

**Zeitschrift:** Bulletin für angewandte Geologie  
**Herausgeber:** Schweizerische Vereinigung der Petroleum-Geologen und –Ingenieure;  
Schweizerische Fachgruppe für Ingenieur-Geologie  
**Band:** 2 (1997)  
**Heft:** 1

**Artikel:** Veränderung der Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen eines  
Öl/Gas-Stoffsystems bei Variation der Temperatur  
**Autor:** Pahlavan, H. / Rahimian, I.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-219962>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 01.05.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# Veränderung der Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen eines Öl / Gas-Stoffsystems bei Variation der Temperatur\*

mit 9 Figuren und 1 Tabelle

H. PAHLAVAN<sup>1)</sup> und I. RAHIMIAN<sup>2)</sup>

## Abstract

The simulation of the phase behaviour of gas/oil systems is of great importance for the evaluation of enhanced oil recovery (EOR) method such as steam injection process. The purpose of the present investigation was the description of the influence of temperature and pressure on the equilibrium ratio of low boilingpoint hydrocarbons on the phase equilibrium during the steam injection process. The possibility to describe the behaviour of the gas/oil system with the equation of state was investigated for the large temperature range occurring during the steam injection process on heavy crude oil. The equilibrium ratios have been calculated using the measured phase composition. The comparison of the experimentally determined equilibrium ratios with the theoretical equilibrium ratios obtained with the Peng - Robinson (PR) equation shows a fairly good agreement. It was concluded that it is possible to describe the behaviour of the gas/oil system over the whole temperature range (34°C to 320°C) with the Peng - Robinson equation of state.

## Zusammenfassung

Zur Beurteilung der Effizienz tertiärer Förderverfahren wie z.B. des Dampfplutens ist die Simulation des Phasenverhaltens des Öl / Gas-Systems von grosser Bedeutung. Das Ziel der Untersuchungen war es, den Einfluss von Temperatur und Druck auf das Verteilungsverhalten niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe in den beim Dampfpluten vorliegenden Gleichgewichtsphasen zu untersuchen. Es wurde überprüft, ob sich das Verhalten des Öl / Gas-Systems auch in einem so weiten Temperaturbereich geschlossen durch eine Zustandsgleichung beschreiben lässt. Aus den gemessenen Phasenzusammensetzungen wurde die Verteilungskoeffizienten berechnet. Der Vergleich der experimentell gefundenen Verteilungskoeffizienten mit den nach Peng-Robinson berechneten zeigt, dass die Peng-Robinson-Gleichung das Verhalten des Systems über den gesamten Temperaturbereich (34°C bis 320°C) näherungsweise gut wiedergibt.

## 1. Einleitung

Dem weltweiten Bedarf an Mineralölprodukten von zur Zeit jährlich 3,3 Milliarden Tonnen stehen in etwa 136 Milliarden Tonnen sicher gewinnbare Erdölreserven gegenüber (Weltenergie 1991). Allein die erwartete Steigerung des jährlichen Mineralölbedarfes beträgt ca. 2,2 Milliarden Barrel innerhalb einer Dekade (Sub-

\* Auszug aus Dissertation Pahlavan 1995.

1) TNO, Institute of Applied Geoscience, Department of Geo-Energy, Schoemakerstraat 97, P.O. Box 6012, NL-2600 JA Delft.

2) Institut für Erdöl- und Erdgasforschung, Clausthal - Zellerfeld.

roto 1992). Somit sind ohne Neuerschließung von Reserven die bekannten Erdölvorkommen in weniger als 50 Jahren erschöpft. Langfristig ist deshalb eine Erweiterung der Reserven erforderlich. Obwohl beim derzeitigen Ölpreisniveau die Förderung schwerer Erdöle noch unwirtschaftlich ist, wird deren Gewinnung in Zukunft weltweit stark zunehmen (Bonse-Geuking 1994). Beim Einsatz primärer und sekundärer Gewinnungsmassnahmen bleiben durchschnittlich zwei Drittel der initialen Ölsättigung im Lagerstättengestein zurück (Kessel 1986). Deshalb weisen verbesserte Gewinnungsprozesse («Enhanced Oil Recovery») enormes Potential bei der Erschließung neuer Reserven auf. Bei der Gewinnung von schweren Ölen spielen besonders thermische Verfahren eine wichtige Rolle. Als bekannteste und optimale Methode darf die zyklische Dampfinjektion oder «huff 'n-puff»-Methode bezeichnet werden. Erfolgreiche Pilotversuche sind auch in Alberta/Kanada und Orinoco-Gürtel/Venezuela durchgeführt worden. In der Bundesrepublik Deutschland werden Dampfflutverfahren für die Gewinnung aus Lagerstätten des Emslandes eingesetzt. Die bei der Verdrängung von Öl durch Wasserdampf ablaufenden Prozesse beruhen im wesentlichen auf der Änderung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Lagerstättenfluide mit der Temperatur. Die Druckabhängigkeit spielt eine untergeordnete Rolle. Wichtig für alle thermischen Entölungsmassnahmen ist der Stofftransport unter Wechsel des Aggregatzustandes. Die Existenz der mobilen, wasserreichen Gasphase bei höheren Temperaturen erlaubt die Verdampfung von intermediären und im geringeren Mass von schweren Komponenten des Öles. Aufgrund der hohen Mobilität der Gasphase werden diese Komponenten in die vorderen Bereiche der Flutfront, die niedrigere Temperaturen aufweisen, transportiert. Dort bilden sich Kondensationszonen aus, in denen sich leichte bis mittelschwere Komponenten anreichern können (Kessel et al. 1994). Zur Beschreibung dieses Entölungsmechanismus ist es notwendig, die Abhängigkeit der jeweiligen Phasenzusammensetzung von Druck und Temperatur bei gegebener Gesamtzusammensetzung des Lagerstätteninhalts zu kennen. Die Verteilungsverhalten einzelner Komponenten in Mehrphasengemischen wird durch ihre Verteilungskoeffizienten wiedergegeben.

Es wurden in der Literatur bisher kaum über Phasengleichgewichtsmessungen an Erdölen bei Temperaturen, wie sie beim Dampffluten auftreten, berichtet. Da Hochtemperatur- Verteilungskoeffizienten von Erdölkomponenten sowohl für das Verständnis des Entölungsmechanismus thermischer EOR- Massnahmen, als auch für die Gewinnungsplanung und Lagerstättenentwicklung unerlässlich sind, kommt ihrer Kenntnis eine erhebliche technische und wirtschaftliche Bedeutung zu.

Bei der Entwicklung von Lagerstätten und der Planung von Gewinnungsprozessen werden verstärkt numerische Simulationen eingesetzt. Dabei werden zur Berechnung der beim Dampfflutprozess zu erwartenden Phasenzusammensetzungen in der Regel die Zustandsgleichungen von Peng-Robinson (Peng and Robinson 1976) oder Redlich-Kwong (Redlich and Kwong 1942) herangezogen. Die für die Berechnungen mit diesen Zustandsgleichungen benötigten stoffspezifischen Daten wie kritische Temperatur, kritischer Druck und azentrischer Faktor für die höhermolekularen Verbindungen, die in der Regel den überwiegenden Massenanteil des Schweröles darstellen, sind jedoch nicht bekannt. Deshalb müssen die Parameter der jeweils verwendeten Zustandsgleichung an experimentell ermittelte Verteilungskoeffizienten angepasst werden.

Die Untersuchung hat das Ziel, thermodynamische Grundlagen anhand von Messungen zu erarbeiten, die am System Schweröl, Begleitgas gewonnen worden sind. Im Mittelpunkt der Untersuchungen steht das Verteilungsverhalten einzelner Komponenten in den untersuchten Mehrphasengemischen. In den letzten Jahren wurde das Verhalten von einfachen Mehrkomponentensystemen bereits eingehend untersucht. Dies führte zu einer deutlichen Verfeinerung des thermodynamischen Modells zur Berechnung des Phasenverhaltens komplexer Mischungen. Die vorliegende Untersuchungen soll diese Modellvorstellung auf das extrem komplexe System «Rohöl», das aus einer Vielzahl von Substanzen mit sehr unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften besteht, übertragen.

Insbesondere soll untersucht werden, ob sich das Verhalten des Erdöl-Erdgas-Systems auch in einem so weitem Temperaturbereich, wie er beim Dampfprozess auftritt, geschlossen durch eine Zustandsgleichung beschreiben lässt. Hierfür wurde die Peng-Robinson-Gleichung ausgewählt. Dazu war es notwendig, Verteilungskoeffizienten im Gas-Öl-System in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu bestimmen. Hierfür stand ein norddeutsches Schweröl mit Begleitgas zur Verfügung. In Anlehnung an die Bedingungen, die beim Dampfprozessen auftreten, wurden Temperaturen zwischen 34°C (Lagerstättentemperatur) bis 320°C (Temperatur des injizierten Dampfes) gewählt. In den entstandenen Phasen wurde nach Einstellung des Gleichgewichtes die Alkanverteilung bestimmt. Daraus liessen sich Verteilungskoeffizienten der leichtsiedenden Komponenten in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ermitteln.

Als Kriterium für die mit der Zustandsgleichung nach Peng-Robinson erreichbare Wiedergabegenauigkeit für Verteilungskoeffizienten der niedrig siedenden Alkane diente der Vergleich von berechneten mit experimentell ermittelten K-Werten. Dieser Vergleich gibt Auskunft über die Eignung der Zustandsgleichung zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Erdölen im Temperaturbereich von 34°C bis 320°C.

## **2. Berechnung des Phasengleichgewichts**

Der Zustand zweier Phasen in einem geschlossenen System wird durch die Zusammensetzung und die intensiven Größen Temperatur und Druck vollständig beschrieben. Das physikalische Verhalten von gas-flüssig Gleichgewichtssystemen lässt sich u.a. mit Hilfe von Zustandsgleichungen beschreiben (Benedict, Webb, and Rubin 1942) (Soave 1972) (Lee and Kesler 1975). Diese sind meist nur für einen begrenzten Anwendungsbereich, wie zum Beispiel für eine Phase oder eine bestimmte Verbindungsklasse (Kohlenwasserstoffe), gültig (Prausnitz and Gemehling 1979,1980). Obwohl zahlreiche Zustandsgleichungen existieren, geben nur wenige alle Eigenschaften sowohl der flüssigen als auch der gasförmigen Phase hinreichend genau wieder.

Zustandsgleichungen, die Fugazitätskoeffizienten benutzen, haben den Vorteil, dass die Wahl eines Bezugzustandes, welcher bei der Berechnung von Aktivitätskoeffizienten benötigt wird, entfällt. Die Einführung eines Bezugzustandes bereitet besondere Schwierigkeiten bei Mehrkomponentensystemen, in denen eine oder mehrere Komponenten überkritisch vorliegen. In realen Gasgemischen ist die Fu-

gazität in erster Näherung gleich dem Partialdruck; in zweiter Näherung muss dieser Partialdruck korrigiert werden, um den Wechselwirkungskräften Rechnung zu tragen (Prausnitz and Gemehling 1979,1980). Die Fugazität einer Komponente hängt von den Variablen Druck und Temperatur sowie von der Zusammensetzung der Phase ab. Für die Fugazitäten beider Phasen gelten folgende Gleichungen:

$$f_i^l = \phi_i \cdot x_i \cdot p \quad \text{flüssige Phase} \quad (1)$$

$$f_i^v = \phi_i \cdot y_i \cdot p \quad \text{Gasphase} \quad (2)$$

Hierbei ist  $p$  der Systemdruck,  $\phi_i$  der Fugazitätskoeffizient einer Komponente  $i$ ,  $y_i$  der Molenbruch einer Komponente  $i$  in der Gasphase und  $x_i$  der Molenbruch einer Komponente  $i$  in der flüssigen Phase.

Im Falle des Gleichgewichts beider Phasen gilt also:

$$x_i \cdot \phi_i^l = y_i \cdot \phi_i^v \quad (3)$$

Das Verhältnis der Molenbrüche für jede Komponente unter Gleichgewichtsbedingungen heisst Verteilungskoeffizient  $K_i$  der Komponente  $i$ :

$$K_i = \phi_i^l / \phi_i^v \quad (4)$$

bzw.:

$$K_i = y_i / x_i \quad (5)$$

Der Verteilungskoeffizient beschreibt die Verteilung der Komponente  $i$  auf die Gleichgewichtsphasen. Er ist ein Funktion von Druck, Temperatur und Zusammensetzung des Stoffsystems. Die beiden Beziehungen (4 bzw. 5) erlauben die Bestimmung der Phasenzusammensetzung und der relativen Phasenvolumenanteile, wenn der  $K$ -Wert für jede Komponente bekannt ist, z.B. durch Berechnung der Fugazitätskoeffizienten unter Gleichgewichtsbedingungen. Da die zu berechnenden Fugazitätskoeffizienten wiederum von den Molenbrüchen  $x_i$  und  $y_i$  den gesuchten Unbekannten, abhängen, ist die Lösung dieser Gleichung nur iterativ möglich.

In der vorliegenden Untersuchungen wurden Phasengleichgewichtsberechnungen für Kohlenwasserstoffgemische in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Systemzusammensetzung durchgeführt. Da die Gleichgewichtsberechnungen für Temperaturen durchgeführt werden sollten, die oberhalb der kritischen Temperaturen einiger in der Mischung enthaltener Komponenten liegen, wurden Fugazitätskoeffizienten für beide Phasen berechnet. Diese Berechnung erfolgte mittels der Zustandsgleichung von Peng- Robinson. Diese ist in der Lage, sowohl die Eigenschaften der gasförmigen als auch der flüssigen Phase in gleicher Weise wiederzugeben.

Zur Berechnung des Phasenverhaltens von Erdölen wurde die Zusammensetzung des Erdöls als Mischung von Pseudokomponenten dargestellt. Für diese Pseudokomponenten benötigt man die pseudokritische Tempertur, den pseudokritischen Druck sowie den azentrischen Faktor. Die pseudokritischen Daten für die Komponente C6+ wurden nach der Methode von Whitson (Whitson 1984) und Riazi und Daubert (Riazi and Daubert 1980) ermittelt.

Zur Berechnung der Fugazitätskoeffizienten müssen die Kompressibilitätsfaktoren ( $Z$ -Faktoren) von gasförmiger und flüssiger Phasen durch Lösung der kubischen Zustandsgleichung von Peng-Robinson berechnet werden. Durch Lösung der kubischen Zustandsgleichung wurden drei reelle Lösungen erhalten. Nur der

kleinste und der grösste Lösungswert haben jedoch eine physikalische Bedeutung. Der kleinste Wert entspricht dem Z-Faktor der jeweiligen Komponente in der flüssigen Phase, der grösste Wert dem Z-Faktor der jeweiligen Komponente in der gasförmigen Phase (Pahlavan 1995).

### 3. Versuchsdurchführung

Zur Untersuchung des pT-Verhaltens von rekombiniertem Öl ist eine Apparatur erstellt worden, mit deren Hilfe Untersuchungen im Temperaturbereich von 34°C (Lagerstättentemperatur) bis 320°C (Temperatur des injizierten Dampfes) durchgeführt werden können. Fig. 1 zeigt schematisch den Aufbau der benutzten Apparatur. Die Anlage besteht aus den drei Teilen Autoklav (Reaktor), Dosiereinheit und Probeentnahmesystem. Der Autoklav (Reaktor) mit einem Volumen von 123 cm<sup>3</sup> ist für Drücke bis 350 bar bei einer Temperatur von 450°C ausgelegt. Er enthält Druck- und Temperaturlaufnehmer und wird in einem Ofen thermostatiert. Mit einem angeschlossenen Rührwerk, dessen Drehzahl geregelt werden kann, ist es möglich, den Reaktorinhalt zu durchmischen. Die Dosiereinheit dient zum Zugeben des Erdgases. Sie besteht aus einem Überführungskolben (Trennkolben), der auf der einen Seite mit Erdölbegleitgas und auf der anderen Seite mit Helium als Druckübertragungsmedium befüllt wird. Zur Prozessüberwachung dienen zwei Druckaufnehmer. Mit dem Probeentnahmesystem kann Gas und Flüssigkeit

**Tabelle 1:** Physikalische und chemische Charakterisierung des Rohöles und seines Begleitgases

Dichte bei 30°C [g / cm <sup>3</sup> ] :	0,89
Viskosität bei 30°C [mPa*s] :	366,2
<b>Elementanalyse [Gew.-%] :</b>	
C	84,4
H	12,3
S	1,01
H / C- Verhältnis:	1,45
<b>Zusammensetzung [Gew.-%] :</b>	
Gesätt. KW.	35,7
Aromaten	21,0
NSO-Komponenten	42,0
Erdölharze	19,2
Erdölaspaltene	0,82
<b>Zusammensetzung des Begleitgases [Mol.-%] :</b>	
Methan	18,7
Ethan	37,6
Propan	26,3
i-Butan	3,45
n-Butan	8,45
i-Pentan	2,79
n-Pentan	2,70

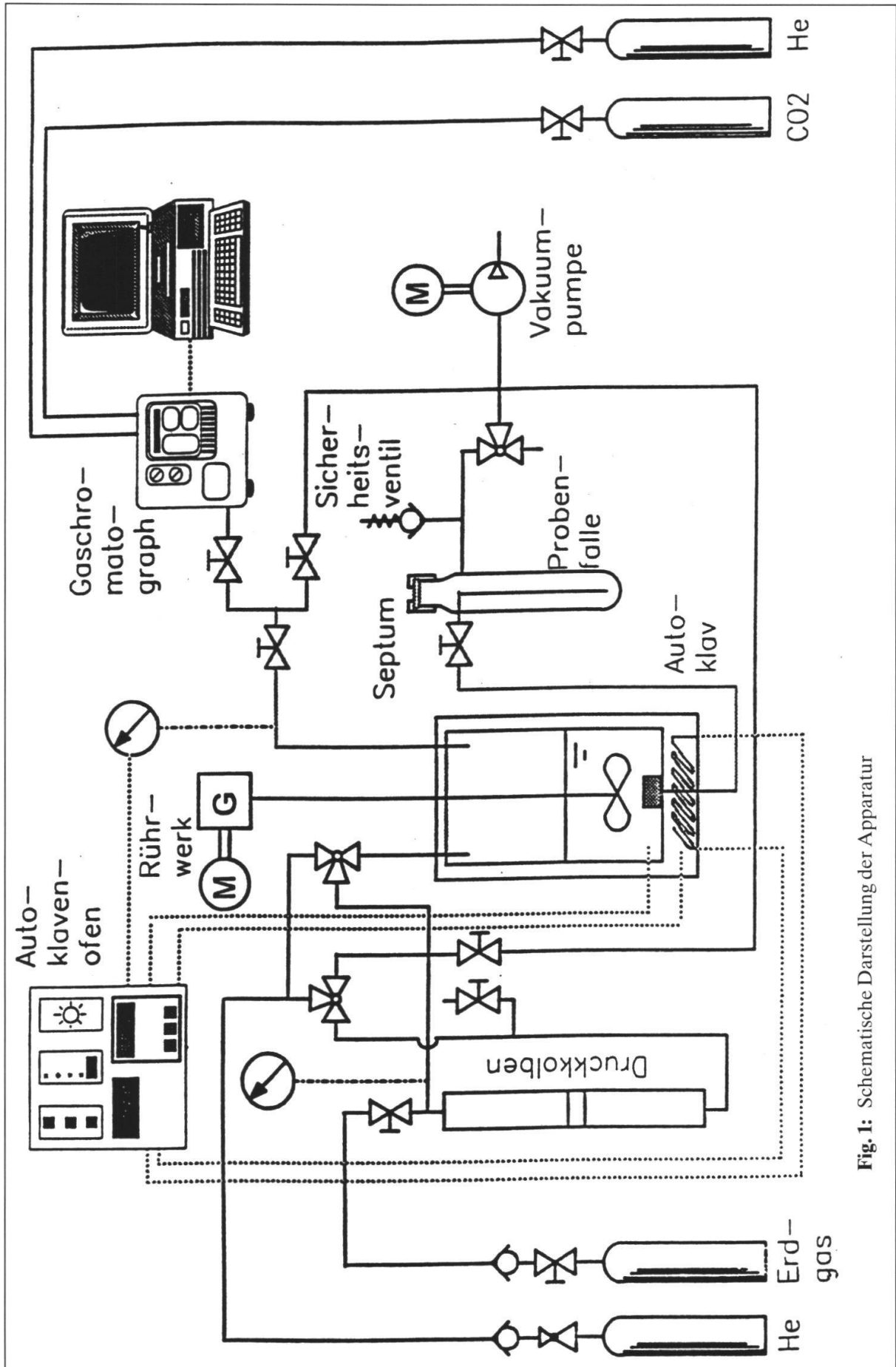


Fig. 1: Schematische Darstellung der Apparatur

getrennt aus dem Reaktor entnommen werden. Die Gasphase (Gaskappe) wird direkt in einem Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) analysiert. Die Probe der flüssigen Phase wird zunächst in einer evakuierten Kühlfalle auf Raumtemperatur gebracht. Durch das eingebaute Septum ist eine Entnahme zur weiteren Analyse möglich. Die Tabelle 1 zeigt die physikalische und chemische Charakterisierung des Rohöles und seines Begleitgases. Bei diesem Rohöl handelt es sich um ein harzreiches, relativ schweres, viskoses und gasuntersättigtes Öl (Lagerstättenbedingungen:  $P_b=4,7$  MPa,  $T=34^\circ\text{C}$ ). Die Versuche wurden isochor mit rekombinierten Öl durchgeführt, das heisst bei konstantem Volumen wurde die Temperatur verändert, der Druck stellte sich entsprechend ein. Nach Einstellung der jeweiligen Versuchstemperatur ( $34^\circ\text{C}$ ,  $134^\circ\text{C}$ ,  $184^\circ\text{C}$ ,  $234^\circ\text{C}$ ,  $270^\circ\text{C}$ ,  $310^\circ\text{C}$ ,  $320^\circ\text{C}$ ) und Rühren bis zum Erreichen des Gleichgewichtes wurde nach Abschalten des Rührwerkes aus der gasförmigen und flüssigen Phase Proben entnommen. Zur Berechnung der Molenbrüche in der Gasphase wurden die Stoffmengen der mit dem WLD hinreichend genau bestimmbaren Komponenten ( $C_1$  bis  $C_5$ ) direkt bestimmt. Die Bestimmung der Responsefaktoren erfolgte mit einem Standardgasgemisch der reinen n-Paraffine ( $C_1$  bis  $C_5$ ). Die Masse und mittlere Molmasse der Komponente  $C_{6+}$  wurde gravimetrisch bzw. dampfdruckosmetrisch bestimmt. Die Probe der flüssigen Phase zerfällt bei Normalbedingungen in eine gasförmige und eine flüssige Phase, die in gleicher Weise gaschromatographisch untersucht wurden. Die flüssige Phase wird in einem Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID) analysiert. Die Bestimmung der Responsefaktoren erfolgte mit Standardlösungen der reinen n-Paraffine ( $C_1$  bis  $C_{34}$ ). Der Gehalt an isomeren Verbindungen äquivalenter Molmasse wurde ebenso wie der nicht verdampfbare Anteil ( $C_{34+}$ ) des Öles nicht erfasst. Die mittlere Molmasse der Flüssigkeit wurde dampfdruckosmetrisch bestimmt. Die analytisch ermittelten Molenbrüche der Komponenten  $C_1$  bis  $C_5$  in der flüssigen Gleichgewichtsphase erlaubt zusammen mit den Molenbrüchen dieser Komponenten in der gasförmigen Gleichgewichtsphase die Berechnung der Verteilungskoeffizienten.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Vergleich der experimentell ermittelten mit den berechneten Verteilungskoeffizienten

Mit zunehmender Molmasse der betrachteten Verbindungen werden die Verteilungskoeffizienten bei gleichen Druck- und Temperaturbedingungen ständig kleiner. Dies wird in den Figuren 2 bis 9, die die Verteilungskoeffizienten der untersuchten Komponenten bei jeweils konstanten Druck- und Temperaturbedingungen in Abhängigkeit von der C-Zahl darstellen, deutlich. Bei der experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten ist zu erkennen, dass für alle untersuchten Verbindungen die Verteilungskoeffizienten im erfassten p,T-Bereich mit zunehmender Temperatur bei dem daraus resultierenden zunehmenden Druck zunehmen. Bei Gas/Öl-Systemen, deren Systemdruck deutlich kleiner als der Konvergenzdruck des Systems ist, führt eine Druckerhöhung bei konstanter Temperatur stets zu einer Verminderung der Werte der Verteilungskoeffizienten einzelner Erdölkomponenten.

Aus dem beobachteten Verhalten kann deshalb geschlossen werden, dass der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Lage der Verteilungsgleichgewichte der

niedrigsiedenden Alkane bis  $nC_5$  den der sich bei isochorer Arbeitsweise einstellenden Druckerhöhung im betrachteten  $p, T$ -Bereich deutlich überkompensiert. Ausserdem ist zu erkennen, dass mit steigender Temperatur trotz des damit einhergehenden Druckanstiegs im steigenden Mass Komponenten mit zunehmend höheren Siedepunkten in die Gasphase übergehen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit zunehmender Temperatur und daraus resultierendem steigenden Druck bei der Versuchsdurchführung sowohl der Anteil des extrem niedrigsiedenden Methans als auch der der höheren Homologen bis  $n$ -Pentan in der Gasphase stetig zunimmt.

Die Figuren 2 bis 9 enthalten neben den experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten auch die sich für die jeweilige Komponente unter Versuchsbedingungen aus der Berechnung nach Peng-Robinson ergebenden  $K$ -Werte. Zur Berechnung der Verteilungskoeffizienten nach Peng-Robinson wurden die sich für die Versuchsbedingung unter Annahme idealen Verhaltens des Achtkomponentensystems ( $C_1, C_2, C_3, n$ - und  $iC_4$  und  $n$ - und  $iC_5$  sowie  $C_{6+}$ ) ergebenden  $K$ -Werte als Startwerte benutzt. Die Berechnung der bei gegebener Zusammensetzung und Realverhalten zu erwartenden  $K$ -Werte erfolgte iterativ. Ein Vergleich der nach Peng-Robinson berechneten mit den experimentell ermittelten  $K$ -Werten im Temperaturbereich von  $34^\circ C$  bis  $320^\circ C$  und Druckbereich von  $4,0$  MPa bis  $9,66$  MPa zeigt, dass die Peng-Robinson-Gleichung das tatsächliche Verhalten des Systems annähernd gut wiedergibt. Die berechneten Werte der Verteilungskoeffizienten sind jedoch stets kleiner als die experimentell ermittelten Werte.

Eine Erklärung für die Differenz zwischen berechneten und experimentell ermittelten  $K$ -Werten ist darin zu sehen, dass zur erforderlichen Berechnung der pseudokritischen Daten, des Siedepunktes, der relativen Dichte und des azentrischen Faktors der Pseudokomponente  $C_{6+}$  eine Mittelung über die entsprechenden Daten der in dieser Pseudokomponente enthaltenen Substanzen unumgänglich ist. Da die Zusammensetzung der Pseudokomponente  $C_{6+}$  nur zum Teil bekannt ist, bleibt diese Mittelung zwangsläufig unvollständig. Um in konkreten Fällen Vorhersagen über das Phasenverhalten von Gas/Öl-Systemen machen zu können, ist es deshalb notwendig, diese grundsätzliche Schwierigkeit bei der Berechnung von Verteilungskoeffizienten durch die Messung einiger  $K$ -Werte im Sinne einer Eichung der berechneten Werte zu beheben.

## 5. Schlussfolgerungen

Die Arbeit untersucht in einem weiten Temperatur- und Druckbereich das Phasenverhalten des komplexen Stoffsystems Erdöl. Es wurden Verteilungskoeffizienten im Gas/Öl-System in Abhängigkeit von Druck und Temperatur experimentell bestimmt. Es sollte experimentell überprüft werden, ob die von Peng und Robinson entwickelte Zustandsgleichung zur Beschreibung des Phasenverhaltens von Erdölen bei Temperaturen, wie sie beim Dampfpluten auftreten, geeignet ist. Die unter Versuchsbedingungen vorliegenden Phasenzusammensetzungen wurden gaschromatographisch erfasst. Die experimentell ermittelten Daten wurden mit den nach Peng-Robinson berechneten verglichen.

Es wurde festgestellt, dass die experimentell ermittelten Verteilungskoeffizienten

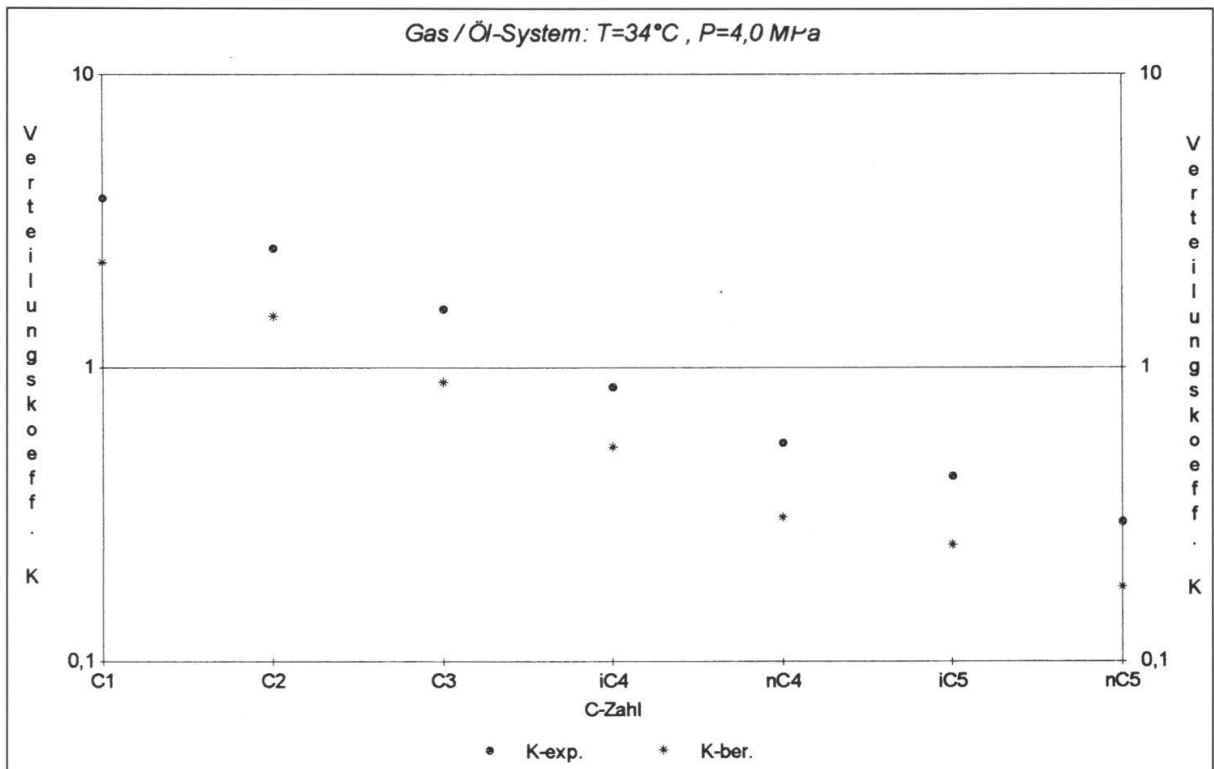
von den durch Lösung der Peng-Robinson-Zustandsgleichung erhaltenen geringfügig abweichen.

Der Grund für diese Abweichung liegt wahrscheinlich darin, dass aufgrund der chemischen Komplexität des Öls die gewählte empirische Berechnungsmethode für die kritischen Stoffeigenschaften der schweren Pseudokomponente ( $C_{6+}$ ) nur eine grobe Näherung an das tatsächliche Verhalten darstellt. Um in konkreten Fällen Vorhersagen über das Phasenverhalten von Gas/Öl-Systemen machen zu können, ist es deshalb notwendig, diese grundsätzliche Schwierigkeit bei der Berechnung von Verteilungskoeffizienten durch die Messung einiger K-Werte im Sinne einer Eischung der berechneten Werte zu beheben.

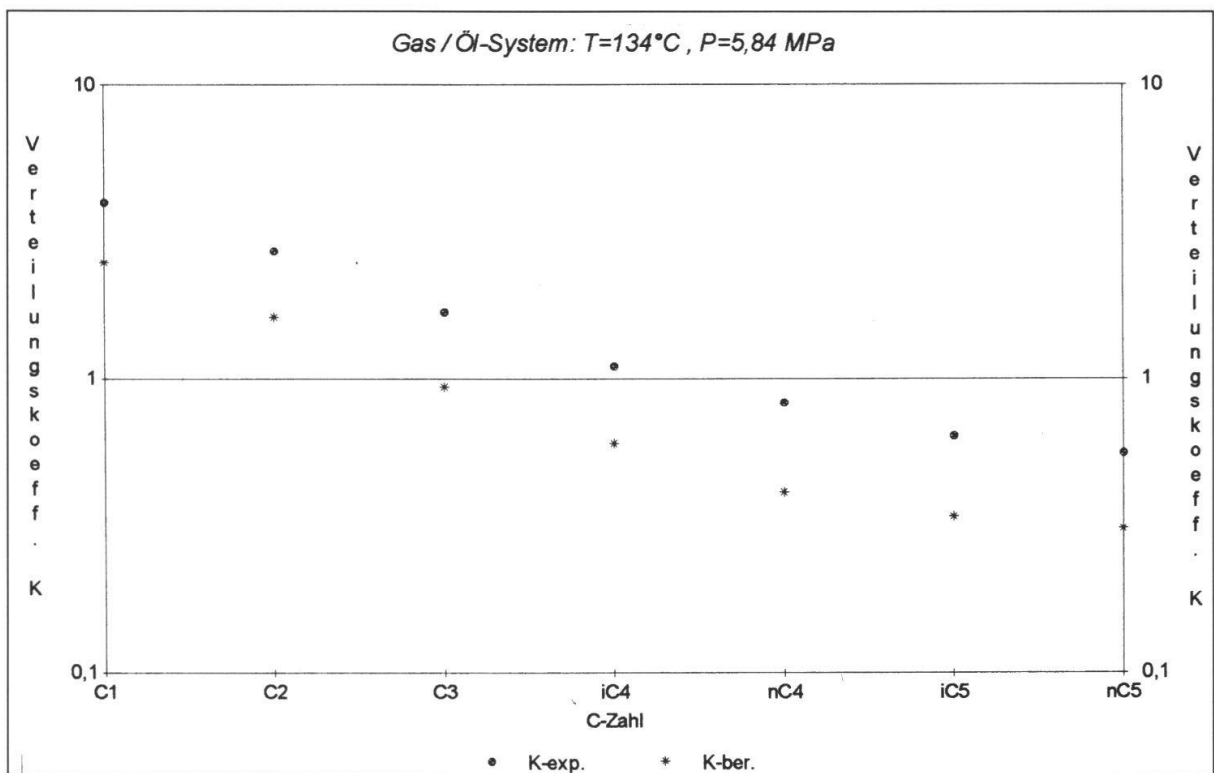
Die Peng-Robinson-Zustandsgleichung ist zur Berechnung des Phasenverhaltens von Erdölen im Temperaturbereich von 34°C bis 320°C geeignet.

### *Literaturverzeichnis*

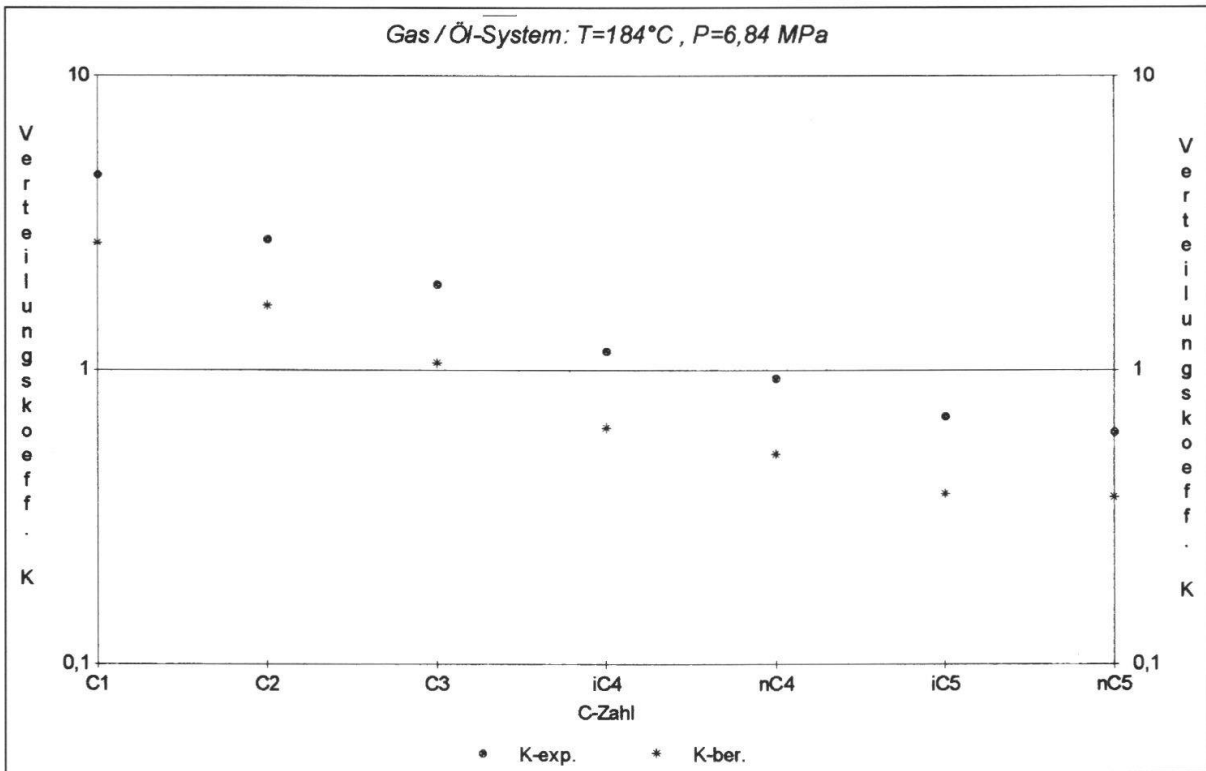
- BENEDICT, M., WEBB, G. B. AND RUBIN, L. C. 1942: J. Chem. Physics, 10, 747.
- BONSE-GEUKING, W. 1994: Hat Schweröl eine Zukunft?, Erdöl, Erdgas, Kohle, 9, 344-346.
- KESSEL, D. G. 1986: Erdöl Erdgas Kohle, 102, 504.
- KESSEL, D. G., et al. 1994: Ausbeutesteigerung von Mittelöllagerstätten, DGMK-Forschungsbericht, Hamburg.
- LEE, B. I. & KESLER, M. G. 1975: AIChE J., 21, 510.
- PAHLAVAN, H. 1995: Veränderung der Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen eines Erdöl-Erdgas- Stoffsystems bei isochorer Variation der Temperatur im Bereich von 34°C bis 320°C, Dissertation, TU Clausthal.
- PENG, D. Y. and ROBINSON, D. B. 1976: A New Two Constant Equation of State, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 15, 59-64.
- PRAUSNITZ, J. M. and GEMEHLING, J. 1979-1980: Thermische Verfahrenstechnik Phasengleichgewichte, Beilage zur Zeitschrift Verfahrenstechnik, 13,14; Nr. 1-9.
- REDLICH, O., KWONG, J. N. S. 1942: On the Thermodynamics of Solutions. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions, Chemical Reviews, 52-63.
- RIAZI, M. R. and DAUBERT, T. E. 1980: Simplify Property Predictions, Hydrocarbon Processing 115-116.
- SOAVE, G. 1972: Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State, CHEM. Eng. Sci., 27.
- SUBROTO, N. 1992: OPEC Bull., 12.
- WHITSON, C. H. 1984: Effects of C7+ Properties on Equations of State Prediction, SPEJ, 685-696.
- WELTENERGIE 1991: Daten und Fakten, Shell Brief. Serv., 2, 3.



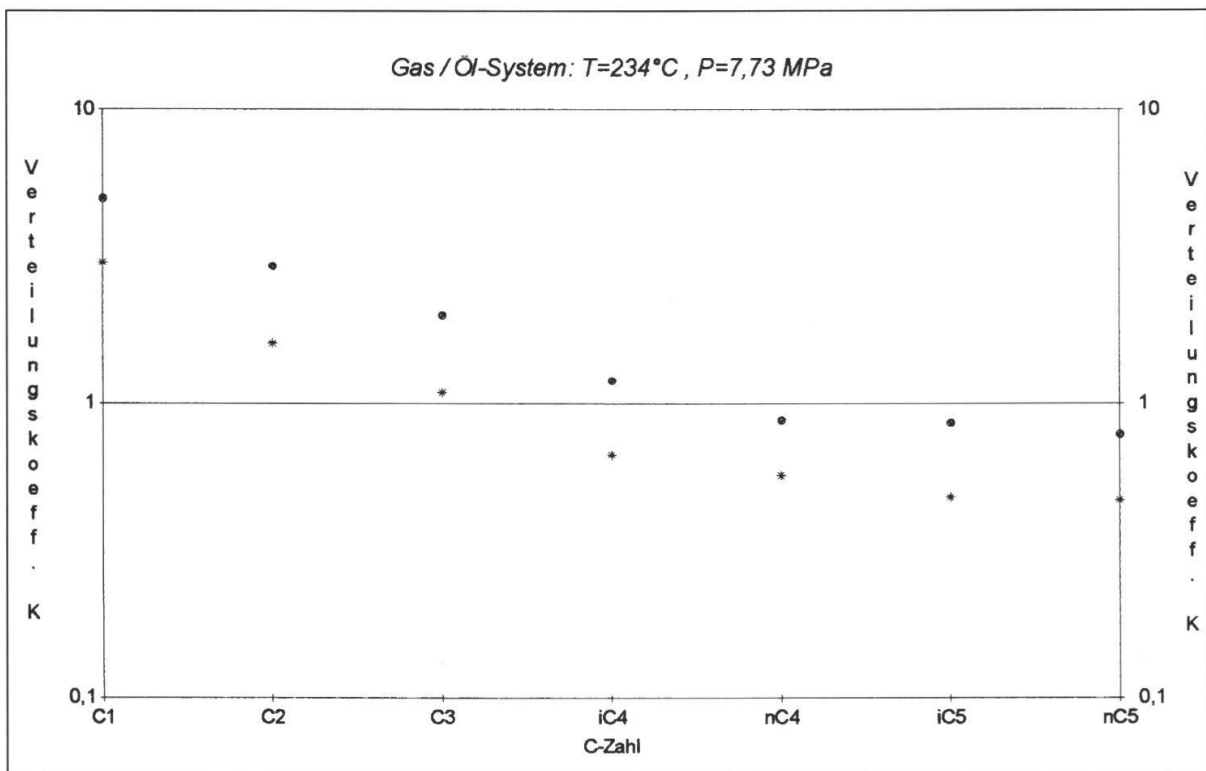
**Fig. 2:** Experimentelle und berechnete K-Werte der niedrigsiedenden Alkane bei 34°C und 4,0 MPa



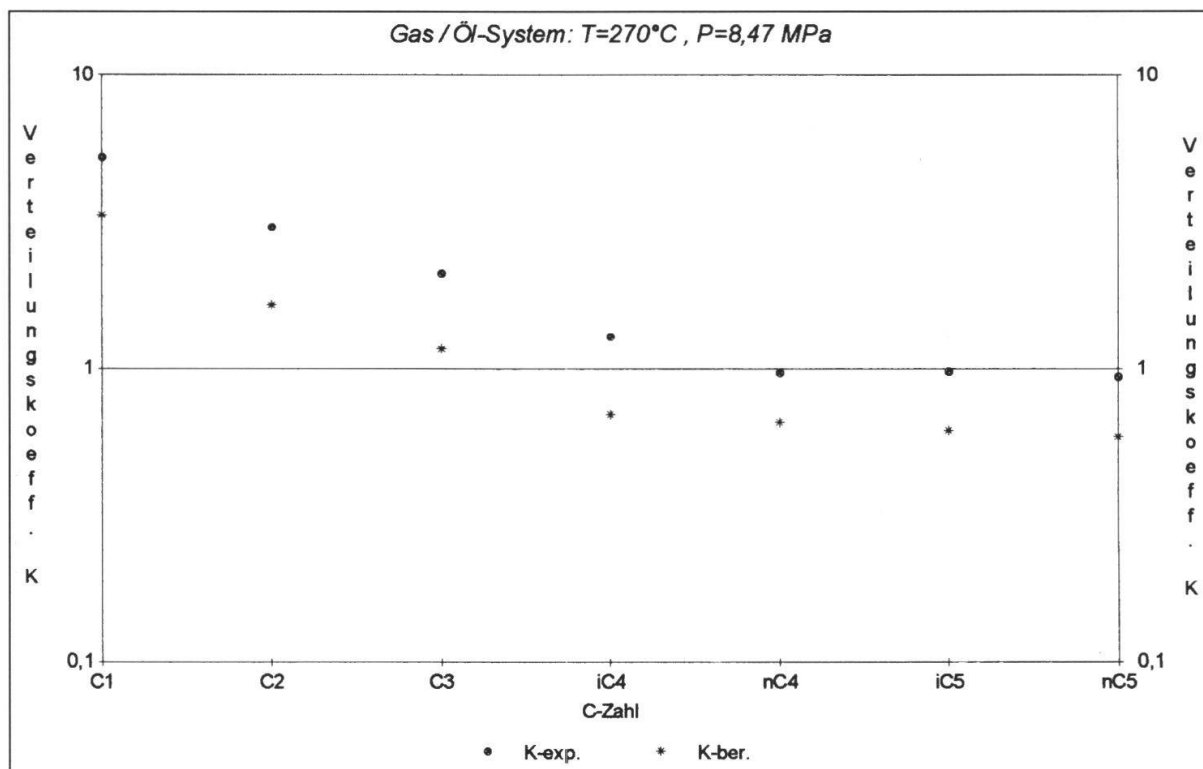
**Fig. 3:** Experimentelle und berechnete K-Werte der niedrigsiedenden Alkane bei 134°C und 5,84 MPa



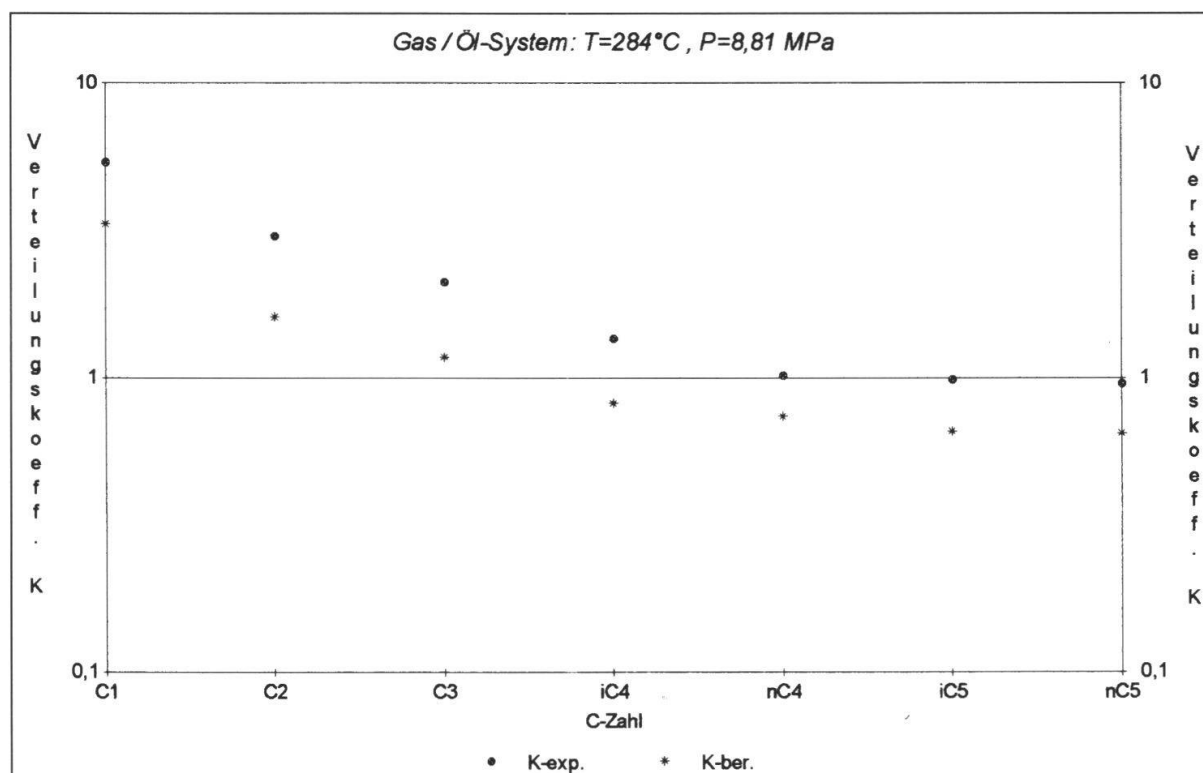
**Fig. 4:** Experimentelle und berechnete K-Werte der niedrigsiedenden Alkane bei  $184^{\circ}\text{C}$  und  $6,84\text{ MPa}$



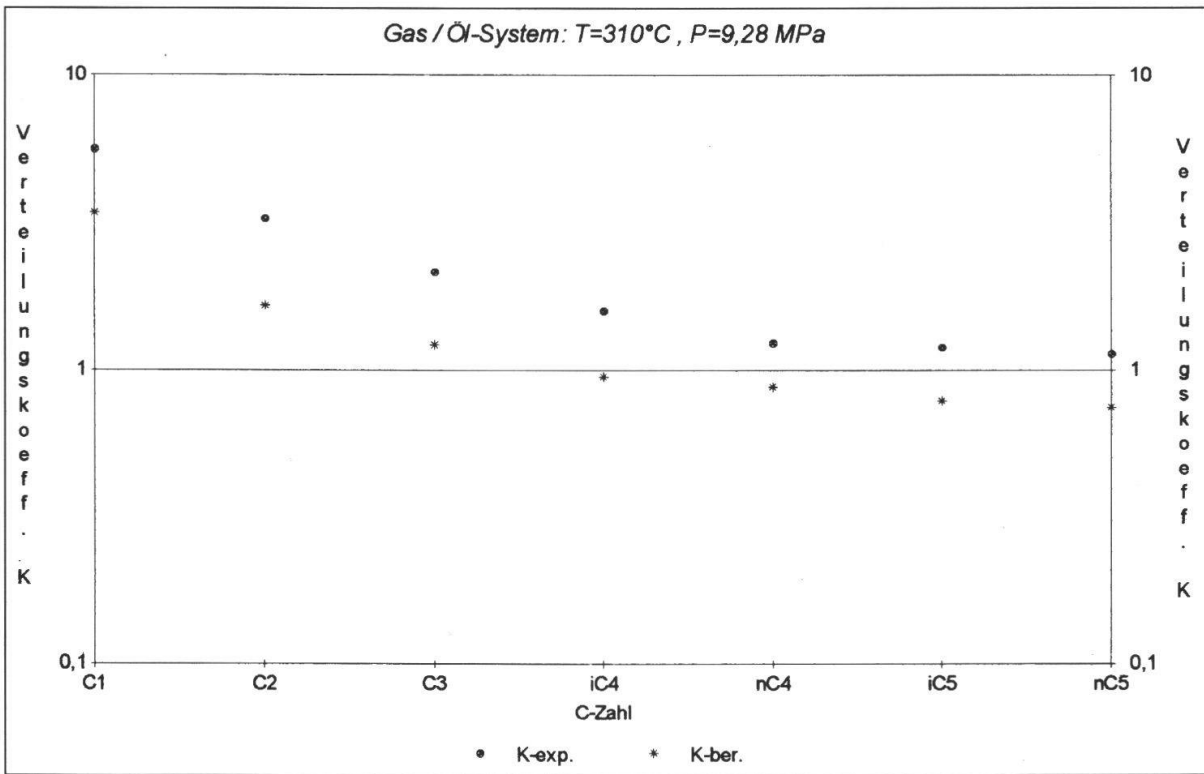
**Fig. 5:** Experimentelle und berechnete K-Werte der niedrigsiedenden Alkane bei  $234^{\circ}\text{C}$  und  $7,73\text{ MPa}$



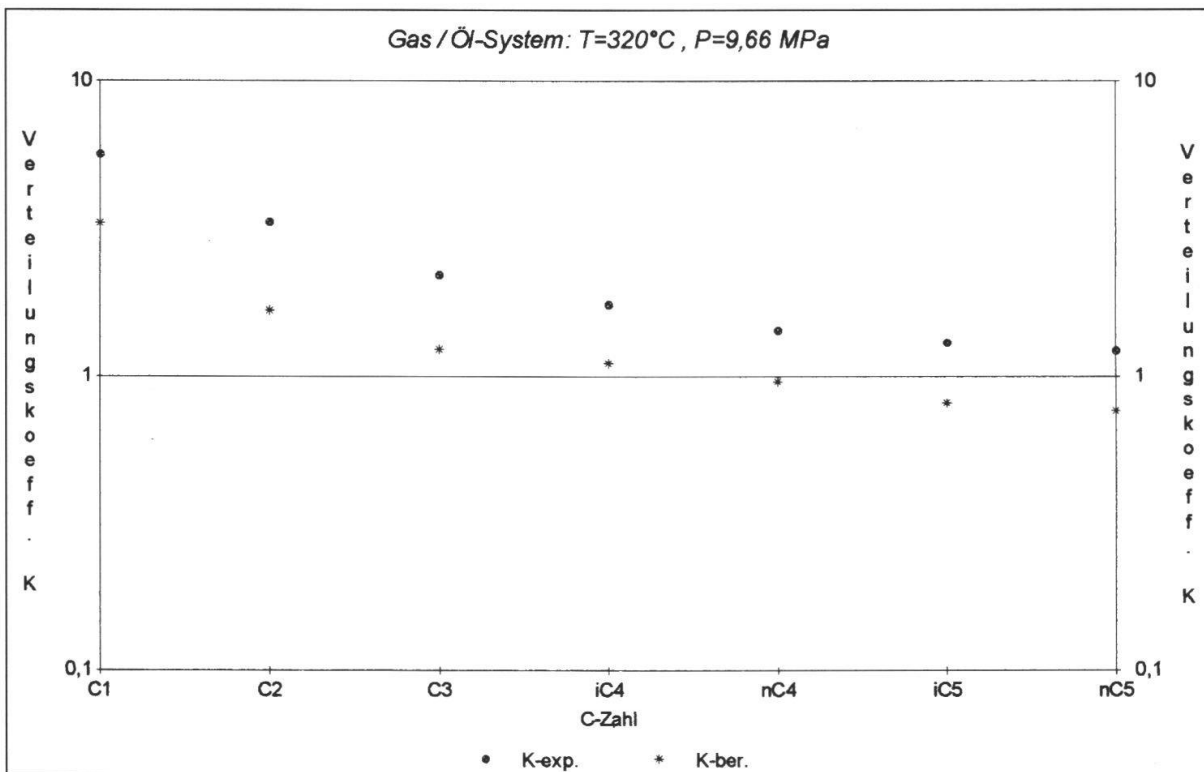
**Fig. 6:** Experimentelle und berechnete K-Werte der niedrigsiedenden Alkane bei 270°C und 8,47 MPa



**Fig. 7:** Experimentelle und berechnete K-Werte der niedrigsiedenden Alkane bei 284°C und 8,81 MPa



**Fig. 8:** Experimentelle und berechnete K-Werte der niedrigsiedenden Alkane bei 310°C und 9,28 MPa



**Fig. 9:** Experimentelle und berechnete K-Werte der niedrigsiedenden Alkane bei 320°C und 9,66 MPa