]– temperatura złożowa jest bliska temperaturze krikodentemu.

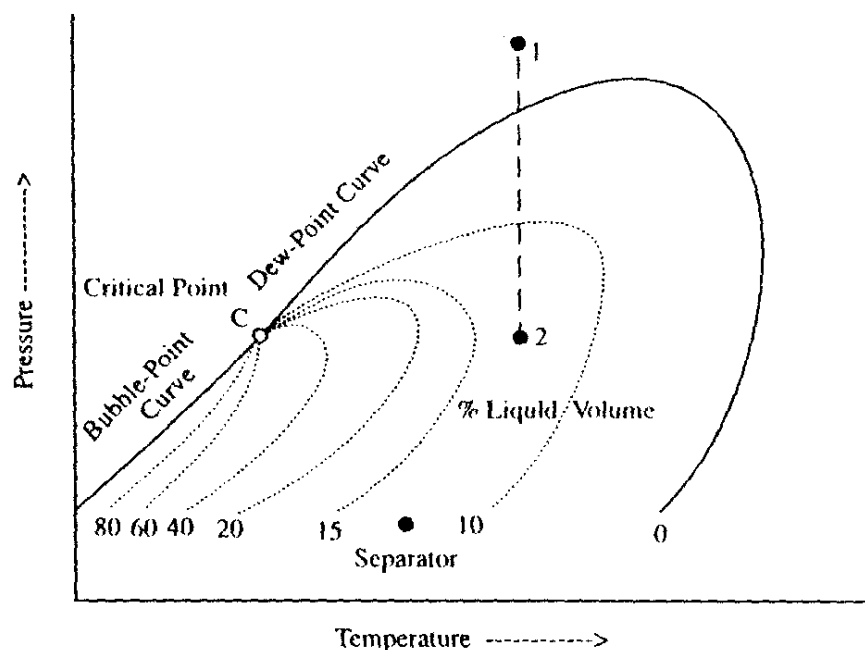


Figure 1.23. Phase diagram of gas condensate.

Rysunek 2. Wykres fazowy złoża gazowo - kondensatowego (Źródło [5])

Koncentracja węglowodorów C7+ jest zwykle mniejsza niż 12,5% molowych. Ciężar kondensatu zawiera się w granicach 0,74 – 0,82 (60 to 40 stAPI).

1.4. Równowaga fazowa faz występujących w produkcji węglowodorów.

Złoża węglowodorów występują w postaci jednofazowej lub dwufazowej. Złoża gazowe występują zawsze w układzie jednofazowym natomiast złoża ropne oraz złoża gazowo – kondensatowe występują w układzie jednofazowym powyżej krzywej nasycenia. Wraz z przekroczeniem krzywej nasycenia znajdują się one w układzie dwufazowym. Faza jest częścią systemu o jednakowych właściwościach fizycznych i chemicznych, jednorodnym składzie oraz oddzielona jest od innych faz systemu powierzchnią graniczną. W przypadku produkcji węglowodorów najistotniejszym zagadnieniem jest równowaga fazowa między fazą ciekłą (ropa naftowa, woda), a fazą gazową (gaz ziemny). Występuje także faza stała (hydraty), jednak nie będzie ona poruszana w ramach tej pracy. Fazy

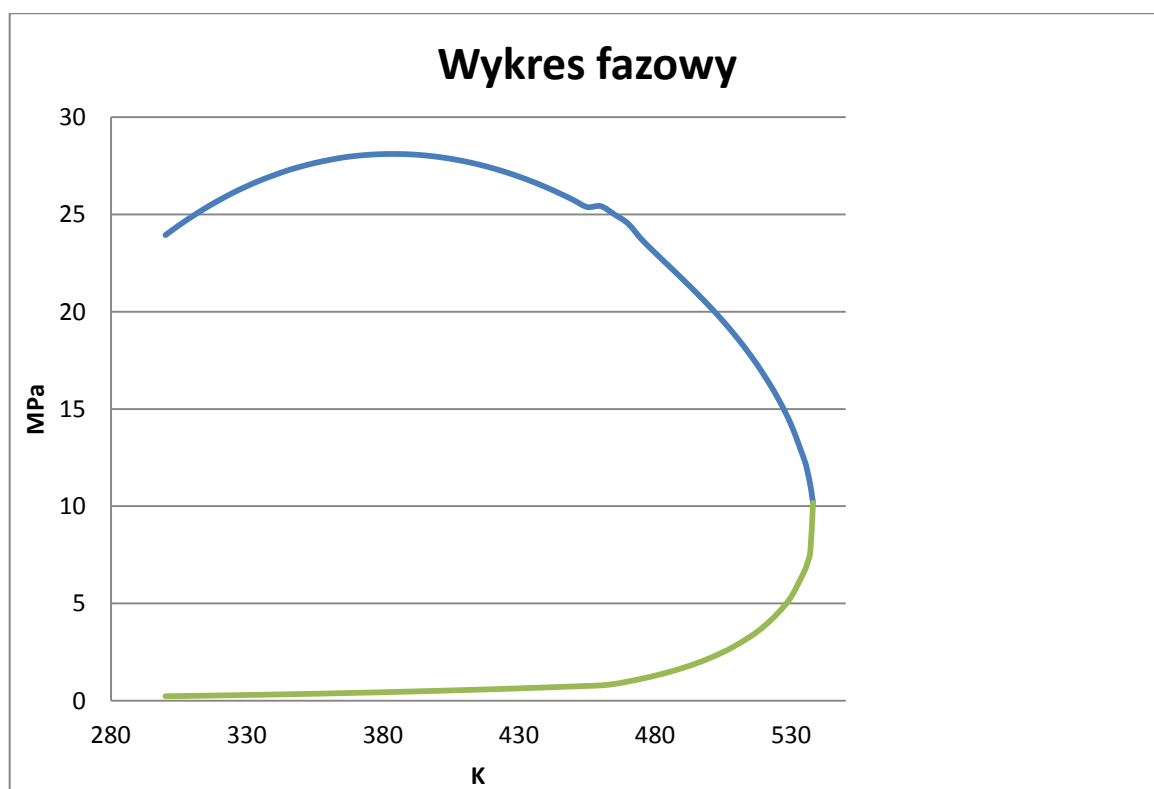
istnieją w równowadze, kiedy zmienne opisujące tę równowagę pozostają stałe w miejscu i czasie. Zmienne opisujące stan równowagi to ciśnienie, temperatura oraz skład mieszaniny (w ujęciu molowym)[1].

Przykładowy wykres fazowy płynu złożowego wygenerowany w arkuszu 1 z użyciem klasycznego Równania Penga – Robinsona dla mieszaniny o składzie:

Tabela 1. Przykładowy skład płynu ze złoża g -k

Składnik	%
C1	61,35
C2	11,03
C3	6,53
iC4	0,39
nC4	0,43
iC5	0,15
nC5	0,19
C6	0,39
C7+	19,54
SUMA	100

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 3. Wykres fazowy dla przykładowego płynu ze złoża g – k (Źródło: opracowanie własne)

Obliczenia równowagowe są niezbędne do przewidywania warunków oraz wydajności separatorów napowierzchniowych, a co za tym idzie do optymalizacji inwestycji związanych z wydobyciem węglowodorów ze złoża naftowego.

Obliczenia równowagowe opierają się o pojęcia stałej równowagi fazowej (K) oraz fugatywności. Fugatywność jest funkcją temperatury i ciśnienia, która pomaga wyznaczyć ciśnienie efektywne dla gazów rzeczywistych. Warunkiem koniecznym na równowagę fazową w układzie o stałej temperaturze i ciśnieniu jest minimum energii swobodnej układu (entalpii Gibbsa). Oznacza to równość potencjałów chemicznych poszczególnych składników mieszaniny[1].

1.5. Podstawy teoretyczne obliczeń równowagi fazowej[5].

Energie zamkniętego systemu (złoża naftowe) może być wyrażona jako suma energii wewnętrznej systemu, energii potencjalnej oraz energii kinetycznej. Może się ona zmieniać w wyniku oddania/dostarczenia ciepła do systemu lub wykonania pracy. Twierdzenie to obrazuje zależność(1):

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_k = Q * W \quad (1)$$

Dla idealnego odwracalnego procesu przy stałej temperaturze i ciśnieniu (proces nierealny) połączenie Pierwszej i Drugiej Zasady Termodynamiki daje równanie(2) na zmianę energii wewnętrznej systemu.

$$dU = TdS - PdV \quad (2)$$

S – entropia

V – objętość

W przypadku procesów nieodwracalnych zmiana entropii będzie zawsze większa co w konsekwencji prowadzi do równania(3):

$$dU < TdS - PdV \quad (3)$$

Entalpia swobodna Gibbsa zdefiniowana jako funkcja stanu(4):

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (4)$$

nazywana jest także jako potencjał termodynamiczny.

Różniczkując równanie na entalpie swobodną Gibbsa i łącząc je z równaniem na energię wewnętrzną systemu otrzymujemy zależność(5):

$$dG \leq SdT + VdP \quad (5)$$

Z równania można wywnioskować, że przy procesach rzeczywistych przy stałej temperaturze i ciśnieniu Energia Gibbsa będzie spadać, natomiast dla procesów odwracalnych będzie stała.

$$(\partial G)_{P,T} \leq 0 \quad (6)$$

W równowadze fazowej warunkiem jest minimum Energii Swobodnej Gibbsa – miejsce gdzie funkcja osiąga ekstremum lokalne minimum(7)(8):

$$(\partial G)_{P,T} = 0 \quad (7)$$

$$(\partial^2 G)_{P,T} > 0 \quad (8)$$

Istnieje także funkcja stanu – Energia Swobodna Helmholtza, która także może wyrażać warunki, jakie należy spełnić aby stany były w równowadze(9):

$$A = U - TS \quad (9)$$

1.6. Potencjał chemiczny i-tego składnika[5].

Zamknięty system heterogeniczny może być traktowany jako zbiór otwartych systemów, reprezentowanych przez różne fazy, które mogą wymieniać między sobą masę. W systemach otwartych musimy skorzystać z równania wyprowadzonego z reguły Duhema, która mówi, że każda funkcja stanu mieszaniny N składnikowej jest funkcją N+2 zmiennych(10).

$$dG = -SdT + VdP + \sum_1^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{i \neq j}} dn_i \quad (10)$$

Potencjał chemiczny i-tego składnika zdefiniowany jest jako(11):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{i \neq j}} \quad (11)$$

Podstawiając wzór na potencjał chemiczny i-tego składnika do wzoru na energię swobodną Gibbsa dla systemów otwartych otrzymujemy zależność(12):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_1 \mu_i * dn_i \quad (12)$$

Dla zamkniętego systemu złożonego z θ faz możemy zapisać zmianę energii Gibbsa dla każdej fazy(13):

$$dG = \sum_{h=1}^{\theta} (-S)_h dT + \sum_{h=1}^{\theta} (V)_h dP + \sum_{h=1}^{\theta} (\sum \mu_i * d n_i)_h \quad (13)$$

Gdzie h jest daną fazą.

W przypadku zamkniętego systemu, bez reakcji chemicznych suma moli każdego składnika pozostaje stała(14).

$$\sum_{h=1}^{\theta} (dn_i)_h = 0 \quad (14)$$

1.7. Fugatywność.

Kluczowym pojęciem przy obliczeniach fazowych w złożu gazowo – kondensatowym jest pojęcie fugatywności oraz dalej współczynnik fugatywności. Fugatywność jest funkcją ciśnienia i temperatury. Współczynnik fugatywności jest miarą odstępstwa gazów rzeczywistych od gazów doskonałych. Dla gazów doskonałych fugatywność jest równa ciśnieniu, a fugatywność danego składnika jest równa jego ciśnieniu partialnemu. Dlatego w przypadku gazów doskonałych nie ma potrzeby wprowadzania pojęcia fugatywności. W przypadku gazu rzeczywistego pod niskim ciśnieniem – zbliżonym do atmosferycznego (zachowanie gazu rzeczywistego zbliżone do zachowania gazu doskonałego) otrzymujemy zależność[5](15):

$$\lim_{p \rightarrow p_0} \frac{f}{p} = 1 \quad (15)$$

Współczynnik ściśliwości dla układu wieloskładnikowego zdefiniowany jest jako różnica fugatywności danego składnika do iloczynu ciśnienia i jego udziału w układzie[5](16):

$$\varphi_i = \frac{f_i}{p z_i} \quad (16)$$

Wzór na Fugatywność wyprowadza się ze wzoru na zmianę Energii Swobodnej Gibbisa.

Dla równania stanu wyrażonego za pomocą zmiennych: temperatury oraz ciśnienia, wzór na współczynnik fugatywności to (dla mieszaniny)[1](17):

$$\ln \varphi_i(T, p) = \frac{1}{RT} \int \left(v_i - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (17)$$

gdzie:

φ_i – *współczynnik fugatywności danego składnika mieszaniny*

Jeżeli zaś równanie stanu jest wyrażone za pomocą zmiennych: temperatury i objętości to dla mieszaniny wzór na współczynnik fugatywności wygląda następująco[1](18):

$$\ln \varphi_i(T, V) = \ln \left(\frac{f_i}{z_i p} \right) = \int_V^\infty \left[\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} - \frac{1}{V} \right] dV - \ln Z \quad (18)$$

gdzie:

n_i – liczba moli składnika opisywana w danej fazie

1.8. Równania Stanu (*Equations of State*).

Równania Stanu są funkcjami zmiennych: p (ciśnienia), T (temperatury) oraz V (objętości). Dzielimy je na kaloryczne oraz termiczne. Równania termiczne mają postać[1](19):

$$p = p(V, T) \text{ lub } V = V(p, T) \quad (19)$$

Dla układu jednoskładnikowego prawdziwa jest zależność(20):

$$f(p, V, T) = 0 \quad (20)$$

Równania stanu wykorzystuje się do obliczeń parametrów termodynamicznych płynów oraz symulację procesów termodynamicznych zachodzących na przykład w płynie złożowym w trakcie jego wydobycia. Należy zaznaczyć, że nie ma obecnie jednego uniwersalnego równania stanu opisującego płyn w każdym możliwym przypadku.

Najprostszym przykładem równania stanu jest Równanie Clapeyrona – równanie stanu dla gazu doskonałego (założenia: cząsteczki nie mają objętości, nie występują między nimi oddziaływania międzycząsteczkowe). Prezentuje się ono następująco[1](21):

$$pv = \frac{pV}{n} = RT \quad (21)$$

gdzie:

p – ciśnienie

v – objętość molowa

$$R - \text{uniwersalna stała gazowa} = 8,3143 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kmol} \cdot \text{K}} \right]$$

V – objętość układu

n – ilość moli

Równanie Clapeyrona z założenia traktuje o gazach doskonałych, a zatem nie ma zastosowania do fazy ciekłej.

Jako, że w warunkach złożowych oraz eksploatacyjnych zawsze mamy do czynienia z gazami rzeczywistymi podjęto próby opisu matematycznego równań stanu dla gazów rzeczywistych. Gazy rzeczywiste posiadają cząsteczki o skończonej masie i objętości, a między cząsteczkami występują odpychające lub przyciągające siły międzycząsteczkowe. Odstępstwa od gazu doskonałego wzrastają wraz ze wzrostem ciśnienia oraz spadkiem temperatury.

1.9. Równanie Van der Waalsa.

Najstarszym równaniem stopnia trzeciego gazu rzeczywistego jest Równanie van der Waalsa. Można je przedstawić w postaci[5](22):

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (22)$$

Gdzie:

$$a = \frac{27}{64} \frac{(RT_C)^2}{p_C} \quad (23)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_C}{p_C} \quad (24)$$

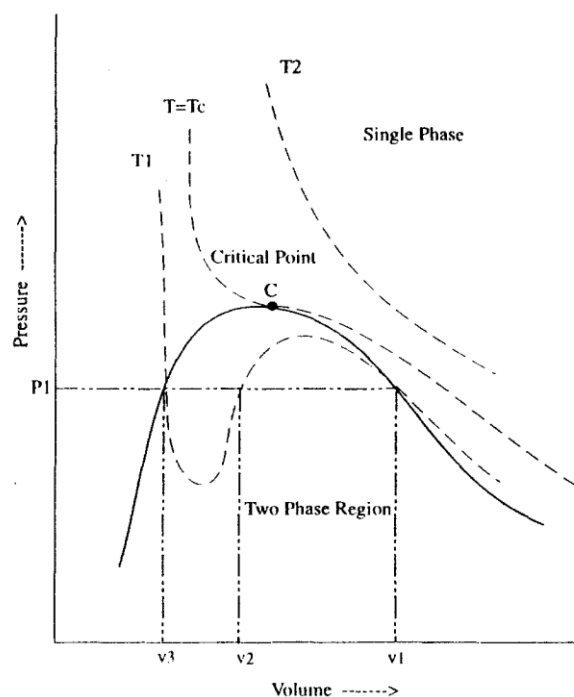


Figure 4.1. Volumetric behaviour of pure compound as predicted by cubic EOS of van der Waals type.

Rysunek 4. Pętla Van der Waalsa (Źródło [5])

Izoterma równania van der Waalsa przedstawia zachowanie danego komponentu w zależności od ciśnienia i objętości dla danej temperatury. Poniżej temperatury krytycznej równanie posiada trzy pierwiastki rzeczywiste, z których najmniejszy będzie określał objętość fazy ciekłej, a największy objętość fazy gazowej[5].

Whitson i Brulé w swoim monogramie[2] przedstawiają wyliczony krytyczny współczynnik ściśliwości, który wynosi(25):

$$Z_c = \frac{p_c \cdot v_c}{R \cdot T_c} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (25)$$

Jak zauważa prof. Stanisław Nagy oraz Witold Warowny[1] wartość współczynnika krytycznego ściśliwości dla Równania Van der Waalsa jest mocno zawyżona w stosunku do danych rzeczywistych, które dla lekkich węglowodorów będą mieścić się w przedziale 0,26-0,29.

Wraz z rozwojem technologii oraz zapotrzebowania na dokładniejsze obliczenia termodynamiczne równanie Van der Waalsa ulegało kolejnym modyfikacjom. Jedne z najważniejszych równań stanu to: Redlich – Kwong (1949), Wilson (1964), Soave S-R-K

(1972), Peng – Robinson (1976), Patel – Teja (1982), Ihaveri – Youngren P – R (1984), Tsai – Chen VTPR (1998)[1].

1.10. Równanie stanu Penga – Robinsona oraz jego modyfikacje[6].

W roku 1976 Peng i Robinson[6] zaproponowali nowe równanie stanu (zostało nazwane ich nazwiskami). Stwierdzili oni, że równanie Soave (Soave – Redlich – Kwong) nie daje satysfakcjonujących rezultatów przy obliczaniu gęstości fazy ciekłej. Porównując do wartości rzeczywistych próbki n - butanu (zmierzonych laboratoryjnie) równanie S – R-K dawało odstępstwa od 7% przy temperaturze zredukowanej poniżej 0,65 aż do około 27% w przypadku zbliżania do punktu krytycznego. Badania te potwierdziły się dla innych węglowodorów cięższych niż metan. Nowo zaproponowane równanie poprawia obliczenia wartości objętości (gęstości) fazy ciekłej oraz nie pogarsza obliczeń fazy gazowej i współczynników równowagowych. Równanie to ma postać(26):

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \quad (26)$$

pierwsze

Może być zapisane w postaci wielomianu jako(27):

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (27)$$

gdzie:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (28)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (29)$$

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (30)$$

Stosując Równanie pierwsze w punkcie krytycznym otrzymujemy(31)(32):

$$a(T_c) = 0,45724 * \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (31)$$

$$b(T_c) = 0,07780 * \frac{RT_c}{P_c} \quad (32)$$

$$Z_c = 0,307$$

Przy temperaturach innych niż krytyczne otrzymujemy(33)(34):

$$a(T) = a(T_c) * \alpha(T_r, \omega) \quad (33)$$

$$b(T) = b(T_c) \quad (34)$$

gdzie:

ω - czynnik centryczny Pitzera (asymetrii).

Wykorzystując równanie termodynamiczne(35):

$$\ln \frac{f}{p} = \int_0^P \left(\frac{v}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP \quad (35)$$

w równaniu pierwszym otrzymujemy zależność na fugatywność czystego składnika[6](36):

$$\ln \frac{f}{p} = Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \right) \quad (36)$$

przy czym:

$$\alpha^{\frac{1}{2}} = 1 + \kappa(1 - T_r^{\frac{1}{2}}) \quad (37)$$

gdzie κ jest charakterystyczną stałą dla każdej substancji i można ją obliczyć ze wzoru(38):

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (38)$$

W przypadku mieszaniny o liczbie k – różnych komponentów, współczynnik fugatywności może być liczony z równania(39):

$$\ln \frac{f_k}{x_k * P} = \frac{b_k}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} * \left(\frac{2 \sum_i X_i a_{ik}}{a} - \frac{b_k}{b} \right) * \ln \left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \right) \quad (39)$$

gdzie parametry dla mieszanin określone są na podstawie zasad mieszania (mixing rules)(40)(41):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (40)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (41)$$

gdzie:

$$a_{ij} = (1 - \delta_{ij}) * a_i^{\frac{1}{2}} * a_j^{\frac{1}{2}} \quad (42)$$

Przy czym δ_{ij} jest parametrem binarnego oddziaływania. Powyższe równanie zostało użyte przez Zudkevitch'a oraz Joffe'a dla obliczania równowagi fazowej przy użyciu zmodyfikowanego równania Redlicha – Kwonga[6]

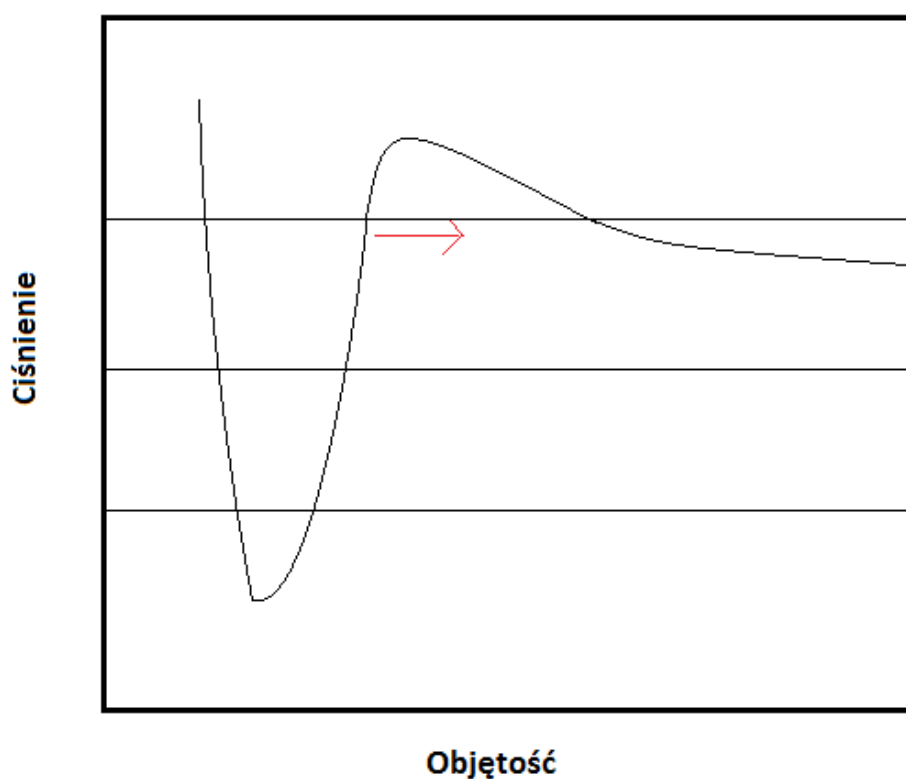
Tabela 2. Współczynnik oddziaływania binarnego wg Brulolovskiego

BIC Brulolovsky							
	C2	C3	iC4	nC4	iC5	C6	C7
C1	0,005	0,01	0,035	0,025	0,05	0,03	0,035
C2	x	0,005	0	0,01	0,01	0,02	0,02
C3		x	0	0	0,015	0,01	0,005
iC4			x	0	0,005	0,005	0,005
nC4				x	0,005	0,005	0,005
iC5					x	0	0
C6						x	0
C7							x

Źródło [1]

1.11. Modyfikacja równania Penga – Robinsona (*Volume Translation*).

Powstało wiele modyfikacji Równania Stanu Penga – Robinsona i innych, które dodają nowe parametry mając głównie na celu poprawę obliczenia gęstości pary i cieczy w warunkach bliskich krytycznym. W dwóch niezależnych pracach Martin oraz Paneloux wraz z innymi badaczami wprowadzili „przesunięcie objętościowe” (*volume translation*). Wykazali oni, że przesunięcie objętościowe nie wpływa na pozostałe obliczenia równowagowe i działa dla każdego dwuparametrowego równania stanu[1].



Rysunek 5. Przesunięcie fazowe względem objętości (Źródło: opracowanie własne).

Parametr ‘c’ jest wprowadzany do równania stanu w miejscu wyliczonej objętości molowej[2](43):

$$v = v^{EOS} - c \quad (43)$$

Gdzie:

v – nowa poprawiona wartość objętości molowej

v^{EOS} – objętość molowa wyliczona przy użyciu klasycznego równania stanu

c – stała zależna od danego składnika

Dodanie stałej ‘c’ do równania stanu nie zmienia warunków, w jakich płyn jest w równowadze. Można to zauważyć analizując tzw. ‘Pętle van der Waalsa’. Wraz z przesunięciem wzdłuż osi określającej objętość warunki równowagowe pozostają niezmiennione[2].

Dla układu wieloskładnikowego prawdziwe są równania[2](44)(45):

$$v_L = v_L^{EOS} - \sum_{i=1}^N x_i c_i \quad (44)$$

$$v_v = v_v^{EOS} - \sum_{i=1}^N y_i c_i \quad (45)$$

Gdzie:

x_i – udział molowy i – tego składnika fazy ciekłej

y_i – udział molowy i – tego składnika fazy gazowej

v_L^{EOS}, v_v^{EOS}

– wyliczone wartości objętości molowej przy użyciu klasycznego równania Penga – Robinsona

c_i – parametr przesunięcia objętościowego zależny od rodzaju składnika

Whitson i Curtis przedstawiają równania przedstawiające zależność na fugatywność przy uwzględnieniu współczynnika przesunięcia objętościowego ‘c’(46)(47):

$$(f_{vi})_{modified} = (f_{vi})_{original} \exp \left(-c_i \frac{p}{RT} \right) \quad (46)$$

$$(f_{Li})_{modified} = (f_{Li})_{original} \exp \left(-c_i \frac{p}{RT} \right) \quad (47)$$

Z powyższych równań wynika, że dodanie nowego współczynnika c nie wpływa na stosunek fugatywności w danych fazach(48):

$$\left(\frac{f_{Li}}{f_{vi}} \right)_{modified} = \left(\frac{f_{Li}}{f_{vi}} \right)_{original} \quad (48)$$

Istnieje wiele publikacji na temat współczynnika ‘c’. Jedną z najbardziej cytowanych jest modyfikacja Peneloux i wsp[5]. Przedstawia ona parametr przesunięcia objętości ‘c’ jako(49):

$$c = 0,40768(0,29441 - Z_{RA}) \frac{RT_c}{P_c} \quad (49)$$

Gdzie Z_{RA} to Współczynnik ściśliwości Rackett'a .

Współczynnik ściśliwości Rackett'a może być wyliczony przy pomocy wzoru opisanego przez Reida i wsp.[7](50):

$$Z_{RA} = 0,29056 - 0,08775\omega. \quad (50)$$

1.12. Modyfikacja Równania Penga – Robinsona: Tsai – Chen[8].

Jedną z bardziej uniwersalnych i dokładnych modyfikacji Równania Penga – Robinsona zaproponowali Jung-Chin Tsai oraz Yan-Ping Chen w swojej publikacji: *Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations*[8]. Poza dwoma parametrami klasycznego Równania Penga – Robinsona wprowadzony został trzeci parametr, który poprawia wyliczenia prężności pary dla czystych składników. Jest on także zależny od temperatury zredukowanej. Zmodyfikowane równanie stanu Tsai – Chen zawiera także dwa optymalnie dobrane parametry dla każdego czystego składnika. W porównaniu z innymi używanymi równaniami stanu, Równanie Tsai – Chen daje lepsze rezultaty, szczególnie dla płynów nasyconych. Jest porównywalne do innych równań stanu z różnymi zasadami mikswania (*mixing rules*), ale daje lepsze rezultaty prognozy objętości molowej mieszaniny.

Równanie zostało zaprezentowane w następującej postaci[8](51):

$$P = \frac{RT}{V+t-b} - \frac{a}{(V+t)(V+t+b)+b(V+t-b)} \quad (51)$$

Gdzie 't' jest parametrem przesunięcia objętościowego wyrażony jako(52):

$$V_{exp} = V_{EOS} + t \quad (52)$$

$$a = 0,45724 * \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T) \quad (53)$$

$$b = 0,07780 * \frac{RT_c}{P_c} \quad (54)$$

Współczynnik fugatywności dla Zmodyfikowanego Równania Tsai – Chen(55):

$$\ln \varphi = (Z + T^* - 1) - \ln(Z + T^* - B) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} \ln \left[\frac{Z + T^* + (1 + \sqrt{2})B}{Z + T^* + (1 - \sqrt{2})B} \right] \quad (55)$$

Gdzie:

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (56)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (57)$$

$$T^* = \frac{Pt}{RT} \quad (58)$$

Zasady miksowania (*mixing rules*) użyte przez Tsai i Chena są następujące:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (59)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (60)$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (61)$$

$$t_m = \sum_i x_i t_i \quad (62)$$

Współczynnik fugatywności dla mieszaniny wieloskładnikowej przedstawia się następująco(63):

$$\ln \bar{\varphi}_i = \frac{b_i}{B} (Z + \bar{t} - 1) - \ln(Z + \bar{t} - 1) - \frac{A}{2\sqrt{2}B} * \left(\frac{2 \sum_j x_j a_{ij}}{A} - \frac{b_i}{B} \right) * \ln \left(\frac{Z + \bar{t} + 2,414B}{Z + \bar{t} - 0,414B} \right) \quad (63)$$

Gdzie:

$$\bar{t} = \frac{Pt_m}{RT} \quad (64)$$

Dla Równania przyjęto nową funkcję zależną od temperatury(65):

$$\alpha(T) = [1 + M(1 - T_R) + N(1 - T_R)(0,7 - T_R)]^2 \quad (65)$$

Gdzie M i N są parametrami określonymi dla każdej czystej substancji. N jest parametrem, dla którego nie znaleziono żadnej pasującej korelacji i jest on stałym parametrem dla różnych czystych substancji. Parametr M zaś, można obliczać przy pomocy korelacji(66):

$$M = 0,20473 + 0,83548\omega - 0,18470\omega^2 + 0,16675\omega^3 - 0,09881\omega^4 \quad (66)$$

Parametr przesunięcia fazowego 't' jest obliczany dla wszystkich czystych składników. W temperaturze zredukowanej mniejszej od 0,8 nie jest zależny od innych czynników – daje satysfakcjonujące rezultaty jako wartość stała, natomiast dla wyższych temperatur zredukowanych jest traktowany jako parametr zależny od temperatury i obliczany jako (67):

$$t = \frac{RT_c}{P_c} \left[k_1 + k_2 \left(1 - T_R^{\frac{2}{3}} \right) + k_3 \left(1 - T_R^{\frac{2}{3}} \right)^2 \right] \quad (67)$$

Parametr k_3 jest stały dla każdej czystej substancji. Parametry k_1 oraz k_2 są wyrażone jako funkcje zależne od czynnika centrycznego oraz parametru k_3 (68)(69):

$$k_1 = 0,00185 + 0,00438\omega + 0,36322\omega^2 - 0,90831\omega^3 + 0,55885\omega^4 \quad (68)$$

$$k_2 = -0,00542 - 0,51112k_3 + 0,04533k_3^2 + 0,07447k_3^3 - 0,03831k_3^4 \quad (69)$$

Tsai – Chen porównali wyniki obliczeń równowagowych z innymi zmodyfikowanymi równaniami stanu. Dowiedli, że nowe Równanie daje dobre rezultaty zarówno dla ciśnień pary (stan gazowy) jak i dla objętości cieczy nasyconej. Średnie odchylenia od danych rzeczywistych nie przekraczają 1%, zaś największe zanotowane odchylenia są mniejsze niż 1,5% zarówno dla płynów polarnych jak i niepolarnych. Ponadto Równanie Tsai – Chen lepiej radzi sobie od innych przy opisywaniu sytuacji w warunkach wysokiej temperatury zredukowanej (wyższej niż 0,9). Równanie bardzo dokładnie opisuje także gęstość fazy ciekłej w przypadku mieszanin[8].

1.13. Charakteryzacja węglowodorów z grupy C7+[2].

W płynie złożowym znajduje się wiele składników, których dokładne określenie właściwości jest niemożliwe. Wpływa to na rezultaty w obliczeniach, do których wykorzystywane jest Równanie Stanu. W celu rozwiązania tego problemu wprowadzono szereg przybliżeń i charakteryzacji cięższych komponentów przy użyciu metod

eksperymentalnych oraz matematycznych. W celu charakterystyki cięższych komponentów (frakcji C7+) wprowadzono trzy główne zadania:

1. Podział cięższych węglowodorów na wiele frakcji o znanym składzie molowym
2. Określenie masy molowej, ciężaru właściwego oraz punktu wrzenia każdej z frakcji
3. Oszacowanie parametrów krytycznych, wartości czynnika acentrycznego oraz współczynników oddziaływania binarnego

Ilość składników ciężkich (C7+) w płynie złożowym jest różna i wynosi ponad 50% molowych dla ciężkich rop, zaś poniżej 1% dla lekkich płynów. Masa molowa waha się w przedziale od 110 do ponad 300, a ciężar właściwy od 0,7 do 1,0. Parametry płynów bezpośrednio dostarczają nam badania eksperymentalne takie jak: destylacja TBP (*true boiling point*) czy chromatografia. Whitson oraz Brule polecają użycie następującego sklasyfikowania frakcji ciężkich (C7+)[2].

1. Użycie korelacji Twu (alternatywnie Lee-Kesler) do wyznaczenia temperatury krytycznej oraz ciśnienia krytycznego. W równaniach użyto jednostek SI dla P, T odpowiednio MPa, K.

$$T_c = 189,8 + 450,6\gamma + (0,4244 + 0,1174\gamma)T_b + (0,1441 - 1,0069\gamma) * \frac{10^5}{T_b} \quad (70)$$

$$P_c = 3,3864 - \frac{0,0566}{\gamma} - \left(0,43639 + \frac{4,1216}{\gamma} + \frac{0,21343}{\gamma^2}\right) * \frac{T_b}{10^3} + \left(0,47579 + \frac{1,182}{\gamma} + \frac{0,15302}{\gamma^2}\right) * \frac{T_b^2}{10^6} - \left(2,4505 + \frac{9,9099}{\gamma^2}\right) * \frac{T_b^3}{10^{10}} \quad (71)$$

2. Wyznaczenie czynnika acentrycznego – Równanie Kessler – Lee(72)

$$\omega = \frac{(\ln P_{br} - 5,92714 + \frac{6,09648}{T_{br}} + 1,28862 \ln T_{br} - 0,169347 T_{br}^6)}{(15,2518 - \frac{15,6875}{T_{br}} - 13,4721 \ln T_{br} + 0,43577 T_{br}^6)} \quad (72)$$

$$\text{Dla } T_{br} \leq 0,8$$

$$\omega = -7,904 + 0,1352K_w - 0,007465K_w^2 + 8,359T_{br} + \frac{(1,408-0,01063K_w)}{T_{br}} \quad (73)$$

$$Dla T_{br} > 0,8$$

Gdzie:

$$P_{br} = \frac{P_b}{P_c} \quad (74)$$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (75)$$

3. Jeżeli nie mamy zmierzonych danych dotyczących ciśnienia i temperatury wrzenia można użyć korelacji Soreide(76).

$$(\gamma_{C7+}) = \frac{z_{C7+}M_{C7+}}{\sum_{i=1}^N (\frac{z_i M_i}{\gamma_i})} \quad (76)$$

Gdzie:

$$\gamma_i = 0,2855 + C_f(M_i - 66)^{0,13} \quad (77)$$

$$T_b = 1928,3 - (1,695 * 10^5) * M^{-0,03522} \gamma^{3,266} \\ * \exp[-(4,922 * 10^{-3})M - 4,7685\gamma + (3,462 * 10^{-3})M\gamma] \quad (78)$$

Gdzie T_b jest w °R

1.14. Dopasowanie Równania stanu do zmierzonych danych (danych rzeczywistych)[2].

Wszystkie Równania Stanu generują pewne błędy w stosunku do danych rzeczywistych. Błędy przy wyznaczaniu ciśnienia nasycenia są zwykle wielkości $\pm 10\%$, przy wyznaczaniu gęstości sięgają $\pm 5\%$, a także mogą pojawiać się w wielkościach molowych składników płynu. Błędy te mogą być spowodowane wieloma czynnikami takimi jak: niedokładne dane na temat kompozycji cięższych węglowodorów w mieszaninie (C7+), niedokładne dane na temat właściwości cięższych składników (C7+), nieadekwatne współczynniki oddziaływania binarnego (BIP), nieprawidłowa kompozycja mieszaniny. Błędy te mogą być redukowane przez szereg zabiegów. Większość z tych metod skupia się na modyfikacji właściwości frakcji ciężkich (C7+), parametrów takich jak: temperatura krytyczna T_c , ciśnienie krytyczne p_c , czynnik centryczny ω , czy też wartość stałych w równaniach stanu (Ω_a , Ω_b). Modyfikacji mogą ulec także współczynniki oddziaływania binarnego dla frakcji lżejszych od metanu do C7+. Dodatkowo należy wziąć pod uwagę gaz wprowadzany do złoża (o ile istnieje), gdzie modyfikacji mogą ulec także współczynniki oddziaływania binarnego między składnikami nie będącymi węglowodorami, a węglowodorami ciężkimi C7+.

Metody eliminacji różnic między wartościami obliczonymi, a rzeczywistymi wartościami używają nieliniową regresję w celu automatycznej modyfikacji równania stanu. Jest to trend prowadzący do analizy dużej ilości danych rzeczywistych w celu prawidłowego dopasowania metod obliczeniowych. Są także metody dopasowania ręcznego, stosując metodę prób i błędów.

K.H. Coats i G.T Smart w swoim artykule[9] proponują pięć modyfikacji do równania stanu:

- Modyfikacja stałej Ω_a dla metanu
- Modyfikacja stałej Ω_b dla metanu
- Modyfikacja stałej Ω_a dla najcięższej frakcji z grupy C7+
- Modyfikacja stałej Ω_b dla najcięższej frakcji z grupy C7+
- Współczynnik oddziaływania binarnego k_{ij} między metanem, a najcięższą frakcją z grupy C7+

Dodatkowa modyfikacja stałych oraz współczynnika oddziaływań binarnych składników nie będących węglowodorami jest rekomendowana dla układów, w których znajduje się duża liczba składników nie będących węglowodorami.

Coats i Smart[9] zastosowali współczynniki korekcyjne do klasycznego równania stanu. Dla klasycznego Równania Penga – Robinsona mnożniki stałych Ω_a i Ω_b dla metanu mieszczą się w przedziale 1,2 do 1,5, zaś dla najcięższej frakcji z grupy C7+ od 0,6 do 0,8. Współczynnik oddziaływania binarnego k_{ij} między metanem, a najcięższą frakcją z grupy C7+ mieści się w zakresie 0 do 0,3. Osiągnęli oni bardzo dobre rezultaty dopasowania płynów w warunkach bliskich krytycznym, węglowodorów oraz składników niewęglowodorowych w ropie naftowej oraz systemach kondensacji wstecznej w złożach gazowo – kondensatowych.

Przy użyciu Zmodyfikowanego Równania Penga – Robinsona korekcja parametrów wynosi zaledwie 5-10% przy czym dla klasycznego Równania wynosi $\pm 30-40\%$. Wynika to z faktu dużo dokładniejszych rezultatów otrzymanych przy użycia Zmodyfikowanego Równania, a co za tym idzie braku konieczności większej dalszej modyfikacji w celu dopasowania do danych rzeczywistych. Dla zmodyfikowanych równań stanu Coats i Smart także prezentują[9] mnożniki do stałych: dla metanu dla stałych Ω_a i Ω_b mnożnik jest bliski 1,0, dla najcięższego składnika z grupy C7+ są w zakresie 0,9 do 1,1. Ponadto skuteczniejsze może być w tym wypadku pominięcie korekcji stałych dla metanu, a zastosowanie korekcji stałych dla drugiego składnika z grupy najcięższych[2].

Alternatywnie, zamiast modyfikować stałe występujące w równaniach stanu, można modyfikować wartości temperatur krytycznych i ciśnień krytycznych.

Aby dopasować dane obliczone do danych rzeczywistych należy znaleźć minimum funkcji zdefiniowanej jako sumę ważoną[5]:

$$\Delta = \sum_j^{N_{data}} \left[W_j \left(\frac{\Psi_j^{pred}(X_i) - \Psi_j^{exp}}{\Psi_j^{exp}} \right) \right]^2 \quad (79)$$

Gdzie:

N_{data} – liczba zmierzonych danych

$\Psi_j^{pred}, \Psi_j^{exp}$ – kolejno wartości obliczone i zmierzone (rzeczywiste)

W_j – waga wyniku

X_i – zmienne modyfikujące równanie

Największą wagę zmierzonych danych przypisujemy ciśnieniu nasycenia. Kolejnymi składnikami o dużym znaczeniu i wiarygodności będą gęstość oraz objętość. Kompozycja jako mało wiarygodny czynnik otrzymuje mniejszy wskaźnik wagowy. Zaproponowano[9] następujące wskaźniki wagowe dla zmierzonych danych:

- Punkt pęcherzyków (ciśnienie nasycenia): 40
- Gęstość: 20
- Objętość: 10
- Kompozycja: 1

W przypadkach większego zaufania co do niektórych parametrów wynikających z dokładniejszych pomiarów należy modyfikować wskaźniki wagowe – dla najpewniejszych danych najwyższe wskaźniki, dla mniej pewnych niższe (lub pomijane całkowicie).

Przed wyznaczeniem regresji, która powinna być jedynie matematycznym problemem, a nie zastępować dokładnych badań i danych rzeczywistych należy skupić się na charakteryzacji płynu (*Fluid Characterisation*). Jeżeli jakiś parametr może być wyznaczony za pomocą kilku metod, nie należy wyciągać średniej z danych badań, ale każde z badań potraktować jako dane końcowe i wybrać najbardziej prawdopodobne dane[9].

Aby dokładnie dopasować równanie do danych rzeczywistych należy odpowiednio wybrać Równanie Stanu. Każde Równanie Stanu, które przewiduje dane w sposób satysfakcjonujący bez modyfikacji (*tunning*) będzie dobrym wyborem. Niektóre Równania Stanu mają swoje słabe punkty, jak na przykład obliczanie gęstości płynów – w sytuacji przewidywania takich obliczeń, należy tych Równań unikać.

Przy wyborze zmiennych użytych do wyznaczenia regresji należy rozważyć użycie: współczynników oddziaływania binarnego (BIP), właściwości pseudokomponentów, właściwości krytycznych oraz parametrów równania stanu. Skuteczną metodą jest wybranie najbardziej czułych parametrów w celu dopasowania obliczeń do danych

rzeczywistych. Przy takim wyborze nie jest konieczne znaczące zmienianie pierwotnych parametrów. Parametry mogą zależeć także od rodzaju płynu. W większości prac, za najefektywniejszy parametr wybrany został współczynnik binarnego oddziaływania. Najpopularniejszym zabiegiem było dostosowanie współczynnika oddziaływania binarnego między najlżejszym, a najcięższym komponentem[9]. Wybór właśnie tego parametru opiera się na fakcie, że jest to bardziej parametr dopasowania, aniżeli właściwość fizyczna składników. Jego efektywność przy zmianie przewidywanych wyników w Równaniach Stanu wpływa na jego dużą popularność. Nie należy pomijać innych parametrów Równania Stanu, które także powinny być modyfikowane, jeżeli jest podejrzenie, że wpływają one na błędach w wynikach. Ukazano, że najefektywniejszymi parametrami przy modyfikacji Równania Stanu dla ropy ciężkiej są: ciężar właściwy oraz współczynnik 'b' Równania Stanu.

Każde zmierzone wartości posiadają zakresy błędów pomiarowych. Szersze zakresy błędów pozwalają w sposób łatwiejszy dopasować dane wyliczone do danych eksperymentalnych. Może to jednak doprowadzić do użycia nierealistycznych parametrów modyfikujących Równanie Stanu. Typowe błędy pomiarowe wynoszą odpowiednio[5]:

- Masa molowa: $\pm 1\%$
- Punkt wrzenia: $\pm 1\%$
- Ciężar właściwy: $\pm 0,2\%$

Liczba zmiennych modyfikujących Równanie Stanu powinna być ograniczona do minimum, żeby uniknąć problemów numerycznych przy wyznaczaniu minimum funkcji celu. Pomimo, że jednoczesne modyfikowanie kilku parametrów może być bardzo skuteczne, często lepszym rozwiązaniem będzie modyfikowanie parametrów pojedynczo w zadanej kolejności z kontrolą wyników.

2. Algorytmy wyznaczania równowagi fazowej dla układu wieloskładnikowego. TEST CVD.

2.1. Dane zmierzone

Do rozpoczęcia obliczeń równowagi fazowej, a co za tym idzie obliczeń eksploatacyjnych złóż gazowo – kondensatowych niezbędne jest określenie parametrów złoża. Do przedstawienia algorytmów obliczeń wykorzystanych w tej pracy konieczna jest znajomość[1]:

- Początkowego ciśnienia złożowego p_i
- Temperatury złożowej T
- Składu płynu złożowego.

Do pomiaru ciśnienia oraz temperatury płynu złożowego wykorzystuje się czujniki montowane w aparaturze wgłębnej. Konieczne jest wykonanie kilku pomiarów, aby określić z satysfakcjonującą dokładnością warunki panujące w złożu.

Do wyznaczenia składu płynu złożowego konieczne jest pobranie reprezentatywnej próbki ze złoża – również wykonywane przy użyciu nowoczesnej aparatury wgłębnej. Kolejnym krokiem jest analiza próbki przy użyciu chromatografu gazowego.

Chromatografia gazowa jest to technika pozwalająca ustalić skład procentowy mieszanin związków chemicznych. Jest to metoda fizykochemiczna, w której płyn rozdzielany jest pomiędzy dwie fazy: fazę ruchomą (gaz) oraz fazę nieruchomą (ciało stałe lub ciecz). Jako, że kolumnę chromatografu wypełnia faza nieruchoma (adsorbent lub absorbent), z którym w różnym stopniu reagują poszczególne składniki mieszaniny to ich czas przejścia przez kolumnę będzie różny. Czas ten nazywa się czasem retencji i według niego klasyfikowane są poszczególne składniki[10]

Typowy schemat chromatografu gazowego zawiera:

- Zbiornik gazu nośnego

Zbiornik z tzw. fazą ruchomą – będzie to gaz o niewielkiej gęstości i lepkości, w którym są wysokie współczynniki dyfuzji (Hel, Argon, Azot). Zapewnia on stały przepływ fazy

ruchomej przez kolumnę chromatografu, aż do wylotu przy punkcie końcowym. Dodatkowo stosuje się regulator przepływu gazu nośnego w celu dostosowania warunków do celów pomiarowych.

- Dozownik z układem nastrzykowym

Miejsce wprowadzenia mieszaniny badanej do obiegu fazy ruchomej. Niewielką ilość płynu wprowadza się przy użyciu układu nastrzykowego (często jako mieszanina cieczy, rozpuszczalnika i powietrza). Jeśli próbka jest w stanie ciekłym należy użyć odparowywacza w celu przejścia próbki w stan gazowy.

- Kolumna

Kolumny chromatograficzne wypełnione są fazą stacjonarną. Najczęstszymi adsorbentami są: adsorbenty węglowe, sita molekularne, żele krzemionkowe, roztwory polimerów. Substancje są rozdzielane w kolumnie chromatograficznej i w różnym czasie wydobywają się z kolumny.

- Detektor

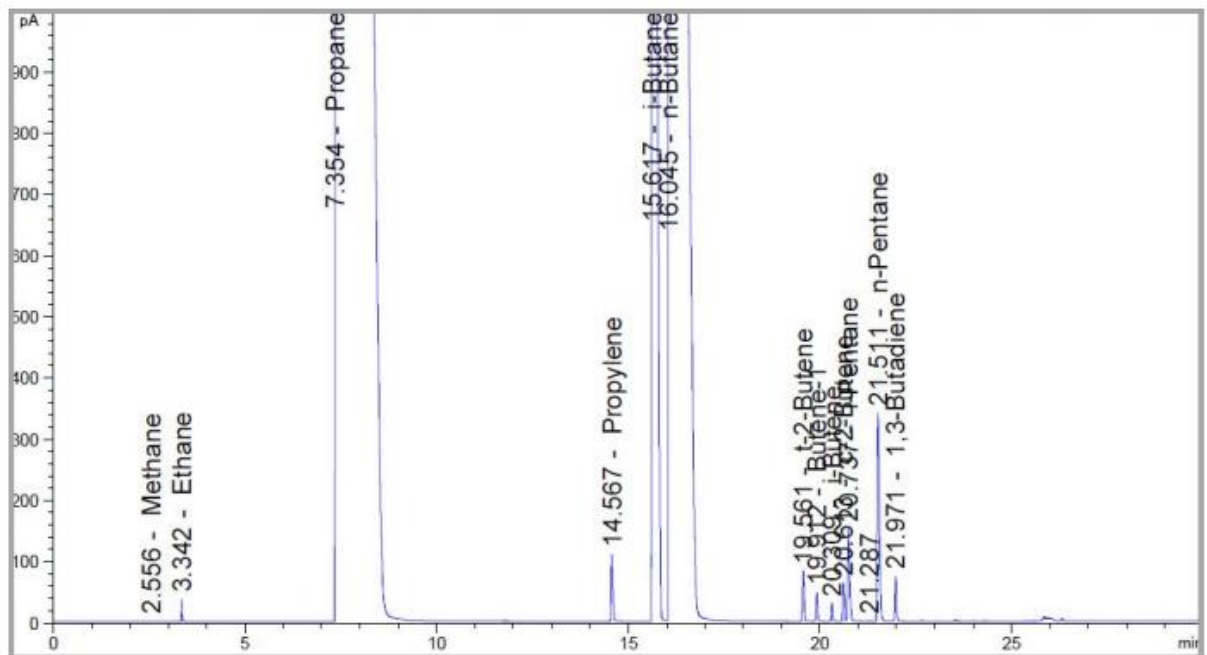
Przy opuszczaniu kolumny stopniowo przez substancje są one wykrywane przez detektor, który przesyła sygnał elektryczny do komputera podczas wykrycia danej substancji. Detektory ze względu na selektywność wykrywanych substancji można podzielić na: nieselektywne, selektywne i specyficzne. Najpopularniejszym detektorem jest detektor płomieniowo – jonizacyjny – czuły na związki organiczne występujące w płynie złożowym.

- Komputer

Komputer analizuje sygnały z detektora oraz obrazuje skład płynu.

Do analizy płynów stosuje się metodę jakościową i ilościową. Analiza jakościowa jest analizą wykresów odpowiadającym składnikom wykrywanym przez detektor i porównanie ich czasu retencji z czasem retencji wzorca. Analiza jakościowa z kolei polega na dodaniu do próbki pewną ilość wzorca – substancji znanej o określonym czasie retencji. Wyniki w tej metodzie analizuje się poprzez analizę stężeń substancji i wzorca odnotowanych przez detektor.

Przykładowy wynik analizy chromatograficznej LPG:



Rysunek 6. Przykładowy wynik analizy chromatograficznej LPG (Źródło [11])

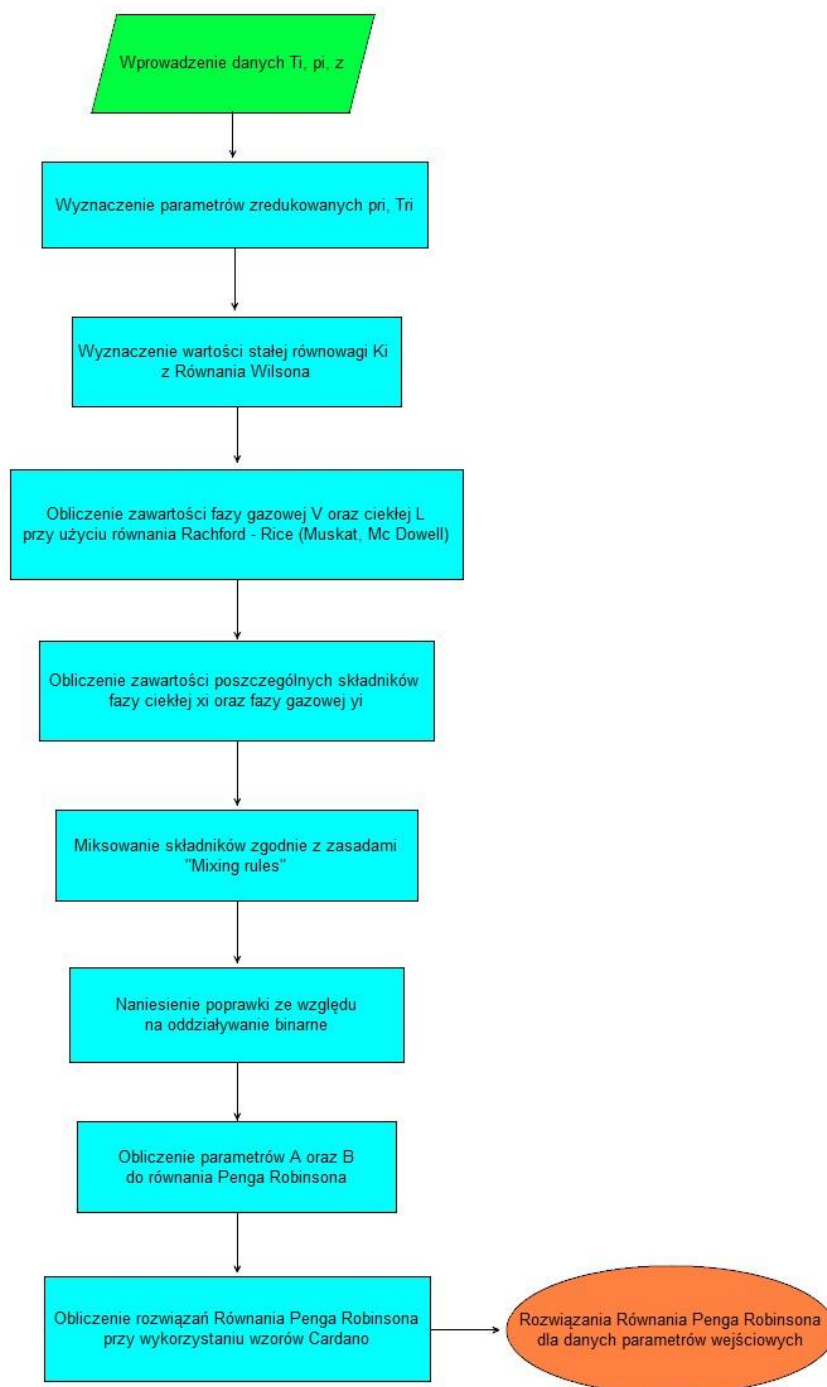
Tabela 3. Skład gazu, którego wyniki zostały przedstawione na Rys.6.

	Average
	Norm. Vol. %
Methane	0.0001
Ethane	0.0166
Propane	71.8904
Propylene	0.0712
i-Butane	3.8319
n-Butane	23.7136
tr-Butene	0.0414
Butene-1	0.0219
i-Butene	0.0131
c-2-Butene	0.0287
i-Pentane	0.1005
n-Pentane	0.2359
1,3-Butadiene	0.0347
Total	100.000

Źródło [11]

2.2. Algorytmy obliczeń równowagowych

Poniższy algorytm został zaimplementowany w celu obliczenia rozwiązań równania Penga – Robinsona.



Rysunek 7. Algorytm rozwiązywania Równania P -R (Źródło: opracowanie własne na podstawie [12])

2.3. Wyznaczenie wartości stałej równowagi K_i

Stała równowagi K_i jest stosunkiem udziału molowego składnika w fazie gazowej do udziału molowego składnika w fazie ciekłej. W obliczeniach został wykorzystany wzór Wilsona[1](80):

$$K_i = \frac{\exp(5,37 \cdot (1 + \omega_i) \cdot (1 - T_{ri}^{-1}))}{p_{ri}} \quad (80)$$

gdzie:

ω_i – wielkość czynnika acentrycznego dla danej substancji

p_{ri} – ciśnienie zredukowane określone jako $\frac{p_i}{p_c}$

T_{ri} – ciśnienie zredukowane określone jako $\frac{T_i}{T_c}$

2.4. Obliczenia zawartości fazy gazowej oraz ciekłej przy użyciu Równania Rachford – Rice’a

Jak zauważa Andrzej Magdziarz[12] Równanie Rachford – Rice’a może zostać rozwiązane przez zastosowanie iteracyjnej metody Newtona – Raphsona. Polega ona na odejmowaniu w kolejnych iteracjach ilorazu funkcji oraz jej pochodnej(81):

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (81)$$

Dla równania Rachford – Rice’a zastosowanie tej metody implikuje wzory:

Równanie Rachford – Rice’a(82):

$$f_v(V) = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + V(K_i - 1)} = 0 \quad (82)$$

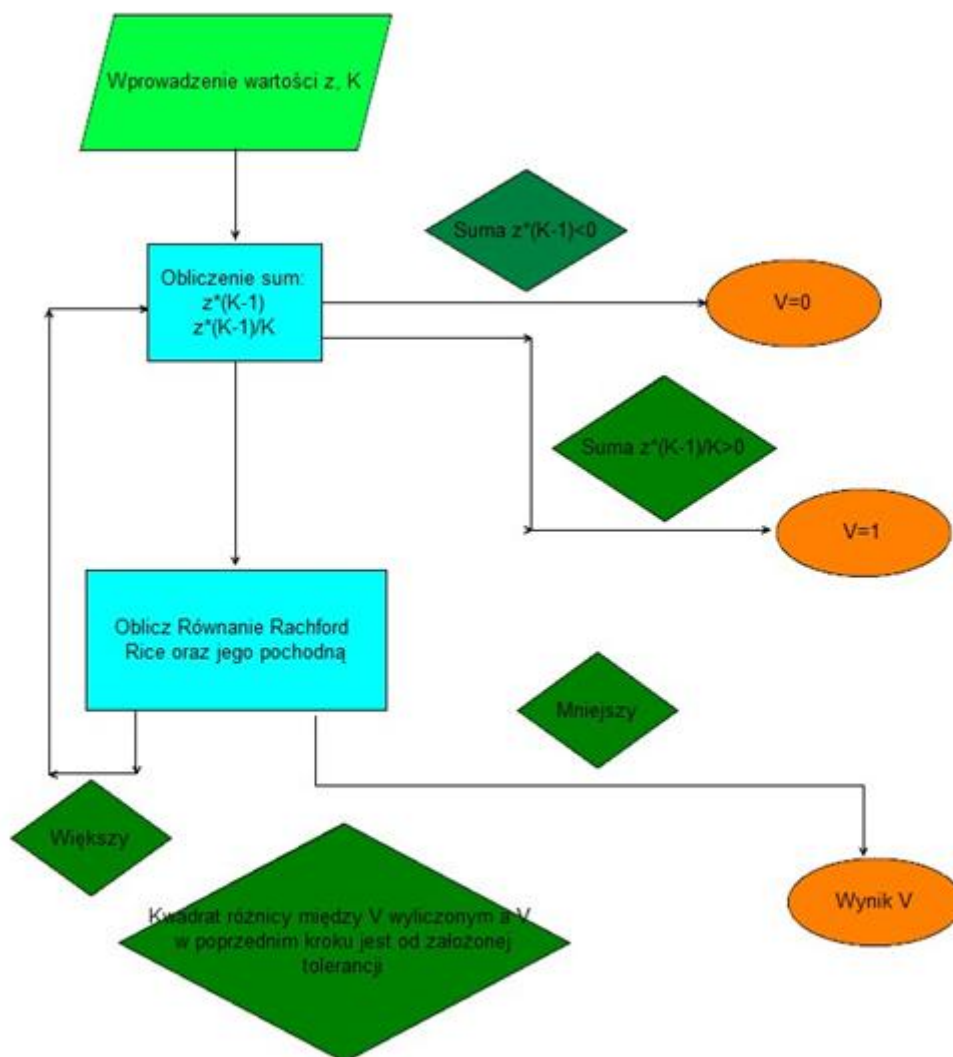
Metoda Newtona – Raphsona zastosowana do Równania Rachford – Rice’a(83):

$$V_{n+1} = V_n - \frac{f_V(V_n)}{f'_V(V_n)} \quad (83)$$

Pochodna Równania Rachford - Rice'a po V wynosi[12](84):

$$f'_V(V) = -\sum_i \left(\frac{z_i(K_i-1)^2}{(1+V(K_i-1))^2} \right) \quad (84)$$

Algorytm wyznaczania zawartości faz przy użyciu Równania Rachford – Rice'a wygląda następująco:



Rysunek 8. Algorytm wyznaczania zawartości faz przy użyciu Równania Rachford – Rice'a (Źródło: opracowanie własne na podstawie [12])

Kod programu w języku *Visual Basic Application for Excel*:

```
Public Function MojaPotega(Podstawa, Wykladnik)

MojaPotega = Podstawa ^ Wykladnik

End Function

Public Function Vf(k() As Double, z() As Double) As Double

Dim err As Double
Dim epsilon As Double
Dim V As Double
Dim Suma0 As Double
Dim Suma1 As Double
Dim tym As Double
Dim i As Integer
Dim add1 As Double
Dim addm As Double
Dim sumal As Double
Dim sumam As Double

err = 1
epsilon = 10 ^ (-9)
V = 0.5
tym = 0
Suma0 = 0

For i = 1 To 8
tym = z(i) * (k(i) - 1)
Suma0 = Suma0 + tym
Next i

tym = 0
Suma1 = 0

For i = 1 To 8
tym = (z(i) * (k(i) - 1)) / k(i)
Suma1 = Suma1 + tym
Next i

If Suma0 < 0 Or Suma1 > 0 Then
If Suma0 < 0 Then
V = 0
Else
V = 1
End If
Else

Do While err > epsilon

sumal = 0
sumam = 0

For i = 1 To 8
add1 = (z(i) * (k(i) - 1)) / (1 + V * (k(i) - 1))
sumal = sumal + add1
addm = (z(i) * MojaPotega(k(i) - 1, 2)) / MojaPotega(1 + V * (k(i) - 1), 2)
sumam = sumam + addm

Next i

Vn = V + sumal / sumam
err = (Vn - V) ^ 2
V = Vn
Loop

End If

Vf = V

End Function
```

Rysunek 9. Kod programu do algorytmu z Rys. 8 (Źródło: opracowanie własne)

2.5. Wyznaczanie rozwiązań Równania Penga Robinsona[13].

Do obliczenia rozwiązań Równania Penga Robinsona wykorzystano Wzory Cardano. Wzory te są uniwersalną metodą obliczania równań stopnia trzeciego.

Zamieniając równanie stopnia trzeciego o postaci(85):

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0 \quad (85)$$

na równanie w postaci kanonicznej otrzymujemy(86):

$$y^3 + py + q = 0 \quad (86)$$

gdzie:

$$p = \frac{c}{a} - \frac{b^2}{3a^2} \quad (87)$$

$$q = \frac{2b^3}{27a^3} + \frac{d}{a} - \frac{bc}{3a^2} \quad (88)$$

Wyróżnik równania określony jest jako(89):

$$\Delta = \left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2 \quad (89)$$

W zależności od wartości wyróżnika równanie posiada określoną liczbę pierwiastków rzeczywistych:

- Jeśli $\Delta > 0$ to równanie ma jeden pierwiastek rzeczywisty obliczony przy użyciu wzoru(90):

$$y_1 = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\Delta}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\Delta}} \quad (90)$$

- Jeśli $\Delta = 0$ to równanie ma najwyżej dwa pierwiastki rzeczywiste obliczane przy użyciu wzorów(91)(92):

$$y_1 = \sqrt[3]{\frac{q}{2}} \quad (91)$$

$$y_2 = -2\sqrt[3]{\frac{q}{2}} \quad (92)$$

- Jeśli $\Delta < 0$ to równanie ma trzy różne pierwiastki rzeczywiste, które można obliczyć przy wykorzystaniu wzorów (93)(94)(95):

$$y_1 = 2 \sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\varphi}{3}\right) \quad (93)$$

$$y_2 = 2 \sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\varphi+2\pi}{3}\right) \quad (94)$$

$$y_3 = 2 \sqrt{-\frac{p}{3}} \cos\left(\frac{\varphi+4\pi}{3}\right) \quad (95)$$

Jak podaje prof. S. Nagy i W. Warowny [1] najmniejszy pierwiastek Równania stanu określa objętość fazy ciekłej, a największy objętość fazy gazowej. Pierwiastek środkowy nie ma znaczenia fizycznego. Dla rozwiązań zawierających więcej niż jeden pierwiastek Równania Stanu powinno zostać wybrane rozwiązanie o najmniejszej wartości Energii Swobodnej Gibbsa [2].

Metoda wyboru pierwiastków za pomocą wyznaczenia Energii Swobodnej Gibbsa jest w zdecydowanej części przypadków prawidłowa. Jednakże warty nadmienienia jest fakt, że – jak opisują Whitson i Brule [2] – nie jest ona zawsze poprawna. A. A. Zick zauważył [2], że w początkowych iteracjach metody Flash Calculations do wyznaczania równowagi fazowej nieprawidłowe pierwiastki mogą mieć Energię Gibbsa mniejszą niż te prawidłowe. Z uwagi na powyższy fakt Zick zaproponował obliczenia wszystkich kombinacji pierwiastków Równania stanu i wybraniu rozwiązania z najmniejszą Energią Swobodną dla mieszaniny. Zaproponowana kolejność wyboru pierwiastków do obliczeń [2]:

Tabela 4. Kolejność wyboru pierwiastków wg Zicka

Wyznaczanie poprawnych pierwiastków (A.A. Zick)				
Kolejność wyboru	Wybór pierwiastka fazy ciekłej		Wybór pierwiastka fazy gazowej	
	Najmniejszy	Największy	Najmniejszy	Największy
1	x			x
2		x		x
3		x	x	
4	x		x	

Źródło [2]

2.6. Flash Calculations. Wyznaczanie wykresu dwufazowego p-T przy użyciu algorytmów zaimplementowanych w Visual Basic for Applications.

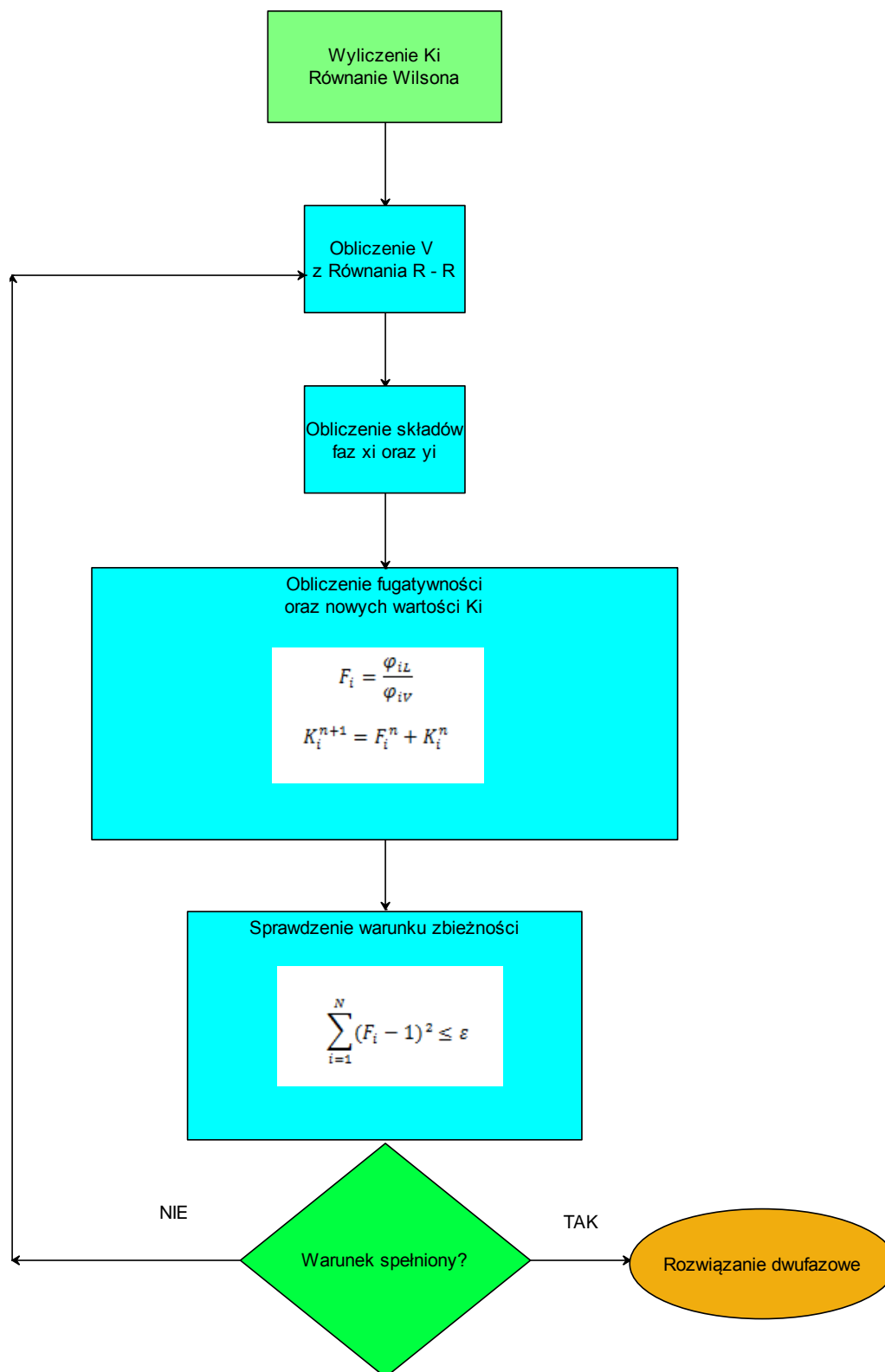
Dla danego składu płynu złożowego możliwe jest wykreślenie wykresu fazowego. Jest to wykres zależności ciśnienia od temperatury dla danej mieszaniny składników. Ukazuje on zachowanie danego płynu wraz ze zmianą parametrów ciśnienia i temperatury. Z wykresu łatwo można odczytać[2]:

- Temperaturę krikodentemu – powyżej tej temperatury występuje tylko faza gazowa
- Ciśnienie krikodenbaru – powyżej tego ciśnienia występuje tylko faza ciekła
- Krzywa punktów pęcherzyków (*Bubble point curve*) – linia na lewo od punktu krytycznego. Nad nią płyn występuje w fazie ciekłej, a poniżej w postaci dwufazowej.
- Krzywa punktów rosy (*Dew point curve*) – linia na prawo od punktu krytycznego. Poza tą linią (po jej prawej stronie) płyn występuje w postaci gazowej, natomiast wewnątrz w postaci dwufazowej.
- Obszar wewnątrz krzywej wykreślonej za pomocą krzywej punktów rosy i krzywej punktów pęcherzyków to obszar, w którym płyn występuje w postaci dwufazowej o zmiennym udziale tych dwóch faz.

Metoda obliczania składu układu gaz – ciecz została dokładnie opisana w wielu miejscach [12][1][2]. W niniejszej pracy rozwiązanie problemu dwufazowego zostało rozwiązane następującą metodą (zaimplementowaną w języku programowania *Visual Basic* w programie *MS Excel*):

- Wyznaczenie stałych równowagi z Równania Wilsona
- Wyznaczenie proporcji składu cieczy do gazu
- Obliczenie składu faz ciekłej i gazowej
- Wyliczenie fugatywności oraz współczynników fugatywności (wyznaczenie rozwiązań Równania Stanu Penga – Robinsona)

- Obliczenie nowych wartości stałych równowagi
- Sprawdzenie warunku zbieżności obliczeń



Rysunek 10. Algorytm wykonywania obliczeń Flash Calculations (Źródło: opracowanie własne na podstawie [12])

2.7. Test CVD (*Constant Volume Depletion*)[12].

W celu symulacji złoża węglowodorowego sztucznie tworzy się warunki panujące w złożu oraz przeprowadza testy spadku ciśnienia. Testem, który bardzo dokładnie prezentuje zachowanie złóż gazowo – kondensatowych oraz ropy lekkiej jest test CVD (*Constant Volume Depletion Test*). Dostarcza on dane o zachowaniu złoża oraz składu płynu złożowego wraz ze spadkiem ciśnienia w złożu – co jest odwzorowaniem rzeczywistej sytuacji panującej w złożu w trakcie eksploatacji.

Celem Testu CVD jest dostarczenie inżynierom informacji o zmianie zachowania płynu wraz ze spadkiem ciśnienia w złożu lub w rurach wydobywczych. W związku z tym pozwala przeciwdziałać negatywnemu procesowi wykraplania kondensatu w rurach wydobywczych, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia przepływu. Dodatkowo Test CVD daje informację o ciśnieniu saturacji. Możliwość określenia składu płynu – w złożach gazowo kondensatowych składu dwóch faz – jest wykorzystywana do planowania warunków wydobywania, a także warunków separacji napowierzchniowej[12].

Zasady przeprowadzania Testu CVD[12]:

- Symulacji dokonuje się w eksperymentalnej komorze systemu PVT
- Temperatura podczas trwania testu jest stała i wynosi tyle ile temperatura złożowa
- Znany jest początkowy skład płynu oraz ciśnienie punktu rosy
- Kolejne kroki testu wykonuje się ze zmniejszonym ciśnieniem (o pewną założoną stałą wartość)

Podstawy obliczeń podczas wykonywania Testu CVD[12]:

W kolejnych krokach Testu CVD wykorzystuje się obliczenia Flash Calculations do wyznaczania rozwiązań dwufazowych.

Ilość odebranego gazu w molach:

$$n_p = \frac{p_n(V_{gp})n}{z_nRT_n} \quad (96)$$

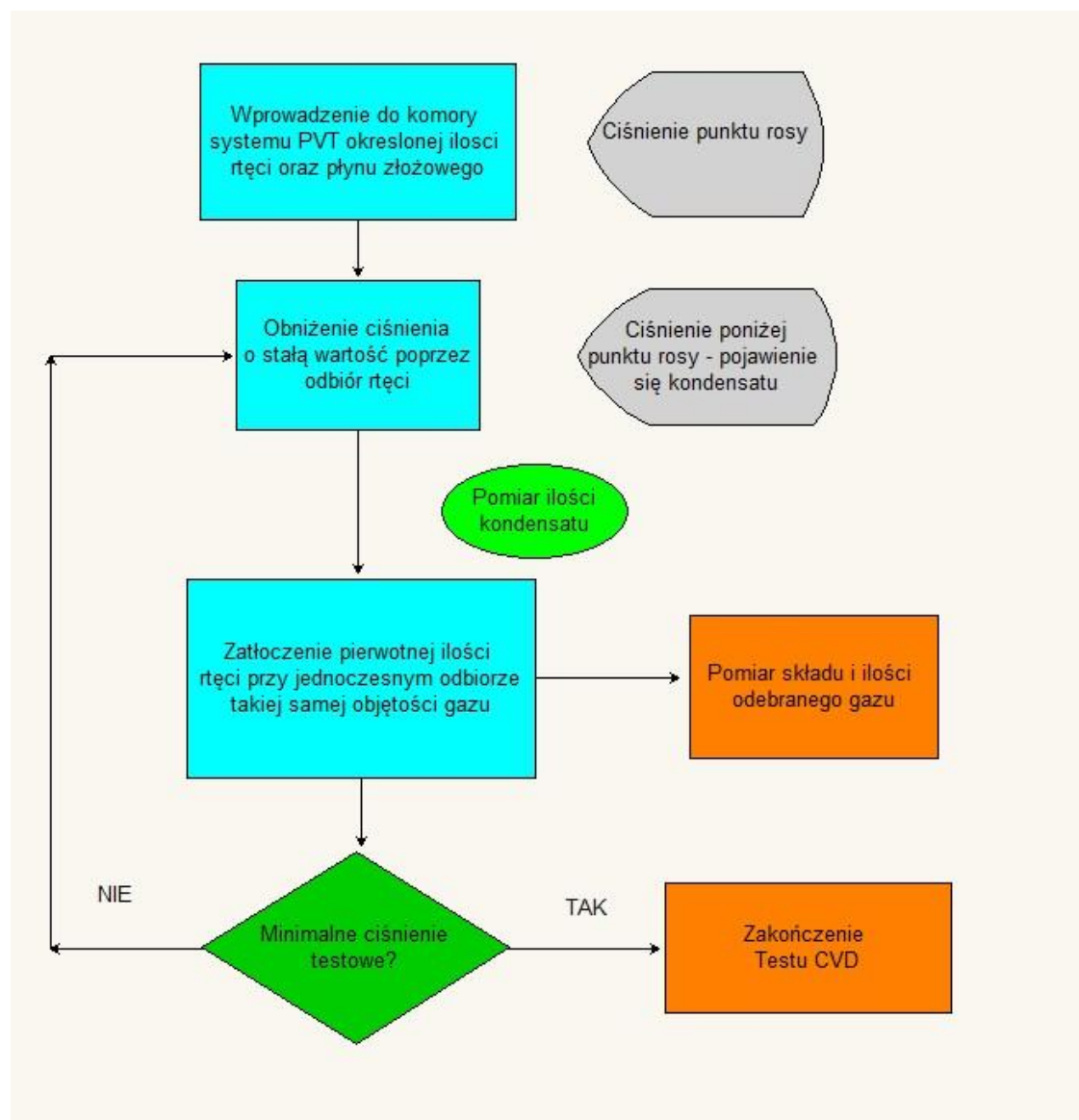
Dwufazowy współczynnik ściśliwości:

$$Z_{dwufazowy} = \frac{pV_i}{(n_i - n_p)RT} \quad (97)$$

Całkowita procentowa ilość odebranego gazu:

$$G_p = \frac{\sum n_p}{n_i} \quad (98)$$

Schemat przeprowadzania Testu CVD:

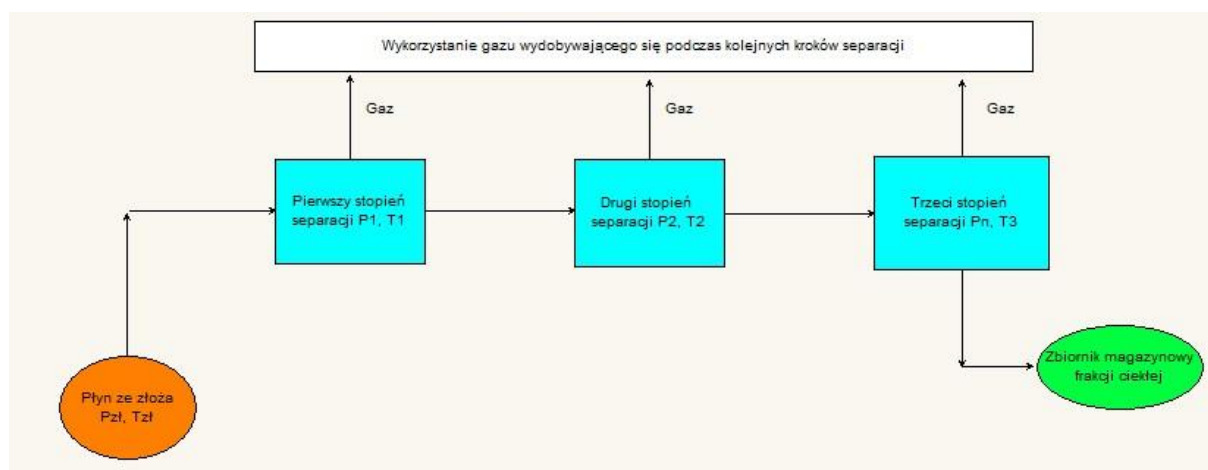


Rysunek 11. Algorytm przeprowadzania testu CVD (Źródło: opracowanie własne na podstawie [12])

2.8. Separacja gazu kondensatowego[12].

Płyn wydobyty ze złoża gazowo kondensatowego musi zostać poddany procesowi separacji. W jego wyniku następuje oddzielenie od siebie frakcji lekkich oraz ciężkich. Procesy separacji projektuje się poddając płyn kilku stopniom separacji (separacja dwu, trój – stopniowa). W każdym kolejnym kroku ciśnienie jest obniżane, aby finalnie w ostatnim kroku było ono równe ciśnieniu atmosferycznemu. Temperatura w kolejnych krokach może zmieniać się w związku ze zjawiskami fizycznymi i chemicznymi, jednak można ją kontrolować poprzez aparaturę pomocniczą. Celem projektowania separacji wielostopniowych jest wyodrębnienie jak największej ilości pożądanych frakcji – frakcji ciężkich w stosunku do frakcji lekkich. Przy źle dobranych parametrach kolejnych stopni separacji płynu złożowego, może wyodrębnić się frakcja ciekła z dużą ilością lekkich węglowodorów. Proces wielostopniowej separacji powierzchniowej jest więc sztuką optymalizacji kolejnych ciśnień panujących w separatorach. Optymalnym ciśnieniem separacji jest wartość, przy której uzyskujemy najmniejszy współczynnik gaz – ropa (*GOR – gas – oil ratio*), a ciężar właściwy otrzymanej fazy ciekłej jest największy (*API gravity of stock – tank oil*).

Separację trójstopniową gazu kondensatowego przedstawia poniższy schemat:



Rysunek 12. Schemat separacji trójstopniowej (Źródło: opracowanie własne)

Podstawy obliczeń przy projektowaniu separacji wielostopniowych[5]:

- Masa cząsteczkowa

$$MW = \sum z_i MW_i \quad (99)$$

➤ Wyznaczenie gęstości płynu – Metoda Alani – Kennedy’ego

Metoda Alani – Kennedy’ego można wykorzystać do wyznaczenia gęstości płynu, w sytuacji gdy skład płynu jest znany.

Korzystając z poniższego wzoru można obliczyć objętość molalną(100):

$$v^3 - \left(\frac{R(T+460)}{P} + b \right) v^2 + \frac{av}{P} - \frac{ab}{P} = 0 \quad (100)$$

gdzie:

$$v = \text{objętość molalna} \left[\frac{ft^3}{lbmol} \right]$$

$$T = \text{temperatura } [^{\circ}F]$$

$$P = \text{ciśnienie } [psia]$$

$$R = \text{uniwersalna stała gazowa} \left[10,7335 \frac{psia(\frac{ft^3}{lbmol})}{^{\circ}R} \right]$$

- Współczynniki ‘a’ i ‘b’ są zależne od składnika i temperatury i dla czystych substancji są określane jako:

$$a = \lambda e^{\frac{n}{(T+460)}} \quad (101)$$

$$b = m(T + 460) + C \quad (102)$$

Stałe użyte w równaniu są zawarte w tabeli [5]:

Tabela 5. Stałe użyte w Równaniu Alani – Kennedyego.

Składnik	λ	n	$m \cdot 10^4$	C
C ₁ (70-300 °F)	9160,6413	61,893	3,316	0,509
C ₁ (301-460 °F)	147,4733	3247,453	-14,073	1,833
C ₂ (100-249 °F)	46709,573	-404,488	5,152	0,522
C ₂ (250-460 °F)	17495,343	34,164	2,82	0,623
C ₃	20247,757	190,244	2,159	0,908
i-C ₄	32204,42	131,632	3,386	1,101
n-C ₄	33016,212	146,154	2,902	1,117
C ₅	37046,234	299,626	2,195	1,436
C ₆	52093,006	254,561	3,696	1,593
H ₂ S	13200	0	17,9	0,396
N ₂	4300	2,293	4,49	0,385
CO ₂	8166	126	1,818	0,387

Źródło [5]

Dla frakcji C₇₊ obowiązują równania[12]:

$$a_{C_{7+}} = \exp \left(3,8405985 \cdot 10^{-3} M_{C_{7+}} - 9,5638281 \cdot 10^{-4} \frac{M_{C_{7+}}}{\gamma_{C_{7+}}} + 2,6180818 \right. \\ \left. * \frac{10^2}{(T + 460)} + 7,3104464 \cdot 10^{-6} M_{C_{7+}}^2 + 10,753517 \right) \quad (103)$$

$$b_{C_{7+}} = 3,4992740 \cdot 10^{-2} M_{C_{7+}} - 7,2725403 \cdot \gamma_{C_{7+}} + 2,2323950 \cdot \frac{10^{-4}}{(T + 460)} \\ - 1,6322572 \cdot 10^{-2} \frac{M_{C_{7+}}}{\gamma_{C_{7+}}} + 6,2256545 \quad (104)$$

W przypadku mieszanin składników, parametry ‘a’ oraz ‘b’ wyliczamy ze wzorów(105)(106):

$$a = \sum a_i x_i \quad (105)$$

$$b = \sum b_i x_i \quad (106)$$

- Wykładnik gazowo – ropny (GOR)

$$R_s = \frac{V_g}{V_o} \quad (107)$$

- Ropny współczynnik objętościowy

$$B_o = \frac{V_o}{(V_o)_{ST}} \quad (108)$$

- Całkowity wykładnik gazowo ropny

$$R_s = \sum_{i=1}^N (R_s)_i \quad (109)$$

- Średni ciężar właściwy gazu

$$\gamma_g = \frac{\sum_{i=1}^N (\gamma_g)_i (R_s)_i}{\sum_{i=1}^N (R_s)_i} \quad (110)$$

3. Analiza wyników (porównanie wyników dla klasycznego PR EOS oraz VTPR EOS).

3.1. Wyniki uzyskane dla pierwszego składu płynu

Skład płynu użytego do obliczeń wygląda następująco (próbka płynu charakterystyczna dla złóż południowo – zachodniego Texasu[3]):

Tabela 6. Skład pierwszego płynu

Składnik	%	z_i	p_c	T_c	ω_i	M_i
C1	61,35	0,6135	4,641	190,55	0,012	16,04
C2	11,03	0,1103	4,913	305,50	0,105	30,07
C3	6,53	0,0653	4,264	369,80	0,152	44,10
iC4	0,39	0,0039	3,647	408,14	0,192	58,12
nC4	0,43	0,0043	3,796	425,17	0,200	58,12
iC5	0,15	0,0015	3,333	462,96	0,206	72,15
nC5	0,19	0,0019	3,031	469,78	0,298	86,18
C6	0,39	0,0039	2,736	507,86	0,349	100,20
C7+	19,54	0,1954	2,506	625,62	0,456	141,10
SUMA	100	1	4,209	303,98		

Źródło: opracowanie własne

Parametry krytyczne oraz współczynnika acentrycznego dla ciężkich frakcji C7+ zostały obliczone z korelacji Lee-Kessler oraz Soreide.

Przy wykorzystaniu algorytmów wyliczających równowagę fazową został wykreślony wykres fazowy, obliczone punkty na krzywej pęcherzyków oraz krzywej rosy, punkt krikodentemu oraz punkt krikodenbaru. Wykres został sporządzony z połączenia dwóch krzywych zbiegających się w punkcie krikodentemu. Punkty na krzywych zostały znalezione poprzez algorytmy, które w kolejnych krokach zbliżają wyniki do wartości objętości fazy gazowej równej 1 lub 0. Założona tolerancja wynosi $\pm 0,0001$ co może powodować pewne odchylenia z wartościami rzeczywistymi, jednak na potrzeby przedstawienia algorytmów jest wystarczająca.

3.1.1. Wyniki dla Klasycznego Równania Penga Robinsona (równanie..)

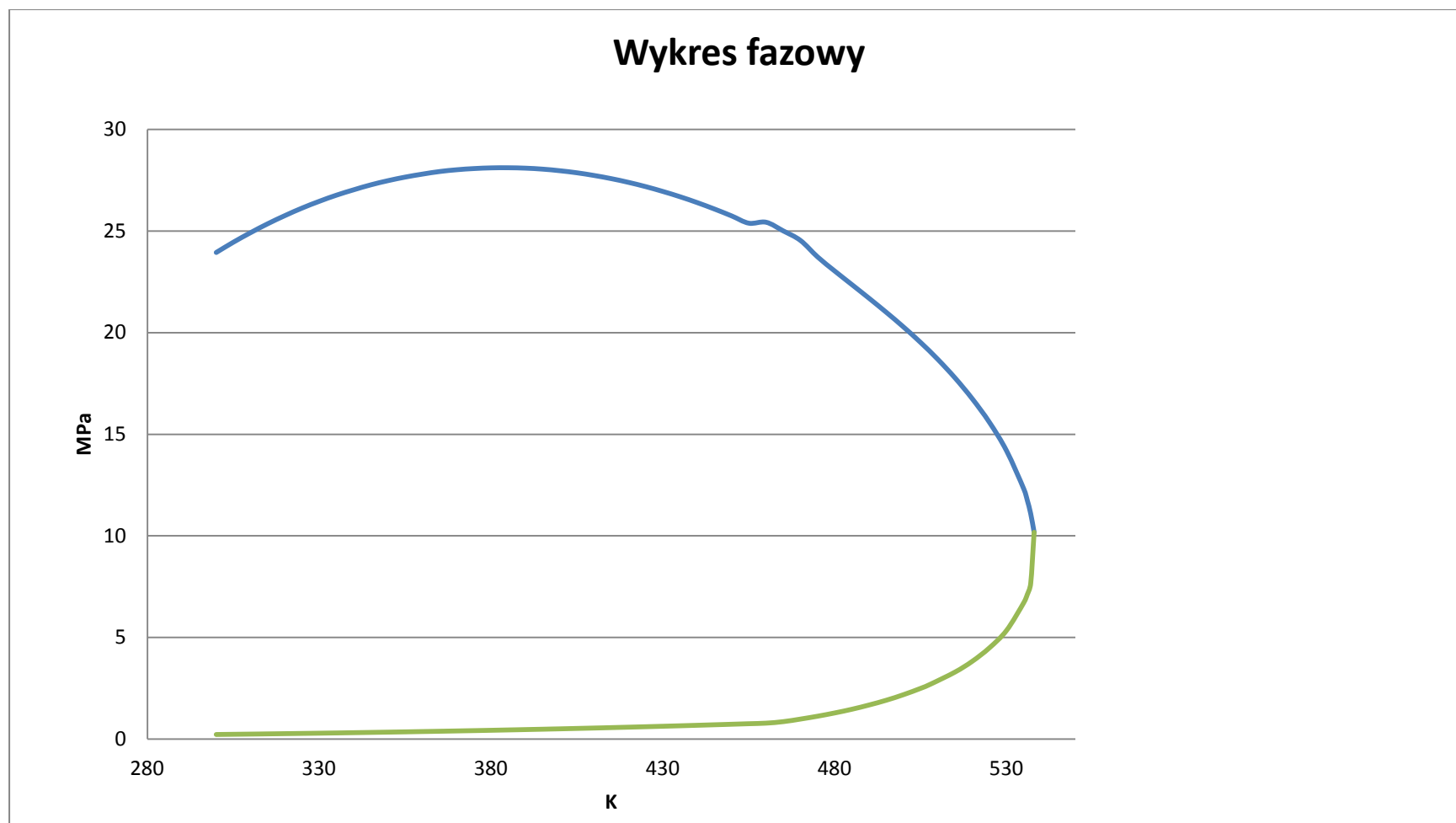
Tabela 7. Wyniki punktów pęcherzyków i rosy dla Klasycznego Równania P - R (pierwszy płyn)

T[K]	p[MPa]	T[K]	p[MPa]	T[K]		p[MPa]
300	23,945	300	0,227	Pkri	384	28,120056
305	24,453	305	0,237	Tkri	538	10,177734
310	24,922	310	0,247			
315	25,361	315	0,258			
320	25,762	320	0,269			

325	26,133	325	0,280
330	26,465	330	0,292
335	26,768	335	0,304
340	27,031	340	0,317
345	27,275	345	0,330
350	27,480	350	0,343
355	27,656	355	0,357
360	27,803	360	0,372
365	27,930	365	0,387
370	28,018	370	0,402
375	28,076	375	0,418
380	28,110	380	0,435
385	28,115	385	0,452
390	28,096	390	0,469
395	28,047	395	0,488
400	27,969	400	0,506
405	27,866	405	0,526
410	27,734	410	0,546
415	27,578	415	0,567
420	27,395	420	0,588
425	27,185	425	0,610
430	26,948	430	0,633
435	26,687	435	0,657
440	26,398	440	0,681
445	26,083	445	0,706
450	25,745	450	0,732
455	25,387	455	0,759
460	25,434	460	0,786
465	25,008	465	0,859
470	24,539	470	0,986
475	23,726	475	1,128
480	23,030	480	1,289
485	22,361	485	1,470
490	21,688	490	1,680
495	20,999	495	1,914
500	20,278	500	2,188
505	19,512	505	2,500
510	18,682	508	2,715
515	17,769	515	3,301
520	16,748	520	3,828
525	15,586	525	4,492
530	14,180	530	5,352
535	12,305	535	6,719
536	11,758	536	7,109
537	11,094	537	7,656
538	10,178	538	10,178

Źródło: opracowanie własne

Tab 7 cd.



Rysunek 13. Wykres fazowy dla Równania Klasycznego (pierwszy plyn) (Źródło: opracowanie własne)

Tabela 8. Wyniki testu CVD dla Równania Klasycznego (pierwszy plyn)

	Ciśnienie [MPa]	Udział gazu	Udział cieczy	WŚ miesz.	L. moli cieczy	L. moli gazu	Obj. Fazy ciekł.
Krok	P [Mpa]	V	L	Z _M	n _L	n _V	V _L
1	24,0000	1,0000	0,0000	0,8500	0,0000	7001,4800	0,0000
2	21,0000	0,6412	0,3588	0,8226	2512,4091	4489,0710	0,3691
3	18,0000	0,6626	0,3374	0,8092	2144,2532	4211,5934	0,3284
4	15,0000	0,6731	0,3269	0,7922	1823,5869	3754,1161	0,2942
5	12,0000	0,6752	0,3248	0,7711	1555,3045	3233,2457	0,2654
6	9,0000	0,6688	0,3312	0,7434	1321,7012	2668,4464	0,2394
7	6,0000	0,6522	0,3478	0,7043	1107,3670	2076,9837	0,2136
8	3,0000	0,6284	0,3716	0,6499	880,7630	1489,1342	0,1817
	Obj. Fazy gaz.	Obj. Całk.	Obj gazu odebrana	L. moli odebranego gazu	Ilość odebranego gazu	Dwufaz. Wsp, ściśliw	Pozostała il. Moli f. gazowej
	V _G	V _T	V _{gp}	np.	Gp [%]	Zd	nVr
1	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,8500	7001,4800
2	0,7369	1,1060	0,1060	645,6334	9,2214	0,8193	3843,4375
3	0,8238	1,1522	0,1522	778,1436	20,3354	0,8003	3433,4498
4	0,8937	1,1879	0,1879	789,1528	31,6066	0,7768	2964,9633
5	0,9755	1,2409	0,2409	798,4026	43,0099	0,7458	2434,8431
6	1,0897	1,3291	0,3291	805,7969	54,5189	0,7009	1862,6495
7	1,2937	1,5073	0,5073	814,4535	66,1515	0,6278	1262,5302
8	1,8885	2,0702	1,0702	843,8937	78,2046	0,4875	645,2405

Źródło: opracowanie własne

Tabela 9. Skład plynu przy poszczególnych krokach testu - Równanie Klasyczne (pierwszy plyn)

Składnik	Krok 1		Krok 2		Krok 3		Krok 4		Krok 5		Krok 6		Krok 7		Krok 8	
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
C1	0,6135	0,6135	0,5214	0,6651	0,4325	0,6977	0,3569	0,7118	0,2846	0,7171	0,2127	0,7149	0,1401	0,7018	0,0667	0,6598
C2	0,1103	0,1103	0,1041	0,1138	0,0962	0,1170	0,0872	0,1195	0,0764	0,1221	0,0630	0,1247	0,0463	0,1272	0,0251	0,1274
C3	0,0653	0,0653	0,0663	0,0647	0,0659	0,0651	0,0637	0,0662	0,0596	0,0680	0,0529	0,0706	0,0424	0,0743	0,0259	0,0792
iC4	0,0039	0,0039	0,0042	0,0038	0,0043	0,0037	0,0044	0,0037	0,0043	0,0038	0,0040	0,0040	0,0034	0,0043	0,0023	0,0049
nC4	0,0043	0,0043	0,0047	0,0041	0,0050	0,0040	0,0051	0,0040	0,0051	0,0041	0,0048	0,0043	0,0042	0,0047	0,0029	0,0054
iC5	0,0015	0,0015	0,0017	0,0014	0,0019	0,0013	0,0021	0,0013	0,0021	0,0013	0,0021	0,0014	0,0020	0,0015	0,0015	0,0019
nC5	0,0019	0,0019	0,0022	0,0017	0,0025	0,0016	0,0027	0,0016	0,0028	0,0016	0,0028	0,0017	0,0027	0,0019	0,0021	0,0024
C6	0,0039	0,0039	0,0048	0,0034	0,0056	0,0031	0,0063	0,0030	0,0069	0,0030	0,0073	0,0031	0,0074	0,0035	0,0065	0,0046
C7+	0,1954	0,1954	0,2907	0,1421	0,3861	0,1065	0,4716	0,0888	0,5583	0,0789	0,6504	0,0752	0,7516	0,0806	0,8670	0,1145

Źródło: opracowanie własne

3.1.2. Wyniki dla Zmodyfikowanego Równania Penga Robinsona (Tsai – Chen równanie.)

Przy wykonywaniu obliczeń dla Zmodyfikowanego Równania Stanu Penga Robinsona (modyfikacja Tsai – Chen) wyliczone zostały parametry, z których wyznaczono współczynnik przesunięcia.

Tabela 10. Parametry do wyznaczania parametru przesunięcia

Tsai Chen	N	M	k1	k2	k3	t
C1	0,0825	0,2143	0,0019	-0,1100	0,2098	8,66094E-05
C2	0,1129	0,2906	0,0053	-0,1057	0,2008	3,5991E-05
C3	0,1685	0,3280	0,0080	-0,1183	0,2269	2,91038E-05
iC4	0,1838	0,3594	0,0104	-0,1320	0,2556	2,81963E-05
nC4	0,1555	0,3656	0,0109	-0,1311	0,2537	2,3325E-05
iC5	0,1685	0,3703	0,0112	-0,1360	0,2639	1,82196E-05
nC5	0,1685	0,4409	0,0158	-0,1360	0,2639	2,4258E-05
C6	0,1640	0,4794	0,0173	-0,1415	0,2756	2,04844E-05
C7+	0,1782	0,5588	0,0174	-0,1348	0,2615	5,68268E-06

Źródło: opracowanie własne

Tabela 11. Wyniki punktów rosy i pęcherzyków dla Równania Zmodyfikowanego (pierwszy plyn)

T	P	T	P	T[K] p[MPa]		
300	19,629	300	0,242	Pkri	373	22,656
305	20,059	305	0,253	Tkri	528	9,097
310	20,449	310	0,263			
315	20,801	315	0,274			
320	21,123	320	0,285			
325	21,406	325	0,297			
330	21,660	330	0,309			
335	21,885	335	0,322			
340	22,080	340	0,334			
345	22,246	345	0,348			
350	22,383	350	0,362			
355	22,490	355	0,376			
360	22,568	360	0,391			
365	22,617	365	0,406			
370	22,646	370	0,422			
375	22,651	375	0,439			
380	22,632	380	0,455			
385	22,583	385	0,473			
390	22,515	395	0,510			
400	22,314	400	0,529			
405	22,178	405	0,549			
410	22,024	410	0,569			
415	21,846	415	0,590			
420	21,650	420	0,612			

425	21,433	425	0,635
430	21,194	430	0,658
435	21,259	435	0,682
440	20,982	440	0,706
445	20,360	445	0,732
450	20,392	450	0,758
455	20,071	455	0,785
460	19,726	460	0,889
465	19,055	465	1,016
470	18,940	470	1,157
475	18,195	475	1,318
480	17,627	480	1,504
485	17,077	485	1,709
490	16,519	490	1,943
495	15,934	495	2,217
500	15,308	500	2,539
505	14,619	505	2,910
510	13,853	508	3,164
515	12,979	515	3,906
520	11,924	520	4,648
525	10,508	525	5,703
528	9,097	526	6,016

Źródło: opracowanie własne

Tab. 11 cd.



Rysunek 14. Wykres fazowy dla Równania Zmodyfikowanego (płyn pierwszy) (Źródło: opracowanie własne)

Tabela 12. Wyniki testu CVD dla Równania Zmodyfikowanego (pierwszy płyn)

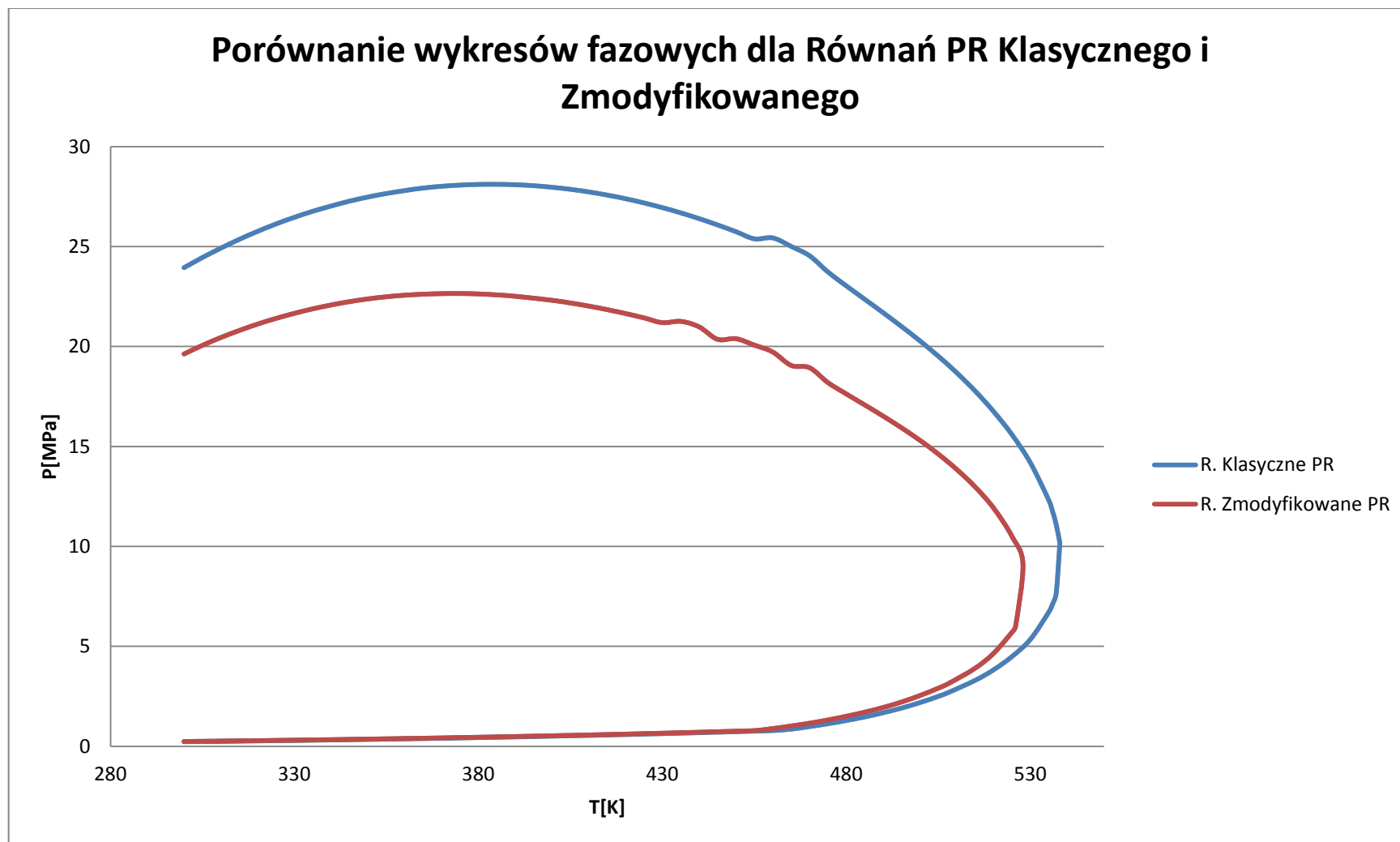
	Ciśnienie [MPa]	Udział gazu	Udział cieczy	WŚ miesz.	L. moli cieczy	L. moli gazu	Obj. Fazy ciekł.
Krok	P [Mpa]	V	L	Z _M	n _L	n _V	V _L
1	18,0000	1,0000	0,0000	0,7263	0,0000	6146,0192	0,0000
2	15,0000	0,7006	0,2994	0,7250	1839,9136	4306,1056	0,2940
3	12,0000	0,7112	0,2888	0,7292	1502,8044	3700,2567	0,2514
4	9,0000	0,7127	0,2873	0,7257	1208,9954	2999,7688	0,2151
5	6,0000	0,7063	0,2937	0,7129	954,6166	2295,6332	0,1823
6	3,0000	0,6991	0,3009	0,6917	698,0629	1621,6277	0,1442
	Obj. Fazy gaz.	Obj. Całk.	Obj gazu odebrana	L. moli odebranego gazu	Ilość odebranego gazu	Dwufaz. Wsp, ściśliw	Pozostała il. Moli f. gazowej
	V _G	V _T	V _{gp}	np.	Gp [%]	Zd	nVr
1	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7263	6146,0192
2	0,9039	1,1979	0,1979	942,9581	15,3426	0,7149	3363,1475
3	1,0237	1,2751	0,2751	994,2969	31,5205	0,7070	2705,9598
4	1,1534	1,3685	0,3685	958,5143	47,1162	0,6867	2041,2544
5	1,3751	1,5574	0,5574	930,5592	62,2570	0,6414	1365,0740
6	2,0125	2,1567	1,1567	932,0387	77,4219	0,5361	689,5889

Źródło: opracowanie własne

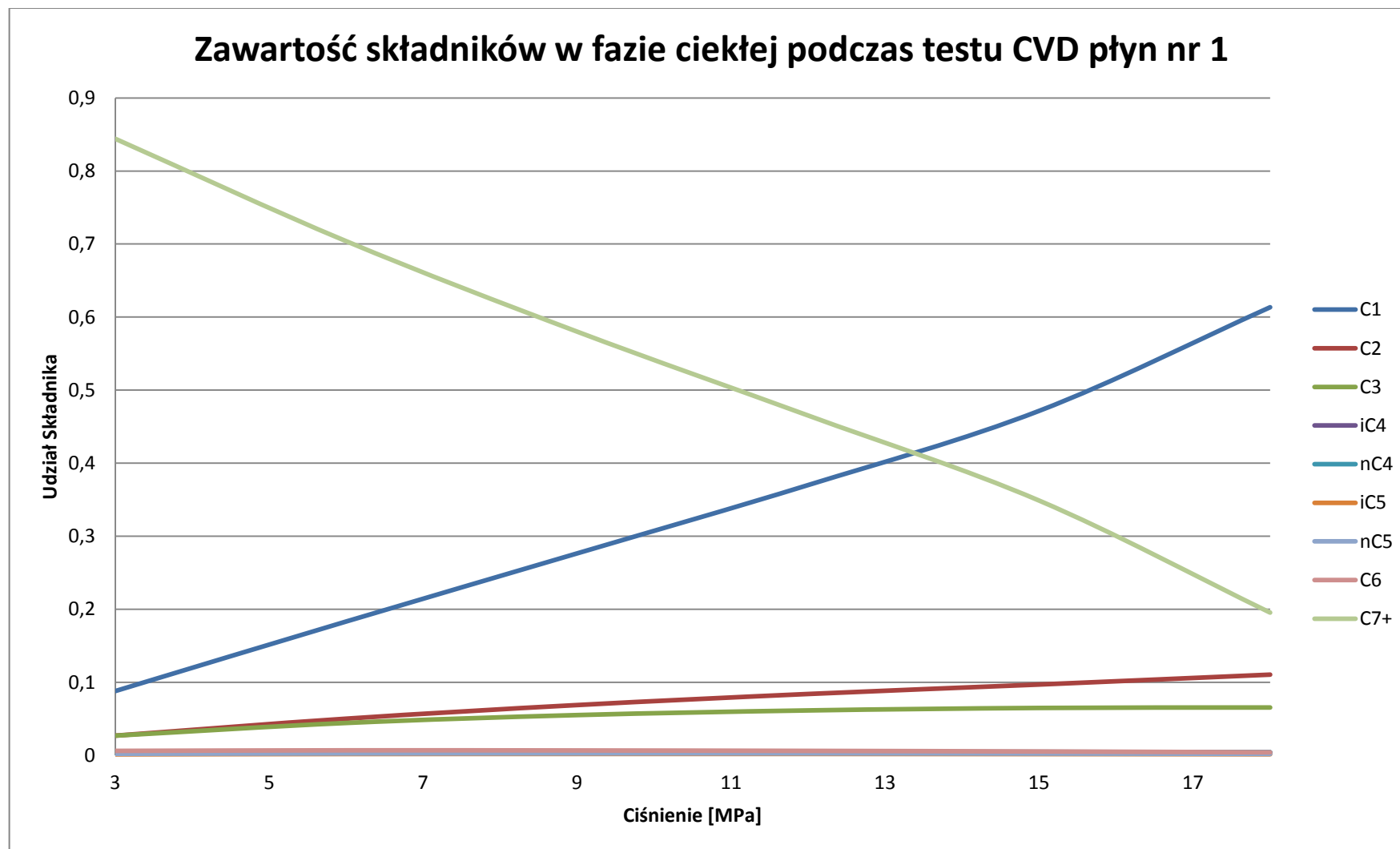
Tabela 13. Zawartość poszczególnych składników podczas testu CVD dla Równania Zmodyfikowanego (płyn pierwszy)

Składnik	Krok 1		Krok 2		Krok 3		Krok 4		Krok 5		Krok 6	
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
C1	0,6135	0,6135	0,4716	0,6741	0,3700	0,6969	0,2764	0,7026	0,1831	0,6942	0,0878	0,6544
C2	0,1103	0,1103	0,0968	0,1161	0,0839	0,1196	0,0688	0,1221	0,0502	0,1239	0,0270	0,1223
C3	0,0653	0,0653	0,0647	0,0656	0,0613	0,0669	0,0549	0,0689	0,0441	0,0718	0,0267	0,0749
iC4	0,0039	0,0039	0,0042	0,0038	0,0042	0,0038	0,0040	0,0039	0,0034	0,0042	0,0023	0,0045
nC4	0,0043	0,0043	0,0047	0,0041	0,0048	0,0041	0,0047	0,0043	0,0041	0,0046	0,0028	0,0050
iC5	0,0015	0,0015	0,0018	0,0014	0,0020	0,0013	0,0020	0,0014	0,0019	0,0015	0,0014	0,0018
nC5	0,0019	0,0019	0,0023	0,0017	0,0026	0,0017	0,0026	0,0017	0,0025	0,0019	0,0020	0,0022
C6	0,0039	0,0039	0,0052	0,0033	0,0061	0,0032	0,0067	0,0032	0,0069	0,0035	0,0061	0,0044
C7+	0,1954	0,1954	0,3487	0,1299	0,4651	0,1025	0,5799	0,0918	0,7037	0,0944	0,8439	0,1304

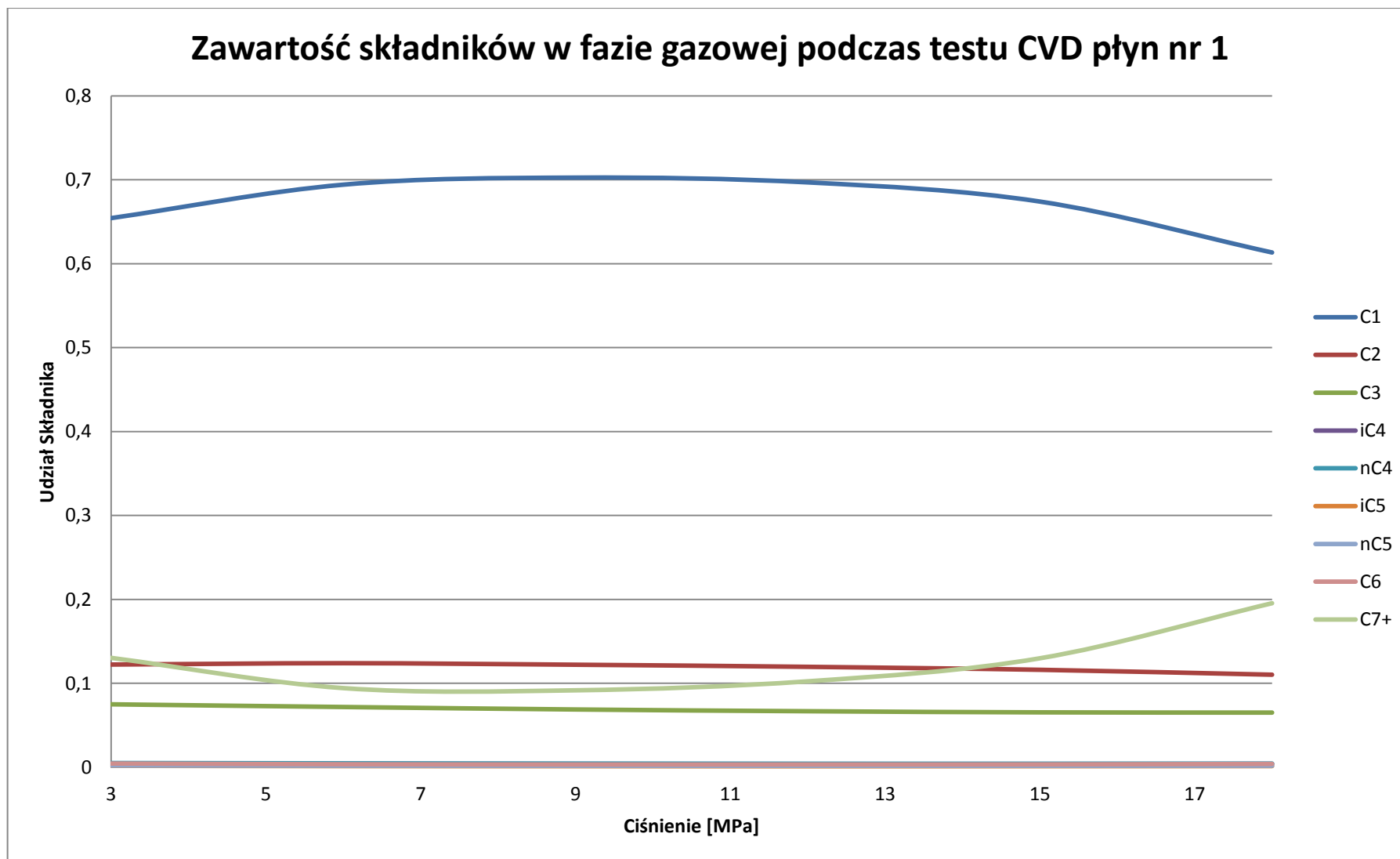
Źródło: opracowanie własne



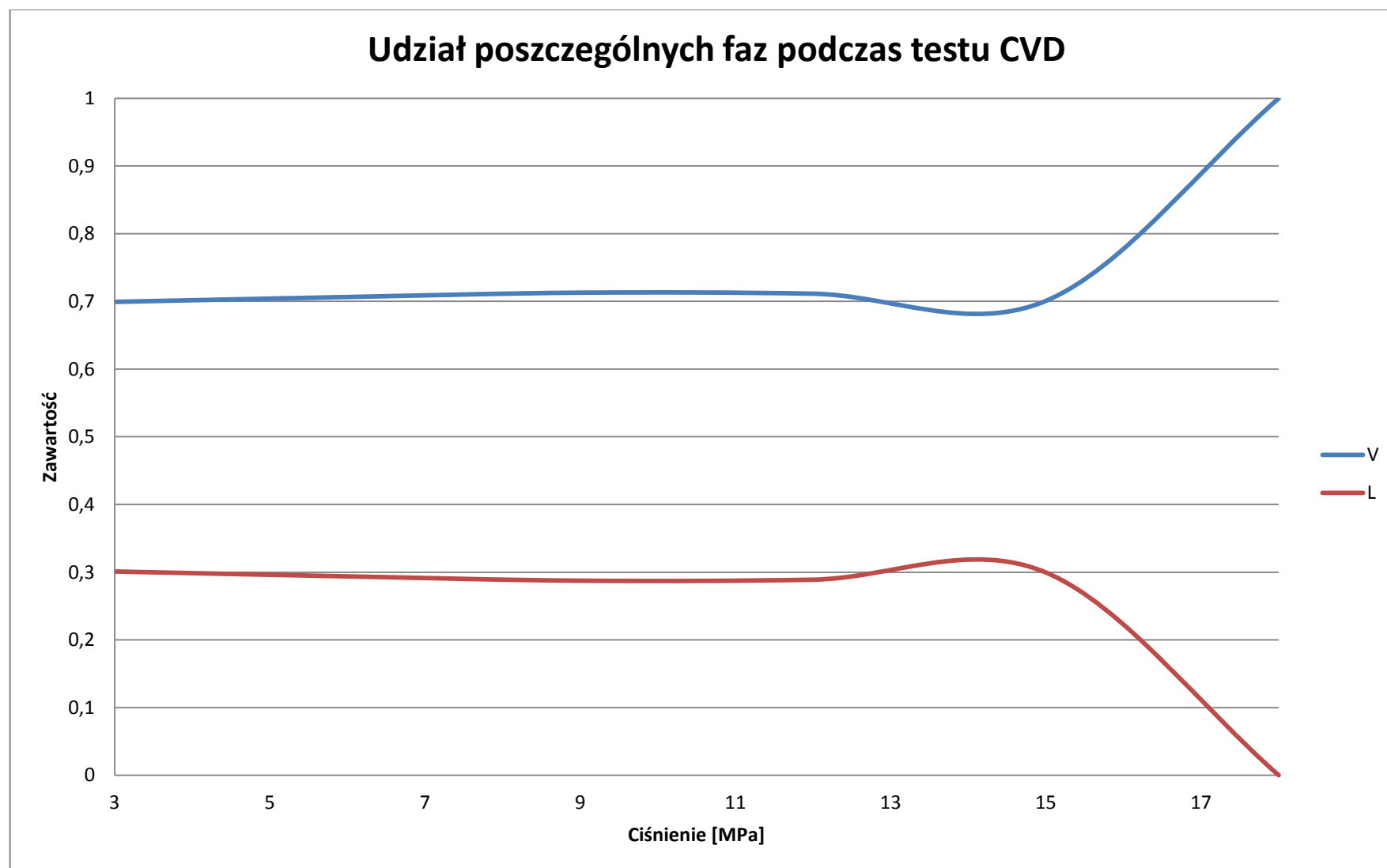
Rysunek 15. Porównanie wykresów fazowych dla Równań PR Klasycznego i Zmodyfikowanego (płyn pierwszy) (Źródło: opracowanie własne)



Rysunek 16. Zawartość składników w fazie ciekłej podczas testu CVD płyn nr 1 (Źródło: opracowanie własne)



Rysunek 17. Zawartość składników w fazie gazowej podczas testu CVD plyn nr 1 (Źródło: opracowanie własne)

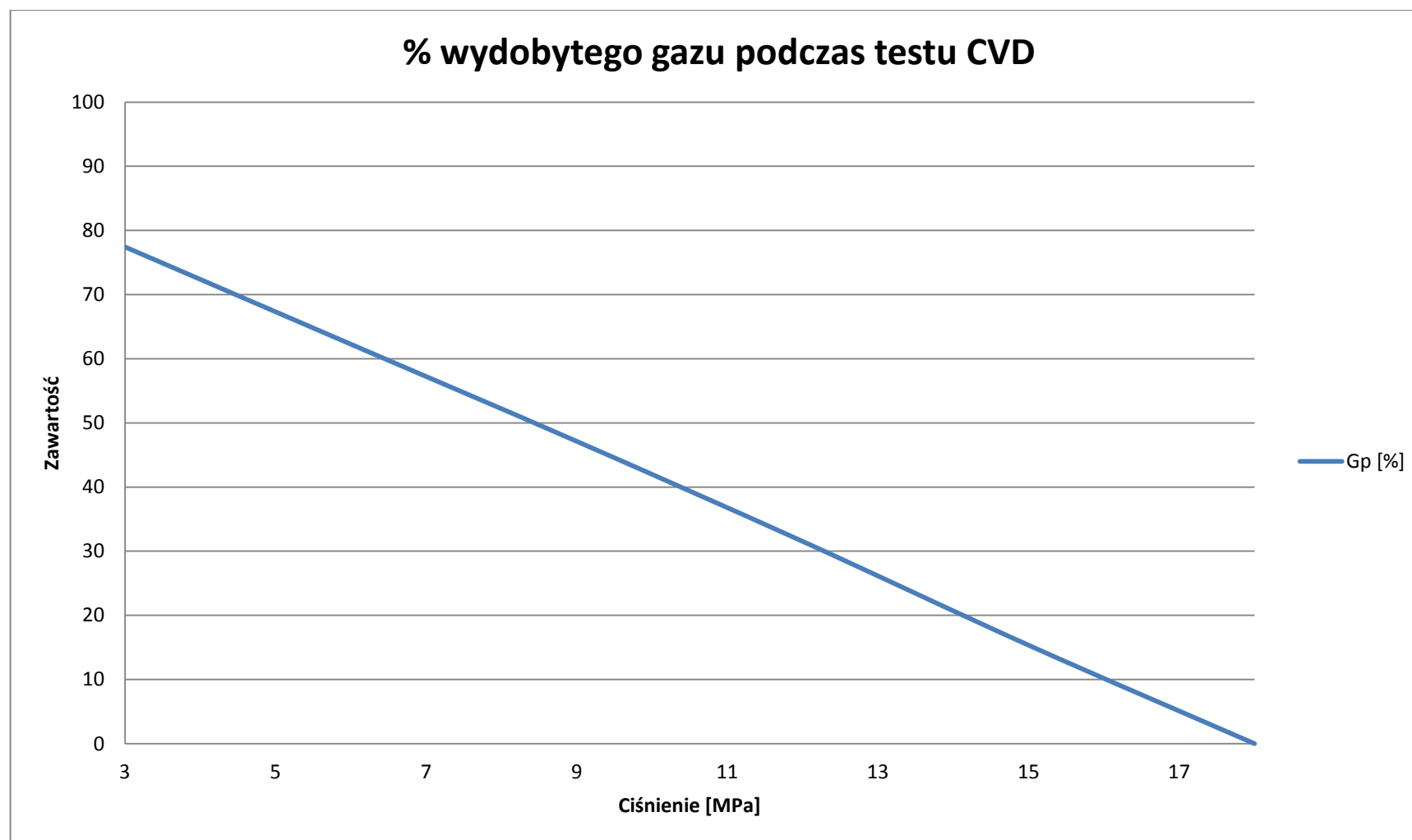


Rysunek 18. Udział poszczególnych faz podczas testu CVD (Źródło: opracowanie własne)

Tabela 14. Wyniki dla separacji plynu pierwszego

Krok	Ciśnienie [MPa]	Udział gazu	Udział cieczy	Udział skł. ciekłych		Udział skł. gazowych				
	P	V	L	x	y	z	Gęstość [kg/m ³]	Rs	MW	
1	10	0,773	0,227	0,308	0,703	0,614	694,308	443,108	129,245	
				0,074	0,121	0,110				
				0,057	0,068	0,065				
				0,004	0,004	0,004				
				0,005	0,004	0,004				
				0,002	0,001	0,002				
				0,003	0,002	0,002				
				0,006	0,003	0,004				
				0,542	0,094	0,195				
2	5	0,311	0,689	0,147	0,663	0,308	522,445	40,402	87,609	
				0,047	0,134	0,074				
				0,045	0,084	0,057				
				0,004	0,005	0,004				
				0,004	0,005	0,005				
				0,002	0,002	0,002				
				0,003	0,002	0,003				
				0,008	0,004	0,006				
				0,741	0,100	0,542				
3	0,101325	1,000	0,000	0,147	0,147	0,147	446,478	0,000	111,872	
				0,047	0,047	0,047				
				0,045	0,045	0,045				
				0,004	0,004	0,004				
				0,004	0,004	0,004				
				0,002	0,002	0,002				
				0,003	0,003	0,003				
				0,008	0,008	0,008				
				0,741	0,741	0,741				

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 19. Procent wydobytego gazu (płyn pierwszy) (Źródło: opracowanie własne)

3.2. Wyniki dla drugiego składu płynu

Skład drugiego płynu – ze zmodyfikowanym składem: zmniejszona ilość frakcji ciężkich C7+ oraz zwiększonej ilości frakcji lekkich C₁, nC₄,nC₅.

Tabela 15. Skład płynu drugiego

Składnik	%	z _i	p _c	T _c	ω	M
C1	65,35	0,6535	4,641	190,55	0,012	16,04
C2	11,03	0,1103	4,913	305,50	0,105	30,07
C3	6,53	0,0653	4,264	369,80	0,152	44,10
iC4	0,39	0,0039	3,647	408,14	0,192	58,12
nC4	1,43	0,0143	3,796	425,17	0,200	58,12
iC5	0,15	0,0015	3,333	462,96	0,206	72,15
nC5	5,19	0,0519	3,031	469,78	0,298	86,18
C6	0,39	0,0039	2,736	507,86	0,349	100,20
C7+	9,54	0,0954	2,506	625,62	0,456	141,10
SUMA	100	1	4,334	276,78		

Źródło: opracowanie własne

3.2.1. Wyniki dla Klasycznego Równania Penga Robinsona

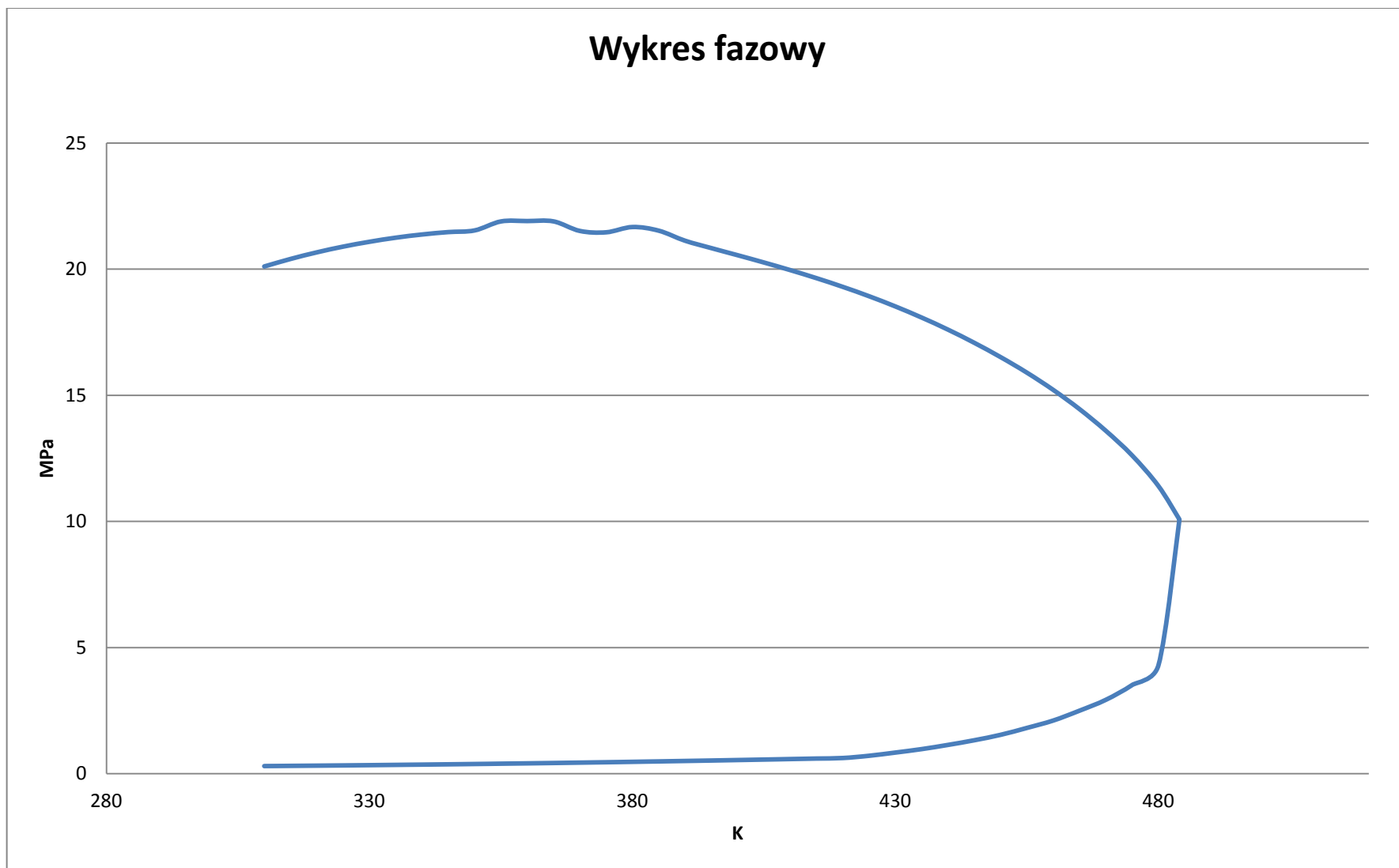
Tabela 16. Wyniki punktów rosy i pęcherzyków dla Równania Klasycznego (płyn drugi)

T[K]	p[MPa]	T[K]	p[MPa]	T[K]	p[MPa]
310	0,285	310	23,972	P _{kri}	365
315	0,293	315	24,338	T _{kri}	496
320	0,302	320	24,668		
325	0,311	325	24,961		
330	0,321	330	25,220		
335	0,331	335	25,442		
340	0,342	340	25,976		
345	0,353	345	25,782		
350	0,365	350	25,903		
355	0,378	355	26,336		
360	0,391	360	26,060		
365	0,405	365	26,414		
370	0,420	370	26,397		
375	0,435	375	26,340		
380	0,450	380	26,095		
385	0,466	385	25,842		
390	0,483	390	25,602		
395	0,501	395	25,355		
400	0,519	400	25,093		
405	0,538	405	24,813		

410	0,557	410	24,512
415	0,578	415	24,185
420	0,598	420	23,829
425	0,620	425	23,440
430	0,669	430	23,013
435	0,786	435	22,544
440	0,918	440	22,031
445	1,074	445	21,475
450	1,260	450	20,864
455	1,475	455	20,205
460	1,719	460	19,482
465	2,031	465	18,691
470	2,383	470	17,832
475	2,813	475	16,875
480	3,320	480	15,781
485	4,023	485	14,531
487	4,375	490	12,969
489	4,766	495	10,625
496	9,914	496	9,914

Źródło: opracowanie własne

Tab. 16cd.



Rysunek 20. Wykres fazowy dla Równania Klasycznego (płyn drugi) (Źródło: opracowanie własne)

Tabela 17. Wyniki testu CVD dla Równania Klasycznego (płyn drugi)

	Ciśnienie [MPa]	Udział gazu	Udział cieczy	WŚ miesz.	L. moli cieczy	L. moli gazu	Obj. Fazy gaz.
Krok	P [Mpa]	V	L	Z _M	n _L	n _V	V _L
1	20,0000	1,0000	0,0000	0,8586	0,0000	6089,9775	0,0000
2	18,0000	0,9271	0,0729	0,8250	443,9139	5646,0636	0,0630
3	16,0000	0,8930	0,1070	0,8240	611,0202	5099,4265	0,0896
4	14,0000	0,8756	0,1244	0,8227	633,8788	4461,5826	0,0963
5	12,0000	0,8647	0,1353	0,8214	605,6871	3871,8639	0,0955
6	10,0000	0,8559	0,1441	0,8195	555,8362	3302,5075	0,0913
7	8,0000	0,8470	0,1530	0,8166	495,8336	2743,9886	0,0850
8	6,0000	0,8361	0,1639	0,8112	430,0149	2193,9234	0,0771
9	4,0000	0,8222	0,1778	0,8019	357,7548	1654,3113	0,0674
10	2,0000	0,8106	0,1894	0,7916	265,8234	1137,6089	0,0529
	Obj. Fazy ciekł.	Obj. Całk.	Obj gazu odebrana	L. moli odebranego gazu	Ilość odebranego gazu	Dwufaz. Wsp, ściśliw	Pozostała il. Moli f. gazowej
	V _G	V _T	V _{gp}	np.	Gp [%]	Zd	nVr
1	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,8586	6089,9775
2	1,0045	1,0675	0,0675	379,5308	6,2321	0,8241	5266,5328
3	1,0353	1,1249	0,1249	614,9853	16,3304	0,8210	4484,4413
4	1,0490	1,1453	0,1453	617,9105	26,4767	0,8175	3843,6721
5	1,0766	1,1722	0,1722	619,2073	36,6444	0,8132	3252,6566
6	1,1181	1,2094	0,2094	618,5215	46,8008	0,8070	2683,9861
7	1,1798	1,2648	0,2648	615,8839	56,9138	0,7971	2128,1047
8	1,2798	1,3569	0,3569	611,8723	66,9610	0,7797	1582,0511
9	1,4754	1,5428	0,5428	608,6337	76,9550	0,7452	1045,6775
10	2,0717	2,1246	1,1246	617,5344	87,0952	0,6654	520,0745

Źródło: opracowanie własne

Tabela 18. Udział poszczególnych składników podczas testu CVD dla Równania Klasycznego (płyn drugi)

Składnik	Krok 1		Krok 2		Krok 3		Krok 4		Krok 5		Krok 6		Krok 7		Krok 8		Krok 9		Krok 10	
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
C1	0,653	0,654	0,435	0,671	0,382	0,685	0,331	0,694	0,282	0,699	0,234	0,700	0,186	0,699	0,138	0,693	0,090	0,679	0,042	0,643
C2	0,110	0,110	0,096	0,111	0,090	0,113	0,083	0,114	0,076	0,115	0,067	0,116	0,057	0,116	0,045	0,117	0,032	0,117	0,016	0,113
C3	0,065	0,065	0,068	0,065	0,067	0,065	0,065	0,065	0,062	0,066	0,058	0,067	0,052	0,067	0,043	0,069	0,033	0,070	0,018	0,070
iC4	0,004	0,004	0,005	0,004	0,005	0,004	0,005	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003	0,004	0,002	0,004
nC4	0,014	0,014	0,018	0,014	0,018	0,014	0,019	0,014	0,019	0,014	0,018	0,014	0,017	0,014	0,015	0,015	0,012	0,015	0,007	0,016
iC5	0,002	0,002	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,003	0,001	0,002	0,001	0,002	0,001	0,002	0,002	0,001	0,002
nC5	0,052	0,052	0,078	0,050	0,083	0,048	0,088	0,047	0,091	0,047	0,093	0,048	0,092	0,049	0,087	0,051	0,076	0,055	0,052	0,062
C6	0,004	0,004	0,007	0,004	0,008	0,003	0,008	0,003	0,009	0,003	0,009	0,003	0,010	0,003	0,010	0,004	0,009	0,004	0,007	0,005
C7+	0,095	0,095	0,292	0,080	0,345	0,067	0,399	0,058	0,454	0,051	0,515	0,047	0,581	0,046	0,656	0,047	0,744	0,054	0,854	0,085

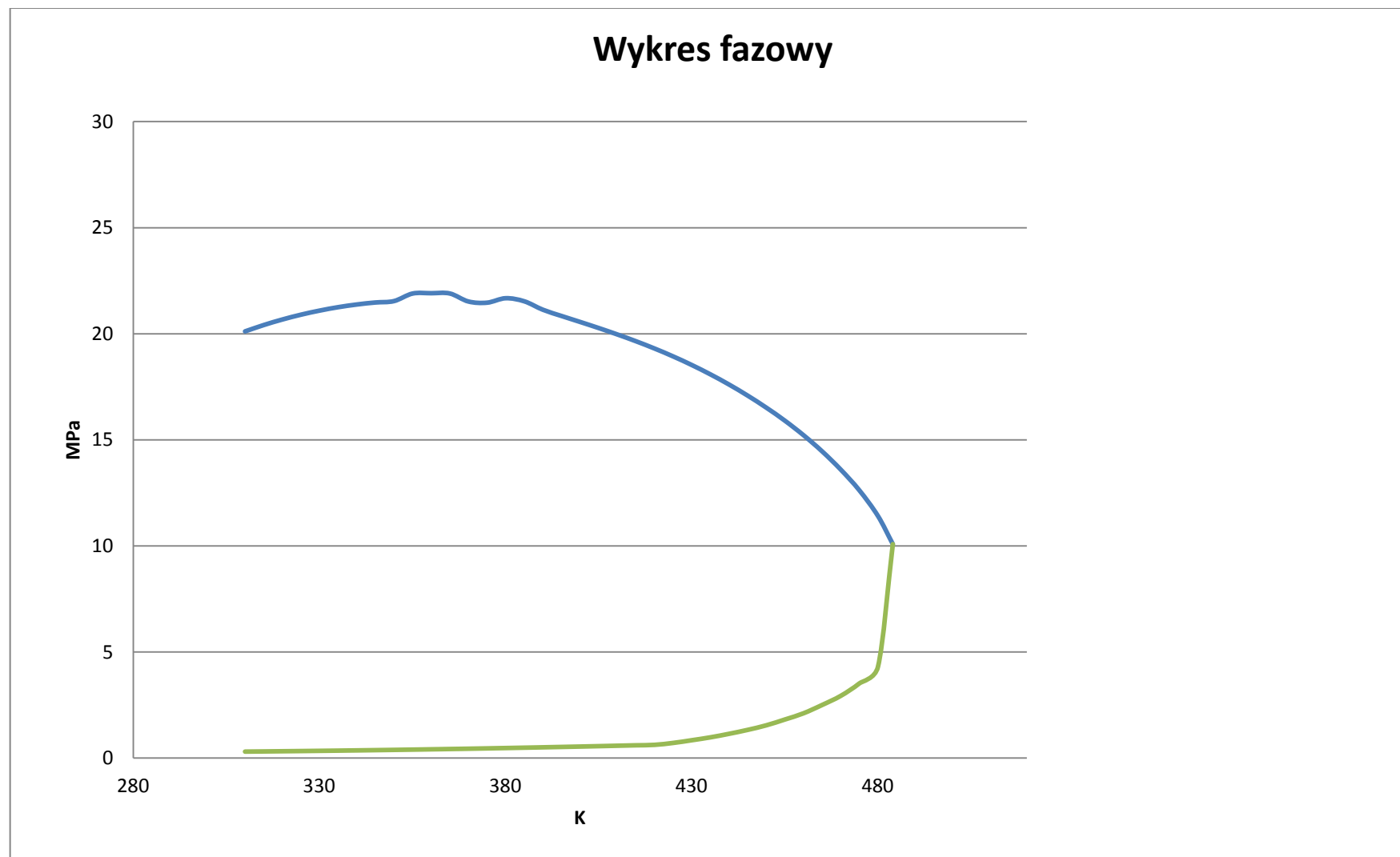
Źródło: opracowanie własne

3.2.2. Wyniki dla Zmodyfikowanego Równania Penga Robinsona (Tsai – Chen)

Tabela 19. Wyniki punktów rosy i pęcherzyków dla Równania Zmodyfikowanego (płyn drugi)

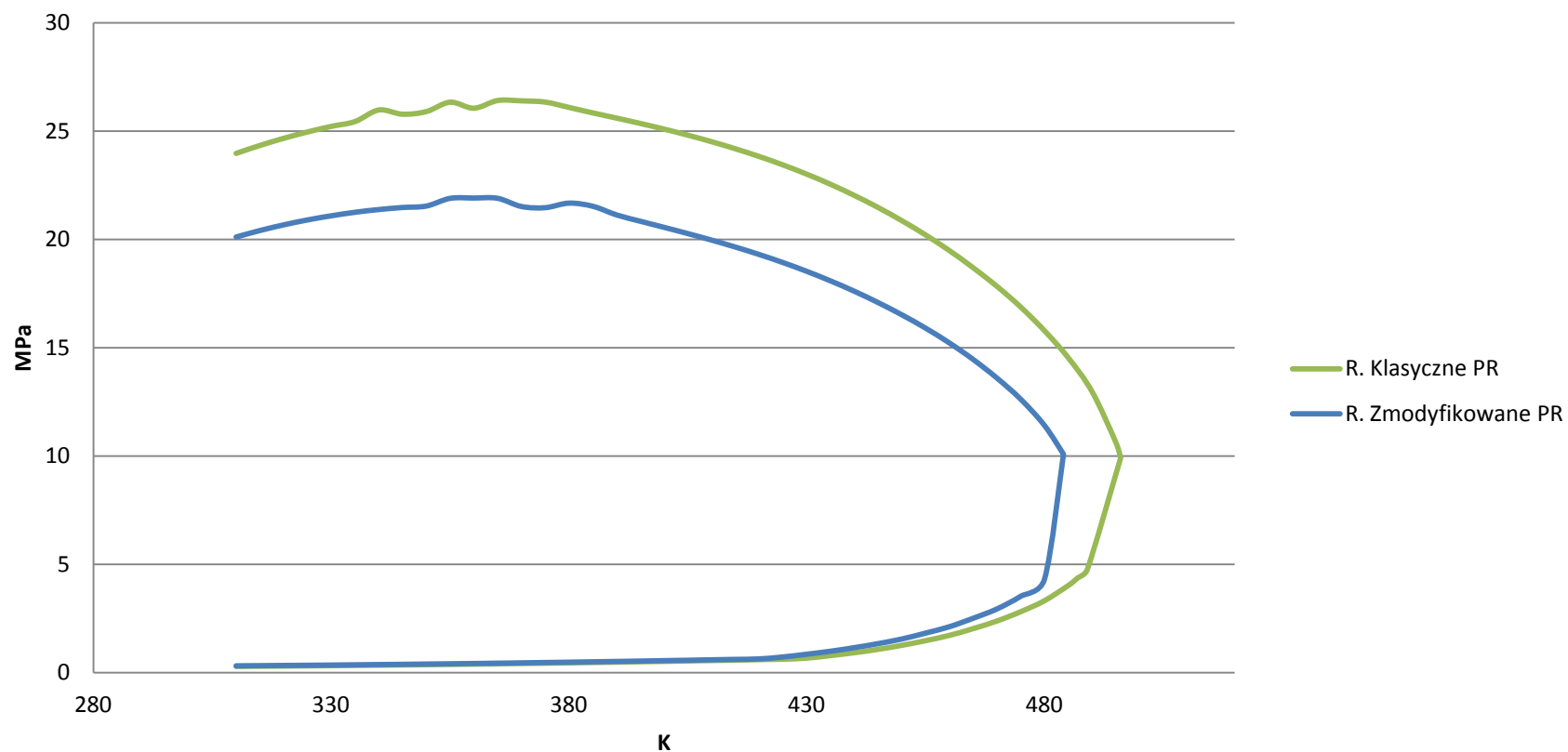
T[K]	p[MPa]	T[K]	p[MPa]		T[K]	p[MPa]
310	20,107	310	0,304	Pkri	360	21,907
315	20,405	315	0,312	Tkri	484	10,078
320	20,667	320	0,321			
325	20,894	325	0,330			
330	21,086	330	0,340			
335	21,248	335	0,351			
340	21,375	340	0,362			
345	21,470	345	0,373			
350	21,536	350	0,386			
355	21,892	355	0,399			
360	21,907	360	0,412			
365	21,894	365	0,426			
370	21,516	370	0,441			
375	21,461	375	0,456			
380	21,671	380	0,472			
385	21,526	385	0,489			
390	21,128	390	0,506			
395	20,835	395	0,524			
400	20,553	400	0,543			
405	20,265	405	0,562			
410	19,963	410	0,582			
415	19,643	415	0,602			
420	19,299	420	0,623			
425	18,927	425	0,713			
430	18,522	430	0,840			
435	18,081	435	0,977			
440	17,603	440	1,143			
445	17,080	445	1,328			
450	16,514	450	1,543			
455	15,898	455	1,816			
460	15,215	460	2,109			
465	14,453	465	2,500			
470	13,594	470	2,930			
475	12,617	475	3,516			
480	11,406	480	4,297			
484	10,078	484	10,078			

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 21. Wykres fazowy dla Równania Zmodyfikowanego (płyn drugi) (Źródło: opracowanie własne)

Porównanie wykresów fazowych dla Równań PR Klasycznego i Zmodyfikowanego płyn nr 2



Rysunek 22. Porównanie wykresów fazowych dla Równań PR Klasycznego i Zmodyfikowanego płyn nr 2 (Źródło: opracowanie własne)

Tabela 20. Wyniki testu CVD dla Równania Zmodyfikowanego (płyn drugi)

	Ciśnienie [MPa]	Udział gazu	Udział cieczy	WŚ miesz.	L. moli cieczy	L. moli gazu	Obj. Fazy gaz.
Krok	P [Mpa]	V	L	Z _M	n _L	n _V	V _L
1	16,0000	1,0000	0,0000	0,7573	0,0000	5523,8245	0,0000
2	14,0000	0,9405	0,0595	0,7631	328,4573	5195,3673	0,0492
3	12,0000	0,9058	0,0942	0,7753	453,0049	4356,3851	0,0702
4	10,0000	0,8908	0,1092	0,7870	445,0985	3630,1029	0,0718
5	8,0000	0,8819	0,1181	0,7981	397,0909	2965,7758	0,0671
6	6,0000	0,8750	0,1250	0,8085	333,9808	2338,2474	0,0593
7	4,0000	0,8694	0,1306	0,8182	261,5916	1741,3757	0,0491
8	2,0000	0,8765	0,1235	0,8370	166,9717	1185,4362	0,0334
	Obj. Fazy ciekł.	Obj. Całk.	Obj gazu odebrana	L. moli odebranego gazu	Ilość odebranego gazu	Dwufaz. Wsp, ściśliw	Pozostała il. Moli f. gazowej
	V _G	V _T	V _{gp}	np.	Gp [%]	Zd	nVr
1	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,7573	5523,8245
2	1,1023	1,1516	0,1516	714,4345	12,9337	0,7611	4480,9327
3	1,1183	1,1885	0,1885	734,1887	26,2250	0,7699	3622,1965
4	1,1548	1,2266	0,2266	712,3346	39,1207	0,7775	2917,7683
5	1,2161	1,2832	0,2832	690,6386	51,6236	0,7827	2275,1372
6	1,3179	1,3772	0,3772	669,2609	63,7395	0,7832	1668,9865
7	1,5180	1,5671	0,5671	650,5594	75,5168	0,7733	1090,8163
8	2,1313	2,1646	1,1646	647,7825	87,2439	0,7421	537,6537

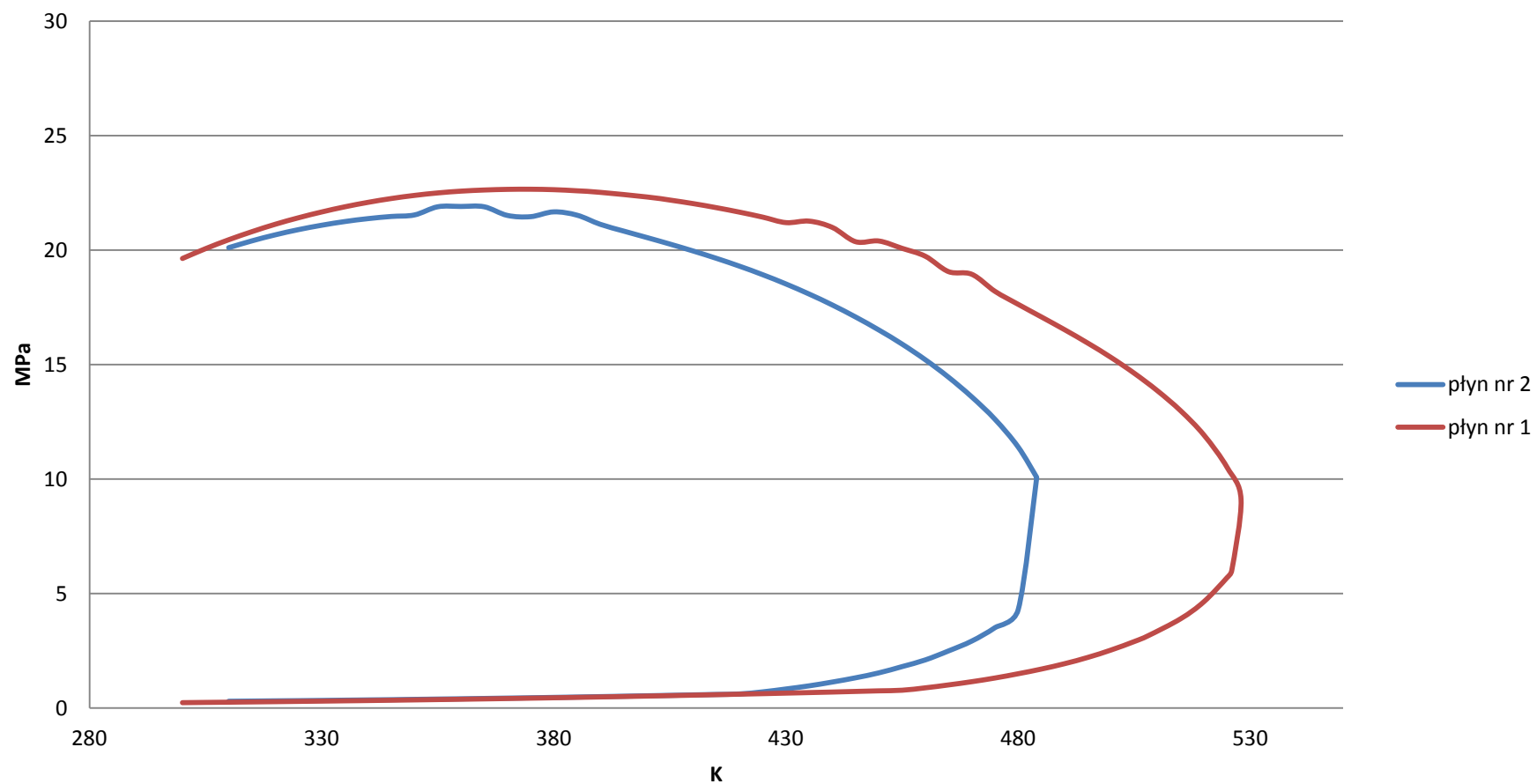
Źródło: opracowanie własne

Tabela 21. Udział składników w poszczególnych fazach w trakcie testu CVD dla Równania Zmodyfikowanego (płyn drugi)

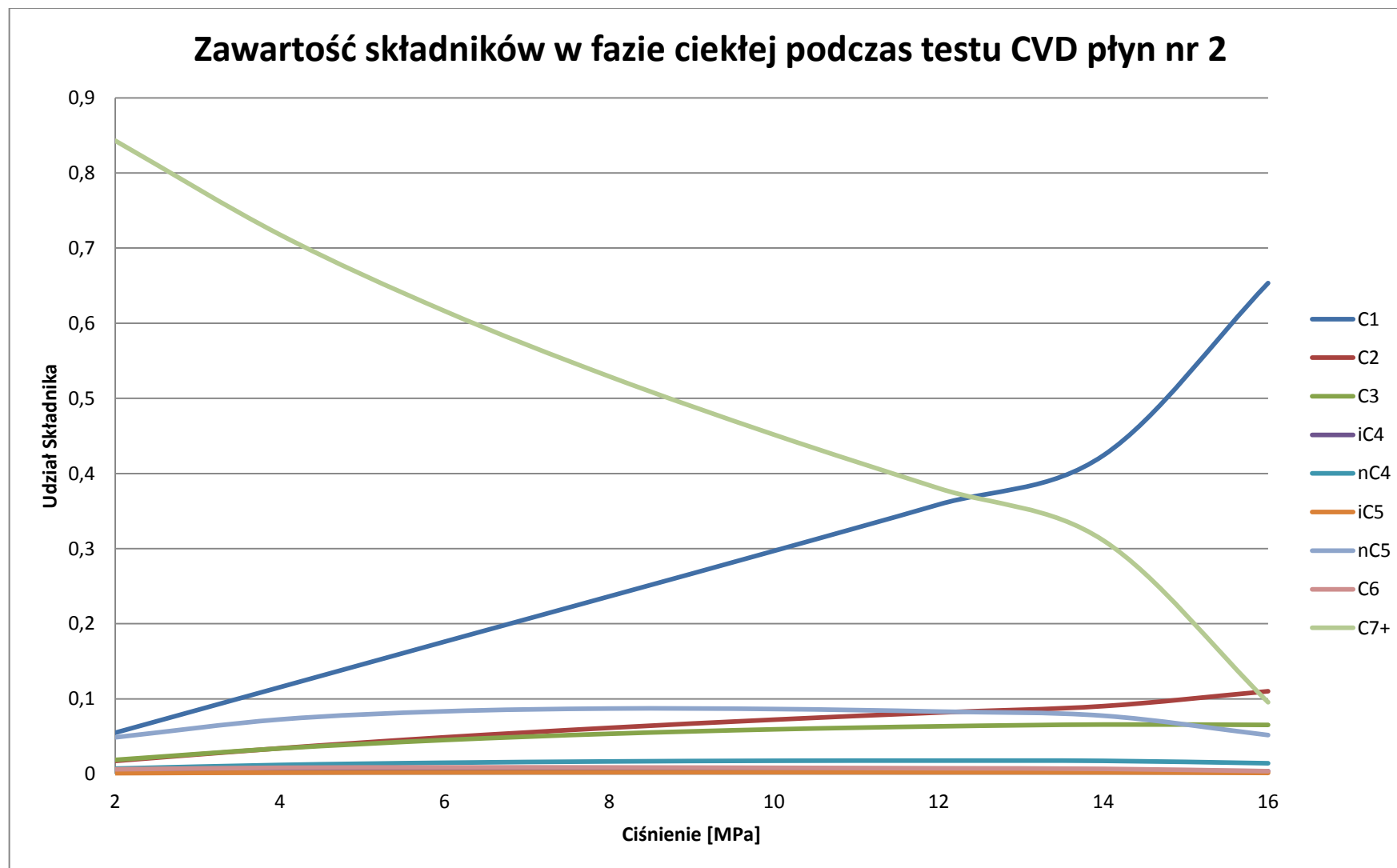
Składnik	Krok 1		Krok 2		Krok 3		Krok 4		Krok 5		Krok 6		Krok 7		Krok 8	
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
C1	0,6535	0,6535	0,4242	0,6680	0,3588	0,6818	0,2971	0,6886	0,2366	0,6904	0,1763	0,6868	0,1157	0,6746	0,0551	0,6386
C2	0,1103	0,1103	0,0905	0,1116	0,0820	0,1130	0,0725	0,1141	0,0616	0,1149	0,0490	0,1153	0,0344	0,1147	0,0176	0,1107
C3	0,0653	0,0653	0,0658	0,0653	0,0634	0,0655	0,0594	0,0660	0,0535	0,0667	0,0452	0,0675	0,0340	0,0683	0,0188	0,0677
iC4	0,0039	0,0039	0,0045	0,0039	0,0045	0,0038	0,0044	0,0039	0,0041	0,0039	0,0037	0,0040	0,0029	0,0041	0,0017	0,0042
nC4	0,0143	0,0143	0,0175	0,0141	0,0178	0,0140	0,0176	0,0140	0,0167	0,0142	0,0150	0,0145	0,0121	0,0150	0,0073	0,0154
iC5	0,0015	0,0015	0,0022	0,0015	0,0023	0,0014	0,0024	0,0014	0,0023	0,0014	0,0022	0,0015	0,0019	0,0016	0,0012	0,0017
nC5	0,0519	0,0519	0,0775	0,0503	0,0830	0,0489	0,0864	0,0486	0,0870	0,0491	0,0833	0,0507	0,0726	0,0536	0,0489	0,0585
C6	0,0039	0,0039	0,0070	0,0037	0,0078	0,0035	0,0084	0,0035	0,0089	0,0035	0,0090	0,0036	0,0085	0,0039	0,0064	0,0046
C7+	0,0954	0,0954	0,3108	0,0818	0,3803	0,0680	0,4517	0,0599	0,5292	0,0559	0,6163	0,0562	0,7180	0,0642	0,8431	0,0988

Źródło: opracowanie własne

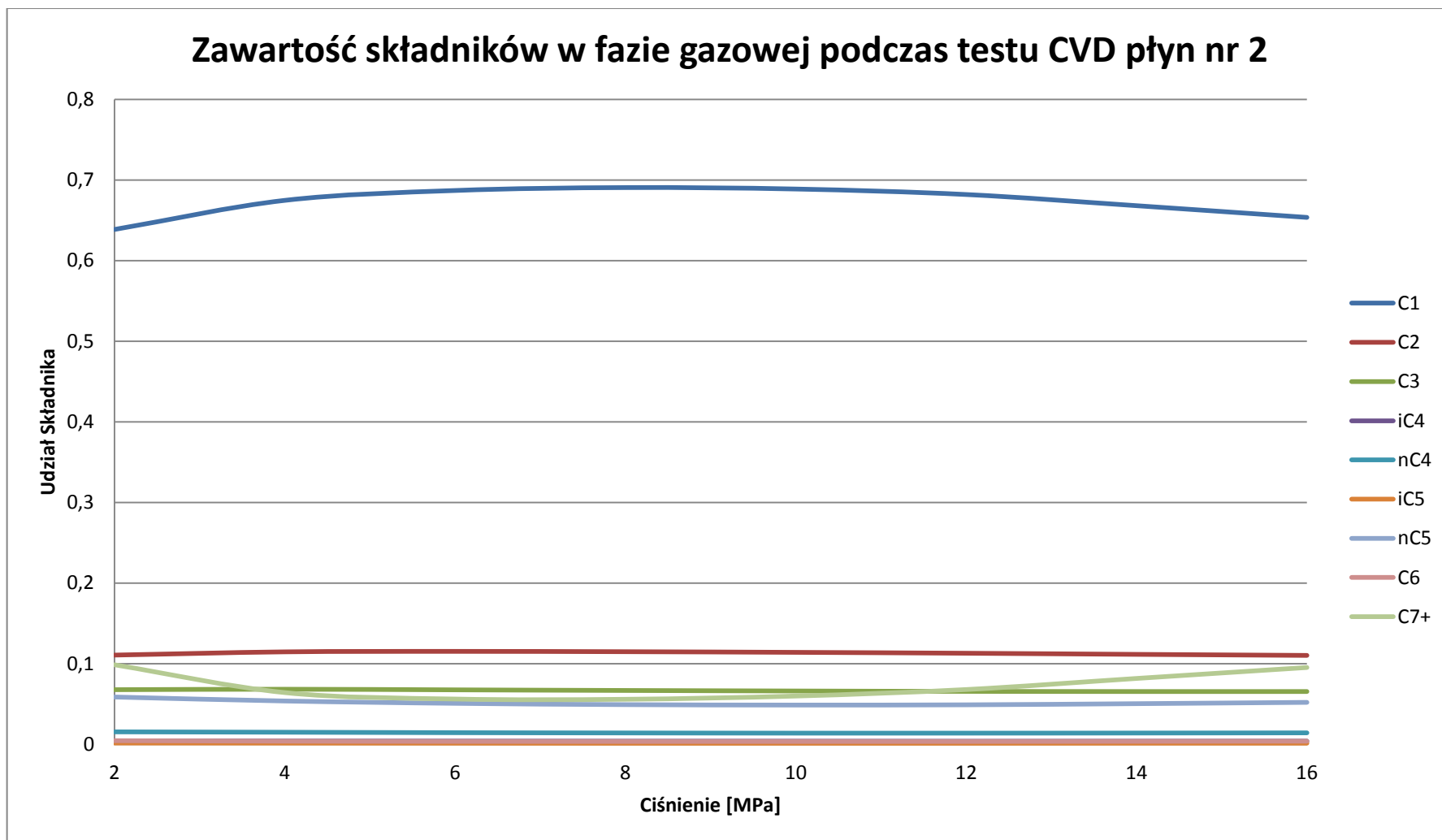
Porównanie wykresów fazowych dla obu płynów



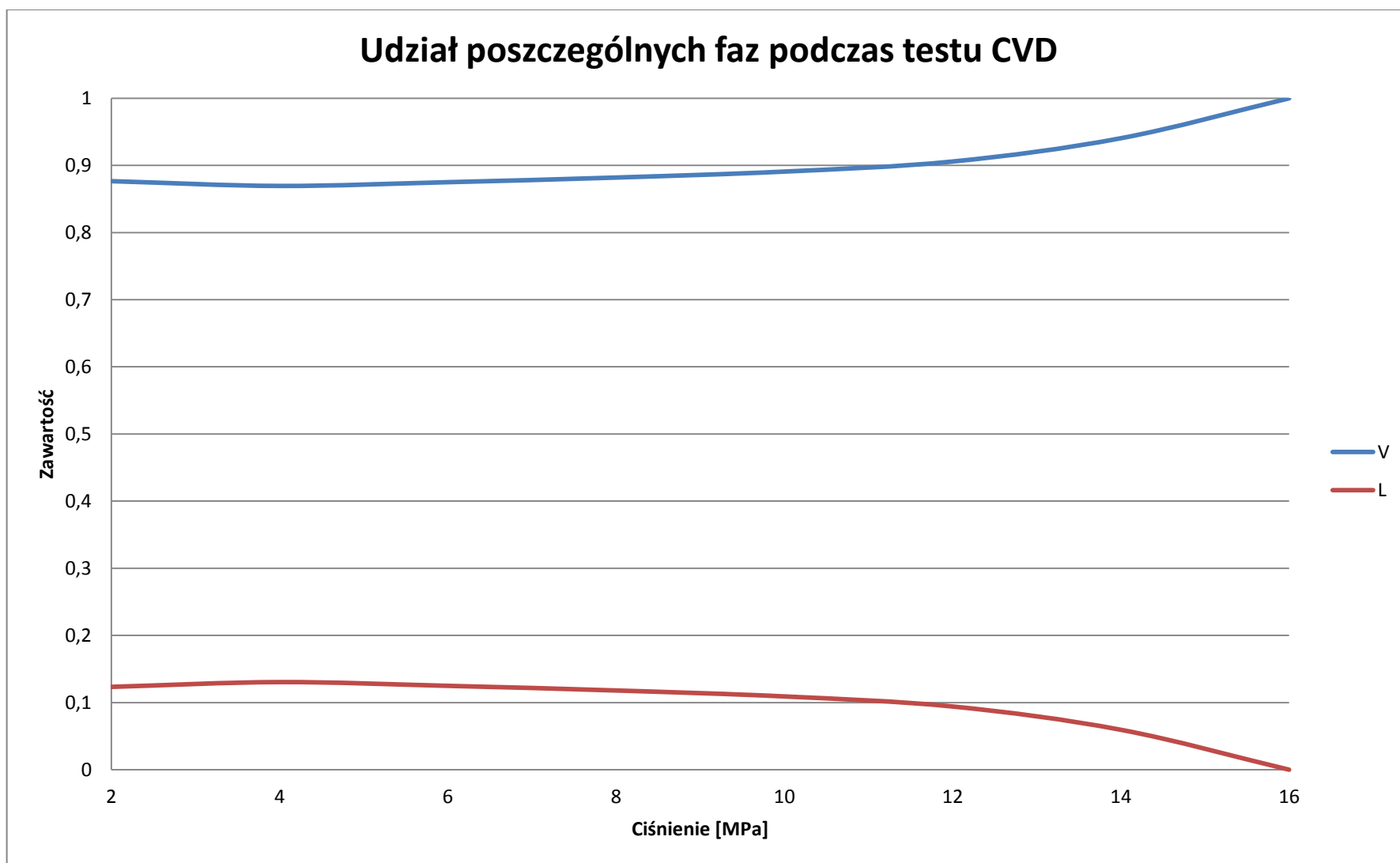
Rysunek 23. Porównanie wykresów fazowych dla obu płynów (Źródło: opracowanie własne)



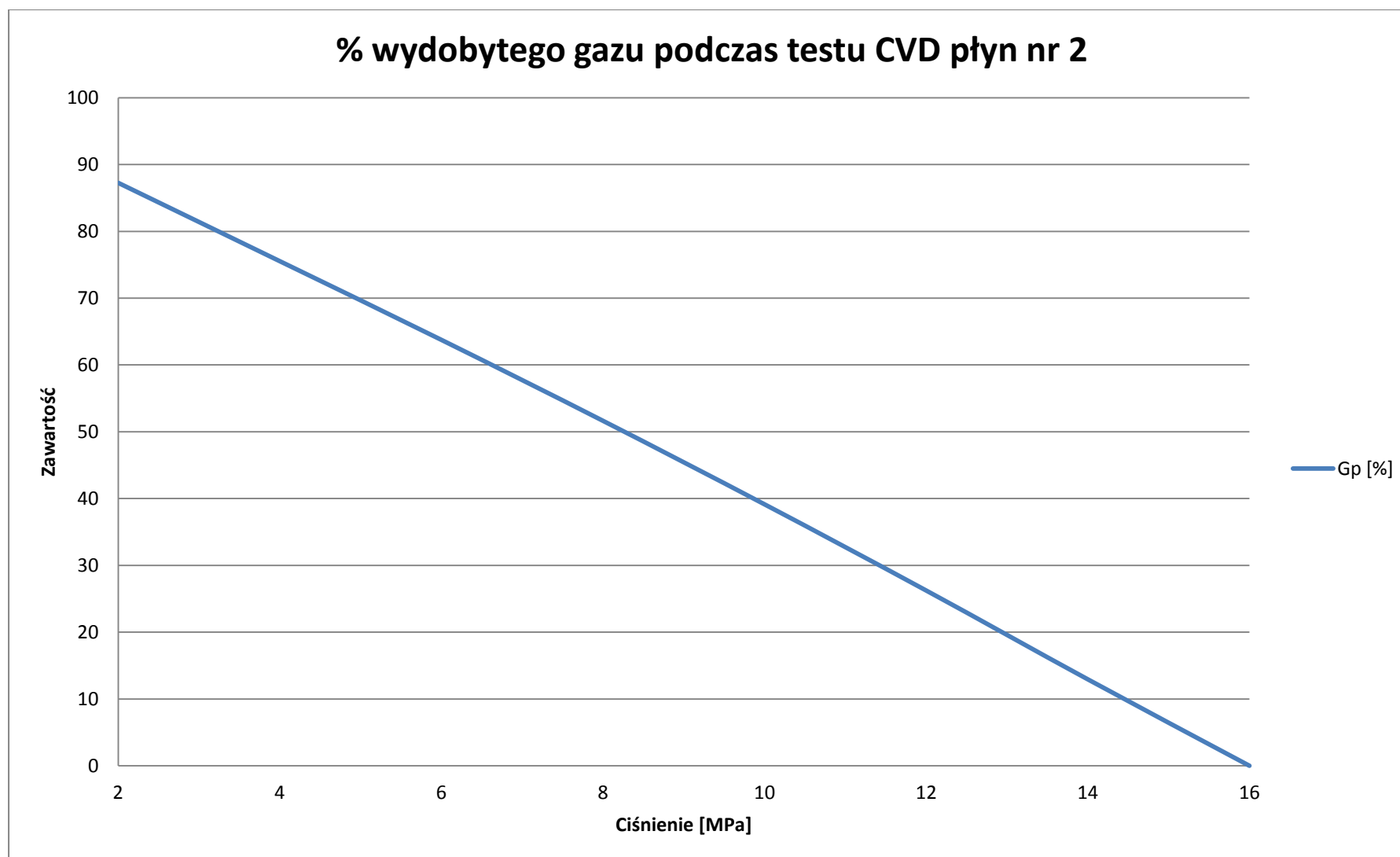
Rysunek 24. Zawartość składników w fazie ciekłej podczas testu CVD płyn nr 2 (Źródło: opracowanie własne)



Rysunek 25. Zawartość składników w fazie gazowej podczas testu CVD plyn nr 2 (Źródło: opracowanie własne)



Rysunek 26. Udział poszczególnych faz podczas testu CVD (Źródło: opracowanie własne)



Rysunek 27. % wydobytego gazu podczas testu CVD plyn nr 2 (Źródło: opracowanie własne)

Tabela 22. Wyniki dla separacji plynu drugiego

Krok	Ciśnienie [MPa] P	Udział gazu V	Udział cieczy L	Udział skł. ciekłych x	Udział skł. gazowych y	z	Gęstość [kg/m ³]	Rs	MW
1	10	0,910	0,090	0,297	0,689	0,654	692,217	1554,407	118,033
				0,072	0,114	0,110			
				0,059	0,066	0,065			
				0,004	0,004	0,004			
				0,018	0,014	0,014			
				0,002	0,001	0,002			
				0,086	0,048	0,052			
				0,008	0,003	0,004			
2	5	0,317	0,683	0,452	0,060	0,095	539,127	49,078	83,070
				0,139	0,637	0,297			
				0,047	0,128	0,072			
				0,049	0,082	0,059			
				0,004	0,005	0,004			
				0,017	0,018	0,018			
				0,003	0,002	0,002			
				0,096	0,064	0,086			
3	0,101325	1,000	0,000	0,010	0,004	0,008	499,856	0,000	106,133
				0,635	0,059	0,452			
				0,139	0,139	0,139			
				0,047	0,047	0,047			
				0,049	0,049	0,049			
				0,004	0,004	0,004			
				0,017	0,017	0,017			
				0,003	0,003	0,003			
				0,096	0,096	0,096			
				0,010	0,010	0,010			
				0,635	0,635	0,635			

Źródło: opracowanie własne

Wnioski

- W niniejszej pracy zaprezentowany został temat obliczania współczynnika gazowo – kondensatowego przy użyciu Zmodyfikowanego Równania Penga – Robinsona. Zaprezentowany został szereg wzorów oraz algorytmów niezbędnych do wyliczeń termodynamicznych. W wielu miejscach wybrane zostały wzory empiryczne oraz stałe dostępne w literaturze. Temat obliczeń termodynamicznych, a w tym obliczeń równowagowych rozwija się nieustannie, a w związku z tym proponowane są coraz to nowsze korelacje. Fakt ten jest również wynikiem rozwoju technologicznego, w tym zwiększonej mocy obliczeniowej komputerów, która jest niezbędna przy skomplikowanych obliczeniach termodynamicznych dla mieszanin. Algorytmy zaprezentowane w tej pracy są propozycją opartą na popularnych korelacjach oraz na jednym z najbardziej znanych Równaniem Stanu Penga – Robinsona i jego modyfikacji.
- Wszelkie wzory, wykresy, algorytmy, procedury - konieczne do uzyskania wyników przedstawionych w rozdziale trzecim – zostały zaprogramowane w arkuszach programu *Microsoft Excel 2007* oraz języku programowania *Visual Basic for Applications*. Aby uzyskać jeszcze większe możliwości obliczeniowe, a także swobodę w dobieraniu parametrów można obliczenia przenieść na któryś z nowych języków programowania oferujący większe możliwości programistyczne np.: Java czy Phyton.
- Składy płynów, na których zostały zaprezentowane obliczenia zostały zainspirowane składem typowym dla złoża gazowo - kondensatowego zamieszczonego w literaturze[2]. Zostały one zmodyfikowane, aby jak najlepiej zobrazować prezentowane w pracy algorytmy.
- Wykresy porównawcze Klasycznego Równania Penga – Robinsona oraz Zmodyfikowanego Równania Stanu Penga – Robinsona (Tsai – Chen) pokazują, że zdecydowanie wyższe wyniki ciśnienia saturacji są wyliczane z Klasycznego Równania. Punkty krikodentermu oraz krikodenbaru są zupełnie inne. Może to być wynikiem niedokładności, jakie klasyczne równania stanu popelniają w punktach bliskim krytycznym. Do zbadania błędu należało by zestawić wyniki wyliczone z danymi rzeczywistymi z pomiarów złoża. Niemniej jak zostało udowodnione [8] zmodyfikowane równanie daje dużo dokładniejsze wyniki.
- Test CVD (*Constant Volume Depletion*) może być wykorzystany do zaplanowania eksploatacji złoża. Daje on informację o zmianie składu poszczególnych faz oraz zawartości poszczególnych składników w tych fazach. W związku z tym można również zaplanować i zarządzać zjawiskiem kondensacji wstecznej, a wszelkie informacje wykorzystać także przy projektowaniu instalacji separacji napowierzchniowej.
- Płyn pierwszy ma zdecydowanie wyższy punkt krikodentermu oraz wyższe ciśnienie saturacji niż płyn drugi. Związane jest to z większą ilością frakcji ciężkich C7+ w składzie.

- Dla płynu pierwszego zawartość metanu w składzie fazy ciekłej zdecydowanie spada wraz ze spadkiem ciśnienia – od 61,35% do 8,78%. Składniki, których zawartość w fazie ciekłej wraz ze spadkiem ciśnienia również spada to etan oraz propan. Zawartość pozostałych składników wzrasta, w tym najbardziej frakcji ciężkich C_7+ od 19,54% do 84,39%. Dla fazy ciekłej płynu drugiego generalnie rozkład spadków i wzrostów zawartości składników przedstawia się analogicznie, z tym że jest on najbardziej gwałtowny w początkowej fazie spadku ciśnienia. Dodatkowo zawartość składnika iC_5 początkowo wzrasta z 0,15% do 0,24%, aby w końcowej fazie testu spaść do 0,12% (podobna sytuacja ma miejsce ze składnikiem nC_4).
- Zawartość metanu w fazie gazowej podczas testu CVD dla pierwszego płynu utrzymuje się na wysokim poziomie powyżej 65%, niemniej w końcowej fazie testu przy niższych ciśnieniach zaczyna ona spadać na rzecz wzrostu zawartości ciężkich węglowodorów z frakcji C_7+ . Pozostałe składniki zachowują się raczej stabilnie, bez większych wzrostów oraz spadków ich zawartości. Widoczna jest jednak sytuacja spadku zawartości lekkich węglowodorów przy niskich ciśnieniach oraz wzrostu zawartości węglowodorów ciężkich. Dla płynu drugiego zachowanie zawartości składników przebiega analogicznie. Na uwagę zasługuje fakt, że pomimo większej początkowej zawartości metanu, w trakcie testu jego zawartość nie przekracza 70% w przeciwieństwie do pierwszego płynu.
- Udział poszczególnych faz wraz ze spadkiem ciśnienia zmienia się gwałtownie przy początkowym spadku ciśnienia, stabilizując się w późniejszej fazie. Dla płynu pierwszego spadek udziału fazy gazowej spada od 100% do poniżej 70% w okolicach 15 MPa, a następnie stabilizuje się na tym poziomie. W płynie drugim nie zauważamy aż tak gwałtownego spadku. Udział fazy gazowej spada do 87,65%. Różnice w analizie udziału poszczególnych faz dla dwóch płynów są konsekwencją różnej zawartości węglowodorów ciężkich. Im więcej węglowodorów ciężkich – frakcji C_7+ tym udział fazy ciekłej jest większy.
- Całkowite procentowe wydobycie gazu podczas przeprowadzania testu CVD rośnie liniowo wraz ze spadkiem ciśnienia. Dla pierwszego płynu wynosi ono 77,42% przy ciśnieniu końcowym 3 MPa, zaś dla drugiego płynu 87,24% przy ciśnieniu końcowym 2 MPa. Wiąże się z pojawianiem się dodatkowej ilości wolnego gazu w wyniku rozprężania, a także zmian w równowadze fazowej wraz ze spadkiem ciśnienia.
- Symulacja separacji została przeprowadzona dla dwóch płynów w warunkach ciśnień $P_{sep1}=10$ MPa, $P_{sep2}=5$ MPa, $P_{sep3}=P_{atm}$. Dla pierwszego płynu temperatura separacji wynosiła 485 K, zaś dla drugiego 460 K. Poniższa tabela prezentuje otrzymane rezultaty:

Tabela 23. Wyniki separacji

	Płyn nr 1	Płyn nr 2
Całkowity wykładnik Rs	483,509	1603,485
Całkowita ilość moli ropy (zasilenie 1 molem)	0,156	0,062
Całkowity ropny współczynnik Objętościowy	4,758	13,001

Źródło 1: opracowanie własne

W miarę obniżania ciśnień separacji rośnie całkowity ropny współczynnik objętościowy. W celu znalezienia optymalnych ciśnień separacji należy przeprowadzić symulację separacji przy różnych ciśnieniach oraz wyznaczyć ciśnienia, przy których współczynnik gazowo – ropny Rs jest najmniejszy.

- Nowoczesne techniki programowania, w tym programowanie obiektowe w językach oferujących szerokie wsparcie aparatu matematycznego mogą być kluczem do wykonywania coraz bardziej dokładnych obliczeń termodynamicznych dla złoż gazowo – kondensatowych mających w składzie dużą ilość różnych węglowodorów.

Bibliografia

- [1]Praca zbiorowa (redaktor Stanisław Nagy): *Vademecum Gazownika Tom I*. SITP NiG, Kraków 2014; s. 53-200.
- [2]C. H. Whitson, M. R. Brulé: *Phase Behavior*. Henry L. Doherty Memorial Fund of AIME
Society of Petroleum Engineers Inc., Richardson, Texas 2000.
- [3]K. S. Pedersen, Aa. Fredenslund, P. Thomassen: *Properties of Oils and Natural Gases*. Gulf Publishing Company, Houston, Texas 1989.
- [4]S. Nagy: *Wybrane elementy termodynamiki gazu ziemnego*. Kraków 2011.
- [5]A. Danesh: *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*. Elsevier 1998; s. 1-253, 301-330.
- [6]D – Y. Peng, D. B. Robinson: *A New Two – Constant Equation of State*. Department of Chemical Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada 1976.
- [7]B. Hoyos: *Generalized Liquid Volume Shifts for the Peng Robinson Equation of State for C1 to C8 Hydrocarbons*. Latin American Applied Research, Medellin 2004.
- [8]J –C. Tsai, Y – P. Chen: *Application of a volume-translated Peng-Robinson equation of state on vapor-liquid equilibrium calculations*. Fluid Phase Equilibria 1997.
- [9]K. H. Coats, G. T. Smart: *Application of a Regression – Based EOS PVT Program to Laboratory Data*. SPE 1986.
- [10]Uniwersytet Gdański – Wydział Chemii: *Chromatografia Gazowa (GC)*. Katedra Analizy Środowiska, Gdańsk 2007.
- [11]Anita Ruissen PhD: *The Analysis of Hydrocarbon Composition in LPG by Gas Chromatography using the DVLS Liquefied Gas Injector*. Da Vinci Laboratory Solutions B.V.
- [12]A. Magdziarz: *Termodynamika Gazu Ziemnego*. <http://home.agh.edu.pl/magdz>; Kraków 2005.
- [13]W. Sierpiński: *Zasady algebry wyższej, „Monografie Matematyczne” Tom 11, Rozdział 10*. Instytut Matematyczny Polskiej Akademii Nauk; Warszawa - Wrocław 1946.