Primjena kubične jednadžbe stanja na prošireni opis PVT svojstava fluida

Petrović, Valentino

Master's thesis / Diplomski rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:617935

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-14**

Repository / Repozitorij:

Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
Diplomski studij naftnog rudarstva

PRIMJENA KUBIČNE JEDNADŽBE STANJA NA PROŠIRENI OPIS PVT SVOJSTAVA FLUIDA

Diplomski rad

Valentino Petrović
N-226

Zagreb, 2018

Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet

Diplomski rad

PRIMJENA KUBIČNE JEDNADŽBE STANJA NA PROŠIRENI OPIS PVT SVOJSTAVA FLUIDA

VALENTINO PETROVIĆ

Diplomski rad je izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno inženjerstvo
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Sažetak:

U radu je opisan postupak računanja volumetrijskih i termodinamičkih svojstava ležišnog fluida kubičnom jednadžbom stanja. Kako bi postupak bio moguć, potrebno je karakterizirati fluid, odnosno podesiti jednadžbu stanja, tako da ona vrijedi za samo taj fluid i njome se može dobiti točan odnos volumetrijskih svojstava za zadani p,T uvjet. Sa podešenom jednadžbom stanja se mogu računati ostala termodinamička svojstva čija vrijednost je potrebna uslijed različitih procesa tijekom proizvodnje nafte i plina.

Ključne riječi: entalpija, entropija, Joule Thomsonov prigušni efekt, Peng Robinson, ravnotežni omjeri, binarni interakcijski parametri, acentrični faktor, fugacitet, fazna ravnoteža

Diplomski rad sadrži: 75 stranica, 24 tablice, 20 slika i 65 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

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

Mentor: Dr. sc. Domagoj Vulin, izvanredni profesor RGNF-a

Ocjenjivači: 1. Dr. sc. Domagoj Vulin, izvanredni profesor RGNF-a
2. Dr. sc. Tomislav Kurevija, izvanredni profesor RGNF-a
3. Dr.sc. Luka Perković, docent RGNF-a

Datum obrane: 28. rujan 2018. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology
and Petroleum Engineering

Master's Thesis

APPLICATION OF EQUATION OF STATE ON EXTENDED CHARACTERIZATION OF FLUID PVT PROPERTIES

VALENTINO PETROVIĆ

Theisis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Petroleum Engineering,
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract:

This thesis contains the procedure for the calculation of thermodynamic properties of reservoir fluids using cubic equation of state. In order to do so, it is necessary to characterize the fluid, and respectively tune the equation of state parameters, so it will be valid for only that particular fluid and accurate volumetric properties can be obitained using that equation for any given p,T condition. Once the equation is tuned, other thermodynamic properties, whose values are needed during different oil and gas production processes, can be obtained.

Keywords: enthalpy, entropy, Joule Thomson effect, Peng Robinson, equilibrium ratio, binary interaction parameters, acentric factor, fugacity, phase equilibrium

Thesis contains: 75 pages, 24 tables, 20 figures and 65 references

Original in: Croatian

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

Supervisor: Assistant Professor Domagoj Vulin, PhD

Reviewers: 1. Assistant Professor Domagoj Vulin, PhD
2. Assistant Professor Tomislav Kurevija, PhD
3. Associate Professor Luka Perković. PhD

Date of defense: September 28th, 2018, University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

SADRŽAJ

POPIS TABLICA: I

POPIS SLIKA: II

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA: III

1. UVOD 1

2. TEORIJSKE POSTAVKE 3

2.1. Kriterij fazne ravnoteže 3

2.1.1. Kemijski potencijal 6

2.1.2. Fugacitet 8

2.1.3. Aktivitet 10

2.2. Ravnotežni omjer 11

2.2.1. Raoultov zakon 12

2.2.2. Henrijev zakon 13

2.2.3. Grafičke metode 15

2.2.4. Empirijske korelacije 16

2.3. Računanje fazne ravnoteže 16

2.3.1. Računanje fazne ravnoteže između plinske i tekuće faze 17

2.4. Karakterizacija C_{7+} frakcije 19

2.4.1. Generalizirane korelacije 22

2.4.1.1. Watsonov karakterizacijski faktor 22

2.4.1.2. Riazi, Daubert generalizirana korelacija (1980) 23

2.4.1.3. Kesler Lee korelacija (1976): 24

2.4.2. Dijeljenje plus frakcije 25

2.4.2.1. Katzova metoda (1983) 27

2.4.2.2. Whitsonova metoda (1983) 27

2.5. Kubična jednadžba stanja 28

2.5.1. van der Waalsova jednadžba (1873): 28
2.5.2. Redlich Kwong jednadžba stanja (1949) 31
2.5.3. Soave Redlich Kwong jednažba stanja (1972) 32
2.5.4. Peng Robinson jednadžba stanja (1976) 33
2.5.5. Ostale kubične jednadžbe stanja: 33
2.6. Modifikacije jednadžbe stanja prilikom primjene na smjese 34
2.6.1. Pravila miješanja 34
2.6.2. Binarni interakcijski parametar 35
2.6.2.1. Cheueh Prausnitz metoda (1967): 35
2.6.2.2. Elliot, Daubert korelacija (1985) 36
2.6.2.3. Nikos korelacija (1986) 36
2.6.2.5. Preporučeni binarni interakcijski parametri između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih sastavnica ležišnih fluida 38
2.6.3. Peneluxov volumni pomak 39
2.7. Podešavanje jednadžbe stanja 41
2.7.1. Uzroci pogrešnih rezultata jednadžbe stanja 42
2.7.2. Pristupi podešavanja jednadžbe stanja 43
2.8. Računanje termodinamičkih parametara preko kubične jednadžbe stanja 44
2.8.1. Termodinamička svojstva idealnog plina 44
2.8.1.1. Aly korelacija (1981) 45
2.8.1.2. Passut, Danner (1972) metoda: 47
2.8.1.3. Reid et al. metoda (1987) 48
2.8.2. Računanje termodinamičkih parametara realnih plinova 49
3. Procedura računanja volumetrijskih i termodinamičkih svojstava 51
3.1. Karakterizacija fizikalnih parametara ležišnog fluida 52
3.2. Proračun fazne ravnoteže 54
3.3. Prvi korak regresije 56

3.4. Drugi korak regresije 57
3.5. Računanje termodinamičkih parametara ležišnog fluida 58
4. Rezultati 60
4.1. Rezultati postupka proračuna fizikalnih parametara ležišnog fluida 60
4.2. Rezultati proračuna fazne ravnoteže 61
4.3. Rezultati proračuna regresije 62
4.4. Rezultati proračuna termodinamičkih parametara 63
5. Zaključak 69
6. LITERATURA 71

POPIS TABLICA:

Tablica 2-1. Fizikalna svojstva definiranih komponenti 19
Tablica 2-2. Generalizirana fizikalna svojstva za C_{6+} frakciju 20
Tablica 2-3. Koeficijenti iz jednadžbe (2-58) 21
Tablica 2-4. konstante iz jednadžbe (2-61) 23
Tablica 2-5. Konstante iz jednadžbe (2-62) za parove T_b,γ 24
Tablica 2-6. Konstante iz jednadžbe (2-62) za parove M,γ 24
Tablica 2-7. Binarni interakcijski parametri između ugljikovodika i ostalih sastavnica ležišnih fluida 38
Tablica 2-8. Preporučeni binarni interakcijski parametri između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih komponenata ležišnih fluida prilikom primjene Peng Robinson jednadžbe stanja 39
Tablica 2-9. Preporučeni binarni interakcijski parametri između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih komponenata ležišnih fluida prilikom primjene Soave Redlich Kwong jednadžbe stanja 39
Tablica 2-10. volumni pomak definiranih komponenti ležišnog fluida 41
Tablica 2-11. Vrijednosti koeficijenata A-G u cal/molK 46
Tablica 2-12. Koeficijenti A-G za Passut Daner (1972) metodu 47
Tablica 3-1. Sastav fluida 51
Tablica 3-2. Test ekspanzije pri konstantnom sastavu pri 361 K 51
Tablica 3-3. Separatorski test pri 294 K 52
Tablica 3-4. Gaussove kvadraturne varijable X i W 52
Tablica 3-5. Koeficijenti A_1-A_8 gama funkcije prikazane rekurzivnom formulom (3-8) 53
Tablica 4-1. Rezultati karakterizacije C_{7+} frakcije 60
Tablica 4-2. Rezultati proračuna fizikalnih parametara 60
Tablica 4-3. Rezultati proračuna volumnih pomaka 61
Tablica 4-4. Rezultati prvog koraka fazne ravnoteže pri 361K 61
Tablica 4-5. Rezultati zadnjeg koraka fazne ravnoteže pri 361K 62
Tablica 4-6. Rezultati zadnjeg koraka fazne ravnoteže pri 361K nakon postupka regresije 62
Tablica 4-7. Rezultati zadnjeg koraka fazne ravnoteže pri 288K i 1,29 MPa 63

POPIS SLIKA:

Slika 2-1. Henrijeve konstante za topljivost ugljikovodika u vodi..... 14
Slika 2-2. Ravnotežni omjeri za smjesu ugljikovodika pri temperaturi 322K 15
Slika 2-3. Odnos specifične gustoće i molarne mase plus frakcije za plinski kondenzat Sjevernog mora..... 23
Slika 2-4. Molarna distribucija ugljikovodičnih sustava..... 26
Slika 2-5. Gama distribucija za nekoliko vrijednosti α 28
Slika 2-6. Volumetrijsko ponašanje ležišnog fluida izračunato van der Waalsovom kubičnom jednadžbom stanja 30
Slika 3-1. Procedura računanja fazne ravnoteže kubičnom jednadžbom stanja..... 56
Slika 3-2. Prvi korak regresije..... 57
Slika 3-3. Drugi korak regresije 58
Slika 4-1. Fazni dijagram plinskog kondenzata prikazanog u tablici 3-1. 63
Slika 4-2. Rezultati proračuna entalpije tekuće faze 64
Slika 4-3. Rezultati proračuna entalpije plinske faze 64
Slika 4-4. Rezultati proračuna gustoće tekuće faze..... 65
Slika 4-5. Rezultati proračuna gustoće plinske faze..... 65
Slika 4-6. Rezultati proračuna entropije tekuće faze..... 66
Slika 4-7. Rezultati proračuna entropije plinske faze..... 66
Slika 4-8. Rezultati proračuna specifičnog toplinskog kapaciteta tekuće faze..... 67
Slika 4-9. Rezultati proračuna specifičnog toplinskog kapaciteta plinske faze 67
Slika 4-10. Rezultati proračuna Joule Thomsonovog prigušnog efekta tekuće faze..... 68
Slika 4-11. Rezultati proračuna Joule Thomsonovog prigušnog efekta plinske faze..... 68

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA:

a – konstanta proporcionalnosti komponente *i*, $m^6Pa\sqrt{K}/mol^2$

a_m – konstanta proporcionalnosti komponente smjese ugljikovodika, $m^6Pa\sqrt{K}/mol^2$

A – bezdimenzionalni parametar jednadžbe stanja

A – Helmholtzova minimalna energija, J

B – bezdimenzionalni parametar jednadžbe stanja

b – korekcija zbog privlačenja molekula realnog plina, kao i zbog vlastitog volumena molekula komponente *i*, m^3/mol

b_m – korekcija zbog privlačenja molekula realnog plina, kao i zbog vlastitog volumena molekula smjese ugljikovodika, m^3/mol

c_i – koncentracija komponente *i*

C_p* – specifični toplinski kapacitet idealnog plina, J/kgK

f_i – fugacitet komponente *i* pri zadanim uvjetima , Pa

f_i° – fugacitet komponente *i* pri referentnim uvjetima , Pa

$f_{i,čiste}^V$ – fugacitet čiste komponente *i* u plinskoj fazi, Pa

$f_{i,čiste}^L$ – fugacitet čiste komponente *i* u tekućoj fazi, Pa

f_i^V – fugacitet komponente *i* u plinskoj fazi, Pa

f_i^L – fugacitet komponente *i* u tekućoj fazi, Pa

G – Gibbsova slobodna energija, J

GOR – plinski omjer, m^3/m^3

H – entalpija, J

He_i – Henrijeva konstanta, MPa/mol

He_i^0 – Henrijeva konstanta pri tlaku p^0 ,MPa/mol

H* – specifična entalpija idealnog plina , J/kg

K_i – ravnotežni omjer komponente *i*

k_{ij} – binarni interakcijski parametar

K_w – Watsonov karakterizacijski faktor

m – parametar jednadžbe stanja

M_n – molarna masa komponente sa ugljikovim brojem n, g/mol

M_{7+} – molarna masa C_{7+}frakcije, g/mol

n – jedinstveni ugljikovodični broj

n – broj molova ukupne smjese,mol

n – korelirajući koeficijent Cheueh Prausnitz metode

n_L – molni udjel tekuće faze, mol

n_V – molni udjel plinske faze, mol

p – tlak , Pa

p_b – tlak zasićenja, Pa

p_{ci} – kritični tlak komponente *i*, Pa

p_d – tlak rosišta, Pa

p_i° – tlak komponente *i* pri referentnom stanju, Pa

p_i^S – tlak para komponente *i*, Pa

p(M) – gama funkcija vjerojatnosti

p* – referentni tlak, Pa

Q – izmijenjena toplina, J

R – opća plinska konstanta, $Pam^3/molK$

R_i – Ravnotežni omjer dobiven jednadžbom stanja

S – entropija, J/K

S* -specifična entropija idealnog plina , J/kgK

T – temperatura, K

T_b – temperatura ključanja, K

T_{ci} – kritični tlak komponente *i*, K

TOL – tolerancija

Tr – reducirana temperatura

V – volumen, m^3

V_c – kritični volumen, m^3

v_i^∞ – parcijalni molarni volumen komponente *i* u otapalu beskonačne razvodljivosti, cm^3/mol

V_{PEN} – korigirani volumen nakon primjene Peneluxovog volumnog pomaka, m^3

W – obavljeni rad, J

W – Gaussova kvadraturna varijabla

x_i – molarni udio komponente *i* u tekućoj fazi, %

y_i – molarni udio komponente *i* u plinskoj fazi, %

Z – z faktor

z_i – molarni udio komponente *i*, mol

z_n – molarni udio komponente sa ugljikovim brojem n, mol

Z_{RA} – Rackettov z faktor

z_{7+} – molarni udio C_{7+} frakcije, mol

α – parametar nagiba gama funkcije vjerojatnosti

α(T) – parametar jednadžbe stanja

β – modificirani korelirajući parametar gama funkcije vjerojatnosti

Γ (α) – rekurzivna formula kojom se aproksimira gama funkcija

γ – relativna gustoća fluida

γ_n – relativna gustoća komponente sa ugljikovim brojem n

γ_{7+} – relativna gustoća C_{7+} frakcije

ΔE – promjena ukupne energije, J

ΔEp – promjena potencijalne energije, J

ΔEk – promjena kinetičke energije, J

ΔG – promjena Gibbsove slobodne energije, J

Δn_i – promjena broja molova svake komponente, mol

Δp – promjena tlaka, Pa

ΔQ – promjena topline, J

ΔS – promjena entropije, J/K

$\Delta S_{tot.}$ – promjena ukupne entropije, J/K

ΔU – promjena unutarnje energije, J

ΔV – promjena volumena uslijed djelovanja tlaka, m^3

∂ – parametar Whitsonove metode

∂_{0-2} – parametri Nikos korelacije

ε_i – aktivitet komponente *i*

ε_i – funkcija greške

ε_e – energija elektrona, J

ε_r – rotacijska energija, J

ε_t – translacijska energija, J

ε_v – vibracija energija, J

η – minimalna molekularna masa pronađena u C_{7+} frakciji, g/mol

θ – fizikalno svojstvo (T_c, p_c, V_c....)

λ_i – konstanta proporcionalnosti komponente *i*, Pa

μ – Joule Thomsonov prigušni efekt, K/Pa

μ_i – kemijski potencijal komponente i pri PT uvjetima

μ_i° – kemijski potencijal komponente i pri referentnom stanju, m^3

ρ – gustoća, kg/m^3

Υ_i - koeficijent aktiviteta komponente *i*

φ_i^V – koeficijent fugaciteta komponente *i* u plinskoj fazi

φ_i^L – koeficijent fugaciteta komponente *i* u tekućoj fazi

Ψ_i – parametar u jednadžbi koeficijenta fugaciteta

Ω_a – regresijski koeficijent u jednadžbama stanja

Ω_b – regresijski koeficijent u jednadžbama stanja

ω_i – acentrični faktor komponente *i*

Ψ_i – parametar u jednadžbi koeficijenta fugaciteta

1. UVOD

Fizikalna i termodinamička svojstva ugljikvodika potrebna u naftnoj industriji se često računaju preko različitih termodinamičkih modela poput generaliziranih korelacija, jednadžbi stanja ili nekih drugih specifičnih modela.

Većina PVT proračuna provedena na smjesama ugljikovodika se bazira na kubičnoj jednadžbi stanja, što osobito dolazi do izražaja posljednjih 40-ak godina, zbog pojačanja snage računala, što omogućava računanje značajnog broja fizikalnih svojstava u kratkom vremenu. Tako je na primjer, komponentnom simulacijom i upotrebom jednadžbe stanja moguće detaljno opisati tercijarne procese (engl. *Enhanced Oil Recovery*, EOR). Detaljnost se prije svega odnosi na broj prostorno razmještenih simulacijskih ćelija koje uvjetuju i broj potrebnih rješenja jednadžbom stanja. Glavna prednost jednadžbe stanja je mogućnost primjene jedne jednadžbe na sve faze, čime se osigurava konzistentnost tijekom računanja fazne ravnoteže.

Za proračun termodinamičkih parametara kubičnom jednadžbom stanja je potrebno najprije definirati fizikalna svojstva svake komponente koja se nalazi u ležišnom fluidu. Komponente ugljikovodičnih sustava se dijele na dvije kategorije: definirane komponente i nedefinirane komponente. Definirane komponente uključuju CO_2, N_2, H_2S, metan do pentana, gdje metan, etan i propan imaju jednoliku molekularnu strukturu, a ostali imaju određeni broj izomera koji raste eksponencijalno sa ugljikovodičnim brojem. Nedefinirane komponente se obično karakteriziraju zajedno kao plus frakcija (C_+). Odgovarajuća karakterizacija fizikalnih svojstva nedefiniranih komponenti ležišnog fluida je važna za izračun faznog ponašanja fluida.

Metoda proračuna volumetrijskih svojstava kubičnom jednadžbom stanja proizlazi iz pretpostavke da je u ležištu u bilo kojoj točki fluid u faznoj ravnoteži, uslijed čega se može primjeniti kombinacija prvog i drugog zakona termodinamike, iz čega proizlazi generalni zahtjev fazne ravnoteže, odnosno jednakost fugaciteta svake komponente ležišnog fluida u plinskoj i tekućoj fazi.

Proračuni fazne ravnoteže često daju pogrešne rezultate, odnosno devijacija između eksperimentalnih i izračunatih PVT svojstva je značajna. Zato proračun kubičnom jednadžbom stanja ne završava samim uvrštavanjem svojstava komponenata smjese. Sljedeći korak je podešavanje modela naspram eksperimentalnih podataka.

Iako nikad nije prihvaćen jedinstveni standard podešavanja jednadžbe stanja, postoji nekoliko najčešće korištenih pristupa podešavanju. Cilj svakog pristupa je odabrati

parametre na koje su ciljana simulirana svojstva najosjetljivija. Podešavanje se tada ostvaruje s manjim promjenama originalnih parametara, npr. podešavanje volumnog pomaka ima utjecaj na gustoću, bez utjecaja na rezultate fazne ravnoteže te se takav pristup koristi u slučaju kad su zadovoljavajući rezultati fazne ravnoteže, ali ne točna volumetrijska svojstva.

Dostupni eksperimentalni podaci za regresiju se tipično sastoje od tlakova zasićenja, Z faktora, krivulja volumetrijskog ponašanja kapljevine, gustoće kapljevine pri ležinim uvjetima, količine otopljenog plina itd. Devijacija se povećava kod fluida s povećanim sadržajem neugljikovodičnih komponenti, tako da je u tom slučaju podešavanje jednadžbe stanja još bitnije. Kada se poklopi niz računatih (simuliranih) vrijednosti s podatcima iz laboratorijskog ispitivanja istog fluida, neki tipovi eksperimenata će se bolje slagati sa simuliranim rezultatima, a neki slabije. Međutim, što je veći broj računatih podataka u skladu s eksperimentom, to je veća pouzdanost simuliranih eksperimenata koji nisu izvedeni u laboratoriju zbog vremenskih, tehničkih (nedostatak adekvatne opreme) i/ili financijskih ograničenja.

Zadatak ovog diplomskog bilo je:

1) primijeniti zakone miješanja za zadani sastav fluida, zatim primijeniti kubičnu jednadžbu stanja kako bi se proračunala početna pretpostavka uobičajeno razmatranih PVT svojstava (granice dvofaznog područja, odnosi tlaka i volumena, sastavi faza) i
2) računski, bez upotrebe komercijalnog softvera podesiti jednadžbu stanja prema zadanim eksperimentalnim podatcima.
3) izraditi proračune Joule-Thomsonovog efekta, entalpije, entropije i specifičnog toplinskog kapaciteta na temelju prvotno izračunatih podataka iz jednadžbe stanja
4) primjena rezultata je računanje proširenih PVT svojstava (pod točkom 3 iznad) na temelju podešene jednadžbe stanja, pošto većina komercijalnih aplikacija ne pruža tu mogućnost.

Iz posljednjeg zadatka diplomskog razvidna je i hipoteza - da je, pored tlaka, volumena i temperature (PVT) i transportnih svojstava (gustoća, interfacijalna napetost, viskoznost), moguće izračunati parametre koji služe procjeni prijenosa topline i energije, a kako se radi o proračunu na temelju podešene jednadžbe stanja, takvi proračuni će biti i pouzdaniji.

2. TEORIJSKE POSTAVKE

2.1. Kriterij fazne ravnoteže

Proizvodnja ležišnih fluida je popraćena promjenama u sastavu i tlaku. Nastale promjene u ležištu su veoma spore pa se za pretpostavku može uzeti da su sve postojeće faze unutar ležišta u bilo kojoj točki u faznoj ravnoteži, čime se proračun znatno olakšava i reducira na problematiku određivanja uvjeta fazne ravnoteže za višekomponentni sustav. Kriteriji za faznu ravnotežu proizlaze iz kombinacije prvog i drugog zakona termodinamike, gdje prvi zakon govori kako energija ne može ni nastati ni nestati, nego prelazi iz jednog oblika u drugi. Prvi zakon termodinamike se primjenjuje na ležište uz pretpostavku da je ležište zatvoreni sustav kod kojega nema masene promjene s okruženjem, a promjena ukupne energije sustava E se pohranjuje kao unutarnja energija U, potencijalna energija E_p i kinetička energija E_k, ostvarene uslijed izmjene topline Q i rada W kroz granice ležišta.

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_k = Q - W \tag{2-1}$$

gdje su:

ΔE – promjena ukupne energije, J
ΔU – promjena unutarnje energije, J
ΔEp – promjena potencijalne energije, J
ΔEk – promjena kinetičke energije, J
Q – izmijenjena toplina, J
W – obavljeni rad, J

Općenito, obavljeni mehanički rad je rad potreban da se pomakne tijelo mase m na udaljenosti dl nasuprot sili F. Primjenom navedene definicije na ležišne fluide, fluid obavlja rad nasuprot vanjskom tlaku te tada obavljeni radi glasi:

$$dW = -pdV \tag{2-2}$$

gdje su:

W – obavljeni rad, J
p – tlak , Pa
dV – promjena volumena uslijed djelovanja tlaka, m^3

Negativan predznak u jednadžbi (2-2) ukazuje na smanjenje unutrašnje energije. Prilikom kompresije, jednadžba (2-2) ima pozitivan predznak, odnosno kod kompresije raste unutrašnja energija sustava. Uslijed male tlačne razlike, sustav je u mehaničkoj ravnoteži te su ekspanzija ili kompresija termodinamički reverzibilne.

Prvim zakonom su kvantitativno definirane međusobne pretvorbe topline i rada, no nisu specificirane mogućnosti, uvjeti i smjer tih pretvorbi, kao ni stupanj djelotvornosti. Navedeni problem je riješen drugim zakonom termodinamike koji kaže da je smjer prijelaza topline od više prema nižoj temperaturi, odnosno do suprotnog prijelaza ne može doći spontano bez dodatno utrošenog rada. Kao primjer se može uzeti kružni toplinski proces, gdje se radni medij nakon obavljenog rada vraća u početno stanje pa se u idealnim uvjetima govori o reverzibilnom procesu, međutim sva toplina se ne može pretvoriti u rad, zbog gubitaka topline prema okolini i drugih gubitaka tijekom procesa, npr. trenje (Goričnik, 2006). Iz tog razloga se uvodi nova veličina, entropija, koja prikazuje odnos savršenosti prelaska topline u rad:

$$dS = \frac{\partial Q}{T} \tag{2-3}$$

gdje su:

dS – promjena entropije, J/K
δQ – promjena topline, J
T – temperatura, K

Promjena ukupne entropije za svaki sustav i okoliš je pozitivna, a približava se nuli pri svakom reverzibilnom procesu:

$$\Delta S_{tot.} \geq 0 \tag{2-4}$$

Dok zatvoreni sustav podliježe idealnom reverzibilnom procesu (nerealnom) bez promjena u kinetičkoj i potencijalnoj energiji pri uniformnom tlaku p i temperaturi T, vrijedi primjena kombinacije prvog i drugog zakona termodinamike:

$$\Delta U = TdS - pdV \tag{2-5}$$

gdje su:

ΔU – promjena unutrašnje energije, J/K

T – temperatura, K

dS – promjena entropije, J/K

p – tlak, Pa

dV – promjena volumena uslijed djelovanja tlaka, m^3

Ako je proces ireverzibilan, promjena entropije je veća nego u jednadžbi (2-5) zbog čega vrijedi nejednadžba:

$$dU < TdS - pdV \tag{2-6}$$

Kako su svi realni procesi ireverzibilni, nejednadžba (2-6) prikazuje da se pri konstantnoj entropiji i volumenu unutarnja energija nastoji smanjivati kako se približava uvjetu ravnoteže. U jednadžbu (2-6) se uvode termodinamičke relacije kako bi se bolje opisala ovisnost među drugim faznim svojstvima. Iz tog razloga se uvodi pojam Gibbsove energije G, definiran kao:

$$G = H - TS \tag{2-7}$$

gdje su:

G – Gibbsova slobodna energija, J

H – entalpija, J

T – temperatura, K

S – entropija, J/K

Pri čemu je entalpija sustav definirana kao:

$$H = U + pV \tag{2-8}$$

Kako bi promjena p,T uvjeta bila moguća (npr. proizvodnja ugljikovodika), potrebna je određena količina energije u obliku umnoška volumena i tlaka. Definirani pV umnožak također mora nadoknaditi promjenu unutarnje energije. Zajedno, ova dva člana čine entalpiju. Za procese pri konstantnom tlaku, primljena ili predana toplina je jednaka promjeni entalpije. Ukupna entalpija sustava se ne može izmjeriti, nego je potrebno definirati promjenu entalpije u odnosu na referentnu točku. Ako je promjena entalpije pozitivna, radi se o endotermnoj reakciji kod koje sustav apsorbira energiju iz okoline, obično u obliku

topline (npr. topljenje leda), a ako je negativna radi se o egzotermnoj reakciji, odnosno sustav predaje energiju okolini (npr. gorenje).

Uvrštavanjem jednadžbi (2-7) i (2-8) u jednadžbu (2-6) dobije se:

$$dG \leq -SdT + Vdp \tag{2-9}$$

Iz jednadžbe (2-9) je vidljivo kako se kod realnih procesa pri konstantnom tlaku i temperaturi Gibbsova energija nastoji smanjiti i ostati konstantna; iz čega proizlazi da je kod stanja ravnoteže, odnosno konačnog uvjeta bilo kojeg realnog procesa, Gibbsova energija sustava minimalna.

$$(\partial G)_{P,T} = 0 \tag{2-10}$$

$$(\partial^2 G)_{P,T} > 0 \tag{2-11}$$

Sličan izraz proizlazi iz korištenja Helmholtzove energije (jednadžba 2-12) umjesto Gibbsove, međutim minimalna Gibbsova energija se češće koristi kao generalni kriterij za faznu ravnotežu.

$$A = U - TS \tag{2-12}$$

2.1.1. Kemijski potencijal

Zatvoreni sustav koji se sastoji od određenog broja faza u kontaktu se naziva heterogeni zatvoreni sustav i može ga se tretirati kao kolekciju otvorenih sustava, gdje se svaka faza smatra homogenom i izmjenjuje masu s ostalim otvorenim sustavima. U otvorenom sustavu, promjena Gibbsove energije se ne može izraziti jednadžbom (2-9) jer energija varira po komponentama sustava prilikom faznih prelazaka. Iz tog razloga se koristi jednadžba (2-13):

$$dG = -SdT - Vdp + \sum_i^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq \mathrm{i}}} dn_i \tag{2-13}$$

gdje su:

dG – promjena Gibbsove slobodne energije, J
T – temperatura, K
S – entropija, J/K
dp – promjena tlaka, Pa
V – volumen, m^3

dn_i – promjena broja molova svake komponente ($n_{j\neq i}$ odnosi se na svaki broj molova osim n_i),mol

Derivacija ekstenzivnog svojstva u odnosu na broj molova bilo koje komponente pri konstantnom tlaku, temperaturi i broju molova ostalih komponenti se definira kao parcijalno molarno svojstvo te komponente. Parcijalno molarno svojstvo Gibbsove energije se naziva kemijski potencijal:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq \mathrm{i}}} \tag{2-14}$$

Kemijski potencijal je mjera povećanja Gibbsove energije neke smjese, kad joj se doda dn_i komponente i.

Uvrštavanjem jednadžbe (2-14) u jednadžbu (2-13) dobije se :

$$dG = -SdT - VdP + \sum_{h=1}^{\theta} \mu_i dn_i \tag{2-15}$$

Za zatvoreni sustav koji se sastoji od Φ faza, jednadžba (2-15) se može zapisati za svaku fazu; tada ukupna Gibbsova energija sustava glasi:

$$dG = \sum_{h=1}^{\theta}(-S)_h dT + \sum_{h=1}^{\theta}(V)_h dP + \sum_{h=1}^{\theta}\sum_i(\mu_i dn_i)_h \tag{2-16}$$

Pri jednakim i konstantnim p,T uvjetima iz generalnog uvjeta fazne ravnoteže (2-10) dobiva se:

$$(dG)_{T,P} = \sum_{h=1}^{\theta}\sum_i(\mu_i dn_i)_h = 0 \tag{2-17}$$

Kako je sustav zatvoren i nema kemijskih reakcija, ukupan broj molova svake komponente ostaje konstantan u sustavu:

$$\sum_{h=1}^{\theta}(dn_i)_h = 0 \qquad\qquad i = 1,2,\ldots.N \tag{2-18}$$

Razmatranjem jednadžbi (2-17) i (2-18) dobiva se:

$$(\mu_i)^{(1)} = (\mu_i)^{(2)} = (\mu_i)^{(3)} \ldots\ldots = (\mu_i)^{(\theta)} \qquad\qquad i = 1,2,\ldots.N \tag{2-19}$$

Jednadžba (2-19) je generalni zahtjev fazne ravnoteže, odnosno jednakost kemijskih potencijala svake komponente kroz sve postojeće faze pri faznoj ravnoteži postaje praktični

inženjerski alat ako se kemijski potencijal može izraziti mjerljivim veličinama. To se ostvaruje uvođenjem termodinamičkih funkcija poput fugaciteta i aktiviteta.

2.1.2. Fugacitet

Za čistu tvar, parcijalna molarna svojstva su ista kao i molarna svojstva, dakle promjena kemijskog potencijala čiste tvari *i* glasi:

$$d\mu_i = dG_i = -s_i dT + v_i dP \tag{2-20}$$

Pri konstantnoj temperaturi gornja jednadžba se reducira na:

$$dG = vdp \tag{2-21}$$

Kombinacijom gornje jednadžbe i jednadžbe stanja idealnog plina se dobiva:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = \frac{RT}{P} \tag{2-22}$$

Integracijom jednadžbe (2-22) pri konstantnoj temperaturi dobije se:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RTln\left(\frac{P}{P^0}\right) \tag{2-23}$$

gdje su:

μ_i – kemijski potencijal komponente i pri p,T uvjetima
μ_i° – kemijski potencijal komponente i pri referentnom stanju
p_i – tlak komponente i pri PT uvjetima, Pa
p_i° – tlak komponente i pri referentnom stanju, Pa
T – temperatura, K
R – opća plinska konstanta, $Pam^3/molK$

Jednadžba (2-23) prikazuje jednostavnu relaciju za promjenu kemijskog potencijala idealnog plina dok se tlak mijenja od p_0 do p izotermalno. Primjena jednadžbe (2-19) na realne sustave se ostvaruje uvođenjem "funkcije korigiranog tlaka" f nazvane fugacitetom. Fugacitet se može razmotriti kao mjera "tendencije bježanja" molekula iz jedne faze u drugu, što bi značilo da uslijed fazne ravnoteže nema prijenosa molekula iz jedne faze u drugu i fugaciteti su jednaki.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RTln\left(\frac{f_i}{f_i^0}\right) \tag{2-24}$$

gdje su:

μ_i – kemijski potencijal komponente i pri p,T uvjetima

μ_i° – kemijski potencijal komponente i pri referentnom stanju

f_i – tlak komponente i pri PT uvjetima, Pa

f_i° – tlak komponente i pri referentnom stanju, Pa

T – temperatura, K

R – opća plinska konstanta, $Pam^3/molK$

Za idealni plin, fugacitet je jednak tlaku, a fugacitet svake komponente je jednak parcijalnom tlaku komponente. Omjer fugaciteta i tlaka se naziva koeficijent fugaciteta i za višekomponentni sustav iznosi:

$$\Phi_i = \frac{f_i}{P \cdot z_i} \tag{2-25}$$

Kako se svi sustavi ponašaju kao idealni pri malim tlakovima (do 5 bar), koeficijent fugaciteta se približava 1; dakle, odstupanje koeficijenta fugaciteta od 1 je mjera neidealnosti sustava. Fugacitet je zapravo mjera Gibbsove energije u sustavu, a može se karakterizirati kao mjera potencijala prijenosa komponenti između faza. Faza s manjim fugacitetom prihvaća komponentu iz faze većeg fugaciteta.

Jednadžba (2-19) zapisana za komponentu i u svakoj fazi heterogenog sustava pri konstantnoj temperaturi preko fugaciteta glasi:

$$(f_i)^{(1)} = (f_i)^{(2)} = (f_i)^{(3)} \ldots\ldots = (f_i)^{(\theta)} \qquad i = 1,2,\ldots.N \tag{2-26}$$

Jednakost fugaciteta svake komponente kroz sve faze je uvjet za kemijsku ravnotežu u višekomponentnom sustavu. Ovisnost koef. fugaciteta o tlaku, temperaturi i volumenu se dobiva kombinacijom (2-24) i (2-25) (Reid et al.,1987):

$$ln\Phi_i = \frac{1}{RT}\int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} - \frac{RT}{V}\right] dV - lnZ \quad i = 1,2,\ldots.N \tag{2-27}$$

Generalno bilo koja jednadžba stanja koja pruža pouzdane volumetrijske podatke preko cijelog područja integrala u jednadžbi (2-27) se može koristiti za opis faznog ponašanja fluida. Najjednostavnija i najuspješnija jednadžba je polu empirijska jednadžba van der

Waalsova tipa sa dva ili tri parametra (npr. PR ili SRK). Uvrštavanjem jednadžbe stanja idealnog plina izražene preko Z faktora u jednadžbu (2-27) dobiva se jednadžba za koeficijent fugaciteta čiste komponente:

$$ln\Phi = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P}\right) dP = (Z-1) - lnZ + \frac{1}{RT}\int_\infty^V \left(\frac{RT}{v} - P\right) dv \qquad (2\text{-}28)$$

2.1.3. Aktivitet

Mjera doprinosa fugaciteta za molekulu čiste tvari, odnosno aktivitet (ε) je bezdimenzionalna veličina, definirana kao omjer fugaciteta pri zadanim i referentnim uvjetima:

$$\varepsilon_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \qquad (2\text{-}29)$$

gdje su:

ε_i - aktivitet komponente *i*
f_i - fugacitet komponente *i* pri zadanim uvjetima , Pa
f_i°- fugacitet komponente *i* pri referentnim uvjetima , Pa

Koeficijent aktiviteta je definiran kao:

$$\Upsilon_i = \frac{\varepsilon_i}{y_i} \qquad (2\text{-}30)$$

gdje su:

Υ_i - koeficijent aktiviteta komponente *i*
ε_i - aktivitet komponente *i*
yi - molni udio komponente *i* (ili u plinskoj ili u tekućoj fazi) , %

Koeficijent aktiviteta je vrlo korisna pomoćna funkcija koja se najčešće koristi za opisivanje tekuće faze kod proračuna fazne ravnoteže, npr. Chao i Seader metoda (1962); međutim iskustvo je pokazalo da je pri većim tlakovima i temperaturama puno preciznije koristiti koeficijent fugaciteta i kubičnu jednadžbu stanja za obje faze.

2.2. Ravnotežni omjer

Uzimajući u obzir dvije faze koje postoje u ležištu, tekuća i plinovita, pri faznoj ravnoteži jednadžba (2-26) se zapisuje kao:

$$f_i^L = f_i^V \qquad i = 1,2, \ldots . N \tag{2-31}$$

Primjenjujući jednadžbu (2-25) na obje faze tada se dobije:

$$f_i^L = x_i P \Phi_i^L \qquad i = 1,2, \ldots . N \tag{2-32}$$

$$f_i^V = y_i P \Phi_i^v \qquad i = 1,2, \ldots . N \tag{2-33}$$

Dakle vrijedi:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_i^L}{\Phi_i^V} \qquad i = 1,2, \ldots . N \tag{2-34}$$

gdje su:

K_i - ravnotežni omjer komponente i
y_i – molarni udio komponente *i* u plinskoj fazi, mol
x_i – molarni udio komponente *i* u tekućoj fazi, mol
f_i^V – fugacitet komponente *i* u plinskoj fazi, Pa
f_i^L – fugacitet komponente *i* u tekućoj fazi, Pa
ϕ_i^V – koeficijent fugaciteta komponente *i* u plinskoj fazi
ϕ_i^L – koeficijent fugaciteta komponente *i* u tekućoj fazi

Ravnotežni omjer se određuje s obzirom na p,T uvjete u kojima se fluid nalazi. Ako je tlak do 5 bar i temperatura niska, ravnotežni omjeri su funkcija samo tlaka i temperature te se mogu primjeniti jednostavne metode poput Raultovog ili Henrijevog zakona za određivanje njihovih vrijednosti. Međutim u viskotlačnim i visokotemperaturnim uvjetima kakvi vladaju u ležištu, navedena pravila ne vrijede s obzirom na to da su ravnotežni omjeri funkcija tlaka, temeprature i sastava te je potrebno primjeniti jednadžbu stanja ili danas zastarjeli pristup, poopćene korelacije.

2.2.1. Raoultov zakon

Opći izraz za određivanje fugaciteta komponente *i* kao funkcije njene koncentracije u tekućoj fazi je:

$$f_i = \lambda_i c_i \tag{2-35}$$

gdje su:

λ_i – konstanta proporcionalnosti komponente *i,* Pa
c_i – koncentracija komponente *i*

Ako jednadžba (2-35) vrijedi za cijeli raspon koncentracija tj. c_i=0-1 i ako vrijedi Lewisovo pravilo fugaciteta, može se koristiti jednadžba (2-36). Lewisovo pravilo fugaciteta vrijedi za smjese kod kojih su svi koeficijenti aktiviteta jednaki jedinici. (idealni plin)

$$f_i = z_i f_{i\check{c}iste} \tag{2-36}$$

Za plinsku i tekuću fazu pri faznoj ravnoteži tada vrijedi:

$$y_i f^V_{i,\check{c}iste} = x_i f^L_{i\check{c}iste} \tag{2-37}$$

Uz pretpostavku da je plinska komponenta idealni plin, dobiva se:

$$f^V_{i,\check{c}iste} = P \tag{2-38}$$

Utjecaj tlaka na fugacitet kondenzirane faze pri malom tlaku je zanemariv. Fugacitet čiste kapljevine pri malom tlaku se može dakle pretpostaviti jednak fugacitetu pri tlaku zasićenja. Fugaciteti zasićene pare i kapljevine su jednaki, jer su dvije faze u faznoj ravnoteži. Kako se fugacitet plinske faze može pri niskom tlaku pretpostaviti jednak tlaku, tada i fugacitet kapljevine može biti jednak tlaku para tvari na toj temperaturi.

$$f^L_{i,\check{c}iste} = P^S_i \tag{2-39}$$

Uvrštavanjem jednadžbe (2-38) i (2-39) u jednadžbu (2-37) dobije se:

$$y_i P = x_i P^S_i \tag{2-40}$$

$$K_i = \frac{P^S_i}{P} \tag{2-41}$$

gdje su:

K_i - ravnotežni omjer komponente *i*

y_i – molarni udio komponente *i* u plinskoj fazi, mol

x_i – molarni udio komponente *i* u tekućoj fazi, mol

zi – molarni udio komponente *i* , mol

$f_{i,čiste}^{V}$ – fugacitet čiste komponente *i* u plinskoj fazi, Pa

$f_{i,čiste}^{L}$ – fugacitet čiste komponente *i* u tekućoj fazi, Pa

p_i^S – tlak para komponente *i*, Pa

Jednadžba (2-41) je poznata kao Raoultov zakon i uz sve navedene pretpostavke vrijedi samo pri malim tlakovima i za jednostavne smjese.

2.2.2. Henrijev zakon

Proporcionalnost fugaciteta komponente prema koncentraciji vrijedi za većinu kapljevitih smjesa pri malim koncentracijama, zbog čega se koristi za određivanje topljivosti ugljikovodika u vodi gdje je topljivost generalno mala.

$$f_i = H_i x_i \tag{2-42}$$

Pri malim tlakovima, gdje vrijedi jednadžba stanja idealnog plina, može se napisati:

$$p y_i = H_i x_i \tag{2-43}$$

$$K_i = \frac{H_i}{p} \tag{2-44}$$

Dok Raoultov zakon primijenjen na Lewisovo pravilo fugaciteta vrijedi za cijeli raspon koncentracije, Henrijev zakon vrijedi samo pri koncentracijama manjim od 3% molnog udjela. Henrijeva konstanta u otapalu se smatra neovisna o koncentraciji, već je funkcija temperature i u manjoj mjeri i tlaka. Henrijeva konstanta se može izračunati empirijskim relacijama, kakva je prikazana jednadžbom (2-45) (Krichevsky i Kasarnovsky, 1935), međutim u nedostatku podataka, može se očitati iz raznih publiciranih grafova, u ovisnosti o vrsti otapala, npr. voda.

$$He_i = He_i^0 \exp\left[\frac{vi^{\infty}(P-P^0)}{RT}\right] \tag{2-45}$$

gdje su:

He_i – Henrijeva konstanta, MPa/mol

He_i^0 – Henrijeva konstanta pri tlaku p^0 ,MPa/mol

p – tlak, MPa

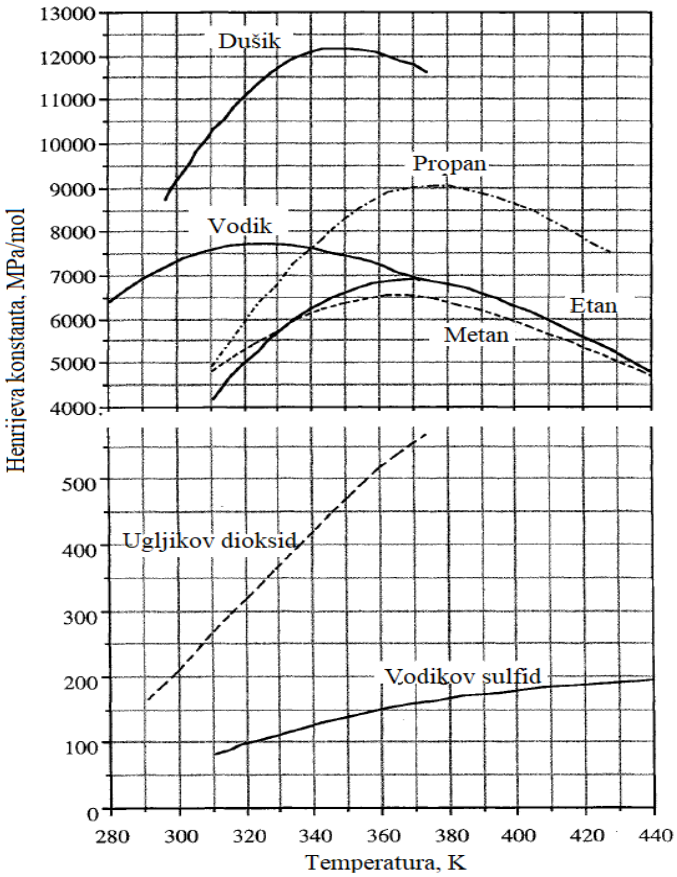
p^0 – tlak pri referentnom stanju, MPa

T – temperatura, K

R – opća plinska konstanta, $Pam^3/molK$

v_i^∞ – parcijalni molarni volumen komponente *i* u otapalu beskonačne razvodljivosti, cm^3/mol

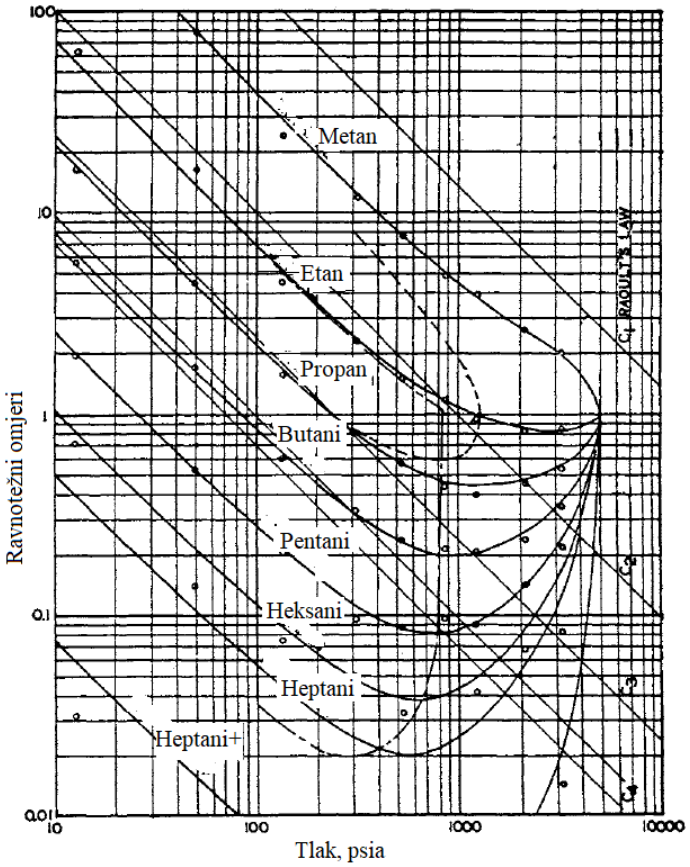
Parcijalni molarni volumen komponente *i* u otapalu beskonačne razvodljivosti pretpostavljen je kao konstanta kroz cijeli raspon tlakova i sastava. Parcijalni molarni volumeni variraju s temperaturom, a sa tlakom variraju tek blizu kritične točke, prosječna vrijednost od 35, 40, 55 i 80 $cm^3/gmol$ se može koristiti za dušik, metan, etan, i propan.



Slika 2-1. Henrijeve konstante za topljivost ugljikovodika u vodi (Danesh, 2003)

2.2.3. Grafičke metode

GPSA (Gas Processors Suppliers Association) (1980) izdaje grafičke korelacije za parafine od metana do dekana, etilen, propilen, dušik, CO_2, u kojima se dobivaju ravnotežni omjeri preko konvergentnog tlaka. Problem kod ovako definiranih ravnotežnih omjera je što se konvergentni tlak mora znati unaprijed. On se određuje Hadenovom (1953), Standingovom (1977) ili metodom Rzase, Glassa i Opfella (1952). Konvergentni tlak je tlak kod kojega vrijednosti ravnotežnih omjera konvergiraju vrijednosti 1. Eksperimentalno određeni ravnotežni omjeri su prikazani na slici 2.2.



Slika 2-2. Ravnotežni omjeri za smjesu ugljikovodika pri temperaturi 322K (GPSA, 1980)

Ovo implicira da sastav obju faza mora biti jednak pri istom konvergentnom tlaku, a kako se sličnost obju faza ostvaruje jedino u kritičnoj točki, tada bi se za bilo koji fluid kritična temperatura mogla odabrati proizvoljno, što ne može biti točno. Iz toga proizlazi da konvergentni tlak fizički ne postoji, osim ako je odabrana temperatura kritična temperatura, jer pri drugim temperaturama smjesa postoji kao podzasićena faza pri tom tlaku. Međutim konvergentni tlak je koristan parametar za koreliranje eksperimentalno određenih K_i omjera s tlakom pri bilo kojoj zadanoj temperaturi. Kako je temp. sustava konstantna, logaritamsko

rješenje ravnotežnih omjera u ovisnosti o tlaku su paralelne pravci s nagibom -1, međutim pri većim tlakovima se javlja odstupanje, odnosno konvergacija. Određivanje ravnotežnog omjera grafičkom metodom se više ne upotrebljava.

2.2.4. Empirijske korelacije

Pri tlakovima ispod 7 MPa (1000 psia), utjecaj sastava smjese na ravnotežne omjere ugljikovodika nije značajan, stoga se ravnotežni omjeri mogu korelirati prema tlaku i temperaturi. Najčešće korištena korelacija je Wilsonova korelacija (1969) koja daje dobre rezultate ispod 3,5 MPa (500 psia). Wilsonova korelacija proizlazi iz Raoultova zakona, a tlak para je povezan sa kritičnim svojstvima preko definicije acentričnog faktora.

$$K_i = \left(\frac{p_{ci}}{P}\right) \exp\left[5{,}37(1+\omega_i)\left(1-\frac{T_{ci}}{T}\right)\right] \tag{2-46}$$

gdje su:

K_i – ravnotežni omjer komponente *i*
p_{ci} – kritični tlak komponente *i*, Pa
p – tlak, Pa
T_{ci} – kritični tlak komponente *i*, K
T – temperatura, K
ω_i – acentrični faktor komponente *i*

Osim Wilsonove korealcije upotrebljava se još i Standingova korealcija (1979), no međutim zbog jednostavnosti, Wilsonova se češće upotrebljava. Primjena navedenih korelacija na visokotlačne i temperaturne uvjete je ograničena na računanje početnih vrijednosti ravnotežnih omjera koji se koriste u jednadžbi stanja kako bi se računali fugaciteti, što će biti kasnije objašnjeno.

2.3. Računanje fazne ravnoteže

Najčešći proračuni povezani sa faznom ravnotežom uključuju računanje tlaka preko poznatog sastava i svojstva fluida kao i ležišne temperature. Ostali proračuni uključuju računanje uvjeta stvaranja komponenata u krutoj fazi, kao što su asfalteni, parafini ili hidrati. Proračun se znatno otežava prilikom utiskivanja CO_2 pri niskim temperaturama jer se javljaju dvije tekuće faze, jedna bogata ugljikovodicima a druga sa CO_2, a obje su u faznoj

ravnoteži sa plinovitom fazom. U takvim slučajevima, sastav tekuće faze se ne mijenja i proračun fazne ravnoteže se može provesti nezavisno od krute faze. Jednako tako, utjecaj vode na ugljikovodike se za većinu slučajeva može zanemariti. Iz toga svega slijedi da je većina proračuna fazne ravnoteže u ležištu ograničena na računanje ravnoteže između ugljikvodične plinovite i tekuće faze (vapor-liquid equilibria), međutim matematičke metode računanja fazne ravnoteže se mogu proširiti na bilo koji broj faza za kompleksnije slučajeve u kojima se bilo koji utjecaj treće komponente ne može zanemariti.

2.3.1. Računanje fazne ravnoteže između plinske i tekuće faze

Proračun fazne ravnoteže se zasniva na jednadžbi materijalnog balansa, odnosno zbroj molova tekuće i plinovite faze mora biti kod određenog p,T uvjeta jednak 1:

$$n^L + n^V = 1 \tag{2-47}$$

$$x_i n^L + y_i n^V = z_i \qquad i = 1,2,\ldots..N \tag{2-48}$$

$$\sum_{i=1}^{N} x_i = \sum_{i=1}^{N} y_i = 1 \tag{2-49}$$

Pri faznoj ravnoteži, fugacitet bilo koje komponentne u plinskoj fazi je jednak tekućoj. Jednakost fugaciteta se može izraziti jednadžbom (2-50), ako ona daje vrijednost 1:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \tag{2-50}$$

Kombinacijom jednadžbi materijalnog balansa (2-47)-(2-49) i zahtjeva za faznu ravnotežu (2-50) dobiju se izrazi za molni udio tekuće i plinske faze, čime se broj nepoznanica smanju sa 4 na 3.

$$x_i = \frac{z_i}{1+(K_i-1)n_V} \tag{2-51}$$

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1+(K_i-1)n_V} \tag{2-52}$$

Ako je poznat K_i omjer, jednadžbe (2-51) i (2-52) se mogu uvrstiti u uvjet (2-48) s ciljem dobivanja n_V. Za rješavanje ovakvog pristupa je potreban iterativni pristup rješavanja, koji može biti Newton-Raphsonova metoda, Rachford Rice metoda (1952) i dr. Najčešće korištena metoda je Rachford Rice metoda prikazana jednadžbom (2-53):

$$f(n_V) = \sum_{i=1}^{N}(y_i - x_i) = \sum_{i=1}^{N} \frac{z_i(K_i-1)}{1+(K_i-1)n_V} = 0 \tag{2-53}$$

gdje su:

K_i - ravnotežni omjer komponente *i*

y_i – molarni udio komponente *i* u plinskoj fazi, mol

x_i – molarni udio komponente *i* u tekućoj fazi, mol

zi – molarni udio komponente *i* , mol

n_L – molni udjel tekuće faze, mol

n_V – molni udjel plinske faze, mol

n – broj molova ukupne smjese,mol

Jednadžba (2-53) ima fizikalno točno rješenje za n_V između 0 i 1. Za vrijednost n_V=0 smjesa se približava tlaku zasićenja te jednadžba (2-53) poprima oblik:

$$\sum_{i=1}^{N} z_i K_i = 1 \tag{2-54}$$

$$y_i = K_i x_i = K_i z_i \tag{2-55}$$

Za vrijednost n_V=1 smjesa se približava tlaku rosišta te jednadžba (2-53) poprima oblik:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{z_i}{K_i} = 1 \tag{2-56}$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} = \frac{z_i}{K_i} \tag{2-57}$$

Za bilo koju temperaturu i uz poznavanje točnih ravnotežnih omjera mogu se odrediti pomoću navedenih jednadžbi tlak zasićenja i rosišta. Pri malim tlakovima, gdje je ovisnost ravnotežnog omjera u odnosu na sastav zanemarena, proračun fazne ravnoteže je relativno jednostavan, s obzirom na činjenicu da su ravnotežni omjeri poznati. Međutim kod proračuna na visokotlačnim i temperaturnim uvjetima, ravnotežni omjeri su nepoznanica pa se ne može primijeniti ova metoda, nego se iterativnim postupkom treba doći do tlaka zasićenja/rosišta i ravnotežnih omjera, što će biti navedeno kasnije. Za smjese laganih ugljikovodika koje pokazuju velike vrijednosti ravnotežnih omjera, tlak zasićenja je najosjetljiviji fizikalni podatak koji se računa te podešavanje jednadžbe stanja započinje s njim, dok je kod smjese teških ugljikvodika sa malim vrijednostima K_i omjera tlak rosišta najosjetljiviji podatak.

Tijekom provođenja postupka, mogu se javiti vrijednosti n_V<0 ili n_V>1 zbog nepouzdanih vrijednosti ravnotežnih omjera pri uvjetima gdje obje faze fizički postoje. Pristup rješavanju ovakvog problema je odbacivanje takvih vrijednosti i nastavljanje iteracije sa novim

fizikalno prihvatljivim vrijednostima. Međutim ovakav pristup može poremetiti trend konvergacije prema rješenju, zbog čega se povećava broj iteracija, ali realni podaci se obično pojavljuju nakon nekoliko iteracija ako je sustav u dvofaznom području. Takav problem je u ležišnom inženjerstvu poznat kao "negativna fazna ravnoteža" (engl. *negative flash*) (Whitson i Michelsen, 1989).

2.4. Karakterizacija C_{7+} frakcije

Za računanje fazne ravnoteže ležišnog fluida kubičnom jednadžbom stanja, potrebno je definirati kritični tlak, kritičnu temperaturu i acentrični faktor svake komponente koja se nalazi u ležišnom fluidu. Komponente ugljikovodičnih sustava se dijele na dvije kategorije: definirane komponente i nedefinirane komponente. Definirane komponente uključuju CO_2, N_2, H_2S, metan do pentana, gdje metan, etan i propan imaju jednoliku molekularnu strukturu, dok butan ima 2 izomera, a pentan 3 izomera. Heksan i teže komponente imaju veći broj izomera koji raste eksponencijalno s ugljikovodičnim brojem. Katz i Firoozabadi (1978) predlažu set generaliziranih fizičkih svojstava za ugljikovodične frakcije od C_6 do C_{45} koje se izražavaju sa jedinstvenim ugljikovodičnim brojem kao C_6,C_7,C_8…. grupa. Izračunata svojstva ovih grupa uključuju temp. ključanja, specifičnu gustoću i molarnu masu (Katz i Firoozabadi, 1978). Fizikalna svojstva su prikazana tablicom 2-1. i 2-2. a matematička korelacija jednadžbom (2-58) (Ahmed, 2007).

Tablica 2-1. Fizikalna svojstva definiranih komponenti (GPSA, 1980)

i	M[g/mol]	T_c[K]	p_c[bar]	ω	V_c[m3/kg]
C_1	16,043	190,56	45,99	0,0108	0,00617
C_2	30,070	305,41	48,80	0,0972	0,00489
C_3	44,097	369,77	42,40	0,1515	0,00454
i-C_4	58,123	407,82	36,40	0,1852	0,00446
n-C_4	58,123	425,10	37,84	0,1981	0,00439
i-C_5	72,150	460,35	33,81	0,2286	0,00427
n-C_5	72,150	469,65	33,65	0,251	0,00434

Tablica 2-2. Generalizirana fizikalna svojstva za C_{6+} frakciju (Katz i Firoozabadi, 1978)

Grupa	T_b[K]	γ	K	M[g/mol]	T_c[K]	p_c[bar]	ω	V_c[m3/kg]
C_6	337,222	0,690	12,27	84	512,777	33,302	0,250	0,00399
C_7	365,555	0,727	11,96	96	547,222	31,233	0,280	0,00393
C_8	390,000	0,749	11,87	107	575,555	28,889	0,312	0,00391
C_9	415,555	0,768	11,82	121	602,777	26,407	0,348	0,00391
C_{10}	439,444	0,782	11,83	134	626,666	24,201	0,385	0,00392
C_{11}	460,555	0,793	11,85	147	647,777	22,408	0,419	0,00393
C_{12}	481,666	0,804	11,86	161	668,333	20,822	0,454	0,00394
C_{13}	500,555	0,815	11,85	175	686,666	19,719	0,484	0,00394
C_{14}	520,000	0,826	11,84	190	705,555	18,616	0,516	0,00394
C_{15}	539,444	0,836	11,84	206	724,444	17,582	0,550	0,00395
C_{16}	556,666	0,843	11,87	222	740,000	16,616	0,582	0,00396
C_{17}	573,333	0,851	11,87	237	755,555	15,858	0,613	0,00396
C_{18}	586,111	0,856	11,89	251	766,666	15,306	0,638	0,00397
C_{19}	598,333	0,861	11,91	263	777,777	14,755	0,662	0,00397
C_{20}	611,666	0,866	11,92	275	789,444	14,272	0,690	0,00398
C_{21}	624,444	0,871	11,94	291	801,111	13,789	0,717	0,00399
C_{22}	636,666	0,876	11,95	300	811,666	13,307	0,743	0,00399
C_{23}	648,333	0,881	11,95	312	822,222	12,962	0,768	0,00400
C_{24}	659,444	0,885	11,96	324	831,666	12,548	0,793	0,00401
C_{25}	670,555	0,888	11,99	337	841,666	12,204	0,819	0,00402
C_{26}	681,111	0,892	12,00	349	850,555	11,928	0,844	0,00402
C_{27}	691,111	0,896	12,00	360	859,444	11,652	0,868	0,00402
C_{28}	701,111	0,899	12,02	372	867,777	11,376	0,894	0,00403
C_{29}	709,444	0,902	12,03	382	874,444	11,101	0,915	0,00403
C_{30}	718,888	0,905	12,04	394	882,777	10,894	0,941	0,00404
C_{31}	727,777	0,909	12,04	404	890,555	9,859	0,897	0,00404
C_{32}	736,6666667	0,912	12,05	415	897,777	9,515	0,909	0,00404
C_{33}	745	0,915	12,05	426	905,000	9,239	0,921	0,00405
C_{34}	752,7777778	0,917	12,07	437	911,111	8,963	0,932	0,00405
C_{35}	760	0,920	12,07	445	917,222	8,756	0,942	0,00405
C_{36}	767,7777778	0,922	12,08	456	923,333	8,549	0,954	0,00406
C_{37}	774,4444444	0,925	12,08	464	929,444	8,343	0,964	0,00406
C_{38}	781,6666667	0,927	12,09	475	935,000	8,136	0,975	0,00406
C_{39}	788,3333333	0,929	12,10	484	940,555	7,929	0,985	0,00406
C_{40}	795,5555556	0,931	12,11	495	946,111	7,722	0,997	0,00407
C_{41}	801,1111111	0,933	12,11	502	951,111	7,584	1,006	0,00407
C_{42}	807,2222222	0,934	12,13	512	955,555	7,446	1,016	0,00407
C_{43}	813,3333333	0,936	12,13	521	960,555	7,239	1,026	0,00407
C_{44}	820,5555556	0,938	12,14	531	966,111	7,101	1,038	0,00408
C_{45}	826,1111111	0,940	12,14	539	970,555	6,964	1,048	0,00408

$$\theta = a_1 + a_2 \cdot n + a_3 \cdot n^2 + a_4 \cdot n^3 + \frac{a_5}{n} \tag{2-58}$$

gdje su:

θ – fizikalno svojstvo (T_c,p_c,V_c....)

n -jedinstveni ugljikovodični broj

$a_{1\text{-}5}$ – konstante iz tablice 2-3.

Tablica 2-3. Koeficijenti iz jednadžbe (2-58) (Ahmed, 2007)

θ	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
M [g/mol]	-131,11375	24,96156	-0,34079	2,49411 x 10^{-3}	468,32575
T_c [K]	508,63193	23,01185	-0,42149	3,25974 x 10^{-3}	-0,72382 x 10^{3}
p_c [MPa]	1,89994	-0,08633	0,00206	-0,01962 x 10^{-3}	0,01180 x 10^{3}
T_b [K]	241,32710	27,84737	-0,50541	3,90448 x 10^{-3}	-334,36473
ω	-0,50863	8,70021 x 10^{-2}	-1,84848 x 10^{-3}	1,46638 x 10^{-5}	1,85181
γ	0,86715	3,41434 x 10^{-3}	-2,83963 x 10^{-5}	2,49433 x 10^{-8}	-1,16279
V_c [m^3/kg]	0,32609 x 10^{-2}	0,49136 x 10^{-4}	-0,12064 x 10^{-5}	0,10954 x 10^{-7}	0,27479 x 10^{-2}

Nedefinirane komponente su spojene zajedno u plus frakciju (C_{7+}). Gotovo sva ležišta sadrže određenu količinu plus frakcije. Odgovarajuća karakterizacija fizikalnih svojstva nedefiniranih komponenti ležišnog fluida je važna za izračun faznog ponašanja fluida. Kad je poznata destilacijska ili kromatografska analiza plus frakcije, karakterizacija je jednostavnija s obzirom da je plus frakcija razdijeljena na komponente s odgovarajućim rasponom temperature ključanja, međutim takva analiza često nije dostupna već su dostupne samo gustoća i molarna masa plus frakcije.

Podaci vezani uz lab. analizu plus frakcije se mogu podijeliti u tri grupe:

Grupa 1: kompletna analiza točki ključanja destiliranjem (engl. *True Boiling Point*, TBP), gdje se C_{7+} frakcija podijeli na nekoliko frakcija koje su određene rasponom točke ključanja. Analiza svake frakcije, odnosno raspona uključuje molarnu masu, spec. gustoću i točku ključanja svakog raspona.

Grupa 2: Kromatografska analiza plinskim ili tekućim kromatografom, gdje se određuje relativna količina frakcija koje čine C_{7+} frakciju. Proces zahtijeva manje uzorke i jeftiniji je od TBP destilacije.

Grupa 3: Nema destilacijskih podataka, već su poznati samo specifična gustoća i molarna masa C_{7+} frakcije (najčešće).

Ako se radi o grupi 1 i 2, tražena svojstva se mogu izračunati generaliziranim korelacijama ili očitati iz publiciranih tablica kao što je npr. tablica 2-1., s obzirom da su nakon takvih analiza dostupni svi potrebni podaci; međutim ako se radi o grupi 3, potrebno je najprije podijeliti plus frakciju na određeni broj pseudofrakcija te se nakon toga računaju tražena svojstva.

2.4.1. Generalizirane korelacije

2.4.1.1. Watsonov karakterizacijski faktor

Watson et al. (1935) uvode karakterizacijski faktor kao omjer trećeg korijena točke ključanja i spec. gustoće.

$$K_w = \frac{T_b^{1/3}}{\gamma} \tag{2-59}$$

gdje su:

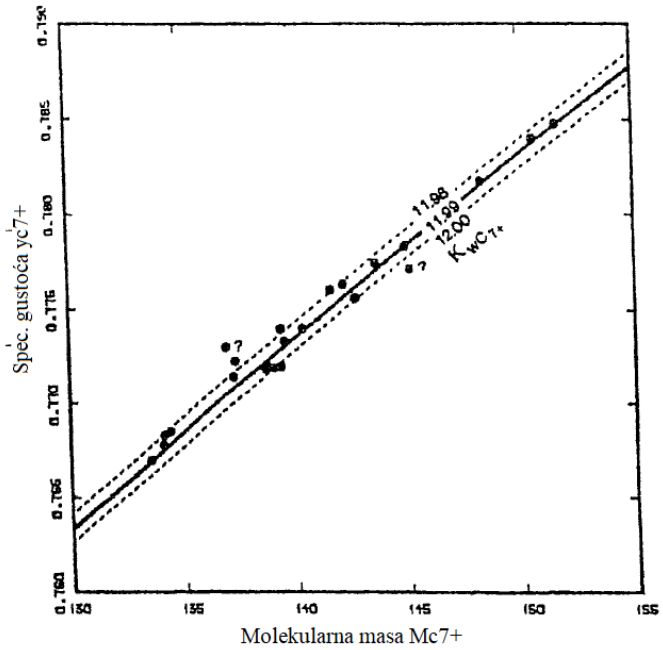
K_w – Watsonov karakterizacijski faktor
T_b – temperatura ključanja, K
γ – relativna gustoća fluida

Raspon karakterizacijskog parametra K_w varira od 8,5-13,5; pri čemu za parafine ima vrijednost od 12,5-13,5, za naftene od 11,0-12,5 a za aromatske komponente od 8,5-11,0. Watsonov karakterizacijski faktor se koristi za određivanje kvalitativne mjere sastava ugljikovodične frakcije. Osim toga, koristi se kao parametar u korelacijama fizikalnih svojstava kao što su molarna masa, viskoznost, tlak para i kritična svojstva.

Whitson (1980) predlaže korelaciju Watsonovog faktora sa molarnom masom i spec. gustoćom prema jednadžbi (2.60):

$$K_w = 4{,}5579 \cdot \frac{M^{0,15178}}{\gamma^{0,84573}} \tag{2-60}$$

Whitson i Brule (2000) primijećuju da K_w koreliran sa M_{C7+} i γ_{C7+} je često konstantan za zadano polje. Predlažu također da se graf M-γ plus frakcije može koristiti za provjeru konzistentnosti mjerenja C_{7+} molarne mase i spec. gustoće (jer K_w mora biti konstantan +/- 0,01). Pogreška u mjerenju je češća kod molarne mase nego kod spec. gustoće pa nekonzistentni rezultati u K_w znače pogrešno mjerenje molarne mase te je tada potrebno njeno ponovno mjerenje.



Slika 2-3. Odnos specifične gustoće i molarne mase plus frakcije za plinski kondenzat Sjevernog mora (Whitson i Brule, 2000).

2.4.1.2. Riazi, Daubert generalizirana korelacija (1980)

$$\theta = a \cdot T_b^b \cdot \gamma^c \tag{2-61}$$

gdje su:

θ – fizikalno svojstvo (T_c,p_c,V_c....)

Tb – temperatura ključanja, R

a,b,c – konstante iz tablice 2-4.

Tablica 2-4. konstante iz jednadžbe (2-61) (Riazi i Daubert, 1980)

θ	**a**	**b**	**c**
M [g/mol]	-4,5673 x 10^{-5}	2,1962	-1,0164
T_c [K]	13,7706	0,32693	0,19978
p_c[MPa]	-2,2 x 10^{7}	-0,01594	0,015997
V_c[m^3/kg]	-0, 47 x 10^{-3}	0,018079	-0,04786

Korelacija daje dobra svojstva uza raspon temperature ključanja od 310 – 730 K. Riazi i Daubert (1987) predlažu proširenu korelaciju koja zadržava jednostavnost prijašnje korelacije, no međutim poboljšana joj je preciznost.

$$\theta = a \cdot \theta_1^b \cdot \theta_2^c \cdot \exp[d \cdot \theta_1 + e \cdot \theta_2 + f \cdot \theta_1 \cdot \theta_2] \tag{2-62}$$

Riazi i Daubert predlažu da θ_1 i θ_2 mogu biti bilo koji parametri koji mogu poslužiti za karakterizaciju molekularnih sila i veličinu molekula komponenti. Predlažu da su Tb,γ i M, γ odgovarajući parovi za jednadžbu.

Tablica 2-5. Konstante iz jednadžbe (2-62) za parove T_b,γ (Riazi i Daubert, 1987)

θ	**M [g/mol]**	**T_c [K]**	**p_c[MPa]**	**V_c[m^3/kg]**
a	581,96	5,9135	4,248549 x 10^4	0,389113 x 10^{-4}
b	-0,9748	0,45537	-0,0033	0,04686
c	6,51274	0,29828	0,02816	-0,0751
d	5,43076 x 10^{-4}	-2,87483 x 10^{-4}	- 0,032578 x 10^{-4}	-0,09164 x 10^{-4}
e	9,53384	-0,3025	-0,0331	-0,01648
f	1,11056 x 10^{-3}	1,999722 x 10^{-4}	0,022021x 10^{-3}	0,068359 x 10^{-3}

Tablica 2-6. Konstante iz jednadžbe (2-62) za parove M,γ (Riazi i Daubert, 1987)

θ	**M [g/mol]**	**T_c [K]**	**p_c[MPa]**	**V_c[m^3/kg]**
a	544,4	2,51128 x 10^4	0,008315 x 10^{-2}	0,42317
b	0,2998	-0,4479	0,00141	0,02508
c	1,0555	0,88972	-0,009	-0,0988
d	-1,34780 x 10^{-4}	-1,0043 x 10^{-3}	-0,01832 x 10^{-3}	0,235609 x 10^{-3}
e	-0,61641	-0,1713	0,003645	0,18629
f	0	0	0,017935 x 10^{-3}	-0,2655 x 10^{-3}

2.4.1.3. Kesler Lee korelacija (1976):

$$\ln(p_c) = 8{,}3634 - \frac{0{,}0566}{\gamma} - \left[0{,}24244 + \frac{2{,}2898}{\gamma} + \frac{0{,}11857}{\gamma^2}\right] \cdot 10^{-3} \cdot T_b + \left[1{,}4685 + \frac{3{,}648}{\gamma} + \frac{0{,}47227}{\gamma^2}\right] \cdot 10^{-7} \cdot T_b^2 - \left[0{,}42019 + \frac{1{,}6977}{\gamma^2}\right] \cdot 10^{-10} \cdot T_b^3 \quad (2\text{-}63)$$

$$T_c = 341{,}7 + 811{,}1 \cdot \gamma + [0{,}4244 + 0{,}1174 \cdot \gamma] \cdot T_b + \frac{[0{,}4669 - 3{,}26238 \cdot \gamma] \cdot 10^5}{T_b} \quad (2\text{-}64)$$

$$M = -12272{,}6 + 9486{,}4 \cdot \gamma + [4{,}6523 - 3{,}3287 \cdot \gamma] \cdot T_b + [1 - 0{,}77084 \cdot \gamma - 0{,}02058 \cdot \gamma^2] \cdot \left[1{,}3437 - \frac{720{,}79}{T_b}\right] \cdot \frac{10^7}{T_b} + [1 - 0{,}80882 \cdot \gamma - 0{,}02226 \cdot \gamma^2] \cdot \left[1{,}8828 - \frac{181{,}98}{T_b}\right] \cdot \frac{10^{12}}{Tb^3} \quad (2\text{-}65)$$

Za $T_r > 0,8$:

$$\omega = -7,904 + 0,1352 \cdot K - 0,007465 \cdot K^2 + 8,359 \cdot T_r + (\frac{[1,408-0,01063 \cdot K]}{T_r}) \qquad (2\text{-}66)$$

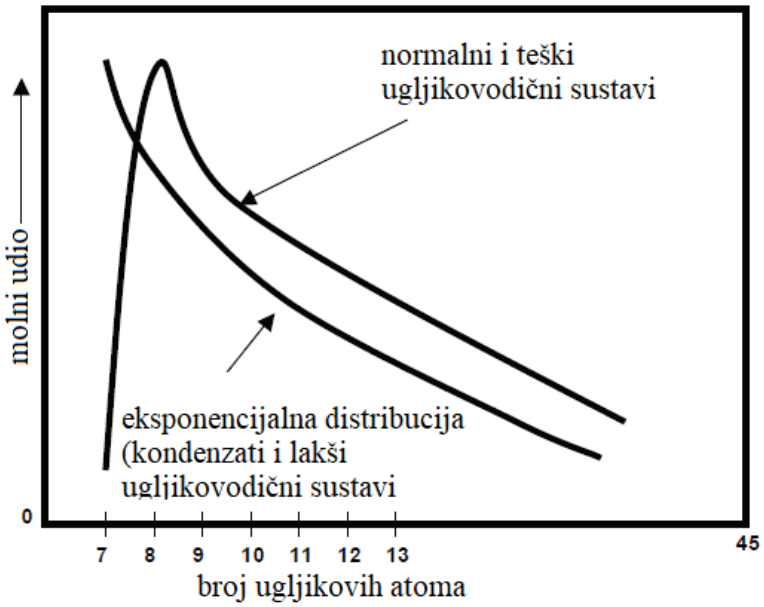
Za $T_r < 0,8$:

$$\omega = \frac{-ln\frac{p_c}{14,7} - 5,92714 + \frac{6,09648}{T_r} + 1,28862 \cdot \ln[T_r] - 0,169347 \cdot T_r^6}{15,2518 - \frac{15,6875}{T_r} - 13,4721 \cdot \ln[T_r] + 0,43577 \cdot T_r^6} \qquad (2\text{-}67)$$

Osim navedenih, često su u upotrebi i Cavettove korelacije (1962), Sim-Daubert korelacije (1980), Watansiri-Owens-Starling korelacije (1985), Edmisterova korelacija(1984), Rowe korelacija (1978), Standing korelacija (1977), Willman-Teja korelacija (1987), Hall-Yarboroguh korelacija (1971), Magoulas Tassios korelacija (1990), Twu korelacija (1984).

2.4.2. Dijeljenje plus frakcije

U nedostatku detaljne analitičke TBP ili kromatografske analize, korištenje plus frakcije direktno kao jedinstvene komponente u smjesi može značajno pridonijeti pogrešnim rezultatima. Kad su jedini dostupni podaci o plus frakciji specifična gustoća i molarna masa (najčešće), fizikalna svojstva svakog dijela sa specifičnim vrelištem T_{bi} se mogu aproksimirati konstantnim Watsonovim faktorom K_w za svaku frakciju te se tada fizikalna svojstva mogu izračunati Whitstonovom ili Katzovom metodom, čime se smanjuje pogreška u proračunu. Podjela plus frakcije je procedura podjele C_{7+} frakcije u grupe ugljikovodika sa jedinstvenim ugljičnim brojem (C_8,C_9,C_{10}) čija fizikalna svojstva se opisuju jednako kao i za čiste komponente. Brojni autori predlažu različite načine podjele molarne distribucije C_{7+} frakcije na način da je molni udio funkcija molarne mase ili broja ugljikovih atoma. Generalno, sve korelacije proizlaze iz opažanja da laganiji sustavi poput kondenzata često izlažu eksponencijalnu molarnu distribuciju, dok teži sustavi izlažu distiribuciju ukošenu ulijevo (kod manjeg broja ugljikovih atoma je veći molni udio).



Slika 2-4. Molarna distribucija ugljikovodičnih sustava (Danesh, 2003)

Tri važna uvjeta moraju biti zadovoljena prije primjene bilo koje metode dijeljenja plus frakcije:

1) suma molarnih udjela individualnih pseudokompoenata je jednaka molarnom udjelu C_{7+} frakcije:

$$\sum_{n=7}^{n+} z_n = z_{7+} \tag{2-68}$$

2) suma produkata molnog udjela i molne mase individualnih pseudokomponenata mora biti jednaka produktu molnog udjela i molarne mase C_{7+} frakcije:

$$\sum_{n=7}^{n+} [z_n \cdot M_n] = z_{7+} \cdot M_{7+} \tag{2-69}$$

3) suma produkata molnog udjela i molarne mase podijeljenih sa specifičnom gustoćom individualnih komponenata mora biti jednaka produktu molnog udjela i molarne mase podijeljenih sa specifičnom gustoćom C_{7+} frakcije:

$$\sum_{n=7}^{n+} \left[\frac{z_n \cdot M_n}{\gamma_n}\right] = \frac{z_{7+} \cdot M_{7+}}{\gamma_{7+}} \tag{2-70}$$

gdje su:

n – broj ugljikovih atoma

z_n – molarni udio komponente sa ugljikovim brojem n, mol

z_{7+} - molarni udio C_{7+} frakcijee. mol

M_n – molarna masa komponente sa ugljikovim brojem n, g/mol

M_{7+} – molarna masa C_{7+}frakcije, g/mol

γ_n – gustoća komponente sa ugljikovim brojem n

γ_{7+} – gustoća C_{7+}frakcije

2.4.2.1. Katzova metoda (1983)

Katz predlaže metodu dijeljenja plus frakcije prisutne u kondenzatnim sustavima, prema jednadžbi:

$$z_n = 1{,}38205 \cdot z_{7+} e^{-0{,}25903n} \tag{2-71}$$

Jednadžba (2-71) se ponavlja tako dugo dok se ne zadovolji uvjet (2-68), a molarna masa i specifična gustoća nove plus frakcije (npr. C_{45+}) se računa iz uvjeta (2-69) i (2-70). Osim Katzove metode, postoje brojne druge koje se baziraju na sličnom principu, odnosno kod svake se C_{7+} frakcija dijeli do npr. C_{45+}. Neke od njih su: metoda Lohrenza i suradnika (1964), metoda Pedersen i suradnika (1982), metoda Ahmeda i suradnika (1985) i dr.

2.4.2.2. Whitsonova metoda (1983)

Whitson predlaže upotrebu tri parametarske gama funkcije vjerojatnosti za opisivanje molarne distribucije C_{7+} frakcije. Za razliku od ostalih metoda, gama funkcija ima fleksibilnost opisivanja širokog raspona molarnih distribucija podešavajući njezinu varijancu, koja se uvijek ostavlja kao podešavajući parametar. Metoda je prikazana jednadžbama (2-72) do (2-74):

$$p(M) = \frac{(M-\eta)^{\alpha-1}\exp[-\frac{(M-\eta)}{\beta}]}{\beta^{\alpha}\cdot\Gamma(\alpha)} \tag{2-72}$$

$$\beta = \frac{M_{C7+}-\eta}{\alpha} \tag{2-73}$$

$$\eta \approx \frac{110}{1-(1+\frac{4}{\alpha^{0,7}})} \tag{2-74}$$

Način rješavanja jednadžbe (2-72) će biti naveden kasnije u tekstu.

gdje su:

p(M) – gama funkcija vjerojatnosti

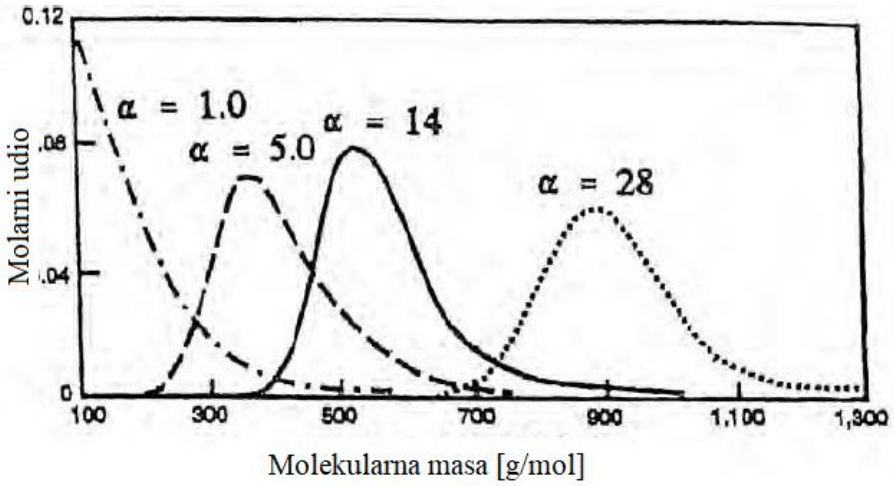
M – molekularna masa komponente, g/mol

η – minimalna molekularna masa pronađena u C_{7+} frakciji, g/mol

α – parametar nagiba gama funkcije vjerojatnosti

β – modificirani korelirajući parametar gama funkcije vjerojatnosti

Γ(α) – rekurzivna formula kojom se aproksimira gama funkcija



Slika 2-5. Gama distribucija za nekoliko vrijednosti α (Whitson, 1983)

Tri parametra gama distribucije su α, η i M_{C7+}, pri čemu je glavni parametar α, koji određuje oblik distribucije i njegova vrijednost najčešće varira od 0,5 do 2,5 za ležišne fluide, dok za vrijednost 1 pokazuje eksponencijalnu funkciju. Primjena gama distribucije na teške nafte i bitumen pokazuje da je gornja granica za α 25-30, što se statistički približava normalnoj distribuciji. Na slici (2-5) je prikazan Whitsonov model za nekoliko vrijednosti parametra α.

2.5. Kubična jednadžba stanja

Većina PVT proračuna provedena na smjesama ugljikovodika se bazira na kubičnoj jednadžbi stanja, što osobito dolazi do izražaja u proteklih 30 godina, zbog pojačanja u snazi računala, što omogućava računanje milijun fizikalnih svojstava u par sekundi. Glavna prednost jednadžbe stanja je mogućnost primjene jedne jednadžbe na sve faze, čime se osigurava konzistentnost tijekom računanja fazne ravnoteže. Prvi oblik jednadžbe stanja je dao van der Waals (1873), a prvi oblik koji ima široku primjenu je Redlich Kwong (1949). Sljedeće poglavlje prikazuje neke od najbitnijih jednadžbi stanja kroz povijest.

2.5.1. van der Waalsova jednadžba (1873):

Iz jedndažbe stanja idealnog plina,

$$V = \frac{RT}{p} \tag{2-75}$$

je vidljivo da su tlak i volumen obrnuto proporcionalni, što bi značilo da za tlak koji se približava beskonačnosti, molarni volumen iznosi nula, što nije slučaj za realan plin, već se povećanjem tlaka volumen približava limitirajućem volumenu kojega van der Waals naziva b.

$$V = \frac{RT}{p} + b \tag{2-76}$$

Sljedeće opažanje proizlazi iz dvofaznog područja, gdje se javljaju fazne promjene i činjenice da tvar može prelaziti iz plinske faze dok su molekule udaljene u kapljevinu, gdje su molekule zbližene, što pokazuje postojanje privlačnih sila među molekulama. Privlačna sila između dva elementa u volumenu koji početno sadrže svaki jednu molekulu je jednaka f. Ako je još jedan element dodan drugom elementu da privlači prvi, sila između njih je 2f, ako se doda treći, 3f itd. Iz toga proizlazi da je privlačna sila između molekula proporcionalna koncentraciji molekula u drugom elementu c_2. Ako se prvom elementu doda još 1, 2 molekule, privlačna sila će se udvostručiti, odnosno utrostručiti, iz čega proizlazi da je privlačna sila proporcionalna koncentraciji u prvom elementu c_1, iz čega proizlazi da je sila između dva volumena proporcionalna $c_1 \times c_2$. Međutim u stvarnosti koncentracija plina je identična, ali je obrnuto proporcionlana molarnom volumenu, što implicira da su privlačne sile proporcionalne $1/V^2$, međutim nisu za svaku tvar jednake pa van der Waals predlaže da se $1/V^2$ pomnoži sa novim koeficijentom a, čime se opisuje djelovanje privlačnih sila i dobiva konačni oblik van der Waalsove jednadžbe iz koje proizlaze sve daljnje jednadžbe opisane u tekstu.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{2-77}$$

gdje su:

p – tlak, Pa

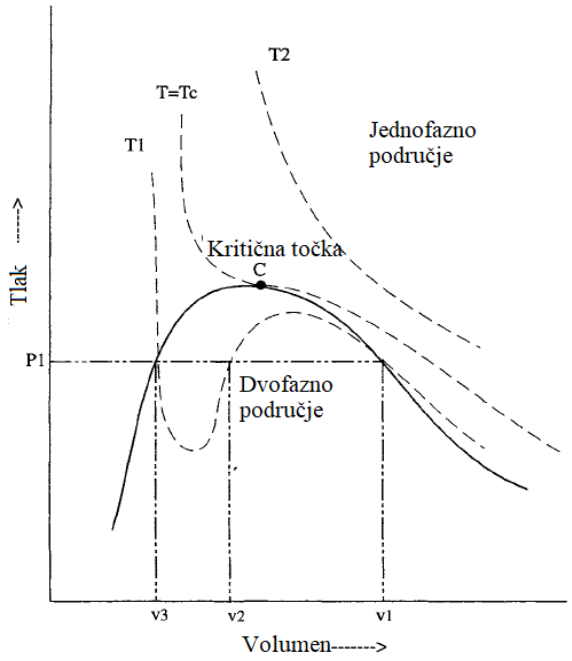
T – temperatura , K

R – opća plinska konstanta , $m^3Pa/molK$

V – molarni volumen smjese, m^3/mol

b – korekcija zbog privlačenja molekula realnog plina, kao i zbog vlastitog volumena molekula , m^3/mol

a – konstanta proporcionalnosti, $m^6Pa\sqrt{K}/mol^2$



Slika 2-6. Volumetrijsko ponašanje ležišnog fluida izračunato van der Waalsovom kubičnom jednadžbom stanja (van der Waals, 1873)

Prema slici 2-6., za čistu komponentu pri temperaturama ispod kritične, kao rješenje postoje tri realna korijena za volumen ili (Z faktor) pri tlaku p_1. Veća vrijednost odgovara plinskoj fazi, manja vrijednost odgovara tekućoj fazi, dok srednja vrijednost nema fizikalnu značajnost, odnosno može se zanemariti. Predviđeni maksimalni i minimalni volumeni unutar dvofaznog područja pokazuju granice tlakova pri kojima fluid može biti komprimiran ili ekspandirati, kako bi ostao metastabilni jednofazni fluid. Razlika u granicama se smanjuje kako se fluid približava kritičnoj točki. Pri temperaturama iznad kritične točke jednadžba stanja daje samo jedan fizikalno prihvatljivi korijen (i dva imaginarna). Iz toga slijedi da u kritičnoj točki i kritičnoj izotermi postoji horizontalna točka infleksije.

Konstante a i b su vrijednosti koje se dobivaju evaluacijom pV krivulje u kritičnoj točki, odnosno u točki infleksije u kojoj vrijedi:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c,p=p_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T=T_c,p=p_c} = 0 \tag{2-78}$$

Primjenom uvjeta prikazanih jednadžbom (2-78) na van der Waalsovu jednadžbu (2-77) proizlaze koeficijenti a i b:

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} \tag{2-79}$$

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \tag{2-80}$$

gdje su:

p – tlak , Pa

T – temperatura , K

R – opća plinska konstanta , $m^3Pa/molK$

V – molarni volumen smjese, m^3/mol

b – korekcija zbog privlačenja molekula realnog plina, kao i zbog vlastitog volumena molekula, m^3/mol

a – konstanta proporcionalnosti, $m^6Pa\sqrt{K}/mol^2$

p_c – kritični tlak, Pa

T_c – kritična temperatura, K

Koeficijenti u jednadžbama (2-79) i (2-80) se često zamijenjuju sa Ω_a i Ω_b, čije se vrijednosti kasnije u postupku regresije mijenjaju kako bi se dobio točniji opis faznog ponašanja konkretne ugljikovodične smjese.

Oblik van der Waalsove jednadžbe zapisan u implicitnom obliku:

$$Z^3 - (1 + B)Z^2 + AZ - AB = 0 \tag{2-81}$$

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} \tag{2-82}$$

$$B = \frac{b \cdot P}{RT} \tag{2-83}$$

2.5.2. Redlich Kwong jednadžba stanja (1949)

Mnogi autori je smatraju prvom modernom jednadžbom stanja.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V \cdot (V+b)} \tag{2-84}$$

U usporedbi s van der Waalsovom jednadžbom stanja, vidljivo je da privlačni dio ima kompliciraniju temperaturnu ovisnost ($\sqrt{T} \cdot V(V + b)$) koja služi za poboljšanje računanja tlaka plinske faze i volumena tekuće faze. Sa navedenim izmjenama, koeficijenti a i b se računanju prema:

$$a = \frac{0{,}42748R^2T_c^{2,5}}{p_c} \tag{2-85}$$

$$b = \frac{0{,}08664RT_c}{p_c} \tag{2-86}$$

Oblik Redlich Kwongove jednadžbe zapisan u implicitnom obliku:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \tag{2-87}$$

$$A = \frac{aP}{R^2T^{2,5}} \tag{2-88}$$

$$B = \frac{b \cdot P}{RT} \tag{2-89}$$

2.5.3. Soave Redlich Kwong jednažba stanja (1972)

Soave implicira da je tlak para čistih komponenti računan Redlich Kwongovom jednadžbom stanja neprecizan te da se izraz $a/\sqrt{T}$ zamijeni s općenitije temperaturno ovisnim koeficijentom a(T).

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V+b)} \tag{2-90}$$

$$a(T) = a_c \alpha(T) \tag{2-91}$$

$$a_c = \frac{0{,}42747R^2T_c^2}{p_c} \tag{2-92}$$

$$b = \frac{0{,}08664RT_c}{p_c} \tag{2-93}$$

$$\alpha(T) = (1 + m(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}))^2 \tag{2-94}$$

$$m = 0{,}480 + 1{,}574 \cdot \omega - 0{,}176 \cdot \omega^2 \tag{2-95}$$

Pri čemu je α(T) za kritičnu točku jednak 1.

Oblik SRK jednadžbe zapisan u implicitnom obliku:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0 \tag{2-96}$$

$$A = \frac{a(T)P}{R^2T^2} \tag{2-97}$$

$$B = \frac{b \cdot P}{RT} \tag{2-98}$$

2.5.4. Peng Robinson jednadžba stanja (1976)

Gustoća kapljevine računata SRK jednadžbom stanja često daje premale vrijednosti. Peng i Robinson otkrivaju da je kritični Z faktor računan SRK jednadžbom 0,33, što je prevelika vrijednost, jer se vrijednosti kreću od 0,25-0,29.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V\cdot(V+b)+b(V-b)} \tag{2-99}$$

$$a(T) = a_c\alpha(T) \tag{2-100}$$

$$a_c = \frac{0{,}45724R^2T_c^2}{p_c} \tag{2-101}$$

$$b = \frac{0{,}07780RT_c}{p_c} \tag{2-102}$$

$$\alpha(T) = (1 + m(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}}))^2 \tag{2-103}$$

$$m = 0{,}37464 + 1{,}54226 \cdot \omega - 0{,}26992 \cdot \omega^2 \tag{2-104}$$

Peng i Robinson (1978) predlažu modifikaciju jednadžbe (2-104) za ω>0,49, odnosno za teže komponente:

$$m = 0{,}379642 + 1{,}48503 \cdot \omega - 0{,}164423 \cdot \omega^2 + 0{,}016666 \cdot \omega^3 \tag{2-105}$$

Oblik PR jednadžbe zapisan u implicitnom obliku:

$$Z^3 + (1-B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \tag{2-106}$$

Jednadžba (2-106) pokazuje univerzalni Z faktor od 0,307 za čiste komponente, što je manje od 0,333, ali je još uvijek puno s obzirom na eksperimentalne podatke.

2.5.5. Ostale kubične jednadžbe stanja:

Modifikacija Redlich Kwong jednadžbe stanja od strane Zudkevitch i Joffe (1970), Schmidt i Wenzel (1980) uvode acentrični faktor kao treći parametar jednadžbe stanja, Patel i Teja (1982) uvode treći parametar c kao ($\Omega_c RT_c/p_c$), modifikacija Patel Teja od strane Valderrame i Cisternasa (1986) i brojne dr. S obzirom na to da se jednadžbe stanja koriste

za proračun fazne ravnoteže, nije bitno koja se koristi, jer će postupkom regresije na kraju sve davati jednaki rezultat. Međutim, vrlo je važno imati industrijske standarde, kako bi različite kompanije mogle surađivati na jednakim projektima i ostvariti konzistentne rezultate prilikom proračuna. Iz tog razloga Sjeverna Amerika koristi pretežito PR jednadžbu, dok Europa više preferira SRK, a ostatak svijeta je podijeljen između tih dviju jednadžbi (Pedersen i Christensen, 2007).

2.6. Modifikacije jednadžbe stanja prilikom primjene na smjese

Jednadžbe stanja su početno razvijene za čiste komponente, međutim mogu se primijeniti na višekomponentne sustave koristeći pravila miješanja. Pravila miješanja se koriste kao sredstvo za opisivanje prevladavajućih sila među molekulama različitih struktura koje čine smjesu. Jednostavna pravila miješanja, koja pretpostavljaju da su komponentne nasumično raspoređene unutar smjese, su dovoljno precizna za opis ugljikovodične smjese ležišnog fluida. Kompleksnija pravila mješanja se zahtijevaju kako bi se opisala interakcija između ugljikovodika i asimetričnih komponenti kao što su voda ili metanol koji se često dodaje u ležište kao inhibitor hidrata.

2.6.1. Pravila miješanja

1. pravilo miješanja: odbojna sila između molekula *i,j* prikazana u jednadžbi stanja kao b_{ij} se može odrediti aritmetičkom sredinom:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} = \sum_i \sum_j \frac{x_i x_j (b_i + b_j)}{2} = \sum_i x_i b_i \tag{2-107}$$

2. pravilo miješanja: privlačna sila između molekula *i,j* prikazana u jednadžbi stanja kao a_{ij} se može odrediti geometrijskom sredinom:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(a_i a_j\right)^{0,5} \tag{2-108}$$

3. pravilo miješanja: proizlazi iz jednadžbe za Pitzerov acentrični faktor, a koristi se u tri parametarskim jednadžbama stanja kod kojih je treći parametar acentrični faktor (npr. Schmidt Wenzelova jednadžba stanja):

$$\omega = \frac{\sum_i x_i \omega_i b_i^{0,7}}{\sum_i x_i b_i^{0,7}} \tag{2-109}$$

Prikazana pravila miješanja, poznata kao van der Waalsova pravila miješanja se odnose prema svim komponentama jednako, zbog čega se nazivaju još i nasumična pravila miješanja. Nasumična pravila miješanja razmatraju samo interakciju između parova susjednih molekula i zanemaruju interakciju između tri i više molekula.

2.6.2. Binarni interakcijski parametar

Često se jednadžba (2-108) proširuje dodatnim parametrom kako bi se bolje opisala interakcija između molekula različitih veličina. Taj parametar se naziva binarni interakcijski parametar.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(a_i a_j\right)^{0,5} (1 - k_{ij}) \tag{2-110}$$

Binarni interakcijski parametar se može koristiti i u jednadžbi (2-107) međutim ovakav pristup nikad nije stekao popularnost. Binarni interakcijski parametar se često koristi kao parametar za minimiziranje razlike između računskih i eksperimentalnih podataka (pretežito tlaka zasićenja), zbog čega se koriste samo za tu jedinstvenu jednadžbu stanja i ne vrijede za neku drugu. Binarni interakcijski parametri između komponenti ugljikovodika male razlike u veličini se može zanemariti, međutim vrijednosti binarnih interakcijskih parametara između ugljikovodika velike razlike u veličini i između ugljikovodika i ne ugljikovodičnih komponentata se ne mogu zanemariti. Postoje brojne korelacije za određivanje binarnih interakcijskih paramaetara i publicirane vrijednosti izračunate za poznate sastavnice ugljikovodičnih sustava, a neke od njih su:

2.6.2.1. Cheueh Prausnitz metoda (1967):

$$k_{ij} = 1 - \left(\frac{\sqrt{v_{ci}^{\frac{1}{3}} v_{cj}^{\frac{1}{3}}}}{\left(\frac{v_{ci}^{\frac{1}{3}} + v_{cj}^{\frac{1}{3}}}{2} \right)} \right)^n \tag{2-111}$$

gdje su:

k_{ij} – binarni interakcijski parametar

v_c – kritični volumen, m^3

n – korelirajući koeficijent

Jednadžba (2-111) se koristi za određivanje binarnih interakcijskih parametara između parafina, za ostale komponente daje pogrešne vrijednosti. Koeficijent n ima početnu vrijednost 3, međutim on se koristi za podešavanje jednadžbe stanja gdje se njegovim mijenjanjem podešava tlak zasićenja na eksperimentalnu vrijednost.

2.6.2.2. Elliot, Daubert korelacija (1985)

Koristi se tijekom proračuna fazne ravnoteže Soave Redlich Kwong jednadžbom stanja.

Za parove sa N_2:

$$k_{ij} = 0{,}107089 + 2{,}9776k_{ij}^{\infty} \tag{2-112}$$

Za parove sa CO_2:

$$k_{ij} = 0{,}08058 - 0{,}77215k_{ij}^{\infty} - 1{,}8404(k_{ij}^{\infty})^2 \tag{2-113}$$

Za parove sa H_2S:

$$k_{ij} = 0{,}07654 + 0{,}017921k_{ij}^{\infty} \tag{2-114}$$

Za parove metan- komponente sa 10 ili više ugljikvoih atoma:

$$k_{ij} = 0{,}17985 + 2{,}6958k_{ij}^{\infty} + 10{,}853(k_{ij}^{\infty})^2 \tag{2-115}$$

$$k_{ij}^{\infty} = \frac{-(\varepsilon_i - \varepsilon_j)^2}{2\varepsilon_i\varepsilon_j} \tag{2-116}$$

$$\varepsilon_i = \frac{0{,}480453\sqrt{a_i}}{b_i} \tag{2-117}$$

2.6.2.3. Nikos korelacija (1986)

Koristi se tijekom proračuna fazne ravnoteže Peng Robinson jednadžbom stanja.

$$k_{ij} = \partial_0 + \partial_1 T_{rj} + \partial_2 T_{rj}^2 \tag{2-118}$$

Za parove N_2-ugljikovodik:

$$\partial_0 = 0{,}1751787 - 0{,}7043 log\omega_j - 0{,}862066\left[\log(\omega_j)\right]^2 \tag{2-119}$$

$$\partial_1 = -0{,}584474 + 1{,}328 log\omega_j + 2{,}035767\left[\log(\omega_j)\right]^2 \tag{2-120}$$

$$\partial_2 = 2{,}257079 + 7{,}869765 log\omega_j + 13{,}50466\left[\log\left(\omega_j\right)\right]^2 + 8{,}3864\left[\log\left(\omega_j\right)\right]^3 \quad (2\text{-}121)$$

Korekcija za tlak:

$$k'_{ij} = k_{ij}(1{,}04 - 4{,}2x10^{-5}p) \quad (2\text{-}122)$$

Za parove CO_2-ugljikovodik:

$$\partial_0 = 0{,}4025636 + 0{,}1748927 log\omega_j \quad (2\text{-}123)$$

$$\partial_1 = -0{,}94812 - 0{,}6009864 log\omega_j \quad (2\text{-}124)$$

$$\partial_2 = 0{,}741843368 + 0{,}441775 log\omega_j \quad (2\text{-}125)$$

Korekcija za tlak:

$$k'_{ij} = k_{ij}(1{,}044269 - 4{,}375x10^{-5}p) \quad (2\text{-}126)$$

Za parove CH_4-ugljikovodik:

$$\partial_0 = -0{,}01664 - 0{,}37283 log\omega_j + 1{,}31757\left[\log\left(\omega_j\right)\right]^2 \quad (2\text{-}127)$$

$$\partial_1 = 0{,}48147 + 3{,}35342 log\omega_j - 1{,}0783\left[\log\left(\omega_j\right)\right]^2 \quad (2\text{-}128)$$

$$\partial_2 = -0{,}4114 - 3{,}5072 log\omega_j - 0{,}78798\left[\log\left(\omega_j\right)\right]^2 \quad (2\text{-}129)$$

2.6.2.4. Korelacija Pedersen et al. (1989)

Za parove metan C_{7+}:

$$k_{C_1 - C_{7+}} = 0{,}00189T - 1{,}167059 \quad (2\text{-}130)$$

Za CO_2 parove i N_2 parove:

$$k_{CO_2 - N_2} = 0{,}12 \quad (2\text{-}131)$$

$$k_{CO_2 - ugljikovodici} = 0{,}10 \quad (2\text{-}132)$$

$$k_{N_2 - ugljikovodici} = 0{,}10 \quad (2\text{-}133)$$

Za preostale parove ugljikovodika - C_{7+} frakcije:

$$k_{C_n - C_{7+}} = 0{,}8 k_{C_{(n-1)} - C7+} \tag{2-134}$$

Za preostale parove ugljikovodika:

$$k_{ij} = k_{i-C7+} \cdot \left[\frac{(M_j)^5 - (M_i)^5}{(M_{C_{7+}})^5 - (M_i)^5} \right] \tag{2-135}$$

2.6.2.5. Preporučeni binarni interakcijski parametri između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih sastavnica ležišnih fluida

U tablicama 2.7.-2.9. su navedeni binarni interakcijski parametri između ugljikovodika, dušika, ugljikovog dioksida i vodikovog sulfida od različitih autora.

Tablica 2-7. Binarni interakcijski parametri između ugljikovodika i ostalih sastavnica ležišnih fluida (Knapp et al., 1982)

i	**N_2**	**CO_2**	**H_2S**
Soave Redlich Kwong			
N_2	0,0000	-0,0315	0,1696
CO_2	-0,0315	0,0000	0,0989
$H2_S$	0,1696	0,0989	0,0000
C_1	0,0278	0,1200	0,0800
C_2	0,0407	0,1200	0,0852
C_3	0,0763	0,1200	0,0885
i-C_4	0,0944	0,1200	0,0511
n-C_4	0,0700	0,1200	0,0600
i-C_5	0,0867	0,1200	0,0600
n-C_5	0,0878	0,1200	0,0689
C_6	0,0800	0,1200	0,0500
C_{7+}	0,0800	0,0100	0,0000
Peng Robinson			
N_2	0,0000	0,0170	0,1767
CO_2	0,0170	0,0000	0,0974
H_2S	0,1767	0,0974	0,0000
C_1	0,0311	0,1200	0,0800
C_2	0,0515	0,1200	0,0833
C_3	0,0852	0,1200	0,0878
i-C_4	0,1033	0,1200	0,0474
n-C_4	0,0800	0,1200	0,0600
i-C_5	0,0922	0,1200	0,0600
n-C_5	0,1000	0,1200	0,0630
C_6	0,0800	0,1200	0,0500
C_{7+}	0,0800	0,0100	0,0000

Tablica 2-8. Preporučeni binarni interakcijski parametri između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih komponenata ležišnih fluida prilikom primjene Peng Robinson jednadžbe stanja (Nagy i Shirkovskiy, 1982)

i	N_2	CO_2	H_2S
N_2	-	-	-
CO_2	0	-	-
H_2S	0,13	0,135	-
C_1	0,025	0,105	0,07
C_2	0,01	0,13	0,085
C_3	0,09	0,125	0,08
i-C_4	0,095	0,12	0,075
n-C_4	0,095	0,115	0,075
i-C_5	0,1	0,115	0,07
n-C_5	0,11	0,115	0,07
C_6	0,11	0,115	0,055

Tablica 2-9. Preporučeni binarni interakcijski parametri između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih komponenata ležišnih fluida prilikom primjene Soave Redlich Kwong jednadžbe stanja (Reid et al., 1987)

i	N_2	CO_2	H_2S
N_2	-	-	-
CO_2	0	-	-
H_2S	0,12	0,12	-
C_1	0,02	0,12	0,08
C_2	0,06	0,15	0,07
C_3	0,08	0,15	0,07
i-C_4	0,08	0,15	0,06
n-C_4	0,08	0,15	0,06
i-C_5	0,08	0,15	0,06
n-C_5	0,08	0,15	0,06
C_6	0,08	0,15	0,05

Fleksibilnost postignuta korištenjem BIP-a, posebno varijabilnih (ovisnih o tlaku, temperaturi, sastavu) može biti veoma varljiva, jer se dobiju odlični rezultati za određeni p,T uvjet, međutim takav pristup prikazuje samo uspješno podešavanje podataka, što može značajno odstupati kako se p,T uvjeti mijenjaju. Zato je poželjno podešavanje izvršiti za tlak zasićenja na ležišnom uvjetu i za jedan set podataka pri separatorskim uvjetima (npr. gustoća plinske i tekuće faze), kako bi se pokrilo čim veće područje djelovanja fluida.

2.6.3. Peneluxov volumni pomak

Usporedba računatih molarnih volumena kapljevine vodećim dvoparametarskim jednadžbama stanja sa eksperimentalnim podacima čistih komponenti generalno pokazuje

jednoličnu devijaciju, koja je gotovo konstantna preko širokog raspona tlakova od kritične točke. Iz tog razloga, do 1982 SRK jednadžba je bila ograničena na računanje fazne ravnoteže i gustoće plinske faze, zbog nepreciznosti u računanju gustoće tekuće faze, tada Penelux et al. uvode volumni pomak c koji se računa kao:

$$c = \frac{0{,}40768RT_c(0{,}29441-Z_{RA})}{p_c} \tag{2-136}$$

$$Z_{RA} = 0{,}29056 - 0{,}08775 \cdot \omega \tag{2-137}$$

$$V_{PEN} = V_{SRK} - c \tag{2-138}$$

Jhaveri i Youngren (1988) proširuju volumni pomak na Peng Robinson jednadžbu stanja.

$$c = \frac{0{,}50033RT_c(0{,}25969-Z_{RA})}{p_c} \tag{2-139}$$

$$Z_{RA} = 0{,}29056 - 0{,}08775 \cdot \omega \tag{2-140}$$

$$V_{PEN} = V_{PR} - c \tag{2-141}$$

Za višekomponentne sustave, primjenom pravila miješanja, dobije se volumni pomak c kao:

$$c = \sum x_i c_i \tag{2-142}$$

Jednadžbe (2-138) i (2-141) nemaju utjecaja na proračun fazne ravnoteže, odnosno rezultati se neće promijeniti s obzirom na korišteni volumni pomak. To proizlazi iz relacije:

$$ln\varphi_{i,SRK/PR} = ln\varphi_{i,pen} + \frac{c_i P}{RT} \tag{2-143}$$

Ako je ostvarena ravnoteža, tada vrijedi:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi^L_{i,SRK/PR}}{\varphi^V_{i,SRK/PR}} \tag{2-144}$$

Kombinacijom jednadžbi (2-143) i (2-144) dobije se:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi^L_{i,SRK/PR} exp\frac{c_i P}{RT}}{\varphi^V_{i,SRK/PR} exp\frac{c_i P}{RT}} = \frac{\varphi^L_{i,pen}}{\varphi^V_{i,pen}} \tag{2-145}$$

Iz jednadžbe (2-145) je vidljivo da jednadžba stanja sa ili bez volumnog pomaka daje jednake rezultate kod proračuna fazne ravnoteže, odnosno fugacitet svake komponentne računat jednadžbom stanja u plinskoj i tekućoj fazi se samo pomnoži sa jednakim iznosom,

što se kod računanja fazne ravnoteže dijeli jedno s drugim te se poništi, dakle volumni pomak se može koristiti samo za podešavanje volumena i ne mora se uključiti u proračun fazne ravnoteže.

Peneluxov volumni pomak se može primijeniti i na korekciju volumena plinske faze, međutim zbog velikih vrijednosti volumena plina, korekcija ima mali utjecaj na volumen plina. Međutim, u području oko kritične točke je preporučljivo napraviti korekciju plinske faze, jer se svojstva dviju faza približavaju jedna drugoj. (Danesh, 2003). Peneluxov volumni pomak se može karakterizirati kao treći parametar jednadžbe stanja.

Za definirane komponente unutar ležišnog fluida nije potrebno računati volumni pomak, već se mogu koristiti poznate proračunate vrijednosti raznih autora. U tablici 2-9. su prikazani volumni pomaci proračunati za definirane komponente ležišnog fluida. (Whinston, Brule, 2000).

Tablica 2-10. volumni pomak definiranih komponenti ležišnog fluida (Whinston i Brule, 2000)

i	PR JS	SRK JS
N_2	-0,1927	-0,0079
CO_2	-0,0817	0,0833
H_2S	-0,1288	0,0466
C_1	-0,1595	0,0234
C_2	-0,1134	0,0605
C_3	-0,0863	0,0825
i-C_4	-0,0844	0,083
n-C_4	-0,0675	0,0975
i-C_5	-0,0608	0,1022
n-C_5	-0,039	0,1209
n-C_6	-0,008	0,1467
n-C_7	0,0033	0,1554
n-C_8	0,0314	0,1794
n-C_9	0,0406	0,1868

2.7. Podešavanje jednadžbe stanja

Modeli faznog ponašanja imaju široku primjenu u naftnoj industriji. Mogu se koristiti za procjenu konzistentnosti mjerenih PVT podataka ili za generiranje ulaznih podataka u black oil simulaciji. Modeli se također primjenjuju na višefazne protoke u cjevovodima ili bušotini, kao i za računanje fazne ravnoteže u separatorskim uvjetima. Glavna primjena je bazirana na određivanju fugaciteta komponenti u obje faze pomoću jednadžbe stanja.

Takvi modeli često daju pogrešne rezultate, odnosno devijacija između eksperimentalnih i izračunatih PVT svojstva je značajna. Sljedeći korak je kalibracija ili podešavanje modela naspram eksperimentalnih podataka. Dostupni eksperimentalni podaci za regresiju se tipično sastoje od tlakova zasićenja, Z faktora, krivulja volumetrijskog ponašanja kapljevine, gustoće kapljevine pri ležišnim uvjetima, plinskog omjera. Važno je navesti kako nema razloga vjerovati da će se navedeni proračunati podaci koji se kasnije kalibriraju prema eksperimentalnim podacima pokazivati točne podatke izvan p,T uvjeta korištenih tijekom podešavanja. Zato je preporučljivo podešavati jednadžbu stanja kroz veći broj p,T uvjeta. Devijacija se znatno povećava kod fluida sa povećanim sadržajem neugljikovodičnih komponenti.

2.7.1. Uzroci pogrešnih rezultata jednadžbe stanja

Ako su devijacije između eksperimentalnih i proračunatih PVT svojstava prevelike, preporučljivo je provjeriti kompozicijsku analizu. Potencijalni razlozi su sastav i molarna masa C_{7+} frakcije i omjer rekombinacije. Sastav izražen molarnim udjelima se dobiva analizom jednog ili dva plinska uzorka i jednog tekućeg uzorka. Uzorci mogu biti ili dubinski ili separatorski, ali u oba slučaja se uzorci pripremaju pri standardnim uvjetima prije nego li se napravi kompozicijska analiza. Ležišni fluid se kasnije dobiva rekombinacijom sastava plinske i tekuće faze. Ako je pretpostavljeni rekombinacijski omjer (naftno/plinski omjer) pogrešan, sastav ležišnog fluida će također biti pogrešan. Takva greška je osobito izražena u proračunu tlakova zasićenja i naftno/plinskog omjera. Moguće je ispraviti ovakvu grešku podešavanjem rekombinacijskog omjera prema proračunu drugih PVT svojstava kao što je npr. tlak zasićenja (pri ležišnim uvjetima). Komponentna analiza bazirana na plinskoj kromatografiji se često mora uzeti sa određenom dozom pažnje zbog visoke retencije težih komponentni tijekom procesa, zbog čega se dobivaju pogreške u mjerenoj molekularnoj masi C_{7+} frakcije. Standardnim analitičkim metodama (depresija ledišta), eksperimentalna nesigurnost molekularne mase C_{7+} frakcije je veličine +/-10%. Kako bi se uzela u obzir ovakava razina nesigurnosti, često se dozvoljava varijacija molekularne mase od +/-10% i tada se uzima ona vrijednost za koju se dobivaju najbolji rezultati u usporedbi sa mjerenim tlakom zasićenja kroz više uvjeta (Danesh, 2003).

Razlog pogrešnim rezultatima su također i publicirane korelacije koje su razvijene za određena polja, a na drugima daju pogrešne rezlutate, što može imati znatni utjecaj na jednadžbu stanja. Razlog tome je način generiranja korelacija, odnosno nisu bazirane na

fizikalnim principima, već su to empirijske korelacije dobivene na temelju srednjih vrijednosti određenih svostava za značajan broj PVT setova podataka za određeno polje.

2.7.2. Pristupi podešavanja jednadžbe stanja

Iako industrija nikad nije prihvatila jedninstvneni standard podešavanja jednadžbe stanja, postoje nekoliko najčešće korištenih pristupa podešavanju. Cilj svakog pristupa je odabrati parametre za koje su željena svojstva najosjetljivija. Podešavanje se tada ostvaruje sa manjim promjenama originalnih parametara, npr. podešavanje volumnog pomaka ima utjecaj na gustoću, bez utjecaja na rezultate fazne ravnoteže te se takav pristup koristi u slučaju kad su zadovoljavajuću rezultati fazne ravnoteže, ali ne točna volumetrijska svojstva.

Pristupi podešavanja:

1) Coats i Smart (1986)
    a) podjela plus frakcije Whitsonovom metodom
    b) izvrši se regresija tlaka zasićenja mijenjanjem binarnog interakcijskog parametra između metana i najteže plus frakcije
    c) izvrši se regresija ostalih eksperimentalno određenih podataka mijenjanjem Ω_a i Ω_b metana i najteže plus frakcije.

Autori predlažu granice regresije od (-1 do 0,9) za BIP-ove, (0,1 do 1,3) za Ω_a i (0,02 do 1,25) za Ω_b.

2) Whitson i Brule (2000)

Postupak je veoma sličan metodi Coatsa i Smarta (1986), jedina razlika je u koraku c), gdje se regresija izvršava mijenjanjem T_c i p_c svih plus frakcija umjesto Ω_a i Ω_b najteže plus frakcije te se pokazuju bolji rezultati ako se također koristi volumni pomak. Autori ne predlažu nikakva ograničenja regresije.

3) Christensen (1999)
    a) podjela C_{7+} frakcije Pedersen metodom
    b) izvrši se regresija prema eksperimentalno određenim tlakovima zasićenja, uz dozvoljenu promjenu molarne mase +/-10% uz održavanje masenog sastava konstantnim
    c) Procijeni se devijacija između eksperimentalnih i računatih podataka gustoće, ako postoje, dozvoljava se promjena volumnog pomaka C_{7+} frakcije za +/-100%

d) Odrede se dva ili tri najosjetljivija koeficijenta u jednadžbi (2-58)
e) izvrši se regresija uz pomoć najosjetljivijih koeficijenata iz prošlog koraka sa dozvoljenom promjenom od +/-20%

4) Aguilar i McCain pristup (2002)
   a) podjela C_{7+} frakcije metodom jedinstvenog ugljikovodičnog broja do C_{45+}
   b) izvrši se regresija molarne mase u razini +/-20% kako bi se dobio točni tlak zasićenja
   c) grupiranje komponenti u dvije pseudokomponente i regresija kritičnih svojstava teže komponente kako bi se zadržao točan tlak zasićenja
   d) regresija volumnog pomaka kako bi se postiglo slaganje ostalih podataka
5) Al Meshari pristup (2004)

Slična metoda Aguilar McCainovoj, gdje je glavna razlika da se u koraku c) koristi acentrični faktor umjesto kritičnih svojstava najteže pseudokomponentne. Za obje metode autori nisu predložili nikakva ograničenja regresije.

Usporedbom najčešće prikazanih pristupa na veliku bazu podataka fluida, pokazano je da je Whitson i Brule-ov pristup preporučljiv za plinove; dok je Al-Meshari pristup bolji za naftu (Ali, 2015). Osim navedenih pristupa, mogu se koristiti i različite kombinacije zadanih, ili drugačiji pristupi, što ovisi o iskustvu inženjera. Postupak regresije za određeni sastav često traje i više mjeseci kako bi se uspješno matematički opisao fluid kroz sve p,T uvjete kroz koje prolazi tijekom procesa rada s njime; osim toga regresijom se može ublažiti pogreška eksperimentalnih određivanja.

2.8. Računanje termodinamičkih parametara preko kubične jednadžbe stanja

2.8.1. Termodinamička svojstva idealnog plina

Termodinamička svojstva se računaju preko jednadžbe stanja pomoću funkcija odstupanja (departure functions), s obzirom na činjenicu da nisu mjerljive, odnosno nije moguće točno odrediti apsolutnu vrijednost tih svojstava, nego se može samo uspostaviti razlika između zadanih uvjeta i referentnih uvjeta (Reid et al., 1987), odnosno vrijede samo prilikom računanja izotermalnog odstupanja od svojstava koje posjeduje idealni plin. Iz termodinamike vrijedi:

$$H^* = \int_{T_{ref}}^{T} C_p^* dT \tag{2-146}$$

$$S^* = \int_{T_{ref}}^{T} \frac{C_p^*}{T} dT \quad (2\text{-}147)$$

gdje su:

H* -specifična entalpija idealnog plina , J/kg
S* -specifična entropija idealnog plina , J/kgK
C_p* - specifični toplinski kapacitet idealnog plina, J/kgK

Specifični toplinski kapacitet je definiran kao količina topline koju treba predati sustavu od 1kg kako bi mu se temperatura povećala za 1 K.

Za svaku komponentnu je potrebno najprije definirati jednadžbe za računanje termodinamičkih svojstava idealnog plina nekom od publiciranih jednadžbi.

2.8.1.1. Aly korelacija (1981)

Kao rješenja navedenih jednadžbi su kroz povijest prezentirane brojne publicirane korelacije, poput Passut i Danner metode (1972), koje su jednostavne za korištenje, međutim bolja točnost se ostvaruje primjenom statističke mehanike na problematiku, čime korelacija poprima fizikalan opis. Npr. u sljedećim jednadžbama koeficijenti A,B,C,D,E,F,G imaju fizikalno značenje, odnosno ne prolaze samo iz srednjih vrijednosti kao koeficijenti koji služe za približavanje vrijednosti nekim publiciranim vrijednostima. Tako npr. koeficijent B predstavlja doprinos translatornom i rotacijskom gibanju molekula, a koeficijent D karakterizira ”vibracijsku temperaturu poliatomne molekule” (Aly,1981). Teorija se primjenjuje na računanje specifičnog toplinskog kapaciteta, a proizlazi iz statističke mehanike koja se koristi za dijeljenje molekularne energije prema (Hill, 1960):

$$\varepsilon = \varepsilon_t + \varepsilon_r + \varepsilon_v + \varepsilon_e \quad (2\text{-}148)$$

gdje su:

ε_t – translacijska energija, J

ε_r – rotacijska energija, J

ε_v – vibracija energija, J

ε_e – energija elektrona, J

Ako se u jednadžbi (2-148) prilikom računanja specifičnog toplinskog kapaciteta idealnog plina zanemari translatorno gibanje, jednadžba uz primjenu pretpostavki glasi:

$$C_p^* = B + C\left[\frac{\left(\frac{D}{T}\right)}{\sinh\left(\frac{D}{T}\right)}\right]^2 + E\left[\frac{\left(\frac{F}{T}\right)}{\cosh\left(\frac{F}{T}\right)}\right]^2 \tag{2-149}$$

Kombinacijom jednadžbi (2-146), (2-147) i (2-149) te integracijom dobivaju se izrazi za entalpiju i entropiju idealnog plina:

$$H^* = BT + CT\left(\frac{D}{T}\right)\coth\left(\frac{D}{T}\right) - ET\left(\frac{F}{T}\right)\tanh\left(\frac{F}{T}\right) + A \tag{2-150}$$

$$S^* = BlnT + C\left[\frac{D}{T}\coth\left(\frac{D}{T}\right) - lnsinh\left(\frac{D}{T}\right)\right] - E\left[\frac{F}{T}\tanh\left(\frac{F}{T}\right) - lncosh\left(\frac{F}{T}\right)\right] + G \tag{2-151}$$

Gdje koeficijenti A i G proizlaze uslijed integracije. Ukoliko jednadžbe (2-149)-(2-151) ne pokazuju zadovoljavajuće rezultate, koeficijenti A-G se mogu postupkom regresije mijenjati kako bi se dobili zadovoljavajući eksperimentalni podaci.

Za referentno stanje vrijedi:

$$T \to 0K \tag{2-152}$$

$$H^* = CD - EF + A \tag{2-153}$$

$$T = 1K \tag{2-154}$$

$$S^* = C[Dcoth(D) - lnsinh(D)] - E[Ftanh(F) - lncosh(F)] + G \tag{2-155}$$

Tablica 2-11. Vrijednosti koeficijenata A-G u cal/molK (Ally, 1981)

i	A	B	C	D	E	F	G
CO_2	-7460,81	7,54056	7,51625	1442,70	5,38023	647,502	6,25230
N_2	-119,39	6,95808	2,03952	1681,60	0,506863	6535,68	5,05495
C_1	-30787,5	8,00318	19,2633	2148,79	10,4423	1017,07	-7,28270
C_2	-42778,2	10,3525	32,0989	1845,59	19,8704	846,785	-13,1462
C_3	-58099,3	13,7962	45,4301	1802,34	30,1245	815,820	-25,4424
C_4	-72674,8	18,6383	57,4178	1792,73	38,6599	814,151	-46,1938
C_5	-83845,2	22,5012	69,5789	1719,58	46,2164	802,174	-62,2197
C_6	-94982,5	26,6225	80,3819	1718,49	55,6598	802,069	-77,5366

2.8.1.2. Passut, Danner (1972) metoda:

Ova metoda ne pokazuje točnost kao prethodna metoda, s obzirom na način na koji su dobivene vrijednosti koeficijenata, odnosno dobivene su koreliranjem kako bi se čim više približile eksperimentalnim podacima, na način da se jednadžba zapiše u polinomnom obliku. Metoda također proizlazi iz jednadžbi (2-146) i (2-147) a jednadžbe joj glase:

$$C_p^* = B + 2CT + 3DT^2 + 4ET^3 + 5FT^4 \tag{2-156}$$

Kombinacijom jednadžbi (2-146), (2-147) i (2-156) te integracijom dobivaju se izrazi za entalpiju i entropiju idealnog plina:

$$H^* = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 \tag{2-157}$$

$$S^* = Bln\left(\frac{T}{T_b}\right) + 2C(T - T_b) + \frac{3}{2}D(T^2 - T_B^2) +$$

$$\frac{4}{3}E(T^3 - T_B^3) + \frac{5}{4}F(T^4 - T_B^4) + G \tag{2-158}$$

Gdje je T_b referentna temperatura za jednadžbu entropije (1R); iz čega se pri konst referentnoj temperaturi dobiva:

$$S^* = Bln(T) + 2CT + \frac{3}{2}DT^2 + \frac{4}{3}ET^3 + \frac{5}{4}FT^4 + G \tag{2-159}$$

Tablica 2-12. Koeficijenti A-G za Passut Daner (1972) metodu

i	A	B	C(10^3)	D(10^6)	E(10^{10})	F(10^{14})	G
CO_2	4,77805	0,114433	0,101132	-0,026494	0,034706	-0,013140	0,343357
N_2	-0,68925	0,253664	-0,014549	0,012544	-0,017106	-0,008239	0,050052
H_2S	-0,61782	0,238575	-0,024457	0,044067	-0,130126	0,144852	-0,045932
C_1	-5,58114	0,564834	-0,282973	0,417399	-1,525576	1,958857	-0,623373
C_2	-0,76005	0,273088	-0,042956	0,312815	-1,389890	2,007023	0,045543
C_3	-1,22301	0,179733	0,066458	0,250998	-1,247461	1,893509	0,178189
C_4	29,11502	0,002040	0,434879	-0,081810	0,072349	-0,014560	0,829122
C_5	27,17183	-0,002795	0,440073	-0,086288	0,081764	-0,019715	0,736161
C_6	32,03560	-0,023096	0,461333	-0,097402	0,103368	-0,030643	0,767792

Ovisnost C_p o temperaturi nema polinominalni oblik te bi bilo poželjno izbjegavati primjenu navedene metode, međutim u nedostatku koeficijenata u Aly metodi kao npr. za H_2S može se iskoristiti za računanje C_p samo jedne komponente.

2.8.1.3. Reid et al. metoda (1987)

Obje navedene metode se mogu koristiti za nedefinirane komponente, ako se koristi pravilo "ekvivalentnosti čistoj komponenti" koje govori da ako postoji nedefinirana komponenta koja ima vrijednosti za određenu varijablu jednaku ili blisku čistoj komponenti da će one tada imati ista svojstva (Sehgal et al., 1968). Kako su termalna svojstva idealnog plina funkcija molarne mase, jedino ona je prihvatljiva varijabla koja se koristi kao korelirajući parametar. Ovakva metoda je ograničena sa dvije restrikcije; prva se odnosi na smjese homogenog reda, a druga je da za smjese sa velikim molarnim masama, termalna svojstva idealnog plina moraju biti poznata za najteže komponente. Ako se koristi za zadani sastav ekvivalentnost čistih komponenti, najteža komponenta u tablici je ikosan ($C_{20}H_{42}$) koji ima molarnu masu od 282,5475 g/mol, a najteža plus frakcija zadanog sastava ima 500 g/mol. Iz tog razloga se primjenjuje sljedeća metoda razvijena za teške ugljikovodike:

Specifični toplinski kapacitet idealnog plina komponente *i* se može izračunati prema polinomnom obliku trećeg stupnja:

$$C_{pi}^{id} = C_{1,i} + C_{2,i}T + C_{3,i}T^2 + C_{4,i}T^3 \tag{2-160}$$

C_1-C_4 (Btu/lb) za definirane komponente su izračunati iz tablica (Reid et al., 1987), a za teške ugljikovodike se računaju iz navedenih jednadžbi (Kesler i Lee, 1975):

$$C_1 = 4{,}1843M(-0{,}33886 + 0{,}02827K_w - 0{,}26105CF + 0{,}59332\omega CF) \tag{2-161}$$

$$C_2 = -7{,}5318M\begin{pmatrix}(0{,}9291 - 1{,}1543K_w + 0{,}0368K_w^2)x10^{-4} \\ +CF(4{,}56 - \ 9{,}48\omega)x10^{-4}\end{pmatrix} \tag{2-162}$$

$$C_3 = 13{,}5573M(-1{,}6658\,x\,10^{-7} + CF(0{,}536 - 0{,}6828\omega)x10^{-7}) \tag{2-163}$$

$$C_4 = 0 \tag{2-164}$$

$$CF = \left(\frac{12{,}8-K_w}{10\omega(10-K_w)}\right)^2 \tag{2-165}$$

Entropija i entalpija se dobiju integracijom jednadžbe (2-160), sukladno jednadžbama (2-146) i (2-147).

2.8.2. Računanje termodinamičkih parametara realnih plinova

Podaci o entalpiji i entropiji su vrlo važna termodinamička svojstva koja se koriste za dizajn i simulaciju komponenti sustava kao što su kompresori, turbine, ekspanzijski ventili, distilacijske kolone, rashladni ciklusi...

Entalpija H i entropija S, faze pri zadanoj temperaturi i tlaku se može izraziti kao suma dva doprinosa:

$$H = \sum_{i=1}^{N} z_i H_i^{id} + H^{res} \tag{2-166}$$

$$H^{res} = -RT^2 \sum_{i=1}^{N} z_i \frac{\partial ln\varphi_i}{\partial T} \tag{2-167}$$

$$S = \sum_{i=1}^{N} z_i S_i^{id} + S^{res} \tag{2-168}$$

$$S^{res} = \frac{H^{res}}{T} - R \sum_{i=1}^{N} z_i ln\varphi_i \tag{2-169}$$

Za razliku od proračuna fazne ravnoteže, na entalpiju utječe eventualno korištenje Peneluxovog volumnog pomaka. Odnos između proračunate i korigirane entalpije:

$$H_{pen} = H_{SRK/PR} - c\ x\ p \tag{2-172}$$

Sljedeće svojstvo koje se može proračunati je prigušivanje. Prigušivanje nekog plina ili kapljevine nastaje kad se slobodni presjek strujanja naglo suzi i opet proširi. Posljedica je nagli pad tlaka iza mjesta prigušivanja. (ugrađena prirubnica, pritvoreni ventil ili umetnuti čep). U prigušilištu se razni djelići plina podliježu promjenama stanja, a te će promjene zbog trenja, vrtloženja i pada tlaka za svaki djelić biti drugačije. Zbog toga se ovaj proces ne prati u svim njegovim odsječcima. Zato se može očekivati da će se ispred i iza prigušilišta ustaliti stanja plina koje su donekle jednolika, tako da se može računati s dobrim prosječnim vrijednostima po čitavom presjeku. Kad je cijev izolirana, neće se za vrijeme prigušivanja dovoditi toplina. Prigušivanje teče obično tako brzo da se i uz manjkavu izolaciju plinu praktički ne može dovesti neka primjetna količina topline. Uvođenjem entalpije mogu se razni proračuni značajno pojednostaviti, npr. za svako prigušivanje koje teče bez dovođenja topline i kod kojeg brzine strujanja ispred i iza prigušilišta nisu previše različite, značajno je da se entalpija ne mijenja $h_1=h_2=h=konst.$, što vrijedi i za plinove i za kapljevine (Bošnjaković, 1978).

Jedna od bitnijih karakteristika idealnih plinova je jednostavna ovisnost unutarnje energije od toplinskog stanja, iz čega proizlazi da su kod idealnih plinova unutarnja energija, a time i entalpija, ovisne samo o temperaturi. To bi značilo da se temperatura nekog idealnog plina ne mijenja kad se plin prigušuje od tlaka p na niži tlak p_0. Pri niskim tlakovima (do 5 bar) se tako ponašaju i realni plinovi, ali pri prigušivanju realnih plinova pri višim tlakovima, pojavljuje se promjena temperature koju je prvi uočio Joule. Što je slabije prigušenje, to je manja i promjena temperature pa se kao granični slučaj dobiva diferencijalni prigušni efekt $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h$. Za tlakove do 5 bar diferencijalni prigušni efekt je ovisan samo o temperaturi.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \alpha \left(\frac{273{,}15}{T}\right)^2 \tag{2-173}$$

Pri čemu je koeficijent α kod nekih plinova veći od 0 (CO_2, zrak), a kod drugih je manji od 0 (vodik). Kad je α veći od 0 plinovi se hlade, a kad je manji temperatura im se povećava. Za zrak koeficijent α iznosi 0,265 K/bar.

Kod realnih plinova i uvjeta tlakova većih od 5 bar ne vrijedi navedena jednadžba već je potrebno primijeniti sljedeću jednadžbu:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{1}{c_p} \cdot \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] \tag{2-174}$$

Jednadžba (2-174) je opći izraz za prigušni efekt bilo kakve tvari. (Bošnjaković, 1978). Jednadžba (2-174) ne vrijedi u uvjetima u kojima je:

$$T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = 0 \tag{2-175}$$

S obzirom na činjenicu da je krivulja Joule Thomsonovog efekta paraboličnog karaktera, može se uzeti za pretpostavku da postoji točka u kojoj je $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = 0$ u kojoj se javlja promjena Joule Thomsonovog prigušnog efekta. Ta točka se naziva točka inverzije i ako je temperatura veća od temperature inverzije, Joule Thomsonov prigušni efekt je negativan, odnosno s prigušenjem temperatura raste, a ako je temperatura manja od temperature inverzije, Joule Thomsonov prigušni efekt je pozitivan i s prigušenjem temperatura pada. Što je niža kritična temperatura neke tvari to je niža i njezina temperatura inverzije.

3. Procedura računanja volumetrijskih i termodinamičkih svojstava

U tablici 3-1. je prikazan sastav na kojemu je izvršen proračun, u tablici 3-2. i 3-3. su prikazani test ekspanzije pri konstantnom sastavu pri 361 K i separatorski test pri 288 K. (Coats i Smart, 1986)

Tablica 3-1. Sastav fluida (Coats i Smart, 1986)

i	**Zi**
CO_2	0,0069
H_2S	0,0004
C_1	0,5832
C_2	0,1355
C_3	0,0761
C_4	0,0403
C_5	0,0241
C_6	0,019
C_{7+}	0,1145

M_{C7+} [g/mol]	193
γ_{C7+}	0,8135
T [K]	361
p_s [MPa]	30,68
ρ_s [kg/m^3]	462,15

Tablica 3-2. Test ekspanzije pri konstantnom sastavu pri 361 K (Coats i Smart, 1986)

p (MPa)	**V/Vs**	**fL (%)**
38,47	0,9525	-
37,23	0,9589	-
34,47	0,9737	-
33,09	0,9819	-
31,72	0,9916	-
31,03	0,9972	-
30,68	1	0
30,61	1,0005	4,35
30,47	1,0018	47,38
30,25	1,0037	50,82
29,92	1,0068	51,64
29,65	1,0093	51,94
28,82	1,0181	51,95
27,53	1,0372	51,32
26,06	1,0605	50,07
24,06	1,1032	47,86
20,67	1,2053	42,96
17,27	1,3722	36,75
13,78	1,6683	28,88
10,24	2,2378	20,2
7,29	3,1813	13,06

Tablica 3-3. Separatorski test pri 294 K (Coats i Smart, 1986)

p (MPa)	T (K)	separator GOR	gustoća kapljevine [API]	spec gustoća plina
1.2963	288	3245	49,9	0,777

3.1. Karakterizacija fizikalnih parametara ležišnog fluida

Prije primjene jednadžbe stanja na računanje volumetrijskih svojstava ležišnog fluida zadanog u tablici 3-1., potrebno je izračunati kritična svojstva i acentrični faktor svake komponente. Za definirane komponente se očita iz publiciranih tablica kakva je zadana tablicom 2-1., a za nedefiniranu komponentu, odnosno C_{7+} frakciju je potrebno najprije primjeniti Whinstonovu podjelu plus frakcije prikazanu jednadžbama (2-72) do (2-74). Postupak rješavanja navedenih jednadžbi je sljedeći:

1) Preko zadane molarne mase i spec. gustoće C_{7+} frakcije računa se Watsonov karakterizacijski parametar preko jednadžbe (3-1):

$$K_w \approx 4{,}5579 \cdot \frac{M^{0,15178}}{\gamma^{0,84573}} \tag{3-1}$$

2) Odabere se broj pseudokomponenti (npr. 5)
3) S obzirom na broj komponenti, iz tablice (3-4) se odaberu vrijednosti Gaussove kvadraturne varijable X i W (Abramowitz i Stegun, 1970)

Tablica 3-4. Gaussove kvadraturne varijable X i W (Abramowitz i Stegun,1970)

i	X	W
tri kvadraturne točke (plus frakcije)		
1	0,415774556783	0,71109300992900
2	2,294280360279	0,27851773356900
3	6,289945082937	0,01038925650160
pet kvadraturne točke (plus frakcije)		
1	0,263560319718	0,521755610583
2	1,413403059107	0,398666811083
3	3,596425771041	0,0759424496817
4	7,085810005859	0,00361175867992
5	12,640800844276	0,0000233699723858

4) Odrede se parametri gama funkcije η i α, dok laboratorijsko mjerenje ne uključuje TBP analizu, autori predlažu korištenje η=90, a α=1.
5) Odredi se molarna masa zadnje frakcije, Whitson predlaže korištenje:

$$M_N = 2{,}5 \cdot M_{C7+} \tag{3-2}$$

6) Računa se modificirani parametar β:

$$\beta = \frac{M_N - \eta}{X_N} \tag{3-3}$$

7) Računa se parametar ϑ:

$$\partial = \exp\left(\frac{\alpha\beta^*}{M_{C7+} - \eta} - 1\right) \tag{3-4}$$

8) Računa se molarni udio i molarna masa za svaku frakciju prema sljedećim jednadžbama:

$$z_i = z_{C7+} \cdot [W_i \cdot f(X_i)] \tag{3-5}$$

$$M_i = \eta + \beta^* \cdot X_i \tag{3-6}$$

$$f(X_i) = \frac{(X_i)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \cdot \frac{(1+ln\partial)^{\alpha}}{\partial^{X_i}} \tag{3-7}$$

Gama funkcija se aproksimira sa izrazom:

$$\Gamma(x+1) = 1 + \sum_{i=1}^{8} A_i \cdot x^i \tag{3-8}$$

Koeficijenti u jednadžbi (3-8) su prikazani u tablici (3-5):

Tablica 3-5. Koeficijenti A_1-A_8 gama funkcije prikazane rekurzivnom formulom (3-8)

A_1	-0,577191652
A_2	0,988205891
A_3	-0,897056937
A_4	0,918206857
A_5	-0,756704078
A_6	0,482199394
A_7	-0,193527818
A_8	0,035868343

Rekurzivna formula (3-8) se koristi dok je x veći ili manji od 1, međutim dok je 1 rekurzivna formula također iznosi 1.

9) Usporedi se mjerena vrijednost molarne mase M_{C7+} i molarna masa M_{C7+}^* računata prema:

$$M_{C7+}^* = \sum_{n=7}^{N} \frac{z_n}{z_{C7+}} \cdot M_n \tag{3-9}$$

Ako jednadžba (3-9) ne pokazuje jednake rezultate kao M_{C7+}, modificira se parametar ∂ i ponavljaju se koraci 7) i 8) dok se ne ostvare zadovoljavajući rezultati. Nakon uspješne podjele plus frakcije Whitsonovom metodom, odnosno nakon što je zadovoljen uvjet

naveden korakom 9), dobiveno je 5 pseudo frakcija za koje se računaju kritična svojstva te acentrični faktor Kessler Lee korelacijom (1976) prikazanim jednadžbama (2-63) do (2-67).

Nakon što su proračunata kritična svojstva i acentrični faktor svake komponente, moguće je definirati volumne pomake i binarne interakcijske parametre, koji će se kasnije koristiti u postupku regresije. Volumni pomak za sve definirane komponente (C_1-C_6, CO_2, H_2S) se očita iz tablice 2-10. (Whitson i Brule, 2000) a za pseudofrakcije dobivene metodom dijeljenja se računa jednadžbama (2-139) do (2-142) jer će korištena jednadžba stanja biti Peng Robinsonova (Jhaveri i Youngren,1988). Za binarne interkacijske parametre za parove koji sadrže CO_2 i H_2S, koriste se vrijednosti iz tablice 2-8. (Nagy i Shirkovskiy, 1982), a za sve ostale parove se koristi Chueh Prausnitz korelacija (1967) prikazana jednadžbom (2-111).

3.2. Proračun fazne ravnoteže

Pri malim tlakovima, gdje je ovisnost ravnotežnog omjera u odnosu na sastav zanemarena, proračun fazne ravnoteže je relativno jednostavan, s obzirom na činjenicu da su ravnotežni omjeri poznati. Kod velikih tlakova to nije slučaj te se do željenih fizikalnih svojstava i ravnotežnih omjera treba doći iterativnim postupkom. Postupak započinje pretpostavkom tlaka zasićenja i računanjem ravnotežnih omjera K_i Wilsonovnom korelacijom (2-46). Nakon toga se računa sa zadanim ravnotežnim omjerima sastav, Rachford Rice metodom (2-53). S obzirom da će se regresija najprije vršiti za tlak zasićenja pri 361 K, može se pretpostaviti udio plinske faze n_v =0 te vrijede jednadžbe (2-54) i (2-55). Dobiven je sastav plinske i tekuće faze nakon čega se postavlja jednadžba stanja za svaku fazu, koja služi za računanje novih ravnotežnih omjera preko koeficijenta fugaciteta. S obzirom da se računa sa Peng Robinsonovom jednadžbom stanja (2-99), njenim uvrštavanjem u opći izraz za koeficijent fugaciteta (2-27) se dobiva:

$$ln\varphi_i = \frac{b_i}{b_m}(Z-1) - \ln(Z-B) - \left(\frac{A}{-B\sqrt{8}}\right)\cdot\left(\frac{2\Psi_i}{a\alpha_m} - \frac{b_i}{b_m}\right)\cdot \ln\left(\frac{Z+(1-\sqrt{2})B}{Z+(1+\sqrt{2})B}\right) \qquad (3\text{-}10)$$

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^{N} x_j \sqrt{a\alpha_i \cdot a\alpha_j}\,(1-k_{ij}) \qquad (3\text{-}11)$$

Jednadžba (3-10) se rješava na način da se iz izračunatih udjela plinske i tekuće faze postave dvije jednadžbe stanja, jedna za plinsku, jedna za tekuću fazu; za svaku od njih se proračunaju a_m, b_m, A, B, Z, nakon čega se te vrijednosti uvrste u jednadžbu. Dobiveni

rezultat su koeficijent fugaciteta plinske i tekuće faze, iz kojih se računa novi ravnotežni omjer prema:

$$R_i = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^G} \tag{3-12}$$

Nakon računanja novih ravnotežnih omjera treba izračunati novi tlak zasićenja prema:

$$p_{b(r+1)} = \sum_{i=1}^{N} \frac{f_i^L}{\Phi_i^V} \tag{3-13}$$

Novi tlak rosišta se računa prema:

$$p_{d(r+1)} = \sum_{i=1}^{N} \frac{f_i^V}{\Phi_i^L} \tag{3-14}$$

Novi tlak zasićenja zamjenjuje pretpostavljeni, ravnotežni omjeri R_i zamjenjuju ravnotežne omjere K_i izračunate Wilsonovom jednadžbom i postupak se ponavlja tako dugo dok se ne ostvari uvjet:

$$\sum f_i^L = \sum f_i^V \tag{3-15}$$

Navedeni uvjet često nije moguće zadovoljiti istovremeno, zbog povećanog broja komponenti, čime se znatno povećava broj jednadžbi. Iz tog razloga se računa funkcija greške kao:

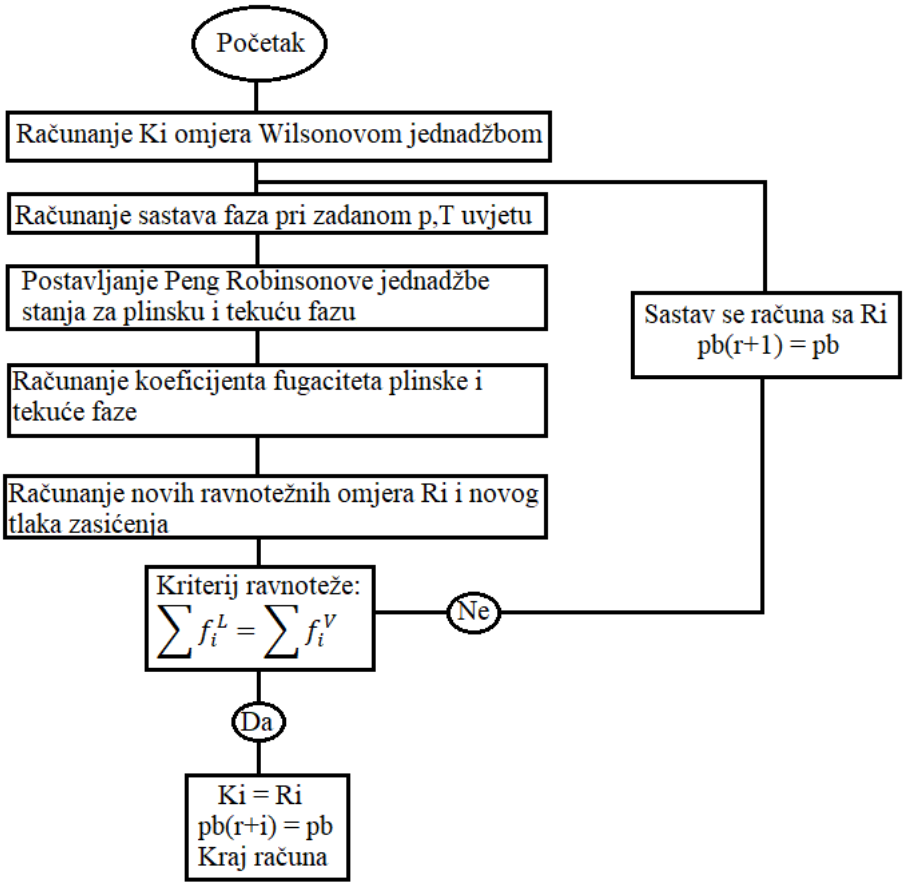
$$\varepsilon_i = \left[\frac{f_i^V - f_i^L}{f_i^V}\right]^2 \tag{3-16}$$

Račun završava dok je:

$$\sqrt{\sum_i \varepsilon_i} < TOL \tag{3-17}$$

$$TOL = 10^{-8} \tag{3-18}$$

Procedura računanja fazne ravnoteže je prikazana slikom 3-1.



Slika 3-1. Procedura računanja fazne ravnoteže kubičnom jednadžbom stanja

3.3. Prvi korak regresije

Rezultat proračuna fazne ravnoteže iz koraka 3.2. je tlak zasićenja. Dobiveni rezultat značajno odstupa od eksperimentalnih podataka tlaka zasićenja iz tablice 3-2. te je sljedeći korak regresija (slika 3-2). Regresija se vrši na koeficijentu n iz Chueh Prausnitz jednadžbe (2-111). Koeficijent n se postupno mijenja, međutim, sa njegovom promjenom, sastav više nije u faznoj ravnoteži te je potrebno ponoviti sve prethodne korake. Nakon uspješne regresije tlaka zasićenja, potrebno je podesiti gustoću tekuće faze pri tlaku zasićenja, mijenjanjem volumnog pomaka komponenata. Da bi se dobila gustoća, potrebno je prvo izračunati volumen tekuće faze prema:

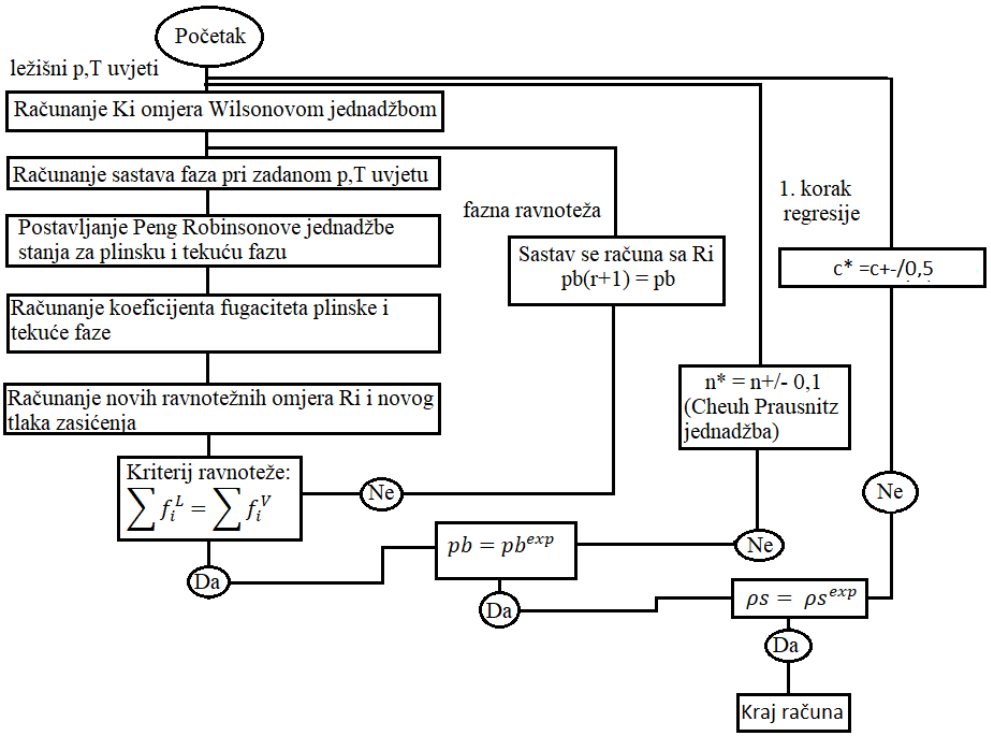
$$V = \frac{ZRT}{p} \tag{3-19}$$

Dobiveni volumen se korigira s obzirom na volumni pomak:

$$V_{cor} = V - \sum_i x_i c_i \tag{3-20}$$

Sa korigiranim volumenom se iz jednadžbe (3-19) izračuna korigirani Z faktor i tada se gustoća dobiva prema:

$$\rho_L = \frac{pM}{Z_{cor}RT} \tag{3-21}$$

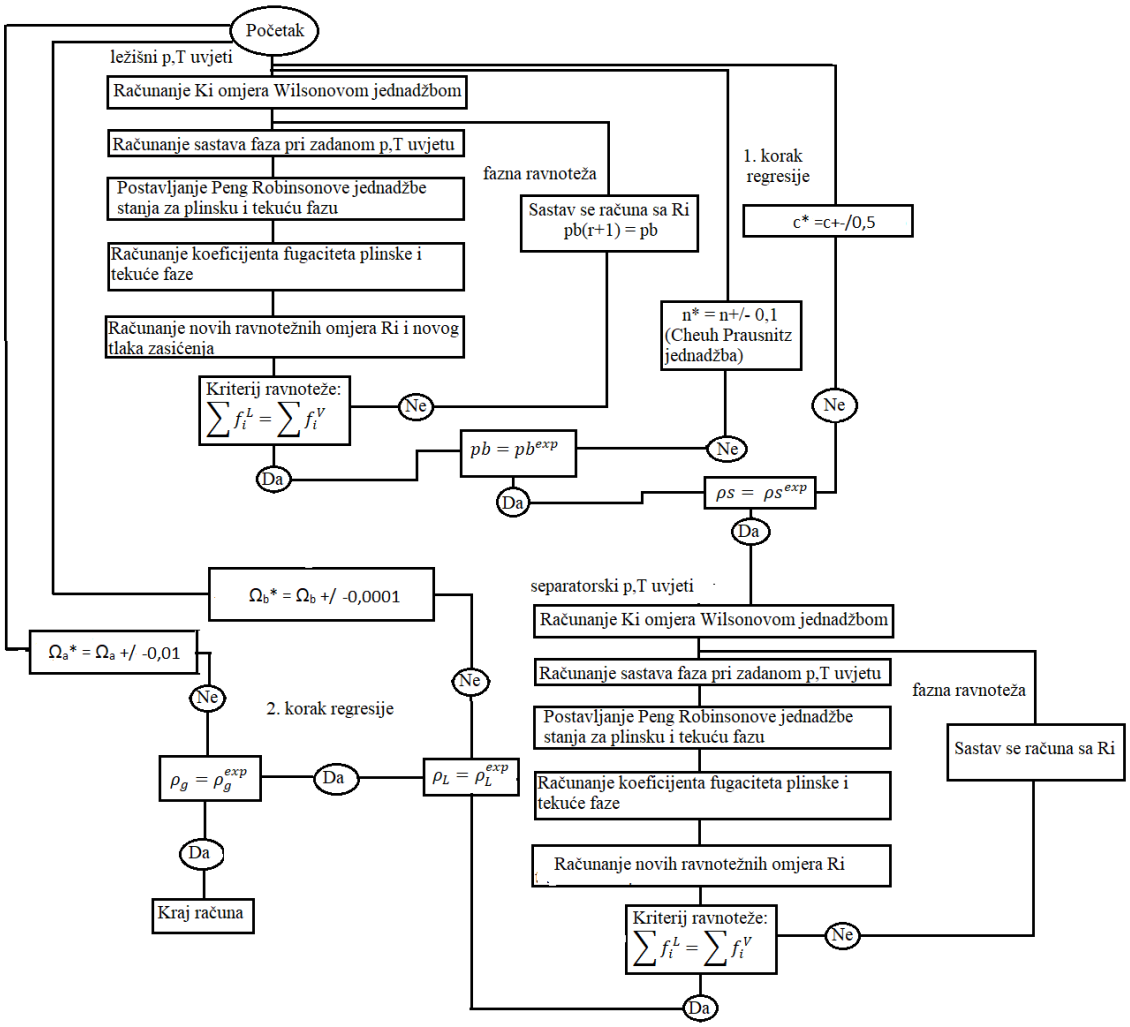


Slika 3-2. Prvi korak regresije

3.4. Drugi korak regresije

Nakon izračunatog tlaka zasićenja i gustoće pri tlaku zasićenja za zadanu temperaturu, potrebno je uskladiti volumetrijska svojstva i pri ostalim p,T uvjetima. Čim više p,T uvjeta se odabere, bolja će biti matematička karakterizacija fluida, odnosno jednadžba stanja će davati točne podatke kroz cijeli raspon p,T uvjeta. Međutim takav postupak je moguć samo ako postoji intenzivna laboratorijska analiza PVT podataka tog fluida. U nedostatku takvih analiza, dovoljno je izvršiti regresiju pri ležišnim i separatorskim uvjetima. Pri separatorskim uvjetima, n^V više nije 0 nego ima svoju vrijednost od 0-1 te jednadžbe (2-54) i (2-55) više ne vrijede, nego treba Rachford Rice metodom (2-51)-(2-53) izračunati n^V te se nakon toga postupak jednako nastavlja. Regresija se vrši nad podacima iz tablice 3-3., odnosno nad gustoćom tekuće i plinske faze, mijenjajući Ω_a, Ω_b i c pseudofrakcija. Poželjno je mijenjati volumni pomak, jer on ne utječe na faznu ravnotežu, međutim Ω_a i Ω_b imaju značajan utjecaj na gustoću. Postupak je identičan kao i za gustoću pri tlaku zasićenja, odnosno vrijede

jednadžbe (3-19) do (3-21), jedina je razlika što je za separatorske uvjete prisutna i plinska faza te navedene jednadžbe treba definirati i za tekuću i plinsku fazu (slika 3-3).



Slika 3-3. Drugi korak regresije

3.5. Računanje termodinamičkih parametara ležišnog fluida

Završetkom postupka regresije dobiva se jednadžba stanja koja opisuje volumetrijsko ponašanje fluida kroz cijeli raspon p,T uvjeta u kojima fluid djeluje. Nakon toga je moguć opis faznog ponašanja fluida odnosno dobivanje faznog dijagrama te računanje termodinamičkih svojstava.

Primjenom Peng Robinsonove jednadžbe stanja na jednadžbe (2-166) do (2-169) dobivaju se izrazi za funkcije odstupanja entalpije i entropije kao:

$$\frac{H*-H}{RT} = Z - 1 - \frac{A}{2^{1,5}B}\left[1 - \frac{T}{a}\left(\frac{da}{dT}\right)\right]\ln\left(\frac{Z+\left(2^{0,5}+1\right)B}{Z-\left(2^{0,5}-1\right)B}\right) \tag{3-22}$$

$$\frac{S-S^*}{R} + ln\frac{p}{p^*} = \ln(Z-B) + \frac{A}{B}\left[\frac{T}{a}\left(\frac{da}{dT}\right)\right]\ln\left(\frac{Z+\left(2^{0,5}+1\right)B}{Z-\left(2^{0,5}-1\right)B}\right) \quad (3\text{-}23)$$

Navedene jednadžbe vrijede samo za PR i to samo kod izotermalne promjene entalpije i entropije, pri čemu je p* jednako 0,1 MPa, dok je T(da/dT) definirano kao:

$$T\left(\frac{da}{dT}\right) = -\sum_i^N \sum_j^N x_i x_j m_j \left(a_i a c_j T_{ri}\right)^{0,5}\left(1-k_{ij}\right) \quad (3\text{-}24)$$

Izobarna promjena toplinskog kapaciteta za Peng Robinson jednadžbu glasi:

$$C_p - C_p^* = R\cdot\left[(Z-1) + T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{2^{1,5}Rb}\left(\ln(\beta)\left(\frac{\gamma}{T}-\eta\right) + \frac{\theta}{T}(\gamma - a_T)\right)\right] \quad (3\text{-}25)$$

Gdje su:

$$\beta = \frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \quad (3\text{-}26)$$

$$\gamma = T\left(\frac{da}{dT}\right) \quad (3\text{-}27)$$

$$\eta = \frac{\partial}{\partial T}T\left(\frac{da}{dT}\right) = -0,5\sum_i^N\sum_j^N x_i x_j m_j a_{cj}\left(a_{Ti}T_{rj}\right)^{-0,5}\left[\frac{a_{Ti}}{T_{cj}} - \frac{a_{ci}\alpha_i^{0,5}m_i T_{rj}}{(T_{ci}T)^{0,5}}\right] \quad (3\text{-}28)$$

$$\theta = \frac{\partial}{\partial T}ln\,(\beta) = -\frac{1}{T}\left[\frac{T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p + 0,414B}{Z-0,414B} - \frac{T\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p - 2,414B}{Z+2,414B}\right] \quad (3\text{-}29)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \frac{BZ^2 - \left[6B^2+2B-2A-\frac{A_m T_r^{0,5}}{\alpha^{0,5}}\right]Z + 3B^3+2B^2-3AB-\frac{AB_m T_r}{\alpha^{0,5}}}{T[3Z^2+2(B-1)Z-3B^2-2B+A]} \quad (3\text{-}30)$$

Uvrštavanjem PR jednadžbe u (2-174) dobiva se Joule Thomsonov prigušni efekt kao:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_h = \frac{RT^2}{C_p P}\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \quad (3\text{-}31)$$

4. Rezultati

4.1. Rezultati postupka proračuna fizikalnih parametara ležišnog fluida

U tablici 4-1. su navedeni rezultati karakterizacije C_{7+} frakcije dobiveni primjenom Whitsonove metode prikazane jednadžbama (3-1) do (3-9), nakon čega su proračunata fizikalna svojstva za pseudofrakcije, dok su za definirane komponente očitana iz publiciranih tablica. Rezultati fizikalnih svojstava su prikazani u tablicama 4-2. do 4-3.

Tablica 4-1. Rezultati karakterizacije C_{7+} frakcije

α	**η**	**K_w**	**M_n [g/mol]**	**β^***	**ϑ**
1	90	12,06368	500	32,43465	0,500746
i	**f (X_i)**	**M_i[g/mol]**	**z_i**	**z_i*M_i**	**γ_i**
1	0,370002	98,54848	0,022187	2,186529	0,721074
2	0,819590	135,8432	0,037495	5,093464	0,763829
3	3,709698	206,6488	0,032340	6,683101	0,823558
4	41,44651	319,8258	0,017223	5,508390	0,890710
5	1932,455	500,0000	0,005254	2,627012	0,965081

Tablica 4-2. Rezultati proračuna fizikalnih parametara

i	**z_i**	**T_c [K]**	**p_c [MPa]**	**ω**
CO_2	0,0069	304,11	7,37	0,2667
H_2S	0,0004	373,37	8,96	0,0948
C_1	0,5832	190,56	4,59	0,0108
C_2	0,1355	305,41	4,88	0,0972
C_3	0,0761	369,77	4,24	0,1515
C_4	0,0403	424,98	3,69	0,199
C_5	0,0241	469,59	3,27	0,251
C_6	0,019	507,65	2,93	0,299
PF-1	0,022187	541,64	3,08	0,313812
PF-2	0,037495	613,56	2,44	0,439934
PF-3	0,03234	718,95	1,72	0,673963
PF-4	0,017223	846,44	1,11	1,017869
PF-5	0,005254	1001,57	0,64	1,418447

Tablica 4-3. Rezultati proračuna volumnih pomaka

i	c_i [m^3/mol]
CO_2	-0,00058
H_2S	-0,00177
C_1	-0,00234
C_2	-0,00264
C_3	-0,00289
C_4	-0,00291
C_5	-0,00239
C_6	-0,00152
PF-1	-0,00111
PF-2	0,00372
PF-3	0,02295
PF-4	0,08725
PF-5	0,28965

4.2. Rezultati proračuna fazne ravnoteže

Sa proračunatim fizikalnim parametrima, postavlja se Peng Robinsonova jednadžba stanja i provodi se postupak prikazan slikom 3-1. Rezultati prvog i zadnjeg koraka su prikazani tablicama 4-4 i 4-5.

Tablica 4-4. Rezultati prvog koraka fazne ravnoteže pri 361K

i	φ_{Gi}	φ_{Li}	R_i	f_{Li} [Pa]	f_{Gi} [Pa]	f_{Li}/φ_{Gi}
CO_2	0,636902	0,690031	1,083418	134592,35	95388,62	211323,48
H_2S	0,422254	0,356599	0,844513	4032,21	1247,75	9549,24
C_1	0,873625	1,09137	1,249243	17992544,81	30510686,81	20595260,52
C_2	0,438416	0,405304	0,924473	1552470,43	723060,78	3541086,66
C_3	0,264352	0,199799	0,755808	429814,41	74023,63	1625918,91
C_4	0,158623	0,098569	0,621402	112291,61	7622,66	707914,37
C_5	0,098138	0,051046	0,520144	34775,93	1038,48	354359,15
C_6	0,061728	0,027156	0,439927	14585,34	204,71	236285,74
PF-1	0,04665	0,017862	0,382885	11202,84	104,73	240146,46
PF-2	0,014708	0,003753	0,255174	3978,01	6,75	270466,71
PF-3	0,001316	0,000145	0,110129	132,48	0,01	100681,24
PF-4	2,08E-05	5,99E-07	0,028875	0,29	2,6338E-07	14058,42
PF-5	4,67E-08	3,54E-10	0,007582	5,2607E-05	4,96423E-14	1126,04
Σ				20,29E06	31,42E06	27,91E06

Tablica 4-5. Rezultati zadnjeg koraka fazne ravnoteže pri 361K

i	φ_{Gi}	φ_{Li}	R_i	f_{Li} [Pa]	f_{Gi} [Pa]	f_{Li}/φ_{Gi}
CO_2	0,6593	0,711674	1,079358	127422,96	127419,41	193255,77
H_2S	0,4089	0,370986	0,9071146	3850,66	3850,95	9415,42
C_1	0,9307	1,1185055	1,2017102	16926739,44	16925140,54	18185909,66
C_2	0,42561	0,4154424	0,9761028	1460723,14	1460792,98	3432042,08
C_3	0,23911	0,2035993	0,8514748	402048,79	402108,04	1681412,32
C_4	0,13355	0,0996565	0,7461699	104214,56	104240,18	780298,09
C_5	0,07725	0,0511513	0,6621396	31988,36	31999,14	414080,14
C_6	0,04548	0,0269368	0,5921877	13280,63	13286,26	291964,99
PF-1	0,03308	0,0177872	0,5375533	10240,74	10245,72	309488,53
PF-2	0,00883	0,0036315	0,4108311	3533,34	3535,81	399720,47
PF-3	0,00055	0,0001312	0,2364733	110,15	110,28	198447,23
PF-4	4,64E-06	4,66E-07	0,1003330	0,21	0,21	44840,78
PF-5	3,70E-09	1,78E-10	0,0482499	2,43385E-05	2,44074E-05	6578,18
Σ				19,08E06	19,08E06	25,94E06

4.3. Rezultati proračuna regresije

Iz tablice 4-5. je vidljivo da tlak zasićenja iznosi 25,94 MPa, međutim eksperimentalni podaci iz tablice 3-2. pokazuju vrijednost tlaka zasićenja pri 361 K od 30,68 MPa. Iz tog razloga je sljedeći korak postupak regresije prikazan slikama 3-2 i 3-3. Rezultati postupka regresije su prikazani tablicama 4-6. i 4-7.

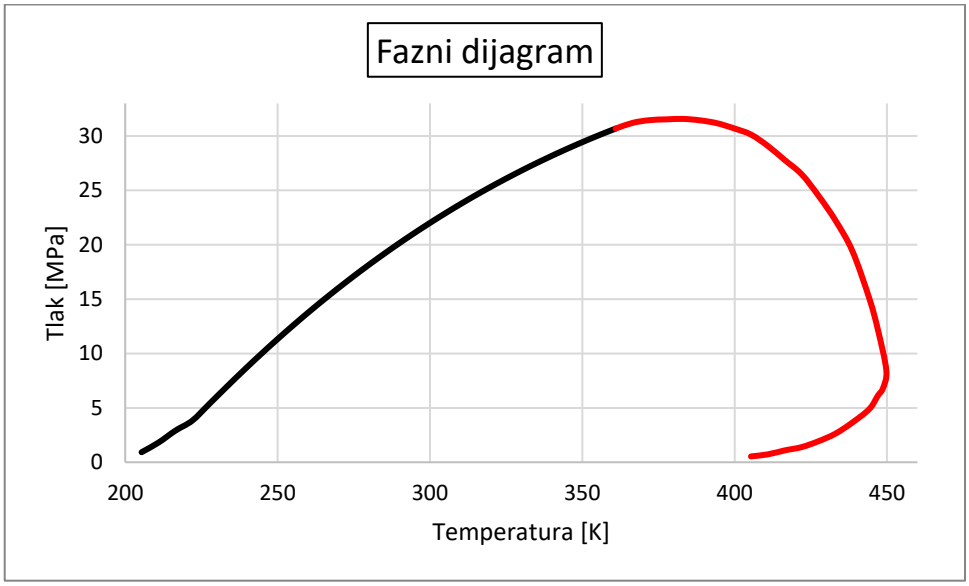
Tablica 4-6. Rezultati zadnjeg koraka fazne ravnoteže pri 361K nakon postupka regresije

i	φ_{Gi}	φ_{Li}	R_i	f_{Li} [Pa]	f_{Gi} [Pa]	f_{Li}/φ_{Gi}
CO_2	0,52371	0,554814	1,059391	117471,483	117474,3	224306,3
H_2S	0,27623	0,2356	0,852911	2891,82079	2891.303,00	10468,87
C_1	0,841522	1,030748	1,224862	18446172,4	18449183,00	21920016,00
C_2	0,306281	0,295674	0,965367	1229385,28	1229263,00	4013913,00
C_3	0,149473	0,125101	0,836944	292132,796	292053,6	1954416,00
C_4	0,072933	0,053506	0,73363	66166,8692	66138,00	907232,2
C_5	0,037284	0,024401	0,654473	18045,3012	18034,73	483999,4
C_6	0,019601	0,011564	0,589966	6742,12048	6737,229	343966,9
PF-1	0,006363	0,002832	0,445151	1928,44759	1926,467	303074,1
PF-2	0,000854	0,000268	0,313386	307,84157	307,3863	360571,00
PF-3	7,36E-06	9,45E-07	0,128312	0,93746557	0,935043	127335,3
PF-4	3,25E-08	2,03E-09	0,062467	0,0010725	0,001069	33014,00
PF-5	2,67E-11	1,48E-12	0,055424	2,3818E-07	2,37E-07	8935,693
Σ				20,18E06	20,18E06	30,68E06

Tablica 4-7. Rezultati zadnjeg koraka fazne ravnoteže pri 288K i 1,29 MPa

i	φ_{Gi}	φ_{Li}	R_i	f_{Li} [Pa]	f_{Gi} [Pa]
CO_2	0,952697	6,529578137	6,853786	10285,65	10285,65
H_2S	0,926649	2,344679486	2,530279	0,079321	0,079321
C_1	0,979203	16,79224566	17,14889	132,411	132,411
C_2	0,91321	2,922500613	3,20025	26,99115	26,99115
C_3	0,861871	0,836160006	0,970168	12,25491	12,25491
C_4	0,811218	0,240539456	0,296516	4,162275	4,162275
C_5	0,764602	0,074260272	0,097123	1,20808	1,20808
C_6	0,720807	0,023889278	0,033142	0,375287	0,375287
PF-1	0,671632	0,003672003	0,005467	0,07462	0,07462
PF-2	0,563874	0,000109267	0,000194	0,003831	0,003831
PF-3	0,377283	2,45593E-08	6,51E-08	7,43E-07	7,43E-07
PF-4	0,211657	9,87157E-13	4,66E-12	1,59E-11	1,59E-11
PF-5	0,074572	1,02088E-18	1,37E-17	5,02E-18	5,02E-18
Σ				179,0523	179,0523

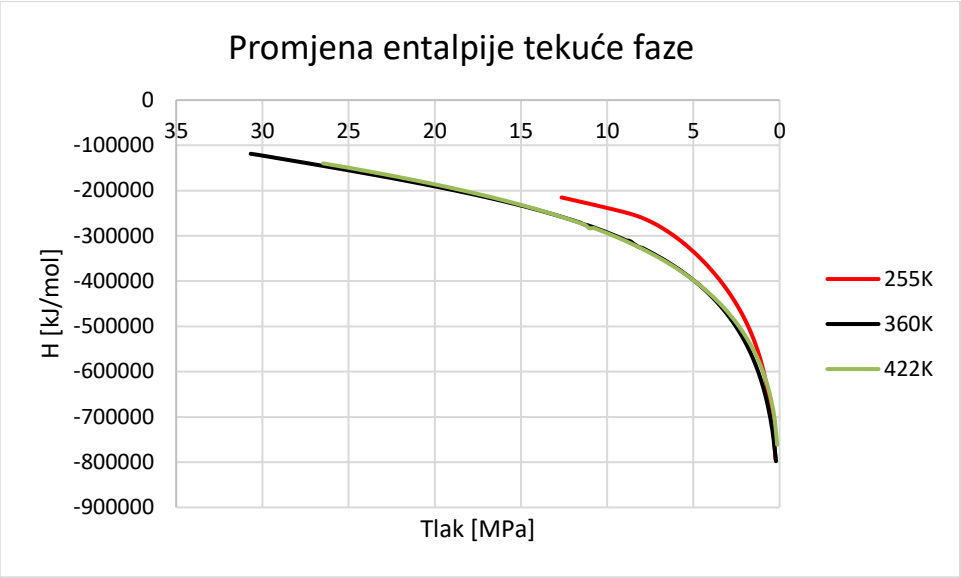
Nakon postupka regresije, dobiveni su tlak zasićenja 30,68 MPa i gustoća kapljevine 462 kg/m^3 pri ležišnim uvjetima, gustoća kapljevine 50 API i specifična gustoća plina 0,777 pri separatorskim uvjetima. Sa podešenom jednadžbom stanja se prema jednadžbama (3-13) i (3-14) računa fazni dijagram zadanog sastava. Fazni dijagram je prikazan slikom 4-1.



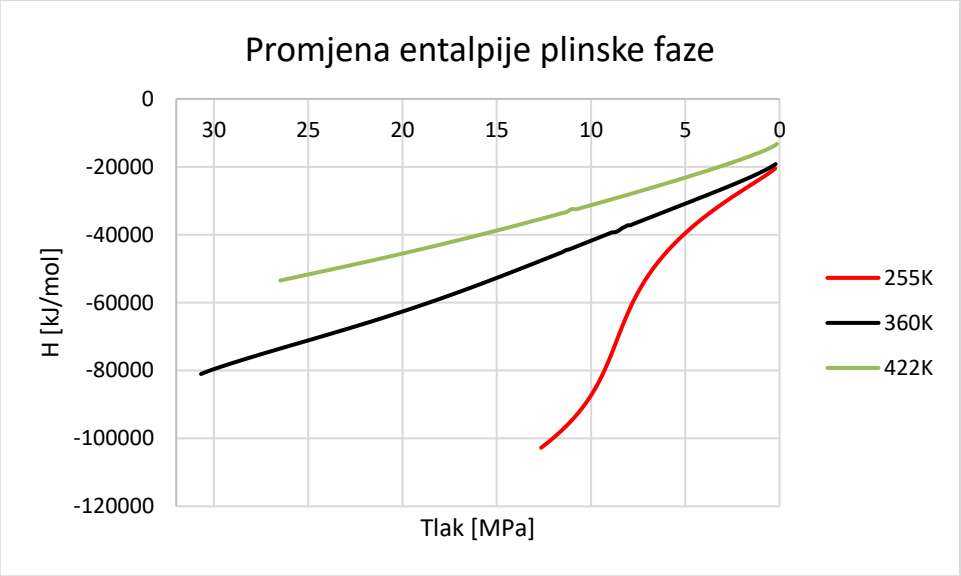
Slika 4-1. Fazni dijagram plinskog kondenzata prikazanog u tablici 3-1.

4.4. Rezultati proračuna termodinamičkih parametara

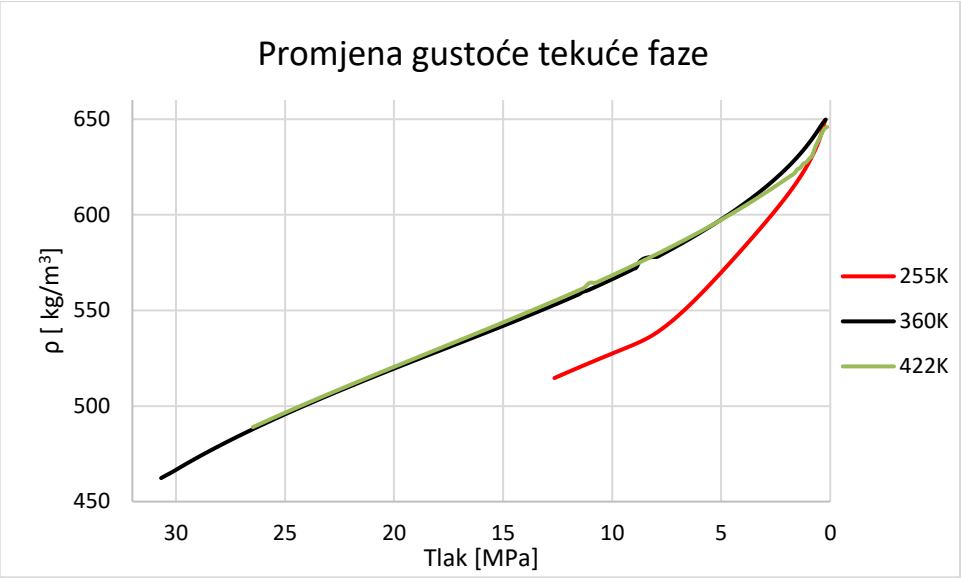
Na slikama 4-2. do 4-10 su prikazani rezultati proračuna termodinamičkih parametara za izoterme 255, 360 i 422K pri čemu je tlak mijenjan od tlaka zasićenja/rosišta do atmosferskog tlaka.



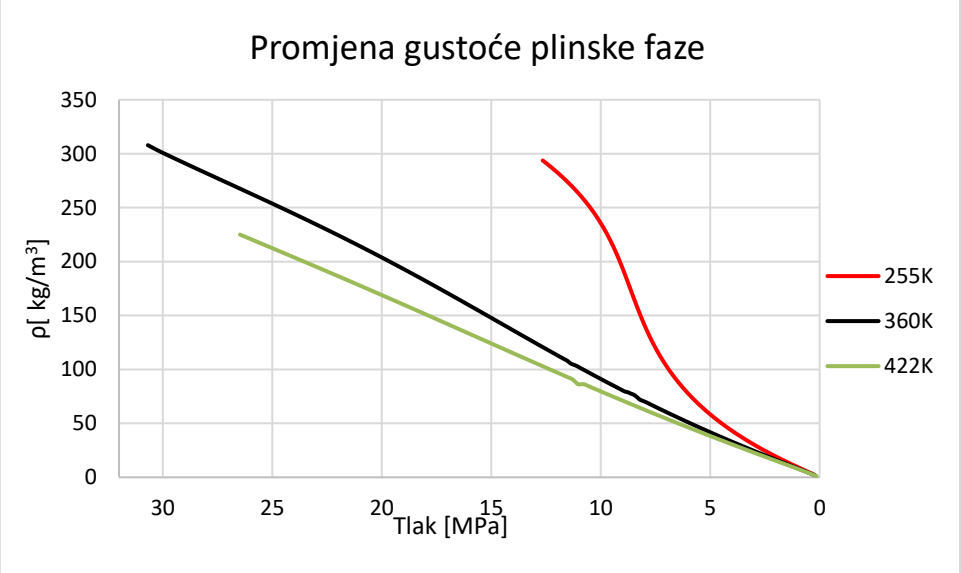
Slika 4-2. Rezultati proračuna entalpije tekuće faze



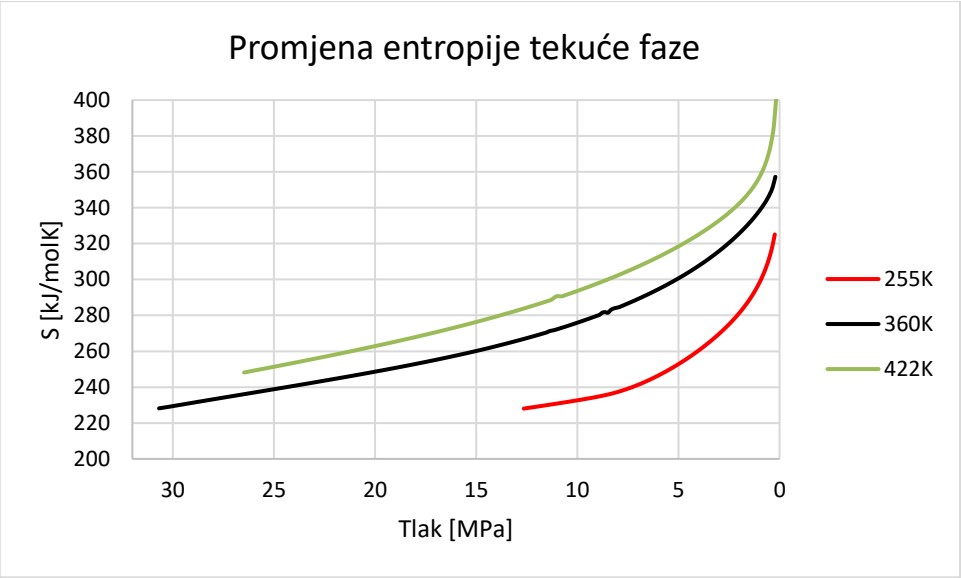
Slika 4-3. Rezultati proračuna entalpije plinske faze



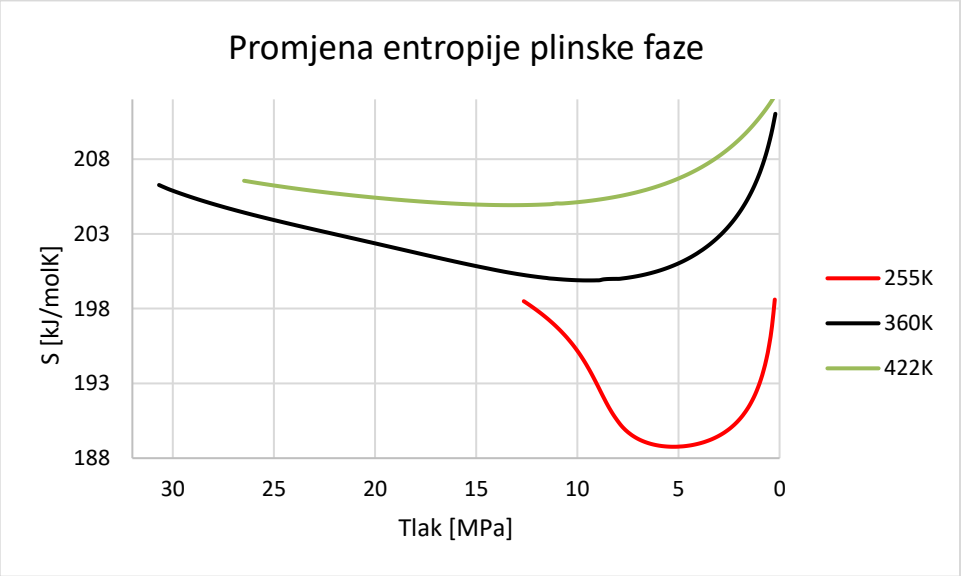
Slika 4-4. Rezultati proračuna gustoće tekuće faze



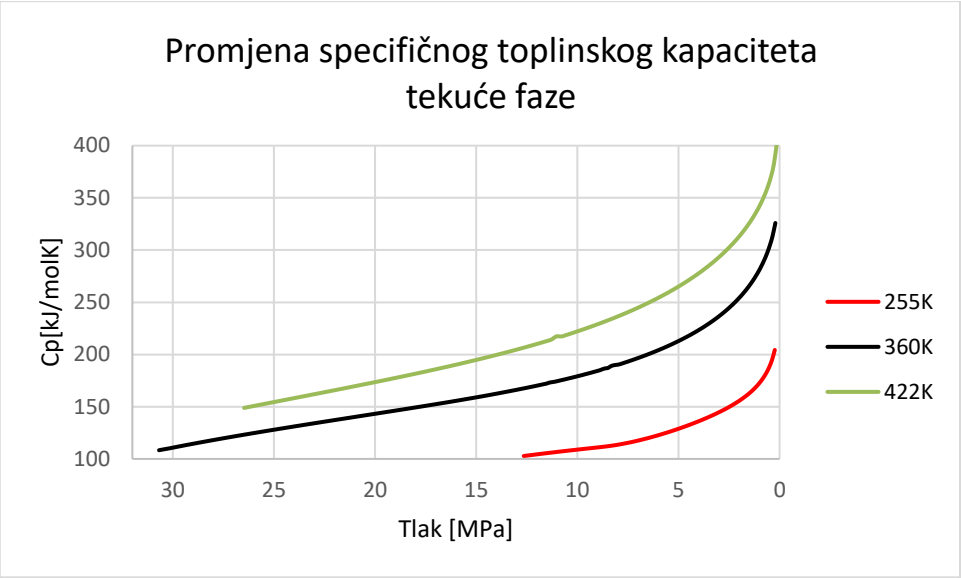
Slika 4-5. Rezultati proračuna gustoće plinske faze



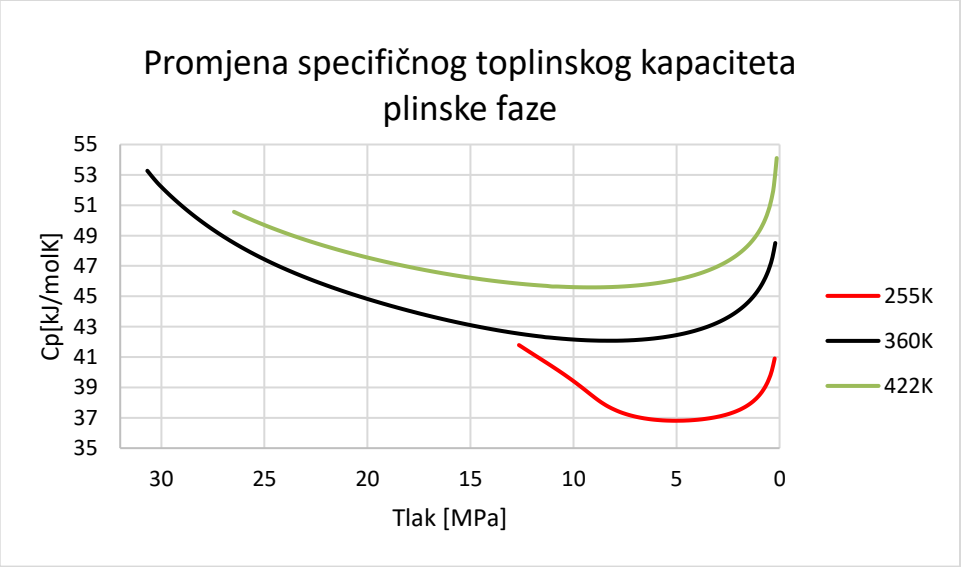
Slika 4-6. Rezultati proračuna entropije tekuće faze



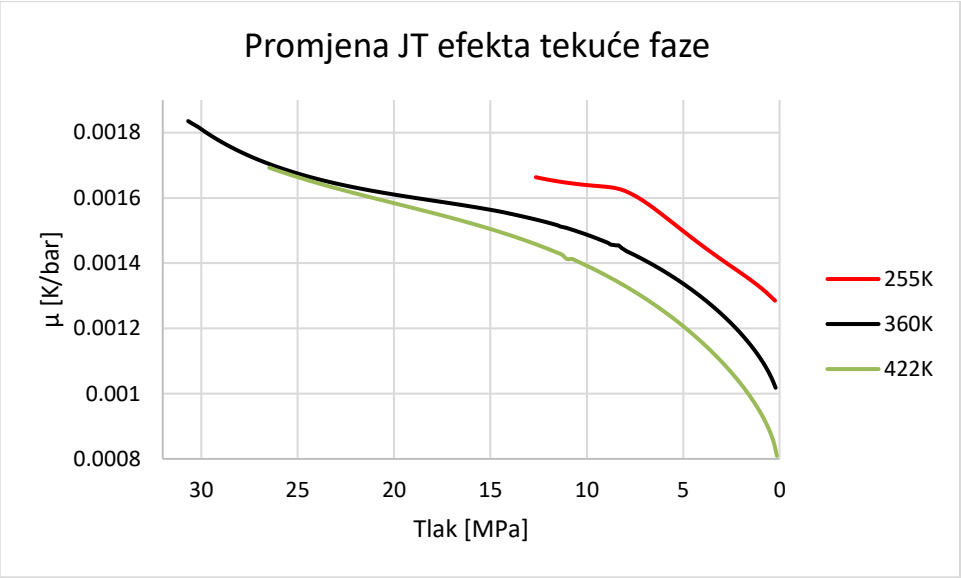
Slika 4-7. Rezultati proračuna entropije plinske faze



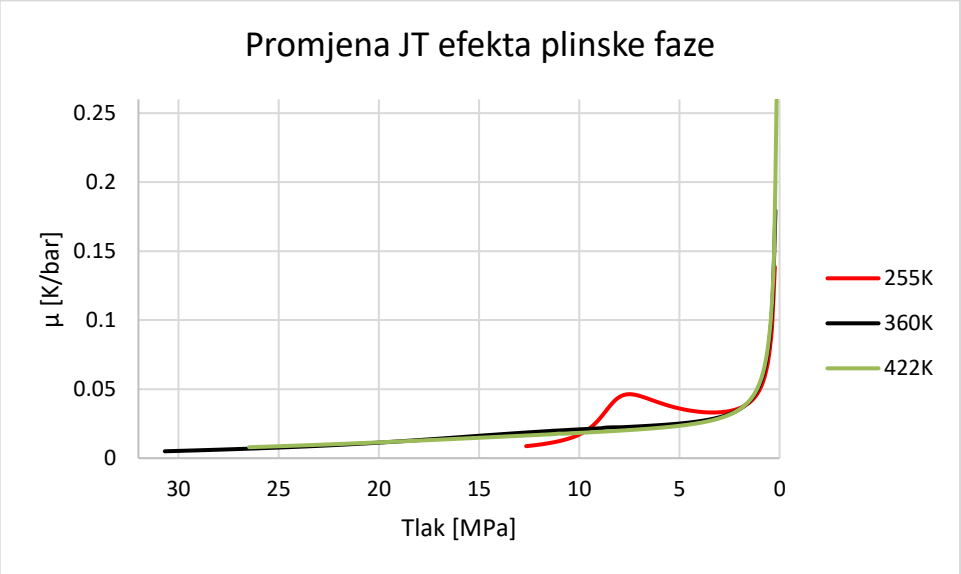
Slika 4-8. Rezultati proračuna specifičnog toplinskog kapaciteta tekuće faze



Slika 4-9. Rezultati proračuna specifičnog toplinskog kapaciteta plinske faze



Slika 4-10. Rezultati proračuna Joule Thomsonovog prigušnog efekta tekuće faze



Slika 4-11. Rezultati proračuna Joule Thomsonovog prigušnog efekta plinske faze

5. Zaključak

S obzirom na to da se jednadžbe stanja koriste za proračun fazne ravnoteže, nije bitno koja se koristi, jer će postupkom regresije na kraju sve davati jednaki rezultat. Međutim, vrlo je važno imati industrijske standarde, kako bi različite kompanije mogle surađivati na jednakim projektima i ostvariti konzistentne rezultate prilikom proračuna.

Točan volumetrijski opis faznog ponašanja ležišnih fluida kroz širok raspon p,T uvjeta ovisi o kvaliteti podešavanja jednadžbe stanja prema eksperimentalnim podacima, ali i o broju dostupnih eksperimentalnih podataka i njihovoj točnosti. S ovakvim pristupom se ostvaruje značajna ušteda vremena i novaca, jer je alternativa laboratorijsko određivanje fizikalnih svojstava za svaki traženi p,T uvjet, što može biti prilično skupo.

Cilj podešavanja jednadžbe stanja je odabrati parametre na koje su ciljana simulirana svojstva najosjetljivija. Podešavanje se tada ostvaruje s manjim promjenama originalnih parametara. Kada se poklopi niz računatih (simuliranih) vrijednosti s podatcima iz laboratorijskog ispitivanja istog fluida, neki tipovi eksperimenata će se bolje slagati sa simuliranim rezultatima, a neki slabije. Međutim, što je veći broj računatih podataka u skladu s eksperimentom, to je veća pouzdanost simuliranih eksperimenata koji nisu izvedeni u laboratoriju zbog vremenskih, tehničkih (nedostatak adekvatne opreme) i/ili financijskih ograničenja.

Fleksibilnost postignuta korištenjem binarnih interakcijskih parametara, posebno varijabilnih (ovisnih o tlaku, temperaturi, sastavu) može biti veoma varljiva, jer se dobiju odlični rezultati za određeni p,T uvjet, međutim takav pristup prikazuje samo uspješno podešavanje podataka, što može značajno odstupati kako se p,T uvjeti mijenjaju. Zato je poželjno podešavanje izvršiti za tlak zasićenja pri ležišnim uvjetima i za jedan set podataka pri separatorskim uvjetima (npr. gustoća plinske i tekuće faze), kako bi se pokrilo čim veće područje djelovanja fluida. Devijacija se povećava kod fluida s povećanim sadržajem neugljikovodičnih komponenti.

Završetkom postupka regresije dobiva se jednadžba stanja koja opisuje volumetrijsko ponašanje fluida kroz cijeli raspon p,T uvjeta u kojima fluid djeluje.

Komercijalni softveri za sustave cjevovoda, ventila i procesnih postrojenja nemaju ugrađene algoritme za regresiju parametara na mjerene podatke. U PVT aplikacijama je mogućnost regresije i ključan element koji takve aplikacije čini superiornijim za potrebe

ležišnog inženjerstva. Međutim, kod takvih aplikacija najčešće nije moguće procjenjivati parametre poput entalpije, entropije i Joule-Thompsonovog efekta. U radu su prikazani takvi proračuni, tj. dokazano je da je proračun izvediv i da modificirana jednadžba stanja ima veću pouzdanost svih računatih rezultata. Tako je moguće primijeniti jednadžbu stanja modificiranu prema PVT analizama i za razradu ležišta, ali i za procjene u proizvodnom sustavu (protok u bušotini, kroz sapnicu itd.).

6. LITERATURA

1. ABRAMOWITZ, M., STEGUN, I.A., 1972: *Handbook of Mathematical Functions*, Dover Publications, Inc., New York, str. 256–257.
2. AGUILAR, R.A., MCCAIN, W.D., 2002: *An Efficient Tunning Strategy to Calibrate Cubic EOS for Compositional Simulation*, SPE 77382, presented at the SPE ATCE, San Antonio, Texas.
3. AHMED, T., 2007: *Equations of State and PVT Analysis*, Gulf Publishing Company,Houston, Texas.
4. AHMED, T., CADY, G., STORY, A., 1985: *A Generalised Correlation for Characterising the Hydrocarbon Heavy Fractions*, SPE 14266, Proc. of 60th Ann. Conf.
5. AL-MESHARI, A., 2004: *New Strategic Method to Tune Equation of State To Match Experimental Data for Compositional Simulation*, Ph.D. Dissertation, University of Texas, Texas.
6. ALI, M.T., 2015: EOS Tuning – *Comparison between Several Valid Approaches and New Recomendations*, Mansoura Petroleum Company, Cairo, Egypt.
7. ALY, F.A., 1981: *Self Consistent Equations for Calculating the Ideal Gas Heat Capacity, Enthalpy, and Entrophy*, University of Oklahoma, Oklahoma, USA.
8. BOŠNJAKOVIĆ, F., 1978: *Nauka o Toplini – I dio*, Tehnička knjiga, Zagreb.
9. CAVETT, R.H., 1962: *Physical Data for Distillation Calculations – Vapor – Liquid Equilibrium*, Proceedings of the 27th Meeting, API, San Francisco.
10. CHAO, K.C., SEADER, J.D.,1962.:*A general correlation of vapor liquid equilibria in hydrocarbon mixtures*, AIChE journal, 7, No.4.
11. CHEUEH P.L., PRAUSNITZ J.M. ,1968.:*Computer Calculations for High Pressure vapour liquid equilibria*. p. 105. Prentice – Hall.
12. CHRISTENSEN, P.L., 1999: *Regression to experimental PVT data*, J. Can. Petroleum Technol. 38, str. 1–9.
13. COATS, K.H., SMART, G.T., 1986: *Application of a Regression Based EOS PVT program to Labaratory Data*, SPERE, str. 277-299.
14. DANESH, A., 2003 : *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*, Elsevier Science & Technology Books, Canada.
15. EDMISTER, W.C. 1984: *Applied Hydrocarbon Thermodynamics*, Gulf Pub.

16. ELLIOT,J., DAUBERT, T., 1985: *Revised Procedure for Phase Equilibrium Calculations with Soave Equation of State*, Industrial Engineering and Chemical Process Design Development 23, str. 743-748.
17. GAS PROCESSORS SUPPLIERS ASSOCIATION (GPSA), 1980: *SI Engineering Data Book*, Tulsa, Oklahoma.
18. GORIČNIK, B. ,2006: *Termodinamika ugljikovodika*, skripta, RGNf, Zagreb.
19. HADDEN, S.T., 1953: *Convergence Pressure in Hydrocarbon Vapour-Liquid Equilibria*, Chem. Eng. Symp. Series 49, No. 7, str. 53-66.
20. HALL, K.R., YARBOROUGH, L., 1971: *New Simple Correlation for Predicting Critical Volume*, Chemical Engineering 76.
21. HILL, T.L., 1960: *An Introduction to Statistical Thermodyna*mics. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.
22. JHAVERI, B.S., YOUNGREN, G.K., 1988: *Three-parameter modification of the Peng-Robinson equation of state to improve volumetric predictions*, *SPE Res. Eng*., str. 1033–1040.
23. KATZ, D. L.,1983: *Overview of Phase Behaviour of Oil and Gas Production*, Journal of Petroleum Technology, str. 1205-1214.
24. KATZ, D.L., FIROOZABADI, A., 1978: *Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients*, *J. Petroleum Technol*. 20, str. 1649–1655.
25. KESLER, M.G., LEE, B.I., 1976: *Improve prediction of enthalpy of fractions*, *Hydrocarbon Processing* 55, str.153–158.
26. KESLER M. G., LEE, B. I., 1975: *A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameters Corresponding State*, AICHE J., 21, 3; str. 510-527.
27. KNAPP, H.R., DORING, R., OELLRICH, L., PLOCKER, U., PRAUSNITZ, J.M., 1982: *Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances*, *Chem. Data Ser*., Vol. VI, DECHEMA.
28. KRICHEVSKY, I.R., KASARNOVSKY, J.S.,1935: *Thermodynamical Calculations of Solubilities of Nitrogen and Hydrogen in Water at High Pressures*, J. Am. Chem. Soc., 57, str. 2168.
29. LOHRENZ, J., BRA, B.G., CLARK, C.R., 1964: *Calculating Viscosities of Reservoir Fluids from Their Compositions*, Journal of Petroleum Technology, str. 1171-1176.
30. MAGOULAS, S., TASSIOS, D., 1990: Predictions of Phase Behaviour of HT-HP Reservoir Fluids, SPE 37294, Richardson, Texas.

31. NAGY, Z., SHIRKOVSKIY, A., 1982: *Mathematical Simulation of Natural Gas Condensation Processes Using the Peng Robinson Equation of State*, SPE Annual Technical Conference and Exibition, New Orleans, Louisiana.
32. NIKOS, V., 1986: *Phase Behaviour of Systems Comprising North Sea Reservoir Fluids and Injection Gases*, Journal of Petroleum Technology, str. 1221-1233.
33. PASSUT, C.A., DANNER, R.P., 1972: *Correlation of Ideal Gas Enthalpy, Heat Capacity, and Entropy*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 11: str. 539-543.
34. PATEL, N.C., TEJA, A.S, 1982: *A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluids Mixtures*, Chem. Eng. Sci., 77(3), str. 463-473.
35. PEDERSEN, K.S., CHRISTENSEN P.L. ,2007 :*Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*, CRC Press, Florida.
36. PEDERSEN, K.S., THOMASSEN, P., FREDENSLUND, A. ,1989: *Characterization of Gas Condensate Mixtures*, Taylor and Francis, New York.
37. PEDERSEN, K.S., THOMASSEN, P., FREDENSLUND, A. ,1982: *Phase Equilibria and Separation Process*, Report SEP 8207, Institute for Kemiteknik, Denmark.
38. PENELOUX, A., RAUZY, E., FRÉZE, R.,1982: *A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes*, *Fluid Phase Equilibria* 8, str. 7–23.
39. PENG, D.-Y., ROBINSON, D.B.,1978: *The characterization of the Heptanes and Heavier Fractions*, Research Report 28, Tulsa, Oklahoma.
40. PENG, D.-Y., ROBINSON, D.B.,1976: *A new two-constant equation of state, Ind. Eng. Chem. Fundam*. 15, str. 59–64.
41. RACHFORD, H.H. Jr., RICE, J.D.,1952: *Procedure for use of electronic digital computers in calculating flash vaporization hydrocarbon equilibrium*, J. Petroleum Technol. 4.
42. REDLICH, O., KWONG, J.N.S., 1949: *The thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions, Chem. Rev.* 44, str. 233–244.
43. REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E.,1987: *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York.
44. RIAZI, M.R., DAUBERT, T.E., 1987: *Characterization Parameters for Petroleum Fractions*, Ind. Eng- Chem.Res. 26, str. 755-759.
45. RIAZI, M.R., DAUBERT, T.E., 1980: *Simplify Property Predictions*, Hydrocarbon Processing, str. 115-116.
46. ROWE, A.M., 1978: *Internally Consistent Correlations for Predicting Phase Compositions for Use in Reservoir Compostional Simulators*, Paper SPE 7475 presented

at the 53rd Annual Society of Petroleum Engineers Fall Technical Conference and Exibition.

47. RZASA, M. J., GLASS, E. D., OPFELL J. B.,1952: *Prediction of Critical Properties and Equilibrium Vaporization Constants for Complex Hydrocarbon Systems*., Chemical Engineering Progress, Symposium Series 48, no. 2.
48. SCHMIDT, G., WENZEL, H., 1980: A Modified van der Waals Type Equation of State, Chem. Eng. Sci, 135, str. 1503-1512.
49. SEHGAL, J. S., YESAVAGE, V. F., MATHER, A. E., POWERS, J. E., 1968: *Enthalpy Predictions Tested By Data*, Hydrocarbon Processing, 47, 8.
50. SIM, J.S., DAUBERT, T.E., 1980: *Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures*, Ind. Eng. Chem.Process Des. Dev. 19, str. 386–393.
51. SOAVE, G., 1972: *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*, Chem. Eng. Sci. 27, str. 1197–1203.
52. STANDING, M.B., 1979: *A Set of Equations for Computing Equilibrium Ratios of a Crude Oil/Natural Gas Systems at Pressures Below 1000 psia*, JPT, str. 1193-1195.
53. STANDING, M. B., 1977: *Volumetric and Phase Behaviour of Oil Field Hydrocarbon Systems*, Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas.
54. TWU, C.H.,1984: *An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids*, Fluid Phase Equilibria 16, str. 137–150.
55. VALDERRAMA, J.O., CISTERNAS, L.A., 1986: *A Cubic Equation of State for Polar and Other Complex Mixtures*, J. Fluid Phase Equilibria, 29, str. 431-438.
56. VAN DER WAALS, J. D.,1873: *Over de Continuiteit van der Gas- en Vloeistoftoestand* Leiden,University, The Netherlands.
57. WATANASIRI, S., OWENS, V.H., STARLING, K.E.,1985: *Correlations for estimating critical constants, acentric factor, and dipole moment for undefined coal-fluid fractions*, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 24, str. 294–296.
58. WATSON, K.M., NELSON, E.F., MURPHY, G.B., 1935: *Characterization of Petroleum Fractions*, Ind. Eng. Chem. 27, str. 1460.
59. WHITSON, C.H., BRULE, M.R., 2000: *Phase Behaviour*, Society of Petroleum engineers, Richardson, Texas.
60. WHITSON, C.H., MICHELSEN, M.L., 1989: *The Negative Flash*, J. Fluid Phase Equilibria, 53, str. 51-71.

61. WHITSON, C.H.,1983: *Characterizing hydrocarbon plus fractions*, SPE J. 23, 683–694.
62. WHITSON, C.H., 1980: *Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions*, Paper EUR 183, presented at the European Offshore Petroleum Conference, London, United Kingdom.
63. WILLMAN, B., TEJA, A. 1987: *Predicition of Dew Points of Semicontinous Natural Gas and Petroleum Mixtures*, Industrial Enginnering and Chemical Research 226, 5, str. 948-952.
64. WILSON, G.M., 1969: *A Modified Redlich-Kwong Equation of State, Application to General Physical Data Calculation*, Paper No. 15C presented at the 1969 AIChE 65th National Meeting, Cleveland, Ohio.
65. ZUDKEVITCH, D., JOFFE, E., 1970: *Correlation and Prediction of Vapour-Liquid Equilibria with the Redlich-Kwong Equation of State*, AIChE, 16(1), 112.

IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja i vještina stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, služeći se navedenom literaturom.

Valentino Petrović