

**MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
FACULTATEA DE INGINERIA PETROLULUI ȘI GAZELOR
DEPARTAMENTUL GEOLOGIE PETROLIERĂ ȘI INGINERIE DE
ZĂCĂMÂNT**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT
***CERCETĂRI ASUPRA UTILIZĂRII MODELELOR
COMPOZIȚIONALE PENTRU INECȚIE CU DIOXID
DE CARBON ÎNTR-UN ZĂCĂMÂNT DE
HIDROCARBURI***

**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:
PROF. UNIV. DR. ING. FLOREA MINESCU**

**AUTOR:
ING. PELIN ȘTEFAN**

**PLOIEȘTI
2018**

ABSTRACT

Prezenta lucrare a avut în vedere următoarele obiective:

- Analizarea modelelor analitice existente pentru studiul comportării de fază ale sistemelor de hidrocarburi în intervale mari de presiune și temperatură.
- Perfecționarea modelelor existente utilizând tehnica modernă de calcul privind comportarea de fază a sistemelor de hidrocarburi în regiunea critică, prin determinarea și compararea datelor calculate cu cele experimentale.
- Punerea sub o formă ușor de aplicat a modelelor analitice create pentru optimizarea exploatarei zăcămintelor de gaze cu condensat și a exploatarei zăcămintelor de țiței prin injecție de dioxid de carbon (CO_2) în strat.

Obiectivele mai sus amintite au putut fi atinse prin:

- Realizarea unor programe complexe care au făcut posibilă rafinarea substanțială a valorilor factorului de neidealitate, Z , utilizat în caracterizarea sistemelor complexe de hidrocarburi.
- Ajustarea coeficienților ecuațiilor cubice de stare pentru extinderea utilizării lor într-o gamă largă de temperaturi și presiuni.
- Îmbunătățirea preciziei diagramelor de stare în coordonate p - T , pentru sisteme de hidrocarburi în domeniul de comportare retrogradă și pentru sisteme bogate în CO_2 și N_2 .
- Utilizarea modelelor analitice de stabilitate termodinamică, având ca scop îmbunătățirea substanțială a descrierii sistemelor atât în zona monofazică lichid sau vapori, cât și în zona bifazică lichid-vapori.
- Folosirea unor coeficienți de echilibru mai apropiați de soluția calculului echilibrului lichid-vapori s-a îmbunătățit convergența calculului iterativ.

Lucrarea este dedicată fundamentării și susținerii studiilor atât teoretice, cât și experimentale ale transformărilor de fază ale sistemelor de hidrocarburi care conțin diferite concentrații de dioxid de carbon (CO_2).

În cadrul simulării injecției de dioxid de carbon (CO_2) într-un zăcământ de țiței, autorul a conceput o metodologie de calcul preliminară bazată pe studiul amestecurilor binare, hidrocarburi- CO_2 pentru determinarea presiunii minime de miscibilitate. În cazul

sistemele reale de hidrocarburi, pentru diferite concentrații de dioxid de carbon, autorul a calculat și reprezentat punctul minim de miscibilitate (P.M.M).

ABSTRACT

This paper considered the following objectives:

- Analyzing the existing analytical models for studying the phase behavior of hydrocarbon systems at high pressure and temperature ranges.
- Improvement of existing models using the modern computation technique for the phase behavior of hydrocarbon systems in the critical region, by determining and comparing the calculated data with the experimental ones.
- Putting in an easy-to-use form the analytical models created to optimize exploitation of condensed gas deposits and the exploitation of the carbonaceous (CO₂) oil deposits in the layer.

The above mentioned objectives could be achieved by:

- Achieving complex programs that made it possible to substantially refine the values of the non-relevant factor, Z, used in the characterization of complex hydrocarbon systems.
- Adjusting the coefficients of cubic state equations to expand their use in a wide range of temperatures and pressures.
- Improve the precision of status charts in p-T coordinates for hydrocarbon systems in retrograde behavior and for systems rich in CO₂ and N₂.
- The use of thermodynamic stability analytical models with the aim of substantially improving the description of the systems in both the liquid or vapor phase and the liquid-vapor biphasic zone.
- The use of equilibrium coefficients closer to the liquid-vapor equilibrium solution improved the convergence of the interactive calculation.

The paper is dedicated to substantiating and supporting both theoretical and experimental studies of phase transformations of hydrocarbon systems containing different concentrations of carbon dioxide (CO₂).

In the simulation of the carbon dioxide (CO₂) injection in an oil deposit, the author developed a preliminary calculation methodology based on the study of binary mixtures, hydrocarbon-CO₂ to determine the minimum miscibility pressure. In the case of real hydrocarbon systems for different carbon dioxide concentrations, the author calculated and represented the minimum miscibility point (P.M.M).

CUPRINS

INTRODUCERE.....	6
CAPITOLUL 1. STUDIUL SISTEMELOR COMPLEXE DE HIDROCARBURI UTILIZÂND LEGI ȘI CONCEPTE ALE TERMODINAMICII	9
CAPITOLUL 2. STUDIUL PRACTIC AL COMPORTĂRII DE FAZĂ AL SISTEMELOR COMPLEXE DE HIDROCARBURI	11
CAPITOLUL 3. STUDIUL STABILITĂȚII TERMODINAMICE A SISTEMELOR DE HIDROCARBURI.....	16
CAPITOLUL 4. CALCULUL ECHILIBRULUI LICHID-VAPORI (CALCUL DE FLASH)	24
CAPITOLUL 5. CONSTRUCȚIA ANVELOPEI DIAGramei DE STARE ÎN COORDONATE (p-T) PENTRU AMESTECURI COMPLEXE DE HIDROCARBURI.....	30
CAPITOLUL 6. CERCETAREA TEORETICĂ ȘI PRACTICĂ A COMPORTĂRII DE FAZĂ A AMESTECURILOR DE HIDROCARBURI CE CONȚIN DIOXID DE CARBON (CO ₂).....	37
CAPITOLUL 7. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE ALE AUTORULUI.....	49
BIBLIOGRAFIE	55

INTRODUCERE

Analiza direcțiilor de cercetare privind comportarea de fază ale sistemelor multicomponente a dus la ideea că o abordare complexă, care să combine metodele experimentale cu cele analitice de cercetare reușesc să se perfecționeze și să se completeze reciproc.

O sarcină teoretică și științifico-practică majoră este aceea de creare a unei baze experimentale coroborate cu rezultate analitice moderne pentru modelarea stărilor de agregare ale sistemelor de hidrocarburi într-o gamă largă de compoziții, temperaturi și presiuni.

Este, încă de actualitate îmbunătățirea metodelor existente și dezvoltarea unor noi metode pentru studiul teoretic al echilibrelor de fază cu aplicabilitate la probleme reale ale programelor experimentale și de șantier, inclusiv modelarea comportării de fază a amestecurilor complexe de hidrocarburi care conțin și substanțe nonhidrocarburi (dioxid de carbon (CO_2), azot (N_2)).

Principalele obiective ale studiului sunt:

- A. Analizarea modelelor analitice existente pentru studiul comportării de fază ale sistemelor de hidrocarburi în intervale mari de presiune și temperatură.
- B. Perfecționarea modelelor existente utilizând tehnica modernă de calcul privind comportarea de fază a sistemelor de hidrocarburi în regiunea critică, prin determinarea și compararea datelor calculate cu cele experimentale.
- C. Punerea sub o formă ușor de aplicat a modelelor analitice create pentru optimizarea exploatării zăcămintelor de gaze cu condensat și a exploatării zăcămintelor de țiței prin injecție de dioxid de carbon (CO_2) în strat.

Obiectivele propuse s-au putut atinge astfel:

- a) Prin realizarea unor programe complexe care au făcut posibilă rafinarea substanțială a valorilor factorului de neidealitate, Z , utilizat în caracterizarea sistemelor complexe de hidrocarburi.
- b) Prin ajustarea coeficienților ecuațiilor cubice de stare pentru extinderea utilizării lor într-o gamă largă de temperaturi și presiuni.
- c) Prin îmbunătățirea preciziei diagramelor de stare în coordonate p - T , pentru sisteme de hidrocarburi în domeniul de comportare retrogradă și pentru sisteme bogate în CO_2 și N_2 .

- d) Prin utilizarea modelelor analitice de stabilitate termodinamică, având ca scop îmbunătățirea substanțială a descrierii sistemelor atât în zona monofazică lichid sau vapori, cât și în zona bifazică lichid-vapori.
- e) Prin folosirea unor coeficienți de echilibru mai apropiați de soluția calculului echilibrului lichid-vapori s-a îmbunătățit convergența calculului iterativ.

În urma studiului teoretic și practic a echilibrului lichid-vapori, au rezultat algoritmi mai robuști, cu o precizie mai ridicată și având o stabilitate mai mare, putând fi incluși în pachete de programe dezvoltate pentru rezolvarea problemelor din industria de petrol și gaze. Acest studiu a demonstrat că un număr considerabil de metode analitice dezvoltate pentru calculul echilibrului lichid-vapori în vederea trasării diagramelor de stare, nu reflectă întotdeauna în mod adecvat comportarea sistemelor complexe de hidrocarburi, în special în zona de comportare retrogradă sau atunci când în sistem există compuși nonhidrocarburi.

Lucrările recente din literatura de specialitate, cele care utilizează concepte termodinamice, arată că este posibilă îmbunătățirea semnificativă a preciziei calculelor caracterizării sistemelor complexe de hidrocarburi. Simulatorul prezentat în lucrare va putea fi dezvoltat în direcția construirii a ceea ce autorul numește diagramă „reală” de fază.

Aplicația practică a lucrării constă în crearea și îmbunătățirea unor metode analitice, finalizate prin realizarea unor pachete de programe care permit modelarea evoluției compoziției și distribuției fazelor, bazate și pe date experimentale și care, în final, să optimizeze exploatarea zăcămintelor de hidrocarburi.

CAPITOLUL 1. STUDIUL SISTEMELOR COMPLEXE DE HIDROCARBURI UTILIZÂND LEGI ȘI CONCEPTE ALE TERMODINAMICII

Acest capitol este structurat în două subcapitole:

- Concepte ale termodinamicii;
- Ecuații cubice de stare;

În primul subcapitol, sunt trecute în revistă concepte generale ale termodinamicii și anume: energia liberă, energia internă, energia liberă Gibbs, energia liberă Helmholtz, energia reziduală și alte mărimi termodinamice: fugacitatea și coeficienții de fugacitate. Toate aceste concepte termodinamice vor fi folosite în următoarele capitole, atunci când se va analiza studiul practic al comportării de fază a sistemelor complexe de hidrocarburi.

Al doilea subcapitol cuprinde principalele ecuații cubice de stare. Sunt peste 100 de ani de când van der Waals a conceput ecuația de stare care îi poartă numele, ecuație cu ajutorul căreia s-a putut prevedea comportamentul pVT al unui fluid. Deși are o bază teoretică solidă, această ecuație nu furnizează rezultatele cu o precizie acceptabilă în cazul sistemelor complexe. De aceea, a apărut necesitatea elaborării altor ecuații de același tip (ecuații cubice de stare) sau de tipuri diferite.

Au fost scrise ecuații cu una sau două constante, mergând până la 50 de constante. Dintre cele mai complexe ecuații de stare care pot modela fenomenele pVT cu o precizie ridicată, amintim: ecuația Benedict – Webb – Rubbin, ecuația Strohbridge, ecuația virial dată de Onnes și multe altele.

Avantajele acestor ecuații cu mulți coeficienți sunt acelea că modelează echilibrul de fază pVT cu mai multă precizie, dezavantajele sunt acelea că necesită efort pentru rezolvarea matematică, a timpului de calcul și a parametrilor ecuațiilor care de cele mai multe ori trebuie să fie parametrii experimentali.

La polul opus sunt ecuațiile de stare care au puțini parametri, care pot fi rezolvate relativ ușor din punct de vedere matematic. Din această categorie fac parte cele care derivă din ecuația van der Waals și care formează o familie a ecuațiilor cubice de stare: ecuația Clausius, Berthlot, Redlich – Kwong, Wilson, Martin, care sunt mai ușor de folosit, dar au dezavantajul că nu pot avea aceeași precizie atât pentru faza gazoasă cât și pentru faza lichidă.

Sunt două întrebări care se pun, referitoare la utilizarea ecuațiilor de stare și anume:

- Prima întrebare se referă la oportunitatea folosirii uneia din aceste ecuații în simulatoarele compoziționale, adică a folosirii ecuațiilor cu mulți parametri sau cu mai puțini parametri;

Răspunsul este dat de practica folosirii lor până în prezent și anume că toate simulatoarele pentru sistemele de hidrocarburi folosesc ecuațiile cubice de stare.

- A doua întrebare este legată de opțiunea pentru una sau alta din mulțimea ecuațiilor cubice de stare pentru prevederea pVT a unui sistem termodinamic.

Răspunsul în acest caz este greu de dat, iar compararea ecuațiilor una câte una necesită un efort de calcul destul de mare și în general nu este productiv. Totuși, putem face o analiză scurtă privind utilizarea ecuațiilor cubice de stare. Analiza ar putea avea ca punct de plecare două aspecte și anume :

- Primul aspect se referă la interesul de a descrie mai bine faza lichidă, acolo unde sunt cele mai mari abateri;
- Al doilea aspect privește posibilitatea acestor ecuații de a descrie sistemul în jurul punctului critic, acolo unde fazele devin indefinite.

Pentru a putea fi depășite aceste probleme teoretice, în prezenta lucrare s-a optat pentru folosirea unei ecuații cubice generalizată care poate fi apoi particularizată prin compararea rezultatelor obținute cu datele experimentale disponibile.

CAPITOLUL 2. STUDIUL PRACTIC AL COMPORTĂRII DE FAZĂ AL SISTEMELOR COMPLEXE DE HIDROCARBURI

Acest capitol are în componență trei subcapitole:

- Concepte generale privind sistemele de hidrocarburi;
- Studiul punctului critic la sistemele de hidrocarburi;
- Analiza și prezentarea rezultatelor studiului punctului critic;

În primul subcapitol se analizează comportarea de fază a unui sistem monocomponent, a unui sistem binar și a sistemelor multicomponent.

În al doilea subcapitol este prezentată formularea problemei pentru determinarea punctului critic.

Hedemann și Khalil (1979)[27] au formulat condițiile critice pentru un amestec de hidrocarburi având n_T componenți. astfel :

$$Q \cdot \Delta n = 0 \quad (2.1)$$

$$\sum_{i=1}^{n_T} \sum_{n=1}^{n_T} \sum_{n=1}^{n_T} A_{ijk} \cdot \Delta n_i \cdot \Delta n_j \cdot \Delta n_k = 0 \quad (2.2)$$

În ecuația (2.1) matricea Q are dimensiunea $n_T \times n_T$ elemente.

$$Q_{ij} = A_{ij} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,V,n_{k \neq i,j}}$$

unde n_i și n_j reprezintă numărul de moli din ecuație, iar $\Delta n = (\Delta n_1, \Delta n_2 \dots \Delta n_T)^T$ reprezintă perturbația nonzero din sistem, exprimată în număr de moli.

Ecuația (2.2) devine :

$$= \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V,n_{l \neq i,j,k}} A_{ijk} \quad (2.3)$$

Pentru a fi siguri că perturbația este nonzero, vectorul Δn se normalizează:

$$\Delta n^T \Delta n - 1 = 0$$

Derivatele A_{ij} și A_{ijk} sunt evaluate la compoziția inițială:

$$n_0 = (n_{1,0}, n_{2,0} \dots n_{n_T,0})^T$$

Ecuatiile (2.1) și (2.3) reprezintă un sistem având n_T+2 ecuații, adică vectorul Δn având n_T componenți și variabilele T și V .

Valorile parametrilor critici T_C și V_C (Temperatura critică a amestecului și volumul critic al amestecului) vor fi calculați având la bază perturbația $\Delta n = (\Delta n_1, \Delta n_2 \dots \Delta n_T)^T$. Presiunea critică (p_C) poate fi calculată implicit din ecuația de stare.

Pentru lucrarea de față vom considera ecuația de stare de forma :

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{(v + d_1 \cdot b)(v + d_2 \cdot b)} \quad (2.4)$$

Unde :

$$a = \sum_{i=1}^{n_T} \sum_{j=1}^{n_T} y_i \cdot y_j \cdot a_{ij} \quad (2.5)$$

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (2.6)$$

$$a_i = \Omega_a \cdot \frac{R^2 \cdot T_{ci}^2}{p_{ci}} \cdot \left[1 + m_i \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{ci}} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (2.7)$$

$$b_i = \Omega_b \cdot \frac{R \cdot T_{ci}}{p_{ci}} \quad (2.8)$$

$$m_i = m_i(\omega_i) \quad (2.9)$$

Pentru ecuația generalizată propusă, ecuațiile (2.1) și (2.2) pot fi exprimate utilizând expresiile lui Michelsen și Heidemann (1981) [43] :

$$Q_{ij} = \left(\frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right)_{T,V,n_k,j \neq i} = RT \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial n_j} \right)_{T,V,n_k \neq j}$$

$$n_T \cdot Q_{ij} = RT \cdot \left\{ \frac{\delta_{ij}}{y_i} + (\beta_i + \beta_j) F_1 + \beta_i \beta_j F_1^2 \right\}$$

$$+ \frac{a}{b} \{ \beta_i \beta_j \cdot F_3 - \alpha_i \alpha_j F_5$$

$$+ (\beta_i \beta_j - \alpha_i \beta_j - \alpha_j \beta_i) F_6 \} \quad (2.10)$$

Ecuția (2.2) devine :

$$\begin{aligned}
C &= \sum_{i=1}^{n_T} \sum_{j=1}^{n_T} \sum_{k=1}^{n_T} \left(\frac{\partial^3 A}{\partial n_i \partial n_j \partial n_k} \right)_{T,V,n_l=i,j,k} = 0 \\
n_T^2 \cdot C &= RT \cdot \left\{ - \sum_{i=1}^{n_T} \frac{\Delta n_i^3}{y_i^2} + 3\bar{N}(\bar{\beta} \cdot F_1)^2 + 2(\bar{\beta} \cdot F_1)^3 \right\} \\
&+ \frac{a}{b} \{ 3 \cdot \bar{\beta}^2 (2 \cdot \bar{\alpha} - \bar{\beta}) \cdot (F_3 + F_6) - 2\beta^3 \cdot F_4 - 3 \cdot \bar{\beta} \cdot \bar{\alpha} \\
&\cdot F_6 \} \tag{2.11}
\end{aligned}$$

Metodologia de calcul a punctului critic pentru amestecurile de hidrocarburi la care parametrul de interacțiune (k_{ij}) este zero, se utilizează pentru amestecuri de hidrocarburi la care interacțiunea între diferitele specii de hidrocarburi este neglijabilă. Această etapă este în general destul de importantă pentru că pregătește calea unei calibrări ulterioare a modelelor matematice.

În acest caz, ecuațiile matriceale,

$$\begin{cases} Q \cdot \Delta n = 0 \\ \Delta n^T \cdot \Delta n = 1 \end{cases}$$

devin :

$$S_i = \sum_{j=1}^{n_T} Q_{ij} \cdot \Delta n_j = 0, j = \overline{1, n_T}$$

Se va construi un sistem de 3 ecuații cu trei necunoscute :

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{n_T} y_i \cdot S_i = 0 \\ \sum_{i=1}^{n_T} y_i \cdot \beta_i \cdot S_i = 0 \\ \sum_{i=1}^{n_T} y_i \cdot \beta_i \cdot S_i = 0 \end{cases} \tag{2.12}$$

Eliminând parametrul $\bar{N}$, vor fi determinați ceilalți parametri, $\bar{\alpha}$ și $\bar{\beta}$.

Se observă că :

$$Q_{ij} = Q_{ji} = Q_{ij}(k, T)$$

unde:

$$k = \frac{k}{n_T \cdot b} = \frac{v}{b}$$

În acest caz se constituie modelul următor :

$$\begin{cases} Q_{ij} = Q_{ij}(V, T) \\ C = C(V, T, \Delta n) \end{cases}$$

unde se impune condiția:

$$n_T^2 \cdot C = 0$$

iar $\Delta n = (\Delta n_1, \Delta n_2, \dots, \Delta n_T)$ reprezintă perturbația nonzero în apropierea punctului critic exprimată în număr de moli .

Algoritmul de lucru este :

1. Se adoptă o estimare inițială :

$$\begin{cases} k_{\text{inițial}} = 3,5 \\ T_1 = 1,3 \cdot \sum_{i=1}^{n_T} y_i T_{ci}, i = \overline{1, n} \\ \Delta n_1 = \Delta n_0(n_{1,0}; n_{2,0} \dots \dots n_{T,0}) \end{cases}$$

exprimate în fracțiile molare ale compoziției inițiale (y_i) .

2. Se evaluează parametrii ecuației de stare stabilită inițial, adică SRK sau PR;
3. Se calculează funcțiile F_1 - F_8 :

$$F_i = F_i(k), i = \overline{1,8}$$

4. Cu ajutorul sistemului (2.13) se calculează noua temperatură T_1 a sistemului în apropierea punctului critic.
5. Se calculează valoarea parametrului $\bar{N}$ din ecuația

$$\sum_{i=1}^{n_T} y_i \beta_i = 0$$

6. Se calculează parametrii $\bar{\alpha}$ și $\bar{\beta}$.
7. Se calculează perturbația nonzero Δn în jurul punctului critic .
8. Se calculează termenul cubic din ecuația energiei libere Helmholtz .
9. Se impune condiția ca $n_T^2 C = 0$ în punctul critic și se evaluează vectorul

$$\Delta n_1 = (\Delta n_1; \Delta n_2 \dots \dots \Delta n_T)$$

10. Se normalizează vectorul ce caracterizează perturbația nonzero :

$$\Delta n^T \cdot \Delta n = 1$$

11. Se reia procedeul până când valoarea funcției $C = C(T, \Delta n^{(i)})$ atinge o eroare :

$$C \leq \varepsilon$$

La fiecare pas, corectând :

$$k_{k+1} = k_k + \frac{C_K^*}{C_{k-1}^* - C_K^*} (k_k - k_{k-1})$$

unde : $C^* = C(k-1)^2$.

Subcapitolul trei cuprinde prezentarea și analiza rezultatelor studiului punctului critic:

Analiza presiunii și temperaturii critice s-a făcut pentru 32 de amestecuri multicomponente conținând 3 sau mai mulți componenți.

S-au analizat parametrii critici la 14 amestecuri cu 3 componenți, 6 amestecuri cu 5 componenți, 2 amestecuri cu 6 componenți, 2 amestecuri cu 7 componenți și un amestec cu 12 componenți.

Compozițiile au compuși din seria alcanilor, începând cu metan (C_1) și continuând până la n-decan ($n-C_{10}$), dar și substanțe nonhidrocarburi, cum ar fi azot (N_2), dioxid de carbon (CO_2) și hidrogen sulfurat (H_2S).

Această varietate de compoziții a făcut ca temperaturile și presiunile critice să varieze într-un domeniu larg.

Amestecurile analizate au fost studiate în laborator, astfel încât s-au stabilit experimental parametrii critici (p_{critic} , T_{critic}) pentru fiecare compoziție.[61]

După prelucrarea datelor, s-au tras următoarele concluzii:

1. Erorile relative pentru temperaturile critice se înscriu în marja 3,76 % pentru compoziția 25 și 0,04 % pentru compoziția 31.
2. Pentru presiunile critice, valorile erorilor relative se înscriu în marja 12,67 % pentru compoziția 31 și 0,0084 % pentru compoziția 15.

Se poate considera că acest grad de precizie este satisfăcător dacă avem în vedere datele existente în literatura de specialitate, care arată, de obicei, intervale mai largi de eroare.

CAPITOLUL 3. STUDIUL STABILITĂȚII TERMODINAMICE A SISTEMELOR DE HIDROCARBURI

Acest capitol conține două subcapitole:

- Generalități;
- Analiza stabilității sistemelor de hidrocarburi;

În cadrul subcapitolului „Generalități” este pusă problema echilibrului bifazic, după cum urmează:

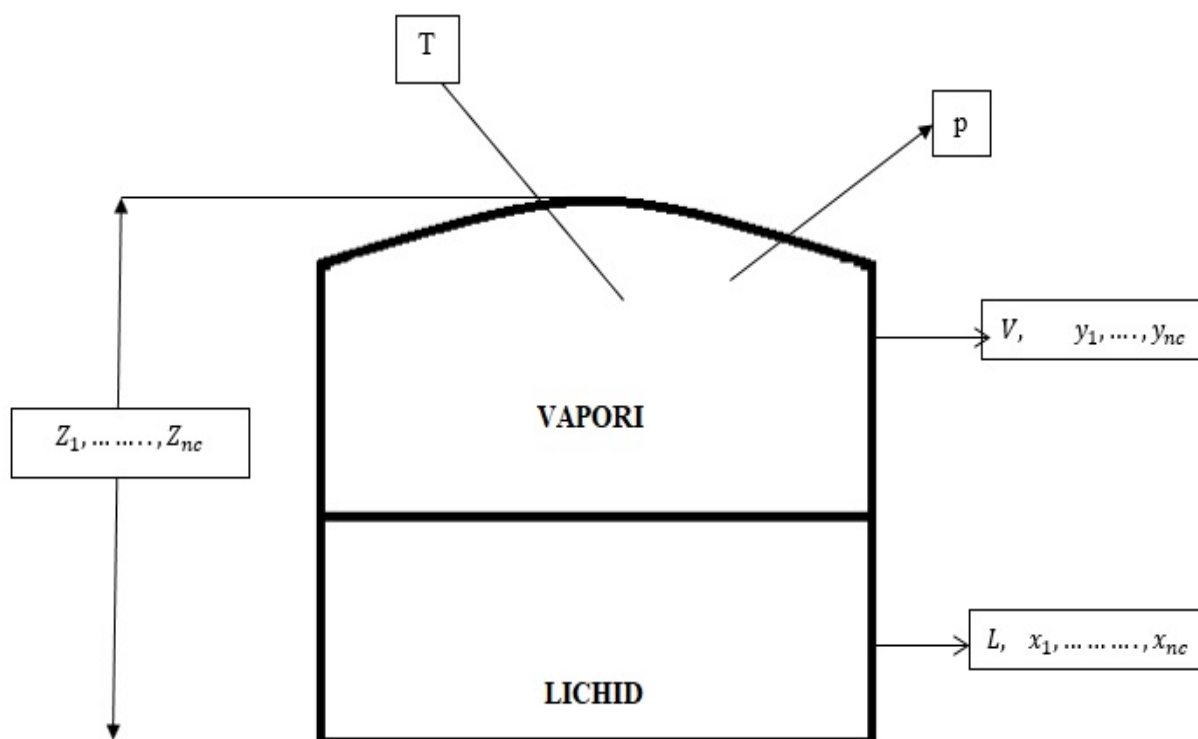


Fig.3.1. Studiul echilibrului de fază

Într-un sistem termodinamic având condițiile intensive p și T și compoziția molară: $z_1, \dots, z_{nc}$, unde n_c reprezintă numărul de componenți la echilibru, se constituie o fază gazoasă V , cu fracțiile molare $y_1, \dots, y_{nc}$, și o fază lichidă L , cu fracțiile molare corespunzătoare,

$x_1, \dots, x_{nc}$.

În cadrul simulării compoziționale, pot fi aplicate mai multe metode de rezolvare a acestei probleme.

O metodă este aceea de a calcula global toate necunoscutele. Această metodă consumă timp și de aceea este mai puțin aplicată.

Procedurile ce minimizează local variabilele sunt preferate în detrimentul celor de mai sus.

Michelsen [49], propune o metodologie de calcul combinând analiza stabilității sistemelor cu procedura de calcul lichid – vapori [48], numită „Calculul de separare lichid-vapori”(„Phase Split Calculation”).

Analiza stabilității sistemelor de hidrocarburi propusă de Michelsen [48], determină dacă amestecul este stabil pentru un număr de faze sau dacă trebuie făcut un calcul de echilibru lichid – vapori.

Dacă sistemul este instabil, se poate trece la calculul concret al fazelor care îl compun.

Subcapitolul „Analiza stabilității sistemelor de hidrocarburi” face apel la rezolvarea următoarelor probleme:

- Se consideră un sistem termodinamic la o presiune și temperatură dată, de exemplu (p_0 ; T_0) și un amestec multicomponent (N), definit de fracțiile molare ($z_1, z_2, z_3, z_4, \dots, z_{nc}$), unde n_c reprezintă numărul de componenți. Sistemul (N) se consideră un sistem omogen și ne-reactiv, adică nu există transfer intermasic și sunt eliminate forțe exterioare, de exemplu gravitația.

În amestecul inițial (I) se produce o perturbare și apare o a doua fază infimezimală (II).

Fracțiile molare ale noii faze sunt ($x_1, x_2, \dots, x_{nc}$) ca în figura 3.2.

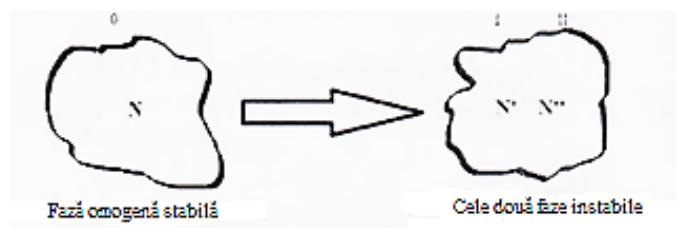


Fig.3.2. Descompunerea unei faze omogene stabile

În procesul de mai sus, schimbarea în energia liberă Gibbs va fi :

- Pentru condițiile inițiale ale sistemului (N) cu fracțiile molare ($z_1, z_2, \dots, z_{nc}$), energia liberă Gibbs va fi:

$$G_0 = \sum_{i=1}^N z_i \cdot \mu_i^0 \quad (3.1)$$

unde $\mu_i^0, i = \overline{1, n_c}$ reprezintă potențialul chimic al componentului "i",

- Pentru faza a II-a, apare perturbația (ε) și faza ($N - \varepsilon$) .

Schimbarea energiei libere Gibbs va fi :

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_I + G_{II} - G_0 \\ &= G(N - \varepsilon) + G(\varepsilon) - G_0\end{aligned}\quad (3.2)$$

Dezvoltând în serie Taylor expresia $G(N - \varepsilon)$, avem :

$$\begin{aligned}G(N - \varepsilon) &= G(N) - \varepsilon \cdot \sum_{i=1}^{n_c} x_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_N \\ &= G_0 - e \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \mu_i^0\end{aligned}\quad (3.3)$$

De asemenea :

$$\begin{aligned}\Delta G &= G(\varepsilon) - e \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot \mu_i^0 \\ &= e \sum_{i=1}^{n_c} x_i \cdot [\mu_i(x) - \mu_i^0]\end{aligned}\quad (3.4)$$

Partea dreaptă a expresiei (3.4) ne dă distanța planului tangent (Tangent Plane Distance (T.P.D)).

$$\begin{aligned}T.P.D(x) \\ = \sum_{i=1}^{n_c} x_i [\mu_i(x) - \mu_i^0]\end{aligned}\quad (3.5)$$

Tendința oricărui sistem termodinamic este aceea de a minimiza energia. Aceasta se reflectă în următoarele situații :

- Dacă $\Delta G < 0$, sistemul are tendința să treacă în zona bifazică ;
- Dacă $\Delta G \geq 0$, sistemul rămâne în zona monofazică ;

În forma adimensională, TPD (Tangent Plan Distance) se poate scrie [48]:

$$\begin{aligned}D(x) \\ = \sum_{i=1}^{n_c} x_i [\ln x_i + \ln \Phi(x) - d_i(Z_i)]\end{aligned}\quad (3.6)$$

Unde :

$$d_i = \ln(z_i) + \ln[\Phi(Z)] \quad (3.7)$$

Dacă în toate punctele staționare, funcția TPD este negativă, sistemul termodinamic se găsește în zona monofazică.

Când căutăm punctele staționare :

$$\ln(x_i) + \ln(\Phi_i) - d_i = k, \forall i = 1, \dots, n_c \quad (3.8)$$

Operând la schimbarea de variabilă:

$$Y_i = x_i \cdot e^{-k},$$

se poate nota :

$$x_i = \frac{Y_i}{Y_T};$$

unde :

$$Y_T = \sum_{i=1}^{n_c} Y_i$$

$$\ln(Y_i) + \ln(\Phi_i) - d_i = k, (\forall) i = 1, \dots, n_c$$

Y_i se poate explica ca o sumă de fracții molare .

[Michelsen (1982b)] [48] propune și o formă modificată a TPD:

$$D^* = \left(1 - \sum_{i=1}^{n_c} Y_i\right) + \sum_{i=1}^{n_c} Y_i [\ln Y_i + \ln \Phi_i(Y_T) - d_i] \quad (3.9)$$

Se observă că funcția D^* are aceleași puncte staționare ca funcția originală D și același semn.

Când vom testa dacă sistemul se găsește în stare monofazică , acest lucru se va face lucrând pe compoziția inițială $z_i, i = 1, \dots, n_c$.

Pentru inițierea procedurii de calcul al minimalizării locale a energiei Gibbs, Wilson [80] a propus o formulă aproximativă care depinde de presiune și temperatură:

$$K_i^{Wilson} = \frac{p_{ci}}{p} \exp \left(5,373(1 - \omega_i) \cdot \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right) \quad (3.10)$$

unde :

- P_{ci} , T_{ci} sunt presiunile critice, respectiv temperaturile critice ale componentilor „i” din sistem ;

În funcție de poziția sistemului termodinamic, adică dacă se găsește în apropierea punctelor de început de vaporizare (Bubble Points) sau punctelor de început de condensare (Dew Points) inițializarea coeficienților de echilibru va fi :

$$\begin{cases} (Y_i)_v = Z_i (K_i)_v^{Wilson} \\ (Y_i)_L = \frac{Z_i}{(K_i)_L^{Wilson}} \end{cases} \quad (3.11)$$

Algoritmul inițial a lui Michelsen, privind testul de stabilitate, ține seama de poziția inițială a sistemului. De aceea, se utilizează două teste și anume :

- Testul „Vapor - Like” atunci când cea de-a doua fază apare în apropierea punctelor de început de vaporizare (Bubble Point);
- Testul „Liquid - Like” atunci când cea de-a doua fază apare în apropierea punctelor de început de condensare (Dew Point);

Michelsen [48] arată că localizarea distanței planului tangent (DPT) a celei de-a doua faze, este echivalent cu localizarea distanței planului tangent (DPT) a compoziției inițiale.

Considerând cele două fugacități, putem spune că :

$$\frac{f_{zi}}{f_{yi}} = S = I \quad (3.12)$$

Unde :

- $I = \text{constant}$;
- f_{zi} este fugacitatea componentului „i” din amestecul inițial, bar ;
- f_{yi} este fugacitatea componentului „i” din cea de-a doua fază, bar;

Se vor face două teste care trebuie să convergă separat către același rezultat.

Se vor căuta pe rând, prima dată convergența „Vapor – Like” și apoi convergența „Liquid – Like”.

Algoritmul de lucru din punct de vedere teoretic este :

1. Se calculează fugacitățile amestecului inițial $f_{zi}, i = \overline{1, n_c}$;

După determinarea rădăcinilor factorului de neidealitate Z din ecuația cubică de stare, se determină energiile libere Gibbs pentru situația când sunt trei rădăcini reale.

Se alege rădăcina care are valoarea minimă a energiei Gibbs.

2. Se utilizează ecuația Wilson pentru estimarea primelor valori ale constantelor de echilibru, „ k_i ”, astfel :

$$K_i^v = \frac{\exp[5,37 \cdot (1 + \omega_i) \cdot (1 - T_{ri}^{-1})]}{\rho_{ri}} \quad (3.13)$$

3. Se calculează fracțiile molare ale celei de-a doua faze, Y_i , utilizând compoziția sistemului Z_i și coeficienții aproximați :

$$\begin{cases} (Y_i)_v = Z_i(K_i)_v \\ (Y_i)_L = \frac{Z_i}{(K_i)_L} \end{cases} \quad (3.14)$$

4. Se însumează fracțiile și se constituie sumele :

$$S_v = \sum_{j=1}^{n_c} (Y_j)_v \quad (3.15)$$

$$S_L = \sum_{i=1}^{n_c} (Y_i)_L$$

5. Se normalizează a doua fază constituită, astfel ca în calculul de „flash”, compoziția să participe normalizată pentru a fi satisfăcută condiția:

$$\sum_{i=1}^{n_c} y_i = 1 \quad (3.16)$$

$$(y_i)_v = \frac{(Y_j)_v}{\sum_{j=1}^{n_c} (Y_j)_v} = \frac{(S_i)_v}{S_v} \quad (3.17)$$

$$(y_i)_L = \frac{(Y_i)_V}{\sum_{j=1}^{n_c} (Y_j)_L} = \frac{(S_i)_L}{S_L}$$

6. Cu ajutorul ecuației de stare folosită, se calculează fugacitățile compoziției secundare $(f_{yi})_V$ sau $(f_{yi})_L$ după caz.

Se găsește soluția convenabilă utilizând minimum energiei libere Gibbs.

7. Pentru următorul pas al algoritmului substituției succesive, se determină rația de fugacitate corectată :

$$(R_i)_V = \frac{(f_{zi}) \cdot 1}{(f_{yi})_V \cdot S_V} - \text{Pentru "Vapor - Like"} \quad (3.18)$$

$$(R_i)_L = \frac{(f_{yi})}{(f_{zi})_L} \cdot S_L - \text{Pentru "Liquid - Like"}$$

8. Se testează dacă s-a atins convergența, exemplu $\varepsilon < 1 \cdot 10^{-12}$:

$$\sum_{i=1}^{n_c} (R_i - 1)^2 < \varepsilon \quad (3.19)$$

9. Dacă nu s-a atins convergența, se calculează noul set de coeficienți de echilibru :

$$K_i^{n+1} = K_i^n \cdot R_i^n \quad (3.20)$$

10. Se testează dacă nu există soluții triviale ale coeficienților de echilibru, utilizând criteriul :

$$\sum_{i=1}^{n_c} (\ln k_i)^2 < 1 \cdot 10^{-4} \quad (3.21)$$

11. Dacă nu există soluții false ale coeficienților de echilibru ciclul se reia de la punctul 3.

Aceste teste de stabilitate termodinamică a sistemelor de hidrocarburi își găsesc utilitate în principal în studiul echilibrelor de fază, în determinarea presiunii de saturație și în construcția diagramelor de stare.

Pentru verificarea corectitudinii rezultatelor s-a procedat la verificarea pachetelor de programe ale prezentului studiu cu rezultate ale testelor din literatura de specialitate.

S-a procedat în prima etapa la o comparare a rezultatelor pentru un sistem ternar compus din metan (C_1), normal butan ($n-C_4$) și decan (C_{10}).

Fracțiile molare ale celor 3 componenți au fost:

$$\begin{cases} z_{C_1} = 0,5 \\ z_{n-C_4} = 0,42 \\ z_{C_{10}} = 0,08 \end{cases}$$

Presiunile la care au fost făcute testele au fost 500 psia (34,47 bar), 1000 psia (68,94 bar), și 1500 psia (103,42 bar), iar temperatura a fost de 280 °F (137,77 °C).

S-au efectuat cele două teste „Liquid-Like” și „Vapour-Like” la aceste presiuni și temperaturi, s-au comparat parametrii S_L și S_V care definesc starea sistemului termodinamic la calculul celor două teste și anume: dacă sistemul este stabil (se găsește în zona monofazică lichid sau vapori) sau dacă sistemul este instabil (se găsește în zona bifazică, deci se poate calcula echilibru lichid-vapori).

Se observă că cei doi parametri care definesc starea termodinamică a sistemului, S_L și S_V sunt aproape identici, comparând testele realizate de autor cu cele din literatura de specialitate[79].

Pe aceeași izotermă de 280 °F (137,77 °C), în alte două puncte de presiune, $p_1 = 1000 \text{ psia}$ (68,94 bar) și $p_2 = 500 \text{ psia}$ (34,47 bar) s-au făcut testele de stabilitate atât pentru faza lichidă, cât și pentru faza gazoasă.

Analizele comparative ale prezentului studiu scoate în evidență următoarele concluzii:

- Testul de stabilitate pentru faza vapori (Vapour-Like) este într-o foarte bună concordanță cu rezultatul testului de stabilitate din literatura de specialitate (parametrul termodinamic S_V are valoarea 1,01185 în lucrarea prezentată și 1,01180 în literatura de specialitate[79]).
- Testul de stabilitate pentru faza lichidă (Liquid-Like) prezintă aceeași concordanță (parametrul termodinamic S_L are valoarea 1,01657 pentru prezenta lucrare și valoarea 1,0168 în literatura de specialitate[79]).

Autorul consideră că introducerea în cadrul simulatorului multifazic a programelor de stabilitate termodinamică *Liquid-Like* și *Vapour-Like*, constituie un pas foarte important în îmbunătățirea parametrilor simulatorului compozițional, care în final poate să furnizeze rezultate foarte bune în cadrul injectiei de CO_2 în zăcământ. Îmbunătățirea parametrilor constă în reducerea timpului de execuție al programelor și a preciziei calculelor.

CAPITOLUL 4. CALCULUL ECHILIBRULUI LICHID-VAPORI (CALCUL DE FLASH)

Capitolul 4 conține 5 subcapitole, și anume:

- Considerații teoretice;
- Rezolvarea ecuației de bilanț material și a ecuației Rachford-Rice (Two Phase Split Calculation);
- Algoritmul de calcul al echilibrului lichid-vapori utilizând ecuații cubice de stare (EOS) (Flash Calculation);
- Schema logică a echilibrului lichid-vapori utilizând ecuații cubice de stare (EOS) (Flash Calculation);
- Rezultatele prezentului studiu și compararea lor cu cele din literatura de specialitate;

În cadrul primului subcapitol, cea mai importantă utilizare a ecuațiilor cubice de stare este aceea de rezolvare a echilibrului lichid-vapori. Pentru un sistem de hidrocarburi la care se cunosc parametrii intensivi: presiune (p), temperatură (T) și compoziția sistemului, $z_i, i = \overline{1, n_c}$, se pune problema găsirii valorii fracției de lichid (L) și de vapori (V).

Algoritmul prezentat în acest paragraf presupune că sistemul se găsește în zona bifazică, deci are sens acest calcul.

Pentru a avea certitudinea că sistemul se găsește în zona bifazică, se vor utiliza întâi procedurile de stabilitate termodinamică. Odată ce se stabilește că sistemul se găsește în zona bifazică, de abia atunci se trece la calculul echilibrului lichid-vapori. Procedurile de calcul presupun rezolvarea a două probleme simultan și anume:

- egalitatea fugacităților în faza lichidă și în faza vapori;
- rezolvarea ecuației de bilanț material prin metoda substituțiilor succesive.

Al doilea subcapitol trece în revistă metodologia de lucru pentru rezolvarea ecuației Rachford-Rice(Two Phase Split Calculation), care presupune:

Într-un sistem termodinamic la care forțele exterioare sunt neglijabile (ex.:gravitația), criteriul termodinamic de echilibru este acela de egalitate a potențialelor dinamice a fiecărui component „i” din faza lichidă cu potențialul „i” din faza vapori.

Fugacitatea „f_i” în fiecare din faze se poate exprima:

$$= RT \ln f_i + \lambda_i(T) \mu_i \quad (4.1)$$

Este necesar ca la echilibru :

$$f_{L_i} = f_{V_i}, i$$

$$= \overline{1, n_c} \quad (4.2)$$

Criteriul de convergență a acestor fugacități se poate scrie :

$$\sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{f_{L_i}}{f_{V_i}} - 1 \right)^2$$

$$< \varepsilon \quad (4.3)$$

Unde $\varepsilon \leq 1 \cdot 10^{-13}$.

Problema teoretică de rezolvat este așadar:

Dată fiind compoziția sistemului, $z_i, \overline{1, n_c}$, distribuită în n_V – molecule de valori cu fracțiile y_i și n_L – molecule de lichid cu fracțiile x_i , se poate scrie ecuația de bilanț material:

$$n$$

$$= n_V + n_L \quad (4.4)$$

$$\begin{cases} n \cdot z_i = n_V \cdot y_i + n_L \cdot x_i \\ z_i = V \cdot y_i + (1 - V) \cdot x_i \end{cases} \quad (4.5)$$

$$\sum_{i=1}^{n_c} y_i = \sum_{i=1}^{n_c} x_i = \sum_{i=1}^{n_c} z_i$$

$$= 1 \quad (4.6)$$

Din expresiile de mai sus rezultă:

$$\begin{cases} \sum_{i=1}^{n_c} (y_i - x_i) = 0 \\ k_i = \frac{y_i}{x_i} \end{cases} \quad (4.7)$$

Se va căuta o funcție $h(V)$ ca funcție de parametrii mai sus enunțați:

După prelucrări succesive se ajunge la expresia:

$$h(V) = \sum_{i=1}^{n_c} (y_i - x_i)$$

$$= \sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i(k_i - 1)}{1 + V(k_i - 1)} = 0 \quad (4.8)$$

Această ecuație este cunoscută sub denumirea Rachford-Rice, iar rezolvarea ei poartă numele de calculul de separare (Phase Split Calculation).

În figura 4.1. se arată variația funcției $h(V) = f(V)$ pentru un amestec de 5 componente.

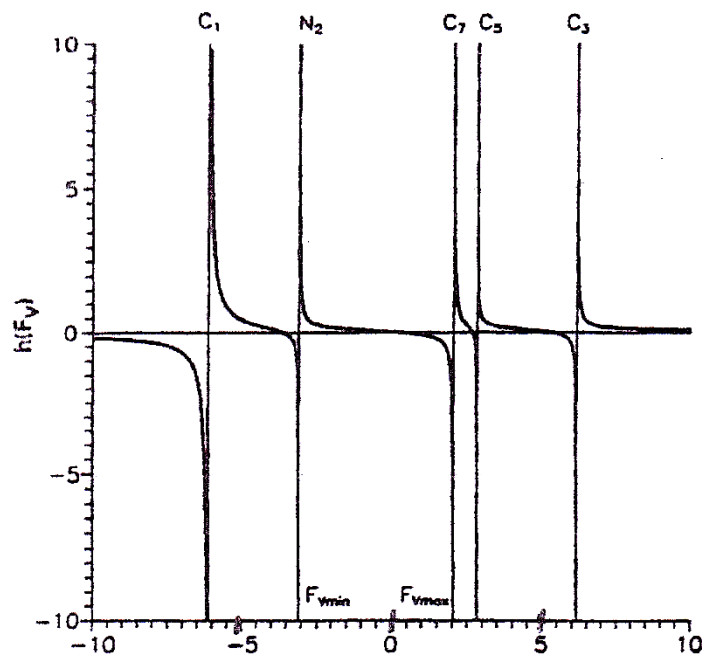


Fig.4.1. Variația funcției $h(F_V)$ pentru un amestec de 5 componente [80]

Dacă coeficienții de echilibru se cunosc, atunci funcția $h(V)$ va fi asimptotică la

$$V = \frac{1}{1 - k_i}$$

Cum $V_{min} \leq V \leq V_{max}$, unde :

$$\begin{cases} V_{min} = \frac{1}{1 - k_{max}} \\ V_{max} = \frac{1}{1 - k_{min}} \end{cases}$$

(4.9)

Funcția $h(V)$ este continuă și derivabilă, deci se poate calcula $h'(V) = \frac{dh(V)}{dV}$.

Se poate aplica metoda Newton-Raphson pentru calculul lui V .

$$\begin{cases} V^{n+1} = V^n - \frac{h(V)^n}{h'(V)^n} \\ h'(V) = \frac{dh}{dV} = - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i(k_i - 1)^2}{[V(k_i - 1) + 1]^2} \end{cases}$$

(4.10)

După ce se calculează V din ecuația Rachford-Rice, se pot calcula fracțiile :

$$\begin{cases} x_i = \frac{z_i}{V(k_i - 1) + 1} \\ y_i = \frac{z_i \cdot y_i}{V(k_i - 1) + 1} = k_i \cdot x_i \end{cases} \quad (4.11)$$

Datorită dificultății rezolvării ecuației Rachford-Rice, în ultima perioadă au apărut soluții cum ar fi: „Michelsen și Mollerup” [2007][42] sau „Nichita și Leibovici” [2013][54], care propun noi algoritmi de optimizare a soluției ecuației.

Subcapitolul trei conține pașii algoritmului de calcul al echilibrului lichid-vapori:

Pașii algoritmului pentru calculul echilibrului lichid-vapori prin metoda substituției succesive sunt :

- 1) Estimarea coeficienților de echilibru, K_i :

În aplicațiile studiate se utilizează pentru estimarea acestor coeficienți ecuația Wilson [81].

$$K_i = \frac{\exp[5,37 \cdot (1 + \omega_i)(1 - T_{ri}^{-1})]}{p_{ri}} \quad (4.12)$$

Unde:

- T_{ri}, p_{ri} reprezintă temperatura redusă, respectiv presiunea redusă a sistemului;

Dacă calculul echilibrului lichid-vapori este în prealabil precedat de calculul stabilității termodinamice, atunci se pot utiliza și coeficienții de echilibru care au fost calculați în prealabil prin procedeul stabilității sistemului.

Oricare ar fi metoda abordată, acești coeficienți de echilibru reprezintă primul pas al calcului echilibrului lichid-vapori.

- 2) Se calculează K_{min} și K_{max} – minimul și maximul din mulțimea k_i din sistem.
- 3) Se rezolvă ecuația Rachford-Rice

$$h(V) = f(z_i, K_i, V)$$

- $z_i, i = \overline{1, n_c}$ – compoziția sistemului;
- $k_i, i = \overline{1, n_c}$ – coeficienți de echilibru;

În prealabil, se determină limita maximă și minimă a parametrului V, cu ecuațiile (4.9) astfel:

$$V_{min} = \frac{1}{1 - K_{max}} < 0$$

$$V_{max} = \frac{1}{1 - K_{min}} > 1$$

- 4) Se calculează compoziția fazelor și anume : $x_i, i = \overline{1, n_c}$ și $y_i, i = \overline{1, n_c}$,
- 5) Se calculează factorul de neidealitate Z_L și Z_V al fazelor lichidă și gazoasă cu ajutorul ecuației cubice de stare (EOS).

$$Z_L = f(x_i, p, T) \quad (4.13)$$

$$Z_V = f(y_i, p, T)$$

- 6) În această etapă se calculează după caz o soluție sau trei soluții ale ecuației de gradul III.

Calculul fugacităților în faza lichidă f_{iL} și a fugacităților în faza vapori f_{iV} :

$$f_{iL} = f(x_i, Z_L, p, T) \quad (4.14)$$

$$f_{iV} = f(y_i, Z_V, p, T)$$

La acest punct, funcție de numărul de soluții reale ale lui Z , atât în fază lichidă cât și de vapori, pot fi calculate una sau trei fugacități.

7) Calculul energiei libere Gibbs pentru faza lichidă g_L^* , cât și g_V^* pentru faza vapori.

Se vor utiliza expresiile:

$$g_L^* = \sum_{i=1}^{n_c} x_i \ln f_{L_i} \quad (4.15)$$

$$g_V^* = \sum_{i=1}^{n_c} y_i \ln f_{V_i}$$

Dacă ecuația cubică de stare furnizează 3 rădăcini reale, Z_1, Z_2, Z_3 , se elimină cea din mijloc, Z_2 și se alege Z_1 și Z_3 pentru calculul energiei libere Gibbs. Se alege varianta de Z care are energia Gibbs minimă.

8) Se testează convergența fugacităților:

$$\sum_{i=1}^{n_c} \left(\frac{f_{L_i}}{f_{V_i}} - 1 \right)^2 < \varepsilon$$

9) Dacă convergența este atinsă, algoritmul se oprește. Dacă convergența nu este atinsă, atunci se procedează la calculul unui set nou de coeficienți de echilibru K_i , $i = \overline{1, n_c}$ cu ajutorul fugacităților.

Se pot aplica și metode de accelerare așa cum s-a arătat în capitolul de stabilitate, utilizând de exemplu (GDEM) sau altă tehnică.

10) Se va testa convergența către soluțiile triviale $K_i \rightarrow 1$ cu condiția :

$$\sum_{i=1}^{n_c} (\ln K_i)^2 < 10^{-6} \quad (4.16)$$

11) Dacă nu se detectează soluția trivială, algoritmul se reia de la pasul 2.

Dacă s-a detectat soluția trivială, se confirmă soluția cu ajutorul testului de stabilitate.

Rezultatele prezentului studiu și compararea lor cu cele din literatura de specialitate sunt prezentate mai jos.

În cadrul analizei rezultatelor echilibrului lichid-vapori s-au verificat următoarele probleme:

1. Găsirea prin calculul echilibrului lichid-vapori (calcul de flash) a fracției de vapori sau lichid (F_V sau F_L) pentru diferite presiuni și temperaturi și compararea lor cu cele existente în literatura de specialitate.
2. Testarea celor 2 metode de inițializare a coeficienților de echilibru ($K_i = y_i/x_i$) în procesul iterativ de rezolvare al calculului de echilibru lichid-vapori.
3. Testarea și verificarea a două metode de rezolvare a ecuației Rachford-Rice și anume: metoda biseției și metoda Newton-Rapshon.

Analiza s-a făcut pe aceeași compoziție pentru care s-a studiat stabilitatea termodinamică și anume, sistemul ternar compus din metan (C_1), n-butan ($n-C_4$) și decan (C_{10}) cu fracțiile molare:

$$z_{C_1} = 0,57$$

$$z_{nC_4} = 0,41$$

$$z_{C_{10}} = 0,02$$

1. Din analiza stabilității termodinamice a reieșit că sistemul ternar se găsește în stare instabilă (bifazică) la toate cele 3 presiuni analizate și anume 500 psia (34,47 bar), 1000 psia (68,94 bar), și 1500 psia (103,42 bar), pe izoterma de $T=739,6^\circ R$ ($T=410,88 K$).

Aceleași rezultate foarte bune se pot observa prin compararea celor două metode în cazul analizei sistemelor pentru $p=1500$ psia (103,42 bar) și temperatura $T=739,6^\circ R$ ($T=410,88 K$).

2. Pentru situația celor 3 presiuni analizate s-au testat cele două metode de inițializare a coeficienților de echilibru și anume: cu ajutorul coeficienților de echilibru preluați din calculul stabilității termodinamică „Liquid-Like” sau „Vapor-Like”.
3. Ecuația Rachford-Rice a fost testată cu ajutorul metodei biseției. După verificarea convergenței metodelor și a detectării zonelor în care ele diverg s-a ales varianta care combină utilizarea coeficienților de echilibru preluați din testul de stabilitate cu metoda Newton-Rapshon.

CAPITOLUL 5. CONSTRUCȚIA ANVELOPEI DIAGramei DE STARE ÎN COORDONATE (p-T) PENTRU AMESTECURI COMPLEXE DE HIDROCARBURI

Actualul capitol conține două subcapitole:

- Generalități;
- Construcția anvelopei fazelor;

Una din utilizările de bază a calculului echilibrului lichid-vapori o constituie construcția diagramei de stare a amestecurilor complexe de hidrocarburi. Cel mai frecvent se construiește numai anvelopa diagramei de stare.

Rezolvarea acestei probleme deschide perspective importante în studiul termodinamic al sistemelor și în cadrul simulatoarelor compoziționale utilizate în cercetarea la nivelul zăcămintului a evoluției dezlocuirii fluidelor.

Cele mai importante obstacole care au apărut în cadrul rezolvării acestor probleme sunt:

- Probleme referitoare la soluțiile triviale în apropierea punctului critic datorate nedefinirii fazelor.
- Probleme care apar în apropierea punctelor de saturație, fie că este vorba de punctele început de vaporizare (Bubble Point, BP) sau punctelor de început de condensare (Dew Point, DP).
- Soluțiile triviale datorate estimării inițiale ale coeficienților de echilibru ($K_i, i = \overline{1, n_c}$).
- Neconvergența soluțiilor datorate metodelor aplicate;
- Caracterizarea incorectă a pseudocompuenților;

Fiecare din aceste probleme duce în final la o caracterizare incorectă a comportării sistemelor de hidrocarburi, deci implicit la erori în cadrul simulării curgerii la nivelul zăcămintului.

Din punct de vedere matematic rezolvarea problemei constă în a rezolva un sistem neliniar de ecuații de ordinul $n_c + 1$ unde n_c reprezintă numărul de compuși din sistem, la care mai participă și un parametru intensiv, de exemplu presiunea de saturație.

Rezolvarea acestui sistem neliniar se poate face global sau cu ajutorul testelor de stabilitate prezentate în capitolul precedent.

În lucrarea de față este prezentată o metodă bazată pe studiul stabilității termodinamice a sistemelor în diferite puncte din diagramă de stare presiune-temperatură.

Pentru trasarea anvelopei de stare a sistemelor multicomponente, este necesară parcurgerea următorilor pași:

1. Determinarea punctului critic a sistemului, așa cum a fost prezentat în capitolul 2.
2. Determinarea presiunii de saturație;
3. Determinarea punctelor „Început de vaporizare” și a punctelor ”Început de condensare”.

Pentru determinarea presiunii de saturație, s-a aplicat metoda substituției succesive accelerate, după următorul algoritm:

1. În primul pas se optează pentru determinarea „Presiunii de început de vaporizare” (Bubble Point, BP) sau „Presiunii de început de condensare”(Dew Point, DP).
2. Se presupune o presiune p^* în apropierea presiunii de saturație BP sau DP;
3. Se aplică testul de stabilitate termodinamică „Liquid-Like” pentru BP sau „Vapor-Like” pentru DP.
4. Dacă amestecul este stabil (se găsește în zona monofazică, lichidă sau gazoasă), atunci se procedează la alegerea unei noi presiuni p^* și se reia ciclul de la pasul doi.
5. Dacă testul de stabilitate nu arată că sistemul termodinamic este instabil (Se găsește în zona bifazică), se utilizează coeficienții de echilibru determinați $k_i, i = \overline{1, n_c}$ în testul de stabilitate pentru a defini faza infinitezimală pentru inițierea calcului presiunii de saturație, p_{sat} .

Se va determina:

$$y_i = z_i \cdot K_i, \text{ pentru BP} \quad (5.1)$$

$$y_i = \frac{z_i}{K_i}, \text{ pentru DP}$$

6. La pasul acesta se normalizează faza infinitezimală cu relația:

$$y_i = \frac{(Y_i)}{\sum_{j=1}^{n_c} Y_j} \quad (5.2)$$

7. Se vor calcula factorii de neidealitate Z_L, Z_V și fugacitățile atât pentru compoziția inițială f_{zi} , cât și pentru a doua fază f_{yi} utilizând energia liberă Gibbs.
8. Se calculează rația de fugacitate:

$$R_i = \frac{f_{zi}}{f_{yi}} \sum_{j=1}^{n_c} (Y_j)^{-1} \quad (5.3)$$

9. Se pregătește noul pas de interacție pentru faza a doua:

$$Y_i^{n+1} = Y^{(n)} [R_i^{(n)}]^\lambda \quad (5.4)$$

Unde:

$$\lambda = \frac{b_{11}}{b_{11} - b_{01}} \quad (5.5)$$

$$b_{01} = \sum_{i=1}^{n_c} \ln(R_i)^n \ln(R_i)^{n-1} \quad (5.6)$$

$$b_{11} = \sum_{i=1}^{n_c} \ln R_i^{(n-1)} \ln R_i^{(n-1)} \quad (5.7)$$

Acești coeficienți vor accelera metoda substituției succesive (SSI).

10. Se calculează prin metoda Newton-Rapshon noua valoare a presiunii de saturație p_{sat} ,

$$p_{sat}^{(n+1)} = p_{sat}^{(n)} - \frac{Q^{(n)}}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)^{(n)}} \quad (5.8)$$

Unde:

$$\frac{\partial Q}{\partial p} = \sum_{i=1}^{n_c} Y_i R_i \left(\frac{\partial f_{yi}}{\partial p} \cdot \frac{1}{f_{yi}} - \frac{\partial f_{zi}}{\partial p} \cdot \frac{1}{f_{zi}} \right) \quad (5.9)$$

Dacă noua valoare a lui p_{sat} este mai mică decât p^* se reia iterația de la pasul 1 cu altă valoare estimată pentru p^* .

11. Se testează convergența și criteriul de nontrivialitate :

$$\begin{cases} \left[1 - \sum_{i=1}^{n_c} Y_i \right] < 10^{-13} \\ \sum_{i=1}^{n_c} \left[\frac{\ln(R_i)}{\ln\left(\frac{Y_i}{Z_i}\right)} \right]^2 < 10^{-8} \\ \sum_{i=1}^{n_c} \left(\ln \frac{Y_i}{Z_i} \right)^2 < 10^{-4} \end{cases} \quad (5.10)$$

12. Dacă convergența nu este atinsă se reia ciclul de la pasul 6, iar dacă este atinsă, se stabilesc parametrii finali ai procesului iterativ.

Trasarea curbei punctelor „Început de vaporizare” are la bază procedurile de determinare a punctului critic, procedurilor testului de stabilitate termodinamică „Liquid-Like” și procesul de terminare a presiunii de saturație în jurul punctelor de început de vaporizare, Bubble Point.

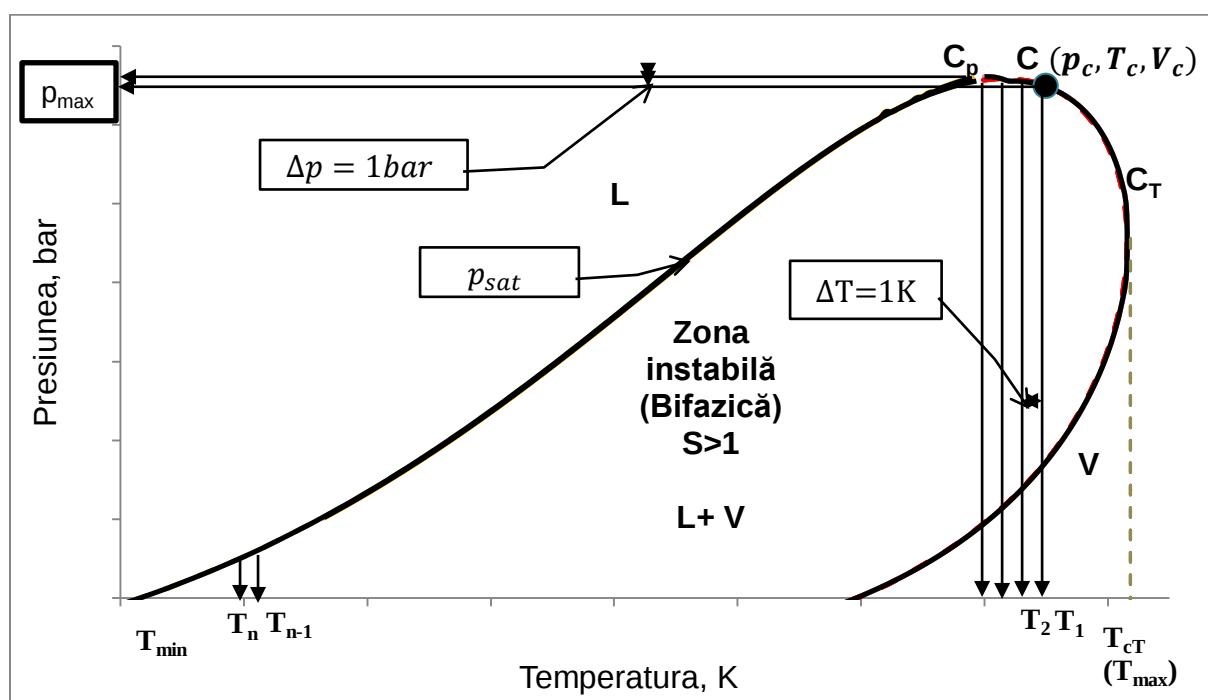


Fig.5.1. Reprezentarea algoritmului de lucru pentru determinarea punctelor „Început de vaporizare” (Bubble Points)

Algoritmul pentru determinarea punctelor „Început de vaporizare” (Bubble Points) are următorii pași:

1. Determinarea coordonatelor *presiune-temperatură-volum* ale punctului critic (C).
La acest punct se utilizează modelul explicat în capitolul anterior referitor la determinarea parametrilor critici (p_{cr}, T_{cr}, V_{cr}).
2. Se alege un pas de temperatură și un pas de presiune. Pentru exemplificare se vor considera valorile:

$$\begin{cases} \Delta T = 1 \text{ K} \\ \Delta p = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \end{cases}$$

3. Se constituie un șir descrescător de temperaturi începând de la $T_{critic} = T_{max}$ până la T_{min} care este temperatura de oprire a algoritmului.

$$T_{i+1} = T_i - \Delta T$$

4. În fiecare din punctele (T_i, p_i) se efectuează un test de stabilitate. Sistemul poate fi în stare instabilă, deci bifazică sau în stare stabilă monofazică (Lichidă).
 - a. Dacă sistemul se găsește în stare instabilă, deci bifazică, se poate iniția procedura de calcul a presiunii de saturație pentru determinarea punctului în care sistemul este stabil. La final va rezulta un punct de pe anvelopă, (T_0, p_{sat0}) care reprezintă noul punct de plecare pentru trasarea celorlalte puncte de pe anvelopa BP.
 - b. Dacă din testul de stabilitate rezultă că sistemul se găsește în zona stabilă monofazică, deci lichidă, se va scădea presiunea cu valoarea $\Delta p = 1 \text{ bar}$ până sistemul trece în zona instabilă unde pot fi calculați coeficienții de echilibru inițiali (k_i).

Ciclul se reia până se constituie șirul de (T_i, p_{sati}) care ulterior vor putea fi interpolați și reprezentați grafic. Algoritmul se oprește la temperatura minimă pe care o putem accepta pentru anvelopa respectivă.

Valorile pașilor de presiune și temperatură se aleg în funcție de complexitatea sistemului și de precizia impusă de aplicație. Pașii inițiali pot fi mai mari, urmând ca în zonele presiunilor și ale temperaturilor de interes să fie micșorați pentru o precizie superioară.

Cea de-a doua curbă importantă a diagramei de stare a sistemelor complexe de hidrocarburi o reprezintă curba punctelor „Început de condensare” (Dew Point, DP) așa cum se vede în figura 5.2.

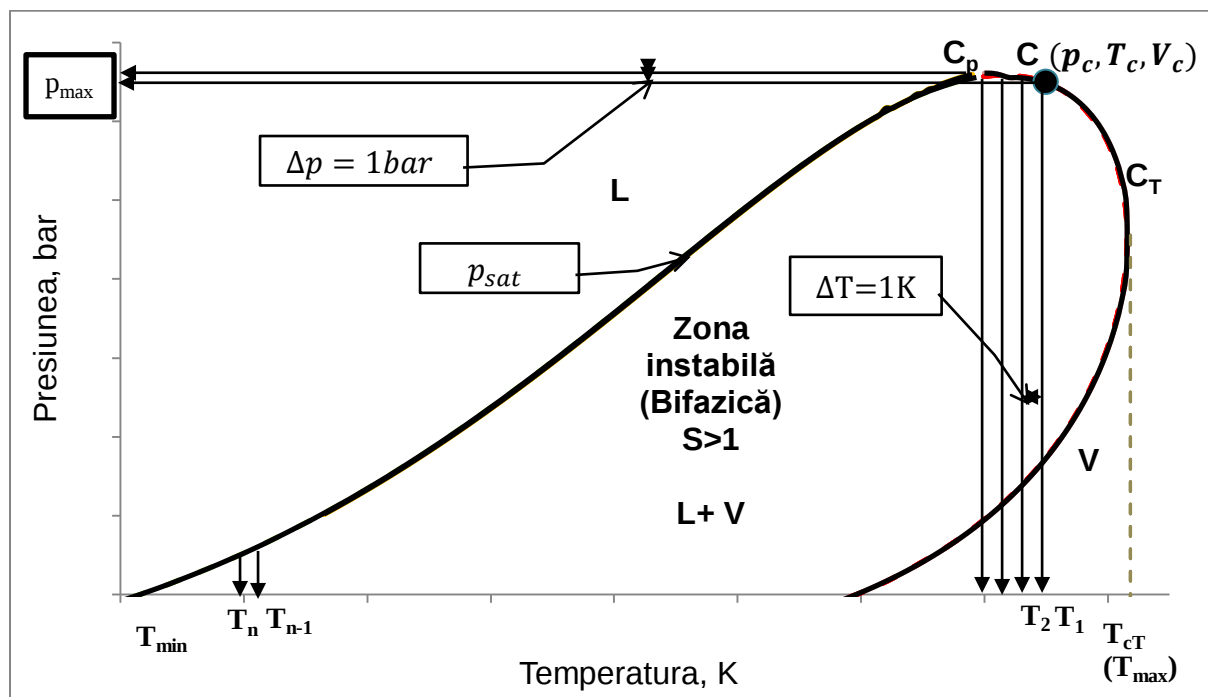


Fig.5.2. Reprezentarea algoritmului de lucru pentru determinarea punctelor „Început de condensare” (Dew Points)

Această curbă se găsește la dreapta punctului critic și a fost împărțită în două sub curbe și anume:

1. Curba cuprinsă între punctul critic (C) și cricondenterm (C_T).
2. Curba cuprinsă între cricondenterm și temperatura minimă (T_{min}) admisă în cadrul diagramei.

Trasarea curbei „Început de condensare” (Dew Point, DP) face apel ca și în cazul curbei BP, la procedeul de determinare a punctului critic al sistemului care reprezintă punctul de plecare al algoritmului și la testul de stabilitate termodinamică, de data aceasta fiind vorba de testul „Vapor-Like”.

O dată stabilită zona de instabilitate (zona bifazică lichid-vapori) se poate trece, având coeficienții de echilibru (k_i) potriviți, la calculul presiunii „început de condensare” (DP). Pentru acest lucru, problema se separă în două părți și anume:

- a. Trasarea curbei DP între punctul critic $C(p_{cr}, T_{cr}, V_{cr})$ și punctul cricondenterm $C_T(T_{max})$.

- b. Trasarea curbei DP între punctul cricondenterm $C_T(T_{max})$ și temperatura minimă (T_{min}) acceptată în cadrul algoritmului.

Pașii algoritmului în acest caz sunt:

1. Se determină parametrii punctului critic $C(p_{cr}, T_{cr}, V_{cr})$.
2. Se utilizează pașii de temperatură și de presiune .

$$\begin{cases} \Delta T = 1 \text{ K} \\ \Delta p = 101\,325 \text{ Pa} = 1 \text{ bar} \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{i+1} = T_i - \Delta T \\ p_{i+1} = p_i - \Delta p \end{cases}$$

3. Pentru porțiunea de curbă $C - C_T$, adică punct critic-cricondenterm, șirul temperaturilor $T_{cr}, T_0, T_1, \dots, T_{cT}$ va fi un șir crescător până la valoarea $T_{max} = T_{cT}$.
4. Pentru porțiunea de curbă situată între temperatura punctului critic și temperatura minimă, se va constitui un șir descrescător al temperaturilor $T_{cr}, T_0, T_1, \dots, T_{min}$, unde T_{cT} este temperatura cricondentermului, iar T_{min} este temperatura minimă admisibilă.
5. Ca și în cazul curbei BP, pentru fiecare dublet (T_i, p_i) se efectuează un test de stabilitate „Vapor-Like”. Când sistemul se află în zona instabilă, se lansează procedurile de determinare a presiunilor de început de condensare.
6. Se vor constitui două șiruri de coordonate (T_i, p_{sati}) care se vor interpola rezultând astfel continuitatea graficelor anvelopei.

În prezentul studiu, analiza rezultatelor a urmărit următorii pași:

1. Selectarea din literatura de specialitate a unor sisteme de hidrocarburi care au fost în prealabil analizate experimental. [61]
2. Elaborarea unei noi metodologii de lucru pentru crearea anvelopei (diagramei de stare) a sistemelor de hidrocarburi selectate.
3. Trasarea curbelor în coordonate p-T utilizând criteriile de stabilitate termodinamică.
4. Compararea diagramelor realizate de autor cu alte diagrame create de simulatoare similare.

CAPITOLUL 6. CERCETAREA TEORETICĂ ȘI PRACTICĂ A COMPORTĂRII DE FAZĂ A AMESTECURILOR DE HIDROCARBURI CE CONȚIN DIOXID DE CARBON (CO₂)

Acest capitol este alcătuit din 6 subcapitole:

- Rolul dioxidului de carbon (CO₂) ca agent de dezlocuire ca agent de dezlocuire;
- Proprietăți ale sistemelor compuse din dioxid de carbon (CO₂) și țiței;
- Mecanismele de dezlocuire cu dioxid de carbon (CO₂) a zăcămintelor de hidrocarburi;
- Criterii de selectare a zăcămintelor de hidrocarburi în vederea aplicării procedurilor de injecție de dioxid de carbon (CO₂);
- Simularea numerică a injecției de dioxid de carbon (CO₂);
- Studiul de caz privind simularea comportării de fază a dioxidului de carbon (CO₂) zăcământ de țiței;

Primele patru subcapitole fac obiectul studiului dioxidului de carbon ca substanță, și în amestec cu hidrocarburi și apă.

Pentru analiza injecției de dioxid de carbon (CO₂) într-un zăcământ de țiței, în prealabil se fac studii de comportare de fază a amestecurilor binare și ternare ce conțin hidrocarburi. În cadrul acestui studiu s-au analizat două amestecuri binare, formate din dioxid de carbon (CO₂) și n-Hexan și dioxid de carbon (CO₂) și n-Octan. [75]

STUDIUL AMESTECULUI BINAR DIOXID DE CARBON – N-HEXAN (CO₂ – n-C₆H₁₄)

- Prezentarea compozițiilor și determinarea punctelor critice

Tabelul 6.1. Compoziția amestecurilor CO₂ - n-C₆H₁₄

Nr.Crt.	Compoziția		Parametrii critici	
	% CO ₂	% n-C ₆ H ₁₄	Presiunea critică, bar	Temperatura critică, K
1	97	3	149,22	352,66
2	94	6	212,99	409,81
3	93	7	226,97	429,7

Tabelul 6.2. Parametrii binari de interacțiune (k_{ij}) utilizați în cadrul ecuațiilor de stare (EOS)

	CO ₂	N ₂	H ₂ S	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₇ H ₁₆
CO ₂	0,0		0,0974	0,0919					
N ₂		0,0		0,0311		0,0852			
H ₂ S	0,0974		0,0	0,0					
CH ₄	0,0919	0,0311	0,0	0,0		0,014			
C ₂ H ₆							0,0096	0,0078	0,0067
C ₃ H ₈		0,0852		0,0140		0,0			
C ₄ H ₁₀					0,0096		0,0		0,0033
C ₅ H ₁₂					0,0078			0,0	0,0074
C ₇ H ₁₆					0,0067		0,0033	0,0074	0,0

Interpretarea rezultatelor

Diagrama 6.1 prezintă suprapunerea celor 3 diagrame de stare ale amestecurilor binare.

Se observă că odată cu creșterea procentului de n-Hexan de la 2 % la 7 % parametri critici se distribuie pe diagrama de stare a grupului analizat după o curbă loc geometric, ce caracterizează locul geometric al punctelor minim de miscibilitate (P.M.M.)

Diagrama 6.2. prezintă curba liniei de tendință a punctelor critice a amestecurilor binare dioxid de carbon-n-C₆.

Deși sunt doar trei puncte, s-a observat că cea mai potrivită curbă este o parabolă:

$$p_{cr} = -0,0054T_{cr}^2 + 5,2031T_{cr} - 1019$$

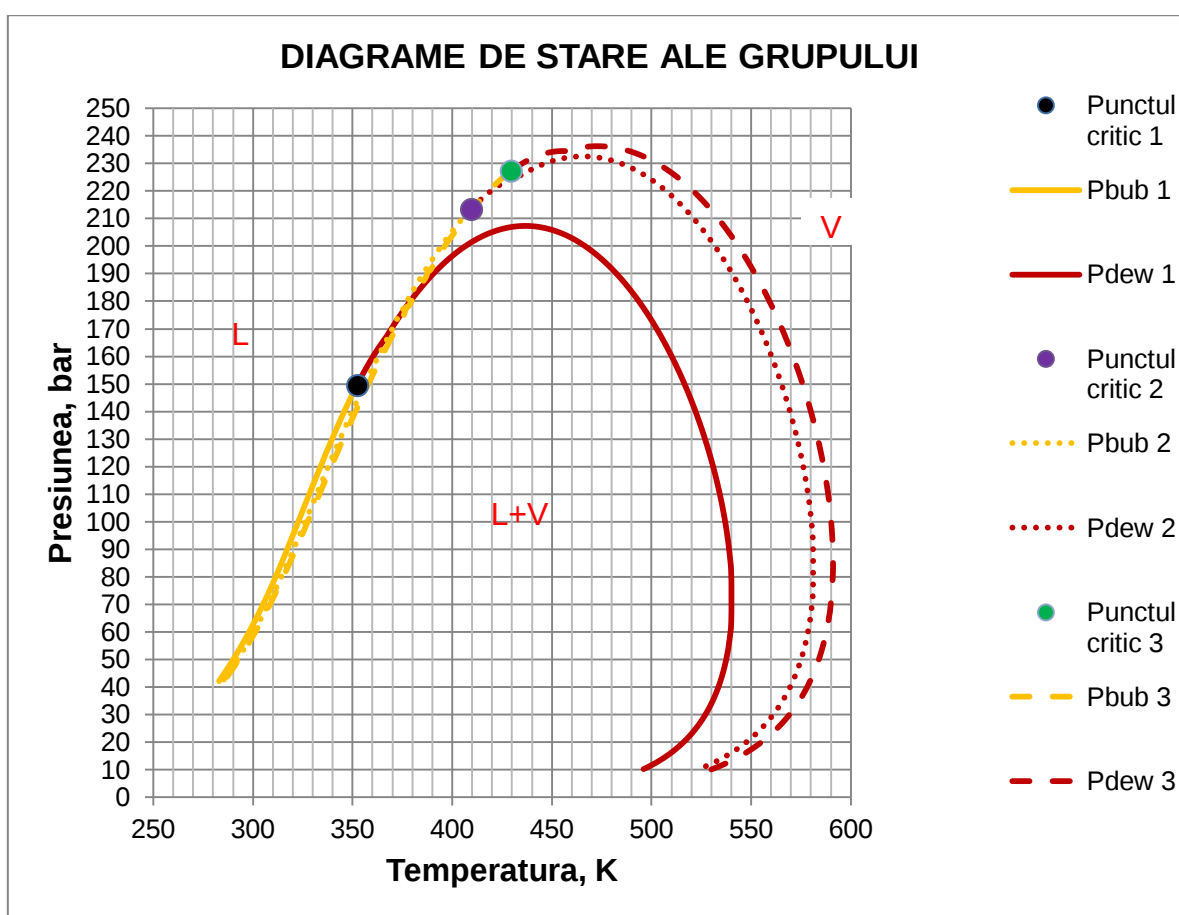


Fig.6.1.Diagrama de stare a grupului de amestecuri CO₂ – n-C₆H₁₄ analizate

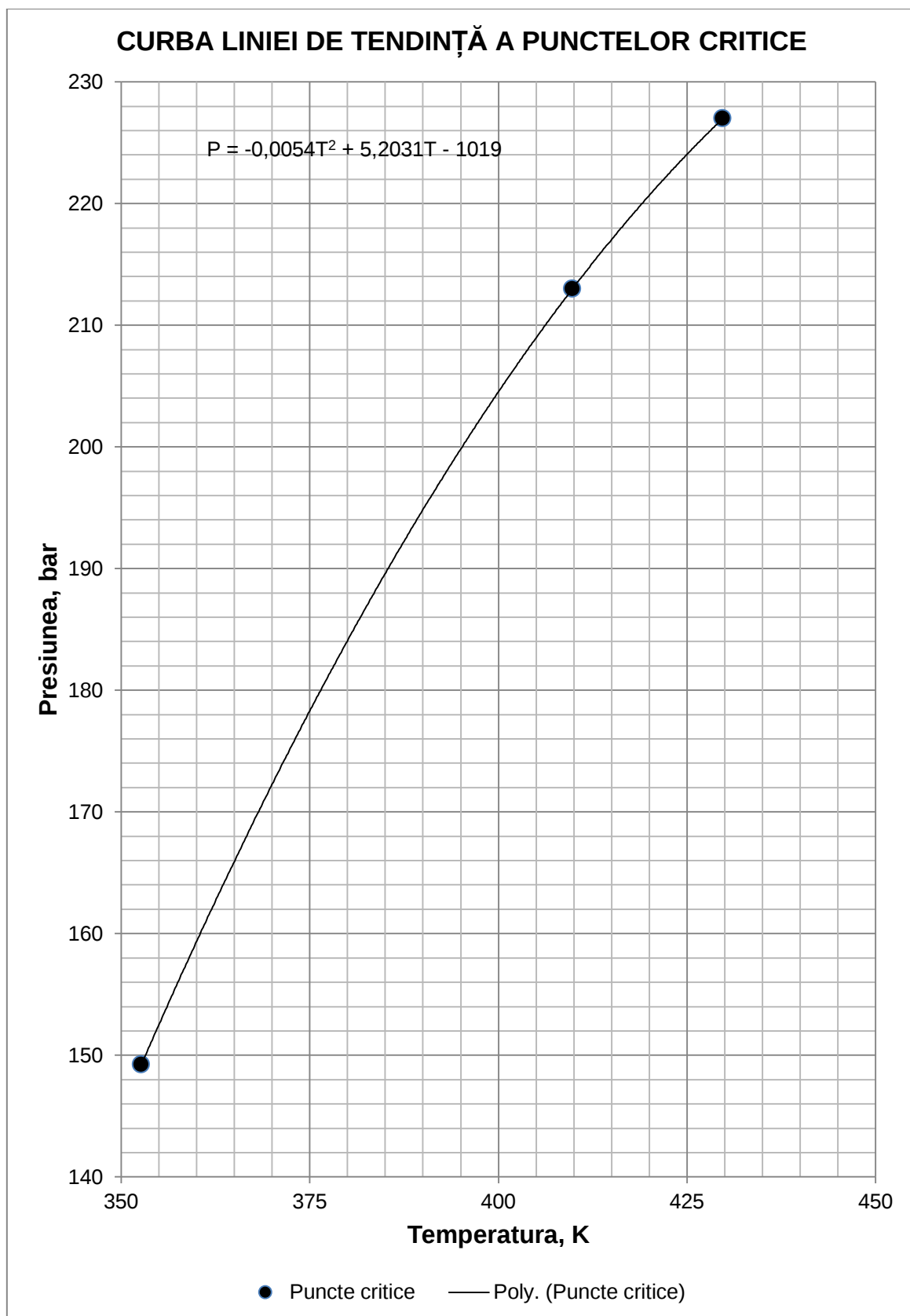


Fig.6.2. Curba loc geometric a punctelor critice ale compozițiilor CO_2 – $\text{n-C}_6\text{H}_{14}$ analizate

STUDIUL AMESTECULUI BINAR DIOXID DE CARBON – N-OCTAN (CO₂ – n-C₈H₁₈)

Cel de-al doilea exemplu prezentat este un amestec binar dioxid de carbon(CO₂ – n-Octan).

Prin acest al doilea exemplu, autorul a analizat acest amestec cu 10 participări de compoziții crescătoare a dioxidului de carbon (CO₂), de la 10 % la 90 %.

Simularea injectiei de dioxid de carbon (CO₂) a urmărit tendința de evoluție a punctului minim de miscibilitate (P.M.M.)

În tabelul 6.3. sunt prezentate atât compozițiile, cât și punctele critice determinate cu ajutorul simulatorului. [75]

- **Prezentarea compozițiilor amestecului binar și determinarea parametrilor critic (pc, Tc)**

Tabelul 6.3. Compoziția amestecurilor CO₂ – n-C₈H₁₈ și valorile punctelor critice (p_c, T_c)

Nr.Crt.	Compoziția		Presiunea critică	Temperatura critică
	<i>n_{CO₂}</i>	<i>n_{C₈H₁₈}</i>	bar	K
1	0,9	0,10	132,1357	374,1915
2	0,88	0,12	137,2143	386,8022
3	0,878	0,122	137,6052	388,0157
4	0,875	0,125	138,1631	389,848
5	0,871	0,129	138,8317	392,2336
6	0,80	0,20	140,8177	431,3168
7	0,60	0,40	103,0243	505,5429
8	0,40	0,60	70,9363	539,5574
9	0,20	0,80	46,7546	559,8587
10	0,10	0,90	36,8862	567,2807

Interpretarea rezultatelor

Diagramele analizate în subcapitolul precedent au fost suprapuse în figura 6.3., a grupului celor 10 amestecuri binare.

Din figura 6.4, unde este reprezentată curba punctelor critice, se poate observa că se păstrează forma generală a curbei loc geometric al punctelor critice ale amestecurilor binare.

Din calculele de regresie încercate, potrivirea cea mai bună a fost aceea a unui arc de parabolă cu ecuația:

$$p_{cr} = -2E^{-08}T_{Cr}^4 + 3E^{-05}T_{Cr}^3 - 0,0302T_{Cr}^2 + 12,183T_{Cr} - 166,9$$

Această ecuație reprezintă curba presiunii minime de miscibilitate (P.M.M.) pentru amestecurile analizate.

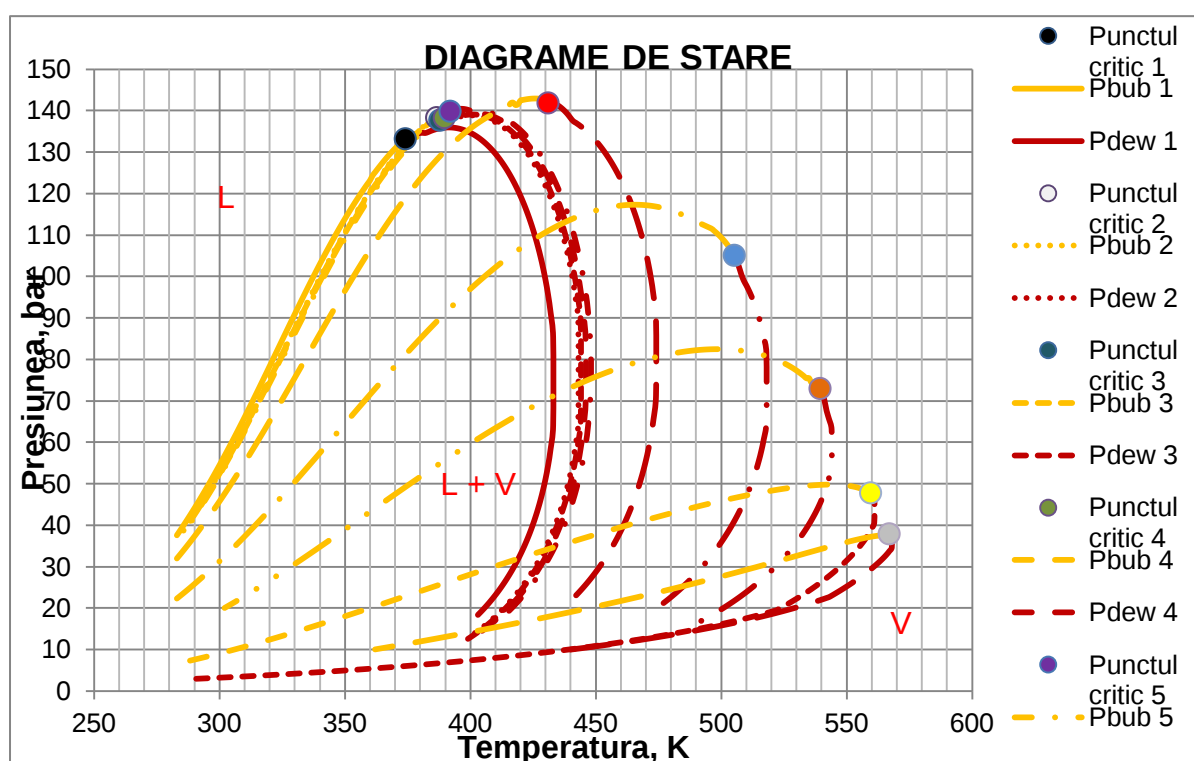


Fig.6.3. Diagrama de stare a grupului de amestec $\text{CO}_2 - \text{n-C}_8\text{H}_{18}$

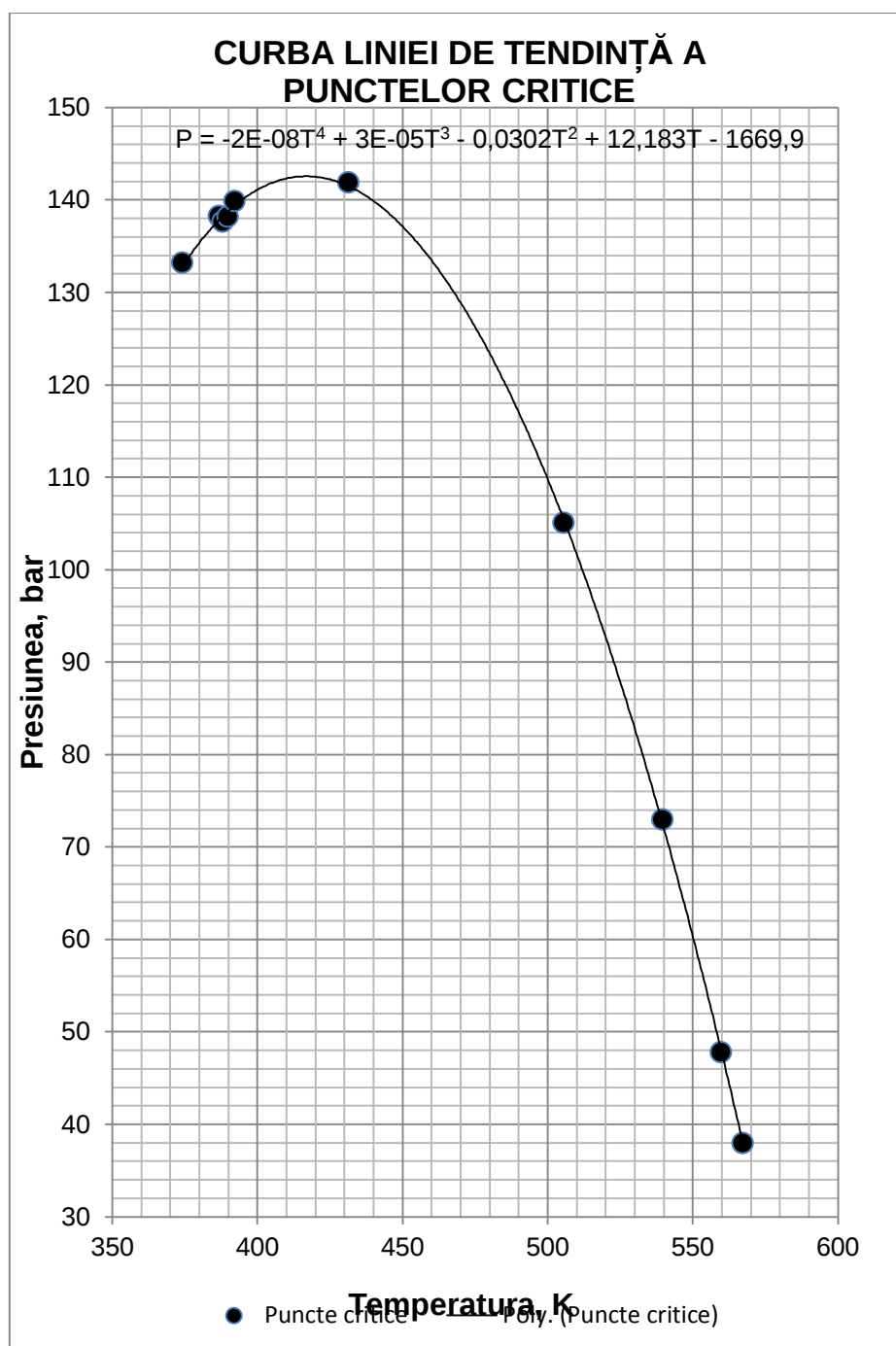


Fig.6.4. Curba loc geometric a punctelor critice ale compozițiilor CO_2 -n- C_8H_{18} analizate
 Subcapitolul 6 cuprinde un studiu de caz privind simularea comportării de fază a dioxidului de carbon (CO_2) într-un zăcământ de țiței.

- **Compoziția probelor din sonda (X) analizată**

Analiza de laborator a probelor de țiței pentru sonda X analizată a fost prezentată în tabelul 6.4.

Compoziții superiori hexanului au fost grupați în patru pseudocompoziții folosind criteriul masei moleculare medii.

În tabelul 6.5. același sistem este modelat cu un singur pseudocomponent, C7+, care va fi folosit în calculele de flash realizate.

Tabelul 6.4. Analizele de laborator

Componentul	Gaz Rezultat		Țiței mort		Fluid de la talpa sondei			Compoziția fracției		Densitatea estimată	Greutatea moleculară					
	Wt%	Mol%	Wt%	Mol%	Wt%	Mol%		Wt%	Mol%	g/cm ³	g/mol					
N ₂	3,402	4,056	0,000	0,000	1,240	2,907										
CO ₂	0,245	0,186	0,000	0,000	0,089	0,133										
nC ₁	19,098	39,764	0,000	0,000	6,960	28,494										
nC ₂	17,618	19,568	0,067	0,328	6,464	14,115										
nC ₃	24,349	18,441	0,430	1,434	9,151	13,620										
iC ₄	4,859	2,792	0,249	0,632	1,929	2,180										
nC ₄	14,736	8,467	1,251	3,170	6,166	6,966										
neo-C ₅	0,033	,015	0,002	0,003	0,013	0,012										
iC ₅	3,700	1,712	0,918	1,874	1,932	1,7588										
nC ₅	6,287	2,910	2,328	4,750	3,771	3,431										
C ₆	3,770	1,461	5,289	9,037	4,736	3,608										
Benzen	0,164	0,070	0,491	0,926	0,372	0,313						C7+	57,549	22,776	0,805	166
C ₇	1,219	0,406	7,246	10,648	5,049	3,309										
Toluen	0,058	0,0201	0,889	1,421	0,586	0,418										
C ₈	0,358	0,105	8,497	10,951	5,530	3,179										
Etil-Benzen	0,002	0,001	0,098	0,136	0,063	0,039										
M-, P- Xilen	0,010	0,003	0,653	0,906	0,419	0,259										
O-Xilen	0,001	<0,001	0,538	0,746	0,342	0,212										
C ₉	0,052	0,014	7,740	8,885	4,938	2,528										
C ₁₀	0,014	0,003	8,111	8,394	5,160	2,381										
C ₁₁	0,015	0,003	7,113	6,700	4,526	1,901										
C ₁₂	0,006	0,001	5,769	4,986	3,668	1,414	C12+	30,564	8,237	0,850	244					
C ₁₃	0,004	0,001	5,381	4,298	3,421	1,219										
C ₁₄	0,000	0,000	4,395	3,262	2,793	0,925										
C ₁₅	0,000	0,000	3,860	2,676	2,453	0,758										
C ₁₆	0,000	0,000	3,198	2,079	2,032	0,589										
C ₁₇	0,000	0,000	3,314	2,029	2,106	0,575										
C ₁₈	0,000	0,000	2,672	1,546	1,698	0,438										
C ₁₉	0,000	0,000	2,022	1,109	1,285	0,314										
C ₂₀	0,000	0,000	1,945	1,014	1,236	0,287						C20+	11,108	2,005	0,890	364
C ₂₁	0,000	0,000	1,728	0,858	1,098	0,243										
C ₂₂	0,000	0,000	1,539	0,729	0,978	0,207										
C ₂₃	0,000	0,000	1,366	0,620	0,868	0,176										
C ₂₄	0,000	0,000	1,210	0,526	0,769	0,149										
C ₂₅	0,000	0,000	1,079	0,451	0,686	0,128										
C ₂₆	0,000	0,000	0,987	0,396	0,627	0,112										
C ₂₇	0,000	0,000	0,881	0,341	0,560	0,097										
C ₂₈	0,000	0,000	0,795	0,296	0,505	0,084										
C ₂₉	0,000	0,000	0,711	0,256	0,452	0,073										
C ₃₀	0,000	0,000	0,650	0,226	0,413	0,064										
C ₃₁	0,000	0,000	0,579	0,195	0,368	0,055										
C ₃₂	0,000	0,000	0,519	0,169	0,330	0,048										
C ₃₃	0,000	0,000	0,466	0,148	0,296	0,042										
C ₃₄	0,000	0,000	0,424	0,130	0,270	0,037										
C ₃₅	0,000	0,000	0,383	0,114	0,243	0,032										
C ₃₆₊	0,000	0,000	2,217	0,605	1,409	0,171	C36+	1,409	0,171	0,925	540					
Total	100	100	100	100	100	100		100	100	-	65,7					

- **Prezentarea compozițiilor amestecurilor CO₂-țiței și a parametrilor critici (p_c, T_c)**

Prezentul studiu a luat în considerare 7 compoziții țiței-CO₂ în varianta caracterizării componentelor grei printr-un singur pseudocomponent, C₇₊.

Pentru cele 7 compoziții s-au calculat parametrii critici cu ajutorul simulatorului propriu.

În tabelul 6.6. sunt prezentate valorile compozițiilor amestecurilor și valorile punctelor critice.

Tabelul 6.5 Compozițiile amestecurilor CO₂-țiței utilizând pseudocomponentul C₇₊

Compoziția	z ₁		z ₂	z ₃	z ₄	z ₅	z ₆	z ₇
	%	Mol	Mol	Mol	Mol	Mol	Mol	Mol
CO ₂	0	0	0,01	0,05	0,07	0,1	0,15	0,2
C ₁	31,534	0,315534	0,31219	0,29957	0,29327	0,28381	0,26804	0,25227
C ₂	14,115	0,14115	0,13974	0,13409	0,13127	0,12704	0,11998	0,11292
C ₃	13,621	0,13621	0,13485	0,12940	0,12668	0,12259	0,11578	0,10897
C ₃	2,18	0,0218	0,02158	0,02071	0,02027	0,01962	0,01853	0,01744
C ₄	6,966	0,06966	0,06896	0,06618	0,06478	0,06269	0,05921	0,05573
i-C ₅	1,77	0,0177	0,01752	0,01682	0,01646	0,01593	0,01505	0,01416
n-C ₅	3,43	0,0343	0,03396	0,03259	0,03190	0,03087	0,02916	0,02744
n-C ₆	3,608	0,03608	0,03572	0,03428	0,03355	0,03247	0,03067	0,02886
C ₇₊	22,776	0,22776	0,22548	0,21637	0,21182	0,20498	0,19360	0,18221
Total	100	1	1	1	1	1	1	1

Tabelul 6.6. Compoziția amestecurilor CO₂-țiței și valorile punctelor critice (p_c, T_c)

Numărul compoziției	Fracția de CO ₂	p _c	T _c
	%	bar	K
1	0	98,1495	447,4883
2	1	99,6972	446,6699
3	5	102,0345	443,0718
4	7	102,2009	441,2067
5	10	104,8867	438,3884
6	15	107,6657	433,3983
7	20	110,2833	427,2434

- Interpretarea rezultatelor simulării injectiei de CO₂ într-un zăcământ de țiței

În cadrul analizei injectiei de dioxid de carbon într-un zăcământ de țiței, este necesar a se cunoaște presiunea minimă de miscibilitate (P.M.M.) pentru situația dislocuirii miscibile cu dioxid de carbon. S-a procedat la suprapunerea diagramelor de stare care corespund participării fracțiilor injectate de dioxid de carbon în strat și a rezultat diagrama 6.5. S-a procedat la regresia punctelor critice rezultând curba liniei de tendință a punctelor critice din figura 6.6.

Ecuția care definește locul geometric al punctelor critice reprezentând presiunea minimă de miscibilitate este:

$$p_{cr} = -0,0083T_c^2 + 6,6962T_c - 1231,6$$

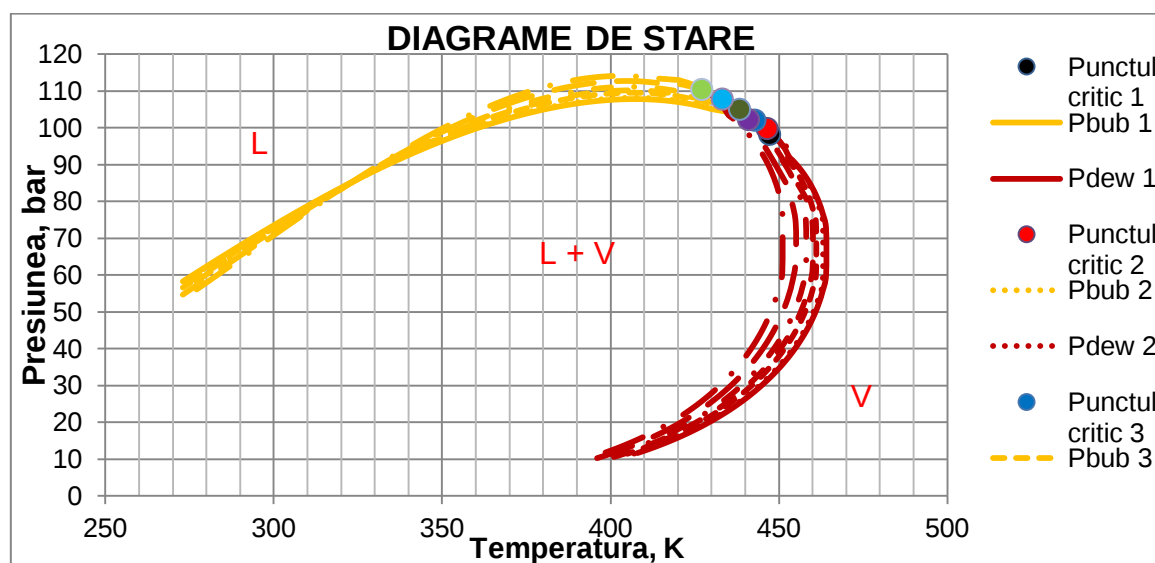


Fig.6.5. Diagrama de stare a grupului de amestec CO₂-țiței

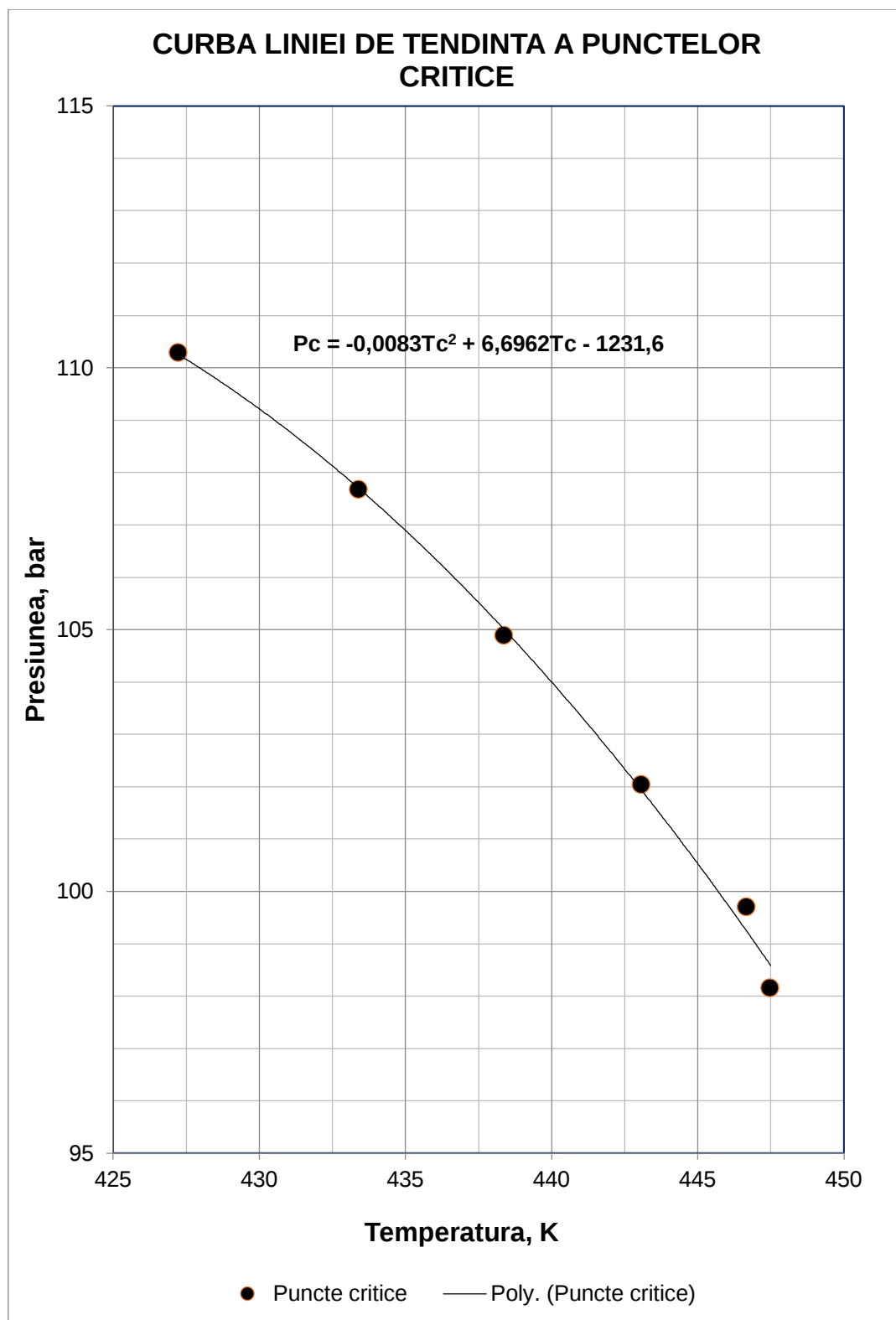


Fig.6.6.Curba loc geometric a punctelor critice ale compozițiilor CO₂-țiței analizate

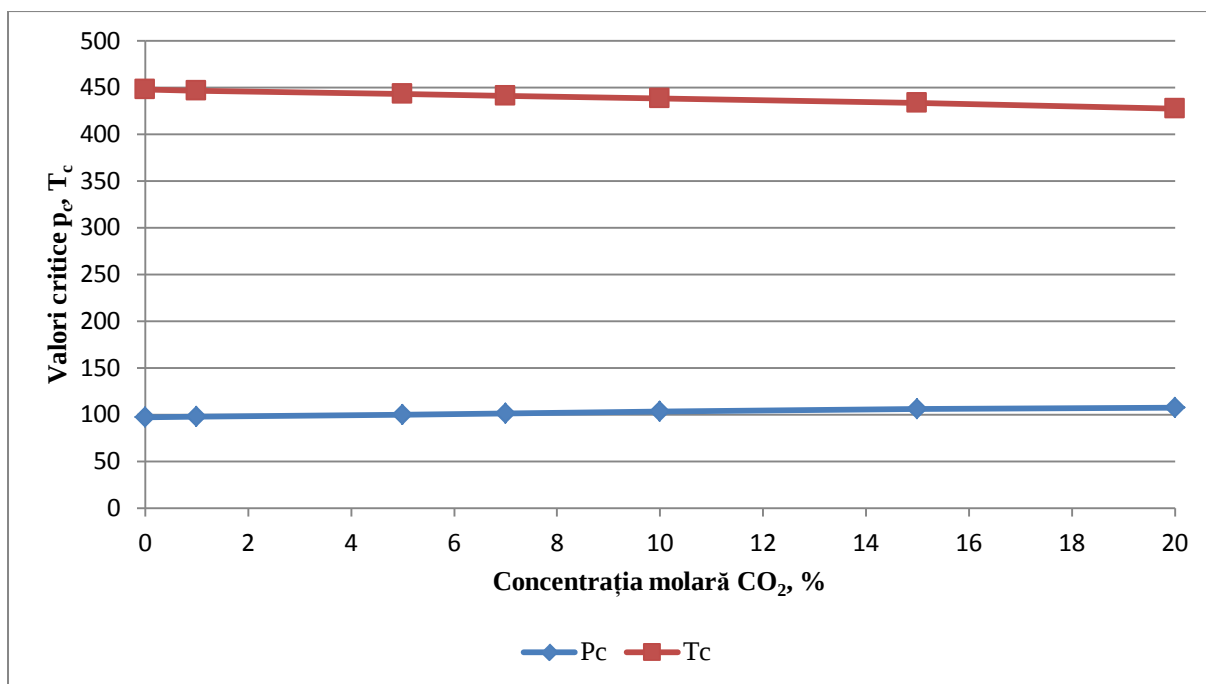


Fig.6.7. Curba presiunilor critice (p_c), respectiv temperaturilor critice (T_c) funcție de concentrația în CO₂ (%) injectată

În figura 6.7. s-au reprezentat parametrii critici (P_{cr} , T_{cr}), funcție de concentrația molară dioxid de carbon, (CO₂) %.

În concluzie, analiza miscibilității dioxidului de carbon cu amestec complex de hidrocarburi în vederea injectării într-un zăcământ de țiței, poate să fie făcută utilizând diagramele de stare și construirea curbei liniei de tendință a punctelor critice, pentru determinarea presiunii minime de miscibilitate (P M M).

Această metode de determinare a punctului minim de miscibilitate nu face apel la diagrame ternare de miscibilitate, poate fi analizat global amestecul, iar curbelor rezultate din regresii pot fi introduse în simulator reducând timpul de calcul.

CAPITOLUL 7. CONCLUZII ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE ALE AUTORULUI

I. CONCLUZII

1. Parametrii critici ai sistemelor multicomponente, în particular ai sistemelor de hidrocarburi, au fost modelați prin folosirea energiei libere Helmholtz. Algoritmii de calcul sunt concepuți de autor, iar programele de calcul au fost scrise în limbaj C#. Condițiile critice ale unui sistem de hidrocarburi au fost modelate cu ajutorul energiei libere Helmholtz. Au fost detaliați algoritmi prezentați în Anexa 1, iar scrierea programelor de calcul s-a făcut utilizând limbajul C#.

Au fost studiate 32 de sisteme pentru care au fost disponibili parametri critici: 14 amestecuri cu 3 componenți, 6 amestecuri cu 5 componenți, 2 amestecuri cu 6 componenți, 2 amestecuri cu 7 componenți și un amestec cu 12 componenți. Rezultatele s-au comparat cu cele din literatura de specialitate [61]. Erorile relative pentru temperaturile critice se înscriu în marja 0,04 % (pentru compoziția 31) și 3,76 % (pentru compoziția 25). Pentru presiunile critice, valorile erorilor relative se înscriu în marja 0,0084 % (pentru compoziția 15) și 12,67 % (pentru compoziția 31).

Se poate considera că acest grad de precizie este satisfăcător dacă avem în vedere datele existente în literatura de specialitate, care arată, de obicei, intervale mai largi de eroare, și anume: între 0,05 % și 4 % pentru temperatura critică și între 0,009 % și 13 % pentru presiunea critică.

2. Studiul stabilității termodinamice a sistemelor de hidrocarburi s-a făcut utilizând conceptul termodinamic de energie liberă Gibbs. Pentru rezolvarea acestei probleme, autorul a studiat și calculat coeficienții de fugacitate folosind diferite ecuații cubice de stare - Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, în funcție de recomandările din literatura de specialitate referitoare la domeniile de presiune și temperatură, respectiv tipurile de sisteme, pentru care erorile sunt cele mai mici.

Au fost concepuți algoritmi de calcul, iar programele aferente au fost scrise în limbajele FORTRAN 2008 și C# .

Obiectul urmărit a fost cel al preciziei celei mai bune pentru determinarea factorului de neidealitate „Z”. Aceste calcule preliminare au stat la baza construcției procedurilor „Liquid-Like” și „Vapour-Like”, proceduri ce vizează determinarea stabilității sistemelor analizate.

Analizele comparative ale prezentului studiu cu datele din literatura de specialitate au scos în evidență următoarele concluzii:

- Testul de stabilitate pentru faza vapori (Vapour-Like) este într-o foarte bună concordanță cu rezultatul testului de stabilitate din literatura de specialitate (parametrul termodinamic S_V are valoarea 1,01185 în lucrarea prezentată și 1,01180 în literatura de specialitate[79]).
- Testul de stabilitate pentru faza lichidă (Liquid-Like) prezintă aceeași concordanță (parametrul termodinamic S_L are valoarea 1,01657 pentru prezenta lucrare și valoarea 1,0168 în literatura de specialitate[79]).

3. Calculul echilibrului lichid-vapori (calcul de flash) s-a realizat utilizând ecuația Rachford-Rice, iar programul de calcul a fost scris în limbaj C# și este prezentat în Anexa 3.

În cadrul analizei calculului echilibrului lichid-vapori s-au verificat următoarele probleme:

- Determinarea fracțiilor de vapori și de lichid pentru diferite compoziții, respectiv presiuni și temperaturi și compararea lor cu datele disponibile în literatura de specialitate.
- Testarea celor 2 metode de inițializare a coeficienților de echilibru ($K_i = y_i/x_i$) în procesul iterativ de rezolvare al calculului de echilibru lichid-vapori (Metoda empirică a coeficienților Wilson și metoda preluării coeficienților din cadrul testului de stabilitate).
- Testarea și verificarea a două metode de rezolvare a ecuației Rachford-Rice și anume: metoda biseecției și metoda Newton-Rapshon.

Pentru sistemul ternar, cu compoziția: $z_{C_1} = 0,57$, $z_{nC_4} = 0,41$, $z_{C_{10}} = 0,02$ la presiunea de 103,42 bar și temperatura de 410,88 K, (Cap. 4) au rezultat valori ale fracției de vapori (F_V) sensibil apropiate de valorile din literatura de specialitate. ($F_V=0,56806$ în prezenta lucrare și $F_V=0,56668$ [79]).

4. Construcția anvelopei diagramei de stare în coordonate (p-T) pentru amestecuri complexe de hidrocarburi s-a bazat pe un algoritm propriu de calcul al presiunii de

saturație, programat în limbaj C# și o metodologie de trasare a diagramelor de stare propusă de autor pentru care a fost conceput un program de calcul scris în limbaj C#.

Construcția curbelor „început de vaporizare (Bubble Points)” și a curbelor „început de condensare (Dew Points)”, s-a făcut pe baza analizei stabilității sistemelor de hidrocarburi, prezentate prin cele două teste „Liquid Like” și „Vapour-Like”, cu alte cuvinte, utilizarea metodologiei stabilității termodinamice în apropierea celor două curbe amintite.

Prezentul model se remarcă prin:

- a) Robustețea și acuratețea algoritmului, rezultate din folosirea limbajului C#.
- b) Posibilitatea de a schimba ecuațiile de stare folosite și de a compara rezultatele.
- c) În cadrul modelului propus se poate interveni la calibrarea ecuațiilor de stare prin introducerea corecțiilor din datele experimentale (coeficienții binari de interacțiune, k_{ij} , compoziția sistemelor prin caracterizarea pseudocomponentului). Acest lucru a avut în vedere extinderea utilizării pentru studiul injectiei de dioxid de carbon (CO_2).

Condiția este o alegere adecvată a ecuațiilor de stare, cu posibilitatea calibrării acestora, având un minim de date experimentale.

5. Cercetarea teoretică și practică a comportării de fază a amestecurilor de hidrocarburi ce conțin dioxid de carbon (CO_2) a urmărit trecerea de la sisteme complexe de hidrocarburi la sisteme care conțin dioxid de carbon (CO_2) care s-a realizat prin introducerea în procedura de calcul a coeficienților binari de interacțiune (k_{ij}), astfel încât ecuațiile care au stat la baza trasării diagramelor de stare să fie calibrate pentru a descrie cât mai corect sistemele reale de hidrocarburi ce conțin dioxid de carbon (CO_2).

Parametrul cel mai important în proiectarea unui proces de recuperare prin injecție de CO_2 este presiunea minimă de miscibilitate (P.M.M.) care reprezintă presiunea la care curgerea este monofazică (lichid sau vapori). Autorul a testat modelele concepute și prezentate în lucrare, mai întâi pentru sisteme binare, continuând apoi cu un studiu de caz pe un sistem de hidrocarburi real.

În urma analizei studiilor teoretice utilizând metodologiile realizate de autor, atât pe sistemele binare, cât și pe sistemul real de hidrocarburi, pentru diferite concentrații de dioxid de carbon (CO_2) injectat în zăcământ, au rezultat curbele de regresie ce delimitează comportarea monofazică (lichid sau vapori) de cea bifazică a sistemelor.

Lucrarea este dedicată fundamentării și susținerii studiilor atât teoretice, cât și experimentale ale transformărilor de fază ale sistemelor de hidrocarburi care conțin diferite concentrații de dioxid de carbon (CO_2).

Aplicația practică imediată este aceea de implementare a metodelor IOR/EOR (îmbunătățire/creștere a recuperării hidrocarburilor din zăcămintele ce suportă aplicarea acestor metode) prin injecție de dioxid de carbon (CO₂).

II. CONTRIBUȚII PERSONALE ALE AUTORULUI

1. Prima contribuție se referă la estimarea parametrilor critici ai sistemelor de hidrocarburi cu compoziții diverse, unele mai simple, altele mai complexe. Se cunoaște dificultatea de hidrocarburi determinării experimentale a parametrilor critici, de unde și puținătatea datelor experimentale. În lucrare sunt propuși algoritmi proprii (și programe de calcul aferente) care pornesc de la energia liberă Helmholtz, diferiți de cei citați în literatura de specialitate, care se bazează pe ecuații empirice sau pe teoria stărilor corespondente. Rezultatele sunt mai mult decât satisfăcătoare, atât ca precizie, cât și ca metodă de calcul, care asigură convergența procesului iterativ și un număr rezonabil de pași de calcul.
2. Un alt obiectiv urmărit și realizat a fost acela de a obține valori de încredere pentru factorul Z, atât pentru sisteme monofazice, cât și pentru sisteme bifazice. Au fost folosite ecuații cubice de stare, sub formă generalizată, particularizată, de la caz la caz. Prin conceperea unor algoritmi de calcul proprii, a fost posibilă identificarea spațiilor (p,T) de stabilitate termodinamică, Astfel, a fost creată premisa construirii unor proceduri proprii „Liquid-Like” și „Vapour-Like” care vizează determinarea stabilității sistemelor analizate. Aceste teste pot reduce considerabil timpul de calcul prin evitarea calculului echilibrului lichid-vapori, acolo unde sistemul este stabil, în același timp cu evitarea dificultăților și capcanelor care pot să apară în calculul echilibrului lichid-vapori.
3. Calculul echilibrului lichid-vapori (calcul de flash) s-a realizat folosind algoritmi de calcul proprii, pentru care s-au scris programe în limbaj C#, care se caracterizează prin: (1) flexibilitate, făcând posibilă utilizarea a două metode de inițializare a coeficienților de echilibru ($K_i = y_i/x_i$) în procesul iterativ de rezolvare al calculului de echilibru lichid-vapori (Metoda empirică a coeficienților Wilson și metoda preluării coeficienților din cadrul testului de stabilitate); (2) acuratețe, dovedită prin compararea erorilor față de datele de referință din literatura de specialitate, în multe cazuri erorile fiind inferioare față de alte evaluări prezente în publicațiile consultate; (3) autorul a testat pentru rezolvarea calculului echilibrului lichid-vapori diferite metode de accelerare a procesului iterativ, și

acolo unde a fost posibil, a introdus metode hibrid, de exemplu: metoda biseecției coroborată cu metoda Newton-Raphson.

4. Construcția diagramelor de stare (curbele „Început de vaporizare” și „Început de condensare”) s-a făcut pe baza unui algoritm propriu cu posibilitatea ajustării pașilor de temperatură (ΔT) și de presiune (Δp) în vederea ajustării procesului iterativ. Modelul conceput de autor se remarcă prin:
 - a) Robustețea și acuratețea algoritmului, precum și o viteză de calcul sporită, rezultată din optimizarea algoritmilor de calcul propuși, la care se adaugă și folosirea limbajului C#.
 - b) Posibilitatea de a schimba ecuațiile de stare folosite și de a compara rezultatele obținute, în vederea alegerii ecuației potrivite pentru sistemul particular studiat și, în același timp, pentru condițiile de presiune și temperatură de interes.
 - c) În cadrul modelului propus se poate interveni la calibrarea ecuațiilor de stare prin introducerea corecțiilor din datele experimentale (coeficienții binari de interacțiune, k_{ij} , compoziția sistemelor prin caracterizarea pseudocomponentului). Acest lucru a avut în vedere extinderea utilizării pentru studiul injectiei de dioxid de carbon (CO_2).
5. În cadrul simulării injectiei de dioxid de carbon (CO_2) într-un zăcământ de țiței, autorul a conceput o metodologie de calcul preliminară bazată pe studiul amestecurilor binare, hidrocarburi- CO_2 pentru determinarea presiunii minime de miscibilitate. În cazul sistemele reale de hidrocarburi, pentru diferite concentrații de dioxid de carbon, autorul a calculat și reprezentat punctul minim de miscibilitate (P.M.M). Acest lucru a fost posibil datorită dezvoltărilor anterioare referitoare la calculul echilibrului lichid-vapori și construirea unor diagrame de stare caracterizate printr-o acuratețe superioară în raport cu alte evaluări prezente în literatura de specialitate.
6. Autorul având experiență de programare în limbaje evolute (FORTRAN 2008 și C#) a modelelor matematice, a putut realiza pachete de programe care pot fi implimentate în diferite simulatoare numerice.

III. DIRECȚII DE DEZVOLTARE ALE TEZEI

1. Algoritmii din lucrare pot fi dezvoltați cu soluții noi, care pot apărea în literatura de specialitate, astfel încât timpul de rulare al programelor să se scurteze.
2. Aplicarea modelelor din lucrare pentru zăcăminte de gaze cu condensat, la care modelarea în domeniul de comportare retrogradă este dificilă.

3. Îmbunătățirea interfețelor de lucru cu utilizatorul, pentru ușurarea utilizării aplicațiilor.
4. Implementarea programelor propuse pentru simulatoarele utilizate în modelarea transportului prin conducte a hidrocarburilor.

BIBLIOGRAFIE

1. Ahmed T.H. : Comparative Study of Eight Equations of State for Predicting Hydrocarbon Volumetric Phase Behavior, SPERE(Feb.1988), 337-348.
2. Ahmed T.H. : Hydrocarbon Phase Behavior, Gulf Publishing Company, Houston, 1989.
3. Ahmed T.H. : A Practical Equation of State, paper SPE 18532, presented at the SPE Eastern Regional Meeting in Charleston, WV, Nov 1-4, 1988.
4. Asselineau, L., Bogdanic, G., and J. Vidal: A versatile algorithm for calculating vapour-liquid equilibria, Fluid Phase Equilibria, (1979).
5. Aziz K., Settari A. : Petroleum Reservoir Simulation, Applied Science Publishers Ltd., London (1979).
6. Baker L.E., Luks K.D. : Critical Point and Saturation Pressure Calculations for Multipoint Systems, SPEJ (Feb. 1980), 15-24.
7. Bjorlykke O.P., Firoozabadi A. : Measurement and Computation of Near-Critical Phase Behavior of a C₁/n-C₂₄ Binary Mixture, SPERE (May 1992), 271-277.
8. Coats K.H.: Simulation of Gas Condensate Reservoir Performance, JPT (Oct. 1985), -1870-1885.
9. Coats K.H. : An Equation of State Compositional Model, SPEJ (Oct. 1980), 363- 376
10. Coats K.H., Smart G.T. : Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data, SPERE(May 1986), 277-299.
11. Crețu I. : Hidraulica generală și subterană, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1971.
12. Crețu I. : Modelarea numerică a mișcării fluidelor în medii poroase, Editura tehnică, București, 1980.
13. Crețu I. : Hidraulica zăcămintelor de hidrocarburi, voi 1 și 2, Editura tehnică, București, 1987.
14. Crowe, A.M. and Nishio, M.: Convergence Promotion in the Simulation of Chemical Processes-the General Dominant Eigenvalue Method, AIChE J. (1975).
15. Dinu, P.O., **Pelin, Șt.**, Dinu, R.V., *Study of Thermodynamic Stability of Hydrocarbon Systems*, Buletinul Universității Petrol-Gaze din Ploiești, Seria Tehnică, Vol. LXX, Nr. 2/2018;
16. Dinu, F., Cristescu, M., **Pelin, Șt.**, *Modalități de urmărire a funcționării sondelor în pompaj de adâncime și schimbare a regimului de lucru pe baza diagramelor de dinamometrare*, Simpozionul Național „Noutăți și Perspective în Foraj-Extacție”, Universitatea „Petrol-Gaze” Ploiești, 1995, p.255;
17. Dinu, F., **Pelin, Șt.**, *Modelarea parametrilor fizici de stare a sistemelor multicomponente monofazice cu ajutorul ecuațiilor cubice de stare*, Sesiunea Științifică: „Industria de petrol și gaze – Prezent și Perspective” din 14-15 mai 1992, secția: Ingineria Zăcămintelor de hidrocarburi, I.P.G. Ploiești;
18. Firoozabadi A.: Reservoir-Fluid Phase Behavior and Volumetric Prediction With Equations of State, JPT(Aug.1988), 397-406.
19. Fulton, P.F. ș.a.- A Laboratory Investigation of Enhanced Recovery of Methane from Coal by Carbon Dioxide Injection, SPE 8930, Pittsburgh, Mai 1990
20. Fussel D.D. : Single-Well Performance Predictions for Gas Condensate Reservoirs,

- JPT (July 1973), 828-838.
21. Fussel D.D., Yanosik J.L. : An Iterative Sequence for Phase Equilibria Calculations Incorporating the Redlich-Kwong Equation of State, SPEJ(June 1978), 173-182.
 22. Fussel L.T.: A Technique for Calculating Multiphase Equilibria, SPEJ(Aug. 1979), 203-210.
 23. Gibbs, J.W.: On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, C. Works (ed.), Yale U. Press, New Haven, Connecticut (1928).
 24. Goran N., Ionescu G.F.: Creșterea recuperării petrolului, Editura Universității din Ploiești, 2003.
 25. Goran N.: Note de curs „Fizico-chimia zăcămintelor de hidrocarburi”, Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești.
 26. Graboski M.S., Daubert T.W. : A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations., 1EC PDD (1978), 17, No.4, 1. Hydrocarbon Systems, 443-448; 2. Systems Containing CO₂, H₂S, N₂, and CO, 448-454.
 27. Heidemann, R. A. and A. M. Khalil: The calculation of critical points, Paper presented at the 86th National A. I. Ch. E. Meeting, Houston, (1979).
 28. Harpelam, S.; Periti, U.M.- Study of Coal Sorption Isotherm Using Multicomponent Gases, SPE 9356, Alabama, Mai 1981.
 29. Hissrogy, d. W., Ph. D. dissertation Ohio State Univ. (1968). and W. B. Kay, “The Calculation of the Locus Curve of a Binary Hydrocarbon Sistem”, “AIChE J., (1970).
 30. Joffe, J., and D. Zudkevitch, “Predictions of Critical Properties of Mixtures: Rigorous Procedure for Binary Mixtures”, “Chem. Eng. Progr. Symposium, (1967).
 31. Kahil, A.; Masszi, D. - Cavity Stress Relief Method to Stimulate Demethanation Boreholes, SPE 12843, Pittsburgh, Mai 1984.
 32. Katz D.L., et. al. : Handbook of Natural Gas Engineering, McGraw-Hill Book Company, NY, 1959.
 33. Katz, D.L. and Kurata, F.: Retrograde Condensation, Ind. & Eng. Chem. (June 1940).
 34. Kazemi H., Vestal C.R., Shank G.D. : An Efficient Multicomponent Numerical Simulator, SPEJ (Oct. 1978), 355-368.
 35. Lewis G.N. and Randall M. Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances. McGraw-Hill Book Co, 1923.
 36. Li Y.K., Nghiem L.X., Siu A. : Phase Behavior Computations for Reservoir Fluids: Effect of Pseudo-Components on Phase Diagrams and Simulation Results, JCPT(Nov.-Dec. 1985), 29-36.
 37. Manolescu G. : Fizico-chimia zăcămintelor de hidrocarburi , EDP, București, 1964.
 38. Mehra R.K., Heidemann R.A., Aziz K. : Computation of Multiphase Equilibrium for Compositional Simulation, SPEJ (Feb. 1982), 61-68.
 39. Mehra R.K., Heidemann R.A., Aziz K. : An Accelerated Successive Substitution Algorithm, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Voi. 61, Aug. 1983.
 40. Michelsen M.L.: Saturation point calculation, Fluid Phase Equilibria, 1985.
 41. Michelsen, M. L.: Calculation of phase envelopes and critical points for multicomponent mixtures, Fluid Phase Equilibria, (1980).
 42. Michelsen M.L. and Mollerup J.M.: Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects. Tie-Line Publications, second edition, 2007.

43. Michelsen, M.L.: The Isothermal Flash Problem. Part II. Phase-Split Calculation, Fluid Phase Equilibria (1982).
44. Michelson M., Heidemann R. Calculation of critical points from cubic two-constants of state. AIChE J., (1981).
45. Michelsen M.L. : The Isothermal Flash Problem., Fluid Phase Equilibria, 9(1982), Part 1. Stability, 1-20, Part II. Phase-Split Calculation, 21-40.
46. Michelsen M. L., Mollerup J. : Partial Derivatives of Thermodynamic Properties, AIChEJ, Voi. 32, No. 8, Aug. 1986, 1389-1392.
47. Michelsen M.L. : Simplified Flash Calculations for Cubic Equation of State, Ind.Eng.Chem. PDD (1989), 25, 184-188.
48. Michelsen M.L.: The isothermal flash problem. part I. Stability Fluid Equilibria (1982). Fluid Phase Equilibria.
49. Michelsen M.L., Stenby E.H., Aavatsmark I., Belkadi A., E. Vignati, Yan W., Moggia E. and Cominelli A.: Speeding up compositional reservoir simulation through an efficient implementation of phase equilibrium calculation. SPE 163598. 2013a. SPE Reservoir Simulation Symposium, 18-20 February, The Woodlands, Texas, USA.
50. Minescu F.: Fizica Zăcămintelor de hidrocarburi, Editura Universității din Ploiești, 1994.
51. Neacșu S.: Termotehnică și mașini termice, Editura Printech, București, 2009.
52. Nghiem, L.X. and Li, Y.-K.: Application of Tangent Plane Criterion to Saturation Pressure and Temperature Computations, Fluid Phase Equilibria (1984).
53. Nghiem L.X., Aziz K., Li Y.K. : A Robust Iterative Method for Flash Calculation (Using the Soave-Redlich-Kwong or the Peng-Robinson Equation of State, SPEJ (June 1983), 521-530.
54. Nichita D.V. and Leibovici C.F.: *A rapid and robust method for solving the Rachford-Rice equation using convex transformations*, Fluid Phase Equilibria, 353:38-49, 2013.
55. **Pelin, Șt.**, Minescu, F., Neacșu, S., Eparu, C., *Considerations on the Thermodynamic Stability of Hydrocarbon Mixtures*, COFRET' 16, Bucarest, UPB-29-30 juin 2016;
56. **Pelin, Șt.**, Dinu, R.V., Dinu, P.O., *Determination of Critical Point in Hydrocarbon Systems*, Buletinul Universității Petrol-Gaze din Ploiești, Seria Tehnică, Vol. LXX, Nr. 2/2018;
57. **Pelin, Șt.**, Dinu, F., Optimizarea separării lichid-vapori utilizând ecuația de stare Peng-Robinson, Sesiunea de comunicări științifice „NOUTĂȚI ȘI PERSPECTIVE ÎN FORAJ-EXTRACȚIE”, organizator catedra de Foraj-Extracție, 3 noiembrie, Ploiești, 1994;
58. Peng D.Y. : Accelerated Successive Substitution Schemes for Bubble-Point and Dew Point Calculations, Can. J. Chem. Eng., Voi. 69, Aug. 1991, 978-985.
59. Peng, D.Y. and Robinson, D.B.: A New-Constant Equation of State, Ind. & Eng. Chem. (1976).
60. Peng D.Y., Robinson D.B. : A New Two-Constant Equation of State, I.&E.C. Fundamentals(1976), 15, No 1, 59-64.
61. Peng D.Y., Robinson D. B. : A Rigorous Method for Predicting the Critical Properties of Multicomponent Systems from an Equation of State, AIChE Journal, Vol. 23, No. 2, 1977, 137-144.
62. Peng D.Y., Robinson D.B. : Discussion of Critical Point and Saturation Pressure Calculations for Multicomponent Systems, SPEJ(Apr. 1980), 75-76.
63. Petitfrere M. : EOS based simulations of thermal and compositional flows in porous

media, lucrare de doctorat, Specializarea: Mecanica Fludelor, Universite de Pau et des Pays de L'Adour, 2014.

64. Popa C. Gh.: Programarea în fortran și metode numerice, IPG Ploiești, 1978.
65. Prausnitz, J. M., and P. L. Chueh, "Computer Calculations for High Pressure Vapor Liquid Equilibria", Prentice Hall Englewood Cliffs, N. J. (1968).
66. Redlich, O. and Kwong, J.N.S.: On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, Chem. Rev. (1949).
67. Richardson, J.S. ș.a._ The TEAM Project Reserves Analysis: A Comprehensive Evaluation to Predict Ultimate Recovery for Coalbed Methane, SPE 9105, Alabama, Mai 1981.
68. Robinson, D.B., Peng, D.Y., and Ng, H.-Y.: Capabilities of the Peng - Robinson Programs, Part 2: Three-Phase and Hydrate Calculations, Hydrocarbon Proc. (1979).
69. Robinson, D.B. and Peng, D.Y.: The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions, Research Report 28, Gas Producers Assn., Tulsa, Oklahoma (1978).
70. Soave G. : Equilibrium Constants From a Modified Redlich-Kwong Equation of State, Chem. Eng. Sci. (1972), 27, No.6, 1197-1203.
71. Soreide 1, Whitson C.H. : Discussion of A Systematic and Consistent Approach To Determine Binary Interaction Coefficients for the Peng-Robinson Equation of State, SPERE (May 1990), 260-261.
72. Spear R.R., R. L. Robinson, Jr., and K. C. Chao, "Critical States of Mixtures and Equations of State", Ind. Eng. Chem. Fundamentals, (1973).
73. Stephani E., Thomas F.B., Bennion D.B.: New Approach in Gas Injection Miscible Processes Modeling in Compositional Simulation, Hycal Energy Research Laboratories Ltd.
74. Stevenson, M.D. ș.a.- Adsorption/Desorption of Multicomponent Gas Mixtures at In-Seam Conditions, SPE 23026, Perth, Nov. 1991.
75. Stradi A.B., Brennecke J.F., Kohn J.P. and Stadtherr M.A.: Reliable Computation of Mixture Critical Points, Department of Chemical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN 46556, USA, December 1999 (revised, July 2000).
76. Van der Waals, J.D.: Continuity of the Gaseous and Liquid State of Matter (1873).
77. Vidal J. : Thermodynamics applications in chemical engineering and the petroleum industry. Institut Francais du Petrole Publication, 1997.
78. Wang P., Stenby E.H.: Non-iterative Phase Equilibrium Calculations Algorithm in Compositional Reservoir Simulation, Part 1. Two-phase Flash, International Energy Agency Collaborative Project on Enhanced Oil Recovery, 14th International Workshop and Symposium, Oct. 17-21, 1993, Salzburg, Austria.
79. Whitson C.H., Brule M.R., Phase Behaviour, Society of Petroleum Engineers Inc, Richardson, Texas, 2000.
80. Whitson C.H. and Michelsen M.L.: The Negative Flash, Phase Equilibria (1989).
81. Wilson, G.M.: "A Modified Redlich-Kwong Equation of State, Application to General Physical Data Calculations," paper 15c present at the 1969 AIChE Natl. Meeting Cleveland, Ohio
82. Zudkevitch, D. and Joffe, J.: Correlation and Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium with the Redlich-Kwong Equation of State, AIChE J. (1970).