Πολυτεχνείο Κρήτης
Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Ανάπτυξη Λογισμικού Προσομοίωσης Μελετών PVT με χρήση Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων

Διπλωματική εργασία

Κυριάκος Πατσαλίδης

<u>Εξεταστική επιτροπή</u>
Καθ. Νικόλαος Βαρότσης (επιβλέπων)
Καθ. Ζαχαρίας Αγιουτάντης
Δρ. Βασίλειος Γαγάνης

Χανιά, 2012

Ανάπτυξη Λογισμικού Προσομοίωσης Μελετών PVT με χρήση Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων

Διπλωματική εργασία

Κυριάκος Πατσαλίδης

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία είναι αφιερωμένη στην οικογένεια μου, καθώς υπήρξε θερμός συμπαραστάτης στις δύσκολες στιγμές και με βοήθησε να αντεπεξέλθω στις προκλήσεις καθ' όλη την διάρκεια των ακαδημαϊκών μου σπουδών. Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Νικόλαο Βαρότση για την δυνατότητα που μου έδωσε να ενασχοληθώ με την παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και για την καθοδήγηση που μου παρείχε κατά την διάρκεια εκπόνησής της. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Ζαχαρία Αγιουτάντη για την συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή. Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Διδάκτορα του τμήματος κ. Βασίλη Γαγάνη, για την υπομονή και επιμονή που υπέδειξε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας, αλλά και για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχε για την αρτιότερη επιστημονική κατάρτιση μου.

Περίληψη

Από τις σημαντικότερες μελέτες που πραγματοποιούνται στην βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου είναι οι PVT μελέτες. Οι μελέτες αυτές συσχετίζουν τα τρία βασικά θερμοδυναμικά μεγέθη, την πίεση (P), τον όγκο(V) και την θερμοκρασία (T). Οι PVT μελέτες πραγματοποιούνται σε εξειδικευμένα εργαστήρια με σκοπό την μελέτη των δειγμάτων πετρελαίου τα οποία λαμβάνονται από τις γεωτρήσεις. Οι βασικές PVT μελέτες για τα πετρέλαια είναι η μελέτη σταθερής μάζας (Constant Mass Study), μελέτη διαφορικής εξάτμισης (Differential Vaporization), μελέτη ιξώδους υγρής φάσης σαν συνάρτηση της πίεσης σε θερμοκρασία ταμιευτήρα και η αριστοποίηση των συνθηκών διαχωρισμού (Separation Test).

Με βάση τις παραπάνω μελέτες μπορούν να υπολογιστούν οι παράμετροι ενός πετρελαϊκού δείγματος όπως είναι ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης(B_o), ο λόγος αερίου/πετρελαίου (GOR), ο λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο (R_s) καθώς και ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης (B_g).

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η δημιουργία ενός υπολογιστικού προγράμματος με την ονομασία Interactive_Code, στο οποίο θα πραγματοποιείται η προσομοίωση PVT μελετών πετρελαίων με την χρήση κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Οι μελέτες οι οποίες προσομοιώθηκαν είναι η μελέτη σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης. Αρχικά υλοποιήθηκε ένας αλγόριθμος υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας του ρευστού και στην συνέχεια ο αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας. Ακολούθως υλοποιήθηκε ο αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος εκτόνωσης διφασικού ρευστού και τέλος προσδιορίστηκαν οι ογκομετρικοί συντελεστές B_o, B_g και R_s.

Για να δοκιμαστεί το πρόγραμμα Interactive_Code, μελετήθηκε το δείγμα 5374-S1-F το προέρχεται από τα εργαστήρια της εταιρίας Corelab. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των δύο PVT μελετών συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα της εταιρίας Corelab.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από επτά επιμέρους ενότητες. Αρχικά γίνεται μια γενική αναφορά στις εργαστηριακές μελέτες PVT και στους ογκομετρικούς συντελεστές B_o, B_g, και R_s. Ακολουθούν η ιστορική αναδρομή και εξέλιξη των κυβικών καταστατικών εξισώσεων καθώς επίσης και τα μαθηματικά εργαλεία τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την υλοποίηση του προσομοιωτή. Στη συνέχεια ακολουθεί η περιγραφή του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας και του προβλήματος εκτόνωσης ενός διφασικού ρευστού. Εν συνεχεία περιγράφονται αναλυτικά οι αλγόριθμοι επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας, υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας και προβλήματος εκτόνωσης καθώς και η αναλυτική περιγραφή των μελετών σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εκτέλεση του προγράμματος προσομοίωσης και γίνεται σύγκριση αυτών με τα αποτελέσματα της εργαστηριακής μελέτης της εταιρίας Corelab.

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1^{ο} : Εισαγωγή 15

1.1 Πετρέλαιο 17
1.2 Δημιουργία κοιτασμάτων υδρογονανθράκων 17
1.3 Εκμετάλλευση υδρογονανθράκων 18
1.3.1 Ανίχνευση κοιτασμάτων υδρογονανθράκων 18
1.3.2 Ερευνητικές γεωτρήσεις 19
1.3.3 Αξιολόγηση ταμιευτήρα 19
1.3.4 Στάδιο παραγωγής υδρογονανθράκων 19
1.4 Περιγραφή των μελετών PVT 20
1.5 Μελέτη σταθερής μάζας - CMS 22
1.6 Μελέτη διαφορικής εξάτμισης - DV 24
1.7 Χρησιμότητα υπολογιστικών μοντέλων PVT μελετών 26
1.8 Αντικείμενο διπλωματικής εργασίας 27

Κεφάλαιο 2^{ο}: Κυβικές καταστατικές εξισώσεις 29

2.1 Εισαγωγή 31
2.1.1 Ιδανικό αέριο 31
2.1.2 Ιστορική εξέλιξη των καταστατικών εξισώσεων 31
2.2 Καταστατική εξίσωση Van der Walls 33
2.3 Καταστατική εξίσωση των Redlich και Kwong (RK) 37
2.4 Καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK) 38
2.5 Καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR) 38
2.6 Υπολογισμός συντελεστή συμπιεστότητας 39
2.7 Κανόνες ανάμειξης 40
2.8 Υπολογισμός της τάσης διαφυγής 41
2.9 Επίλυση κυβικού πολυωνύμου 42

Κεφάλαιο 3^{ο}:Μαθηματικά εργαλεία 45

3.1 Εισαγωγή 47
3.2 Αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης συστημάτων 47
3.2.1 Μέθοδος Newton-Raphson 47
3.2.2 Μέθοδος Successive Substitution 49
3.2.3 Μέθοδος διχοτόμησης 50
3.3 Χρήση Μαθηματικών μητρώων 51
3.3.1 Πολλαπλασιασμός πινάκων 52
3.3.2 Τελεστής γινομένου Hadamard 53
3.3.3 Παράγωγος πινάκων 54
3.3.4 Τελεστής διαγωνίου (*diag*) και τελεστής αθροίσματος (*sum*) 54
3.3.5 Τυποποιημένοι πίνακες και ιδιότητες 55

Κεφάλαιο 4^{ο}:Πρόβλημα θερμοδυναμικής ευστάθειας 57

4.1 Θεωρία προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας 59
4.2 Περιγραφή προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Baker 59
4.3 Περιγραφή προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen 62
4.4 Αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen 64

Κεφάλαιο 5ο: Πρόβλημα εκτόνωσης διφασικού ρευστού 67

5.1 Θεωρητική προσέγγιση του προβλήματος εκτόνωσης 69
5.2 Μαθηματική προσέγγιση του προβλήματος εκτόνωσης.....69
5.2.1 Μείωση της διάστασης του συστήματος 71
5.3 Υπολογισμός του μοριακού κλάσματος n_g και των συντελεστών ισορροπίας k_i 71
5.3.1 Υπολογισμός μοριακού κλάσματος με την επίλυση της εξίσωσης των Rachford-Rice 71
5.3.2 Υπολογισμός του μοριακού κλάσματος με την επίλυση της τροποποιημένης συνάρτησης αντικατάστασης της Rachford – Rice 73
5.3.3 Επίλυση της τροποποιημένης συνάρτησης αντικατάστασης της Rachford – Rice με την χρήση της αριθμητικής μεθόδου Newton – Raphson....74
5.3.4 Υπολογισμός των συντελεστών ισορροπίας k_i επιλύοντας το Ιακωβιανό μητρώο για Peng - Robinson 76
5.4 Αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος εκτόνωσης ενός διφασικού ρευστού με την χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης των Peng-Robinson 83

Κεφάλαιο 6ο: Περιγραφή προσομοίωσης μελέτης σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης.....85

6.1 Εισαγωγή.....87
6.2 Σκοπός δημιουργίας του προσομοιωτή.....87
6.3 Υπολογισμός V_{oil}, V_{gas}, d_{oil}, B_o, B_g και R_s 87
6.4 Αλγόριθμος επίλυσης προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας, υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας και αλγόριθμος επίλυσης προβλήματος εκτόνωσης.....89
6.4.1 Αναλυτική περιγραφή λειτουργίας αλγορίθμου επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας.....90
6.4.2 Αλγόριθμος υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας 93
6.4.3 Αλγόριθμος επίλυσης προβλήματος εκτόνωσης ρευστού διφασικού δείγματος.....97
6.5 Αλγόριθμος μελέτης σταθερής μάζας 101
6.6 Αλγόριθμος μελέτης διαφορικής εξάτμισης 105
6.7 Τελική μορφή του προγράμματος προσομοίωσης των μελετών PVT 110
6.7.1 Περιγραφή του MAIN MENU.....110

Κεφάλαιο 7ο : Εφαρμογή μοντέλου για την προσομοίωση μελέτης σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 5374 – S1 – F 113

7.1 Πετρελαϊκό δείγμα 5374 – S1 – F.....115
7.2 Αποτελέσματα μελέτης σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης.....122
7.2.1 Διαγράμματα μελέτης σταθερής μάζας του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K με την χρήση του ψευδοσυστατικού C_{17} ως βαρύ κλάσμα C_{12+}...122
7.2.2 Διαγράμματα μελέτης διαφορικής εξάτμισης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K με την χρήση του ψευδοσυστατικού C_{17}, ως βαρύ κλάσμα C_{12+} 127
7.3 Παρατηρήσεις – Συμπεράσματα – Προτάσεις.....131

Κατάλογος Διαγραμμάτων

1.1 : Μεταβολή της πίεσης με την μεταβολή του όγκου για αιθάνιο σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες 23

1.2 : Διάγραμμα ροής εργαστηριακής μελέτης σταθερής μάζας 23

1.3 : Διάγραμμα ροής εργαστηριακής μελέτης διαφορικής εξάτμισης 25

2.1 : Διάγραμμα πίεσης-όγκου ενός συστατικού 35

3.1 : Διάγραμμα της επαναληπτικής μέθοδου Newton-Raphson 48

3.2 : Διάγραμμα της μεθόδου διχοτόμησης 50

4.1 : Διάγραμμα της ενέργειας Gibbs ενός μίγματος δύο συστατικών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού κατά Baker 61

4.2 : Διάγραμμα της ενέργειας Gibbs ενός μίγματος δύο συστατικών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού κατά Michelsen 63

5.1 : Συνάρτηση Rachford-Rice $h(F_v)$ για μίγμα 5 συστατικών 72

5.2 : Διάγραμμα εύρεσης υγρής σύστασης για ένα συστατικό 75

6.1 : Διάγραμμα ροής αλγορίθμου προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen για τροφοδοσία πετρελαίου 92

6.2 : Διάγραμμα ροής υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας Pb 96

6.3 : Διάγραμμα ροής υπολογισμού μοριακού κλάσματος με χρήση της νέας τροποποιημένης συνάρτησης της Rachford – Rice 98

6.4 : Διάγραμμα ροής του αλγορίθμου προβλήματος εκτόνωσης ενός ρευστού δείγματος 100

6.5 : Διάγραμμα ροής αλγορίθμου επίλυσης της μελέτης σταθερής μάζας για κάθε στάδιο πίεσης 104

6.6 : Διάγραμμα ροής αλγορίθμου μελέτης διαφορικής εξάτμισης σε κάθε στάδιο πίεσης 109

7.1 : Σχετικός όγκος του δείγματος 5374 – S1 – F στη μονοφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122,0948 psi 122

7.2 : Σχετικός όγκος του δείγματος 5374 – S1 – F στη μονοφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi 123

7.3 : Σχετικός όγκος του δείγματος 5374 – S1 – F στη διφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122,0948 psi 123

7.4 : Σχετικός όγκος του δείγματος 5374 – S1 – F στη διφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi 124

7.5 : Ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα της υγρής φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122,0948 psi 124

7.6 : Ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα της υγρής φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi 125

7.7 : Πυκνότητα του υγρού δείγματος 5374 – S1 – F στη μονοφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122,0948 psi 125

7.8 : Πυκνότητα του υγρού δείγματος 5374 – S1 – F στη μονοφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi 126

7.9 : Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122.0948 psi 127

7.10 : Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi 127

7.11 : Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122.0948 psi 128

7.12 : Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi 128

7.13 : Λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122.0948 psi 129

7.14 : Λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi 129

7.15 : Πυκνότητα του υγρού δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122.0948 psi 130

7.16 : Πυκνότητα του υγρού δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi 130

Κατάλογος Πινάκων

1.1 : Μέση στοιχειακή ανάλυση πετρελαίου 17

2.1 : Κρίσιμες ιδιότητες συστατικών κατά Katz-Firoozabadi 36

4.1 : Συνθήκες προσδιορισμού θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen 66

7.1: Πίνακας συστατικών για το δείγμα 5374 – SL – F έως C_{12+} 115

7.2 : Πίνακας κρίσιμων ιδιοτήτων, ακεντρικού παράγοντα και μοριακού βάρους των ψευδοσυστατικών C_{16} έως C_{26} κατά Katz 116

7.3 : Πίνακας σχετικών σφαλμάτων των Pb, B_o, R_s, d_{oil} και συνολικού σχετικού σφάλματος για τα ψευδοσυστατικά C_{16} έως C_{26} 117

7.4 : Πίνακας τιμών των νέων ρυθμιζόμενων κρισίμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα για το ψευδοσυστατικό C_{17} 118

7.5 : Πλέγμα 25 διαφορετικών συνδυασμών της δευτερογενής ρύθμισης για το C_{17} 118

7.6 : Πίνακας σχετικών σφαλμάτων των Pb, B_o, R_s, d_{oil} και συνολικού σχετικού σφάλματος για το ψευδοσυστατικό C_{17} με βάση την «δευτερογενή» ρύθμιση των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα 119

7.7 : Εργαστηριακά αποτελέσματα μελέτης σταθερής μάζας για θερμοκρασία 424 K 120

7.8 : Αποτελέσματα εργαστηριακής μελέτης διαφορικής εξάτμισης για θερμοκρασία 424 K 121

Κατάλογος Εικόνων

1.1: Μελέτη σταθερής μάζας από εργαστηριακές μελέτες της εταιρίας Core Lab 24

1.2: Μελέτη διαφορικής εξάτμιση από εργαστηριακές μελέτες της εταιρίας Core Lab 26

6.1 : Τελική μορφή του προγράμματος προσομοίωσης των μελετών σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης στο command window του εργαλείου προγραμματισμού Matlab 112

Κεφάλαιο 1^{ο} : Εισαγωγή

1.1 Πετρέλαιο

Το πετρέλαιο ή διαφορετικά μαύρος χρυσός, αποτελεί εδώ και δεκαετίες την σπουδαιότερη πηγή φυσικής ενέργειας. Η σπουδαιότητα του πετρελαίου σε σχέση με άλλες πηγές ενέργειας, έγκειται στο γεγονός πως κατά την καύση του εκλύει μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Επίσης το πετρέλαιο σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος εμφανίζεται σε υγρή μορφή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εύκολη μεταφορά, διακίνηση και αποθήκευση του. Η έκλυση μεγάλης ποσότητας ενέργειας σε συνδυασμό με την ευκολία μεταφοράς – διακίνησης – αποθήκευσης, έχουν καταστήσει το πετρέλαιο ως τον κύριο ενεργειακό πόρο στον πλανήτη. Πλέον η οικονομία ανά το παγκόσμιο είναι άρρηκτα συνυφασμένη με το πετρέλαιο και η ανάπτυξη της εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από αυτό.

Το πετρέλαιο αποτελεί ένα σύνθετο μείγμα υδρογονανθράκων, δηλαδή ενώσεων που περιέχουν άνθρακα και υδρογόνο καθώς και ενώσεων που περιέχουν άζωτο, οξυγόνο, θείο και άτομα μετάλλων. Οι κύριοι υδρογονάνθρακες που απαντώνται στο πετρέλαιο είναι τα αλκάνια, τα κυκλοαλκάνια και οι αρωματικές ενώσεις. Σε σπάνιες περιπτώσεις απαντώνται οι ολεφίνες (αλκένια) ενώ ακόμη σπανιότερα τα αλκίνια. Η σύσταση του πετρελαίου αλλάζει ανάλογα με την προέλευση και την ηλικία σχηματισμού του. Μετά από μακροχρόνιες μελέτες ενός μεγάλου αριθμού δειγμάτων πετρελαίου που πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τον προσδιορισμό των στοιχείων που το αποτελούν, προέκυψε μία μέση στοιχειακή ανάλυση η οποία παρουσιάζεται στον Πίνακα 1.1.

Στοιχείο	***Περιεκτικότητα % (κ.β)***
Άνθρακας	*84 – 87*
Υδρογόνο	*11 – 14*
Θείο	*0.06 – 8.00*
Άζωτο	*0.02 – 1.7*
Οξυγόνο	*0.08 – 1.82*
Μέταλλα	*0.00 – 0.14*

Πίνακας 1.1 : Μέση στοιχειακή ανάλυση πετρελαίου[1]

1.2 Δημιουργία κοιτασμάτων υδρογονανθράκων

Η δημιουργία των υδρογονανθράκων[2] είναι αποτέλεσμα μακροχρόνιων διεργασιών (εκατομμυρίων ετών), οι οποίες έλαβαν χώρα μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα. Είναι γενικά αποδεκτό, ότι η δημιουργία τους οφείλεται κυρίως στην αργή και μακροχρόνια αποσύνθεση φυτών και θαλάσσιων οργανισμών τα οποία διατηρήθηκαν χωρίς επαφή με το οξυγόνο μέσα σε ιζηματογενή πετρώματα. Η αρχική προϋπόθεση για να πραγματοποιηθεί μια τέτοια διαδικασία είναι η παρουσία θάλασσας καθώς επίσης έλη και εκβολές ποταμών όπου είναι πλούσια σε ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς. Η μεγαλύτερη ποσότητα του πετρελαίου δημιουργείται κυρίως από μονοκύτταρους θαλάσσιους οργανισμούς και αυτό γίνεται εύκολα κατανοητό από την επιφάνεια της γης που καλύπτεται από θάλασσα.

Αρχικά, κατά την αποσύνθεση των φυτών και των θαλάσσιων οργανισμών, μικροοργανισμοί μετατρέπουν μέρος του οργανικού υλικού σε μεθάνιο. Με την

πάροδο του χρόνου, στιβάδες λάσπης εναποθέτονται πάνω από το οργανικό υλικό με αποτέλεσμα να αυξάνεται το βάθος και συνάμα η θερμοκρασία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή της μικροβιακής δραστηριότητας. Πλέον, με την αυξημένη θερμοκρασία, σχηματίζεται το κηρογόνο το οποίο διασπάται σε μικρότερα ευκίνητα μόρια τα βιτουμένια τα οποία με την σειρά τους μετατρέπονται σε μικρότερα μόρια υγρής και αέριας φάσης.

Η δημιουργία των μορίων των υδρογονανθράκων, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης μέσα στα ιζηματογενή πετρώματα. Λόγω της αύξησης της πίεσης, σχηματίζονται ρωγμές στο πέτρωμα μέσω των οποίων ποσότητες υδρογονανθράκων διαχέονται στον περιβάλλοντα χώρο. Η ροή των υδρογονανθράκων εξαρτάται από το αν ένας σχηματισμός είναι διαπερατός ή αδιαπέρατος. Η ροή των υδρογονανθράκων μέσα σε διαπερατά στρώματα εξαρτάται κυρίως από τις δυνάμεις της άνωσης καθότι οι υδρογονάνθρακες έχοντας μικρότερη πυκνότητα από το νερό του σχηματισμού το εκτοπίζουν προς τα κάτω ενώ αυτοί κινούνται προς τα πάνω.

Η ροή των υδρογονανθράκων προς τα πάνω συνεχίζεται μέχρις ότου η ροή να συναντήσει αδιαπέρατο πέτρωμα όπου οι τριχοειδείς πιέσεις εισόδου στους πόρους δεν δύναται να υπερκινηθούν από τις δυνάμεις άνωσης, οπότε και οι υδρογονάνθρακες παγιδεύονται. Τα πετρώματα τα οποία δεν επιτρέπουν την διακίνηση των υδρογονανθράκων ονομάζονται παγίδες και είτε είναι δομικές είτε στρωματογραφικές.

1.3 Εκμετάλλευση υδρογονανθράκων

1.3.1 Ανίχνευση κοιτασμάτων υδρογονανθράκων

Η ανίχνευση των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων πραγματοποιείται με τρεις διαφορετικές μεθόδους έρευνας :

- Επιφανειακή έρευνα
- Γεωλογική έρευνα
- Γεωφυσική έρευνα

Η επιφανειακή έρευνα δεν αποκαλύπτει πάντοτε επιφανειακές ενδείξεις κοιτασμάτων υδρογονανθράκων, συνεπώς η ανακάλυψη τέτοιων κοιτασμάτων μπορεί να γίνει τελείως συμπτωματικά Αναβλύσεις πετρελαίου ή πίσσας αποτελούν την κυριότερη επιφανειακή εκδήλωση ύπαρξης κοιτάσματος. Είναι, όμως, αδύνατον με μόνον αυτή την παρατήρηση να εξαχθούν συμπεράσματα επί της οικονομικής εκμετάλλευσης του τυχόν υπάρχοντος κοιτάσματος.

Ένα σημαντικό στοιχείο για την καλύτερη και ακριβέστερη μελέτη των περιοχών είναι ο συσχετισμός των γεωλογικών σχηματισμών της υπό έρευνα περιοχής με τους αντίστοιχους σχηματισμούς γειτονικών πετρελαιοπαραγωγών σχηματισμών.

Τέλος, εφ' όσον έχει προηγηθεί η γεωλογική έρευνα, πραγματοποιούνται οι γεωφυσικές έρευνες, οι οποίες θα αποκαλύψουν έως ένα μεγάλο βαθμό, εάν η υπό μελέτη περιοχή παρουσιάζει κοιτασμάτων υδρογονανθράκων. Οι κύριες γεωφυσικές μελέτες που πραγματοποιούνται για τον εντοπισμό των κοιτασμάτων πετρελαίων είναι οι ακόλουθες :

- Σεισμική μέθοδος
- Ηλεκτρική μέθοδος
- Ηλεκτρομαγνητική μέθοδος
- Σταθμική ή βαρυτομετρική μέθοδος
- Ραδιενεργή μέθοδος

1.3.2 Ερευνητικές γεωτρήσεις

Εφ' όσον έχουν προηγηθεί η γεωλογική και γεωφυσική έρευνα κι εφ' όσον βάση τον αποτελεσμάτων τους προκύψει ότι υπάρχει πιθανό κοίτασμα υδρογονανθράκων, τότε επιλέγεται το πρώτο σημείο στο οποίο θα πραγματοποιηθεί η πρώτη δοκιμαστική γεώτρηση. Με αυτή την γεώτρηση θα διαπιστωθεί το κατά πόσον είναι βάσιμες οι ενδείξεις που πάρθηκαν από τις επιφανειακές , γεωλογικές και γεωφυσικές έρευνες. Κατά την διάρκεια της δοκιμαστικής γεώτρησης λαμβάνονται στοιχεία για την γεωλογία των σχηματισμών που βρίσκονται πάνω από το κοίτασμα καθώς επίσης και δείγματα από το ρευστό στους πόρους των σχηματισμών για εργαστηριακές μελέτες. Με το πέρας της γεώτρησης πραγματοποιούνται διαγραφίες (wireline logs) με σκοπό τον προσδιορισμό των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των πετρωμάτων και των ρευστών που περιέχονται σε αυτά.

1.3.3 Αξιολόγηση ταμιευτήρα

Με το τέλος της δοκιμαστικής γεώτρησης, τα δείγματα τα οποία λαμβάνονται στέλνονται σε ειδικά εργαστήρια για περαιτέρω μελέτη και έρευνα. Τα αποτελέσματα τα οποία πάρθηκαν από την ερευνητική φάση συνεκτιμώνται με αυτά των εργαστηρίων με σκοπό την κατάρτιση ενός όσο το δυνατό καλύτερου σχεδίου ανάπτυξης του ταμιευτήρα. Το σημαντικότερο στοιχείο που υπολογίζεται είναι ο όγκος των υδρογονανθράκων που περικλείονται μέσα στον ταμιευτήρα καθώς και το ποσοστό ανάκτησης αυτών. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ο σχεδιασμός της εκμετάλλευσης των υδρογονανθράκων καθώς θα πρέπει υπολογιστεί ο αριθμός των γεωτρήσεων παραγωγής καθώς και τα σημεία στα οποία θα πραγματοποιηθούν. Οι παράγοντες οι οποίοι λαμβάνονται υπόψη κατά την εκμετάλλευση ενός ταμιευτήρα υδρογονανθράκων είναι η ελαχιστοποίηση τους κόστους εκμετάλλευσης και η μεγιστοποίηση της απολησιμότητας. Εφ' όσον ολοκληρωθεί ο σχεδιασμός της εκμετάλλευσης, καθορίζεται ο ρυθμός παραγωγής της κάθε γεώτρησης και πραγματοποιείται ο σχεδιασμός των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των παραγόμενων ρευστών στην επιφάνεια. Με το τέλος των παραπάνω διεργασιών, εκπονούνται φυσικά και μαθηματικά μοντέλα, τα οποία έχουν την δυνατότητα πρόβλεψης της παραγωγής και της κίνησης των ρευστών ανά πάσα χρονική στιγμή μέσα στο πορώδες μέσο.

1.3.4 Στάδιο παραγωγής υδρογονανθράκων

Η παραγωγή των κοιτασμάτων υδρογονανθράκων παρακολουθείται καθημερινά και η ανάλυση της γίνεται ξεχωριστά για κάθε γεώτρηση και ανά παράγουσα ζώνη. Γίνεται συνεχής έλεγχος στα όργανα μέτρησης των παραγόμενων φάσεων καθώς είναι όργανα μεγάλης ακρίβειας. Επίσης πραγματοποιούνται τεστ τα οποία καταγράφουν την εξέλιξη της μέσης τιμής της πίεσης στον ταμιευτήρα. Τα στοιχεία τα οποία

λαμβάνονται από την παραγωγή αναλύονται με σκοπό την κατανόηση του κύριου μηχανισμού με τον οποίο παράγεται το ρευστό. Αυτό επιτρέπει την έγκαιρη λήψη μέτρων για την συνέχιση της παραγωγής και την βελτίωση των προβλέψεων της τελικής απολησιμότητας. Άρα τα μοντέλα που αναφέρθηκαν παραπάνω θα τροποποιηθούν έτσι ώστε να συμφωνούν με τα δεδομένα και να διορθωθούν οι αρχικές εκτιμήσεις και προβλέψεις τους. Η προσομοίωση ενός ταμιευτήρα με διάφορα μαθηματικά μοντέλα αποτελεί ένα από τα δυσκολότερα κομμάτια μελέτης και κατανόησης για τις συνθήκες οι οποίες επικρατούν μέσα στον ταμιευτήρα

1.4 Περιγραφή των μελετών PVT

Οι εργαστηριακές μελέτες ιδιοτήτων των ρευστών των ταμιευτήρων πραγματοποιούνται σε εξειδικευμένα εργαστήρια τα οποία είτε ανήκουν στις ίδιες εταιρίες πετρελαίων, είτε ανατίθενται εργολαβικά σε εταιρίες που προσφέρουν υπηρεσίες υψηλής τεχνολογίας. Το κόστος τέτοιου εξοπλισμού είναι μεγάλο και για αυτό το λόγο χρειάζονται μεγάλες επενδύσεις καθώς και υψηλού επιπέδου εκπαίδευση προσωπικού. Οι μελέτες οι οποίες πραγματοποιούνται ανάλογα με την θέση της θερμοκρασίας του ταμιευτήρα ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία στο διάγραμμα φάσεων είναι :

- Η μελέτη πετρελαίων
- Η μελέτη αέριων συμπυκνωμάτων
- Τεστ διαχωριστήρα
- Μελέτη προσδιορισμού ιξώδους υγρής φάσης

Τα δείγματα τα οποία λαμβάνονται για τις εργαστηριακές μελέτες είναι διαφορετικής προέλευσης, έτσι πραγματοποιείται μελέτη από επιφανειακά και υπόγεια δείγματα. Οι μελέτες των ιδιοτήτων των δειγμάτων των ρευστών έχει καθιερωθεί να αποκαλούνται και μελέτες PVT, όπου PVT η συντομογραφία στα αγγλικά των τριών βασικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που είναι η πίεση (P), ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T). Δηλαδή οι μελέτες αυτές ασχολούνται με το πώς συμπεριφέρεται ένας στοιχειώδης όγκος ενός ταμιευτήρα πετρελαίου σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία και η μελέτη αυτή αποτελεί αντικείμενο μείζονος σημασίας. Η μελέτη σταθερής μάζας πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες πάνω από το σημείο φυσαλίδας και δεν υπάρχει απώλεια μάζας ενώ η διαφορική εξάτμιση πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο φυσαλίδας. Οι πειραματικές αυτές μετρήσεις βοηθούν στο να υπολογιστούν σημαντικές ιδιότητες οι οποίες έχουν άμεση σχέση με την εξόρυξη του πετρελαίου και φυσικού αερίου. Ο μηχανικός πετρελαίου ενδιαφέρεται πρώτιστα για την συσχέτιση μεταξύ των όγκων που ένα μίγμα αέριων υδρογονανθράκων καταλαμβάνει ευρισκόμενο σε δύο διαφορετικές συνθήκες και πιο συγκεκριμένα στις συνθήκες σχηματισμού και στις κανονικές συνθήκες. Γι'αυτό το λόγο εισήχθη ο όρος του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού αέριας φάσης (B_g). Επίσης σημαντική ιδιότητα είναι ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης (B_o), ο οποίος δηλώνει πόσο ποσοστό του αρχικού ρευστού του ταμιευτήρα θα φτάσει στην επιφάνεια. Άλλες ιδιότητες είναι ο λόγος αερίου/πετρελαίου (GOR), ο λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο (R_s) καθώς και ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας (C).

Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης (B_o)

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

$$B_{oil} = \frac{V_{oil}^{RS}}{V_{oil_\tan k}^{SC}} \qquad (1.1)$$

Λόγος αερίου/πετρελαίου (GOR)

Σαν λόγος αερίου/πετρελαίου (GOR) ορίζεται ο λόγος του όγκου του παραχθέντος αερίου μετρημένο σε υπό κανονικές συνθήκες ως προς τον όγκο του παραχθέντος πετρελαίου μετρημένο και αυτόν υπό κανονικές συνθήκες.

$$GOR = \frac{V_{gas}^{SC}}{V_{oil}^{SC}} \qquad (1.2)$$

Λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο (R_s)

Σαν λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο (R_s) σε συνθήκες p και T, ορίζεται ο λόγος του ολικού όγκου του αερίου που παραμένει εν διαλύσει στο πετρέλαιο σε συνθήκες p και T, υπολογισμένο σε κανονικές συνθήκες ως προς τον όγκο του υγρού το οποίο θα απομείνει όταν το πετρέλαιο θα παραχθεί σε συνθήκες επιφανείας. Η τιμή του R_s δίνει το μέτρο της πτητικότητας ενός πετρελαίου.

$$R_s = \frac{\sum_{i=1}^{N} V_{gas}^{SC}}{V_{oil_\tan k}^{SC}} \qquad (1.3)$$

Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης (B_g)

Ως ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης (B_g) ορίζεται ο όγκος στις συνθήκες του ταμιευτήρα που καταλαμβάνεται από μια μονάδα όγκου αερίου ως προς τον όγκο του ιδίου αερίου που βρίσκεται υπό κανονικές συνθήκες.

$$B_g = \frac{V_g^{RC}}{V_g^{SC}} \qquad (1.4)$$

Συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας (C)

Ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας (C) δείχνει την μεταβολή του όγκου του ρευστού καθώς πέφτει η πίεση. Συγκεκριμένα ο όγκος μειώνεται και κατά συνέπεια και η πυκνότητα του ρευστού.

$$C = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \qquad (1.5)$$

Οι τυποποιημένες PVT μελέτες οι οποίες πραγματοποιούνται εργαστηριακά[3] αποτελούνται από μία σειρά διαδικασιών εκτόνωσης. Για παράδειγμα, κάθε βήμα μιας μελέτης σταθερής μάζας αποτελεί μια εκτόνωση του ρευστού με το οποίο

τροφοδοτήθηκε ένα αυτόκλειστο σε μια συγκεκριμένη πίεση και υπό θερμοκρασία ταμιευτήρα.

1.5 Μελέτη σταθερής μάζας - CMS

Η μελέτη σταθερής μάζας μελετά τη σχέση πίεσης – όγκου – θερμοκρασίας που αναπτύσσεται σε ρευστά ενός ταμιευτήρα πετρελαίου και αερίου. Η μελέτη πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία ίση με αυτή που επικρατεί στον ταμιευτήρα, κατά τη διάρκεια της οποίας η μάζα τροφοδοσίας παραμένει σταθερή και μεταβάλλεται η πίεση ανά στάδια. Η μελέτη σταθερής μάζας χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας της υγρής φάσης και του σχετικού της όγκου σε θερμοκρασία ταμιευτήρα. Επίσης προσδιορίζεται η πίεση κορεσμού, δηλαδή η πίεση κατά την οποία εμφανίζονται δύο φάσεις, υγρή και αέρια.

Συγκεκριμένα :

- Το δείγμα πετρελαίου τοποθετείται σε ένα κελί υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας ταμιευτήρα. Αρχικά το ρευστό συμπιέζεται σε πίεση ίση με την αρχική πίεση του ταμιευτήρα p_i χρησιμοποιώντας αντλία νερού. Η θερμοκρασία παραμένει σταθερή καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος.
- Ακολούθως πίεση ελαττώνεται σταδιακά μέχρι και το σημείο φυσαλίδας.
- Από τα ογκομετρικά δεδομένα (p,V) που καταγράφονται προσδιορίζονται η πίεση κορεσμού (σημείο καμπής), ο σχετικός όγκος και η συμπιεστότητα του ρευστού στην μονοφασική περιοχή (Διάγραμμα 6.1).
- Η διαδικασία συνεχίζεται και κάτω από το σημείο φυσαλίδας έως ότου η πίεση μειωθεί κατά στάδια μέχρι μια τιμή που εκτιμάται ότι θα είναι χαμηλότερη από την τελική πίεση που θα επικρατεί στον ταμιευτήρα όταν σταματήσει η παραγωγή. Στη συνέχεια μετριέται η συμπιεστότητα του διφασικού υγρού εντός του φακέλου φάσεων χωρίς την απομάκρυνση αέριας ή υγρής φάσης.

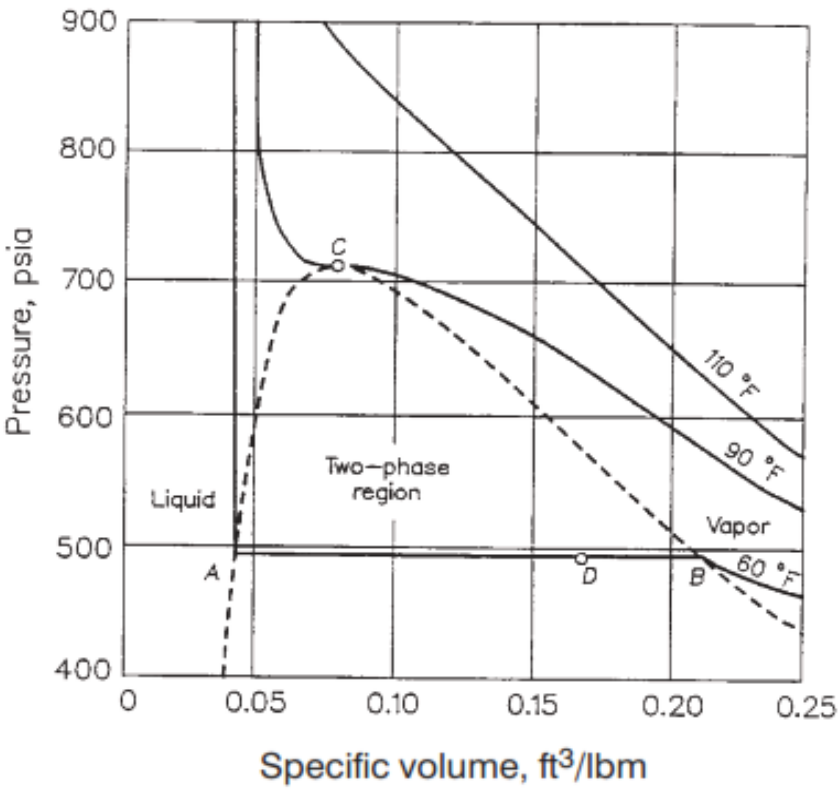
Το δείγμα αναταράσσεται αρκετά κατά την διάρκεια του πειράματος, ώστε να εξασφαλιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία. Εφ' όσον εξασφαλιστεί η ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων, μετριέται ο συνολικός όγκος της υγρής και αέριας φάσης. Έτσι σε κάθε πίεση είναι δυνατή πλέον η σύγκριση του κάθε όγκου ως προς τον όγκο στην πίεση βρασμού, με αποτέλεσμα να προκύπτει ο σχετικός όγκος :

$$RV_i = \frac{V_i}{V_{Pb}} \qquad (1.6)$$

όπου :

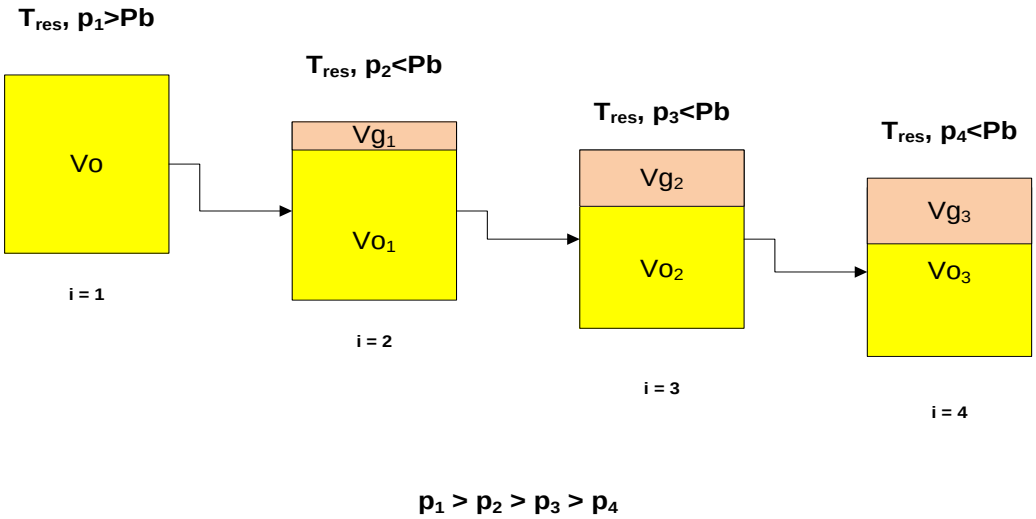
V_i : ο όγκος σε κάθε πίεση

V_{Pb} : ο όγκος στο σημείο φυσαλίδας



Διάγραμμα 1.1 : Μεταβολή της πίεσης με την μεταβολή του όγκου για αιθάνιο σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες

Στο Διάγραμμα 1.1[4] παρατηρείται η μεταβολή της πίεσης και του όγκο για ένα καθαρό συστατικό (αιθάνιο). Το C στο διάγραμμα συμβολίζει το κρίσιμο σημείο (Κεφ. 2, παρ. 2.2). Η καμπύλη από το σημείο A έως το σημείο C ορίζει την καμπύλη του σημείου φυσαλίδας. Εντός του φακέλου φάσεων το συστατικό βρίσκεται σε δύο φάσεις, υγρή και αέρια.



Διάγραμμα 1.2 : Διάγραμμα ροής εργαστηριακής μελέτης σταθερής μάζας

Το Διάγραμμα 1.2 απεικονίζει τις φάσεις που επικρατούν κατά την μελέτη σταθερής μάζας ενός ρευστού. Αρχικά το ρευστό εκτονώνεται σε πίεση μεγαλύτερη της πίεσης φυσαλίδας (η θερμοκρασία παραμένει σταθερή). Η πίεση ελαττώνεται έως ότου εμφανιστεί η πρώτη φυσαλίδα αερίου και προσδιορίζεται γραφικά από το διάγραμμα p-V (σημείο καμπής). Σε αυτό το σημείο η πίεση είναι μικρότερη από την πίεση στο σημείο φυσαλίδας. Η διαδικασία συνεχίζεται για ακόμα λίγα στάδια παραγωγής αερίου.

Στην Εικόνα 1.1[5] παρουσιάζεται ένα παράδειγμα αποτελεσμάτων τα οποία προκύπτουν κατά την μελέτη σταθερής μάζας ενός πετρελαίου :

Constant Composition Expansion at 303°F

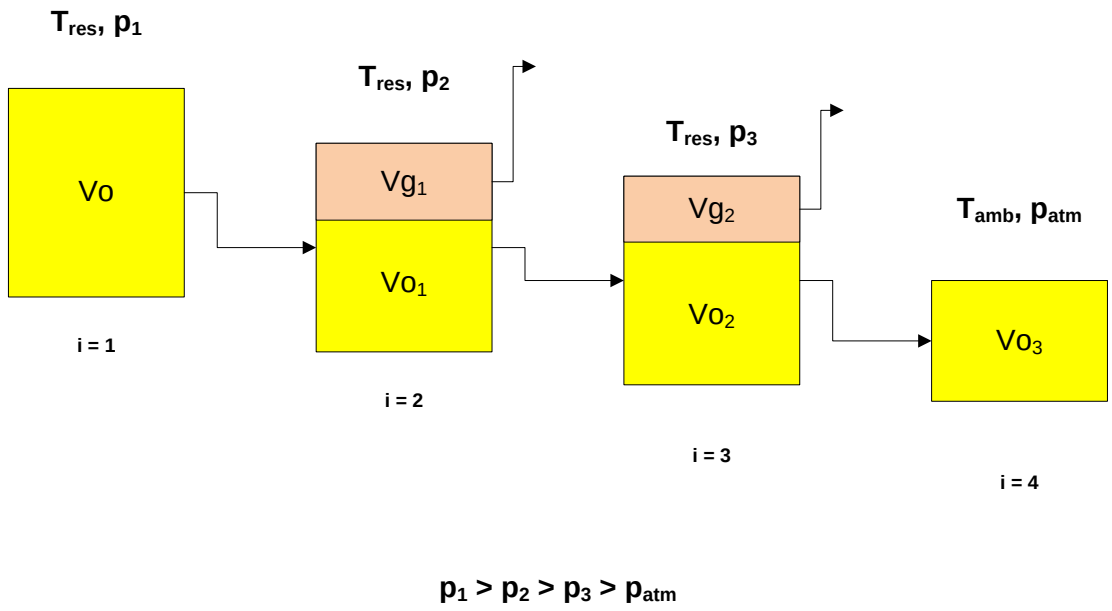
Pressure (psig)		Relative Volume (1)	Density (g cm-3)	Instantaneous Compressibility (psi-1 x 10-6) (2)	Y-function (3)
9500		0.9132	0.7552	7.56	
9459	Reservoir pressure	0.9135	0.7550	7.58	
8500		0.9204	0.7493	8.06	
8000		0.9242	0.7463	8.34	
7500		0.9281	0.7431	8.65	
7000		0.9322	0.7398	8.99	
6500		0.9365	0.7365	9.37	
6000		0.9410	0.7329	9.79	
5000		0.9507	0.7254	10.81	
4000		0.9616	0.7172	12.15	
3000		0.9743	0.7079	14.01	
2000		0.9893	0.6972	16.72	
1800		0.9926	0.6948	17.39	
1700		0.9944	0.6936	17.75	
1600		0.9962	0.6923	18.11	
1500		0.9980	0.6911	18.48	
1400		0.9998	0.6898	18.84	
1392	Saturation pressure	1.0000	0.6897		
1387		1.0015			
1384		1.0025			
1382		1.0031			
1378		1.0044			
1377		1.0047			
1367		1.0079			
1344		1.0155			
1307		1.0285			
1237		1.0560			2.212
1123		1.1109			2.133
957		1.2225			2.012
755		1.4461			1.855
609		1.7247			1.732
480		2.1417			1.615
364		2.8106			1.499

Εικόνα 1.1: Μελέτη σταθερής μάζας από εργαστηριακές μελέτες της εταιρίας Core Lab

1.6 Μελέτη διαφορικής εξάτμισης - DV

Η μελέτη διαφορικής εξάτμισης έχει σκοπό την προσομοίωση στο εργαστήριο, των μεταβολών στην θερμοδυναμική ισορροπία που λαμβάνουν χώρα στον ταμιευτήρα κατά την διάρκεια της παραγωγής κάτω από το σημείο φυσαλίδας του ρευστού, καθώς για λόγους διαφορετικής κινητικότητας η αέρια φάση συνεχώς απομακρύνεται από την υγρή φάση με την οποία έχει αποκαταστήσει προηγουμένως ισορροπία.

Το δείγμα το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη σταθερής μάζας επανασυμπιέζεται στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα και αναταράζεται για να εξασφαλιστεί η πλήρης επαναδιάλυση του αερίου στο υγρό. Ακολούθως η πίεση του υγρού αποκαθίσταται στο επίπεδο πίεσης σημείου φυσαλίδας (υπολογισμένο από το διάγραμμα p-V στην CMS). Η πίεση μειώνεται έως ότου φτάσει στην ατμοσφαιρική πίεση. Τα στάδια τις διαδικασίας από την πίεση βρασμού μέχρι την ατμοσφαιρική είναι συνήθως από 8 έως 10. Η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η μελέτη διαφορικής εξάτμισης είναι αυτή του ταμιευτήρα.



Διάγραμμα 1.3 : Διάγραμμα ροής εργαστηριακής μελέτης διαφορικής εξάτμισης

Συγκεκριμένα :

- Αυξάνει ο όγκος του κελιού με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο όγκος του και να μειώνεται η πίεση στο επίπεδο του επόμενου σταδίου. Έτσι το σύστημα τώρα βρίσκεται σε διφασική ισορροπία καθώς οι επικρατούσες συνθήκες βρίσκονται πια μέσα στο φάκελο φάσεων του ρευστού
- Μόλις το σύστημα ισορροπήσει πλήρως, απομακρύνεται από το αυτόκλειστο ολόκληρη η ποσότητα του υπερκείμενου αερίου ισοβαρώς έτσι ώστε να μην διαταραχθεί η ισορροπία και μετριέται ο όγκος της υπό τις επικρατούσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας όσο και υπό κανονικές συνθήκες. Ένα δείγμα του αερίου που παράχθηκε εισάγεται στον χρωματογράφο για τη μέτρηση της σύστασής του
- Ο όγκος του εναπομένοντος υγρού μετριέται μετά την απομάκρυνση μέρους των πτητικών εν διαλύσει συστατικών του

Η ίδια διαδικασία συνεχίζεται ούτως ώστε η πίεση γίνει ίση με την ατμοσφαιρική, οπότε και η εξάτμιση του ρευστού έχει ολοκληρωθεί. Ο όγκος του τελικού υγρού μετριέται σε θερμοκρασία ταμιευτήρα καθώς και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (60F). Επίσης μετριέται και η πυκνότητα του υγρού σε κανονικές συνθήκες.

Σε κάθε στάδιο της διαφορικής εξάτμισης υπολογίζονται :

- Οι ογκομετρικοί συντελεστές σχηματισμού υγρής και αέριας φάση B_o και B_g σε κάθε στάδιο πίεσης
- Οι λόγοι αερίων εν διαλύσει στο πετρέλαιο R_s σε κάθε στάδιο πίεσης
- Οι πυκνότητες της υγρής φάσης σε κάθε στάδιο πίεσης

Παρακάτω δίνονται μετρήσεις οι οποίες λαμβάνονται κατά την διαδικασία μιας διαφορικής εξάτμισης :

Good Oil Company
Black Oil Well **RFLA 2009 xxxx**

Differential Vaporisation Data Converted to Separator Test Conditions

Pressure (psig)		Oil Density (g cm-3)	Solution Gas/Oil (scf / bbl) Rs(1)	Formation Volume Factor Bo(1)	Gas Formation Volume Factor Bg(2)
9500		0.7553		1.227	
9459	Reservoir pressure	0.7550		1.228	
8500		0.7494		1.237	
8000		0.7463		1.242	
7500		0.7431		1.247	
7000		0.7399		1.253	
6500		0.7365		1.259	
6000		0.7330		1.265	
5000		0.7255		1.278	
4000		0.7172		1.292	
3000		0.7079		1.309	
2000		0.6972		1.330	
1800		0.6948		1.334	
1700		0.6936		1.336	
1600		0.6924		1.339	
1500		0.6911		1.341	
1400		0.6898		1.344	
1392		0.6897		1.344	
1392	Saturation pressure	0.6897	322	1.344	
1200		0.6941	284	1.325	0.01630
900		0.7031	222	1.289	0.02193
500		0.7168	132	1.235	0.03972
250		0.7272	63	1.191	0.07845
150		0.7373	26	1.159	0.12702

Εικόνα 1.2[6]: Μελέτη διαφορικής εξάτμιση από εργαστηριακές μελέτες της εταιρίας Core Lab

1.7 Χρησιμότητα υπολογιστικών μοντέλων PVT μελετών

Η πραγματοποίηση των εργαστηριακών μελετών σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης οι οποίες περιγράφηκαν παραπάνω, απαιτούν μεγάλες ποσότητες δείγματος τα οποία δεν είναι πάντοτε διαθέσιμα. Αυτό συμβαίνει καθώς η διαδικασία της δειγματοληψίας απαιτεί αρκετό χρόνο και δεν μπορεί να πραγματοποιείται οποιαδήποτε χρονική στιγμή. Επίσης το κόστος πραγματοποίησης των εργαστηριακών μελετών είναι μεγάλο, καθώς περιλαμβάνει το κόστος του εξειδικευμένου εργαστηριακού προσωπικού, τα εξειδικευμένα όργανα του εργαστηρίου αλλά και το κόστος δειγματοληψίας - μεταφοράς - αποθήκευσης των δειγμάτων. Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας πραγματοποίησης των εργαστηριακών μελετών είναι ο χρόνος. Οι πετρελαϊκές εταιρίες χρειάζονται άμεσα τα αποτελέσματα των εργαστηριακών μετρήσεων για την συνέχιση της εκμετάλλευσης ενός κοιτάσματος πετρελαίου. Με βάση τα παραπάνω είναι κατανοητό πως δεν είναι δυνατή η πραγματοποίηση των εργαστηριακών μελετών σε κάθε στάδιο της εκμετάλλευσης καθώς οι υπολογισμοί είναι εκατοντάδες.

Λαμβάνοντας υπόψη τις δυσκολίες που παρουσιάζονται κατά την πραγματοποίηση των εργαστηριακών μελετών, αναπτύχθηκαν αριθμητικά υπολογιστικά μοντέλα τα οποία προσομοιάζουν τις συνθήκες που επικρατούν σε ένα ταμιευτήρα και περιγράφουν με ακρίβεια την ογκομετρική συμπεριφορά των φάσεων μέσα σε αυτόν. Πρόκειται για αλγόριθμους προσομοίωσης (κώδικες) οι οποίοι χρησιμοποιούν καταστατικές εξισώσεις (Equation Of State, EOS) που περιγράφουν

την θερμοδυναμική συμπεριφορά του ρευστού. Η σωστή λειτουργία του μοντέλου προσομοίωσης, στηρίζεται σε δύο βασικούς αλγόριθμους :

- Αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας του ρευστού
- Αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος εκτόνωσης του διφασικού ρευστού

Ο αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας του ρευστού, αποτελεί βασική προϋπόθεση για την επίλυση του αλγόριθμου εκτόνωσης του διφασικού ρευστού. Αυτό είναι αναγκαίο καθώς κατά την επίλυση του αλγόριθμου θερμοδυναμικής σταθερότητας, προσδιορίζεται αν η τροφοδοσία σε δοσμένη πίεση και θερμοκρασία παραμένει σταθερή ή διαχωρίζεται σε δύο (ή και περισσότερες) φάσεις. Εφ'όσον διαπιστωθεί ότι η τροφοδοσία δεν είναι σταθερή, τότε τίθεται σε λειτουργία ο αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος εκτόνωσης του διφασικού ρευστού για τον υπολογισμό των συστάσεων της υγρής και αέριας φάσης.

1.8 Αντικείμενο διπλωματικής εργασίας

Το αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η δημιουργία ενός υπολογιστικού προγράμματος, Interactive_Code, στο οποίο θα πραγματοποιείται η προσομοίωση PVT μελετών πετρελαίου με την χρήση κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Συγκεκριμένα, θα πραγματοποιηθεί η προσομοίωση μελέτης σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης σύμφωνα με τα αναφερόμενα στις εργαστηριακές μελέτες PVT που παράγει η εταιρία Corelab.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποτελείται από επτά κεφάλαια εκ των οποίων στο πρώτο γίνεται αναφορά στο πετρέλαιο και στις μελέτες PVT. Επίσης γίνεται περιγραφή των εργαστηριακών μελετών σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης αλλά και στην χρησιμότητα των υπολογιστικών μοντέλων PVT μελετών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια αναφορά στην ιστορική μετεξέλιξη των καταστικών εξισώσεων, από την πρώτη καταστατική εξίσωση των Boyle - Mariotte και Gay – Lyssac έως και την κυβική καταστατική εξίσωση των Peng-Robinson. Επίσης γίνεται αναφορά στις βελτιώσεις που προηγήθηκαν σε κάθε καταστατική εξίσωση και τους νέους συντελεστές που υπεισέρχονται σε αυτές. Ακόμη γίνεται αναφορά στον τρόπο υπολογισμού του συντελεστή συμπιεστότητας (Z), στον υπολογισμό της τάσης διαφυγής καθώς επίσης και στους κανόνες ανάμειξης. Επίσης παρουσιάζεται αναλυτικά η επίλυση του κυβικού πολυώνυμου κατά Peng – Robinson για τον υπολογισμό του συντελεστή συμπιεστότητας.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα μαθηματικά εργαλεία τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας. Αρχικά γίνεται περιγραφή των αριθμητικών μεθόδων Newton-Raphson, Successive Substitution και μεθόδου διχοτόμησης. Στη συνέχεια περιγράφονται βασικές φόρμουλες πινάκων και τυποποιημένων μητρώων που είναι αναγκαία στην δημιουργία του υπολογιστικού μοντέλου.

Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφεται το πρόβλημα θερμοδυναμικής ευστάθειας για ένα πετρελαϊκό δείγμα. Αρχικά γίνεται μια περιγραφή του προβλήματος κατά Baker και στην συνέχεια κατά Michelsen. Επίσης παρουσιάζεται ο αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας από τον Michelsen και ο

οποίος θα χρησιμοποιηθεί στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Σε αυτό το κεφάλαιο σκοπός είναι να διαπιστωθεί αν το συγκεκριμένο πετρελαϊκό δείγμα θα παραμείνει μονοφασικό ή θα διασπαστεί και γίνει διφασικό. Το σημαντικό στοιχείο που δίνει το πρόβλημα σταθερότητας είναι οι αρχικές εκτιμήσεις των συντελεστών ισορροπίας (k_i) οι οποίοι θα χρησιμοποιηθούν στο πρόβλημα εκτόνωσης.

Στο πέμπτο κεφάλαιο περιγράφεται αναλυτικά το πρόβλημα της εκτόνωσης ενός διφασικού μείγματος. Αρχικά γίνεται μια περιγραφή των κύριων εξισώσεων που χρειάζονται για την επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης. Γίνεται λεπτομερής αναφορά στην εξίσωση Rachford-Rice καθώς και στην βελτιωμένη συνάρτηση αντικατάστασης της Rachford-Rice για τον υπολογισμό του μοριακού κλάσματος. Τέλος περιγράφεται διεξοδικά ο υπολογισμός των συντελεστών ισορροπίας μέσον του Ιακωβιανού μητρώου κατά Peng-Robinson, το οποίο χρησιμοποιείται για την επίλυση ισχυρών μην γραμμικών συστημάτων.

Στο έκτο κεφάλαιο περιγράφονται αρχικά οι αλγόριθμοι επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας, εκτόνωσης και υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας. Στη συνέχεια περιγράφονται οι αλγόριθμοι μελέτης σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης. Επίσης γίνεται περιγραφή της τελικής μορφής που λαμβάνει το πρόγραμμα προσομοίωσης των PVT μελετών.

Στο έβδομο κεφάλαιο πραγματοποιείται η εκτέλεση του Interactive_Code χρησιμοποιώντας δεδομένα από την εταιρία Corelabs και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με αυτά της εταιρίας.

Κεφάλαιο 2^{ο}: Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

2.1 Εισαγωγή

Με τον όρο καταστατικές εξισώσεις εννοούμε τις αλγεβρικές σχέσεις οι οποίες συσχετίζουν τα τρία βασικά θερμοδυναμικά μεγέθη, πίεση (P), θερμοκρασία (T) και όγκο (V) για ένα ρευστό. Οι καταστατικές εξισώσεις περιγράφουν την κατάσταση της ύλης σε δεδομένες συνθήκες. Κατά την εκμετάλλευση των πετρελαϊκών ρευστών, οι συνθήκες κάτω από τις οποίες βρίσκεται το ρευστό μεταβάλλονται. Οι καταστατικές εξισώσεις παρέχουν την δυνατότητα να μελετηθεί η θερμοδυναμική συμπεριφορά των πετρελαϊκών ρευστών καθ' όλη την διάρκεια της εκμετάλλευσης.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιούνται κυβικές καταστατικές εξισώσεις (Cubic EOS) οι οποίες περιγράφουν μεταξύ άλλων την PVT συμπεριφορά αερίων και υγρών μιγμάτων υδρογονανθράκων. Συγκεκριμένα, υπολογίζονται ο συντελεστής συμπιεστότητας Z (Compressibility Factor), ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας C, ο σχετικός όγκος υγρής και διφασικής περιοχής, οι ογκομετρικοί συντελεστές B_o, B_g και R_s καθώς επίσης ο όγκος και η πυκνότητα της υγρής φάσης ενός πετρελαϊκού ρευστού σε κάθε φάση.

2.1.1 Ιδανικό αέριο

Για ένα ιδανικό αέριο[7] ισχύουν οι παρακάτω παραδοχές :

- Ο όγκος που καταλαμβάνει ένα ιδανικό αέριο είναι αμελητέος σε σχέση με τον όγκο που καταλαμβάνει το αέριο.
- Τα μόρια συγκρούονται μεταξύ τους σύμφωνα με τους νόμους κρούσης των σφαιρών. Οι κρούσεις είναι ελαστικές οπότε το σύνολο της κινητικής ενέργειας των μορίων διατηρείται.
- Τα μόρια δεν αλληλεπιδρούν με κανέναν άλλο τρόπο μεταξύ τους. Δεν υπάρχουν δηλαδή, για παράδειγμα, ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης ή άπωσης.

Λαμβάνοντας υπόψη τις παραπάνω παραδοχές, τότε ισχύουν οι νόμοι των Robert Boyle και Joseph Gay – Lussac. Μεταξύ του ιδανικού και του πραγματικού αερίου υπάρχει μεγάλη απόκλιση. Οι συγκρούσεις και οι αλληλεπιδράσεις των μορίων στα πραγματικά αέρια είναι πιο περίπλοκες ενώ τα αέρια κάτω υπό ορισμένες συνθήκες μετατρέπονται σε υγρά και σε στερεά.

2.1.2 Ιστορική εξέλιξη των καταστατικών εξισώσεων

Ο πρώτος νόμος των αερίων διατυπώθηκε για πρώτη φορά το 1661 από τον φυσικό φιλόσοφο Robert Boyle[8]. Σύμφωνα με τον Robert Boyle ο όγκος ενός αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογος της πίεσης αυτού, σε σταθερή θερμοκρασία.

<u>Νόμος του Robert Boyle :</u>

$$pV = \text{σταθερό (για σταθερό } T\text{)} \qquad (2.1)$$

Για τις μεταβολές πίεσης και θερμοκρασίας αν P_1 η αρχική πίεση του αερίου, V_1 ο αρχικός ειδικός όγκος του (ο ειδικός όγκος ενός αερίου είναι ο όγκος σε m^3 που καταλαμβάνει 1 kg βάρους του αερίου ή ο όγκος σε ft^3 που καταλαμβάνει μία lb αυτού) και T η σταθερή θερμοκρασία του και προκληθεί μεταβολή της πίεσης και του όγκου του σε P_2 και V_2 κατά τρόπο που η θερμοκρασία μείνει αμετάβλητη, τότε μεταξύ των παραπάνω θερμοδυναμικών μεγεθών του αερίου θα ισχύει η μαθηματική σχέση:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \text{ ή διαφορετικά } P_1V_1 = P_2V_2 \qquad (2.2)$$

Ο νόμος του Robert Boyle μπορεί να εξηγηθεί μοριακά. Η πίεση που εξασκεί ένα αέριο μέσα σε ένα δοχείο είναι αποτέλεσμα της κρούσης των μορίων στα τοιχώματα αυτού. Αν ο όγκος υποδιπλασιαστεί, τότε η πυκνότητα των μορίων διπλασιάζεται και έτσι σε ένα ορισμένο χρονικό διάστημα διπλασιάζεται ο αριθμός των μορίων που συγκρούονται με τα τοιχώματα. Έτσι η μέση δύναμη που εξασκείται από το αέριο, και επομένως και η πίεση του, διπλασιάζεται σύμφωνα με τον νόμο του Boyle.

Η θερμική διαστολή των αερίων εξετάστηκε για πρώτη φορά το 1787 από τον γάλλο φυσικό Jacques Charles. Ο Charles μέτρησε την εξάρτηση του όγκου μιας συγκεκριμένης ποσότητας αερίου από τη θερμοκρασία. Το 1802 ο Joseph Gay – Lussac μελέτησε την εξάρτηση αυτή με μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Οι παρατηρήσεις του τον οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι υπό σταθερή πίεση, ο όγκος ορισμένης ποσότητας αερίου είναι ανάλογος της θερμοκρασίας του, και υπό σταθερό όγκο, η πίεση μιας ορισμένης ποσότητας αερίου είναι ανάλογη της θερμοκρασίας του :

<u>Νόμος Gay – Lussac :</u>

$$\begin{matrix} V \propto T \\ p \propto T \end{matrix} \text{ (για σταθερά n,T)} \qquad (2.3)$$

Αν ορισμένη ποσότητα ιδανικού αερίου μεταβαίνει ισοβαρώς (P = σταθερό) από την θερμοδυναμική κατάσταση A(P, V_A, T_A) στην κατάσταση B(P, V_B, T_B) τότε ισχύει η σχέση :

$$\frac{V_A}{T_A} = \frac{V_B}{T_B} \qquad (2.4)$$

Εναλλακτικά εάν ο όγκος παραμένει σταθερός τότε ισχύει η σχέση :

$$\frac{p_A}{T_A} = \frac{p_B}{T_B} \qquad (2.5)$$

<u>Καταστατική εξίσωση</u>

Με βάση τα παραπάνω, ιδανικό αέριο ονομάζεται εκείνο το οποίο επαληθεύει τους νόμους Boyle και Gay - Lyssac που συντίθενται σε ενιαίο νόμο υπό τη μορφή της γενικής εξίσωσης γινομένων :

$$PV = nRT \qquad (2.6)$$

όπου

P : η απόλυτη πίεση του αερίου

T : η απόλυτη θερμοκρασία του αερίου

n : ο αριθμός των γραμμομορίων του αερίου

V : ο όγκος του αερίου

R : παγκόσμια σταθερά αερίων. Η σταθερά των αερίων είναι μια φυσική σταθερά που εμφανίζεται σε ένα μεγάλο αριθμό θεμελιωδών εξισώσεων στις φυσικές επιστήμες και ισούται με :

$$R = 8.314472 \frac{J}{moleK}$$

Η Εξ. 2.6 ονομάζεται γενική εξίσωση της κατάστασης του αερίου. Η κατάσταση ενός αερίου προσδιορίζεται από τα τρία θεμελιώδη θερμοδυναμικά μεγέθη, πίεση, όγκο και θερμοκρασία. Τα μεγέθη αυτά δεν παραμένουν σταθερά αλλά για διάφορους λόγους μπορούν να μεταβληθούν και ανά πάσα στιγμή να αποκτήσουν διαφορετική τιμή. Άρα γίνεται κατανοητό πως τα τρία αυτά θεμελιώδη θερμοδυναμικά μεγέθη προσδιορίζουν την στιγμιαία κατάσταση ενός αερίου.

Η καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου είναι ακριβής σε πολύ χαμηλές πιέσεις (-της τάξεως της ατμοσφαιρικής-) και θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε αυτές τις συνθήκες η καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου ισχύει ακόμα και για μείγματα υδρογονανθράκων έστω και αν αυτά δεν χαρακτηρίζονται ως ιδανικά, καθώς συμπεριφέρονται σαν αυτά κάτω από τις προαναφερθέντες συνθήκες. Αυτό συμβαίνει λόγω του ότι τα μόρια τους απέχουν πολύ το ένα από το άλλο και οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ τους είναι ασθενείς. Η τροποποίηση της Εξ. 2.6 από τον Van der Waals έδωσε την δυνατότητα να εφαρμοστεί η καταστατική εξίσωση και για υγρά η οποία περιγράφεται στην Παράγραφο 2.2.

Πραγματικό αέριο

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου ισχύει για χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Γι' αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκε επέκταση της καταστατικής εξίσωσης[9]. Στην νέα καταστατική εξίσωση υπεισέρχεται μια νέα παράμετρος, ο συντελεστής συμπιεστότητας Z και η νέα καταστατική εξίσωση γράφεται ως :

$$pV = nZRT \qquad (2.7)$$

Ο συντελεστής συμπιεστότητας Z είναι γνωστός και σαν συντελεστής απόκλισης και εκφράζει το λόγο του πραγματικού όγκου του αερίου προς τον όγκο που θα καταλάμβανε αν το αέριο συμπεριφερόταν σαν ιδανικό. Επομένως, το Z είναι αδιάστατο (δηλαδή δεν έχει μονάδες μέτρησης) και εκφράζει το μέτρο της απόκλισης της συμπεριφοράς ενός πραγματικού αερίου με αυτήν του ιδανικού. Όσο πιο ακριβής είναι η εκτίμηση του Z τόσο πιο ακριβής γίνεται η καταστατική εξίσωση των πραγματικών αερίων. Ο συντελεστής συμπιεστότητας Z σχετίζεται με τον προσδιορισμό του όγκου του ρευστού και κατά συνέπεια με την πυκνότητα του. Η εισαγωγή του νέου αυτού συντελεστή συμπιεστότητας επιτρέπει την επέκταση του πεδίου εφαρμογής της καταστατικής εξίσωσης με καλά αποτελέσματα στα μείγματα αερίων υδρογονανθράκων. Η καταστατική εξίσωση του πραγματικού αερίου εφαρμόζεται και σε υδρογονάνθρακες υγρής φάσης.

2.2 Καταστατική εξίσωση Van der Walls

Η Εξ. 2.6 έλυνε προβλήματα τα οποία είχαν σχέση με αέρια και μόνο. Δεν μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε προβλήματα που αφορούσαν υγρά και διφασικά συστήματα. Ωστόσο η καταστατική αυτή εξίσωση παρουσίαζε αδυναμίες τις οποίες προσπάθησε να διορθώσει ο Van der Waals[10] το 1873, παρουσιάζοντας μια νέα τροποποιημένη και βελτιωμένη καταστατική εξίσωση :

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^{\,2}} \qquad (2.8)$$

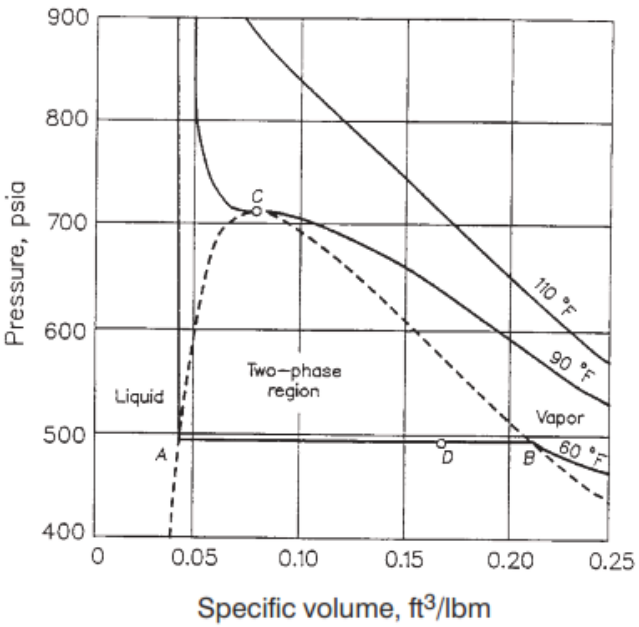
Στην Εξ. 2.8 ο όγκος V_m εκφράζει το συνολικό όγκο στον οποίο μπορούν να κινηθούν τα μόρια. Ο Van der Waals υποδεικνύει πως τα μόρια από μόνα τους καταλαμβάνουν κάποιον όγκο, άρα ο όγκος του χώρου (π.χ σε ένα κελί) μέσα στον οποίο μπορούν να κινηθούν τα μόρια μειώνεται. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο όγκος μέσα στον οποίο μπορούν τα μόρια να κινηθούν είναι ο όγκος του χώρου μείον τον όγκο που καταλαμβάνουν συνολικά τα μόρια μέσα στο χώρο $V_m - b$ όπου b ο όγκος των ίδιων των μορίων.

Στη συνέχεια επιτυγχάνει να διορθώσει την πίεση που ασκείται στα τοιχώματα ενός χώρου (κελί). Κάνοντας την παραδοχή πως τα μόρια είναι σφαιρικά, ο Van der Waals θεωρεί πως ενώ τα μόρια δέχονται δυνάμεις απ' όλες τις κατευθύνσεις μέσα σε ένα κλειστό χώρο, τα μόρια τα οποία κτυπάνε πάνω στα τοιχώματα, δέχονται δυνάμεις μόνο στο ένα ημισφαίριο. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η πίεση που ασκείται στα τοιχώματα να είναι μικρότερη απ' ότι στην πραγματικότητα. Έτσι υπεισέρχεται η παράμετρος α η οποία είναι ένα μέτρο της έλξης μεταξύ των σωματιδίων με αποτέλεσμα η συνολική πίεση που ασκείται στα τοιχώματα να ισούται με p + α. Με βάση την νέα τροποποιημένη εξίσωση του Van der Waals παρατηρείται ότι η διόρθωση της πίεσης είναι αντιστρόφως ανάλογη προς το τετράγωνο του όγκου.

Επίσης ο Van der Waals τόνισε πως για να προσδιοριστούν οι παράμετροι α και b πρέπει να είναι γνωστές οι κρίσιμες συνθήκες του συστατικού (κρίσιμη πίεση, κρίσιμη θερμοκρασία) και με την προϋπόθεση πως ισχύει :

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_{pc,Tc.vc} = 0$$
$$\left(\frac{d^2 p}{dv^2}\right)_{pc,Tc,vc} = 0 \qquad (2.9)$$

Δηλαδή η πρώτη παράγωγος μιας ισοθερμοκρασιακής καμπύλης να είναι ίση με τη δεύτερή της παράγωγο και αυτές οι δύο να είναι ίσες με μηδέν. Αυτό σημαίνει πως το σημείο στο οποίο ισχύει η ισότητα είναι το κρίσιμο σημείο (C). Το κρίσιμο σημείο προκύπτει από την συνάντηση των σημείων δρόσου και σημείου φυσαλίδας μιας ισοθερμικής καμπύλης. Με βάση το Διάγραμμα 2.1 παρατηρείται ότι το σημείο φυσαλίδας βρίσκεται στην καμπύλη A-C και το σημείο δρόσου στην καμπύλη C-B. Το βασικό χαρακτηριστικό του κρίσιμου σημείου είναι ότι οι ιδιότητες των δύο φάσεων υγρού-αερίου ταυτίζονται και αυτό είναι εμφανές στο σημείο C.



Διάγραμμα 2.1 : Διάγραμμα πίεσης-όγκου ενός συστατικού

Όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.1[11] για την ισοθερμοκρασιακή καμπύλη T = 90F, η πρώτη παράγωγος της συνάρτησης του όγκου είναι αρνητική για όλες τις τιμές του όγκου. Για όγκους μικρότερους από τον κρίσιμο η συνάρτηση του όγκου έχει τα κοίλα προς τα πάνω ενώ για όγκους μεγαλύτερους από τον κρίσιμο έχει τα κοίλα προς τα κάτω. Εφ' όσον η συνάρτηση του όγκου έχει κοίλα και προς τα πάνω και προς τα κάτω, τότε σε κάποια φάση θα παρουσιαστεί σημειό καμπής (C). Το σημείο αυτό είναι το κρίσιμο και από αυτό παίρνουμε τις κρίσιμες ιδιότητες ενός συστατικού.

Με την ισότητα των παραγώγων να ισχύει, ο Van der Waals προσδιόρισε τις παραμέτρους a και b χρησιμοποιώντας τις κρίσιμες ιδιότητες κάθε συστατικού. Οι κρίσιμες ιδιότητες κάθε συστατικού είναι αποτέλεσμα εργαστηριακών μετρήσεων για κάθε συστατικό και οι οποίες αναγράφονται στη βιβλιογραφία, με συνηθέστερη πηγή για τα μίγματα υδρογονανθράκων, τους πίνακες του Katz. Ο πίνακας του Katz (Πίνακας 2.1[12]) δεν αναφέρεται σε συστατικά αλλά για ψευδοσυστατικά. Για συστατικά των οποίων η αλυσίδα υδρογονανθράκων είναι μικρή (π.χ μεθάνιο, αιθάνιο και βουτάνιο), οι κρίσιμες ιδιότητες τους είναι γνωστές. Για συστατικά τα οποία έχουν μεγάλες αλυσίδες υδρογονανθράκων (π.χ δωδεκάνιο) και μπορούν να πάρουν διαφορετικές μορφές ως προς τη γεωμετρία, οι κρίσιμες ιδιότητες τους προσδιορίζονται μέσω συσχετισμών (correlations).

TABLE 5.2—SINGLE CARBON NUMBER PROPERTIES FOR HEPTANES-PLUS (after Katz and Firoozabadi[5])

	Katz-Firoozabadi Generalized Properties							Lee-Kesler[12]/Kesler-Lee[13] Correlations			Riazi[14]	Defined
	T_b Interval*											
Fraction Number	Lower (°F)	Upper (°F)	Average T_b (°F)	Average T_b (°R)	γ*	M	Defined K_w	T_c (°R)	p_c (psia)	ω	V_c (ft³/lbm mol)	Z_c
6	97.7	156.7	147.0	606.7	0.690	84	12.27	914	476	0.271	5.6	0.273
7	156.7	210.0	197.4	657.1	0.727	96	11.96	976	457	0.310	6.2	0.272
8	210.0	259.0	242.1	701.7	0.749	107	11.86	1,027	428	0.349	6.9	0.269
9	259.0	304.3	288.0	747.6	0.768	121	11.82	1,077	397	0.392	7.7	0.266
10	304.3	346.3	330.4	790.1	0.782	134	11.82	1,120	367	0.437	8.6	0.262
11	346.3	385.5	369.0	828.6	0.793	147	11.84	1,158	341	0.479	9.4	0.257
12	385.5	422.2	406.9	866.6	0.804	161	11.86	1,195	318	0.523	10.2	0.253
13	422.2	456.6	441.0	900.6	0.815	175	11.85	1,228	301	0.561	10.9	0.249
14	456.6	489.0	475.5	935.2	0.826	190	11.84	1,261	284	0.601	11.7	0.245
15	489.0	520.0	510.8	970.5	0.836	206	11.84	1,294	268	0.644	12.5	0.241
16	520.0	548.6	541.4	1,001.1	0.843	222	11.87	1,321	253	0.684	13.3	0.236
17	548.6	577.4	572.0	1,031.7	0.851	237	11.87	1,349	240	0.723	14.0	0.232
18	577.4	602.6	595.4	1,055.1	0.856	251	11.89	1,369	230	0.754	14.6	0.229
19	602.6	627.8	617.0	1,076.7	0.861	263	11.90	1,388	221	0.784	15.2	0.226
20	627.8	651.2	640.4	1,100.1	0.866	275	11.92	1,408	212	0.816	15.9	0.222
21	651.2	674.6	663.8	1,123.5	0.871	291	11.94	1,428	203	0.849	16.5	0.219
22	674.6	692.6	685.4	1,145.1	0.876	305	11.94	1,447	195	0.879	17.1	0.215
23	692.6	717.8	707.0	1,166.7	0.881	318	11.95	1,466	188	0.909	17.7	0.212
24	717.8	737.6	726.8	1,186.5	0.885	331	11.96	1,482	182	0.936	18.3	0.209
25	737.6	755.6	746.6	1,206.3	0.888	345	11.99	1,498	175	0.965	18.9	0.206
26	755.6	775.4	766.4	1,226.1	0.892	359	12.00	1,515	168	0.992	19.5	0.203
27	775.4	793.4	786.2	1,245.9	0.896	374	12.01	1,531	163	1.019	20.1	0.199
28	793.4	809.6	804.2	1,263.9	0.899	388	12.03	1,545	157	1.044	20.7	0.196
29	809.6	825.8	820.4	1,280.1	0.902	402	12.04	1,559	152	1.065	21.3	0.194
30	825.8	842.0	834.8	1,294.5	0.905	416	12.04	1,571	149	1.084	21.7	0.191
31	842.0	858.2	851.0	1,310.7	0.909	430	12.04	1,584	145	1.104	22.2	0.189
32	858.2	874.4	865.4	1,325.1	0.912	444	12.04	1,596	141	1.122	22.7	0.187
33	874.4	888.8	879.8	1,339.5	0.915	458	12.05	1,608	138	1.141	23.1	0.185
34	888.8	901.4	892.4	1,352.1	0.917	472	12.06	1,618	135	1.157	23.5	0.183
35	901.4	915.8	906.8	1,366.5	0.920	486	12.06	1,630	131	1.175	24.0	0.180
36			919.4	1,379.1	0.922	500	12.07	1,640	128	1.192	24.5	0.178
37			932.0	1,391.7	0.925	514	12.07	1,650	126	1.207	24.9	0.176
38			946.4	1,406.1	0.927	528	12.09	1,661	122	1.226	25.4	0.174
39			959.0	1,418.7	0.929	542	12.10	1,671	119	1.242	25.8	0.172
40			971.6	1,431.3	0.931	556	12.10	1,681	116	1.258	26.3	0.170
41			982.4	1,442.1	0.933	570	12.11	1,690	114	1.272	26.7	0.168
42			993.2	1,452.9	0.934	584	12.13	1,697	112	1.287	27.1	0.166
43			1,004.0	1,463.7	0.936	598	12.13	1,706	109	1.300	27.5	0.164
44			1,016.6	1,476.3	0.938	612	12.14	1,716	107	1.316	27.9	0.162
45			1,027.4	1,487.1	0.940	626	12.14	1,724	105	1.328	28.3	0.160

*At 1 atmosphere.
**Water = 1.

Πίνακας 2.1 : Κρίσιμες ιδιότητες συστατικών κατά Katz-Firoozabadi

Οι συντελεστές α και b για κάθε συστατικό είναι της μορφής :

$$a_i = \frac{9}{8} R T_{c_i} V_{c_i}$$
$$b_i = \frac{1}{3} V_{c_i} \qquad (2.10)$$

όπου :

T_{c_i} : κρίσιμη θερμοκρασία συστατικού

V_{c_i} : ο όγκος στο κρίσιμο σημείο

Αντικαθιστώντας τις σχέσεις (2.10) στη σχέση (2.8) έχει ως αποτέλεσμα τις νέες τροποποιημένες σχέσεις υπολογισμού των α και b:

$$a_i = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_{c_i}^2}{p_{c_i}} \qquad (2.11)$$

$$b_i = \frac{1}{8}\frac{RT_{c_i}}{p_{c_i}} \qquad (2.12)$$

όπου και οι δύο παράμετροι είναι σταθεροί για κάθε συστατικό και :

p_{c_i} : η κρίσιμη πίεση κάθε συστατικού

T_{c_i} : η κρίσιμη θερμοκρασία κάθε συστατικού

a_i και b_i : οι συντελεστές διόρθωσης για κάθε συστατικό.

Με βάση τις παραπάνω βελτιώσεις ο Van der Waals κατάφερε να λύσει δύο βασικά προβλήματα τα οποία δεν μπορούσαν να λυθούν με την αρχική καταστατική εξίσωση.

- Μετέτρεψε την καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου από πρωτοβάθμια σε κυβική ως προς την πίεση με αποτέλεσμα να μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για πραγματικά αέρια σε χαμηλές όμως πιέσεις.
- Μπορεί να εφαρμοστεί σε υψηλότερες της κανονικής πιέσεις και θερμοκρασίες καθώς λαμβάνει υπόψη τις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων όταν πλησιάζουν αρκετά το ένα το άλλο.

2.3 Καταστατική εξίσωση των Redlich και Kwong (RK)

Το 1949 οι Otto Redlich[13] και J.N.S. Kwong τροποποίησαν την καταστατική εξίσωση του Van der Waals, εισάγοντας ένα καινούργιο ορισμό της παραμέτρου α η οποία δεν εξαρτάται μόνο από το συστατικό αλλά και από τη θερμοκρασία. Οι παράμετροι α και b τροποποιήθηκαν ως εξής :

$$a_i = \Omega_\alpha^o \frac{R^2 T_{c_i}^2}{p_{c_i}} \alpha \qquad (2.13)$$

$$b_i = \Omega_b^o \frac{RT_{c_i}}{p_{c_i}} \qquad (2.14)$$

όπου :

$\Omega_\alpha^o = 0.42748$, $\Omega_b^o = 0.08664$

α : παράμετρος που εξαρτάται από την κρίσιμη θερμοκρασία και θερμοκρασία εκτόνωσης

Αν η πίεση και η θερμοκρασία της εξίσωσης Van der Waals, αναχθούν ως προς τις κρίσιμες συνθήκες τότε εκφράζονται ως ανηγμένα μεγέθη στην μορφή :

$$T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}}$$
$$p_{r_i} = \frac{p}{p_{c_i}} \qquad (2.15)$$

και

$$\alpha\left(T_{r_i}\right) = T_{r_i}^{-0.5} \tag{2.16}$$

όπου :

T_{r_i} : ανηγμένη θερμοκρασία συστατικού

p_{r_i} : ανηγμένη πίεση συστατικού

Οι ανηγμένες συνθήκες για τα αέρια ενός συστατικού υπολογίζονται εύκολα καθώς οι κρίσιμες ιδιότητες των καθαρών συστατικών είναι γνωστές.

Μετά τον νέο ορισμό των συντελεστών α και b η καταστατική RK γίνεται :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v\left(v+b\right)} \tag{2.17}$$

2.4 Καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Το 1972 ο Soave λαμβάνοντας υπόψη την γεωμετρία των μορίων εισήγαγε στον υπολογισμό της παραμέτρου α των Redlich και Kwong[14] τον όρο του ακεντρικού παράγοντα ω. Ο ακεντρικός παράγοντας ω αποτελεί ένα δείκτη της απόκλισης των μορίων από την σφαιρικότητα. Ο ακεντρικός παράγοντας είναι γνωστός για καθαρά συστατικά ενώ για μείγματα υπολογίζεται μέσω συσχετίσεων. Με την προσθήκη του ω, η Εξ. 2.16 μετατρέπεται :

$$\alpha_i = \left[1 + m_i\left(1 - T_{r_i}^{0.5}\right)\right]^2 \tag{2.18}$$

όπου

$$m_i = 0.480 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2 \tag{2.19}$$

Η εξίσωση των Soave - Redlich - Kwong είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη EOS καθώς κάνει καλύτερες προβλέψεις σε συστήματα αέριας – υγρής ισορροπίας και αέριων ιδιοτήτων έστω και αν πολλές φορές υπερεκτιμά τον όγκο μειγμάτων των πετρελαίων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η πυκνότητα του ρευστού να είναι υποτιμημένη.

2.5 Καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR)

Το 1976 οι Peng και Robinson[15] τροποποιούν τον όρο της πίεσης και η καταστατική εξίσωση γίνεται :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v\left(v+b\right) + b\left(v-b\right)} \tag{2.20}$$

Οι συντελεστές α και b δίνονται από τις εξισώσεις :

$$a_i = \Omega_\alpha^o \frac{R^2 T_{c_i}^2}{p_{c_i}} \alpha \tag{2.21}$$

$$b_i = \Omega_b^o \frac{RT_{c_i}}{p_{c_i}} \tag{2.22}$$

όπου :

$$\alpha_i = \left[1 + m_i\left(1 - \sqrt{T_{r_i}}\right)\right]^2 \qquad (2.23)$$

$$\Omega_\alpha^o = 0.45724$$
$$\Omega_b^o = 0.45724 \qquad (2.24)$$

Στη νεότερη έκδοση του 1979 οι Peng-Robinson βελτίωσαν τον τρόπο συμμετοχής του ακεντρικού παράγοντα ω στο συντελεστή α καθώς έως μια συγκεκριμένη τιμή ω, ο παράγοντας m παίρνει διαφορετική τιμή.

$$m_i = \begin{cases} 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 & \omega_i < 0.49 \\ 0.3796 + 1.485\omega_i - 0.1644\omega_i^2 + 0.01667\omega_i^3 & \omega_i \geq 0.49 \end{cases} \qquad (2.25)$$

2.6 Υπολογισμός συντελεστή συμπιεστότητας

Λύνοντας τις καταστατικές εξισώσεις των Van der Waals, Soave - Redlich - Kwong και Peng-Robinson ως προς τον όγκο (V), παρατηρείται πως η εξίσωση η οποία προκύπτει είναι πολυωνυμική εξίσωση τρίτου βαθμού . Στην εξίσωση αυτή δεν εξυπηρετεί το γεγονός ότι υπάρχουν οι παράμετροι α και b οι οποίες κάνουν την εξίσωση πιο πολύπλοκη.

Το πρόβλημα παρακάμπτεται λύνοντας την καταστατική εξίσωση pV = nZRT ως προς τον όγκο και αντικαθιστώντας τα α και b με τις παραμέτρους A και B, προκειμένου να προκύψει μια αδιάστατη τριτοβάθμια εξίσωση η οποία υπολογίζει τον συντελεστή συμπιεστότητας Z.

Εξίσωση συμπιεστότητας κατά Van der Waals :

$$Z^3 - (B+1)Z^2 + AZ - AB = 0 \qquad (2.26)$$

Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, οι Soave - Redlich - Kwong και Peng-Robinson δημιούργησαν την δική τους εξίσωση συμπιεστότητας, ο καθένας με την δική του τροποποιημένη καταστατική εξίσωση.

Τροποποιημένη εξίσωση συμπιεστότητας κατά Soave - Redlich - Kwong :

$$Z^3 - Z^2 + \left(A - B - B^2\right)Z - AB = 0 \qquad (2.27)$$

Τροποποιημένη εξίσωση συμπιεστότητας κατά Peng-Robinson :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + \left(A - 3B^2 - 2B\right)Z - \left(AB - B^2 - B^3\right) = 0 \qquad (2.28)$$

Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα χρησιμοποιηθεί η εξίσωση συμπιεστότητας κατά Peng-Robinson καθώς χρησιμοποιείται ευρύτερα στη βιομηχανία πετρελαίου.

- Παρέχει προβλέψεις με καλύτερη ακρίβεια κοντά στο κρίσιμο σημείο, ειδικά για τον συντελεστή συμπιεστότητας.
- Σε σχέση με την καταστατική εξίσωση των Soave - Redlich – Kwong παρέχει καλύτερα αποτελέσματα στην πρόβλεψη της πυκνότητας των υγρών πολλών μειγμάτων.

- Όπως και η καταστατική εξίσωση των Soave - Redlich – Kwong έτσι και η καταστατική των Peng-Robinson πάσχει στον ακριβή υπολογισμό των όγκων της υγρής και αέριας φάσης του μείγματος.

2.7 Κανόνες ανάμειξης

Και οι τρεις καταστατικές εξισώσεις των Van der Waals, Soave - Redlich - Kwong και Peng-Robinson αναφέρονται σε καθαρό και μονοφασικό συστατικό επειδή εξαρτώνται από τις κρίσιμες συνθήκες οι οποίες είναι γνωστές για καθαρά συστατικά και μόνο, και όχι για μείγματα. Η προφανής λύση για την επέκταση της εφαρμογής μιας καταστατικής εξίσωσης σε μείγματα είναι ο υπολογισμός των παραμέτρων α και b με χρήση των κρίσιμων ιδιοτήτων του μείγματος. Επειδή αυτές είναι άγνωστες, ενώ αντίθετα γνωστές για κάθε συστατικό, αναπτύχθηκαν κατάλληλοι κανόνες ανάμειξης[16] οι οποίοι συνδυάζουν τη σύσταση κάθε φάσης με τις τιμές των παραμέτρων A και B του κάθε συστατικού.

Χρησιμοποιώντας τις Εξ. 2.20, 2.21, 2.22, 2.23 και 2.24 κατά Peng-Robinson προκύπτουν οι νέοι συντελεστές A_i και B_i κάθε συστατικού στο μείγμα :

$$A_i = a_i \frac{p}{(RT)^2} = \Omega_\alpha^o \frac{p_{r_i}}{T_{r_i}^2} \alpha\left(T_{r_i}\right) \tag{2.29}$$

$$B_i = b_i \frac{p}{RT} = \Omega_b^o \frac{p_{r_i}}{T_{r_i}} \tag{2.30}$$

Ακολούθως προκύπτουν οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες σχέσεις ανάμειξης :

$$A = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} y_i y_j A_{ij} \tag{2.31}$$

$$B = \sum_{i=1}^{N} y_i B_i \tag{2.32}$$

όπου :

y_i, y_j : η σύσταση του μείγματος στην συγκεκριμένη φάση

N : ο αριθμός των συστατικών

B_i : ο νέος συντελεστής που προκύπτει από την Εξ. 2.30

A_{ij} : πίνακας NxN και υπολογίζεται από την Εξ. 2.27

$$A_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right)\sqrt{A_i A_j} \tag{2.33}$$

όπου :

A_i, A_j : ο νέος συντελεστής που προκύπτει από την Εξ. 2.29

k_{ij} : συντελεστής αλληλεπίδρασης (Binary interaction parameter)

Η παράμετρος k_{ij} είναι δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης ο οποίος διαμορφώνεται από τα συστατικά i και j και πως αυτά αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης προκύπτει εμπειρικά. Η σημαντικότητα του έγκειται στο γεγονός ότι χρησιμοποιείται στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις για την καλύτερη πρόβλεψη της συμπεριφοράς των ρευστών.

2.8 Υπολογισμός της τάσης διαφυγής

Η τάσης διαφυγής αναφέρεται στην τάση που έχουν τα μόρια μιας συγκεκριμένης φάσης, υγρής ή αέριας, να αποκολληθούν από αυτήν και να μεταβούν σε μια άλλη φάση. Άρα ως ισότητα τάσης διαφυγής που ισχύει κατά την ισορροπία φάσεων μπορεί να ορισθεί ως :

Η τάση την οποία έχουν τα μόρια ενός συστατικού στην υγρή φάση να μεταβούν στην αέρια φάση, θα πρέπει να είναι ίση με την τάση μετάβασης των μορίων του ίδιου συστατικού από την αέρια φάση στην υγρή.

Ο θερμοδυναμικός ορισμός της τάσης διαφυγής δίνεται από την σχέση:

$$\ln \phi_i = \ln \frac{f_i}{y_i p} = \frac{1}{RT} \int_V^{\infty} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} - \frac{RT}{V} \right) dV - \ln Z \qquad (2.34)$$

όπου :

f_i : συντελεστής τάσης διαφυγής ενός μείγματος

y_i: σύσταση του μείγματος

p : πίεση την δεδομένη στιγμή

T : θερμοκρασία την δεδομένη στιγμή (θερμοκρασία ταμιευτήρα)

V : ο όγκος του ρευστού την δεδομένη στιγμή

Z : συντελεστής συμπιεστότητας

φ_i : ο συντελεστής τάσης διαφυγής ενός μείγματος

Η τάση διαφυγής υπολογίζεται ξεχωριστά για την υγρή και αέρια φάση έτσι ώστε να μπορεί να εξισωθεί η ισότητα τάσης διαφυγής μεταξύ των δύο φάσεων (Κεφ. 5, παράγραφος 5.6). Αντικαθιστώντας την πίεση από οποιαδήποτε καταστατική εξίσωση που θα επιλεγθεί, κάνοντας τις πράξεις και λύνοντας το ολοκλήρωμα, προκύπτει και η αντίστοιχη έκφραση της τάσης διαφυγής.

Έκφραση τάσης διαφυγής κατά Soave - Redlich - Kwong :

$$\ln \frac{f_i}{y_i p} = \ln \phi_i = \frac{B_i}{B}(Z-1) - \ln(Z-B) + \frac{A}{B}\left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A}\sum_{y=i}^{N} y_i A_{ij} \right) \ln\left(1 + \frac{B}{Z}\right) \qquad (2.35)$$

Έκφραση τάσης διαφυγής κατά Peng-Robinson :

$$\ln \frac{f_i}{y_i p} = \ln \phi_i = \frac{B_i}{B}(Z-1) - \ln(Z-B) + \ldots$$
$$\frac{A}{2\sqrt{2B}} \left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A}\sum_{j=i}^{N} y_i A_{ij} \right) \ln\left(\frac{Z + \left(1+\sqrt{2}\right)B}{Z + \left(1-\sqrt{2}\right)B} \right) \qquad (2.36)$$

Η τάση διαφυγής κατά Peng-Robinson[17] είναι αυτή η οποία θα χρησιμοποιηθεί και στην συνέχεια της διπλωματικής εργασίας, ειδικά για τον υπολογισμό των συντελεστών ισορροπίας με την χρήση του Ιακωβιανού μητρώου (Κεφ.5, Παρ.5.3.2).

2.9 Επίλυση κυβικού πολυωνύμου

Με βάση όλα αυτά που προηγήθηκαν γίνεται κατανοητό πως οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις περιγράφουν με ακρίβεια την ογκομετρική συμπεριφορά και τις φάσεις των καθαρών συστατικών αλλά και των μειγμάτων, απαιτώντας μόνο τις κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών και τον ακεντρικό παράγοντα ω. Εκφράζοντας την Σχέση 2.7 των πραγματικών αερίων ως προς Z προκύπτει :

$$Z = \frac{pV}{nRT} \tag{2.37}$$

Με βάση τις εξισώσεις συμπιεστότητας των Van der Waals, Soave - Redlich - Kwong και Peng-Robinson το πολυώνυμο που προκύπτει είναι τρίτου βαθμού με αποτέλεσμα να έχει ως λύση περισσότερες από μια τιμή. Για το λόγο αυτό, παρακάτω περιγράφεται η διαδικασία εύρεσης του συντελεστή συμπιεστότητας ανάλογα με το πρόσημο το οποίο φέρει η διακρίνουσα του πολυωνύμου. Η επίλυση του κυβικού πολυωνύμου χρησιμοποιείται κατά την εκτέλεση του αλγόριθμου επίλυσης της θερμοδυναμικής σταθερότητας καθώς και κατά την εκτέλεση του αλγόριθμου επίλυσης του προβλήματος εκτόνωσης ενός διφασικού ρευστού.

Η Εξ. 2.31 αλλά και κάθε κυβική καταστατική εξίσωση μπορεί να γραφεί σαν μια απλή κυβική εξίσωση της μορφής :

$$Z^3 + \alpha_2 Z^2 + \alpha_1 Z + \alpha_0 = 0 \tag{2.38}$$

όπου

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= \mathrm{B} - 1 \\ \alpha_1 &= \mathrm{A} - 3\mathrm{B}^2 - 2\mathrm{B} \\ \alpha_0 &= -\mathrm{AB} + \mathrm{B}^2 + \mathrm{B}^3 \end{aligned} \tag{2.39}$$

Τα α_1, α_2, και α_0 είναι συντελεστές συναρτήσει της πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασης.

Στη συνέχεια υπολογίζεται η διακρίνουσα η οποία δίνεται από την σχέση :

$$\Delta = Q^3 + R^2 \tag{2.40}$$

όπου

$$\begin{aligned} Q &= \frac{3\alpha_1 - \alpha_2^2}{9} \\ R &= \frac{9\alpha_1\alpha_2 - 27\alpha_0 - 2\alpha_2^3}{54} \end{aligned} \tag{2.41}$$

Εάν $\Delta > 0$ τότε η εξίσωση έχει μια πραγματική και δύο μιγαδικές ρίζες. Ο υπολογισμός των συντελεστών συμπιεστότητας δίνεται από τις εξισώσεις :

$$\begin{aligned} Z_1 &= -\frac{\alpha_3}{3} + (S+T) \\ Z_2 &= -\frac{\alpha_3}{3} - \frac{1}{2}(S+T) + \frac{1}{2} i\sqrt{3}(S-T) \\ Z_3 &= -\frac{\alpha_3}{3} - \frac{1}{2}(S+T) - \frac{1}{2} i\sqrt{3}(S-T) \end{aligned} \tag{2.42}$$

όπου :

$$S = \sqrt[3]{R + \sqrt{\Delta}}$$
$$T = \sqrt[3]{R - \sqrt{\Delta}} \qquad (2.43)$$

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

Εάν $\Delta < 0$ τότε οι ρίζες της εξίσωσης είναι πραγματικές και ο υπολογισμός των συντελεστών συμπιεστότητας δίνεται από τις εξισώσεις :

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q}\cos\left(\frac{\theta}{3}\right) - \frac{\alpha_2}{3}$$
$$Z_2 = 2\sqrt{-Q}\cos\left(\frac{\theta + 2\pi}{3}\right) - \frac{\alpha_2}{3} \qquad (2.44)$$
$$Z_3 = 2\sqrt{-Q}\cos\left(\frac{\theta + 4\pi}{3}\right) - \frac{\alpha_2}{3}$$

όπου :

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{R}{\sqrt{-Q^3}}\right) \qquad (2.45)$$

Η επίλυση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης εφαρμόζεται και για την υγρή και για την αέρια φάση. Από τους υπολογισμένους συντελεστές συμπιεστότητας μπορεί να υπάρξει μια πραγματική ρίζα ή και τρεις. Η ενδιάμεση τιμή πάντα απορρίπτεται ως μια αφύσικη τιμή. Για μείγματα, η σωστή ρίζα της εξίσωσης επιλέγεται αυτή με την μικρότερη ενέργεια Gibbs. Συγκεκριμένα αφού αγνοηθούν οι αρνητικές και μιγαδικές ρίζες, υπολογίζεται η ενέργεια Gibbs του ρευστού για κάθε πραγματική ρίζα. Συνήθως η μεγαλύτερη ρίζα δίνει την μικρότερη ενέργεια Gibbs για τα αέρια και η μικρότερη για τα υγρά.

Κεφάλαιο 3^{ο}:Μαθηματικά εργαλεία

3.1 Εισαγωγή

Οι προσομοιώσεις των μελετών PVT όπως αναφέρθηκε προηγουμένως (Κεφ. 1, παράγραφος 1.6), γίνονται με χρήση μαθηματικών μοντέλων τα οποία χρησιμοποιώντας τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις μπορούν να περιγράψουν με ακρίβεια την ογκομετρική συμπεριφορά των πετρελαίων. Όπως θα παρατηρηθεί στο Κεφ.4 και στο Κεφ.5, οι εξισώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται για την δημιουργία του μαθηματικού υπολογιστικού μοντέλου δεν είναι γραμμικές. Αντιθέτως χρησιμοποιούνται ισχυρά συστήματα μη γραμμικών εξισώσεων, για την λύση των οποίων απαιτείται η χρησιμοποίηση αριθμητικών μεθόδων επίλυσης συστημάτων, και οι οποίες περιγράφονται στις επόμενες παραγράφους.

Επίσης, κατά την δημιουργία του κώδικα, χρησιμοποιήθηκαν διανύσματα και πίνακες για την επίλυση των εξισώσεων. Στις παραγράφους που ακολουθούν, δίνονται βασικές ιδιότητες των πινάκων που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραμέτρων B_o, B_g, R_s και C. Αναφορά γίνεται σε τελεστές πινάκων καθώς και σε ορισμένα τυποποιημένα μητρωικά στοιχεία.

3.2 Αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης συστημάτων

Παρατηρώντας τις εξισώσεις οι οποίες εμφανίζονται στα επόμενα κεφάλαια, διαπιστώνεται πως είναι ισχυρά μη γραμμικές. Οι εξισώσεις αυτές είναι της μορφής :

$$f\left(x\right)=0 \tag{3.1}$$

και οι συναρτήσεις από τις οποίες προέρχονται είναι μη γραμμικές ως προς τις παραμέτρους τους. Προκύπτει επομένως ένα σύστημα μη γραμμικών εξισώσεων για το οποίο δεν υπάρχει γνωστή κλειστή μορφή λύσης. Σε αυτό το πρόβλημα έρχονται να δώσουν λύση οι αριθμητικές μέθοδοι επίλυσης συστημάτων με την Newton-Raphson να αποτελεί την ευρύτερα γνωστή αριθμητική μέθοδο επίλυσης.

3.2.1 Μέθοδος Newton-Raphson

Η Newton-Raphson[18] είναι μία από τις καλύτερες μεθόδους διαδοχικών προσεγγίσεων για την προσεγγιστική εύρεση των ριζών μιας πραγματικής συνάρτησης. Η μέθοδος Newton-Raphson είναι ικανή να συγκλίνει σημαντικά γρήγορα, ειδικά αν η διαθέσιμη αρχική εκτίμηση της λύσης βρίσκεται αρκετά κοντά στην ζητούμενη λύση. Το πόσο κοντά πρέπει να είναι εξαρτάται από το πρόβλημα. Εάν η μέθοδος ξεκινήσει «μακριά» από την ρίζα, τότε υπάρχει πιθανότητα να μην συγκλίνει. Με δεδομένη την συνάρτηση f(x) και την παράγωγο της f΄(x) και ξεκινώντας με ένα τυχαίο σημείο $x^{(n)}$ μια καλύτερη προσέγγιση του $x^{(n+1)}$ είναι :

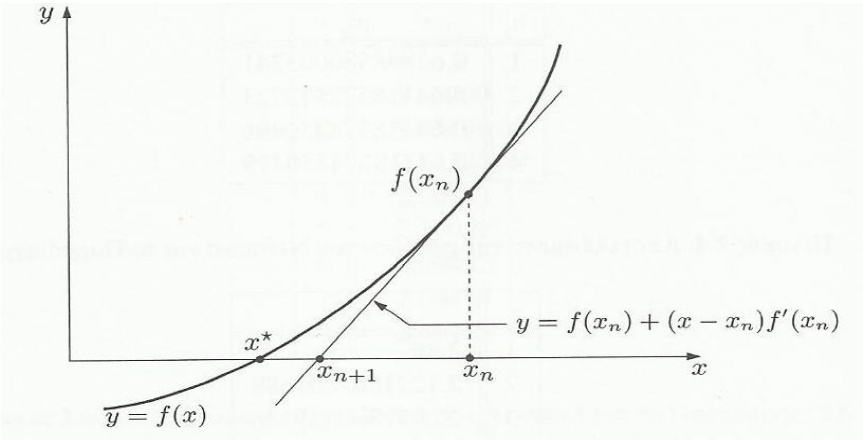
$$x^{(n+1)}=x^{(n)}-\frac{f\left(x^{(n)}\right)}{f'\left(x^{(n)}\right)} \tag{3.4}$$

όπου n = 0,1….

Με βάση την παραπάνω σχέση, η επόμενη επανάληψη της Newton-Raphson θα πραγματοποιηθεί με αρχική εκτίμηση της λύσης την τιμή $x^{(n+1)}$. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται ούτως ώστε να επιτευχθεί σύγκλιση στην στη ρίζα της συνάρτησης. Οι επαναλήψεις μπορούν να σταματήσουν όταν ισχύσει η παρακάτω συνθήκη :

$$\left|x_n - x_{n-1}\right| \leq 0 \qquad (3.5)$$

Η επαναληπτική μέθοδος Newton-Raphson παρουσιάζεται γραφικά στο Διάγραμμα 3.1[19].



Διάγραμμα 3.1 : Διάγραμμα της επαναληπτικής μέθοδου Newton-Raphson

Η συνάρτηση της καμπύλης y = f(x) έχει ως ρίζα την x^*. Λαμβάνοντας μια αρχική εκτίμηση της ρίζας x_n, η εφαπτόμενη στην ρίζα αυτή τέμνει τον άξονα των x στην τιμή x_{n+1}. Η x_{n+1} αποτελεί την νέα εκτίμηση της ρίζας. Στη συνέχεια νέα εφαπτόμενη περνά από το σημείο x_{n+1} της καμπύλης y = f(x), τέμνοντας τον άξονα των x στο σημείο x_{n+2}. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται ούτως ώστε η νέα προσεγγιστική τιμή τις ρίζας να ικανοποιεί την Συνθήκη 3.5. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία, η συνθήκη που εφαρμόστηκε για τον τερματισμό των επαναλήψεων της επαναληπτικής μεθόδου Newton-Raphson είναι :

$$\left|\log\left(\frac{x_n}{x_{n-1}}\right)\right| = c \qquad (3.6)$$

όπου c ένας πάρα πολύ μικρός αριθμός.

Ο απόλυτος λογάριθμος του λόγου x_n ως προς την x_{n-1}, τείνει προς το μηδέν. Το c αποτελεί κριτήριο σύγκλισης το οποίο σταματάει την επαναληπτική διαδικασία εάν ο απόλυτος λογάριθμος του λόγου x_n ως προς την x_{n-1} πάρει την τιμή του δηλωθέντος c.

Στην περίπτωση όπου είναι δυνατόν να υπάρχει ένα σύστημα N εξισώσεων με N αγνώστους, εφαρμόζεται το Ιακωβιανό μητρώο το οποίο περιγράφεται αναλυτικότερα στο Κεφ. 5. Συγκεκριμένα το Ιακωβιανό μητρώο είναι ένας πίνακας με μέγεθος (N x N) όπου το N ο αριθμός των μεταβλητών που απαρτίζουν το σύστημα και οι τιμές σε κάθε σημείο του πίνακα είναι αποτέλεσμα μερικής παραγώγισης. Έστω $y_1(x_1,\ldots, x_n)$ και $y_n(x_1,\ldots, x_n)$. Το Ιακωβιανό μητρώο δίνεται από τον πίνακα :

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial y_1}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial y_1}{\partial x_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial y_n}{\partial x_1} & \cdots & \frac{\partial y_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \qquad (3.7)$$

με αποτέλεσμα η Εξ. 3.4 να παίρνει την μορφή :

$$x^{(n+1)} = x^{(n)} - \frac{f\left(x^{(n)}\right)}{J^{(n)}} = x^{(n)} - J^{(n)-1} f\left(x^{(n)}\right) \tag{3.8}$$

Το Ιακωβιανό μητρώο στην συγκεκριμένη διπλωματική διατριβή δίνεται από την εξίσωση:

$$\boldsymbol{J} = \frac{d\boldsymbol{e}}{d\,ln(\boldsymbol{k})} = diag\left\{\frac{1}{\boldsymbol{f}_V}\right\}\frac{d\boldsymbol{f}_V}{d\,ln(\boldsymbol{k})} - diag\left\{\frac{1}{\boldsymbol{f}_L}\right\}\frac{d\boldsymbol{f}_L}{d\,ln(\boldsymbol{k})} \tag{3.9}$$

όπου :

J : το Ιακωβιανό μητρώο

e : ο λογάριθμος του λόγου της τάσης φυγής της αέριας φάσης ως προς την τάση φυγής της υγρής φάσης (Κεφ. 5, παράγραφος 5.2, Εξ. 5.3)

k : συντελεστής ισορροπίας

f_L : τάση διαφυγής υγρής φάσης

f_V : τάση διαφυγής αέριας φάσης

Μέσω της Εξ. 3.9 είναι εφικτός ο υπολογισμός των συντελεστών ισορροπίας. Ο λόγος για τον οποίο είναι αναγκαίος ο υπολογισμός των συντελεστών ισορροπίας περιγράφεται στο Κεφ. 5. Για τον υπολογισμό του Ιακωβιανού μητρώου χρησιμοποιήθηκε ο κανόνας αλυσίδας παραγώγισης. Για παράδειγμα εάν ο συντελεστής Z είναι συνάρτηση του Y και το οποίο Y είναι και αυτό συνάρτηση του X, τότε :

$$\frac{\partial \mathrm{Z}}{\partial \mathrm{X}} = \frac{\partial Z}{\partial Y}\frac{\partial Y}{\partial X} \tag{3.10}$$

Συγκεκριμένα, η μερική παραγώγιση που πραγματοποιείται στην Εξ. 3.9 είναι ως προς τους συντελεστές ισορροπίας και περιγράφεται αναλυτικότερα στην Παράγραφο 5.7 του Κεφ. 5.

Η Newton-Raphson στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία θα χρησιμοποιηθεί στην επίλυση της τροποποιημένης συνάρτησης της Rachford Rice για τον υπολογισμό του μοριακού κλάσματος n_g καθώς επίσης και στον υπολογισμό των συντελεστών ισορροπίας k_i στο πρόβλημα εκτόνωσης τα οποία θα αναλυθούν στο Κεφ. 5.

3.2.2 Μέθοδος Successive Substitution

Η Successive Substitution[20] αποτελεί μια απλή επαναληπτική μέθοδο εύρεσης ριζών για μη γραμμικά συστήματα. Χρησιμοποιείται για την επίλυση προβλημάτων εκτόνωσης δύο φάσεων (υγρή και αέρια) καθώς και για προβλήματα θερμοδυναμικής σταθερότητας . Χρησιμοποιώντας μια μη γραμμική συνάρτηση της μορφής x = f(x), γίνεται μια αρχική εκτίμηση της ρίζας, x_n. Υπολογίζοντας την τιμή της συνάρτησης $f(x_n)$ στην πρώτη επανάληψη x_n, λαμβάνεται η νέα ρίζα x_{n+1}. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται ούτως ώστε η ρίζα που προκύπτει από την συνάρτηση να μην μεταβάλλεται αρκετά σε σχέση με την προηγούμενη ρίζα. Άρα σε κάθε επανάληψη θα πρέπει να γίνεται έλεγχος σύγκλισης ο οποίος δίνεται από το κριτήριο :

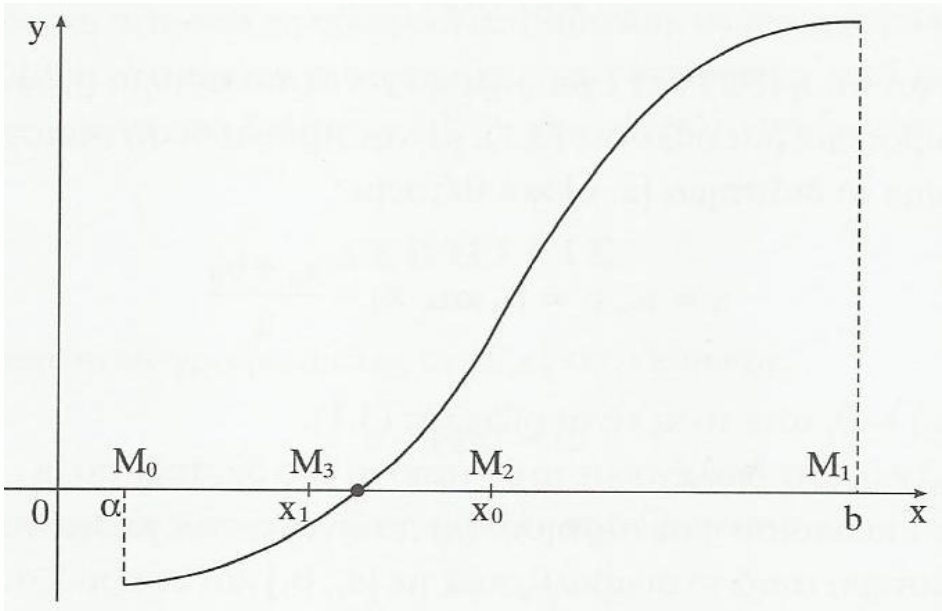
$$\left|x_{n+1} - x_n\right| \le \varepsilon \tag{3.11}$$

Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία η μέθοδος Successive Substitution χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό καλύτερης εκτίμησης των συντελεστών ισορροπίας k_i και συγκεκριμένα στον αλγόριθμο επίλυσης του προβλήματος της θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Michelsen (Κεφ. 4, παράγραφος 4.4). Επίσης, το κριτήριο σύγκλισης που χρησιμοποιείται είναι διαφορετικό από αυτό του Κριτηρίου 3.12 (Κεφ. 4, παράγραφος 4.4). Το πλεονέκτημα που έχει η Successive Substitution έναντι της Newton-Raphson είναι η απλότητα των πράξεων της, δηλαδή δεν είναι αναγκαίος ο υπολογισμός παραγώγων όπως θα παρατηρηθεί στο Κεφ. 4.

3.2.3 Μέθοδος διχοτόμησης

Η μέθοδος της διχοτόμησης είναι ίσως η απλούστερη αριθμητική μέθοδος για την προσέγγιση μίας ρίζας x^* της εξίσωσης f(x) = 0, όπου η μεταβλητή είναι μόνο μια, το x. Η μέθοδος της διχοτόμησης υποθέτει ότι η συνάρτηση $f \in [\alpha, b]$, είναι συνεχής και έχει ετερόσημες τιμές στα άκρα του διαστήματος [α, b]. Αυτό σημαίνει ότι το πρόσημο της συνάρτησης f(a) είναι διάφορο του πρόσημου της συνάρτησης f(b) και το οποίο παρατηρείται στο Διάγραμμα 3.2. Η μέθοδος της διχοτόμησης βασίζεται στο θεώρημα της ενδιάμεσης τιμής.

Βάση του θεωρήματος της ενδιάμεσης τιμής, η f μηδενίζεται σε ένα τουλάχιστον σημείο του διαστήματος [α, b]. Στο Διάγραμμα 3.2[21] παρατηρείται μια καμπύλη f(x) από την οποία είναι γνωστά τα όρια στο α και b. Σε κάθε επανάληψη, προσδιορίζεται το μέσον του διαστήματος [a,b] x_0, το οποίο εισαγάγεται στην f(x) για να διαπιστωθεί εάν η $f(x_0) = 0$ και ποιο είναι το πρόσημο της f στο σημείο αυτό. Από το διάγραμμα παρατηρείται πως $f(x_0) \neq 0$ καθώς η τιμή η οποία μηδενίζει την συνάρτηση f(x) βρίσκεται πλέον μεταξύ των νέων ορίων α και x_0. Το άκρο του αρχικού διαστήματος στο οποίο η f εμφανίζει το ίδιο πρόσημο με αυτό του μέσου σημείου αντικαθίσταται από το μέσο. Στην προκειμένη περίπτωση το b αντικαταστάθηκε από το x_0. Κατά αυτόν τον τρόπο το νέο διάστημα έχει εύρος ίσο με το μισό του αρχικού και ετερόσημες τιμές της f στα άκρα του. Η διαδικασία εφαρμόζεται επαναληπτικά υποδιπλασιάζοντας διαρκώς το αρχικό διάστημα πιέσεων μέχρι το εύρος του διαστήματος αυτού να γίνει ικανοποιητικά μικρό.



Διάγραμμα 3.2 : Διάγραμμα της μεθόδου διχοτόμησης

Η μέθοδος της διχοτόμησης χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία αλγορίθμου, ο οποίος υπολογίζει το σημείο φυσαλίδας (Κεφ. 6, Παράγραφος 6.4.2) οποιουδήποτε μείγματος πετρελαίου. Στην προκειμένη περίπτωση προσδιορισμού της πίεσης στο σημείο φυσαλίδας, Pb, ως μεταβλητή χρησιμοποιήθηκε η πίεση και ως συνάρτηση f χρησιμοποιήθηκε η ευστάθεια του πετρελαίου στην πίεση αυτή.

3.3 Χρήση Μαθηματικών μητρώων

Μητρώο ή πίνακας ονομάζεται μία ορθογώνια διάταξη σε σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπίπεδου, η οποία περιέχει σε αυτό n x m πλήθος στοιχείων. Για παράδειγμα ο πίνακας A :

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nm} \end{pmatrix} \tag{3.14}$$

όπου :

n : το πλήθος των γραμμών

m : το πλήθος των στηλών

A : πίνακας μεγέθους n x m

Επίσης τα διανύσματα όπως το Διάνυσμα 3.15 μπορούν να θεωρηθούν ως πίνακες :

$$\bar{Y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{pmatrix} \tag{3.15}$$

όπου :

n : το πλήθος των γραμμών

$\bar{Y}$: διάνυσμα n x 1

Οι πίνακες και τα διανύσματα χρησιμοποιήθηκαν αρκετά κατά την δημιουργία του κώδικα, καθώς τα ρευστά τα οποία μελετούνται είναι συνήθως μείγματα πολλών συστατικών. Άρα οι πράξεις ο οποίες πραγματοποιούνται κατά την διαδικασία του κώδικα, δεν είναι μόνο μεταξύ αριθμών αλλά και μεταξύ διανυσμάτων και πινάκων. Για παράδειγμα, ένα υγρό μείγμα το οποίο αποτελείται από τέσσερα συστατικά, τότε η σύσταση του δίνεται από τον πίνακα :

$$X = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{pmatrix} \tag{3.16}$$

3.3.1 Πολλαπλασιασμός πινάκων

Κατά την διαδικασία των πράξεων, προκύπτουν πολλαπλασιασμοί αλλά και διαιρέσεις μεταξύ αριθμών – πινάκων αλλά και πινάκων – πινάκων. Ανάλογα με τα μεγέθη που πολλαπλασιάζονται ή διαιρούνται μεταξύ τους, αλλάζει και η διαδικασία των πράξεων.

3.3.1.1 Πολλαπλασιασμός και διαίρεση πίνακα με αριθμό

Ο πολλαπλασιασμός ενός πίνακα[22] A (με στοιχεία α_{ij}) με ένα αριθμό ξ, δίνει ως αποτέλεσμα ένα νέο πίνακα $\xi\alpha_{ij}$ όπως παρατηρείται στην σχέση 3.17 :

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$$
$$A_{new} = \xi \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \xi a_{11} & \xi a_{12} \\ \xi a_{21} & \xi a_{22} \end{pmatrix} \qquad (3.17)$$

όπου i =1,2 και j = 1,2

έχοντας ως ιδιότητες :

- ξ[(α) + (b)] = ξ(α) + ξ(b)
- (ξ + μ)(α) = ξ(α) + μ(α)
- (ξμ)(α) = ξ(μ(α))

όπου τα ξ και μ είναι αριθμοί.

Λαμβάνοντας ένα διάνυσμα B μεγέθους 4 x 1 και διαιρώντας το με ένα αριθμό ξ, τότε ο πίνακας που προκύπτει είναι :

$$\overline{\mathrm{B}} = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \beta_4 \end{pmatrix}$$
$$\frac{\overline{\mathrm{B}}}{\xi} = \frac{\begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \beta_3 \\ \beta_4 \end{pmatrix}}{\xi} = \begin{pmatrix} \frac{\beta_1}{\xi} \\ \frac{\beta_2}{\xi} \\ \frac{\beta_3}{\xi} \\ \frac{\beta_4}{\xi} \end{pmatrix} \qquad (3.18)$$

Τέτοιου είδους πολλαπλασιασμοί και διαιρέσεις πραγματοποιούνται σε αρκετά σημεία στον κώδικα. Για παράδειγμα, στον υπολογισμό της τάσης φυγής (Κεφ.2, παράγραφος 2.8, Εξ.2.30), το διάνυσμα B_i διαιρείται με τον συντελεστή B του κυβικού πολυωνύμου κατά Peng – Robinson με αποτέλεσμα ένα νέο διάνυσμα. Στη συνέχεια το διάνυσμα αυτό πολλαπλασιάζεται με την διαφορά που προκύπτει από το Z-1 έχοντας ως αποτέλεσμα ακόμη ένα καινούριο διάνυσμα.

3.3.1.2 Πολλαπλασιασμός πίνακα με πίνακα και πίνακα με διάνυσμα

Για να ισχύει το γινόμενο δύο πινάκων[23] (c) και (d), θα πρέπει ο αριθμός των στηλών του (c) να είναι ίσος με τον αριθμό των γραμμών του (d). Έστω ο πίνακας (c) διαστάσεων n x m και ο πίνακας (d) διαστάσεων m x j. Ο νέος πίνακας που θα προκύψει θα έχει ως διαστάσεις τις n x j, δηλαδή :

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix}, d = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{pmatrix}$$
$$e = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}d_{11} + c_{12}d_{21} & c_{11}d_{12} + c_{12}d_{22} \\ c_{21}d_{11} + c_{22}d_{21} & c_{21}d_{12} + c_{22}d_{22} \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

Πολλαπλασιάζοντας ένα πίνακα με διάνυσμα, θα έχει ως αποτέλεσμα ένα νέο διάνυσμα. Πολλαπλασιάζοντας τον πίνακα (c) με το διάνυσμα (y) διαστάσεων 2 x 1, το νέο διάνυσμα που προκύπτει είναι :

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix}, y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix}$$
$$T = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11}y_1 + c_{12}y_2 \\ c_{21}y_1 + c_{22}y_2 \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

Ένας τέτοιος πολλαπλασιασμός παρουσιάζεται και πάλι στον υπολογισμό της τάσης διαφυγής (Κεφ.2, παράγραφος 2.8, Εξ.2.30), όπου το διάνυσμα y_i πολλαπλασιάζεται με τον πίνακα A_{ij}. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα νέο διάνυσμα.

3.3.2 Τελεστής γινομένου Hadamard

Ο τελεστής γινομένου Hadamard[24] εφαρμόζεται μεταξύ δύο πινάκων (A) και (B) ίδιων διαστάσεων και παράγει ένα νέο μητρώο ίδιας διάστασης με τα ορίσματα. Η διαφορά όμως που παρατηρείται σε αυτό το γινόμενο, είναι πως ο τελεστής Hadamard κάνει πολλαπλασιασμό στοιχείο με στοιχείο. Αυτό σημαίνει πως το πρώτο στοιχείο c_{11} του νέου πίνακα (C) που θα προκύψει, είναι αποτέλεσμα του γινομένου του πρώτου στοιχείου α_{11} του πίνακα (B) και του πρώτου στοιχείου b_{11} του πίνακα (B) και ούτω καθ' εξής. Δηλαδή :

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix}$$
$$C = A \circ B = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11}b_{11} & a_{12}b_{12} \\ a_{21}b_{21} & a_{22}b_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και στην διαίρεση πινάκων και διανυσμάτων όπως παρουσιάζεται στην παρακάτω :

$$A = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}, B = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$$

$$C = \frac{A}{B} = \frac{\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}} = \begin{pmatrix} \frac{a_1}{b_1} \\ \frac{a_2}{b_2} \\ \frac{a_3}{b_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{pmatrix} \tag{3.22}$$

Ο τελεστής Hadamard χρησιμοποιήθηκε αρκετά κατά την δημιουργία του κώδικα όπως στην περίπτωση υπολογισμού του α_i (Κεφ.2, παράγραφος 2.5, Εξ. 2.21) και α_i ((Κεφ.2, παράγραφος 2.5, Εξ. 2.23). Ο συντελεστής *i* (π.χ α_i, b_i) αναφέρεται για κάθε συστατικό. Για παράδειγμα το συνολικό αποτέλεσμα της Εξ. 2.21 είναι ένα διάνυσμα, όπου η κάθε τιμή α_i αντιστοιχεί στο συγκεκριμένο συστατικό :

$$a_i = \Omega_\alpha^o \frac{R^2 T_{c_i}^2}{p_{c_i}} \alpha = \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} \tag{3.23}$$

όπου n ο αριθμός των συστατικών.

3.3.3 Παράγωγος πινάκων

Η παράγωγος πινάκων χρησιμοποιήθηκε κατά τον προσδιορισμό του Ιακωβιανού μητρώου, όπως έχει αναφερθεί στην Παράγραφο 3.2.1. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η μερική παράγωγος (Κεφ. 5) και η τυποποιημένη της μορφή για ένα πίνακα (n x m) είναι :

$$\frac{\partial X(y)}{\partial y} = \begin{pmatrix} \frac{\partial x_{11}}{\partial y} & \cdots & \frac{\partial x_{1m}}{\partial y} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial x_{n1}}{\partial y} & \cdots & \frac{\partial x_{nm}}{\partial y} \end{pmatrix} \tag{3.24}$$

Το ίδιο ισχύει και για την μερική παράγωγο ενός διανύσματος (n x 1) :

$$\frac{\partial x(y)}{\partial y} = \begin{bmatrix} \frac{\partial x_1}{\partial y} & \frac{\partial x_2}{\partial y} & \cdots & \frac{\partial x_n}{\partial y} \end{bmatrix} \tag{3.25}$$

3.3.4 Τελεστής διαγωνίου (*diag*) και τελεστής αθροίσματος (*sum*)

Ο τελεστής διαγωνίου εφαρμόζεται τόσο σε μητρώα όσο και σε διανύσματα. Σε ότι αφορά τα διανύσματα, ο τελεστής παράγει ένα μητρώο η διαγώνιος του οποίου περιλαμβάνει τα στοιχεία του διανύσματος :

$$diag\left\{a_{nx1}\right\} = diag\begin{Bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & a_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & a_n \end{pmatrix} \tag{3.26}$$

Ο τελεστής διαγωνίου *diag* χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του Ιακωβιανού μητρώου, όπως είναι εμφανές στην Εξ. 3.9.

Ο τελεστής αθροίσματος αποτελεί ένα σημαντικό τελεστή για την δημιουργία του κώδικα καθώς η υλοποίηση του οδηγεί σε σημαντική μείωση του χρόνου εκτέλεσης του κώδικα. Ο τελεστής αθροίσματος για ένα διάνυσμα (n x 1)είναι :

$$sum\left(a_{nx1}\right) = sum\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix} = \sum_{i=1}^{n} a_{nx1} \tag{3.27}$$

Για παράδειγμα ο τελεστής αθροίσματος χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση του αλγορίθμου της τροποποιημένης εξίσωσης Rachford – Rice (Κεφ.5, παράγραφος 5.3.2).

3.3.5 Τυποποιημένοι πίνακες και ιδιότητες

Στον κώδικα που δημιουργήθηκε χρησιμοποιήθηκαν δύο τυποποιημένοι πίνακες, οι οποίοι ήταν αναγκαίοι για την υλοποίηση του. Συγκεκριμένα ο μοναδιαίος και ο μηδενικός πίνακας[25]. Ο μοναδιαίος πίνακας είναι της μορφής :

$$\boldsymbol{1}_{nxm} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & \cdots & 1 \end{pmatrix} \tag{3.28}$$

και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ως μοναδιαίο διάνυσμα :

$$\boldsymbol{1}_{1xn} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \end{pmatrix}^T \tag{3.29}$$

κατά τον υπολογισμό των μερικών παραγώγων του Ιακωβιανού μητρώου (Κεφ.5, Παράγραφος 5.3.4.1). Το *T* που εμφανίζεται στο Διάνυσμα 3.29, αποτελεί μια ιδιότητα η οποία αντιστρέφει (transpose) το διάνυσμα και γίνεται :

$$1^T_{nx1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \tag{3.30}$$

Στον κώδικα που δημιουργήθηκε η δημιουργία ενός μοναδιαίου πίνακα ή διανύσματος δίνεται από την εντολή ones(i,j). Η εντολή αυτή δημιουργεί ένα πίνακα i x j όπου η κάθε θέση του πίνακα καταλαμβάνεται από την μονάδα (1).

Ο μηδενικός πίνακας είναι της μορφής :

$$0_{nxm} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 0 \end{pmatrix} \tag{3.31}$$

και χρησιμοποιήθηκε για τις τιμές των συντελεστών αλληλεπίδρασης K_{ij} στα αρχικά στάδια του κώδικα. Στον κώδικα που δημιουργήθηκε η δημιουργία ενός μηδενικού πίνακα ή διανύσματος δίνεται από την εντολή zeros(i,j). Η εντολή αυτή δημιουργεί ένα πίνακα i x j αποτελούμενος μόνο από μηδενικά.

Κεφάλαιο 4^{ο}:Πρόβλημα θερμοδυναμικής ευστάθειας

4.1 Θεωρία προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας

Ένα από τα δυσκολότερα ερωτήματα που προκύπτουν για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων, είναι το κατά πόσο ένα μείγμα θα διαχωριστεί σε δύο (αλλά και περισσότερες) φάσεις σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία. Σε πρώτη φάση, το πρόβλημα αυτό λυνόταν πραγματοποιώντας την μέθοδο εκτόνωσης δύο φάσεων και την μέθοδο υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας (bubble point), υστερώντας όμως σε θέματα ακρίβειας.

Λύση στο πρόβλημα ευστάθειας έρχονται να δώσουν οι Baker[26] και Michelsen[27], μέσω άρθρων τα οποία δημοσιεύτηκαν το 1982 περιγράφοντας το Κριτήριο Εφαπτόμενου Επιπέδου της ενέργειας Gibbs. Τα άρθρα αυτά αποδεικνύουν πως το κριτήριο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό της θερμοδυναμικής σταθερότητας ενός μίγματος.

Στις παρακάτω παραγράφους γίνεται μια περιγραφή του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Baker και κατά Michelsen, με τον καθένα να έχει μια διαφορετική προσέγγιση επίλυσης τους προβλήματος. Ο Baker μεν, δίνει μια θεωρητική προσέγγιση του προβλήματος, ο Michelsen δε, εκτός από θεωρητική προσέγγιση προτείνει και μία αλγοριθμική επίλυση του προβλήματος.

4.2 Περιγραφή προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Baker

Ο Baker έλαβε υπ' όψιν ένα μίγμα σύστασης **z** αποτελούμενο από c συστατικά, καθένα εκ των οποίων αποτελείται από n_i moles. Με βάση την αρχή της ελάχιστης ενέργειας (όλα τα σώματα στη φύση τείνουν να αποκτήσουν την ελάχιστη ενέργεια) , θεώρησε πως εάν βρεθούν δύο συστάσεις **x** και **y** τέτοιες ώστε να μπορούν αναμειγνυόμενες σε κατάλληλη αναλογία να παράγουν τη σύσταση τροφοδοσίας **z** (λόγω διατήρησης μάζας), να έχουν ίδιο χημικό δυναμικό στις δοθείσες συνθήκες (λόγω θερμοδυναμικής ισορροπίας) και να έχουν συνολική ενέργεια Gibbs μικρότερη από αυτή που θα είχε η σύσταση **z** αν δεν είχε διαχωριστεί στις **x** και **y**, τότε η σύσταση **z** δεν είναι θερμοδυναμικά σταθερή (είναι ασταθής) στην δοθείσα πίεση και θερμοκρασία. Αν δεν υπάρχουν τέτοιες συστάσεις **x** και **y**, τότε η σύσταση **z** είναι θερμοδυναμικά σταθερή και παραμένει μονοφασική.

Για ένα μονοφασικό μίγμα η ενέργεια Gibbs δίνεται από την σχέση :

$$G_z = \sum_{i=1}^{c} n_i \mu_i(\mathbf{z}) \qquad (4.1)$$

Για ένα διφασικό μίγμα η ενέργεια Gibbs δίνεται από τη σχέση :

$$G_{mix} = \sum_{i=1}^{c} n_i^V \mu_i(\mathbf{y}) + \sum_{i=1}^{c} n_i^L \mu_i(\mathbf{x}) \qquad (4.2)$$

όπου n_i^V και n_i^L τα moles κάθε συστατικού στην αντίστοιχη φάση και $\mu_i(y)$ και $\mu_i(x)$ το χημικό δυναμικό σε κάθε φάση.

Εξίσωση διατήρησης μάζας :

$$\mathbf{z}_i = (1 - n_g)\mathbf{x}_i + n_g \mathbf{y}_i \qquad (4.3)$$

όπου το μοριακό κλάσμα n_g πρέπει να ανήκει στο διάστημα [0,1].

Χημικό δυναμικό :

$$\mu_i(\mathbf{x}) = \mu_i(\mathbf{y}) = \mu_i \tag{4.4}$$

Το χημικό δυναμικό[28] μιας ουσίας σε ένα μείγμα ορίζεται ως η μερική μοριακή ενέργεια Gibbs που βρίσκεται σε ισορροπία στο μείγμα. Δηλαδή η μερική μοριακή ενέργεια ενός συστατικού i^{th} στην υγρή φάση θα πρέπει να είναι ίση με την μερική μοριακή ενέργεια του ιδίου συστατικού στην αέρια φάση. Η Σχέση 4.4 αποτελεί την συνθήκη θερμοδυναμικής ισορροπίας.

Η ανισότητα η οποία πρέπει να ισχύει έτσι ώστε η σύσταση της τροφοδοσίας να είναι ασταθής για τις παραπάνω συνθήκες είναι :

$$G_{mix} < G_z \Rightarrow \sum_{i=1}^{c} n_i^V \mu_i(\mathbf{y}) + \sum_{i=1}^{c} n_i^L \mu_i(\mathbf{x}) < \sum_{i=1}^{c} n_i \mu_i(\mathbf{z}) \tag{4.5}$$

Η Εξ. 4.5 μπορεί να γραφεί σε μια πιο απλή μορφή ορίζοντας την ανηγμένη ως προς τη μάζα ενέργεια Gibbs :

$$g_z = \frac{G_z}{n} = \frac{G_z}{\sum_{i=1}^{c} n_i} = \sum_{i=1}^{c} z_i \mu_i(\mathbf{z})$$

$$g_x = \sum_{i=1}^{c} x_i \mu_i(\mathbf{x}) \tag{4.6}$$

$$g_y = \sum_{i=1}^{c} y_i \mu_i(\mathbf{y})$$

όπου g η ανηγμένη ενέργεια Gibbs κάθε φάσης και

$$g_{mix} = \frac{G_{mix}}{n} = \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{c} n_i^V \mu_i(\mathbf{y}) + \sum_{i=1}^{c} n_i^L \mu_i(\mathbf{x})\right) = \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{c} n_V y_i \mu_i(\mathbf{y}) + \sum_{i=1}^{c} n_L x_i \mu_i(\mathbf{x})\right) \Rightarrow$$

$$g_{mix} = n_g \sum_{i=1}^{c} y_i \mu_i(\mathbf{y}) + (1 - n_g) \sum_{i=1}^{c} x_i \mu_i(\mathbf{x}) = n_g g_y + (1 - n_g) g_x \tag{4.7}$$

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η ανισότητα η οποία πρέπει να ισχύει ώστε η σύσταση της τροφοδοσίας να είναι ασταθής για τις παραπάνω συνθήκες να μετασχηματίζεται στην :

$$G_{mix} < G_z \Rightarrow g_{mix} < g_z \Rightarrow n_g g_y + (1 - n_g) g_x < g_z \tag{4.8}$$

όπου :

G_{mix} : η ενέργεια Gibbs του μείγματος

G_z : η αρχική τροφοδοσία

g_{mix} : η ανηγμένη ενέργεια Gibbs του μείγματος

g_z : η ανηγμένη ενέργεια Gibbs της αρχικής τροφοδοσίας

n_g : το μοριακό κλάσμα

g_y : η ανηγμένη ενέργεια Gibbs της αέριας φάσης

g_x : η ανηγμένη ενέργεια Gibbs της υγρής φάσης

Οι Εξ. 4.3, 4.4 και 4.5 αποτελούν την μαθηματική έκφραση του κριτηρίου θερμοδυναμικής σταθερότητας κατά Baker.

Γραφική επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Baker

Ο Baker επίλυσε γραφικά το πρόβλημα θερμοδυναμικής ευστάθειας για μείγματα δύο συστατικών. Για ένα μίγμα σύστασης **w** αποτελούμενο από δύο συστατικά, η ενέργεια Gibbs είναι συνάρτηση μόνο της συγκέντρωσης του ενός συστατικού w_1 εφ' όσον το w_2 είναι εξαρτημένο από την σχέση :

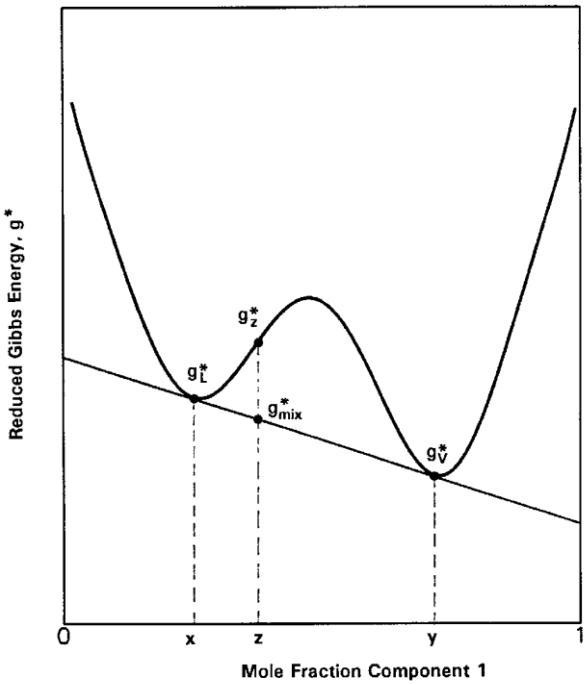
$$w_2 = 1 - w_1 \tag{4.9}$$

Άρα :

$$g(\mathbf{w}) = g(w_1) = g(w_2) \tag{4.10}$$

Στο Διάγραμμα 4.1[29] παρουσιάζεται μία εφαπτομένη η οποία μπορεί να χαραχθεί στην καμπύλη της ενέργειας Gibbs ενός μίγματος δύο συστατικών. Η εφαπτόμενη αυτή ικανοποιεί τόσο τη διατήρηση μάζας όσο και την συνθήκη θερμοδυναμικής ισορροπίας μεταξύ των συστάσεων **x** και **y**. Για να είναι οι συστάσεις **x** και **y** αποδεκτές, θα πρέπει η σύσταση της τροφοδοσίας **z** να βρίσκεται ανάμεσα των δύο συστάσεων (**x** < **z** < **y**). Στην περίπτωση όπου η τροφοδοσία **z** βρίσκεται εκτός αυτού του ορίου, τότε παραβιάζεται το ισοζύγιο μάζας και η τροφοδοσία παραμένει σταθερή. Σε αντίθετη περίπτωση, η ενέργεια Gibbs του μείγματος g^*_{mix} είναι μικρότερη από την ενέργεια Gibbs της τροφοδοσίας g^*_z και το μείγμα είναι ασταθές.

Στην καμπύλη ενέργειας Gibbs μπορούν να χαραχθούν και άλλες εφαπτόμενες οι οποίες ικανοποιούν τις Εξ. 4.3 και 4.4, αλλά όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, όλα τα συστήματα τείνουν να αποκτήσουν την ελάχιστη ενέργεια. Στο Διάγραμμα 4.1 δεν υπάρχει άλλη εφαπτομένη η οποία να δίνει μικρότερη ενέργεια Gibbs και να ικανοποιεί τις Εξ. 4.3 και 4.4



Διάγραμμα 4.1 : Διάγραμμα της ενέργειας Gibbs ενός μίγματος δύο συστατικών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού κατά Baker

4.3 Περιγραφή προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen

Ο Michelsen προσέγγισε διαφορετικά το πρόβλημα της θερμοδυναμικής ευστάθειας. Θεώρησε ένα ομογενές μίγμα σε δοθείσα πίεση και θερμοκρασία, όπου κάθε συστατικό του αποτελείται από N_i moles. Εάν αφαιρεθεί μια απειροστά μικρή ποσότητα αερίου ή υγρού, αποτελούμενη από n_i moles και σχηματίσει μια δεύτερη φάση, τότε η διαφορά ενέργειας Gibbs δίνεται από την σχέση :

$$\Delta G = G^{II} - G^{I} = G\left(\mathbf{N}-\mathbf{n}, T, P\right) + G\left(\mathbf{n}, T, P\right) - G\left(\mathbf{N}, T, P\right) \qquad (4.11)$$

όπου

$$G^{I} = G\left(\mathbf{N}, T, P\right) = \sum_{i=1}^{c} N_i \mu_i\left(\mathbf{z}\right)$$
$$G^{II} = G\left(\mathbf{N}-\mathbf{n}, T, P\right) + G\left(\mathbf{n}, T, P\right) \qquad (4.12)$$

- G^{I} είναι η ενέργεια Gibbs για ένα μονοφασικό μίγμα
- G^{II} είναι η ενέργεια Gibbs συστήματος δύο φάσεων

η σύσταση z δίνεται από την σχέση :

$$z_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^{c} N_j} = \frac{N_i}{N} \qquad (4.13)$$

και

$$\mathbf{N} = \left[N_1 \quad N_2 \quad \ldots \quad N_c\right]^T \qquad (4.14)$$

Επίσης η σύσταση της απειροστής αυτής ποσότητας δίνεται από την σχέση :

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^{c} n_j} = \frac{n_i}{n} \qquad (4.15)$$

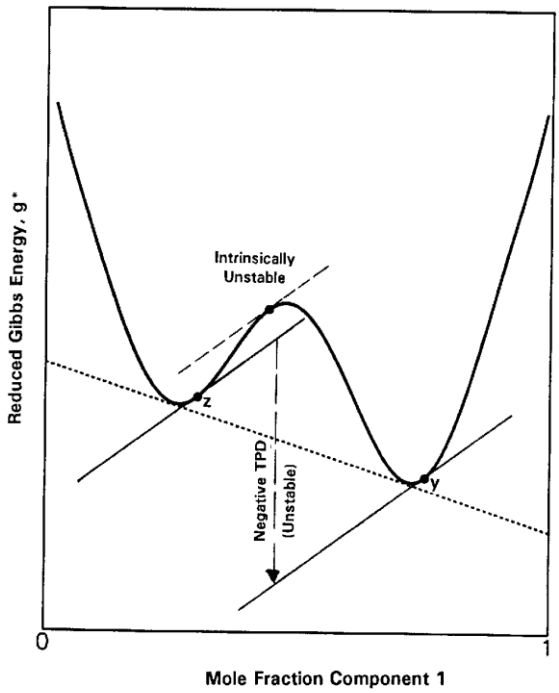
όπου το n αποτελεί το άθροισμα των n_j.

Εάν υπάρχουν απειροστά μικρές ποσότητες από n moles των συστατικών ενός μείγματος τροφοδοσίας **z**, τέτοιες ώστε η διαφορά ενέργειας Gibbs να είναι αρνητική ($\Delta G < 0$ από Εξ. 4.11), τότε η τροφοδοσία είναι ασταθής καθώς η δεύτερη φάση (απειροστή ποσότητα n) θα έχει ενέργεια Gibbs μικρότερη της αρχικής (σύσταση τροφοδοσίας). Εάν ισχύει το αντίθετο για κάθε πιθανή σύσταση της δεύτερης φάσης δηλαδή $\Delta G > 0$, τότε η τροφοδοσία είναι θερμοδυναμικά σταθερή και παραμένει ως έχει.

<u>Γραφική επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen</u>

Ο Michelsen επίλυσε γραφικά το πρόβλημα θερμοδυναμικής ευστάθειας σχεδιάζοντας την ανηγμένη ενέργεια Gibbs της απειροστής ποσότητας n με τη σύσταση x η οποία δίνεται από την σχέση :

$$g\left(\mathbf{x}\right) = \sum_{i=1}^{c} x_i \mu_i\left(\mathbf{x}\right) \qquad (4.16)$$



Διάγραμμα 4.2 : Διάγραμμα της ενέργειας Gibbs ενός μίγματος δύο συστατικών ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του πρώτου συστατικού κατά Michelsen

Η γραφική επίλυση κατά Michelsen βασίζεται στον εντοπισμό των συστάσεων **x** ή **y** της δεύτερης φάσης, οι οποίες έχουν εφαπτόμενο επίπεδο παράλληλο με αυτό της σύστασης της τροφοδοσίας. Όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 4.2[30], δύο επίπεδα είναι παράλληλα και εφάπτονται στην καμπύλη της ανηγμένης ενέργειας Gibbs, στο σημείο **z** (σύσταση τροφοδοσίας) και στο σημείο **y** (σύσταση δεύτερης φάσης). Από το Διάγραμμα 4.2 εύκολα μπορεί να δειχθεί πως η διαφορά ενέργειας Gibbs για μια τυχαία σύσταση **x** είναι ίση με την διαφορά μεταξύ του επιπέδου ενέργειας Gibbs της σύστασης **x** με αυτήν του επιπέδου ενέργειας Gibbs της τροφοδοσίας. Η διαφορά αυτή ονομάζεται Απόσταση Εφαπτόμενου Επιπέδου (Tangent Plane Distance) και είναι γνωστή ως TPD(**x**).

Εάν $TPD_{(x)} < 0$ για κάθε σύσταση της δεύτερης φάσης τότε η τροφοδοσία είναι ασταθής και θα διαχωριστεί σε δύο φάσεις.

Εάν $TPD_{(x)} > 0$ τότε η τροφοδοσία είναι σταθερή και παραμένει ως έχει.

Στην προκειμένη περίπτωση (Διάγραμμα 4.2), το εφαπτόμενο επίπεδο στο σημείο **y** βρίσκεται χαμηλότερα από αυτό του σημείο **z**. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η TPD(**x**) να είναι αρνητική, οπότε και η τροφοδοσία είναι ασταθής και θα διαχωριστεί σε δύο φάσεις.

Η αναζήτηση των συστάσεων εκείνων που επιφέρουν την αστάθεια στην τροφοδοσία είναι χρονοβόρα. Ο Michelsen σε αντίθεση με τον Baker επίλυσε αλγοριθμικά το πρόβλημα της θερμοδυναμικής ευστάθειας για την εξεύρεση αυτών των συστάσεων όπως περιγράφεται στην επόμενη παράγραφο.

4.4 Αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen

Ο Michelsen πέρα από την γραφική επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας, παρουσίασε και ένα αλγόριθμο επίλυσης του προβλήματος. Ο αλγόριθμος αυτός πραγματοποιείται σε δύο μέρη. Κατά πρώτον ελέγχεται αν η δεύτερη φάση που ενδεχομένως σχηματίζεται από μια αρχική τροφοδοσία είναι υγρή, ενώ κατά δεύτερο θεωρείται αν είναι αέρια. Η συνεχής μελέτη των συστάσεων **x,** για να διαπιστωθεί αν υπάρχει παράλληλο εφαπτόμενο επίπεδο το οποίο θα οδηγεί σε αρνητική TPD(**x**), είναι εξαντλητική και χρονοβόρα. Ο Michelsen πρότεινε μια διαφορετική προσέγγιση η οποία «απελευθερώνει» από τη χρονοβόρα έρευνα των συστάσεων **x.**

Ο Michelsen πρότεινε πως εάν εντοπιστεί μια σύσταση **x** η οποία έχει εφαπτόμενο στην καμπύλη της ενέργειας Gibbs επίπεδο παράλληλο με αυτό της σύστασης της τροφοδοσίας **z**, τότε ισοδύναμα οι τάσεις διαφυγής των συστατικών της σύστασης **x,** f_i^x, επί κάτι σταθερό είναι ίση με την τάση διαφυγής των συστατικών του μίγματος f_i^z :

$$\frac{f_i^z}{f_i^x} = S \qquad (4.17)$$

όπου

S : σταθερό

Ο αλγόριθμος επίλυσης της θερμοδυναμικής ευστάθειας δημιουργήθηκε με βάση την Εξ. 4.17 του Michelsen χρησιμοποιώντας την αριθμητική μέθοδο Successive Substitution. Ο αλγόριθμος περιγράφεται από τα παρακάτω βήματα :

1. Αρχικά υπολογίζεται η τάση διαφυγής της τροφοδοσίας του μείγματος f_i^z
2. Λαμβάνεται μια αρχική εκτίμηση των συντελεστών ισορροπίας k_i στις δοθείσες συνθήκες για τη σύσταση της τροφοδοσίας z μέσω της σχέσης τουWilson[31] :

$$K_i = \frac{\exp\left[5.37\left(1+\omega_\iota\right)\left(1-T_{ri}^{-1}\right)\right]}{p_{ri}} \qquad (4.18)$$

3. Υπολογίζονται οι αρχικές εκτιμήσεις των X_i^V και X_i^L ανάλογα με την φύση της αρχικής τροφοδοσίας (υγρή ή αέρια) από τις σχέσεις :

$$X_i^V = z_i k_i$$
$$X_i^L = \frac{z_i}{k_i} \qquad (4.19)$$

4. Υπολογίζονται τα αθροίσματα S_V και S_L από τις σχέσεις :

$$S_V = \sum_{i=1}^{n} X_i^V$$
$$S_L = \sum_{i=1}^{n} X_i^L \qquad (4.20)$$

5. Υπολογίζονται οι νέες συστάσεις x_i^V και x_i^L από τις σχέσεις :

$$x_i^V = \frac{X_i^V}{\sum_{i=1}^{n} X_i^V}$$
$$x_i^L = \frac{X_i^L}{\sum_{i=1}^{n} X_i^L} \qquad (4.21)$$

6. Υπολογίζονται οι τάσης διαφυγής των f_i^V και f_i^L (Κεφ. 2, παράγραφος 2.8, Εξ. 2.30)
7. Υπολογίζονται οι λόγοι διόρθωσης R_i^V και R_i^L από τις σχέσεις :

$$R_i^V = \frac{f_i^z}{f_i^V}\frac{1}{S_V}$$
$$R_i^L = \frac{f_i^L}{f_i^z} S_L \qquad (4.22)$$

8. Πραγματοποιείται έλεγχος σύγκλισης της μεθόδου με ακρίβεια ε μέσω των σχέσεων :

$$\sum_{i=1}^{n}\left(R_i^V - 1\right)^2 < \varepsilon$$
$$\sum_{i=1}^{n}\left(R_i^L - 1\right)^2 < \varepsilon \qquad (4.23)$$

9. Αν δεν επιτευχθεί σύγκλιση στην απαιτούμενη ακρίβεια τότε απαιτείται η ενημέρωση των συντελεστών ισορροπίας k_i από τις σχέσεις :

$$k_i^{V(n+1)} = k_i^{V(n)} R_i^{V(n)}$$
$$k_i^{L(n+1)} = k_i^{L(n)} R_i^{L(n)} \qquad (4.24)$$

10. Πραγματοποιείται έλεγχος σε τετριμμένη λύση, δηλαδή $k_i = 1$από τις σχέσεις :

$$\sum_{i=1}^{n}\left(\ln k_i^V\right)^2 < \delta$$
$$\sum_{i=1}^{n}\left(\ln k_i^L\right)^2 < \delta \qquad (4.25)$$

11. Εάν δεν επιτευχθεί σύγκλιση σε τετριμμένη λύση, τότε ο αλγόριθμος επιστρέφει στο 3° βήμα και επαναλαμβάνεται η διαδικασία.

Εφ' όσον ολοκληρωθεί η σύγκλιση των δύο λύσεων σε τετριμμένη λύση, ο έλεγχος της θερμοδυναμικής ευστάθειας γίνεται με βάση τον Πίνακα 4.1 :

Τεστ αέριας φάσης	**Τεστ υγρής φάσης**	**Τροφοδοσία**
Τετριμμένη λύση	Τετριμμένη λύση	Σταθερή
$S_V \leq 1$	Τετριμμένη λύση	Σταθερή
Τετριμμένη λύση	$S_L \leq 1$	Σταθερή
$S_V \leq 1$	$S_L \leq 1$	Σταθερή
$S_V > 1$	Τετριμμένη λύση	Ασταθής
Τετριμμένη λύση	$S_L > 1$	Ασταθής
$S_V > 1$	$S_L > 1$	Ασταθής
$S_V > 1$	$S_L \leq 1$	Ασταθής
$S_V \leq 1$	$S_L > 1$	Ασταθής

Πίνακας 4.1[32] : Συνθήκες προσδιορισμού θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen

Η μέθοδος Successive Substitution χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό των συντελεστών ισορροπίας. Με βάση το θεωρητικό υπόβαθρο της Successive Substitution (Κεφ. 3, Παρ. 3.2.2), γίνεται μια αρχική εκτίμηση των συντελεστών ισορροπίας. Ακολουθείται η διαδικασία μέχρι το 8° βήμα, όπου γίνεται ο έλεγχος σύγκλισης της μεθόδου. Εάν δεν παρατηρηθεί σύγκλιση τότε υπολογίζονται οι νέες τιμές των συντελεστών ισορροπίας και ο αλγόριθμος επιστέφει στο 3° βήμα και απ' όπου συνεχίζεται η διαδικασία με τις νέες τιμές των συντελεστών ισορροπίας. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται ούτως ώστε να επιτευχθεί σύγκλιση της μεθόδου και να ληφθούν οι καλύτερες δυνατές τιμές των συντελεστών ισορροπίας. Εφόσον έχει επιτευχθεί σύγκλιση της μεθόδου, τότε πραγματοποιείται σύγκλιση σε τετριμμένη λύση. Εάν δεν συγκλίνει σε τετριμμένη λύση, τότε η διαδικασία επαναλαμβάνεται από το 3° βήμα, έχοντας ως συντελεστές ισορροπίες τα νέα k_i που υπολογίστηκαν στο 9° βήμα. Εάν υπάρχει σύγκλιση σε τετριμμένη λύση, τότε πραγματοποιείται ο έλεγχος της θερμοδυναμικής ευστάθειας με βάση τον Πίνακα 4.1.

Ως τετριμμένη λύση ονομάζεται η λύση μιας εξίσωσης ή ενός συστήματος εξισώσεων, η οποία ενώ από μαθηματικής άποψης μπορεί να υπάρξει, δεν μπορεί από φυσικής άποψης. Ο συντελεστής ισορροπίας εκφράζει τον λόγο της αέριας σύστασης ενός συστατικού ως προς την υγρή σύσταση του ιδίου συστατικού. Κατά την μελέτη ενός υγρού δείγματος πετρελαίου ενός συστατικού, η συνεχής πτώση της πίεσης θα επιφέρει κάποια στιγμή αστάθεια στο δείγμα, με αποτέλεσμα την δημιουργία μίας δεύτερης φάσης, την αέρια. Κατά την μαθηματική επίλυση των εξισώσεων για την εκτίμηση των συντελεστών ισορροπίας, το αποτέλεσμα το οποίο θα προκύψει μπορεί να είναι η μονάδα για όλους τους συντελεστές παρότι το μείγμα δεν βρίσκεται στο κρίσιμο σημείο του. Τετριμμένη λύση μπορεί να παρουσιαστεί και κατά τον υπολογισμό των συντελεστών ισορροπίας στο πρόβλημα εκτόνωσης (Κεφ. 5). Και στις δύο περιπτώσεις πραγματοποιείται έλεγχος σύγκλισης σε τετριμμένη λύση (k_i = 1).

Κεφάλαιο 5^{ο}: Πρόβλημα εκτόνωσης διφασικού ρευστού

5.1 Θεωρητική προσέγγιση του προβλήματος εκτόνωσης

Το πρόβλημα εκτόνωσης ενός διφασικού ρευστού, αποτελεί την κατάληξη των όσων περιγράφηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια. Για να είναι δυνατός ο υπολογισμός των ογκομετρικών συντελεστών B_o, B_g, και R_s, θα πρέπει να είναι γνωστές οι εντατικές ιδιότητες, πίεση και θερμοκρασία, καθώς και οι όγκοι της υγρής και αέριας φάσης σε κάθε στάδιο πίεσης. Με βάση την Εξ. 2.7, ο όγκος κάθε φάσης εξαρτάται από τον συντελεστή συμπιεστότητας Z και τα moles n_i κάθε φάσης. Ο υπολογισμός του συντελεστή συμπιεστότητας και των moles εξαρτάται από την σύσταση της υγρής και αέριας φάσης καθώς και από το μοριακό κλάσμα n_g σε κάθε στάδιο πίεσης.

Η επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης ενός διφασικού ρευστού, συνδυάζει τις κατάλληλες εξισώσεις έτσι ώστε να υπολογίζονται τα τρία σημαντικότερα στοιχεία που αναφέρθηκαν στην παραπάνω παράγραφο. Τα στοιχεία αυτά είναι η σύσταση της υγρής (x_i) και αέριας (y_i) φάσης καθώς και ο υπολογισμός του μοριακού κλάσματος (n_g). Εφ' όσον είναι γνωστά το μοριακό κλάσμα, η σύσταση της υγρής και αέριας φάσης, πλέον είναι εφικτός ο υπολογισμός των όγκων κάθε φάσης και κατά συνέπεια ο υπολογισμός των ογκομετρικών συντελεστών B_o, B_g, R_s. Επίσης είναι δυνατός ο υπολογισμός του συντελεστή ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας και ο υπολογισμός της πυκνότητας της υγρής φάσης σε κάθε στάδιο πίεσης.

Εφ' όσον έχει προηγηθεί η επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας και διαπιστωθεί ότι η τροφοδοσία διαχωρίζεται σε δύο η περισσότερες φάσεις όταν εκτεθεί σε συνθήκες εκτόνωσης τότε το πρόβλημα εκτόνωσης μπορεί να εκφραστεί ως :

Δοθείσας της σύστασης της τροφοδοσίας, των κρίσιμων ιδιοτήτων των συστατικών του ρευστού, τον ακεντρικό συντελεστή κάθε συστατικού, την πίεση και την θερμοκρασία την δεδομένη στιγμή, ποια θα είναι η σύσταση της υγρής (x_i) και της αέριας (y_i) φάσης καθώς και ποιο θα είναι το μοριακό κλάσμα (n_g) των φάσεων που θα προκύψουν από αυτό το διαχωρισμό.

5.2 Μαθηματική προσέγγιση του προβλήματος εκτόνωσης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το πρόβλημα εκτόνωσης μπορεί να εφαρμοστεί εφ' όσον η τροφοδοσία έχει διαχωριστεί σε δύο φάσεις, υγρή και αέρια. Για την επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης, πρέπει να ληφθούν υπόψη δύο βασικοί περιορισμοί :

- Να ισχύει η διατήρηση του ισοζυγίου μάζας
- Να ισχύει η ισότητα τάσης διαφυγής

Το ισοζύγιο μάζας δηλώνει πως αν η αρχική τροφοδοσία z_i η οποία αποτελείται από n moles διαχωριστεί σε δύο φάσεις, υγρό και αέριο, τότε η υγρή φάση θα αποτελείται από n_L moles και σύσταση x_i ενώ η αέρια φάση από n_V moles και σύσταση y_i χωρίς απώλεια μάζας.

Η εξίσωση του ισοζυγίου μάζας προκύπτει επιλύοντας τις παρακάτω σχέσεις :

$$n = n_V + n_L \rightarrow nz_i = n_V y_i + n_L x_i \qquad (5.1)$$

Το μοριακό κλάσμα του αερίου συμβολίζεται ως n_g και ορίζεται ως :

$$n = n_g + n_o \qquad (5.2)$$

Θεωρώντας 1 mole τροφοδοσίας η Εξ. 5.2 μετατρέπεται :

$$1 = n_g + n_o \tag{5.3}$$

Αντικαθιστώντας την Εξ. 5.3 στην Εξ. 5.1 προκύπτει η τελική εξίσωση διατήρησης της μάζας :

$$z_i = y_i n_g + x_i \left(1 - n_g\right) \tag{5.4}$$

Η ισότητα τάσης διαφυγής εξασφαλίζει την ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων και δίνεται από την σχέση :

$$f_i^V = f_i^L \tag{5.5}$$

ή αντίστοιχα :

$$ln \frac{f_i^V}{f_i^L} = 0 \tag{5.6}$$

Εφ' όσον τα x_i και y_i είναι συστάσεις θα πρέπει στο σύνολο τους το καθένα να αθροίζεται στη μονάδα :

$$\sum_{i=1}^{N} x_i = 1 \tag{5.7}$$

και

$$\sum_{i=1}^{N} y_i = 1 \tag{5.8}$$

όπου το N ο αριθμός των συστατικών.

Η Εξ. 5.8 μπορεί να αγνοηθεί καθώς μπορεί να παραχθεί από τις Εξ. 5.7 και 5.4. Αθροίζοντας τα δύο μέρη της Εξ.5.4, τότε προκύπτει η Εξ. 5.9 η οποία επιβεβαιώνει την διατήρηση του ισοζυγίου μάζας :

$$\begin{gathered}\sum_{i=1}^{N} z_i = \sum_{i=1}^{N}\left(1-n_g\right)x_i + \sum_{i=1}^{N} n_g y_i \Rightarrow \sum_{i=1}^{N} z_i = \left(1-n_g\right)\sum_{i=1}^{N} x_i + n_g \sum_{i=1}^{N} y_i \Rightarrow \\ \sum_{i=1}^{N} y_i = \frac{\sum_{i=1}^{N} z_i - \left(1-n_g\right)\sum_{i=1}^{N} x_i}{n_g} = \frac{1-\left(1-n_g\right)1}{n_g} = 1\end{gathered} \tag{5.9}$$

και :

$$\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - x_i\right) = 0 \tag{5.10}$$

Με βάση τα παραπάνω, η επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης βασίζεται στην λύση των Εξ. 5.4, 5.5 και 5.7. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία ενός συστήματος 2N + 1 εξισώσεων με 2N + 1 αγνώστους, το x_i, y_i και n_g όπου N ο αριθμός των συστατικών.

5.2.1 Μείωση της διάστασης του συστήματος

Η επίλυση ενός συστήματος το οποίο αποτελείται από 2N + 1 εξισώσεις και με 2N + 1 αγνώστους είναι πολύπλοκη. Με την εισαγωγή του συντελεστή ισορροπίας k_i, το σύστημα που περιγράφτηκε πιο πάνω μπορεί να αντικατασταθεί από ένα νέο σύστημα το οποίο θα έχει N+1 εξισώσεις και N+1 αγνώστους, όπου N ο αριθμός των εξισώσεων υπολογισμού των k_i για κάθε συστατικό και 1 η εξίσωση υπολογισμού του μοριακού κλάσματος n_g. Με αυτό τον τρόπο απλοποιείται η διαδικασία επίλυσης του συστήματο. Συγκεκριμένα, οι συντελεστές ισορροπίας k_i και οι συστάσεις υγρής και αέριας φάσης καθορίζονται από την σχέση :

$$\left.\begin{aligned} k_i &= \frac{y_i}{x_i} \\ x_i &= \frac{z_i}{1+n_g\left(k_i-1\right)} \end{aligned}\right\} \Rightarrow y_i = \frac{z_i k_i}{1+n_g\left(k_i-1\right)} \qquad (5.11)$$

$$x_i = \frac{y_i}{k_i}$$

Μια αρχική προσέγγιση των συντελεστών ισορροπίας μπορεί να γίνει μέσω της συσχέτισης του Wilson (Κεφ. 4. Παράγραφος 4.4, Εξ. 4.18). Εφ' όσον όμως έχει προηγηθεί η επίλυση του προβλήματος σταθερότητας, οι τιμές των k_i που έχουν υπολογιστεί από εκεί, θεωρούνται ως μια πολύ καλή αρχική εκτίμηση για την επίλυση του προβλήματος εκτόνωσης. Το μοριακό κλάσμα υπολογίζεται από την επίλυση της εξίσωσης Rachford – Rice[33].

5.3 Υπολογισμός του μοριακού κλάσματος n_g και των συντελεστών ισορροπίας k_i

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, το πρόβλημα εκτόνωσης ενός διφασικού ρευστού καταλήγει στην επίλυση N + 1 εξισώσεων από τις οποίες υπολογίζονται οι συντελεστές ισορροπίας και το μοριακό κλάσμα. Παρακάτω γίνεται μια περιγραφή υπολογισμού του μοριακού κλάσματος και των συντελεστών ισορροπίας σε συνδυασμό με την χρησιμοποίηση της εξίσωσης Rachford-Rice, της αριθμητικής μεθόδου Newton – Raphson, του κανόνα αλυσίδας παραγώγησης και του Ιακωβιανού μητρώου.

5.3.1 Υπολογισμός μοριακού κλάσματος με την επίλυση της εξίσωσης των Rachford-Rice

Ο υπολογισμός του μοριακού κλάσματος, n_g, επιτυγχάνεται με την επίλυση της εξίσωσης των Rachford-Rice. Η Rachford-Rice χρησιμοποιείται ευρέως στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις για τον προσδιορισμό του μοριακού κλάσματος n_g και λύνεται με την χρήση επαναληπτικών μεθόδων. Η Rachford-Rice ποιοτικά εκφράζει το ισοζύγιο μάζας καθώς υπολογίζει το μοριακό κλάσμα το οποίο επαληθεύει την σχέση 5.4. Η επαναληπτική μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του μοριακού κλάσματος μπορεί να είναι η μέθοδος Newton – Raphson.

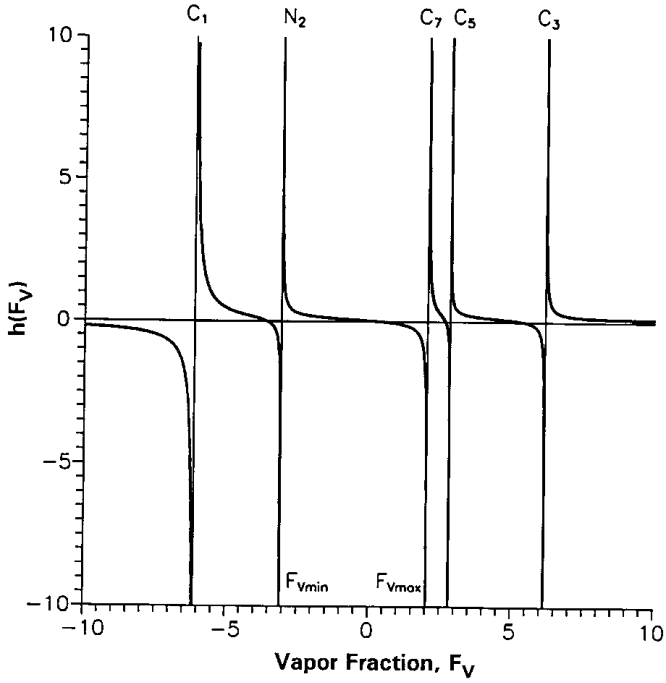
Χρησιμοποιώντας την Εξ. 5.10 και εισάγοντας σε αυτήν την Εξ. 5.11, προκύπτει η εξίσωση Rachford – Rice για τον υπολογισμό του μοριακού κλάσματος :

$$h(n_g) = \sum_{i=1}^{N}(y_i - x_i) = \sum_{i=1}^{N}\frac{z_i(K_i - 1)}{1 + n_g(K_i - 1)} = 0 \qquad (5.12)$$

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 5.1[34] η τιμή του μοριακού κλάσματος F_V κυμαίνεται μεταξύ $n_{gmin} < n_g < n_{gmax}$ όπου :

$$n_{g\,\min} = \frac{1}{1 - K_{\max}}$$
$$n_{g\,\max} = \frac{1}{1 - K_{\min}} \qquad (5.13)$$

Οι καμπύλες κινούνται ασυμπτωτικά ανάμεσα στους κλάδους και η λύση η οποία λαμβάνεται είναι μόνο μία για κάθε κλάδο. Μπορεί να δειχθεί ότι $n_{gmin} < 1$ και $n_{gmax} > 1$ όταν μία τουλάχιστον τιμή K είναι K<1 και μία άλλη K>1. Αυτό καταδεικνύει πως η λύση για την $h(F_v) = 0$ θα πρέπει πάντα να βρίσκεται στα όρια του $n_{gmin} < n_g < n_{gmax}$. Σαν πρώτη εκτίμηση για το n_g λαμβάνεται το 0.5 ως η μέση τιμή του ορίου [0,1].



Διάγραμμα 5.1 : Συνάρτηση Rachford-Rice $h(F_v)$ για μίγμα 5 συστατικών

Η Rachford – Rice που μόλις περιγράφηκε παρουσιάζει αρκετά προβλήματα όσον αφορά την εύρεση του μοριακού κλάσματος που την μηδενίζει. Παρατηρώντας το Διάγραμμα 5.1, προκύπτει ότι η συνάρτηση δεν είναι γραμμική αλλά παρουσιάζει έντονη καμπυλότητα. Με βάση τον τρόπο λειτουργίας της Newton – Raphson θα χρειαστούν αρκετές επαναλήψεις για να συγκλίνει η μέθοδος στην τιμή του μοριακού κλάσματος που μηδενίζει την συνάρτηση Rachford – Rice. Επίσης, λόγω της καμπυλότητας της συνάρτησης, η μέθοδος της Newton – Raphson μπορεί να κάνει

συνεχείς επαναλήψεις χωρίς να συγκλίνει στην λύση, αλλά να υπολογίζει τιμές γύρω από το «λογικό» μοριακό κλάσμα. Για την αντιμετώπιση τέτοιου είδους προβλημάτων, οι Yinghui Li και Russell T. Johns παρουσίασαν μια απλούστερη μέθοδο η οποία μπορεί να αντικαταστήσει την Rachford-Rice και άλλες παρόμοιες μεθόδους στους υπολογισμούς ενός προβλήματος εκτόνωσης. Η Newton – Raphson σε αυτή την περίπτωση πλέον εφαρμόζεται σε μια συνάρτηση που παρουσιάζει μεγαλύτερη γραμμικότητα απ' ότι πιο πριν και συγκλίνει γρηγορότερα προς την λύση.

5.3.2 Υπολογισμός του μοριακού κλάσματος με την επίλυση της τροποποιημένης συνάρτησης αντικατάστασης της Rachford – Rice

Οι Yinghui Li και Russell T[35]. Johns παρουσίασαν μία νέα τροποποιημένη συνάρτηση, η οποία προκύπτει από τον μετασχηματισμό των αρχικών συστάσεων. Ο μετασχηματισμός αυτός βελτιώνει την μη γραμμικότητα της συνάρτησης.

Οι νέες μετασχηματισμένες συστάσεις δίνονται από τις σχέσεις :

$$x_i^* = \frac{x_i}{(a_i - 1)x_1 + 1} = y_i^* = \frac{y_i}{(a_i - 1)y_1 + 1} = z_i^* = \frac{z_i}{(a_i - 1)z_1 + 1} \qquad (5.14)$$

για i = 2,….N - 1

όπου :

α_i : η μετασχηματισθείσα παράμετρος η οποία δίνεται από την σχέση :

$$a_i = 1 + \frac{1}{x_1}\left(\frac{K_i - 1}{K_i - K_1}\right) \qquad (5.15)$$

για i = 2,….N – 1

x_1 : η σύσταση υγρής φάσης για το πρώτο συστατικό

y_1 : η σύσταση αέριας φάσης για το πρώτο συστατικό

z_1 : η τροφοδοσία για το πρώτο συστατικό

Από την ισότητα στην Εξ. 5.14 εύκολα μπορεί να δειχθεί ότι για την υγρή φάση ισχύει :

$$\frac{x_i}{(a_i - 1)x_i + 1} = \frac{z_i}{(a_i - 1)z_i + 1} \rightarrow$$
$$\rightarrow x_i = \frac{(K_1 - 1)z_i x_1}{(K_i - 1)z_1 + (K_1 - K_i)x_1} \qquad (5.16)$$

για i = 2,….N – 1

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω τα x_i και y_i αθροίζονται στη μονάδα. Σε συνδυασμό δε με την Εξ. 5.11 προκύπτει ότι :

$$1 + \frac{(K_1 - K_N)}{(K_N - 1)}x_1 + \sum_{i=2}^{N-1}\frac{(K_i - K_N)}{(K_N - 1)}x_i = 0 \qquad (5.17)$$

Τελικά αντικαθιστώντας την Εξ. 5.16 στην Εξ. 5.17, προκύπτει η νέα αντικειμενική συνάρτηση στην οποία το x_1 αποτελεί πλέον την ανεξάρτητη μεταβλητή ως προς την οποία λύνεται η συνάρτηση :

$$F\left(x_1\right)=1+\frac{\left(K_1-K_N\right)}{\left(K_N-1\right)}x_1+\sum_{i=2}^{N-1}\frac{\left(K_i-K_N\right)}{\left(K_N-1\right)}\left[\frac{z_i\left(K_1-1\right)x_1}{\left(K_i-1\right)z_1+\left(K_1-K_i\right)x_1}\right]=0 \qquad (5.18)$$

Η ρίζα η οποία θα προκύψει από την νέα αντικειμενική συνάρτηση βρίσκεται ανάμεσα σε ένα μικρό όριο τιμών. Το όριο αυτό ορίσθηκε ώστε όλες οι συστάσεις κάθε φάσης να είναι θετικές στην Εξ. 5.16. Ο απλούστερος τρόπος έκφρασης του ορίου τιμών δίνεται από την σχέση :

$$\left(\frac{1-K_N}{K_1-K_N}\right)z_1 \le x_1 \le \frac{1-K_N}{K_1-K_N} \qquad (5.19)$$

Συνδυάζοντας την Εξ. 5.4 (ισοζύγιο μάζας) και την Εξ. 5.11 (συντελεστής ισορροπίας) προκύπτει η νέα εξίσωση υπολογισμού του μοριακού κλάσματος :

$$n_g=\frac{\left(z_1-x_1\right)}{\left(x_1k_1-x_1\right)} \qquad (5.20)$$

5.3.3 Επίλυση της τροποποιημένης συνάρτησης αντικατάστασης της Rachford – Rice με την χρήση της αριθμητικής μεθόδου Newton – Raphson

Η νέα τροποποιημένη συνάρτηση επιλύεται με την χρήση της μεθόδου Newton – Raphson. Η συνάρτηση η οποία επιλύεται με την συγκεκριμένη μέθοδο είναι η Συνάρτηση 5.18.

Με βάση την περιγραφή της μεθόδου Newton – Raphson (Κεφ. 3, Παρ. 3.2.1), θα πρέπει πρώτα γίνει μια αρχική εκτίμηση της υγρής σύστασης, x_1, του πρώτου συστατικού. Αυτή η εκτίμηση είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας την Σχέση 5.19, η οποία αποτελεί το όριο τιμών μέσα στο οποίο μπορεί να βρίσκεται η τιμή του x_1. Υπολογίζοντας το μέγιστο και ελάχιστο όριο της Σχέσης 5.19 και λαμβάνοντας την μέση τιμή των δύο, προκύπτει η αρχική εκτίμηση της τιμής του x_1 :

$$\frac{\left(\frac{1-K_N}{K_1-K_N}\right)+\frac{1-K_N}{K_1-K_N}}{2}=x_1 \qquad (5.21)$$

Εφόσον έχει υπολογισθεί η αρχική εκτίμηση του x_1, λαμβάνεται η πρώτη παράγωγος της Συνάρτησης 5.18 και πλέον η συνάρτηση παίρνει την μορφή :

$$x_1^{n+1}=x_1^n-\frac{f\left(x_1^n\right)}{f'\left(x_1^n\right)} \qquad (5.22)$$

όπου n ο αριθμός των επαναλήψεων της Newton – Raphson. Οι επαναλήψεις σταματάνε όταν ικανοποιηθεί η σχέση :

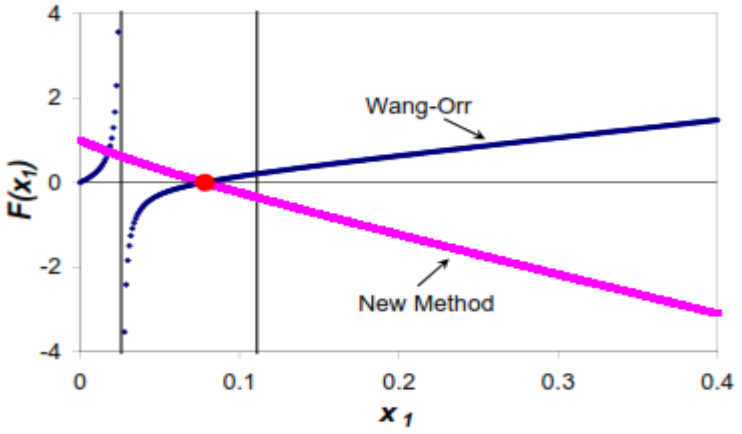
$$abs\left(\log\left(\frac{x_1^{n+1}}{x_1^n}\right)\right)=0.2 \qquad (5.23)$$

Όσο η τιμή του απόλυτου λογάριθμου είναι μεγαλύτερη από το 0.2, η Newton – Raphson συνεχίζει τις επαναλήψεις. Μόλις η τιμή γίνει 0.2 αλλά και πιο κάτω από το 0.2, η Newton – Raphson σταματάει τις επαναλήψεις και λαμβάνεται η νέα καλύτερη τιμή του x_1. Τέλος η νέα τιμή x_1 αντικαθίσταται στην Εξ. 5.20 για τον υπολογισμό του μοριακού κλάσματος. Ο υπολογισμός του μοριακού κλάσματος υπολογίζεται σε κάθε στάδιο πίεσης.

Η νέα αντικειμενική συνάρτηση της Εξ. 5.18 συγκλίνει πάντοτε σε φυσική ρίζα ανεξαρτήτως σύστασης. Η νέα μέθοδος παρουσιάζει ενδεικτικά πλεονεκτήματα έναντι της κλασικής Rachford-Rice.

- Η $x_1 = 0$ δεν θεωρείται τετριμμένη λύση της νέας συνάρτησης.
- Οι ρίζες βρίσκονται ανάμεσα σε ένα πολύ μικρό όριο τιμών.
- Η νέα τροποποιημένη συνάρτηση παρουσιάζει μεγαλύτερη γραμμικότητα σε σχέση με την παλιά Rachford – Rice
- Και τέλος, η νέα συνάρτηση περιορίζει σημαντικά τα σφάλματα σε σχέση με την Rachford-Rice.

Αυτά τα χαρακτηριστικά μπορούν να ελαττώσουν δραματικά τον αριθμό των επαναλήψεων για σύγκλιση στην επιθυμητή λύση σε σχέση με την Rachford-Rice.



Διάγραμμα 5.2[36] : Διάγραμμα εύρεσης υγρής σύστασης για ένα συστατικό

Στο Διάγραμμα 5.2 παρουσιάζεται η συνάρτηση της κλασσικής Rachford – Rice και η συνάρτηση της νέας τροποποιημένης συνάρτησης. Η διαφορά στην γραμμικότητα είναι εμφανής και αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μέθοδος Newton – Raphson στη δεύτερη περίπτωση να συγκλίνει γρήγορα με ελάχιστες επαναλήψεις. Η νέα τροποποιημένη συνάρτηση αντικατάστασης της Rachford – Rice είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική για τον υπολογισμό του μοριακού κλάσματος n_g.

5.3.4 Υπολογισμός των συντελεστών ισορροπίας k_i επιλύοντας το Ιακωβιανό μητρώο για Peng - Robinson

Όπως αναφέρθηκε στην Παρ. 5.2.1, μια καλή αρχική εκτίμηση των συντελεστών ισορροπίας αποτελεί ο υπολογισμός τους από τον αλγόριθμο επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας. Με βάση την μαθηματική προσέγγιση του προβλήματος εκτόνωσης, θα πρέπει να ισχύει η ισότητα τάσης διαφυγής μεταξύ των δύο φάσεων. Σε περίπτωση όμως που δεν ισχύει η ισότητα αυτή τότε πραγματοποιείται μια διαδικασία εξεύρεσης νέων συντελεστών ισορροπίας, οι οποίοι θα επαληθεύουν την ισότητα τάσης διαφυγής. Οι νέοι αυτοί συντελεστές ισορροπίας προκύπτουν από την επίλυση της Εξ. 5.24 με την χρήση της αριθμητικής μεθόδου Newton – Raphson και εφ' όσον έχει προηγηθεί η επίλυση του Ιακωβιανού μητρώου. Οι συντελεστές ισορροπίας k_i μπορούν να λάβουν τιμές από (0, +∞). Έτσι σε όλη την διαδικασία του αλγορίθμου εκτόνωσης, οι τιμές των k_i αντικαταστάθηκαν από το ισοδύναμο $\ln k_i$, προκειμένου να μειωθεί το μεγάλο εύρος των τιμών που μπορεί να λάβουν.

5.3.4.1 Επίλυση του Ιακωβιανού μητρώου

Το Ιακωβιανό μητρώο είναι ένας πίνακας με μέγεθος (N x N), όπου το N είναι ο αριθμός των μεταβλητών που απαρτίζουν το σύστημα και οι τιμές σε κάθε σημείο του πίνακα είναι αποτέλεσμα μερικής παραγώγισης (χρήση κανόνα αριθμητικής παραγώγισης).

Το σύστημα επίλυσης αποτελείται από την εξίσωση ισότητας τάσης διαφυγής :

$$ln\frac{\boldsymbol{f}_V\left(\boldsymbol{z},ln\left(\boldsymbol{k}\right),p,T\right)}{\boldsymbol{f}_L\left(\boldsymbol{z},ln\left(\boldsymbol{k}\right),p,T\right)}=\boldsymbol{0} \qquad (5.24)$$

και από την εξίσωση Rachford – Rice :

$$\boldsymbol{1}^T\left(\left[\boldsymbol{z}\circ\left(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{1}\right)\right]/\left[1+n_g\left(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{1}\right)\right]\right)=0 \qquad (5.25)$$

όπου $\boldsymbol{1}$ το μοναδιαίο διάνυσμα (Κεφ.3, Παρ. 3.35, Εξ. 3.29) . Και στις δύο εξισώσεις εφαρμόζεται ο κανόνας αλυσίδας παραγώγησης. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται μερική παραγώγηση των μεταβλητών που απαρτίζουν το σύστημα ως προς τους συντελεστές ισορροπίας. Με βάση την έκφραση τάση διαφυγής κατά Peng – Robinson (Κεφ.2, Παρ. 2.8, Εξ. 2.36) και την εξίσωση Rachford – Rice πραγματοποιείται μερική παραγώγιση των μεταβλητών.

Όπως στην περίπτωση υπολογισμού του μοριακού κλάσματος, έτσι και εδώ, η επίλυση του συστήματος πραγματοποιείται με την χρήση αριθμητικών μεθόδων και συγκεκριμένα την μέθοδο Newton-Raphson. Αρχίζοντας από μια αρχική εκτίμηση $k^{(0)}$ για τους συντελεστές ισορροπίας (οι συντελεστές οι οποίοι λήφθηκαν από την επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας), η επόμενη εκτίμηση δίνεται από :

$$e=ln\frac{\boldsymbol{f}_V\left(\boldsymbol{z},ln\left(\boldsymbol{k}\right),p,T\right)}{\boldsymbol{f}_L\left(\boldsymbol{z},ln\left(\boldsymbol{k}\right),p,T\right)}=\boldsymbol{0} \quad\rightarrow\quad \boldsymbol{k}^{(n+1)}=\boldsymbol{k}^{(n)}-\boldsymbol{J}^{-1}ln\frac{\boldsymbol{f}_V\left(\boldsymbol{z},ln\left(\boldsymbol{k}\right),p,T\right)}{\boldsymbol{f}_L\left(\boldsymbol{z},ln\left(\boldsymbol{k}\right),p,T\right)} \qquad (5.26)$$

όπου το Ιακωβιανό μητρώο J είναι της μορφής :

$$\boldsymbol{J} = \frac{\partial \boldsymbol{e}}{\partial ln(\boldsymbol{k})} = \begin{bmatrix} \frac{\partial e_1}{\partial ln(k_1)} & \cdots & \frac{\partial e_1}{\partial ln(k_c)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial e_c}{\partial ln(k_1)} & \cdots & \frac{\partial e_c}{\partial ln(k_c)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{\partial ln\, f_{V_1}/f_{L_1}}{\partial ln(k_1)} & \cdots & \frac{\partial ln\, f_{V_1}/f_{L_1}}{\partial ln(k_c)} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial ln\, f_{V_c}/f_{L_c}}{\partial ln(k_1)} & \cdots & \frac{\partial ln\, f_{V_c}/f_{L_c}}{\partial ln(k_c)} \end{bmatrix} \qquad (5.27)$$

5.3.4.2 Παραγώγιση μοριακού κλάσματος n_g ως προς το k

Αρχικά πραγματοποιείται η παραγώγιση του μοριακού κλάσματος n_g ως προς το k. Για να επιτευχθεί αυτό, γίνεται μερική παραγώγιση της εξίσωσης Rachford – Rice :

$$\sum \frac{z_j\left(k_j-1\right)}{1+n_g\left(k_j-1\right)} = 0 \Rightarrow \sum z_j \frac{dk_j\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)-\left(k_j-1\right)\left(dn_g\left(k_j-1\right)+n_g dk_j\right)}{\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)^2} = 0 \Rightarrow$$

$$\sum z_j \frac{dk_j-\left(k_j-1\right)^2 dF}{\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)^2} = 0$$

η οποία απλοποιείται σε :

$$\sum \frac{z_j}{\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)^2} dk_j = \left(\sum \frac{z_j\left(k_j-1\right)^2}{\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)^2}\right) dn_g = 0 \Rightarrow$$

$$\sum \frac{z_j}{\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)^2} \frac{dk_j}{dk_i} = \left(\sum \frac{z_j\left(k_j-1\right)^2}{\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)^2}\right) \frac{dn_g}{dk_i} = 0 \Rightarrow \qquad (5.28)$$

$$\Rightarrow \frac{dn_g}{dk_i} = \frac{\frac{z_i}{\left(1+n_g\left(k_i-1\right)\right)^2}}{\sum \frac{z_j\left(k_j-1\right)^2}{\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)^2}}$$

Η Εξ. 5.28 μπορεί να γραφεί σε διανυσματική μορφή :

$$\frac{dn_g}{d\boldsymbol{k}} = \left[\frac{\dfrac{z_1}{\left(1+n_g\left(k_1-1\right)\right)^2}}{\sum_j \dfrac{z_j\left(k_j-1\right)^2}{\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)^2}} \quad \cdots \quad \frac{\dfrac{z_c}{\left(1+n_g\left(k_c-1\right)\right)^2}}{\sum_j \dfrac{z_j\left(k_j-1\right)^2}{\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)^2}} \right] =$$

$$= \frac{1}{\sum_j \dfrac{z_j\left(k_j-1\right)^2}{\left(1+n_g\left(k_j-1\right)\right)^2}} \left[\frac{z_1}{\left(1+n_g\left(k_1-1\right)\right)^2} \quad \cdots \quad \frac{z_c}{\left(1+n_g\left(k_c-1\right)\right)^2} \right] \Rightarrow \qquad (5.29)$$

$$\frac{dn_g}{d\boldsymbol{k}} = \frac{1}{\boldsymbol{1}^T \dfrac{\boldsymbol{z} \circ \left(\left(\boldsymbol{k}-1\right)^2\right)}{\left(1+n_g\left(\mathbf{k}-1\right)\right)^2}} \left(\frac{\boldsymbol{z}}{\left(1+n_g\left(\boldsymbol{k}-1\right)\right)^2} \right)^T$$

5.3.4.3 Παραγώγιση του y ως προς το k

Ακολούθως πραγματοποιείται η παραγώγιση του y ως προς το k με την χρήση του ισοζυγίου μάζας και τον ορισμό των συντελεστών ισορροπίας και προκύπτει ότι :

$$\left.\begin{aligned} z_i &= \left(1-n_g\right)x_i + n_g y_i \\ k_i &= \frac{y_i}{x_i} \end{aligned}\right\} \Rightarrow z_i = \left(1-n_g\right)\frac{y_i}{k_i} + n_g y_i \Rightarrow y_i = \frac{z_i k_i}{1+n_g\left(k_i-1\right)} \qquad (5.30)$$

Διαφορίζοντας την Εξ. 5.30 προκύπτει ότι :

$$dy_i = \frac{z_i\left(1+n_g\left(k_i-1\right)\right)dk_i - z_i k_i\left(k_i-1\right)dn_g - z_i k_i n_g dk_i}{\left(1+n_g\left(k_i-1\right)\right)^2} =$$

$$= \frac{z_i\left(1-n_g\right)dk_i - z_i k_i\left(k_i-1\right)dn_g}{\left(1+n_g\left(k_i-1\right)\right)^2} = \frac{y_i\left(1-n_g\right)}{k_i\left(1+n_g\left(k_i-1\right)\right)}dk_i - \frac{y_i\left(k_i-1\right)}{1+n_g\left(k_i-1\right)}dn_g =$$

$$= \frac{x_i\left(1-n_g\right)}{\left(1+n_g\left(k_i-1\right)\right)}dk_i - \frac{y_i\left(k_i-1\right)}{1+n_g\left(k_i-1\right)}dn_g \Rightarrow \qquad (5.31)$$

$$\frac{dy_i}{dk_j} = \frac{x_i\left(1-n_g\right)}{\left(1+n_g\left(k_i-1\right)\right)}\frac{dk_i}{dk_j} - \frac{y_i\left(k_i-1\right)}{1+n_g\left(k_i-1\right)}\frac{dn_g}{dk_j}$$

η ισοδύναμα σε διανυσματική μορφή :

$$\frac{dy_i}{dk_j} = \frac{x_i\left(1-n_g\right)}{\left(1+n_g\left(k_i-1\right)\right)}\frac{dk_i}{dk_j} - \frac{y_i\left(k_i-1\right)}{1+n_g\left(k_i-1\right)}\frac{dn_g}{dk_j}$$
$$\frac{d\boldsymbol{y}}{d\boldsymbol{k}} = diag\left\{\frac{\left(1-n_g\right)\boldsymbol{x}}{\left(1+n_g\left(\boldsymbol{k}-1\right)\right)}\right\} - \frac{\boldsymbol{y}\circ\left(\boldsymbol{k}-1\right)}{1+n_g\left(\boldsymbol{k}-1\right)}\frac{dn_g}{d\boldsymbol{k}} \qquad (5.32)$$

5.3.4.4 Παραγώγιση του x ως προς το k

Στη συνέχεια γίνεται παραγώγιση του x ως προς το k χρησιμοποιώντας τις σχέσεις των σταθερών συντελεστών A και B από τις σχέσεις ανάμειξης (Κεφ. 2, Παρ. 2.7, Εξ. 2.31 και 2.32), όπου το x αντικαθιστά τα y_i και y_j. Οι παράγωγοι των σταθερών συντελεστών A και B δίνονται από τις εξισώσεις :

$$A = \boldsymbol{x}^T\boldsymbol{A}_{ij}\boldsymbol{x} \Rightarrow dA = 2\boldsymbol{x}^T\boldsymbol{A}_{ij}d\boldsymbol{x} \Rightarrow$$
$$dA = 2\boldsymbol{x}^T\boldsymbol{A}_{ij}\frac{d\boldsymbol{x}}{d\boldsymbol{k}}d\boldsymbol{k} \Rightarrow \frac{dA}{d\boldsymbol{k}} = 2\boldsymbol{x}^T\boldsymbol{A}_{ij}\frac{d\boldsymbol{x}}{d\boldsymbol{k}} \qquad (5.33)$$

και

$$B = \boldsymbol{B}_i^T\boldsymbol{x} \Rightarrow dB = \boldsymbol{B}_i^T d\boldsymbol{x} = \boldsymbol{B}_i^T\frac{d\boldsymbol{x}}{d\boldsymbol{k}}d\boldsymbol{k} \Rightarrow \frac{dB}{d\boldsymbol{k}} = \boldsymbol{B}_i^T\frac{d\boldsymbol{x}}{d\boldsymbol{k}} \qquad (5.34)$$

5.3.4.5 Παραγώγιση του Z ως προς το k

Ο υπολογισμός του συντελεστή συμπιεστότητας Z πραγματοποιείται με την χρήση της εξίσωσης συντελεστή συμπιεστότητας κατά Peng – Robinson (Κεφ.2, Παρ. 2.6, Εξ. 2.28). Αρχικά γίνεται αλλαγή πρόσημου στην εξίσωση για διευκόλυνση των πράξεων με αποτέλεσμα η εξίσωση να γίνεται :

$$Z^3 - \left(1-B\right)Z^2 + \left(A-3B^2-2B\right)Z - \left(AB-B^2-B^3\right) = 0 \Rightarrow$$
$$Z^3 + \left(B-1\right)Z^2 + \left(A-3B^2-2B\right)Z + \left(B^2+B^3-AB\right) = 0 \qquad (5.35)$$

Διαφορίζοντας την νέα εξίσωση με βάση την μορφή του κυβικού πολυώνυμου που περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφ. 2 και στην παράγραφο 2.9 προκύπτει ότι :

$$Z^3 + a_2Z^2 + a_1Z + a_0 = 0 \Rightarrow 3Z^2dZ + Z^2da_2 +$$
$$+2a_2ZdZ + Zda_1 + a_1dZ + da_0 = 0 \Rightarrow$$
$$\left(3Z^2 + 2a_2Z + a_1\right)dZ + Z^2da_2 + Zda_1 + da_0 = 0 \Rightarrow \qquad (5.36)$$
$$\frac{dZ}{d\boldsymbol{k}} = -\frac{1}{3Z^2+2a_2Z+a_1}\left(Z^2\frac{da_2}{d\boldsymbol{k}} + Z\frac{da_1}{d\boldsymbol{k}} + \frac{da_0}{d\boldsymbol{k}}\right)$$

όπου :

$$a_2 = B-1 \Rightarrow \frac{da_2}{d\boldsymbol{k}} = \frac{dB}{d\boldsymbol{k}} \qquad (5.37)$$

και

$$\alpha_1 = \mathrm{A} - 3\mathrm{B}^2 - 2\mathrm{B} \Rightarrow da_1 = dA - 6BdB - 2dB \Rightarrow$$
$$\frac{da_1}{d\boldsymbol{k}} = \frac{dA}{d\boldsymbol{k}} - \frac{6BdB}{d\boldsymbol{k}} - \frac{2dB}{d\boldsymbol{k}} \tag{5.38}$$

και

$$a_0 = B^2 + B^3 - AB \Rightarrow da_0 = 2BdB + 3B^2dB - AdB - BdA \Rightarrow$$
$$\frac{da_0}{d\boldsymbol{k}} = 2B\frac{dB}{d\boldsymbol{k}} + 3B^2\frac{dB}{d\boldsymbol{k}} - A\frac{dB}{d\boldsymbol{k}} - B\frac{dA}{d\boldsymbol{k}} \Rightarrow \frac{da_0}{d\boldsymbol{k}} = -B\frac{dA}{d\boldsymbol{k}} + \left(3B^2 + 2B - A\right)\frac{dB}{d\boldsymbol{k}} \tag{5.39}$$

5.3.4.6 Παραγώγιση του συντελεστή τάσης διαφυγής φ ως προς το k

Η τάσης διαφυγής κατά Peng – Robinson συμβολίζεται με $\ln\varphi_i$. Για την απλούστευση των πράξεων ο συντελεστής τάσης διαφυγής δίνεται από την σχέση :

$$\varphi_i = \frac{B_i}{B}(Z-1) - ln(Z-B) + \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left(\frac{B_i}{B} - \frac{2}{A}\sum_j A_{ij}x_j\right) ln\left(\frac{Z+\left(1+\sqrt{2}\right)B}{Z+\left(1-\sqrt{2}\right)B}\right) \tag{5.40}$$

ενώ σε μητρωική γραφή δίνεται από την σχέση :

$$\boldsymbol{\varphi} = \frac{\boldsymbol{B}_i}{B}(Z-1) - ln(Z-B)\boldsymbol{1} + \frac{A}{2\sqrt{2}B}\left(\frac{\boldsymbol{B}_i}{B} - \frac{2}{A}\boldsymbol{A}_{ij}\boldsymbol{x}\right) ln\left(\frac{Z+\left(1+\sqrt{2}\right)B}{Z+\left(1-\sqrt{2}\right)B}\right) \tag{5.41}$$

και συμβολίζεται με το γράμμα φ. Λόγω του ότι η Εξ. 5.41 είναι μεγάλη και πολύπλοκη, επιχειρείται διαχωρισμός της εξίσωσης σε έξι μικρότερα μέρη (φ_1 έως φ_6) για την διευκόλυνση των υπολογισμών της μερικής παραγώγισης. Έτσι η Εξ. 5.41 μετατρέπεται σε :

$$\boldsymbol{\varphi} = \underbrace{\frac{\boldsymbol{B}_i}{B}(Z-1)}_{\boldsymbol{\varphi_1}} - \boldsymbol{1}\underbrace{ln(Z-B)}_{\varphi_2} +$$
$$+\underbrace{\frac{A}{2\sqrt{2}B}}_{\varphi_3} ln\left(\frac{\underbrace{Z+\left(1+\sqrt{2}\right)B}_{\varphi_4}}{\underbrace{Z+\left(1-\sqrt{2}\right)B}_{\varphi_5}}\right)\underbrace{\left(\frac{\boldsymbol{B}_i}{B} - \frac{2}{A}\boldsymbol{A}_{ij}\boldsymbol{x}\right)}_{\boldsymbol{\varphi_6}} \Rightarrow \tag{5.42}$$
$$\boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{\varphi_1} - \boldsymbol{1}\varphi_2 + \varphi_3\, ln\left(\frac{\varphi_4}{\varphi_5}\right)\boldsymbol{\varphi_6}$$

Παρατηρώντας την νέα εξίσωση, τα φ_1 φ_3 φ_4 φ_5 και φ_6 αποτελούν διανύσματα με εξαίρεση το φ_2. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιείται το μοναδιαίο διάνυσμα ***1*** έτσι ώστε οι πράξεις οι οποίες πραγματοποιούνται στην Εξ. 5.42 να είναι μεταξύ ιδίων μεγεθών. Έτσι διαφορίζοντας την νέα εξίσωση προκύπτει ότι :

$$d\boldsymbol{\varphi} = d\boldsymbol{\varphi_1} - \boldsymbol{1}d\varphi_2 + ln\left(\frac{\varphi_4}{\varphi_5}\right)\boldsymbol{\varphi_6}d\varphi_3 + \varphi_3\frac{\varphi_5}{\varphi_4}\frac{\varphi_5 d\varphi_4 - \varphi_4 d\varphi_5}{\varphi_5^2}\boldsymbol{\varphi_6} +$$
$$+\varphi_3\, ln\left(\frac{\varphi_4}{\varphi_5}\right)d\boldsymbol{\varphi_6} \Rightarrow$$
$$d\boldsymbol{\varphi} = d\boldsymbol{\varphi_1} - \boldsymbol{1}d\varphi_2 + ln\left(\frac{\varphi_4}{\varphi_5}\right)\boldsymbol{\varphi_6}d\varphi_3 + \frac{\varphi_3}{\varphi_4}\boldsymbol{\varphi_6}d\varphi_4 - \frac{\varphi_3}{\varphi_5}\boldsymbol{\varphi_6}d\varphi_5 + \tag{5.43}$$
$$+\varphi_3\, ln\left(\frac{\varphi_4}{\varphi_5}\right)d\boldsymbol{\varphi_6}$$

και τελικά να παίρνει την μορφή :

$$\frac{d\boldsymbol{\varphi}}{d\boldsymbol{k}} = \frac{d\boldsymbol{\varphi_1}}{d\boldsymbol{k}} - \boldsymbol{1}\frac{d\varphi_2}{d\boldsymbol{k}} + ln\left(\frac{\varphi_4}{\varphi_5}\right)\boldsymbol{\varphi_6}\frac{d\varphi_3}{d\boldsymbol{k}} + \frac{\varphi_3}{\varphi_4}\boldsymbol{\varphi_6}\frac{d\varphi_4}{d\boldsymbol{k}} - \frac{\varphi_3}{\varphi_5}\boldsymbol{\varphi_6}\frac{d\varphi_5}{d\boldsymbol{k}} + \varphi_3\, ln\left(\frac{\varphi_4}{\varphi_5}\right)\frac{d\boldsymbol{\varphi_6}}{d\boldsymbol{k}} \tag{5.44}$$

Πλέον η παραγώγιση της τάσης διαφυγής έχει διαχωριστεί σε μικρότερα μέρη όπου μπορεί να πραγματοποιηθεί ξεχωριστή παραγώγιση για το κάθε μέρος και τελικά να υπολογιστεί η παράγωγος της τάσης διαφυγής ως προς το k.

5.3.4.7 Παραγώγιση των φ_1, φ_2, φ_3, φ_4, φ_5 και φ_6 ως προς το k

Η παραγώγιση των απλούστερων $\boldsymbol{\varphi}$ όρων της Εξ. 5.44 δίνεται από τις παρακάτω εξισώσεις :

$$\boldsymbol{\varphi_1} = \frac{\boldsymbol{B}_i}{B}(Z-1) \Rightarrow d\boldsymbol{\varphi_1} = \frac{B\boldsymbol{B}_i dZ - \boldsymbol{B}_i(Z-1)dB}{B^2} \Rightarrow \frac{d\boldsymbol{\varphi_1}}{d\boldsymbol{k}} = \frac{\boldsymbol{\varphi_1}}{Z-1}\frac{dZ}{d\boldsymbol{k}} - \frac{\boldsymbol{\varphi_1}}{B}\frac{dB}{d\boldsymbol{k}} \tag{5.45}$$

και

$$\varphi_2 = ln(Z-B) \Rightarrow d\varphi_2 = \frac{1}{Z-B}dZ - \frac{1}{Z-B}dB \Rightarrow \frac{d\varphi_2}{d\boldsymbol{k}} = \frac{1}{Z-B}\left(\frac{dZ}{d\boldsymbol{k}} - \frac{dB}{d\boldsymbol{k}}\right) \tag{5.46}$$

και

$$\varphi_3 = \frac{A}{2\sqrt{2}B} \Rightarrow d\varphi_3 = \frac{1}{2\sqrt{2}}\frac{BdA - AdB}{B^2} \Rightarrow \frac{d\varphi_3}{d\boldsymbol{k}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{1}{B}\frac{dA}{d\boldsymbol{k}} - \frac{A}{B^2}\frac{dB}{d\boldsymbol{k}}\right) \Rightarrow$$
$$\frac{d\varphi_3}{d\boldsymbol{k}} = \frac{\varphi_3}{A}\frac{dA}{d\boldsymbol{k}} - \frac{\varphi_3}{B}\frac{dB}{d\boldsymbol{k}} \tag{5.47}$$

και

$$\varphi_4 = Z + \left(1+\sqrt{2}\right)B \Rightarrow d\varphi_4 = dZ + \left(1+\sqrt{2}\right)dB \Rightarrow \frac{d\varphi_4}{d\boldsymbol{k}} = \frac{dZ}{d\boldsymbol{k}} + \left(1+\sqrt{2}\right)\frac{dB}{d\boldsymbol{k}}$$
$$\varphi_5 = Z - \left(1+\sqrt{2}\right)B \Rightarrow d\varphi_5 = dZ + \left(1-\sqrt{2}\right)dB \Rightarrow \frac{d\varphi_5}{d\boldsymbol{k}} = \frac{dZ}{d\boldsymbol{k}} + \left(1-\sqrt{2}\right)\frac{dB}{d\boldsymbol{k}} \tag{5.48}$$

και

$$\boldsymbol{\varphi_6} = \frac{\boldsymbol{B}_i}{B} - \frac{2}{A}\boldsymbol{A}_{ij}\boldsymbol{x} \Rightarrow d\boldsymbol{\varphi_6} = -\frac{\boldsymbol{B}_i}{B^2}dB - 2\frac{\boldsymbol{A}_{ij}}{A}d\boldsymbol{x} + 2\frac{\boldsymbol{A}_{ij}\boldsymbol{x}}{A^2}dA \Rightarrow$$
$$\frac{d\boldsymbol{\varphi_6}}{d\boldsymbol{k}} = -\frac{\boldsymbol{B}_i}{B^2}\frac{dB}{d\boldsymbol{k}} - 2\frac{\boldsymbol{A}_{ij}}{A}\frac{d\boldsymbol{x}}{d\boldsymbol{k}} + 2\frac{\boldsymbol{A}_{ij}\boldsymbol{x}}{A^2}\frac{dA}{d\boldsymbol{k}} \tag{5.49}$$

5.3.4.8 Παραγώγιση του f ως προς το k

Με βάση την έκφραση τάση διαφυγής κατά Peng – Robinson (Κεφ. 2, παρ. 2.8, Εξ. 2.36) ισχύει ότι :

$$\ln\frac{f_i}{x_i p} = \ln\phi_i \tag{5.50}$$

Απομακρύνοντας τα ln από την Εξ. 5.50 προκύπτει ότι :

$$f_i = px_i e^{\varphi_i} \Rightarrow \boldsymbol{f} = p\left(\boldsymbol{x} \circ e^{\boldsymbol{\varphi}}\right) \tag{5.51}$$

Παραγωγίζοντας την Εξ. 5.51 η παράγωγος τάσης διαφυγής ως προς το k δίνεται από την εξίσωση :

$$f_i = px_i e^{\varphi_i} \Rightarrow df_i = pe^{\varphi_i}dx_i + px_i e^{\varphi_i}d\varphi_i = \frac{f_i}{x_i}dx_i + f_i d\varphi_i \Rightarrow$$
$$\frac{df_i}{dk_j} = \frac{f_i}{x_i}\frac{dx_i}{dk_j} + f_i\frac{d\varphi_i}{dk_j} \Rightarrow \frac{d\boldsymbol{f}}{d\boldsymbol{k}} = diag\left\{\frac{\boldsymbol{f}}{\boldsymbol{x}}\right\}\frac{d\boldsymbol{x}}{d\boldsymbol{k}} + diag\{\boldsymbol{f}\}\frac{d\boldsymbol{\varphi}}{d\boldsymbol{k}} \tag{5.52}$$

Η παραγώγιση του f γίνεται ως προς ln(k) μετατρέποντας την Εξ. 5.52 στην :

$$\frac{d\boldsymbol{f}}{d\boldsymbol{k}} = \frac{d\boldsymbol{f}}{d\,ln(\boldsymbol{k})}\frac{d\,ln(\boldsymbol{k})}{d\boldsymbol{k}} = \frac{d\boldsymbol{f}}{d\,ln(\boldsymbol{k})}diag\left\{\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{k}}\right\} \Rightarrow \frac{d\boldsymbol{f}}{d\,ln(\boldsymbol{k})} = \frac{d\boldsymbol{f}}{d\boldsymbol{k}}\left(diag\left\{\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{k}}\right\}\right)^{-1} \Rightarrow$$
$$\frac{d\boldsymbol{f}}{d\,ln(\boldsymbol{k})} = \frac{d\boldsymbol{f}}{d\boldsymbol{k}}diag\{\boldsymbol{k}\} \tag{5.53}$$

5.3.4.9 Παράγωγος του Ιακωβιανού Μητρώου

Εφ' όσον έχουν επιλυθεί όλες οι παραπάνω παραγωγίσεις και λαμβάνοντας υπόψη την σχέση ισότητας της τάσης διαφυγής, προκύπτει η παράγωγος του Ιακωβιανού μητρώου το οποίο είναι της μορφής :

$$e_i = ln\, f_{V_i}/f_{L_i} \Rightarrow de_i = \frac{f_{L_i}}{f_{V_i}}\left(\frac{f_{L_i}df_{V_i} - f_{V_i}df_{L_i}}{f_{L_i}^2}\right) \Rightarrow$$
$$\frac{de_i}{d\,ln(\boldsymbol{k})} = \frac{1}{f_{V_i}}\frac{df_{V_i}}{d\,ln(\boldsymbol{k})} - \frac{1}{f_{L_i}}\frac{df_{L_i}}{d\,ln(\boldsymbol{k})} \Rightarrow \tag{5.54}$$
$$\boldsymbol{J} = \frac{d\boldsymbol{e}}{d\,ln(\boldsymbol{k})} = diag\left\{\frac{1}{\boldsymbol{f}_V}\right\}\frac{d\boldsymbol{f}_V}{d\,ln(\boldsymbol{k})} - diag\left\{\frac{1}{\boldsymbol{f}_L}\right\}\frac{d\boldsymbol{f}_L}{d\,ln(\boldsymbol{k})}$$

Πλέον είναι δυνατή η επίλυση της Εξ. 5.26 με την χρήση της αριθμητικής μεθόδου Newton – Raphson καθώς έχουν πραγματοποιηθεί όλες οι παραγωγίσεις των μεταβλητών που αποτελούν το σύστημα και λαμβάνονται οι νέες τιμές των

συντελεστών ισορροπίας. Η όλη διαδικασία υπολογισμού του Ιακωβιανού μητρώου πραγματοποιείται για την υγρή αλλά και για την αέρια φάση.

5.4 Αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος εκτόνωσης ενός διφασικού ρευστού με την χρήση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης των Peng-Robinson

Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η κυβική καταστατική εξίσωση των Peng-Robinson για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής κάθε συστατικού στην υγρή και αέρια φάση τότε ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα :

- Υπολογισμός του συντελεστή m κάθε συστατικού χρησιμοποιώντας τον ακεντρικό παράγοντα ω
- Υπολογισμός του α_i για κάθε συστατικό
- Υπολογισμός του συντελεστή m κάθε συστατικού χρησιμοποιώντας τον ακεντρικό παράγοντα ω
- Υπολογισμός των A_i και B_i για κάθε συστατικό χρησιμοποιώντας τις σχέσεις :

$$A_i = \Omega_a^0 \frac{p_{r_i}}{T_{r_i}^2} \alpha_i \quad \text{και} \quad B_i = \Omega_b^0 \frac{p_{r_i}}{T_{r_i}} \tag{5.25}$$

- Υπολογισμός του μοριακού κλάσματος με την επίλυση της τροποποιημένης συνάρτησης αντικατάστασης της Rachford – Rice
- Υπολογισμός των y_i και x_i χρησιμοποιώντας τις σχέσεις :

$$y_i = \frac{z_i k_i}{1 + n_g \left(k_i - 1\right)} \quad \text{και} \quad x_i = \frac{y_i}{k_i} \tag{5.26}$$

- Υπολογισμός των A_L, A_V, B_L και B_V χρησιμοποιώντας τις σχέσεις :

$$\begin{aligned} A_V &= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} y_i y_j \sqrt{A_i A_j} \left(1 - k_{ij}\right) \\ A_L &= \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{N} x_i x_j \sqrt{A_i A_j} \left(1 - k_{ij}\right) \end{aligned} \tag{5.27}$$

και

$$\begin{aligned} B_V &= \sum_{i=1}^{N} y_i B_i \\ B_L &= \sum_{i=1}^{N} x_i B_i \end{aligned} \tag{5.28}$$

- Να δοθεί μια αρχική εκτίμηση των k_i είτε από τον πρόβλημα θερμοδυναμικής ευστάθειας ή χρησιμοποιώντας την συσχέτιση του Wilson

- Υπολογισμός της σύστασης της υγρής φάσης x_i με την χρήση της τροποποιημένης συνάρτησης αντικατάστασης της Rachford – Rice και της επαναληπτικής μεθόδου Newton – Raphson
- Χρησιμοποιώντας τα k_i και x_i υπολογίζεται το μοριακό κλάσμα από την Εξ. 5.20
- Επίλυση του κυβικού πολυώνυμου των Peng-Robinson κάθε φάσης για τον υπολογισμό του συντελεστή συμπιεστότητας Z.

$$\begin{aligned} &Z_V^3-(1-B_V)Z_V^2+\left(A_V-3B_V^2-2B_V\right)Z_V-\left(A_VB_V-B_V^2-B_V^3\right)=0\\ &Z_L^3-(1-B_L)Z_L^2+\left(A_L-3B_L^2-2B_L\right)Z_L-\left(A_LB_L-B_L^2-B_L^3\right)=0 \end{aligned} \qquad (5.29)$$

- Υπολογισμός της τάσης διαφυγής κάθε συστατικού στην υγρή και αέρια φάση

$$\begin{aligned} &ln\frac{f_i^V}{y_i p}=\frac{B_i}{B_V}(Z_V-1)-ln(Z_V-B_V)+\\ &+\frac{A_V}{2\sqrt{2B_V}}\left(\frac{B_i}{B_V}-\frac{2}{A_V}\sum_{j=1}^{N}y_jA_{ij}\right)ln\left(\frac{Z_V+\left(1+\sqrt{2}\right)B_V}{Z_V-\left(1+\sqrt{2}\right)B_V}\right)\\ &ln\frac{f_i^L}{x_i p}=\frac{B_i}{B_L}(Z_L-1)-ln(Z_L-B_L)+\\ &\frac{A_L}{2\sqrt{2B_L}}\left(\frac{B_i}{B_L}-\frac{2}{A_L}\sum_{j=1}^{N}x_jA_{ij}\right)ln\left(\frac{Z_L+\left(1+\sqrt{2}\right)B_L}{Z_L-\left(1+\sqrt{2}\right)B_L}\right) \end{aligned} \qquad (5.30)$$

- Υπολογισμός σφάλματος της ισότητας τάσης διαφυγής από την Εξ. 5.6
- Εάν η ισότητα τάσης διαφυγής δεν ικανοποιεί το κριτήριο σύγκλισης, τότε επιλύεται το Ιακωβιανό μητρώο για την εύρεση νέων συντελεστών ισορροπίας k_i. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με τις νέες τιμές των k_i ούτως ώστε να ισχύει η ισότητα τάσης διαφυγής

Η αναλυτικότερη περιγραφή λειτουργίας του κώδικα παρουσιάζεται στο επόμενο κεφάλαιο καθώς συνδυάζονται οι αλγόριθμοι προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας και εκτόνωσης για την προσομοίωση των μελετών σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης.

Κεφάλαιο 6^{ο}: Περιγραφή προσομοίωσης μελέτης σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης

6.1 Εισαγωγή

Η ανάπτυξη του προσομοίωση των μελετών σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον Matlab καθώς αποτελεί ένα από τα πιο αξιόπιστα μαθηματικά εργαλεία που μπορούν να διαχειριστούν πολύπλοκες συναρτήσεις και με την σωστή διαχείριση του να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα.

6.2 Σκοπός δημιουργίας του προσομοιωτή

Ο συγκεκριμένος προσομοιωτής υλοποιήθηκε με σκοπό την προσομοίωση των μελετών σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης πετρελαίων. Χρησιμοποιώντας διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα από την εκτέλεση των μελετών σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης για ένα πραγματικό πετρελαϊκό ρευστό από την εταιρία Core Lab, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση του ίδιου ρευστού ως προς τις πειραματικές μελέτες προκειμένου να συγκριθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν με τις πειραματικές μετρήσεις.

6.3 Υπολογισμός V_{oil}, V_{gas}, d_{oil}, B_o, B_g και R_s

Στις υπολογιστικές μελέτες PVT, υπολογίζονται σημαντικοί παράμετροι όπως είναι οι όγκοι της υγρής (V_{oil}) και αέριας (V_{gas}) φάσης, η πυκνότητα υγρής φάσης (d_{oil}), ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης (B_o), ο λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο (R_s) και ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης (B_g). Κάθε μία από αυτές τις παραμέτρους υπολογίζεται για κάθε στάδιο πίεσης.

Υπολογισμός όγκων της υγρής (V_{oil}) και αέριας (V_{gas}) φάσης

Με βάση την καταστατική εξίσωση του πραγματικού αερίου προκύπτει ότι :

$$pV = NZRT \rightarrow V = \frac{NZRT}{p} \qquad (6.1)$$

Από την Εξ. 6.1 είναι εμφανές ότι ο όγκος εξαρτάται από τα moles των συστατικών, τον συντελεστή συμπιεστότητας, την σταθερά R, την θερμοκρασία (είτε ταμιευτήρα είτε ατμοσφαιρική) και την πίεση την δεδομένη στιγμή. Το R και η θερμοκρασία είναι γνωστά ενώ τα moles και η συμπιεστότητα υπολογίζονται για κάθε στάδιο πίεσης (p) από την εκτέλεση του αλγόριθμου εκτόνωσης. Σε περίπτωση όπου η θερμοκρασία και πίεση είναι αυτές του περιβάλλοντος (κανονικές συνθήκες), τότε παίρνουν τη τιμή 60F και 14.7 psi αντίστοιχα.

Στη μελέτη σταθερής μάζας, όσο η πίεση παραμένει πάνω από το σημείο φυσαλίδας, τα moles (N) της υγρής φάσης παραμένουν σταθερά καθώς δεν υπάρχει απώλεια μάζας. Εάν όμως η πίεση πέσει κάτω από το σημείο φυσαλίδας, τότε τα moles της υγρής φάσης αλλάζουν καθώς δημιουργείται πλέον και μία δεύτερη φάση (αέρια). Σε κάθε στάδιο πίεσης, ο αλγόριθμος εκτόνωσης υπολογίζει το μοριακό κλάσμα (n_g). Έτσι, κάθε φορά, τα moles της υγρής και αέριας φάσης δίνονται από :

$$\begin{aligned} N_{\upsilon\gamma\rho o\acute{\upsilon}} &= 1 - n_g \\ N_{\alpha\varepsilon\rho\acute{\iota}o\upsilon} &= n_g \end{aligned} \qquad (6.2)$$

Στη μελέτη διαφορικής εξάτμισης υπάρχει μια σημαντική διαφορά. Στο τέλος κάθε σταδίου πίεσης, το αέριο το οποίο παράχθηκε δεν υπολογίζεται πλέον σαν μέρος της τροφοδοσίας για το επόμενο στάδιο πίεσης αλλά απομακρύνεται. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η νέα τροφοδοσία να είναι το υγρό το οποίο απέμεινε. Άρα τα moles της τροφοδοσίας μειώνονται και σε κάθε περίπτωση υπολογίζονται από :

$$N_{\upsilon\gamma\rho o\acute{\upsilon}} = N_{\upsilon\gamma\rho o\acute{\upsilon}}\left(1 - n_g\right)$$
$$N_{\alpha\varepsilon\rho\acute{\iota}o\upsilon} = N_{\upsilon\gamma\rho o\acute{\upsilon}} n_g \qquad (6.3)$$

<u>Υπολογισμός πυκνότητας υγρής φάσης (d_{oil})</u>

Η πυκνότητα δίνεται από την σχέση :

$$\mathrm{d} = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}} \qquad (6.4)$$

Ο όγκος (V) είναι αυτός ο οποίος υπολογίζεται σε κάθε στάδιο πίεσης από την Εξ. 6.1. Η μάζα εξαρτάται από δύο παράγοντες, την σύσταση της τροφοδοσίας και το μοριακό βάρος του κάθε συστατικού. Άρα για την υγρή φάση ενός συστατικού σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία, η πυκνότητα δίνεται από την σχέση :

$$\mathrm{d} = \frac{\mathrm{NMW}}{\mathrm{V}} \qquad (6.5)$$

όπου MW το μοριακό βάρος του συστατικού και N τα moles της υγρής φάσης. Στην περίπτωση της μελέτης διαφορικής εξάτμισης όπου η τροφοδοσία αλλάζει, ο υπολογισμός των moles ακολουθεί την Εξ. 6.3.

<u>Υπολογισμός ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης (B_o)</u>

Ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης υπολογίζεται κατά την μελέτη διαφορικής εξάτμισης σε κάθε στάδιο πίεσης και δίνεται από την σχέση :

$$B_{oil} = \frac{V_{oil}^{RS}}{V_{oil_\tan k}^{SC}} \qquad (6.6)$$

Οι δύο όγκοι από τους οποίους εξαρτάται ο συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης διαφέρουν ως προς το στάδιο πίεσης που βρίσκεται ο καθένας αλλά και ως προς τις συνθήκες στις οποίες υπολογίζεται ο κάθε όγκος. Το V_{oil}^{RS} αντιστοιχεί στον όγκο που υπολογίζεται σε συγκεκριμένο στάδιο πίεσης μετρημένο σε συνθήκες ταμιευτήρα. Το $V_{oil_tank}^{SC}$ αντιστοιχεί στον όγκο του υγρού που απομένει στο τελευταίο στάδιο πίεσης μετρημένο σε κανονικές συνθήκες (T_{amb}, p_{atm}). Ο υπολογισμός των όγκων του υγρού είναι αποτέλεσμα της Εξ. 6.1.

<u>Υπολογισμός ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού αέριας φάσης (B_g)</u>

Ο ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης υπολογίζεται στην μελέτη διαφορικής εξάτμισης σε κάθε στάδιο πίεσης και δίνεται από την σχέση :

$$B_g = \frac{V_g^{RC}}{V_g^{SC}} \qquad (6.7)$$

Ο υπολογισμός των όγκων της αέριας φάσης γίνεται με τον ίδιο τρόπο όπως και για την υγρή φάση. Η διαφορά των δύο, έγκειται στο γεγονός ότι το πηλίκο του B_g είναι αποτέλεσμα του όγκου του αερίου στην συγκεκριμένη πίεση μετρημένο σε συνθήκες

ταμιευτήρα, ως προς τον ίδιο όγκο του αερίου μετρημένο όμως σε κανονικές συνθήκες (T_{amb}, p_{atm}).

Υπολογισμός λόγου αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο (R_s)

Ο λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο αποτελεί ακόμα μια παράμετρο που έχει σχέση με την εξόρυξη πετρελαίου η οποία υπολογίζεται από την μελέτη διαφορικής εξάτμισης και δίνεται από την σχέση :

$$R_s = \frac{\sum_{i=1}^{N} V_{gas}^{SC}}{V_{oil_tank}^{SC}} \qquad (6.8)$$

Ο υπολογισμός των όγκων γίνεται σύμφωνα με την Εξ. 6.1 παρουσιάζοντας ορισμένες διαφορές. Αρχικά ο κάθε όγκος μετριέται σε κανονικές συνθήκες (T_{amb} και p_{atm}). Επίσης για τον υπολογισμό των όγκων των αερίων σε κάθε στάδιο δεν λαμβάνεται υπόψη ο συντελεστής συμπιεστότητας ενώ τα moles σε κάθε στάδιο δίνονται από την Εξ.6.3.

Λόγω του ότι η Εξ. 6.8 έχει να κάνει με το αέριο που παραμένει διαλυμένο στο υγρό, σημαίνει ότι σε κάθε στάδιο χαμηλότερης πίεσης ο όγκος του αερίου που παραμένει εν διαλύσει είναι ο όγκος του αερίου που ήταν εν διαλύσει στην αμέσως ανώτερη πίεση μείον τον όγκο του αερίου που παρήχθει στην νέα πίεση. Δηλαδή εάν ο υπολογισμός του R_s πραγματοποιείται σε δύο στάδια τότε ο απομένων όγκος του αερίου εν διαλύσει στο υγρό στο δεύτερο στάδιο δίνεται από την σχέση :

$$V_{remaining_gas_2}^{SC} = V_{gas_1}^{SC} - V_{gas_2}^{SC} \qquad (6.9)$$

Άρα για τον υπολογισμό του συνολικού όγκου του αερίου εν διαλύσει στο υγρό, θα πρέπει να αθροιστούν όλοι οι όγκοι των αερίων εν διαλύσει σε κάθε στάδιο πίεσης. Το $V_{oil_tank}^{SC}$ αντιστοιχεί στον όγκο του υγρού που απομένει στο τελευταίο στάδιο πίεσης μετρημένο σε κανονικές συνθήκες (T_{amb}, p_{atm}).

Ο αναλυτικός υπολογισμός των όγκων της υγρής (V_{oil}) και αέριας (V_{gas}) φάσης, της πυκνότητα υγρής φάσης (d_{oil}), του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης (B_o), του ογκομετρικού συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης (B_g) και του λόγου αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο (R_s) περιγράφεται στις παραγράφους 6.5 και 6.6.

6.4 Αλγόριθμος επίλυσης προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας, υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας και αλγόριθμος επίλυσης προβλήματος εκτόνωσης

Ο κώδικας που υλοποιήθηκε αποτελείται από τρεις σημαντικούς αλγόριθμους οι οποίοι είναι αναγκαίοι για την προσομοίωση της μελέτης σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης. Οι τρεις αυτοί αλγόριθμοι είναι ο αλγόριθμος του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας (Κεφ. 4), του προβλήματος εκτόνωσης (Κεφ. 5) και ο αλγόριθμος υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας. Παρακάτω δίνεται μια περιγραφή των αλγορίθμων επίλυσης προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας, υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας και προβλήματος εκτόνωσης.

6.4.1 Αναλυτική περιγραφή λειτουργίας αλγορίθμου επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας

Ο αλγόριθμος του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας περιγράφεται συνοπτικά στο Κεφ. 4 για υγρή και αέρια τροφοδοσία. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ο αλγόριθμος θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen καθώς είναι ευκολότερη η εύρεση των συστάσεων εκείνων οι οποίες επιφέρουν την αστάθεια της τροφοδοσίας. Ο αλγόριθμος συνήθως εφαρμόζεται για υγρό πετρέλαιο καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων ενός πετρελαίου είναι υγρής φάσης.

Λόγω του ότι η πίεση σε ένα ταμιευτήρα παρουσιάζει συνεχή πτώση, ο αλγόριθμος της θερμοδυναμικής ευστάθειας δίνει την δυνατότητα σε κάθε στάδιο πίεσης να παρατηρείται εάν η τροφοδοσία (υγρό δείγμα από τον ίδιο τον ταμιευτήρα) είναι μονοφασική ή διαχωρίζεται σε δύο φάσεις. Όσο η πίεση βρίσκεται άνωθεν του σημείου βρασμού το δείγμα παραμένει μονοφασικό ενώ σε αντίθετη περίπτωση το δείγμα διαχωρίζεται σε δύο φάσεις, υγρή και αέρια.

Για την σωστή λειτουργία του συγκεκριμένου αλγόριθμου θα πρέπει να αρχικά να δοθούν και να υπολογιστούν κάποιες παράμετροι. Ο χρήστης ο οποίος θα χρησιμοποιήσει το συγκεκριμένο πρόγραμμα θα πρέπει αρχικά να προσδιορίσει τα παρακάτω δεδομένα :

- Κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών (T_c και p_c)
- Ακεντρικός παράγοντας ω συστατικών
- Μοριακό βάρος κάθε συστατικού
- Συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij}
- Ποσοστό των moles % των συστατικών στο δείγμα
- Θερμοκρασία ταμιευτήρα T_{res}
- Αρχική επικρατούσα πίεση

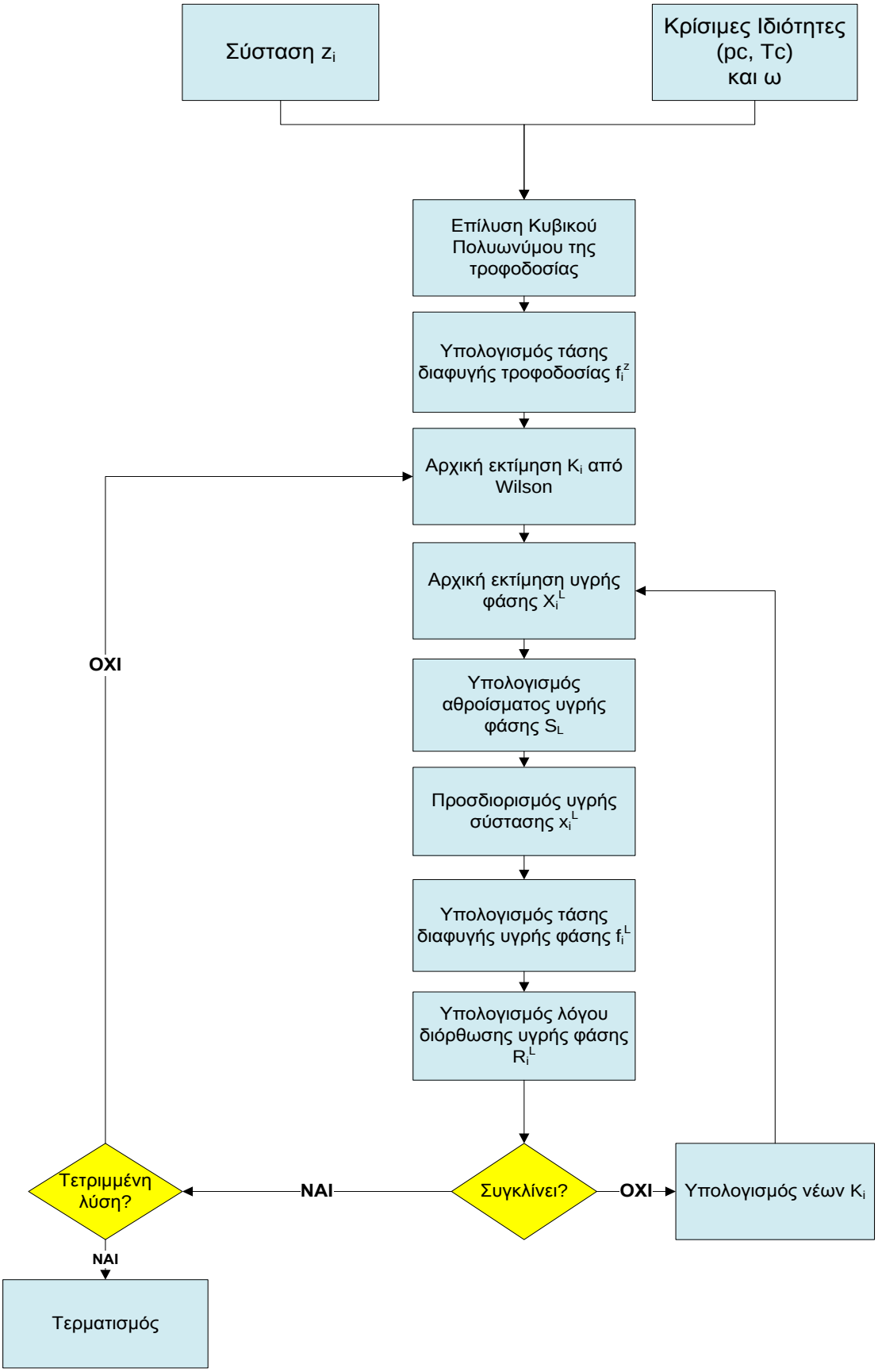
Στον κώδικα υπάρχουν είδη ενσωματωμένες σταθερές και παράμετροι όπως :

- Η παγκόσμια σταθερά των αερίων R
- Η απαιτούμενη ακρίβεια $\boldsymbol{\varepsilon}$ για την πραγματοποίηση έλεγχου σύγκλισης της μεθόδου Successive Substitution (της τάξεως των 10^{-5})
- Η ελάχιστη τιμή $\boldsymbol{\delta}$ η οποία επιφέρει τετριμμένη λύση στον υπολογισμό των συντελεστών ισορροπίας (της τάξεως των 10^{-2}).

Εφ' όσον προσδιορισθούν τα παραπάνω στοιχεία, για κάθε στάδιο πίεσης ξεκινώντας πάντα από την αρχική πίεση του ταμιευτήρα, εκτελείται ο αλγόριθμος για να προσδιορισθεί εάν η τροφοδοσία παραμένει σταθερή ή όχι.

Αρχικά γίνεται ο υπολογισμός των A_i, B_i και A_{ij} χρησιμοποιώντας τους κανόνες ανάμειξης των Redlich – Kwong (Κεφ. 2, παράγραφος 2.6). Εφ' όσον υπολογιστούν τα A_i, B_i και A_{ij} ακολουθεί η επίλυση του κυβικού πολυωνύμου κατά Peng – Robinsons (Κεφ. 2, παράγραφος 2.9) για τον προσδιορισμό των A και B και κατά συνέπεια τον υπολογισμό του συντελεστή συμπιεστότητας Z της τροφοδοσίας. Ακολούθως υπολογίζονται οι συντελεστές τάσης διαφυγής της τροφοδοσίας κατά Peng – Robinsons (Κεφ. 2, παράγραφος 2.8, Εξ. 2.36) και λαμβάνεται μια αρχική

εκτίμηση των συντελεστών ισορροπίας k_i από την σχέση του Wilson (Κεφ. 4, παράγραφος 4.4, Εξ. 4.18). Η διαδικασία του αλγορίθμου επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.1.



Διάγραμμα 6.1 : Διάγραμμα ροής αλγορίθμου προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen για τροφοδοσία πετρελαίου

Όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 6.1, η ροή είναι για δείγμα πετρελαίου υπολογίζοντας κάθε φορά τα X_i^L, S_L, x_i^L, f_i^L και R_i^L. Στη συνέχεια πραγματοποιείται έλεγχος σύγκλισης όπου υπάρχουν δύο περιπτώσεις :

- Εάν ο λόγος διόρθωσης R_L συγκλίνει στην απαιτούμενη ακρίβεια και δεν λαμβάνει τιμή μεγαλύτερη από το ***ε***, τότε πραγματοποιείται έλεγχος σύγκλισης σε τετριμμένη λύση. Εφ' όσον παρουσιαστεί και εκεί σύγκλιση τότε ο αλγόριθμος τερματίζει την λειτουργία του και με βάση τον Πίνακα 4.1 (Κεφ. 4, παράγραφος 4.4) υπολογίζεται αν η τροφοδοσία παραμένει σταθερή ή όχι δίνοντας ως τιμή για σταθερό σύστημα το 1 και για ασταθές σύστημα το 0.
- Εάν ο λόγος διόρθωσης R_L δεν συγκλίνει στην απαιτούμενη ακρίβεια τότε απαιτείται η ενημέρωση των συντελεστών ισορροπίας k_i (δηλαδή ο υπολογισμός νέων ki) χρησιμοποιώντας την επαναληπτική μέθοδο Successive Substitution (Κεφ. 3, παράγραφος 3.2.2) και έτσι η διαδικασία επαναλαμβάνεται ούτως ώστε να ικανοποιούνται η απαιτούμενη ακρίβεια σύγκλισης και ο έλεγχος σύγκλισης σε τετριμμένη λύση.

Η αλγόριθμος του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen πραγματοποιείται σε κάθε στάδιο πίεσης έως ότου παρουσιαστεί διαχωρισμός της τροφοδοσίας, δηλαδή στο σημείο φυσαλίδας. Η διαδικασία συνεχίζεται και εκατέρωθεν του σημείου φυσαλίδας δίνοντας για κάθε επόμενο στάδιο μια καλή αρχική εκτίμηση των συντελεστών ισορροπίας k_i για την υγρή και αέρια φάση οι οποίοι είναι αναγκαίοι για την λειτουργία του αλγόριθμου του προβλήματος εκτόνωσης και τον υπολογισμό του μοριακού κλάσματος για διφασικό σύστημα.

6.4.2 Αλγόριθμος υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας

Για την πραγματοποίηση προσομοίωσης της μελέτης διαφορικής εξάτμισης πρέπει να είναι γνωστό το σημείο φυσαλίδας του δείγματος καθώς με βάση αυτό επιλέγονται και τα διάφορα στάδια πίεσης πραγματοποίησης της μελέτης. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφ.1, η μελέτη διαφορικής εξάτμισης πραγματοποιείται από το σημείου φυσαλίδας και κάτω, άρα είναι απαραίτητη η εύρεση του σημείου φυσαλίδας.

Ο αλγόριθμος υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας υλοποιήθηκε με την χρησιμοποίηση της μεθόδου της διχοτόμησης (Κεφ. 3, παράγραφος 3.2.3). Ορίζοντας δύο αρχικές πιέσεις και σε συνδυασμό με τον αλγόριθμο του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας, ο αλγόριθμος υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας εφαρμόζει την μέθοδο διχοτόμησης μεταξύ των δύο αρχικών πιέσεων για τον υπολογισμό του σημείου φυσαλίδας ενός ρευστού. Τα δεδομένα τα οποία χρειάζεται ο αλγόριθμος για την εξεύρεση του σημείου φυσαλίδας είναι τα εξής :

- Κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών (p_c,T_c)
- Ακεντρικός παράγοντας ω συστατικών
- Σύσταση τροφοδοσίας z
- Θερμοκρασία ταμιευτήρα T_{res}
- Αριθμός συστατικών

- Συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij}
- Δύο αρχικές πιέσεις
- Ακρίβεια απόκλισης υπολογισμού

Στον αλγόριθμο υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας έχουν ορισθεί δύο αρχικές πιέσεις (psi) :

$p_1 = 14.5$ και $p_2 = 20000$

Οι δύο αυτές πιέσεις αποτελούν τις ακραίες τιμές μεταβολής της πίεσης γνωρίζοντας ότι σε αυτές τις πιέσεις δεν υπάρχει πετρέλαιο μονοφασικό ή διφασικό στις πιέσεις αυτές αντίστοιχα. Έτσι διασφαλίζεται ότι η απαιτούμενη πίεση φυσαλίδας βρίσκεται ανάμεσα στο διάστημα $[p_1, p_2]$. Επίσης ορίζεται η ανεκτή απόκλιση του υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας για την επίτευξη σύγκλισης η οποία δίνεται από την ανίσωση :

$$abs\left(\log\frac{p_1}{p_2}\right) \leq 0.01 \qquad (6.10)$$

Όσο ο λόγος των p_1 και p_2 αποκλίνει από το 0.01, τότε θεωρείται πως ο αλγόριθμος δεν έχει συγκλίνει στην επιθυμητή τιμή του σημείου φυσαλίδας.

Αρχικά χρησιμοποιώντας τις δύο αρχικές πιέσεις υπολογίζεται η απόλυτη τιμή της ανίσωσης 6.10. Εφ' όσον η ανίσωση δεν δίνει την απόκλιση η οποία χρειάζεται για τον υπολογισμό του σημείου φυσαλίδας τότε υπολογίζεται η μέση τιμή (p_m) των δύο αρχικών πιέσεων έτσι ώστε να υπάρχει μια νέα αρχική εκτίμηση της πίεσης.

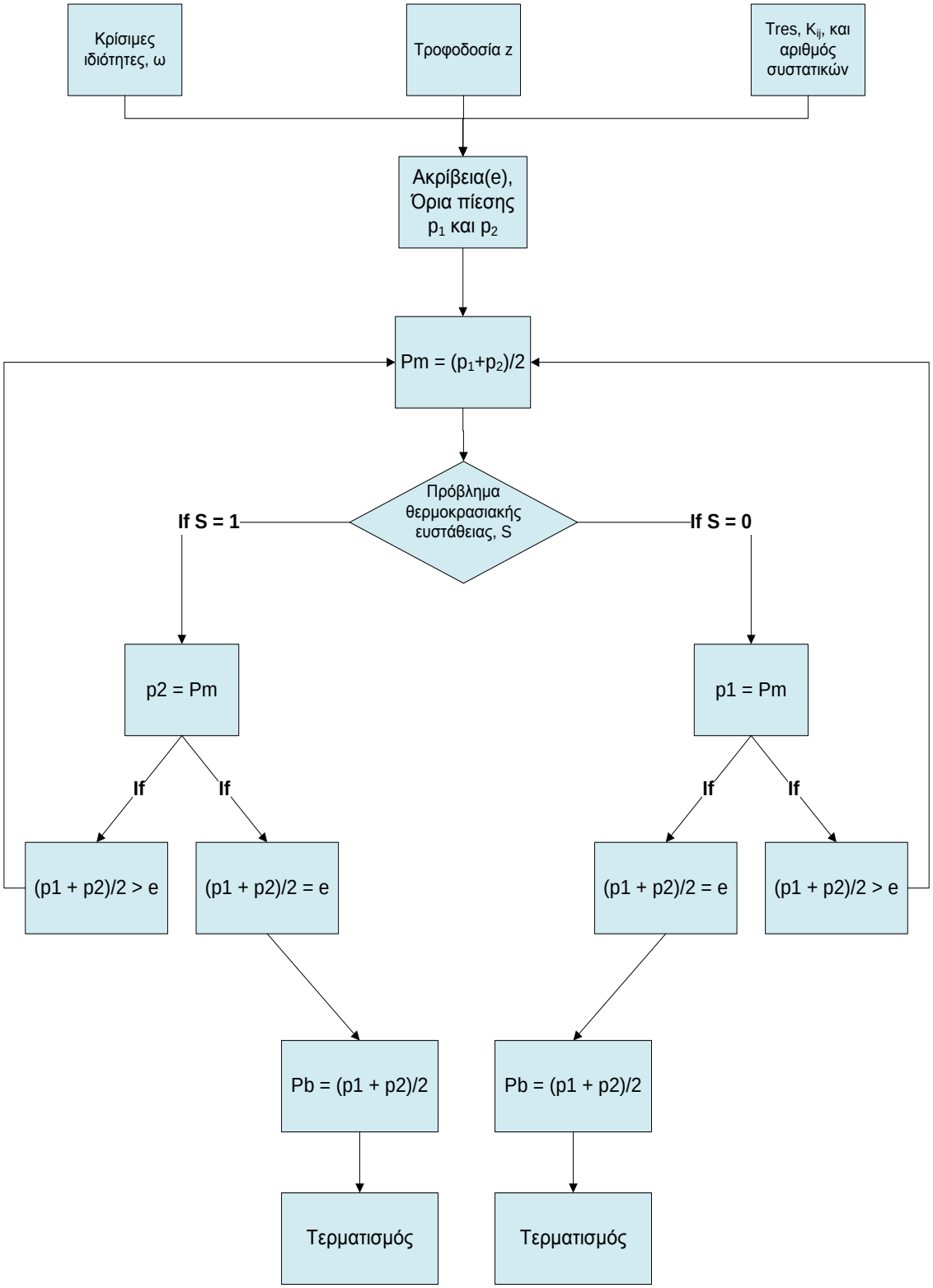
Με βάση την εκτίμηση της πίεσης υπολογίζονται τα A_i, B_i και A_{ij} χρησιμοποιώντας τους κανόνες ανάμειξης. Ακολούθως εκτελείται ο αλγόριθμος του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen ο οποίος λαμβάνει ως αρχική πίεση την μέση τιμή που υπολογίστηκε από τις δύο αρχικές πιέσεις. Ο αλγόριθμος του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας κατά Michelsen πραγματοποιείται σε κάθε στάδιο πίεσης έως ότου παρουσιαστεί διαχωρισμός της τροφοδοσίας, δηλαδή στο σημείο φυσαλίδας.

Μετά τους υπολογισμούς του αλγόριθμου της θερμοδυναμικής ευστάθειας, προκύπτουν δύο περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση ο αλγόριθμος αποδίδει τιμή 1 (σταθερό σύστημα) και στη δεύτερη τιμή 0 (ασταθές σύστημα). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα για κάθε περίπτωση να ισχύουν τα παρακάτω :

- Εάν ο αλγόριθμος του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας δώσει την τιμή 1, τότε η p_2 λαμβάνει νέα τιμή όπου $p_2 = p_m$. Πλέον αλλάζουν τα όρια των πιέσεων μεταξύ των οποίων θα εφαρμοστεί η μέθοδος της διχοτόμησης έχοντας ως νέες πιέσεις τις p_1 και p_m. Οι νέες αυτές πιέσεις αντικαθιστώνται στην Ανίσωση 6.10 και εφ' όσον ικανοποιούν την ανεκτή απόκλιση, τότε υπολογίζεται ο μέσος όρος των δύο πιέσεων ο οποίος αντιστοιχεί στο σημείο φυσαλίδας Pb και ο αλγόριθμος τερματίζεται. Εάν δεν ικανοποιείται η ανίσωση, τότε υπολογίζεται ο μέσος όρος των δύο πιέσεων και η νέα πίεση που προκύπτει αντικαθίσταται ξανά στο πρόβλημα θερμοδυναμικής ευστάθειας και η διαδικασία επαναλαμβάνεται.
- Εάν ο αλγόριθμος του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας δώσει την τιμή 0, τότε η p_1 λαμβάνει νέα τιμή όπου $p_1 = p_m$. Πλέον αλλάζουν τα όρια των πιέσεων μεταξύ των οποίων θα εφαρμοστεί η μέθοδος της διχοτόμησης

έχοντας ως νέες πιέσεις τις p_2 και p_m. Οι νέες αυτές πιέσεις αντικαθιστώνται στην ανίσωση 6.10 και εφ' όσον ικανοποιούν την ανεκτή απόκλιση, τότε υπολογίζεται ο μέσος όρος των δύο πιέσεων ο οποίος αντιστοιχεί στο σημείο φυσαλίδας Pb και ο αλγόριθμος τερματίζεται. Εάν δεν ικανοποιείται η ανίσωση, τότε υπολογίζεται ο μέσος όρος των δύο πιέσεων και η νέα πίεση που προκύπτει αντικαθίσταται ξανά στο πρόβλημα θερμοδυναμικής ευστάθειας και η διαδικασία επαναλαμβάνεται.

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας και για τις δύο περιπτώσεις που προαναφέρθηκαν :



Διάγραμμα ροής 6.2 : Διάγραμμα ροής υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας Pb

6.4.3 Αλγόριθμος επίλυσης προβλήματος εκτόνωσης ρευστού διφασικού δείγματος

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφ. 5, με το πρόβλημα εκτόνωσης προσδιορίζονται η σύσταση της υγρής και αέριας φάσης καθώς και το μοριακό κλάσμα σε κάθε στάδιο πίεσης. Και σε αυτή την περίπτωση για να εκκινήσει ο αλγόριθμος θα πρέπει να προσδιορισθούν τα κάτωθι :

- Η τιμή των B_i και A_{ij}
- Η σύσταση της τροφοδοσίας (z)
- Η πίεση στο συγκεκριμένο στάδιο
- Μια εκτίμηση των συντελεστών ισορροπίας k_i
- Η απαιτούμενη ακρίβεια των υπολογισμών

Οι τιμές των B_i και A_{ij} υπολογίζονται από τον αλγόριθμο θερμοδυναμικής ευστάθειας που έχει εκτελεστεί προηγουμένως. Όπως αναφέρθηκε πιο πριν, ο αλγόριθμος της θερμοδυναμικής σταθερότητας δίνει μια καλή αρχική εκτίμηση των συντελεστών ισορροπίας.

Εφ' όσον προσδιοριστούν οι παραπάνω παράμετροι, αρχικά γίνεται ο υπολογισμός του μοριακού κλάσματος με την χρήση της νέας τροποποιημένης συνάρτησης της Rachford – Rice (Κεφ. 5, παράγραφος 5.3.2), η οποία αποτελεί από μόνη της έναν αλγόριθμο ενσωματωμένο στον κυρίως αλγόριθμο του προβλήματος εκτόνωσης. Το Διάγραμμα 6.3 παρουσιάζει την μορφή του αλγορίθμου υπολογισμού του μοριακού κλάσματος.

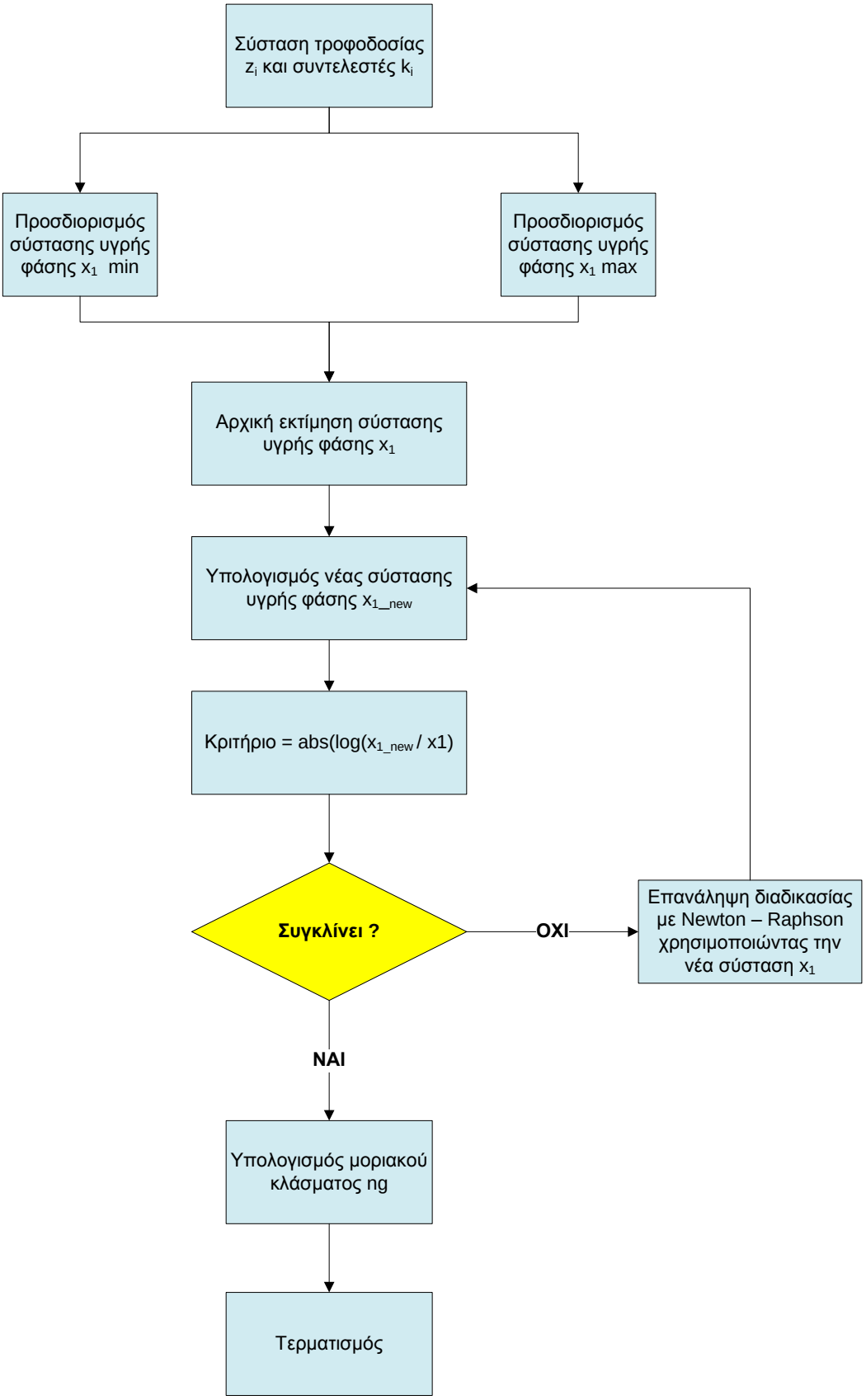
Και σε αυτή την περίπτωση λαμβάνεται υπ' όψιν ένα κριτήριο σύγκλισης το οποίο δίνεται από την σχέση :

$$c_r = abs\left(\log\left(\frac{x_{1_new}}{x_1}\right)\right) \qquad (6.11)$$

όπου :

$c_r \leq 2 \times 10^{-1}$

Αρχικά υπολογίζονται η μέγιστη και ελάχιστη τιμή της σύστασης της υγρής φάσης με βάση την Σχέση 5.19 (Κεφ. 5, παράγραφος 5.3.2) και στην συνέχεια υπολογίζεται η μέση τιμή των δύο, δίνοντας έτσι μια αρχική εκτίμηση x_1 της σύστασης της υγρής φάσης. Αντικαθιστώντας την αρχική εκτίμηση x_1 στην Εξ. 5.18 (Κεφ. 5, παράγραφος 5.3.2) λαμβάνεται η νέα τιμή της σύστασης της υγρής φάσης x_{1_new}. Ακολούθως αντικαθιστώνται και οι δύο τιμές στην Εξ. 6.11. Εάν το κριτήριο c_r δεν συγκλίνει στην επιθυμητή τιμή, τότε χρησιμοποιώντας την επαναληπτική μέθοδο Newton – Raphson και την x_{1_new} , επαναλαμβάνεται η διαδικασία για τον υπολογισμό νέα σύστασης υγρής φάσης, διαφορετικά υπολογίζεται το μοριακό κλάσμα από την Εξ. 5.19 (Κεφ. 5, παράγραφος 5.3.2) και τερματίζεται ο αλγόριθμος.



Διάγραμμα 6.3 : Διάγραμμα ροής υπολογισμού μοριακού κλάσματος με χρήση της νέας τροποποιημένης συνάρτησης της Rachford – Rice

Εφ' όσον ολοκληρωθεί ο αλγόριθμος υπολογισμού του μοριακού κλάσματος, ακολουθεί ο υπολογισμός της υγρής και αέριας σύστασης με βάση την Εξ. 5.11 (Κεφ. 5, Παράγραφος 5.2) καθώς επίσης και ο υπολογισμός των συντελεστών A_L, A_V, B_L και B_V με βάση τις Εξ. 5.27 και 5.27 (Κεφ. 5, Παράγραφος 5.4). Ακολούθως, υπολογίζονται οι συντελεστές συμπιεστότητας Z_V και Z_L επιλύοντας το κυβικό πολυώνυμο κατά Peng – Robinson (Κεφ. 2, παράγραφος 2.9) και στη συνέχεια υπολογίζονται οι τάσεις διαφυγής κάθε συστατικού στην υγρή (f_{iL}) και αέρια (f_{i_V}) φάση με βάση την Εξ. 5.30 (Κεφ. 5, Παράγραφος 5.4).

Με το πέρας του υπολογισμού των τάσεων διαφυγής, υπολογίζεται η τιμή του κριτηρίου σύγκλισης :

$$e = \log\left(\frac{f_{i_V}}{f_{i_L}}\right) \tag{6.12}$$

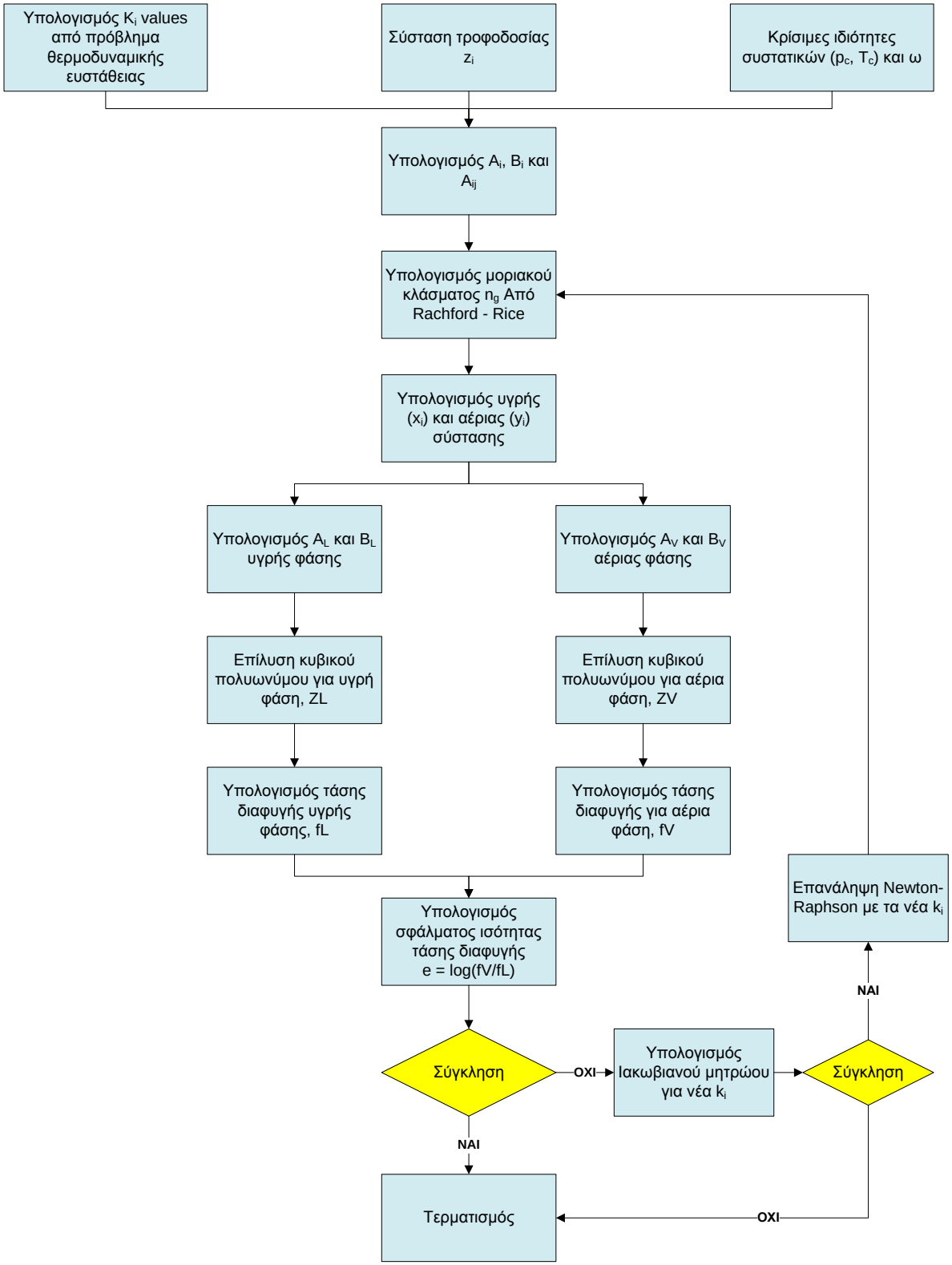
Εάν η τιμή του αθροίσματος της απόλυτης τιμής των e είναι μικρότερο από την τιμή του κριτηρίου σύγκλισης c :

$$sum\left(abs\left(e\right)\right) < c \tag{6.13}$$

τότε ο αλγόριθμος του προβλήματος εκτόνωσης τερματίζεται δίνοντας ως αποτέλεσμα τους συντελεστές συμπιεστότητας Z_V και Z_L, την σύσταση υγρής και αέριας φάσης καθώς και το μοριακό κλάσμα. Εάν η τιμή του αθροίσματος της απόλυτης τιμής των e είναι μεγαλύτερο της τιμής του κριτηρίου σύγκλισης, τότε υπολογίζεται το Ιακωβιανό μητρώο κατά Peng – Robinson έτσι ώστε να γίνει ενημέρωση των νέων συντελεστών ισορροπίας k_i με βάση την Εξ. 5.26 (Κεφ. 5, παράγραφος 5.3.4.1). Και σε αυτή την περίπτωση λαμβάνεται κριτήριο σύγκλισης σε τετριμμένη λύση το οποίο δίνεται από την σχέση :

$$\frac{sum\left(abs\left(\exp\left(\ln k\right)-1\right)\right)}{N} < Ts \tag{6.14}$$

όπου Ts η τετριμμένη λύση (Trivial solution). Αν η Σχέση 6.14 είναι μικρότερη του Ts, τότε οι νέοι συντελεστές ισορροπίας k_i με την χρήση της επαναληπτικής μεθόδου Newton – Raphson αντικαθιστούν τους προηγούμενους συντελεστές ισορροπίας οι οποίοι πάρθηκαν από τον αλγόριθμο θερμοδυναμικής σταθερότητας. Ο αλγόριθμος του προβλήματος εκτόνωσης επαναλαμβάνεται με τις νέες τιμές των συντελεστών ισορροπίας, υπολογίζοντας κάθε φορά νέες τιμές A_L, A_V, B_L, B_V, Z_V, Z_L, f_L και f_V ούτως ώστε να επαληθευτεί η Σχέση 6.13 και να τερματιστεί ο αλγόριθμος. Το Διάγραμμα 6.4 παρουσιάζει την διαδικασία που ακολουθείται κατά την εκτέλεση του αλγορίθμου εκτόνωσης ρευστού δείγματος.



Διάγραμμα 6.4 : Διάγραμμα ροής του αλγορίθμου προβλήματος εκτόνωσης ενός ρευστού δείγματος

6.5 Αλγόριθμος μελέτης σταθερής μάζας

Ο αλγόριθμος της μελέτης σταθερής μάζας συνδυάζει όλα όσα αναφέρθηκαν στην παράγραφο 6.2.1 με αποτέλεσμα να έχει την μορφή που περιγράφεται παρακάτω.

Από τον χρήστη του προγράμματος θα πρέπει να εισαχθούν στον αλγόριθμο τα παρακάτω δεδομένα :

- Ο αριθμός των συστατικών από τα οποία αποτελείται το δείγμα
- Οι κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών του δείγματος (T_c και p_c)
- Ο ακεντρικός παράγοντας (ω) κάθε συστατικού
- Τα μοριακά βάρη κάθε συστατικού
- Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij}
- Το ποσοστό των moles % των συστατικών στο δείγμα
- Η θερμοκρασία του ταμιευτήρα, Tres
- Η αρχική πίεση που επικρατεί στον ταμιευτήρα, p
- Το βήμα πτώσης της πίεσης (dp)

Το μόνο άγνωστο στοιχείο είναι το βήμα πτώσης της πίεσης και το οποίο προσδιορίζεται αφού πρώτα προσδιοριστεί το σημείο φυσαλίδας. Την τιμή του βήματος την δίνει ο χρήστης. Γνωρίζοντας πλέον την αρχική πίεση του ταμιευτήρα και το βήμα πτώσης της πίεσης, εκτελείται ο αλγόριθμος. Για κάθε στάδιο της πίεσης, ξεκινώντας από την αρχική πίεση του ταμιευτήρα, ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία :

Αρχικά γίνεται ο υπολογισμός των A_i, B_i και A_{ij} και ακολούθως καλείται ο αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας (Κεφ. 4) για τον αρχικό υπολογισμό των συντελεστών ισορροπίας. Εάν ο αλγόριθμος της θερμοδυναμικής ευστάθειας αποδείξει πως το σύστημα παραμένει σταθερό, τότε η σύσταση (x) του ρευστού στην συγκεκριμένη πίεση είναι ίδια με την αρχική σύσταση της τροφοδοσίας, ο συντελεστής συμπιεστότητας (Z_V) είναι ίσος με αυτόν της τροφοδοσίας και το μοριακό κλάσμα (n_g) λαμβάνει την τιμή 0. Στην περίπτωση όπου το σύστημα αποδειχθεί ασταθές, τότε εκτελείται ο αλγόριθμος επίλυσης του προβλήματος εκτόνωσης ούτως ώστε να υπολογιστούν οι τιμές Z_V, Z_L, x_i, y_i και n_g για το διφασικό σύστημα. Υπενθυμίζεται ότι στην μελέτη σταθερής μάζας δεν παράγονται ρευστά. Για κάθε στάδιο πίεσης όπου η τροφοδοσία παραμένει μονοφασική, τα moles της υγρής φάσης παραμένουν τα ίδια με της τροφοδοσίας και υπολογίζεται ο όγκος της υγρής φάσης από την εξίσωση :

$$V_{oil_i} = \frac{N_{L_i} Z_{L_i} RT}{p_i} \qquad (6.15)$$

όπου

N_{L_i} : τα moles των συστατικών στην υγρή φάση σε κάθε στάδιο

Z_{L_i} : ο συντελεστής συμπιεστότητας της υγρής φάσης σε κάθε στάδιο

R : η παγκόσμια σταθερά των αερίων

T : η θερμοκρασία του ταμιευτήρα

p_i : η πίεση στο συγκεκριμένο στάδιο

Για τα στάδια πίεσης όπου το ρευστό γίνεται διφασικό, ο συνολικός όγκος του ρευστού (υγρό και αέριο) δίνεται από τις εξισώσεις :

$$V_{oil_i} = \frac{Z_{L_i} RT\left(1 - n_{g_i}\right)}{p_i} \tag{6.16}$$

$$V_{gas_i} = \frac{Z_{V_i} RTn_{g_i}}{p_i} \tag{6.17}$$

$$V_{total_i} = V_{oil_i} + V_{gas_i} \tag{6.18}$$

όπου

n_{g_i} : το μοριακό κλάσμα σε κάθε στάδιο

Z_{L_i} : ο συντελεστής συμπιεστότητας της υγρής φάσης σε κάθε στάδιο

Z_{V_i} : ο συντελεστής συμπιεστότητας της αέριας φάσης σε κάθε στάδιο

Για κάθε στάδιο στην μονοφασική περιοχή υπολογίζεται ο σχετικός όγκος από την εξίσωση :

$$RV_i = \frac{V_{oil_i}}{V_{oil_Pb}} \tag{6.19}$$

όπου

V_{oil_i} : ο όγκος του υγρού στην συγκεκριμένη πίεση

V_{oil_Pb} : ο όγκος στο σημείο φυσαλίδας

επίσης, υπολογίζεται η πυκνότητα του υγρού από την εξίσωση :

$$d_{oil_i} = \frac{N_{L_i} X_i MW_i}{V_{oil_i}} \tag{6.20}$$

όπου

X_i : η σύσταση της τροφοδοσίας

MW_i : το μοριακό βάρος κάθε συστατικού

N_{L_i} : τα moles στην υγρή φάση

V_{oil_i} : ο όγκος του υγρού στη συγκεκριμένη πίεση

και ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας από την εξίσωση :

$$C_i = \frac{(-1)}{V_{oil_1} + V_{oil_2}} \frac{V_{oil_1} - V_{oil_2}}{p_1 - p_2} \tag{6.21}$$

όπου

V_{oil_1} : ο όγκος του υγρού στο πρώτο στάδιο πίεσης

V_{oil_2} : ο όγκος στο δεύτερο στάδιο πίεσης

p_2 : η πίεση του συγκεκριμένου σταδίου

p_1 : η πίεση του προηγούμενου σταδίου

C : η ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα μεταξύ δύο κατά σειρά σταδίων.

Τέλος για κάθε στάδιο στην διφασική περιοχή υπολογίζεται ο σχετικός όγκος από την εξίσωση :

$$RV_{tf_i} = \frac{V_{total_i}}{V_{oil_Pb}} \qquad (6.22)$$

όπου :

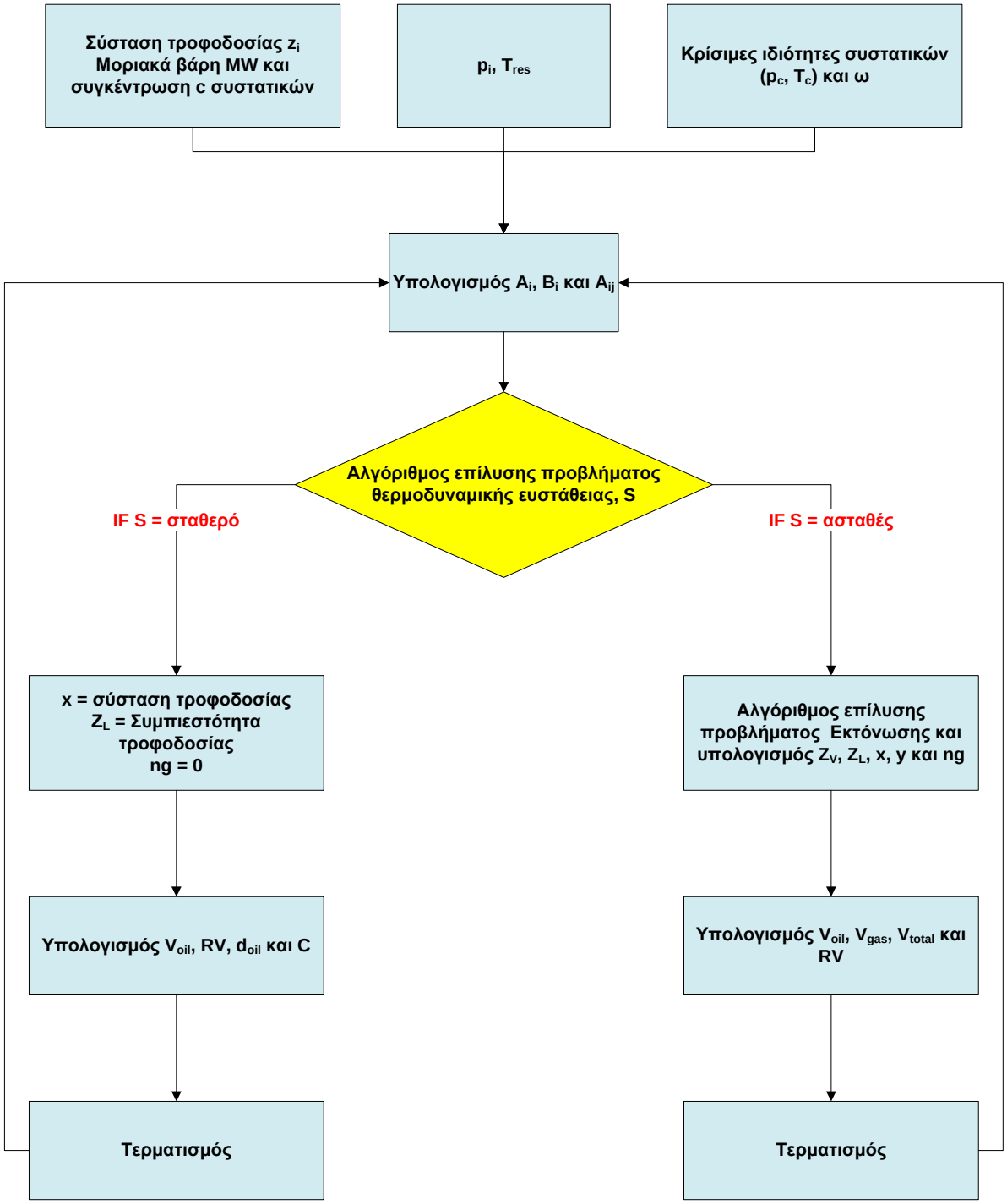
V_{oil_Pb} : ο όγκος του υγρού στο σημείο φυσαλίδας

V_{total_i} : ο συνολικός όγκος υγρού και αέριου σε κάθε στάδιο

Εφ' όσον υπολογιστούν οι παραπάνω συντελεστές, ο αλγόριθμος επίλυσης της μελέτης σταθερής μάζας παρουσιάζει τα αποτελέσματα σε μορφή διαγραμμάτων και συγκεκριμένα:

- Διάγραμμα σχετικού όγκου της μονοφασικής περιοχής συναρτήσει της πίεσης
- Διάγραμμα σχετικού όγκου της διφασικής περιοχής συναρτήσει της πίεσης
- Διάγραμμα συντελεστή ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας συναρτήσει της πίεσης
- Διάγραμμα πυκνότητας του υγρού στην μονοφασική περιοχή συναρτήσει της πίεσης

Στο Διάγραμμα 6.5 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του αλγορίθμου επίλυσης της μελέτης σταθερής μάζας.



Διάγραμμα 6.5 : Διάγραμμα ροής αλγορίθμου επίλυσης της μελέτης σταθερής μάζας για κάθε στάδιο πίεσης

6.6 Αλγόριθμος μελέτης διαφορικής εξάτμισης

Όπως και στην μελέτη σταθερής μάζας έτσι και εδώ γίνεται συνδυασμός των αλγορίθμων που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 6.2.1. Οι διαφορές που παρουσιάζει η μελέτη διαφορικής εξάτμισης από την μελέτη σταθερής μάζας είναι τρεις :

- Η διαδικασία της μελέτης της διαφορικής εξάτμισης πραγματοποιείται εκατέρωθεν του σημείου φυσαλίδας
- Σε κάθε στάδιο στην διφασική περιοχή το αέριο το οποίο παράγεται δεν θεωρείται πλέον ως μέρος της τροφοδοσίας για το επόμενο στάδιο αλλά ως τροφοδοσία λαμβάνεται μόνο η υγρή φάση που απομένει κάθε φορά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή της μάζας της τροφοδοσίας και κατά συνέπεια των moles της.
- Το τελευταίο στάδιο εκτόνωσης πραγματοποιείται σε κανονικές συνθήκες (T_{amb} και p_{atm})

Από τον χρήστη του προγράμματος θα πρέπει να εισαχθούν στον αλγόριθμο τα παρακάτω δεδομένα (ο χρήστης εισάγει τα δεδομένα μια φορά και για τις δύο μελέτες) :

- Τον αριθμό των συστατικών από τα οποία αποτελείται το δείγμα
- Τις κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών του δείγματος (T_c και p_c)
- Τον ακεντρικό παράγοντα (ω) κάθε συστατικού
- Τα μοριακά βάρη κάθε συστατικού
- Τους συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij}
- Το ποσοστό των moles % των συστατικών στο δείγμα
- Την θερμοκρασία του ταμιευτήρα, T_{res}
- Την πίεση σημείου φυσαλίδας, Pb
- Το βήμα πτώσης της πίεσης

Στον κώδικα υπάρχουν είδη ενσωματωμένα σταθερές όπως :

- Η παγκόσμια σταθερά των αερίων R
- Η απαιτούμενη ακρίβεια των υπολογισμών (της τάξεως των 10^{-5})
- Το όριο της ελάχιστης τετριμμένης λύσης που μπορεί να παρουσιασθεί (της τάξεως των 10^{-2})
- Η ατμοσφαιρική πίεση, p_{atm} = 14.7 psi
- Η θερμοκρασία περιβάλλοντος, T_{amb} = 60 F

καθώς και εξισώσεις μετατροπής των μονάδων μέτρησης της πίεσης και της θερμοκρασίας. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η ίδια με αυτήν της μελέτης σταθερής μάζας όπου σε κάθε στάδιο παρατηρείται διαχωρισμός της τροφοδοσίας σε δύο φάσεις. Στο τέλος κάθε σταδίου της πίεσης υπολογίζονται ο όγκος του υγρού, ο όγκος του αερίου, ο όγκος του αερίου σε κανονικές συνθήκες, η πυκνότητα της υγρής φάσης καθώς και να νέα moles της υγρής τροφοδοσίας.

Οι όγκοι της υγρής και αέριας φάσης σε συνθήκες ταμιευτήρα δίνονται από τις εξισώσεις :

$$V_{oil_i} = \frac{Z_{L_i} R T_{res} N_{L_i} \left(1 - n_{g_i}\right)}{p_i} \qquad (6.23)$$

όπου :

T_{res} : η θερμοκρασία ταμιευτήρα

n_{g_i} : το μοριακό κλάσμα σε κάθε στάδιο

p_i : η πίεση στο συγκεκριμένο στάδιο και

Z_{L_1} : η συμπιεστότητα της υγρής φάσης στο συγκεκριμένο στάδιο

N_{L_i} : τα moles της υγρής φάσης που αποτελούν την τροφοδοσία

$$V_{gas_i} = \frac{Z_{V_i} R T_{res} N_{L_i} n_{g_i}}{p_i} \qquad (6.24)$$

όπου :

T_{res} : η θερμοκρασία εκτόνωσης

n_{g_i} : το μοριακό κλάσμα σε κάθε στάδιο

p_i : η πίεση στο συγκεκριμένο στάδιο και

Z_{V_i} : η συμπιεστότητα της αέριας φάσης στο συγκεκριμένο στάδιο

N_{L_i} : τα moles της υγρής φάσης που αποτελούν την τροφοδοσία

Ακολούθως υπολογίζεται ο όγκος του αερίου σε κανονικές συνθήκες :

$$V_{gas_i}^{SC} = \frac{R T_{amb} N_{L_i} n_{g_i}}{p_{atm}} \qquad (6.25)$$

όπου :

T_{amb} : η θερμοκρασία σε κανονικές συνθήκες

p_i : η πίεση στο συγκεκριμένο στάδιο

Z_{V_i} : η συμπιεστότητα της αέριας φάσης στο συγκεκριμένο στάδιο

n_{g_i} : το μοριακό κλάσμα σε κάθε στάδιο

N_{L_i} : τα moles της υγρής φάσης που αποτελούν την τροφοδοσία

Τυχόν συμπύκνωση η οποία μπορεί να εμφανιστεί όταν το παραγόμενο αέριο εκτονωθεί σε κανονικές συνθήκες αγνοείται.

Τα νέα moles της τροφοδοσίας σε κάθε στάδιο υπολογίζονται από την εξίσωση :

$$N_L = N_L \left(1 - n_g\right) \qquad (6.26)$$

όπου η νέα τροφοδοσία αποτελείται από την σύσταση της υγρής φάσης, *X*.

Με βάση τα παραπάνω ακολουθεί ο υπολογισμός της πυκνότητας της υγρής φάσης σε κάθε στάδιο :

$$d_{oil_i} = \frac{N_{L_i}\left(1 - n_{g_i}\right)\left(X_i MW_i\right)}{V_{oil_i}} \qquad (6.27)$$

όπου :

MW_i : τα μοριακά βάρη των συστατικών

X_i : οι συστάσεις της υγρής φάσης

N_{L_i} : τα moles της υγρής φάσης που αποτελούν την τροφοδοσία

n_{g_i} : το μοριακό κλάσμα σε κάθε στάδιο

V_{oil_i} : ο όγκος του υγρού σε κάθε στάδιο

Τέλος υπολογίζονται οι ογκομετρικοί συντελεστές υγρής και αέριας φάσης καθώς και ο λόγος αερίου εν διαλύσει σε κάθε στάδιο της πίεσης :

$$B_{oil_i} = \frac{V_{oil_i}^{RC}}{V_{oil_\tan k}^{SC}} \qquad (6.28)$$

$$B_{g_i} = \frac{V_{gas_i}^{RC}}{V_{gas_i}^{SC}} \qquad (6.29)$$

και

$$R_{s_i} = \frac{\sum_{i=1}^{N} V_{gas_i}^{SC}}{V_{oil_\tan k}^{SC}} \qquad (6.30)$$

όπου

$V^{SC}_{gas_i}$: ο όγκος του υγρού σε κάθε στάδιο σε συνθήκες ταμιευτήρα

$V^{SC}_{oil_tank}$ **:** ο όγκος του εν διαλύσει αερίου που βρίσκεται στο υγρό στο συγκεκριμένο στάδιο, ο οποίος λαμβάνεται σε κάθε επόμενο στάδιο λόγο της σταδιακής μείωσης της πίεσης μετρημένο σε κανονικές συνθήκες.

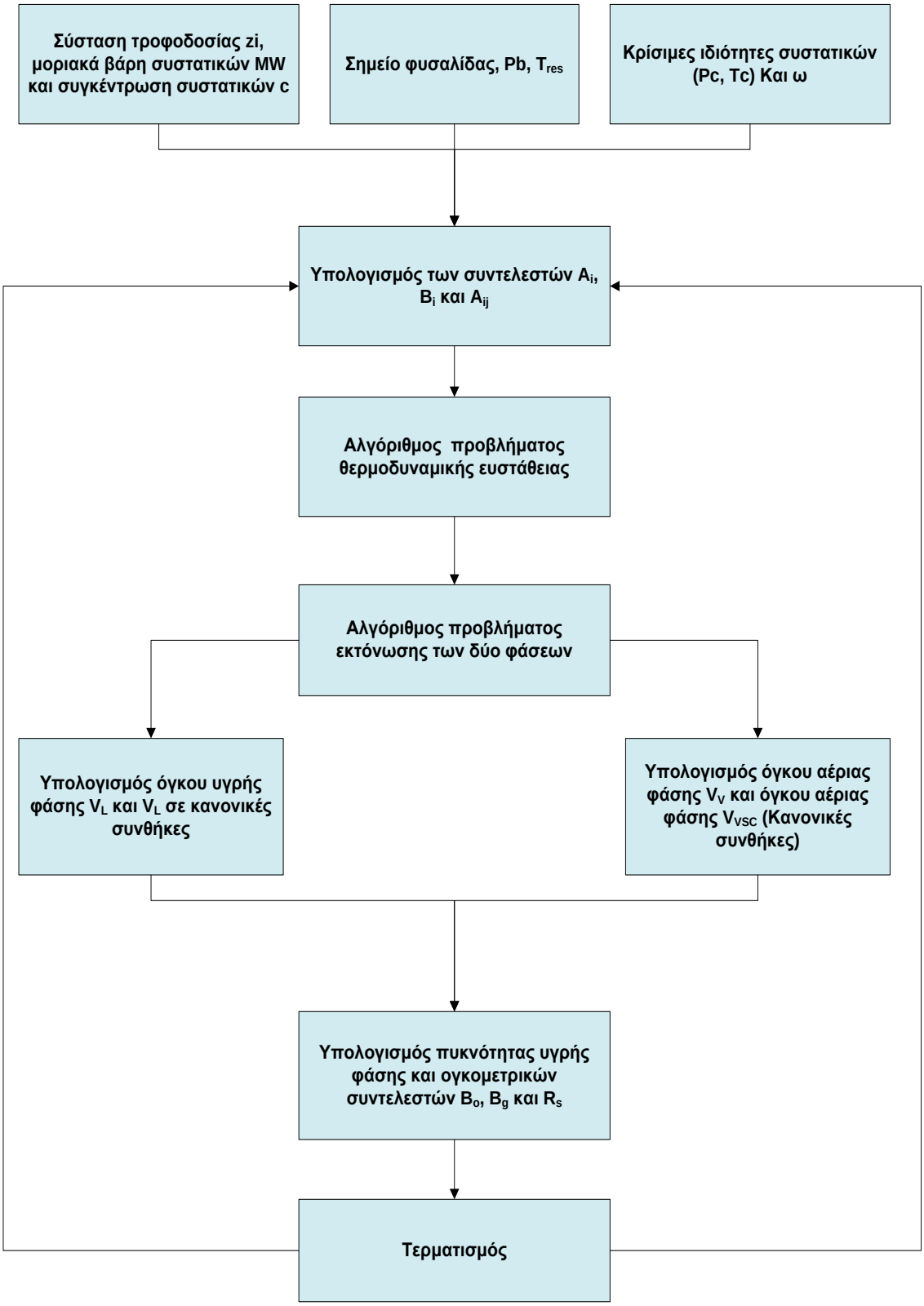
$V^{SC}_{oil_tank}$: ο όγκος του υγρού το οποίο θα απομείνει όταν το πετρέλαιο θα παραχθεί σε συνθήκες επιφανείας.

Εφ' όσον υπολογιστούν οι παραπάνω συντελεστές, ο αλγόριθμος επίλυσης της μελέτης διαφορικής εξάτμισης παρουσιάζει και αυτός τα αποτελέσματα σε μορφή διαγραμμάτων και συγκεκριμένα τα ακόλουθα :

- Διάγραμμα ογκομετρικού συντελεστή υγρής φάσης συναρτήσει της πίεσης
- Διάγραμμα ογκομετρικού συντελεστή αέριας φάσης συναρτήσει της πίεσης

- Διάγραμμα λόγου των αερίων εν διαλύσει στο υγρό συναρτήσει της πίεσης
- Διάγραμμα πυκνότητας του υγρού στην διφασική περιοχή συναρτήσει της πίεσης

Στο Διάγραμμα 6.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής του αλγορίθμου επίλυσης της μελέτης διαφορικής εξάτμισης.



Διάγραμμα 6.6 : Διάγραμμα ροής αλγορίθμου μελέτης διαφορικής εξάτμισης σε κάθε στάδιο πίεσης

6.7 Τελική μορφή του προγράμματος προσομοίωσης των μελετών PVT

Οι αλγόριθμοι οι οποίοι αναφέρθηκαν παραπάνω υλοποιήθηκαν εν τέλει σε ένα ενιαίο κώδικα ο οποίος έλαβε το όνομα Interactive_Code. Πληκτρολογώντας το όνομα του κώδικα στο command window του προγράμματος της Matlab εμφανίζεται η τελική μορφή των επιλογών (Menu) που έχει ο χρήστης και οι οποίες είναι οι εξής :

MAIN MENU

1. Enter new fluid data
2. Enter feed composition
3. Load fluid data from file
4. Save fluid data to file
5. Show fluid data
6. Calculate pb at given temperature
7. Run constant mass study
8. Run differential vaporization study
9. Exit program

What is your choice (1-9) ?

6.7.1 Περιγραφή του MAIN MENU

Το πρόγραμμα παρουσιάζει εννέα διαφορετικές επιλογές τις οποίες μπορεί ο χρήστης να εκτελέσει.

1. Εντολή Enter new fluid data

Η εντολή 'Enter new fluid data' ζητάει από τον χρήστη να προσδιορίσει τα δεδομένα του ρευστού, δηλαδή τον αριθμό των συστατικών από τα οποία αποτελείται το ρευστό, τις κρίσιμες ιδιότητες κάθε συστατικού, τον ακεντρικό παράγοντα κάθε συστατικού, το μοριακό βάρος και τους συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij} για κάθε ζεύγος συστατικών. Στο πρόγραμμα υπάρχει ενσωματωμένος πίνακας με τις κρίσιμες ιδιότητες των σημαντικότερων συστατικών, τον ακεντρικό παράγοντα και τα μοριακά βάρη, άρα ο χρήστης έχει την δυνατότητα να επιλέξει τα συστατικά από τον πίνακα επιλέγοντας το μήνυμα 'Enter components properties from library' αλλιώς μπορεί να προσδιορίσει ο ίδιος νέα συστατικά επιλέγοντας το μήνυμα 'Enter components properties from user' παρέχοντας συγχρόνως και τις ιδιότητες τους.

2. Εντολή Enter feed composition

Η εντολή 'Enter feed composition' ζητά να προσδιοριστεί η μοριακή συγκέντρωση του κάθε συστατικού στο ρευστό.

3. Εντολή Load fluid data from file

Η εντολή 'Load fluid data from file' δίνει την δυνατότητα να φορτωθούν στο πρόγραμμα παλαιότερα αρχεία δεδομένων ρευστών με τα οποία θέλει ο χρήστης να εκτελέσει το πρόγραμμα. Για την σωστή φόρτωση παλαιών δεδομένων θα πρέπει το όνομα του φακέλου που βρίσκονται τα δεδομένα να είναι της μορφής Example.mat. Ο

χρήστης θα μπορεί να προσδιορίσει καινούργια μοριακή συγκέντρωση για το κάθε συστατικό.

4. Εντολή Save fluid data to file

Η εντολή 'Save fluid data to file' χρησιμοποιείται για την φύλαξη σε αρχείο των δεδομένων που δόθηκαν στις εντολές 1 και 2. Πάντα το όνομα του φακέλου που θα φυλάσσονται τα δεδομένα θα πρέπει να είναι της μορφής Example.mat.

5. Show fluid data

Η εντολή 'Show fluid data' εμφανίζει στην οθόνη όλα τα δεδομένα τα οποία προσδιορίστηκαν στην αρχή, δηλαδή τον αριθμό των συστατικών, τις κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών, τον ακεντρικό παράγοντα, τα μοριακά βάρη, τους συντελεστές αλληλεπίδρασης και τη συγκέντρωση κάθε συστατικού.

6. Εντολή Calculate pb at given temperature

Η εντολή 'Calculate pb at given temperature' αντιστοιχεί στον αλγόριθμο υπολογισμού του σημείου φυσαλίδας. Εμφανίζεται το μήνυμα 'Reservoir temperature in K' δίνοντας έτσι την θερμοκρασία του ταμιευτήρα σε Kelvin και σαν αποτέλεσμα του υπολογισμού παρέχεται το σημείο φυσαλίδας.

7. Εντολή Run constant mass study

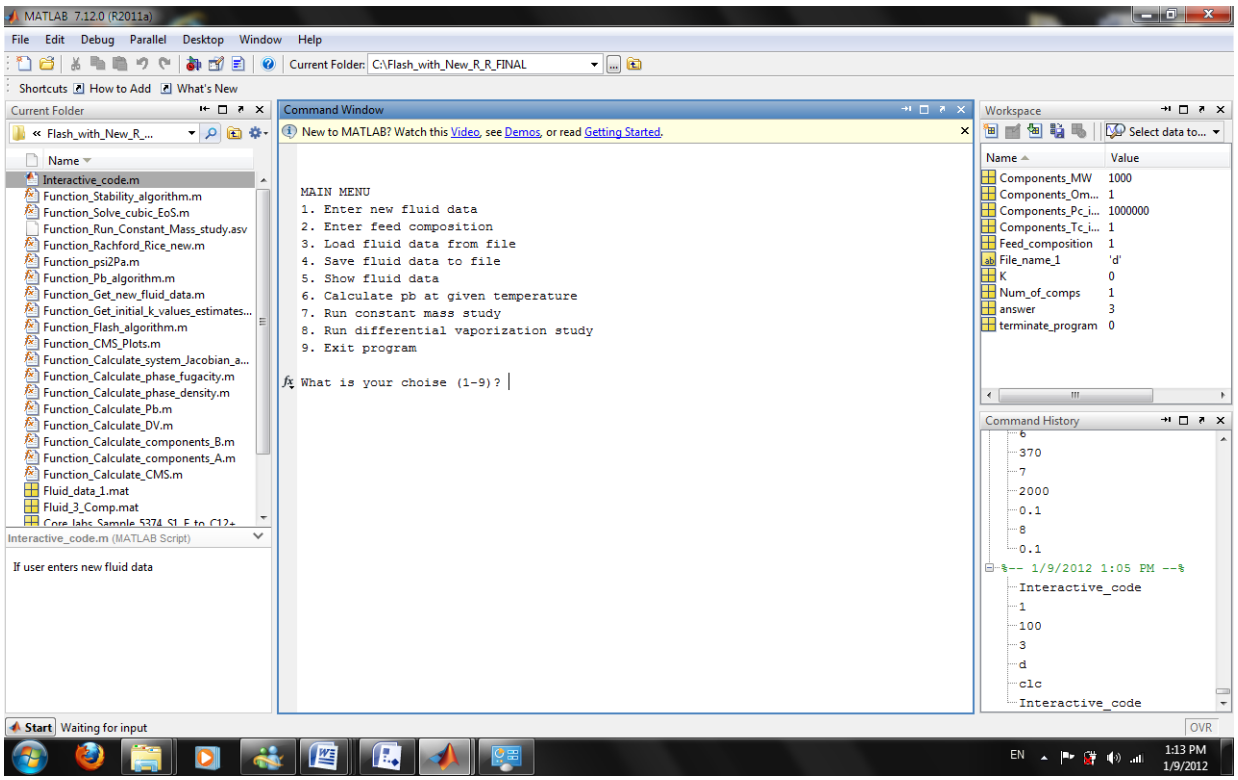
Η εντολή 'Run constant mass study' θέτει σε λειτουργία τον αλγόριθμο επίλυσης της μελέτης σταθερής μάζας. Πρώτα εμφανίζεται το μήνυμα 'Give initial pressure in psi' όπου θα πρέπει να δοθεί η αρχική πίεση του ταμιευτήρα. Στη συνέχεια εμφανίζεται το μήνυμα 'Give pressure step for CMS' όπου πρέπει να δοθεί το βήμα πτώσης της πίεσης ώστε να εκτελεστεί ο αλγόριθμος επίλυσης της μελέτης σταθερής μάζας και να εμφανίσει στην οθόνη τα διαγράμματα τα οποία αναφέρθηκαν στην παράγραφο 6.5.

8. Εντολή Run differential vaporization study

Η εντολή 'Run differential vaporization study' θέτει σε λειτουργία τον αλγόριθμο επίλυσης της μελέτης διαφορικής εξάτμισης. Επιλέγοντας αυτή την εντολή εμφανίζεται το μήνυμα 'Give pressure step for DV' όπου πρέπει να δοθεί το βήμα πτώσης της πίεσης για να εκτελεστεί ο αλγόριθμος επίλυσης της μελέτης διαφορικής εξάτμισης εμφανίζοντας στην οθόνη τα διαγράμματα τα οποία αναφέρθηκαν στην παράγραφο 6.6.

9. Εντολή Exit program

Η εντολή Exit program τερματίζει την λειτουργία του προγράμματος.



Εικόνα 6.1 : Τελική μορφή του προγράμματος προσομοίωσης των μελετών σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης στο command window του εργαλείου προγραμματισμού Matlab

Κεφάλαιο 7^{ο} : Εφαρμογή μοντέλου για την προσομοίωση μελέτης σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης του πετρελαίου 5374 – S1 – F

7.1 Πετρελαϊκό δείγμα 5374 – S1 – F

Το πετρελαϊκό ρευστό το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των δύο μελετών PVT προέρχεται από τα εργαστήρια της εταιρίας Core Lab η οποία εδρεύει στο Λονδίνο. Ο Πίνακας 7.1 παρουσιάζει τη σύσταση ενός δείγματος πετρελαίου, τις κρίσιμες ιδιότητες, τον ακεντρικό παράγοντα και τα μοριακά βάρη κάθε συστατικού. Οι τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων, του ακεντρικού παράγοντα και των μοριακών βαρών των καθαρών συστατικών και των ψευδοσυστατικών λήφθηκαν από τον πίνακα του Katz ο οποίος είναι ενσωματωμένος στον Interactive_Code. Τα moles % είναι οι τιμές που αναφέρονται στην εργαστηριακή μελέτη της Core Lab.

Το πετρελαϊκό ρευστό αποτελείται από 40 συστατικά, όπου το βαρέως κλάσμα είναι το ψευδοσυστατικό C_{36+}. Στον παρακάτω πίνακα τα συστατικά C_{12} έως C_{36+} «συμπιέστηκαν» με αποτέλεσμα να προκύψει ένα νέο βαρύ κλάσμα, το ψευδοσυστατικό C_{12+}.

Δείγμα 5374 – S1 – F έως C_{12+}, T = 424 K						
A/A	**Συστατικά**	**Moles %**	**P_c in atm**	**T_c in K**	**Omega**	**Μοριακά βάρη (gr/mole)**
1	Nitrogen – N_2	1.35	33.9	126.2	0.039	28.013
2	Carbon Dioxide – CO_2	0.35	73.8	304.1	0.239	44.01
3	Methane – C_1	16.12	46	190.4	0.011	16.043
4	Ethane – C_2	6.84	48.8	305.4	0.099	30.07
5	Propane – C_3	7.06	42.5	369.8	0.153	44.097
6	iButene – iC_4	1.05	36.5	408.2	0.183	58.124
7	nButene – nC_4	4.42	38	425.2	0.199	58.124
8	iPentane – iC_5	1.68	33.9	460.4	0.227	72.151
9	nPentane – iC_5	2.87	33.7	469.7	0.251	72.151
10	Hexanes – C_6	3.81	33.3	512.8	0.25	86
11	Heptanes – C_7	6.34	31.2	547.2	0.28	100
12	Octanes – C_8	5.82	28.9	575.6	0.312	114
13	Nonanes – C_9	4.52	26.4	602.8	0.348	128
14	Decanes – C_{10}	3.99	24.2	626.7	0.385	142
15	Undecanes – C_{11}	3.53	22.4	647.8	0.419	156
16	Dodecanes plus – C_{12+}	30.25	-	-	-	-
		Sum = 100				

Πίνακας 7.1: Πίνακας συστατικών για το δείγμα 5374 – SL – F έως C_{12+}

Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij} των συστατικών έχουν τεθεί ίσοι με μηδέν. Το C_{12+} αποτελεί το βαρύ κλάσμα και οι κρίσιμες του ιδιότητες είναι άγνωστες. Όπως

παρατηρείται στον Πίνακα 7.1, υπολείπονται οι κρίσιμες ιδιότητες, ο ακεντρικός παράγοντας και το μοριακό βάρος του C_{12+}. Μια απλή προσέγγιση των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα του C_{12+}, είναι η χρησιμοποίηση των κρίσιμων ιδιοτήτων άλλων ψευδοσυστατικών τα οποία να συμπεριφέρονται περίπου όπως το C_{12+}. Αυτό εν ολίγοις, αποτελεί ένα τρόπο ρύθμισης (Tuning) των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα για το βαρύ κλάσμα. Για τον λόγο αυτό έχουν γίνει υπολογισμοί στον Interactive_Code με την χρήση των κρίσιμων ιδιοτήτων των ψευδοσυστατικών C_{16} έως C_{26}, σαν ιδιότητες του κλάσματος του C_{12+}, οι οποίες λήφθηκαν από τον πίνακα του Katz και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.

C_{12+}	T_c in K	p_c in atm	ω	MW in gr/mole
C_{16}	740.0	16.6	0.582	222
C_{17}	755.6	15.9	0.638	237
C_{18}	766.7	15.3	0.638	251
C_{19}	777.8	14.8	0.662	263
C_{20}	789.4	14.3	0.900	275
C_{21}	801.1	13.8	0.717	291
C_{22}	811.7	13.3	0.743	300
C_{23}	822.2	13.0	0.768	312
C_{24}	831.7	12.6	0.793	324
C_{25}	841.7	12.2	0.819	337
C_{26}	850.6	11.9	0.844	349

Πίνακας 7.2 : Πίνακας κρίσιμων ιδιοτήτων, ακεντρικού παράγοντα και μοριακού βάρους των ψευδοσυστατικών C_{16} έως C_{26} κατά Katz

Η σύγκριση των 11 ψευδοσυστατικών στηρίχθηκε στο ελάχιστο σχετικό σφάλμα που απέφεραν οι κρίσιμες ιδιότητες τους στον υπολογισμό του σημείου φυσαλίδας (Pb) σε σχέση με το σημείο φυσαλίδας που υπολογίστηκε από την εργαστηριακή μελέτη της Core Lab. Επίσης σύγκριση πραγματοποίηθηκε και για το ελάχιστο σχετικό σφάλμα των ογκομετρικών συντελεστών B_o, B_g, R_s και d_{oil} σε σχέση με τους ογκομετρικούς συντελεστές και της πυκνότητας που υπολογίστηκαν από την εργαστηριακή μελέτη της Corelab στο σημείο φυσαλίδας.

Το σχετικό σφάλμα δίνεται από την εξίσωση :

$$r = \frac{\left| \hat{x}_i - x_i \right|}{\hat{x}} 100\% \qquad (7.1)$$

όπου :

$\hat{x}_i$: η τιμή κάθε ιδιότητας (Pb, B_o, R_s και d_{oil}) που υπολογίστηκε από την Core Lab στο σημείο φυσαλίδας

x_i : η τιμή κάθε ιδιότητας (Pb, B_o, R_s και d_{oil}) υπολογισμένη από τον Interactive_Code στο σημείο φυσαλίδας

Στον Πίνακα 7.3, δίνονται τα σχετικά σφάλματα τα οποία υπολογίστηκαν για το κάθε ένα ψευδοσυστατικό που χρησιμοποιήθηκε ως πιθανό βαρύ κλάσμα.

C_{12+}	r P_b %	r B_o %	r R_s %	r d_{oil} %	Total r error %
C_{16}	21.608	4.1912	10.5723	12.9451	49.317
C_{17}	19.527	0.2318	1.5516	11.749	33.0594
C_{18}	20.914	0.6854	1.6994	11.0799	34.3793
C_{19}	20.220	2.7063	7.0079	10.5197	40.4547
C_{20}	19.527	3.9644	10.1469	10.131	43.7693
C_{21}	19.527	5.1612	13.3304	9.1252	47.1438
C_{22}	19.527	6.3401	16.6629	9.7244	52.2544
C_{23}	18.833	6.8204	17.7513	8.9651	52.3699
C_{24}	18.833	7.8088	20.5519	8.785	55.9788
C_{25}	18.833	8.7946	23.3581	8.5985	59.5843
C_{26}	18.139	9.1286	24.1912	8.2048	59.6639

Πίνακας 7.3 : Πίνακας σχετικών σφαλμάτων των Pb, B_o, R_s, d_{oil} και συνολικού σχετικού σφάλματος για τα ψευδοσυστατικά C_{16} έως C_{26}

Με βάση το συνολικό ελάχιστο σφάλμα (Total error) που υπολογίστηκε για κάθε ψευδοσυστατικό, παρατηρείται πως το ψευδοσυστατικό με το μικρότερο συνολικό σφάλμα είναι το C_{17} (Total error = 33.0594%). Επίσης παρατηρείται ότι το ελάχιστο σχετικό σφάλμα του C_{17}, βρίσκεται μεταξύ των συνολικών σχετικών σφαλμάτων του C_{16} και C_{18}. Επίσης, οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας του C_{17}, βρίσκονται ενδιάμεσα των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα των C_{16} και C_{18}. Άρα γίνεται κατανοητό, πως μπορεί να υπάρχουν και άλλες κρίσιμες ιδιότητες και ακεντικοί παράγοντες ενδιάμεσα των C_{16} και C_{18}, που θα μπορούσαν να δώσουν μεγαλύτερο ή μικρότερο συνολικό σχετικό σφάλμα.

Με βάση τα παραπάνω, πραγματοποιείται μια «δευτερογενής» ρύθμιση των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα, μεταβάλλοντας κάθε φορά τα p_c T_c και ω του C_{17}, ενδιάμεσα στο όριο τιμών των p_c T_c και ω που δίνουν τα ψευδοσυστατικά C_{16} και C_{18}. Οι τιμές των νέων ρυθμιζόμενων κρισίμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα που λήφθηκαν δίνονται στον Πίνακα 7.4.

T_c in K	P_c in atm	ω
740	1,63	0.587
750	1.61	0.600
755	1.59	0.613
758	1.57	0.620
761	1.55	0.627

Πίνακας 7.4 : Πίνακας τιμών των νέων ρυθμιζόμενων κρισίμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα για το ψευδοσυστατικό C_{17}

Ο συνδυασμός των p_c T_c και ω δίνεται υπό μορφή πλέγματος στον Πίνακα 7.5 μεγέθους 5x5. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παράγονται 25 διαφορετικοί συνδυασμοί, και τα αποτελέσματα του νέου ολικού σχετικού σφάλματος μετά το τέλος της «δευτερογενής» ρύθμισης, δίνονται στον Πίνακα 7.5. Οι συνδυασμοί παρουσιάζονται ταξινομούνται από το A έως το Y.

ω

		0.0627	**0.620**	**0.613**	**0.600**	**0.587**
	740	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
T_c	**750**	*F*	*G*	*H*	*I*	*J*
	755	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*
	758	*P*	*Q*	*R*	*S*	*T*
	761	*U*	*V*	*W*	*X*	*Y*
		1.55	**1.57**	**1.59**	**1.61**	**1.63**

p_c

Πίνακας 7.5 : Πλέγμα 25 διαφορετικών συνδυασμών της δευτερογενής ρύθμισης για το C_{17}

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.6, επιλέχθηκε ο συνδυασμός, του οποίου η «δευτερογενής» ρύθμιση των p_c T_c και ω, επιφέρει μικρότερο συνολικό σχετικό σφάλμα από το συνολικό σχετικό σφάλμα του C_{17} στον Πίνακα 7.3. Ο συνδυασμός του **W** δίνει το μικρότερο συνολικό σχετικό σφάλμα 32.8949% σε σχέση με το αρχικό συνολικό σχετικό σφάλμα του ψευδοσυστατικού C_{17}, 33.0594% .

C_{17+}	T in K	p in atm	ω	r Pb %	r Bo %	r Rs %	r doil %	Total error %
A	740	1.55	0.627	22.996	1.0922	1.2231	12.8236	38.1349
B	740	1.57	0.62	22.3022	2.1357	4.3247	12.22	40.9826
C	740	1.59	0.613	22.3022	2.3564	5.0777	11.5718	41.3081
D	740	1.61	0.6	22.3022	2.6871	6.0358	11.0105	42.0356
E	740	1.63	0.587	22.3022	3.0247	7.0063	10.4597	42.7929
F	750	1.55	0.627	21.6084	1.7642	3.812	13.1124	40.297
G	750	1.57	0.62	21.6084	1.986	4.5725	12.4552	40.6221
H	750	1.59	0.613	20.9146	2.9844	7.5723	11.8581	43.3294
I	750	1.61	0.6	20.9146	3.3293	8.5718	11.2964	44.1121
J	750	1.63	0.587	20.9146	3.6812	9.5839	10.745	44.9247
K	755	1.55	0.627	21.6084	1.2924	2.781	13.2104	38.8922
L	755	1.57	0.62	20.9146	2.2605	5.7067	12.6024	41.4842
M	755	1.59	0.613	20.9146	2.4915	6.4887	11.9536	41.8484
N	755	1.61	0.6	20.9146	2.8293	7.4721	11.3905	42.6065
O	755	1.63	0.587	20.2208	1.1051	3.4823	10.8905	35.6987
P	758	1.55	0.627	20.9146	1.75	4.3072	13.3196	40.2914
Q	758	1.57	0.62	20.9146	1.9762	5.0803	12.6621	40.6332
R	758	1.59	0.613	20.2208	0.2341	1.1018	12.0627	33.6194
S	758	1.61	0.6	20.2208	0.532	1.9883	11.4999	34.241
T	758	1.63	0.587	20.2208	0.835	2.8832	10.9475	34.8865
U	761	1.55	0.627	20.9146	1.474	3.6983	13.3812	39.4681
V	761	1.57	0.62	20.2208	0.2234	0.1705	12.7717	33.3864
W	761	1.59	0.613	20.2208	0.0246	0.5268	12.1227	32.8949
X	761	1.61	0.6	20.2208	0.2706	1.407	11.5592	33.4576
Y	761	1.63	0.587	20.2208	0.5707	2.2954	11.006	34.0929

Πίνακας 7.6 : Πίνακας σχετικών σφαλμάτων των Pb, B_o, R_s, d_{oil} και συνολικού σχετικού σφάλματος για το ψευδοσυστατικό C_{17} με βάση την «δευτερογενή» ρύθμιση των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα

Με βάση τα αποτελέσματα των υπολογισμών που προηγήθηκαν, ο συνδυασμός **W** των κρίσιμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα για το ψευδοσυστατικό C_{17}, είναι αυτός που συμπεριφέρεται καλύτερα ως C_{12+}. Στην επόμενη παράγραφο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μελετών σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης, χρησιμοποιώντας ως βαρύ κλάσμα το C_{17} με p_c, T_c και ω, τις τιμές του συνδυασμού **W** (C_{17w}). Η ίδια διαδικασία πραγματοποιείται και για τις αρχικές τιμές p_c, T_c και ω του C_{17}. Και στις δύο περιπτώσεις, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε σχέση με τα εργαστηριακά αποτελέσματα της Core Lab, τα οποία δίνονται από τους Πίνακες 7.7 και 7.8.

A/A	Pressure in psi	Relative Volume in v/sv	Density in gr/cm^3	Compressibility factor in psi^{-1}x10^{-6}
1	9500	0.9132	0.7552	7.56
2	9459	0.9135	0.7550	7.58
3	8500	0.9204	0.7493	8.06
4	8000	0.9242	0.7463	8.34
5	7500	0.9281	0.7431	8.65
6	7000	0.9322	0.7398	8.99
7	6500	0.9365	0.7365	9.37
8	6000	0.941	0.7329	9.79
9	5000	0.9507	0.7254	10.81
10	4000	0.9616	0.7172	12.15
11	3000	0.9743	0.7079	14.01
12	2000	0.9893	0.6972	16.72
13	1800	0.9926	0.6948	17.39
14	1700	0.9944	0.6936	17.75
15	1600	0.9962	0.6923	18.1
16	1500	0.998	0.6911	18.48
17	1400	0.9998	0.6898	18.84
18	1392	1	0.6897	-
19	1387	1.0015	-	-
20	1383	1.0025	-	-
21	1382	1.0031	-	-
22	1378	1.0044	-	-
23	1377	1.0047	-	-
24	1367	1.0079	-	-
25	1344	1.0155	-	-
26	1307	1.0285	-	-
27	1237	1.056	-	-
28	1123	1.1109	-	-
29	957	1.225	-	-
30	755	1.4461	-	-
31	609	1.7247	-	-
32	480	2.1417	-	-
33	364	2.8106	-	-

Πίνακας 7.7 : Εργαστηριακά αποτελέσματα μελέτης σταθερής μάζας για θερμοκρασία 424 K

A/A	Pressure in psi	B_o in vol/svol	B_g in vol/svol	R_s in scf/bbl	Density in gr/cm^3
1	1392	1.531	-	529	0.6897
2	1200	1.509	0.0163	487	0.6941
3	900	1.469	0.02193	416	0.7031
4	500	1.407	0.03972	313	0.7168
5	250	1.357	0.07845	234	0.7272
6	150	1.32	0.12702	192	0.7373
7	93	1.288	0.19553	156	0.7450
8	14.7	1.128	-	0	0.7678

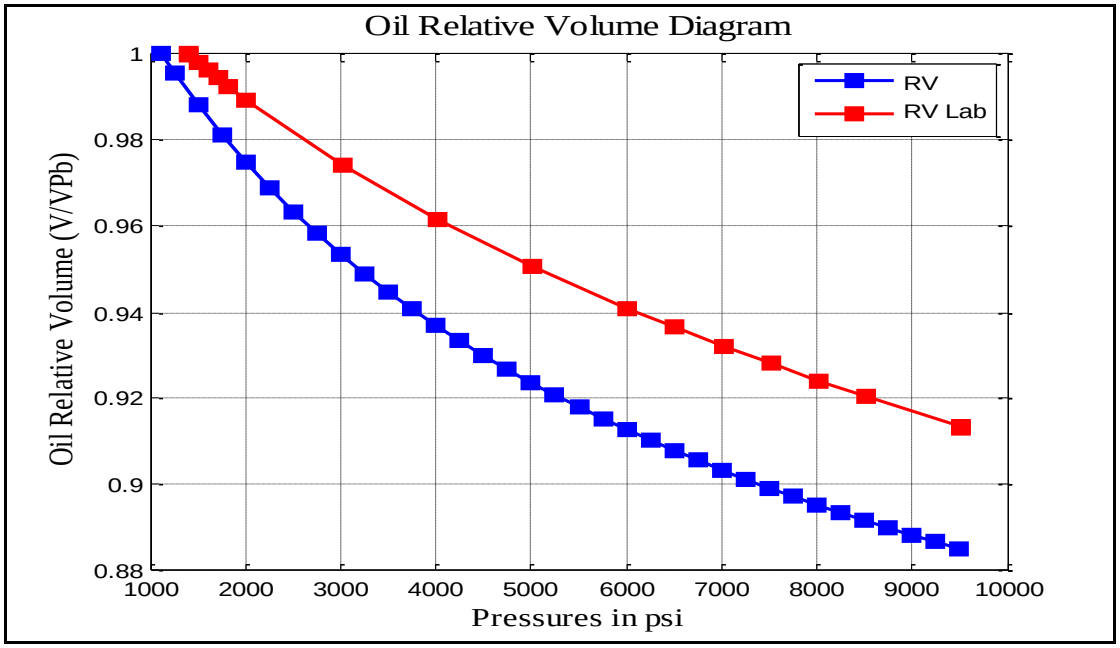
Πίνακας 7.8 : Αποτελέσματα εργαστηριακής μελέτης διαφορικής εξάτμισης για θερμοκρασία 424 K

7.2 Αποτελέσματα μελέτης σταθερής μάζας και διαφορικής εξάτμισης

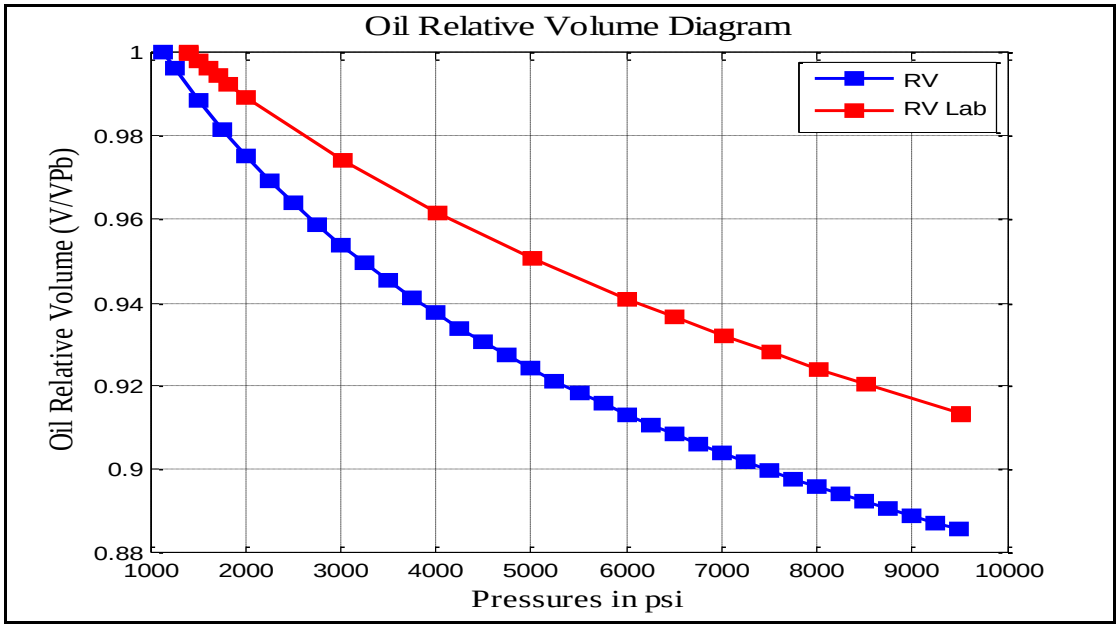
Για την μελέτη σταθερής μάζας, χρησιμοποιήθηκε ως αρχική πίεση 9500 psi, η οποία αντιστοιχεί στην αρχική πίεση που πραγματοποιήθηκε η εργαστηριακή μελέτη σταθερής μάζας από την Core Lab. Η εργαστηριακή μελέτη σταθερής μάζας πραγματοποιήθηκε για 33 διαφορετικά στάδια πίεσης, ενώ στον Interactive_Code δίνεται ως βήμα πτώσης της πίεσης 250 psi έως την πίεση στο σημείο φυσαλίδας. Σε κάθε περίπτωση των δυό συνδυσμών C_{17} και C_{17w}, υπολογίζεται διαφορετικό σημείο φυσαλίδας. Η μελέτη της διαφορικής εξάτμισης, πραγματοποιήθηκε από την πίεση στο σημείο φυσαλίδας, με βήμα πτώσης της πίεσης 50 psi έως την ατμοσφαιρική πίεση.

7.2.1 Διαγράμματα μελέτης σταθερής μάζας του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K με την χρήση του ψευδοσυστατικού C_{17} ως βαρύ κλάσμα C_{12+}

Στα Διαγράμματα 7.1 – 7.2 παρουσιάζονται οι τιμές του σχετικού όγκου του δείγματος στην μονοφασική περιοχή συναρτήσει της πίεσης σε θερμοκρασία 424 K. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται οι εργαστηριακές τιμές και οι τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν από τον Interactive_Code.

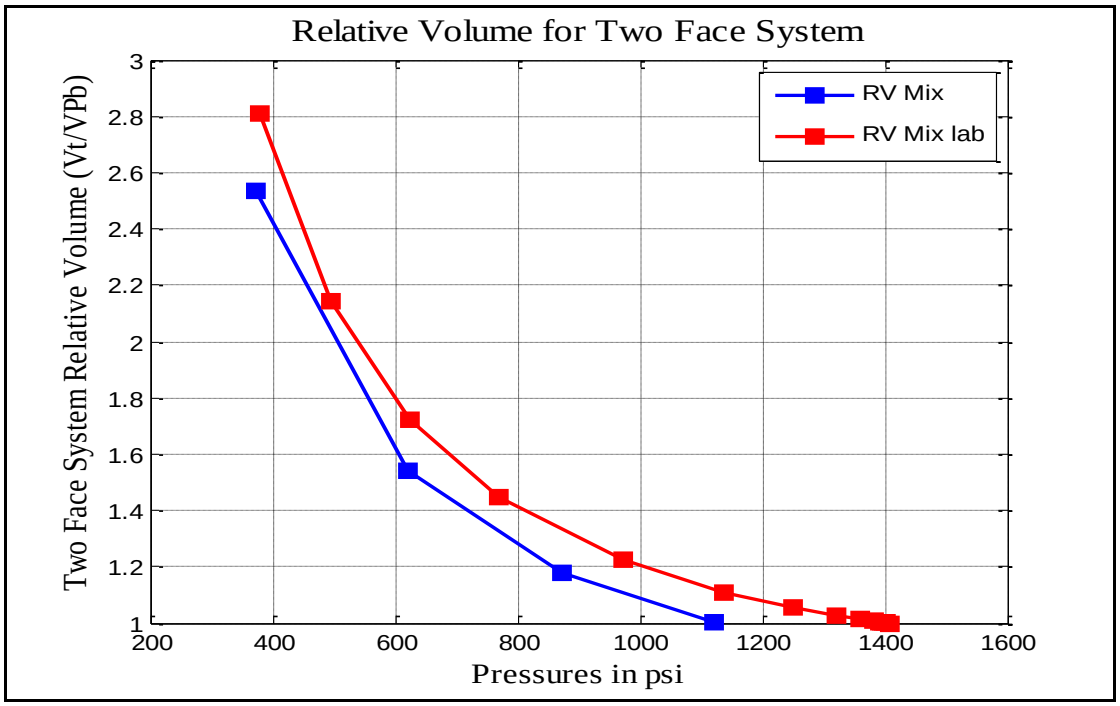


Διάγραμμα 7.1 : Σχετικός όγκος του δείγματος 5374 – S1 – F στη μονοφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122,0948 psi

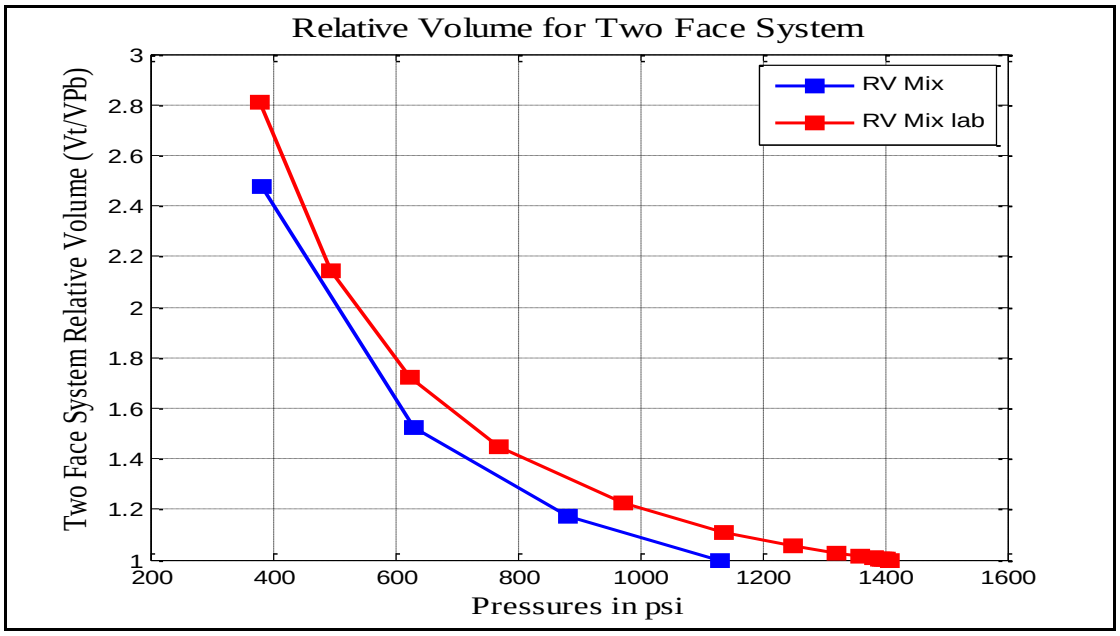


Διάγραμμα 7.2 : Σχετικός όγκος του δείγματος 5374 – S1 – F στη μονοφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi

Στα Διαγράμματα 7.3 – 7.4 παρουσιάζονται οι τιμές του σχετικού όγκου του δείγματος στη διφασική περιοχή συναρτήσει της πίεσης σε θερμοκρασία 424 K. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται οι εργαστηριακές τιμές και οι τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν από τον Interactive_Code.

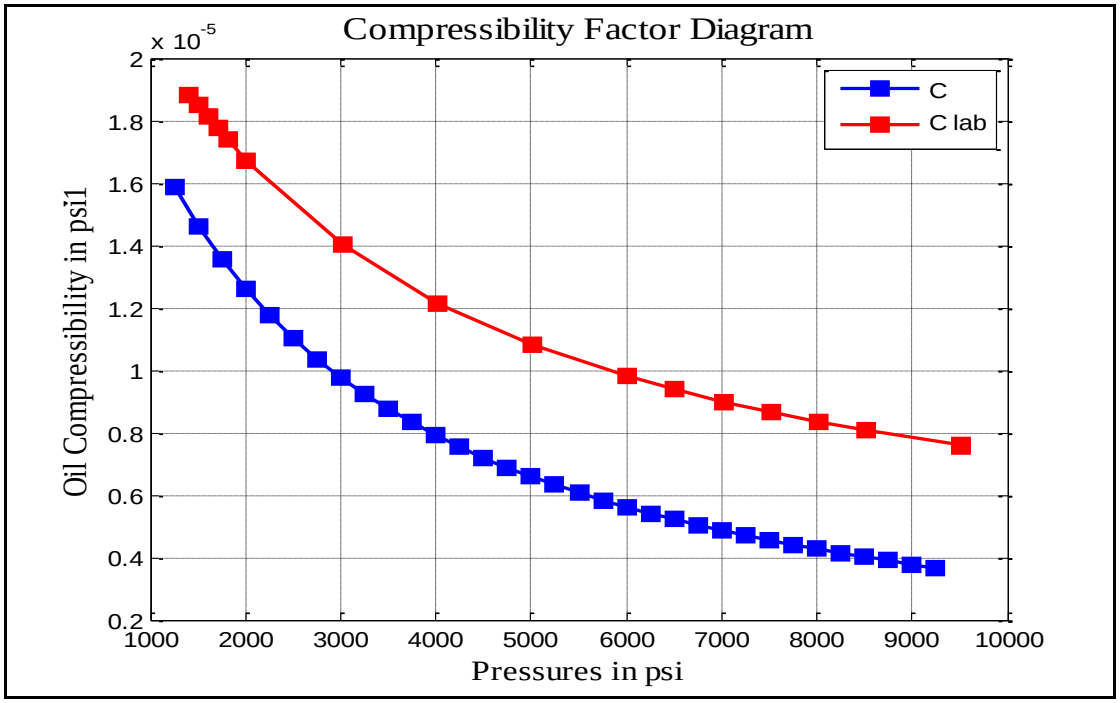


Διάγραμμα 7.3 : Σχετικός όγκος του δείγματος 5374 – S1 – F στη διφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122,0948 psi

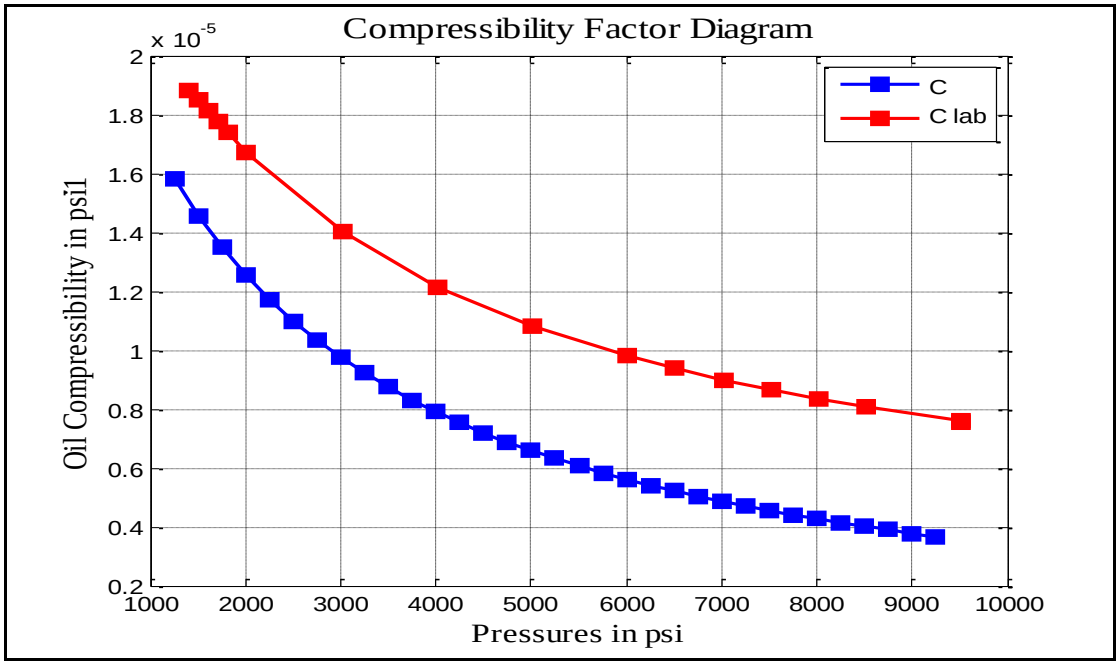


Διάγραμμα 7.4 : Σχετικός όγκος του δείγματος 5374 – S1 – F στη διφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi

Στα Διαγράμματα 7.5 – 7.6 παρουσιάζονται οι τιμές της ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας του υγρού δείγματος στη μονοφασική περιοχή συναρτήσει της πίεσης σε θερμοκρασία 424 K. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται οι εργαστηριακές τιμές και οι τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν από τον Interactive_Code.

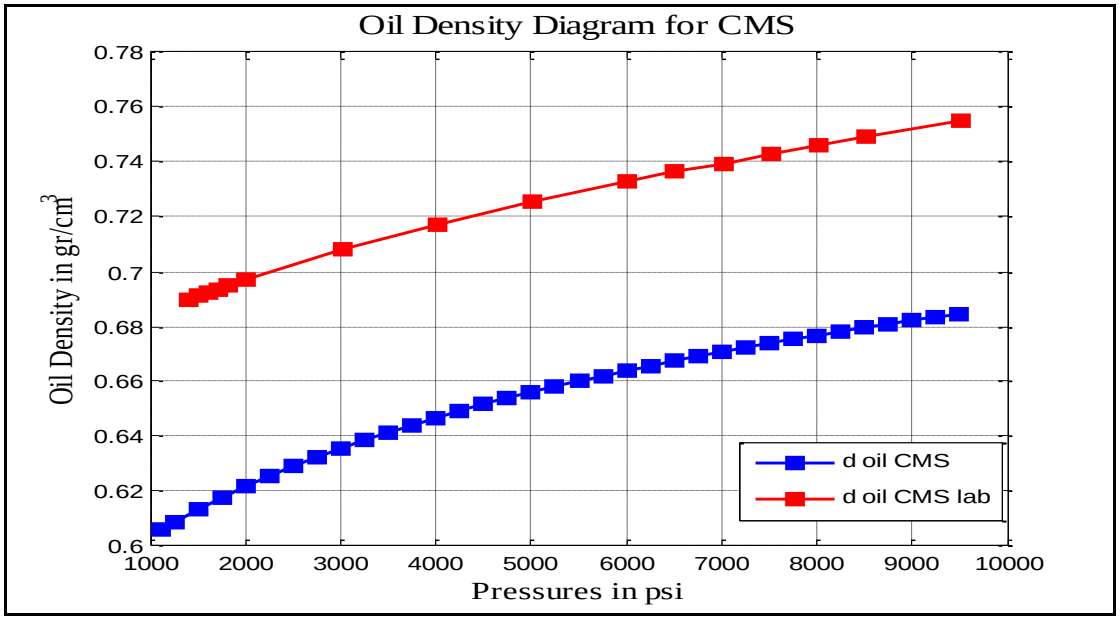


Διάγραμμα 7.5 : Ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα της υγρής φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122,0948 psi

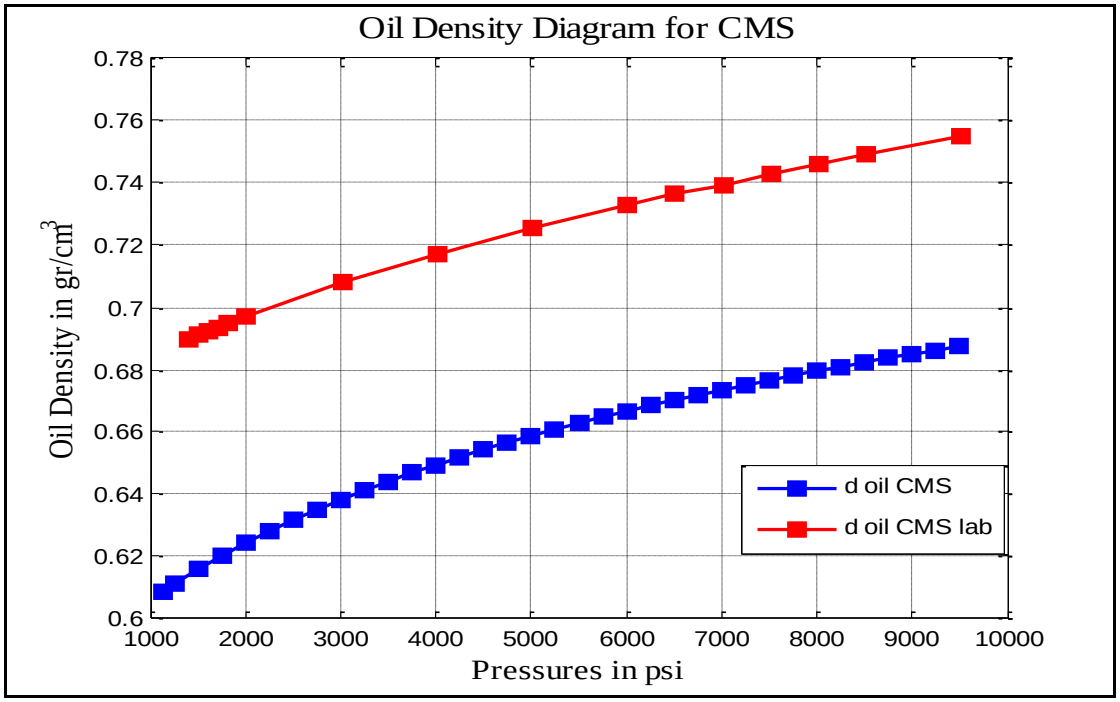


Διάγραμμα 7.6 : Ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα της υγρής φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi

Στα Διαγράμματα 7.7 – 7.8 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας του υγρού δείγματος στη μονοφασική περιοχή συναρτήσει της πίεσης σε θερμοκρασία 424 K. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται οι εργαστηριακές τιμές και οι τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν από τον Interactive_Code.



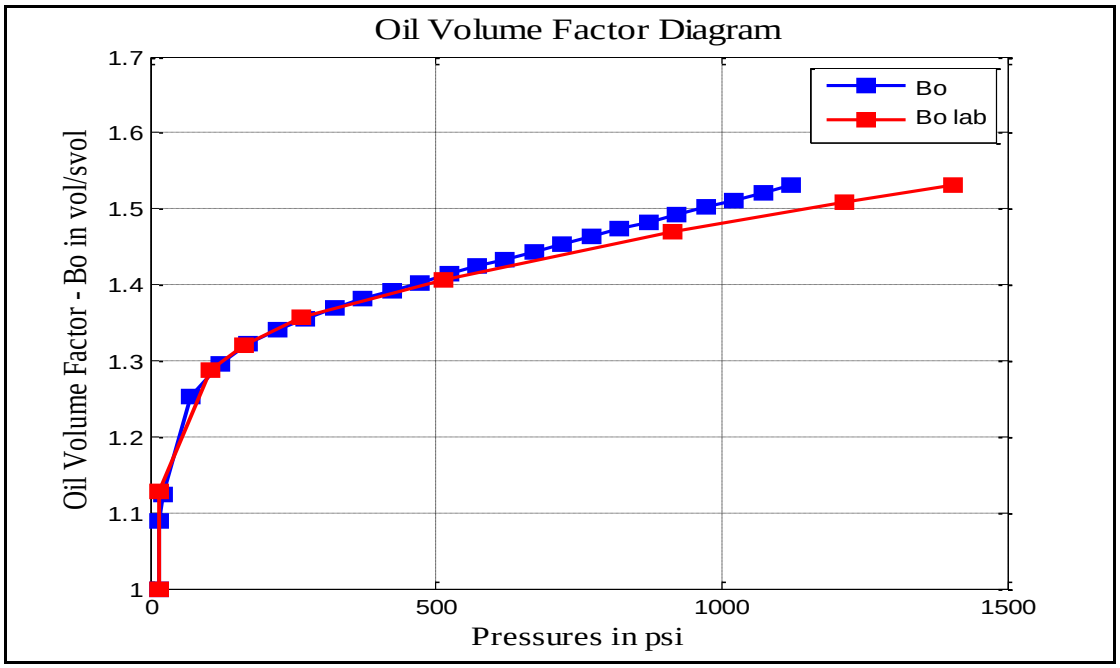
Διάγραμμα 7.7 : Πυκνότητα του υγρού δείγματος 5374 – S1 – F στη μονοφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122,0948 psi



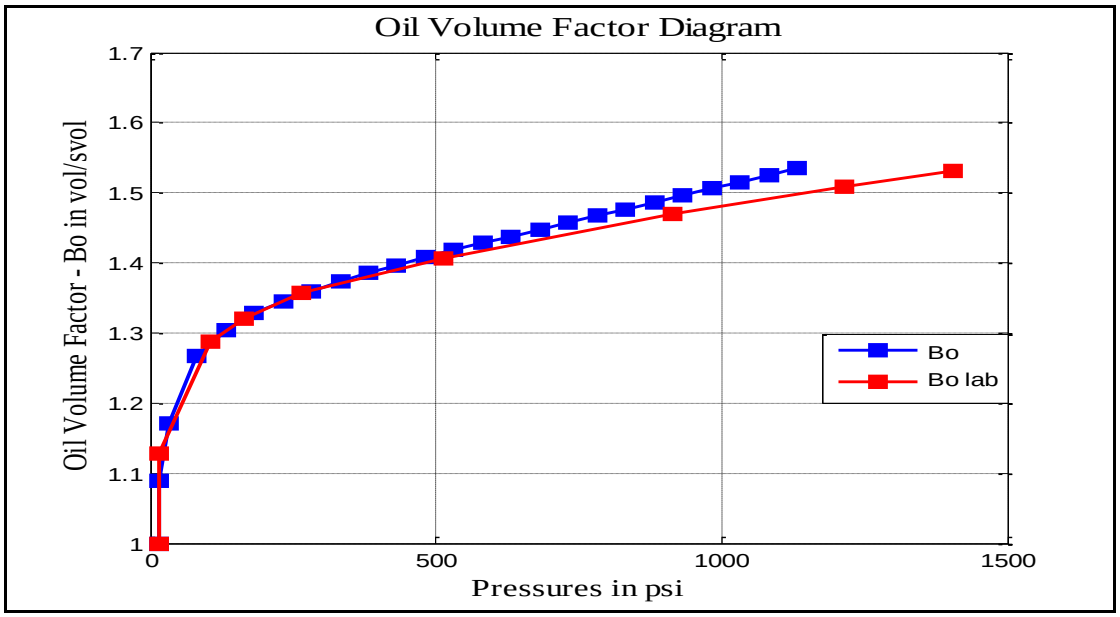
Διάγραμμα 7.8 : Πυκνότητα του υγρού δείγματος 5374 – S1 – F στη μονοφασική περιοχή στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi

7.2.2 Διαγράμματα μελέτης διαφορικής εξάτμισης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K με την χρήση του ψευδοσυστατικού C_{17}, ως βαρύ κλάσμα C_{12+}

Στα Διαγράμματα 7.9 – 7.10 παρουσιάζονται οι τιμές του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού υγρής φάσης B_o συναρτήσει της πίεσης σε θερμοκρασία 424 K. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται οι εργαστηριακές τιμές και οι τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν από τον Interactive_Code.

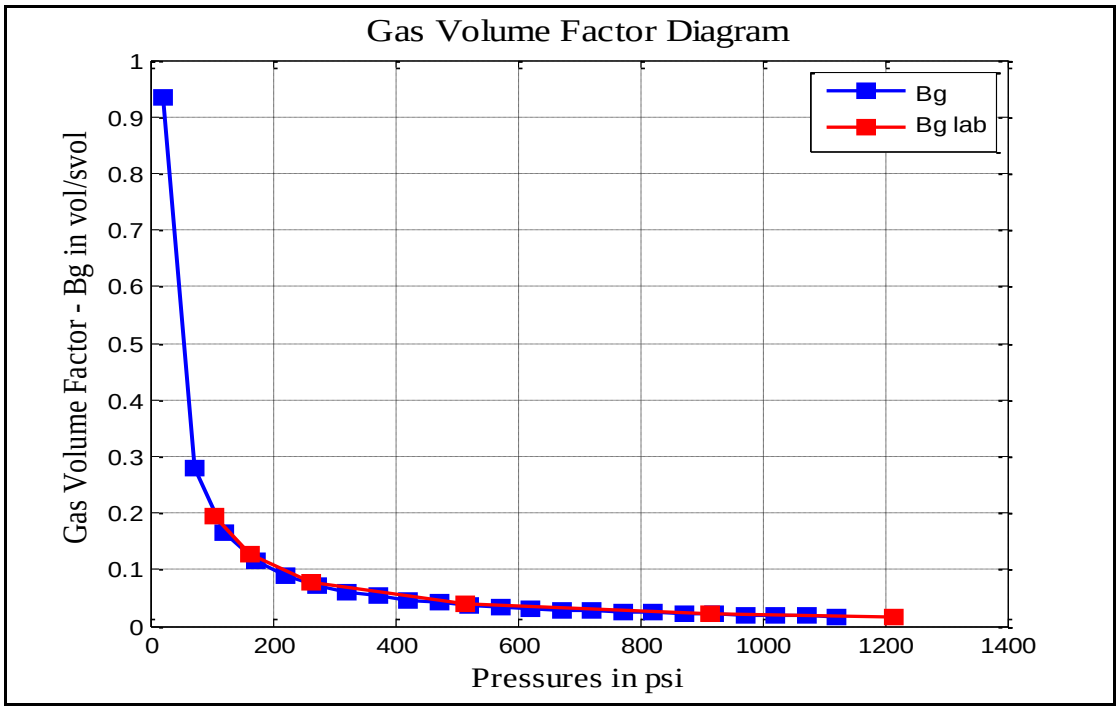


Διάγραμμα 7.9 : Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122.0948 psi

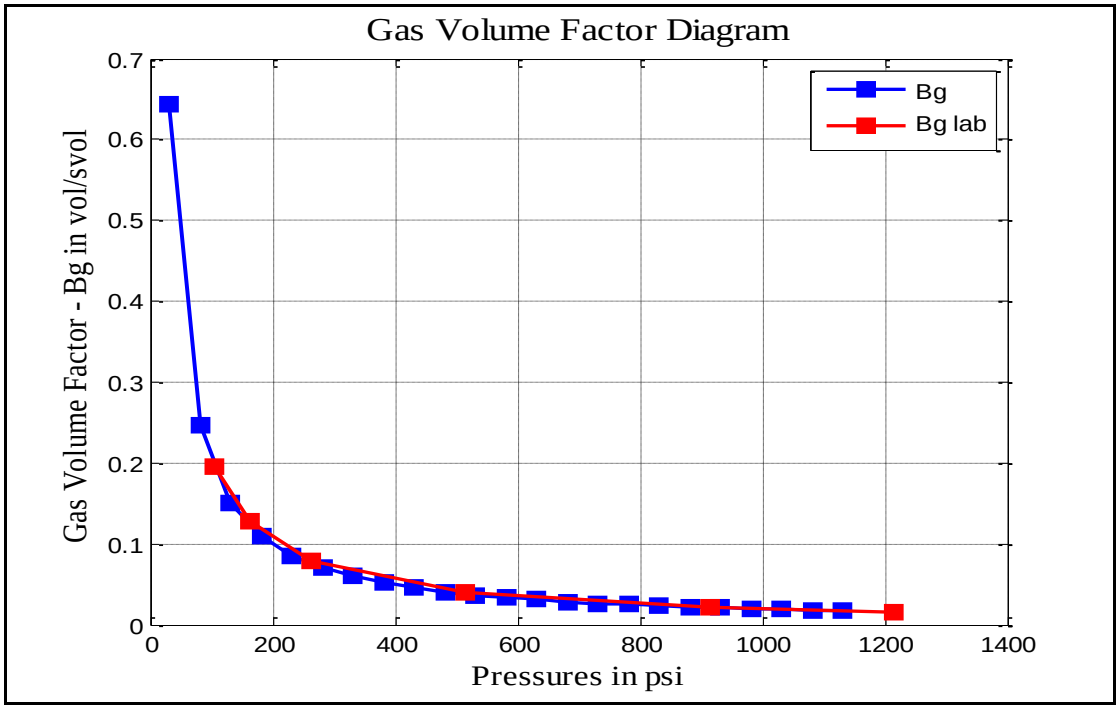


Διάγραμμα 7.10 : Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού υγρής φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi

Στα Διαγράμματα 7.11 – 7.12 παρουσιάζονται οι τιμές του ογκομετρικού συντελεστή σχηματισμού αέριας φάσης B_g συναρτήσει της πίεσης σε θερμοκρασία 424 K. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται οι εργαστηριακές τιμές και οι τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν από τον Interactive_Code.

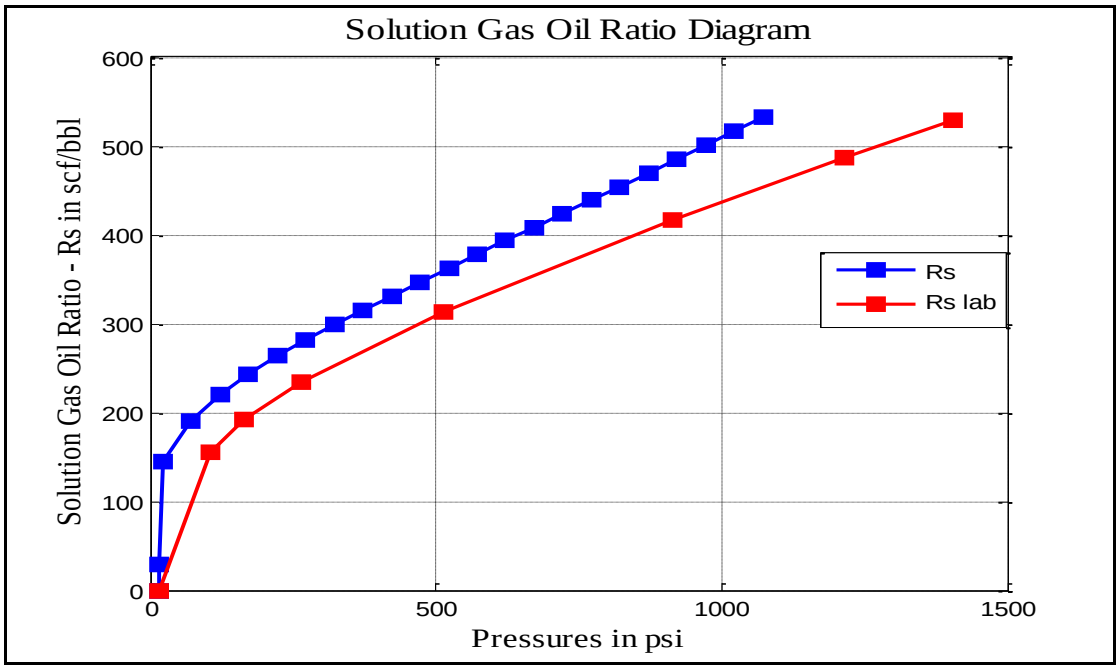


Διάγραμμα 7.11 : Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122.0948 psi

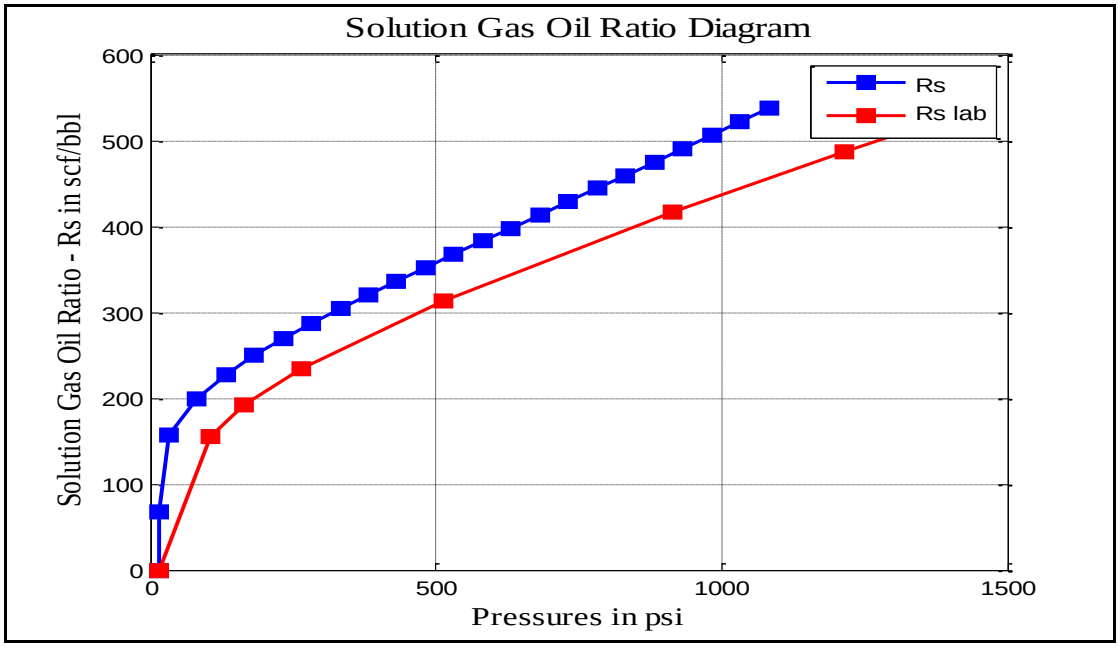


Διάγραμμα 7.12 : Ογκομετρικός συντελεστής σχηματισμού αέριας φάσης του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi

Στα Διαγράμματα 7.13 – 7.14 παρουσιάζονται οι τιμές του λόγου αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο R_s συναρτήσει της πίεσης σε θερμοκρασία 424 K. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται οι εργαστηριακές τιμές και οι τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν από τον Interactive_Code.

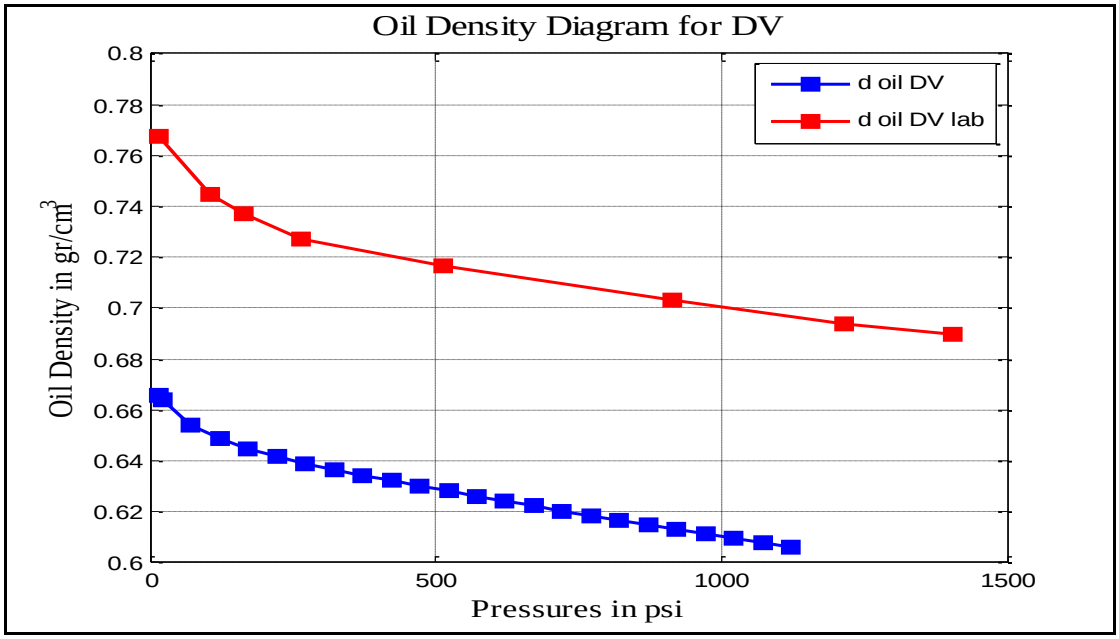


Διάγραμμα 7.13 : Λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122.0948 psi

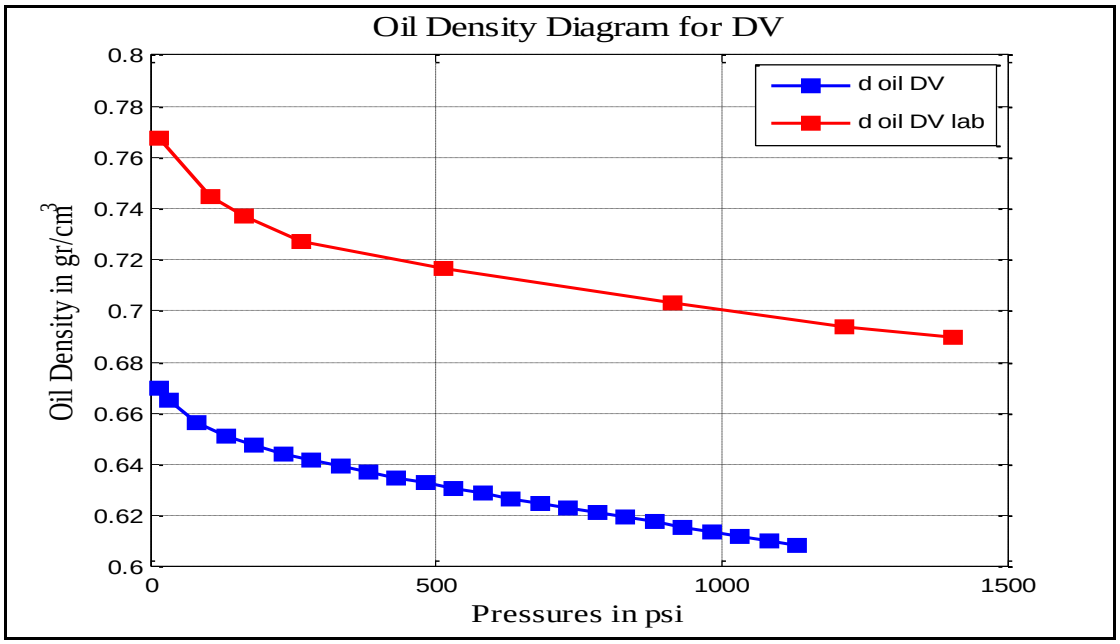


Διάγραμμα 7.14 : Λόγος αερίου εν διαλύσει στο πετρέλαιο του δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi

Στα Διαγράμματα 7.15 – 7.16 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας της υγρής φάσης συναρτήσει της πίεσης σε θερμοκρασία 424 K. Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται οι εργαστηριακές τιμές και οι τιμές οι οποίες υπολογίστηκαν από Interactive_Code.



Διάγραμμα 7.15 : Πυκνότητα του υγρού δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17w} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1122.0948 psi



Διάγραμμα 7.16 : Πυκνότητα του υγρού δείγματος 5374 – S1 – F στους 424 K, με βαρύ κλάσμα το C_{17} συναρτήσει της πίεσης με σημείο φυσαλίδας 1131.8534 psi

7.3 Παρατηρήσεις – Συμπεράσματα – Προτάσεις

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε ο προσομοιωτής μελετών PVT, Interactive_Code. Πρόκειται για ένα αλγόριθμο προσομοίωσης ο οποίος χρησιμοποιεί ως κυβική καταστατική εξίσωση την εξίσωση των Peng – Robinson.

Βασική προϋπόθεση για την λειτουργία του Interactive_Code ήταν η σύνταξη του αλγόριθμου επίλυσης του προβλήματος θερμοδυναμικής σταθερότητας και του αλγόριθμου επίλυσης του προβλήματος εκτόνωσης του διφασικού ρευστού. Οι δύο αυτοί αλγόριθμοι είναι μείζονος σημασίας καθώς ο πρώτος αλγόριθμος προβλέπει το κατά πόσο το ρευστό θα διαχωριστεί σε δύο (ή και περισσότερες) φάσεις και ο δεύτερος, εφ' όσον πραγματοποιηθεί διαχωρισμός, υπολογίζει την σύσταση της υγρής και αέριας φάσης του ρευστού και το μοριακό κλάσμα. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο υπολογισμός των συστάσεων της υγρής και αέριας φάσης αλλά και του μοριακού κλάσματος, είναι αναγκαίος για τον υπολογισμό των όγκων της υγρής και αέριας φάσης.

Ιδιαίτερη βαρύτητα δόθηκε στον υπολογισμό του μοριακού κλάσματος. Όπως αναφέρθηκε στο Κεφ. 5, ο υπολογισμός του μοριακού κλάσματος πραγματοποιείται με την επίλυση της εξίσωσης των Rachford – Rice, χρησιμοποιώντας την αριθμητική μέθοδο Newton - Raphson. Με την χρήση της εξίσωσης των Rachford – Rice, η Newton – Raphson μπορούσε να συγκλίνει σε συνθήκες μακριά από το κρίσιμο σημείο αλλά δεν μπορούσε να συγκλίνει σε συνθήκες κοντά στο κρίσιμο σημείο. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα ο αλγόριθμος να μην μπορεί να λειτουργήσει σωστά και να μην δίνει αποτέλεσμα. Γι' αυτό τον λόγο η κλασική Rachford – Rice αντικαταστάθηκε από την τροποποιημένη συνάρτηση των Yinghui Li και Russell T.

Επίσης, κατά την επίλυση του προβλήματος ισορροπίας φάσεων, υπήρχαν περιπτώσεις όπου δεν ίσχυε η ισότητα τάσης διαφυγής. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιείτο υπολογισμός νέων συντελεστών ισορροπίας με την εισαγωγή του Ιακωβιανού μητρώου στην Newton – Raphson. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό νέου μοριακού κλάσματος αλλά και την διατήρηση της ισότητας τάσης διαφυγής.

Με βάση τον Πίνακα 7.2, επιλέγηκε το ψευδοσυστατικό C_{17} ως το καλύτερο δυνατό ψευδοσυστατικό, το οποίο μπορεί με τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα του, να συμπεριφερθεί ως το βαρύ κλάσμα C_{12+}. Η συνεχής αλλαγή των κρίσιμων ιδιοτήτων του βαρέως κλάσματος λειτουργούσε ως μία μορφής ρύθμισης του Interactive_Code. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα στο τέλος να επιλεχθεί ένα ψευδοσυστατικό το οποίο συμπεριφέρεται ως βαρύ κλάσμα και δίνει τα καλύτερα δυνατά αποτέλεσμα συγκρινόμενα με αυτά της εργαστηριακής μελέτης. Επιλέχθηκε το C_{17} λόγω του μικρότερου συνολικού σχετικού σφάλματος που παρουσίασε κατά τον υπολογισμό του σχετικού σφάλματος της πίεσης φυσαλίδας, των ογκομετρικών συντελεστών Bo, Rs και της πυκνότητας του υγρού στο σημείο φυσαλίδας. Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε ως προς το σημείο φυσαλίδας, αλλά και τις τιμές των Bo, Rs και της πυκνότητας του υγρού της εργαστηριακής μελέτης της Core Lab στο σημείο φυσαλίδας. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε μια δευτερογενής ρύθμιση των p_c, T_c και ω του C_{17}, με σκοπό να διαπιστωθεί εάν θα επιφέρουν μικρότερο συνολικό σχετικό σφάλμα.

Με βάση τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.2 και 7.4, γίνεται κατανοητό, ότι η παραμικρή μεταβολή των p_c, T_c και ω, μεταβάλλει το συνολικό σχετικό σφάλμα. Από το C_{26} έως το C_{17}, το συνολικό σχετικό σφάλμα μειωνώταν, ενώ από το C_{17} έως το C_{16}

το συνολικό σχετικό σφάλμα αυξήθηκε. Άρα η μεταβολή των p_c, T_c και ω, στο εύρος των τιμών του Πίνακα 7.3, θα επιφέρει μεταβολή στο συνολικό σχετικό σφάλμα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να βρεθεί το C_{17w}, του οποίου τα p_c, T_c και ω έδωσαν μικρότερο συνολικό σχετικό σφάλμα σε σχέση με αυτό του C_{17}.

Παρατηρώντας τα Διαγράμματα 7.1 – 7.16, οι καμπύλες του Interactive_Code, ακολουθούν τις πρότυπες καμπύλες της εργαστηριακής μελέτης της Core Lab. Η απόκλιση τους από τις εργαστηριακές, οφείλεται σε δύο λόγους. Πρώτον, η κυβική καταστατική εξίσωση των Peng – Robinson που χρησιμοποιήθηκε, πάσχει στον υπολογισμό των όγκων, με αποτέλεσμα να παρατηρείται απόκλιση στα διαγράμματα των RV, RV_{mix}, C, B_o, B_g και R_s. Αυτό έχει και ως αποτέλεσμα, την μεγάλη απόκλιση που παρατηρείται στα διαγράμματα της πυκνότητας του υγρού (d_{oil}), καθώς η πυκνότητα εξαρτάται από τον όγκο (ρ =m/V). Δεύτερον, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφ.7, οι συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) έχουν τεθεί ίσοι με το μηδέν. Άρα μεταβάλλεται ο συντελεστής συμπιεστότητας και συνάμα ο υπολογισμός των όγκων.

Παρακάτω δίνονται ορισμένες προτάσεις οι οποίες θα μπορούσαν να βελτιώσουν την λειτουργία του μοντέλου προσομοίωσης και να δώσουν καλύτερα αποτελέσματα :

- Ο υπολογισμός του όγκου του υγρού πετρελαίου εξαρτάται από τον συντελεστή συμπιεστότητας (Z). Άρα αλλάζοντας την κυβική καταστατική εξίσωση υπολογισμού του συντελεστή συμπιεστότητας στο πρόγραμμα, ταυτόχρονα αλλάζει και η υπολογισθείσα τιμή του όγκου του υγρού σε κάθε στάδιο πίεσης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να αλλάζει και η πυκνότητα του υγρού.
- Σημαντικό ρόλο στον υπολογισμό του σημείου φυσαλίδας παίζουν οι κρίσιμες ιδιότητες του βαρέως συστατικού και στην προκειμένη περίπτωση του C_{12+}. Σωστή εκτίμηση των τιμών αυτών μπορεί να δώσει καλύτερα αποτελέσματα στον υπολογισμό του σημείου φυσαλίδας.
- Θα μπορούσε στο πρόγραμμα να ενσωματωθεί αλγόριθμος ο οποίος θα ρύθμιζε (Tuning) την καταστατική εξίσωση (δηλαδή να τροποποιούσε κατάλληλα τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών) έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται οι διαφορές από την εργαστηριακή μελέτη.
- Επίσης θα μπορούσε να ενσωματωθεί αλγόριθμος διόρθωσης των υπολογισμένων όγκων (Volume Shift). Αυτό θα έλυνε το βασικό πρόβλημα του προβλήματος εκτόνωσης ενός διφασικού ρευστού, που είναι ο μη ακριβής υπολογισμός των όγκων.

Βιβλιογραφία

[1] Βαρότσης Ν. : ‘‘ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ’’, Χανιά Σεπτέμβριος 2007, Κεφ. 1, Πίνακας 1

[2] Πασαδάκης Ν.: ‘‘Ορυκτά Καύσιμα’’, Χανιά, 2007

[3] Βαρότσης Ν., Πασαδάκης Ν., Χαμηλάκη Ε.: ‘‘ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 2’’, Χανιά, Σεπτέμβριος 2002

[4] Whitson C.H, Brule M.R. : ‘Phase Behavior’, SPE Volume 20, Texas 2000, Chapter 2, Fig. 2.7, **7**

[5] CoreLab Reservoir Optimization.: ‘‘Example Black Oil PVT For Good Oil Well’’, RFLA 2009 xxxx

[6] CoreLab Reservoir Optimization.: ‘‘Example Black Oil PVT For Good Oil Well’’, RFLA 2009 xxxx

[7] Γεντεκάκης. Ι. : ‘ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ’, Χανιά, Ιανουάριος 2003, **16**

[8] Atkins P.W. : ‘Φυσικοχημεία’, τόμος Ι, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, Οκτώβριος 2005, **28-29**

[9] Κουρεμένου Δ.Α. : ‘ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ Ι’, εκδόσεις Συμεών, Αθήνα 1991, **144-146**

[10] Βαρότσης Ν. : ‘ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ’, Χανιά, Σεπτέμβριος 2007, Κεφ. 2**, 45-49**

[11] Whitson C.H, Brule M.R. : ‘Phase Behavior’, SPE Volume 20, Texas 2000, Chapter 2, Fig. 2.7, **7**

[12] Whitson C.H, Brule M.R. : ‘Phase Behavior’, SPE Volume 20, Texas 2000, Chapter 5, **4**

[13] Redlich O and Kwong, J.N.S. : ‘On the Thermodynamics of Solutions.V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions’, Chem.Rev, (1949)

[14] Soave G.: ‘Equilibrium Constants from a Modified Redlich – Kwong Equation of State’, Chem. Eng. Sci. (1972) **27,** No. 6, 1197

[15] Peng D.Y. and Robinson D.B.: ‘A new-constant Equation of State’, Ind. & Eng. Chem. (1976) **15,** No. 1, 59

[16] Whitson C.H, Brule M.R. : ‘Phase Behavior’, SPE Volume 20, Texas 2000, Chapter 4, **3**
[17] Whitson C.H, Brule M.R. : ‘Phase Behavior’, SPE Volume 20, Texas 2000, Chapter 4, **4**

[18] Γεώργιος Σ. Σοφιανός, Ευάγγελος Θ. Τυχόπουλος : ‘Αριθμητική Ανάλυση’, Εκδόσεις Σταμούλλη Α.Ε, Αθήνα 2005, **132**

[19] Ακριβής Γ. Δ., Δουγάλης Β. Α : ‘ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ’, Δεύτερη αναθεωρημένη έκδοση, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2005, **47**

[20] http://www.chem.mtu.edu/~tbco/cm3450/succ_subs.pdf, πρόσβαση 16/02/12

[21] Γεώργιος Σ. Σοφιανός, Ευάγγελος Θ. Τυχόπουλος : 'Αριθμητική Ανάλυση', Εκδόσεις Σταμούλλη Α.Ε, Αθήνα 2005, **120**

[22] http://esperia.iesl.forth.gr/~kafesaki/Applied-Mathematics/linear-algebra/tensors-matrices-part-print.pdf, πρόσβαση 16/02/12

[23] Strang. G : 'ΓΡΑΜΜΙΚΗ ΑΛΓΕΒΡΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ', Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 2006, **22-25**

[24] http://en.wikipedia.org/wiki/Matrix_multiplication, πρόσβαση 17/02/12

[25] http://orion.uwaterloo.ca/~hwolkowi/matrixcookbook.pdf, πρόσβαση 20/02/12

[26] Baker L.E, Pierce A.C and Luks K.D. : ''Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria'', SPEJ (October 1982) 731, Trans., AIME, **273**

[27] Michelsen M.L. : ''The isothermal flash problem. Part I. Stability'', Fluid Face Equilibria (1982), **9**, 1

[28] http://users.auth.gr/dtsiplak/files/Download/physical%20chemistry.pdf, πρόσβαση 25/02/12

[29] Whitson C.H, Brule M.R.: ''Phase Behaviour'', SPE Volume 20, Texas 2000, Chapter 4, Fig. 4.8, **10**

[30] Whitson C.H, Brule M.R.: ''Phase Behaviour'', SPE Volume 20, Texas 2000, Chapter 4, Fig. 4.11b, **14**

[31] Wilson G.M.: ''A Modified Redlich-Kwong Equation of State, Application to General Physical Data Calculations'', paper 15c presented at the 1969 AIChE Natl. Meeting, Cleveland, Ohio

[32] Whitson C.H, Brule M.R.: ''Phase Behaviour'', SPE Volume 20, Texas 2000, Chapter 4, Table 4.6, **15**

[33] Rachford H.H, Rice J.D.: ''Procedure for Use of Electrical Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium'', JPT, (October 1952) 19, Trans., AIME, **195**

[34] Whitson C.H, Brule M.R.: ''Phase Behaviour'', SPE Volume 20, Texas 2000, Chapter 4, Fig. 4.6, **7**

[35] Li Y, Johns R.T.: ''A Rapit and Robust Method to Replace Rachford – Rice in Flash Calculations'', SPE 106080, February 2007

[36] Li Y, Johns R.T.: ''A Rapit and Robust Method to Replace Rachford – Rice in Flash Calculations'', SPE 106080, February 2007, Fig. 3