

Definiranje jednadžbe stanja za utiskivanje CO2 u naftu

Biličić, Valentina

Master's thesis / Diplomski rad

2016

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:169:288929>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-17**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering Repository, University of Zagreb](#)



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

**DEFINIRANJE JEDNADŽBE STANJA ZA
UTISKIVANJE CO₂ U NAFTU**

Diplomski rad

Valentina Biličić

N 152

Zagreb, 2016.

DEFINIRANJE JEDNADŽBE STANJA ZA UTISKIVANJE CO₂ U NAFTU

Valentina Biličić

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

Sažetak

Minimalni tlak miješanja ključni je parametar na temelju kojeg se planiraju uvjeti utiskivanja plinova kako bi se postigao dodatni iscrpak nafte kojoj se smanjila pokretljivost tijekom proizvodnje ispod tlaka zasićenja. Iz dostupnih laboratorijskih podataka o nafti, tj. laboratorijske studije utiskivanja nafte, uzeti su podaci za usklađivanje s onima koji se mogu dobiti simulacijom PVT uvjeta, pomoću jednadžbe stanja. Kako je za minimalni tlak miješanja u ležištu potrebno uzeti u obzir prostorne raspodjele zasićenja fluidima tijekom utiskivanja, a jednadžba stanja opisuje samo svojstva fluida, sami minimalni tlak miješanja se odredio korelacijom, a ostala svojstva (viskoznost, gustoća, faktor bubrenja) su određena pomoću podešene jednadžbe stanja. Hipoteze navedene u uvodu su potvrđene, tj. da minimalni tlak miješanja (korelacija Cronquista je dala izvrsno slaganje s laboratorijskim podacima) i volumetrijske promjene tijekom utiskivanja CO₂ (modificirana Peng-Robinsonova jednadžba stanja daje vrlo dobro poklapanje s podacima iz laboratorija) mogu biti određeni korelacijom i numerički, samo korištenjem jednadžbe stanja.

Ključne riječi: PVT, jednadžba stanja, CO₂, EOR, minimalni tlak miješanja, faktor bubrenja

Završni rad sadrži: 54 stranica, 16 tablica, 29 slika i 20 referenca.

Jezik izvornika: Hrvatski

Pohrana rada: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta, Pierottijeva 6, Zagreb

Mentor: izv. prof. dr. sc. Domagoj Vulin

Pomoć pri izradi: Marko Gačina, mag. ing.

Ocjenjivači: izv. prof. dr. sc. Domagoj Vulin

doc. dr. sc. Vladislav Brkić

doc. dr. sc. Luka Perković

DEFINITION OF EQUATION OF STATE FOR CO₂ EOR PROCESS

Valentina Biličić

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of mining, Geology and Petroleum Engineering
Petroleum engineering
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Minimum miscibility pressure is a key parameter for gas injection planning in order to achieve enhanced oil recovery that became less mobile during the production below saturation pressure. From laboratory data on oil, i.e., laboratory injection studies, the data were taken for matching with those that can be obtained by simulating the same PVT conditions, by using the equation of state. As for minimum miscibility pressure in a reservoir spatial distribution of fluids saturations during the injection is required, and the equation of state describes only the properties of the fluids themselves, a minimum miscibility pressure was determined by empirical correlation, and other properties (viscosity, density, swelling factor) were determined by using modified equation of state. Hypothesis stated in the introduction have been confirmed, and that is that minimum miscibility pressure (Coronquist's correlation gave excellent matching with data measured in a lab) and volumetric changes during the CO₂ injection into reservoir oil (in this work modified Peng-Robinson equation of state showed very good matching) can be obtained by correlation and numerically i.e. only by equation of state.

Keywords: PVT, equation of state, CO₂, EOR, minimum miscibility pressure, swelling factor

Thesis contains: 54 pages, 16 tables, 29 figures and 20 references.

Original in: Croatian

Archived in: Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Associate Professor Domagoj Vulin, PhD

Assistance: Marko Gaćina, mag. ing.

Reviewers: Associate Professor Domagoj Vulin, PhD

Assistant Professor Vladislav Brkić, PhD

Assistant Professor Luka Perković, PhD

Date of defense: November 18, 2016., University of Zagreb, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKO SAGLEDAVANJE UVJETA MIJEŠANJA.....	3
2.1. Mehanizmi mješivog istiskivanja	3
2.1.1. Istiskivanje nafte direktnim miješanjem	3
2.1.2. Mješivo istiskivanje nafte lakim plinom	3
2.1.3. Mješivo istiskivanje kondenzirajućim plinom	3
2.2. Uvjeti miješanja.....	4
2.2.1. Teorija Benhama, Dowdena i Kunzmana (1960.g).....	4
2.2.2. Mješivost složenijih sustava (s neugljkovodičnim komponentama).....	8
2.3. Određivanje minimalnog tlaka miješanja	9
2.3.1. Analitičko određivanje minimalnog tlaka miješanja.....	9
2.3.1.1. Istiskivanje nafte ugljikovim dioksidom.....	9
2.3.2. PVT simulacija.....	14
3. PVT EKSPERIMENTI	15
3.1. Test ekspanzije fluida stalnog sastava	15
3.2. Test diferencijalnog otplinjavanja	17
3.3. Test diferencijalnog otplinjavanja pri konstantnom volumenu	18
3.4. Test separacije	20
3.5. Ispitivanje bubrenja	20
3.6. Istiskivanje nafte iz cijevi malog promjera.....	21
4. KUBIČNE JEDNADŽBE STANJA	22
4.1. Redlich-Kwongova jednadžba stanja	22
4.2. Soave-Redlich-Kwongova jednadžba stanja	23
4.3. Peng-Robinsonova jednadžba stanja	23
4.4. Zudkevitch-Joffeova jednadžba stanja	24
4.5. 3-parametarske jednadžbe stanja	24
5. DIJELJENJE I GRUPIRANJE.....	25
5.1. Whitsonova metoda (1983)	26
6. PRIMJENA CO ₂ PROCESA ISCRPKA NAFTE NA POLJU XY.....	27
6.1. Sastav ležišnog fluida	27
6.2. PVT analiza ležišne nafte	27
6.2.1. CCE eksperiment.....	28

6.2.2.	DL eksperiment	29
6.2.3.	Separator test	29
6.3.	PVT svojstva sustava slojne nafte i ugljikovog dioksida	31
6.4.	Minimalni tlak miješanja slojne nafte i ugljikovog dioksida	33
7.	ANALITIČKI DOBIVENI MINIMALNI TLAK MIJEŠANJA	35
8.	PVT SIMULACIJA.....	37
8.1.	Odabir jednadžbe stanja.....	37
8.2.	Dijeljenje i grupiranje plus frakcije	42
8.2.1.	Peng-Robinsonova jednadžba stanja.....	42
8.2.2.	Schmidt-Wenzelova jednadžba stanja.....	44
8.3.	Podšavanje parametara 3-parametarske Peng-Robinsonove jednadžbe stanja.....	48
9.	ANALIZA REZULTATA.....	49
10.	ZAKLJUČCI	53
11.	LITERATURA	54

POPIS SLIKA

Slika 2-1 Pseudoternarni dijagram	4
Slika 2-2 Omjeri komponenata utiskivanog i ležišnog fluida	6
Slika 2-3 Maksimalna dozvoljena koncentracija metana pri tlaku od 172.4 bar i molekularnoj masi $C_5+=180$ pri kojoj će se ostvariti uvjeti miješanja (prema Benham, Dowden i Kuzman).	7
Slika 3-1 Shematski prikaz CCE eksperimenta za kondenzat.....	15
Slika 3-2 Shematski prikaz diferencijalnog otparavanja.....	17
Slika 3-3 Shematski prikaz diferencijalnog otplinjavanja pri konstantnom volumenu	19
Slika 3-4 Bubrenje nafte.....	21
Slika 6-1 Slim tube test	33
Slika 8-1 Shematski prikaz postupaka podešavanja jednadžbe stanja	37
Slika 8-2 Odnos relativnog volumena nafte i tlaka	38
Slika 8-3 Promjena GOR-a s tlakom.....	39
Slika 8-4 Promjena relativnog volumena nafte s tlakom	40
Slika 8-5 Promjena gustoće nafte s tlakom	40
Slika 8-6 Promjena relativne gustoće plina s tlakom	41
Slika 8-7 Relativni volumen nafte dobiven eksperimentalno te izračunat Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C_7+ frakcije te grupiran do C_7+ i nakon toga podijeljen	42
Slika 8-8 Relativni volumen nafte dobiven eksperimentalno te izračunat Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C_7+ frakcije te grupiran do C_7+ i nakon toga podijeljen	43
Slika 8-9 GOR nafte dobiven eksperimentalno te izračunat Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C_7+ frakcije te grupiran do C_7+ i nakon toga podijeljen	43
Slika 8-10 Gustoća nafte dobivena eksperimentalno te izračunat Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C_7+ frakcije te grupiran do C_7+ i nakon toga podijeljen	44
Slika 8-11 Relativna gustoća plina dobivena eksperimentalno te izračunata 3-parametarskom Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C_7+ i grupiran do C_7+ i nakon toga podijeljen	44
Slika 8-12 Relativni volumen nafte dobiven CCE eksperimentom te izračunat Schmidt-Wenzel-ovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C_7+ frakcije te grupiran do C_7+ i nakon toga podijeljen	45
Slika 8-13 Relativni volumen nafte dobiven DL eksperimentom te izračunat Schmidt-Wenzel-ovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C_7+ frakcije te grupiran do C_7+ i nakon toga podijeljen.....	45
Slika 8-14 GOR dobiven DL eksperimentom te izračunat Schmidt-Wenzel-ovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C_7+ frakcije te grupiran do C_7+ i nakon toga podijeljen	46

Slika 8-15 Gustoća nafte dobivena DL eksperimentom eksperimentom te izračunat Schmidt-Wenzel-ovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C7+ frakcije te grupiran do C7+ i nakon toga podijeljen	46
Slika 8-16 Relativni volumen nafte dobiven DL eksperimentom eksperimentom te izračunat Schmidt-Wenzel-ovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C7+ frakcije te grupiran do C7+ i nakon toga podijeljen.....	47
Slika 9-1 Odnos faktora bubrenja nafte i molnog udjela CO ₂	49
Slika 9-2 Odnos gustoće nafte i molnog udjela CO ₂	50
Slika 9-3 Odnos tlaka zasićenja i molnog udjela CO ₂	50
Slika 9-4 Odnos volumnog faktora bubrenja (B*) i molnog udjela CO ₂	51
Slika 9-5 Odnos viskoznosti nafte i molnog udjela CO ₂	51

POPIS TABLICA

Tablica 2-1 Empirijska korelacija prema API.....	13
Tablica 6-1 Sastav separatorskih fluida i ležišne nafte sa bušotine XZ-75.....	27
Tablica 6-2 Relativni volumen nafte u ovisnosti o tlaku dobiven CCE eksperimentom	28
Tablica 6-3 Relativni volumen nafte, gustoća i viskoznost nafte, GOR , relativna gustoća plina i volumni faktor nafte kao funkcija tlaka dobiveni DL eksperimentom	29
Tablica 6-4 Sastav isparenog plina u svakom koraku smanjenja tlaka dobiveni DL eksperimentom	29
Tablica 6-5 Sastav plina oslobođenog u separatoru	30
Tablica 6-6 Svojstva smjese ugljikovog dioksida i slojne nafte	31
Tablica 6-7 Svojstva smjese ugljikovog dioksida i slojne nafte	31
Tablica 6-8 PVT svojstva i viskoznost slojne nafte XZ-75 zasićene ugljikovim dioksidom kao funkcija utisnog tlaka	31
Tablica 6-9 PVT svojstva i viskoznost slojne nafte XZ-75 zasićene ugljikovim dioksidom u odnosu sa molarnim udjelom otopljenog plina	32
Tablica 6-10 Veličina iscrpka nafte u toku istiskivanja nafte iz duge uske cijevi sa 1,2 P.V. ugljikovog dioksida pri slojnoj temperaturi i tlaku zasićenja.....	33
Tablica 7-1 Sastav nafte	35
Tablica 8-1 Usporedba prosječnih relativnih pogrešaka simuliranih rezultata CCE testa.....	38
Tablica 8-2 Prosječne relativne pogreške (u postocima) iz DL testa.....	41
Tablica 8-3 Sastav ležišnog fluida	48
Tablica 9-1 Odstupanja analitički dobevenog MMP od mjerenog.....	52

POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA

Oznaka	Jedinica	Simbol
B_g	m^3/m^3	volumni faktor plina
B_o	m^3/m^3	volumni faktor nafte
B_o^*	m^3/m^3	volumni faktor bubrenja (engl. <i>swelling faktor</i>)
$BT(CO_2)$		prodor CO_2 tijekom testova istiskivanja na dugoj uskoj cijevi
C_1	dio cijelog	molni udio metana
C_2-C_5	dio cijelog	molni udio C_2-C_5 komponente
C_i		broj ugljikovih atoma komponente „i“
c_o	Pa^{-1}	koeficijent kompresibilnosti nafte
E	%	relativna pogreška
EVP	Pa	ekstrapolirani tlak para
GOR		omjer plina otopljenog u nafti tijekom diferencijalnog otplinjavanja
k_i	-	konstanta fazne ravnoteže
M_{C5+}		molekularna masa C_{5+} komponente
M_{C7+}		molekularna masa C_{7+} komponente
MMP	Pa	minimalni tlak miješanja
MMP_{imp}	Pa	minimalni tlak miješanja CO_2 koji sadrži nečistoće
$P.V.$		porni volumen
P_b	Pa	tlak zasićenja
R_s	m^3/m^3	omjer plina otopljenog u nafti pri standardnim uvjetima
$R_s(tot)$	m^3/m^3	plinski faktor, ukupni volumen prirodnog plina i ugljikovog dioksida otopljenog u nafti u odnosu na pojedinačni volumen stabilizirane nafte kod standardnih uvjeta
$R_s^*(CO_2)$	m^3/m^3	plinski faktor, volumen otopljenog ugljikovog dioksida otopljenog u jediničnom volumenu zasićene nafte ($m^3 CO_2$ pri $15^\circ C$ i $1 \cdot 10^5 Pa$ / m^3 slojne nafte kod P_b i T_{sl})
S_o	(%P.V)	početno zasićenje naftom
T	K	Temperatura
T_{ci}	K	kritična temperatura „i“ komponente
T_{pc}	K	prosječna pseudokritična temperatura utisnutog plina
T_r	K	ležišna temperatura
T_r		reducirana temperatura
T_{sl}	K	temperatura sloja
V	m^3	Volumen
V^{liq}	m^3	volumen tekuće faze pri zadanom tlaku
V^{rel}	m^3	relativni volumen nafte
V^{sat}	m^3	volumen fluida pri tlaku zasićenja
V^{tot}	m^3	ukupni volumen plinske i tekuće faze pri zadanom tlaku
w_i		težina komponente „i“
$x(CO_2)$		molarni udio otopljenog ugljikovog dioksida u nafti zasićenoj ugljikovim dioksidom
X_{hlap}	%	molni udio hlapivih komponenti

X_{sred}	%	molni udio komponenata srednje molekularne mase
Y_{cl}	%	zbroj molnog udjela metana i dušika
Y_i	dio cijelog	molni udio komponente „i“
Z		faktor kompresibilnosti
z_i	dio cijelog	molni udio
B		koeficijent termičke ekspanzije zasićene nafte
P_{mmp}	kg/m ³	gustoća CO ₂ pri uvjetima miješanja
ρ_o	kg/m ³	gustoća nafte
Ω		acentrični faktor
Ω_a		numerička konstanta u jednadžbi stanja
Ω_b		numerička konstanta u jednadžbi stanja

1. UVOD

Inicijalno, u ležištu se može definirati zasićenje ležišnom vodom, naftom i plinom. Također, tijekom proizvodnje, zasićenja tim fazama se mijenjaju zbog različitog crpljenja pojedinih faza, te radi spuštanja tlaka ispod tlaka zasićenja, što se tada naziva dvofaznim sustavom jer se fluidi pojavljuju u 2 agregatna stanja. Faza je, tako definirano, homogeni dio sustava koji je odijeljen od ostalih dijelova sustava fizičkom granicom.

Razdvajanje faza, fizički uočljivom granicom, a ne samo prema agregatnom stanju, bitna je karakteristika kod utiskivanja, pošto se proračuni utiskivanja radi dodatnog iscrpka tada razlikuju za slučaj frontalnog potiskivanja nafte (ili plina) i za slučaj kada se ne može formirati fronta između utiskivanog fluida i ležišnog, tj. slučaj u uvjetima miješanja.

U svrhu istiskivanja rezidualne nafte, u ležište se utiskuje plin, najčešće metan, ugljikov dioksid ili dušik. Ti plinovi miješanjem s ležišnom naftom mijenjaju njena svojstva (smanjuju joj viskoznost i međupovršinsku napetost koja je u uvjetima miješanja jednaka nuli), a najbitnije jest da povećavaju pokretljivost.

Utiskivanje ugljikova dioksida (CO_2) u uvjetima miješanja u djelomično iscrpljena ležišta u svrhu dodatnog iscrpka nafte postao je široko primjenjiv proces povećanja iscrpka nafte (*engl. Enhanced Oil Recovery process, EOR*). Kako bi se ostvarilo miješanje višestrukim kontaktom pri utiskivanju plina u ležište, tlak u ležištu mora biti veći od minimalnog tlaka miješanja (*engl. minimum miscibility pressure, MMP*) koji je najvažniji parametar prilikom razmatranja tog procesa. On je ujedno i eliminacijski faktor o kome ovisi primjenjivost samog procesa uz dati sastav ležišne nafte i ležišnu temperaturu, a moguće ga je laboratorijski odrediti i analitički izračunati.

U Hrvatskoj, velike količine ugljikovog dioksida se oslobađanju čišćenjem plina u Centralnoj plinskoj stanici Molve i iz miocenskih naslaga naftnog polja Šandrovac što je potaknulo razmatranje primjene tog procesa na hrvatska naftna polja. U tu svrhu provedena su laboratorijska ispitivanja koja obuhvaćaju PVT (*engl. Pressure-Volume-Temperature*) karakterizaciju ležišne nafte i smjese te nafte sa ugljikovim dioksidom te eksperimentalno određivanje minimalnog tlaka miješanja.

Analize u diplomskom radu rađene su u svrhu određivanja parametara utiskivanja CO_2 u naftno ležište sa sljedećim hipotezama:

- moguće je analitički i simulacijski odrediti tlak miješanja s prihvatljivom točnošću,
- moguće je predvidjeti promjene svojstva smjese nafte pomoću jednadžbe stanja tj. PVT simulacije

2. TEORIJSKO SAGLEDAVANJE UVJETA MIJEŠANJA

2.1. Mehanizmi mješivog istiskivanja

Mješivost je topivost u bilo kojoj proporciji, tj. fluid koji se može utisnuti u ležište i fluid koji se nalazi u ležištu se miješaju u svim omjerima, bez stvaranja granice između njih i pri tome formiraju samo jednu fazu. Ne postoje kapilarne sile koje uzrokuju zadržavanje nafte u porama stijene. Mješivost se postiže u odgovarajućim uvjetima tlaka i temperature (p , T) koje nazivamo uvjetima miješanja. Ona se može postići primjenom nekog od 3 tipa mehanizma miješanja: istiskivanje nafte direktnim miješanjem, mješivo istiskivanje nafte lakim plinom i mješivo istiskivanje nafte kondenzirajućim plinom.

2.1.1. Istiskivanje nafte direktnim miješanjem

Tip procesa istiskivanja nafte ugljikovodičnim otapalom u kojem se injektirani ugljikovodik i ležišna nafta direktno uzajamno miješaju, pri prvom kontaktu, u svim proporcijama i njihove smjese uvijek tvore jednu fazu. Izravno miscibilni ugljikovodici su propan i ukapljeni plin (LPG). Primjenjuje se u ležištima sa niskim tlakovima.

2.1.2. Mješivo istiskivanje nafte lakim plinom

Mješivost ležišne nafte i injektiranog plina koja se postiže njihovim višestrukim kontaktom i isparavanjem ugljikovodika srednje molekularne mase iz ležišne nafte te njihovim prijenosom u utiskivajući fluid. Injektirani fluidi u tom tipu procesa utiskivanja su plinovi pod visokim tlakom (prirodni plin, ugljikov dioksid, dušik ili otpadni plinovi produkti izgaranja).

2.1.3. Mješivo istiskivanje kondenzirajućim plinom

U ovom procesu se ugljikovodici srednje molekularne mase kondenziraju iz injektiranog plina te se prenose u slojnu naftu. Fluid koji se utiskuje je tzv. obogaćeni ugljikovodični plin, plin koji sadrži određenu količinu ugljikovodika srednje molekularne mase.

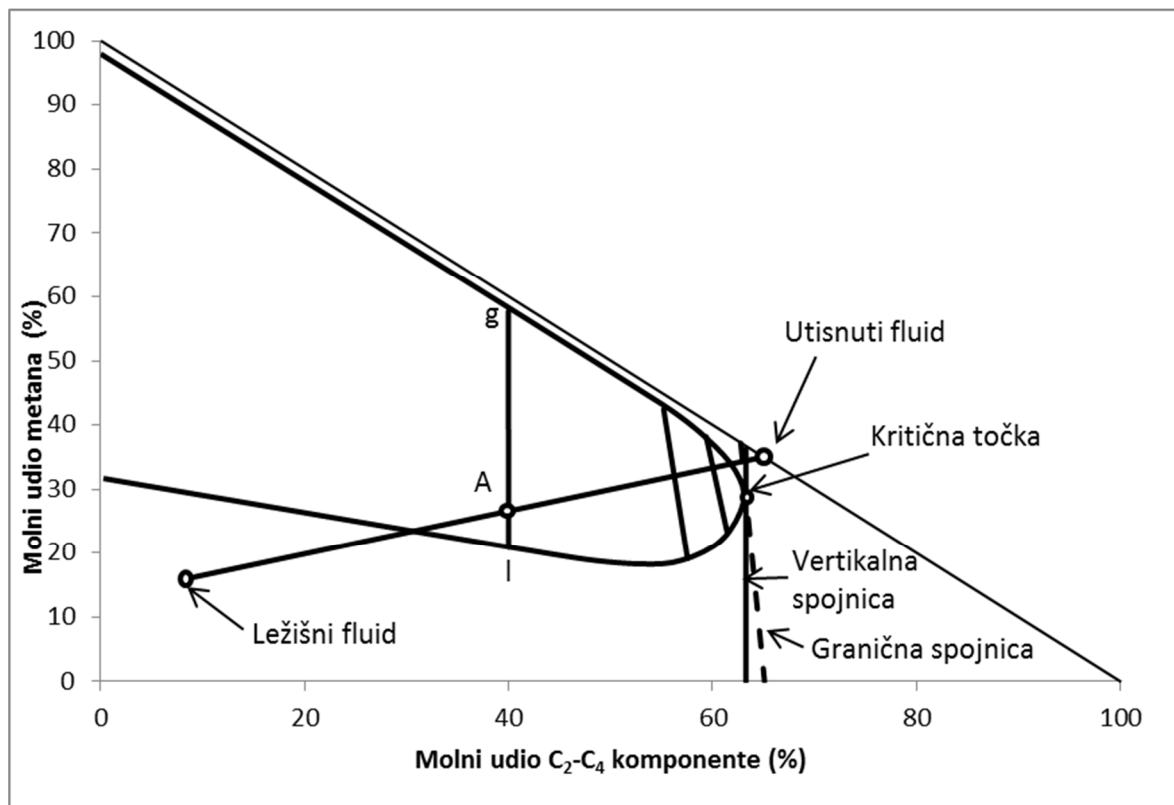
U zadnja dva procesa postiže se dinamička mješivost ili mješivost višestrukim kontaktom. Mješivost i fazne promjene se često prikazuju grafički pseudoternarnim dijagramom koji, isto kao i fazni dijagram prikazuje dvofazno područje. Međutim, razlika između ta dva dijagrama je to što fazni prikazuje fazne promjene kao funkciju tlaka i temperature za određeni, fiksni sastav, a pseudoternarni dijagram je funkcija sastava fluida pri fiksnom tlaku i temperaturi.

2.2. Uvjeti miješanja

Injektirani fluid i ležišna nafta se najčešće ne miješaju izravno (kao u kemijskim eksperimentima u kojima dolazi do miješanja), ali u određenim uvjetima tlaka i sastava injektiranog fluida može se postići njihovo miješanje. Pri utiskivanju plina se tako u uvjetima miješanja formira se zona miješanja, područje koje je po sastavu smjesa utiskivanog plina i ležišne nafte. Mješivost i fazne promjene se često prikazuju grafički pseudoternarnim dijagramom koji, isto kao i fazni dijagram prikazuje dvofazno područje. Međutim, razlika između ta dva dijagrama je to što fazni prikazuje fazne promjene kao funkciju tlaka i temperature za određeni, fiksni sastav, a pseudoternarni dijagram je funkcija sastava fluida pri fiksnom tlaku i temperaturi.

2.2.1. Teorija Benhama, Dowdena i Kunzmana (1960.g)

Benham, Dowden i Kunzman su napravili analizu mehanizama miješanja koja je dovela do razvoja metoda predviđanja uvjeta miješanja utisnutog obogaćenog plina sa ležišnom naftom. Oni koriste pseudoternarni dijagram (slika 2-1) kao grafički prikaz faznog ponašanja smjese utisnutog obogaćenog plina i ležišne nafte pri konstantnom tlaku i temperaturi.



Slika 2-1 Pseudoternarni dijagram, prema Benham et al. (1960)

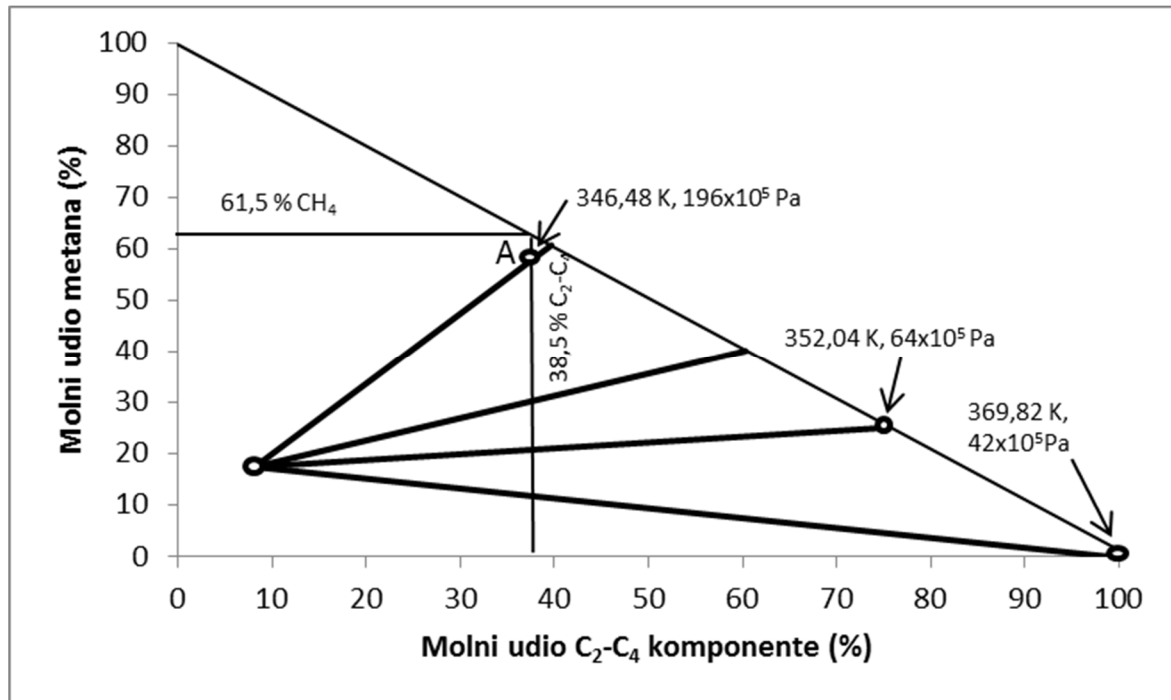
Ta smjesa je podijeljena na tri komponente koje imaju slična termodinamička svojstva: metan, C_2 - C_4 (frakcije srednje molekularne mase iz utisnutog plina) i C_{5+} (teža pseudokomponenta iz ležišne nafte koja predstavlja teške frakcije).

Na ordinati je označen postotak udjela metana, a na apscisi postotak udjela komponenti srednje molekularne mase u smjesi. Postotak udjela pentana i težih komponenti može se odrediti oduzimanjem postotka metana i komponenti srednje molekularne mase od 100. Na dijagramu su označene točke koje definiraju sastav utisnutog plina i ležišnog fluida (ležišni fluid je unutar jednofaznog područja). Nakon što se plin utisne u ležište, on će se miješati s ležišnom naftom formirajući smjesu čiji je sastav prikazan točkom A. Dotična smjesa će se razdvojiti na tekuću (l) i plinovitu (g) fazu. Linija koja povezuje točku l i g povezuje sastave komponenata u ravnoteži. Daljnjim utiskivanjem, obogaćeni plin će se miješati sa tekućom fazom smjese (l) i formirati smjesu koja će se opet razdvojiti na dvije faze. Taj proces se nastavlja sve dok se ne formira takav fluid u tekućoj fazi koji će, kada se pomiješa sa obogaćenim plinom, i dalje postojati samo u tekućoj fazi. U tom trenutku započinje mješivo (miscibilno) istiskivanje nafte. Granična spojnica prolazi kroz kritičnu točku. Bilo koji plin čiji je sastav iskazan točkom koja se nalazi sa desne strane granične spojnice može postići miscibilnost višestrukim kontaktom, tj. prelaskom komponenata srednje molekularne mase iz obogaćenog plina u ležišnu naftu, sve dok se ne stvori tekuća faza koja je direktno mješiva s obogaćenim plinom. Ako je udio komponenata srednje molekularne mase u plinu jednak udjelu tih komponenti u kritičnoj točki ili veći, doći će do miješanja ležišne nafte i tzv. obogaćenog plina. U slučaju kada je taj udio manji, mješivost se neće ostvariti.

Trošak utiskivanja obogaćenog plina će se smanjiti njegovim razrjeđivanjem s metanom. Zbog toga je važno predvidjeti minimalnu koncentraciju komponenata srednje molekularne težine u obogaćenom plinu pri kojoj će doći do miješanja tog plina i ležišne nafte.

Pseudoternarni dijagram se koristi uz određene pretpostavke. Prva je da je točka ležišnog fluida na određenoj udaljenosti od točke utiskivanja na pseudoternarnom dijagramu. U tom slučaju svojstva C_{5+} komponente tijekom miješanja se neće značajno promijeniti. Ako su te točke blizu jedna drugoj, svojstva C_{5+} komponente će se promijeniti uslijed isparavanja pojedinih komponenata.

Druga pretpostavka je da se razmatranja ograničavaju na područje u blizini kritične točke. U tom slučaju svojstva komponenata srednje molekularne težine u ležišnom fluidu i u nastaloj smjesi kada se ostvarila mješivost se ne razlikuju.



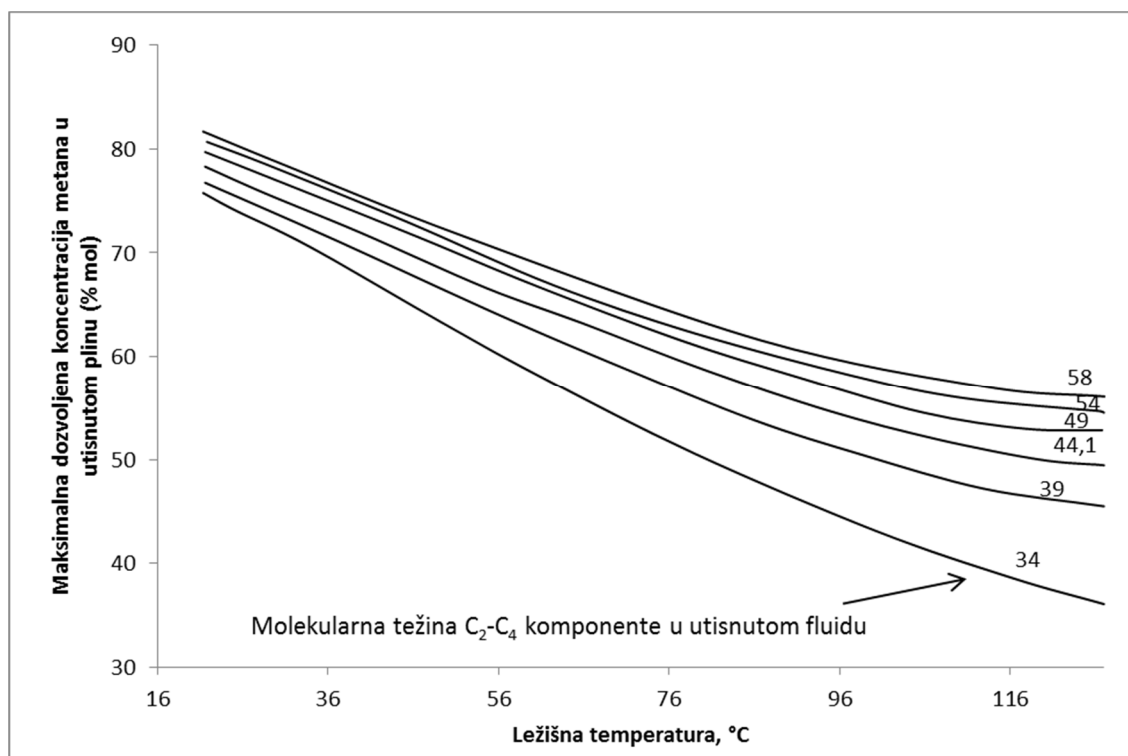
Slika 2-2 Omjeri komponenata utiskivanog i ležišnog fluida, prema Benham et al. (1960)

Sastav utiskivanog obogaćenog fluida se može izračunati miješanjem ležišne nafte i utiskivanog fluida različitih omjera komponenata srednje molekularne mase i metana te računanjem kritične temperature i tlaka za svaku smjesu. Nakon što se provede određeni broj tih izračuna, rezultati za pojedini ležišni fluid i nekoliko različitih omjera komponenata srednje molekularne mase i utiskivanih fluida prikazani su na slici 2-2. Uz svaku kombinaciju sastava utiskivanog fluida naveden je kritični tlak i temperatura smjese tog fluida s ležišnom naftom. Na primjer, točka A predstavlja smjesu ležišnog fluida i obogaćenog plina koji se sastoji od 38.5 % komponenata srednje molekularne mase i 61.5 % metana. Kritična temperatura te smjese je $73^\circ C$ (346.48 K), a kritični tlak je 195.5 bar. Dakle, u ovom slučaju minimalan udio komponenata srednje molekularne mase je 38.5 %. Ako je udio metana 61.5% ili manji uvjeti miješanja će se ostvariti, i to pri temperaturi koja je manja od $73^\circ C$ i pri tlaku koji je veći od 195.5bar.

Kako bi se smanjilo trošak utiskivanja obogaćenog plina njegovim razrjeđivanjem metanom, važno je predvidjeti maksimalnu koncentraciju metana u obogaćenom plinu pri kojoj će doći do miješanja tog plina i ležišne nafte.

Benham, Dowden i Kunzman (1960) su također razvili korelaciju (slika 2-3) iz koje se očitava najveća dozvoljena koncentracija metana u utiskivanom fluidu pri kojoj će se ostvariti uvjeti miješanja u ležištu kao funkcija ležišne temperature, ležišnog tlaka, molekularne težine C5+ komponente ležišne nafte te molekularne težine C2+ komponente utiskivanog plina. Postupak je sljedeći:

1. Izmjeriti i izračunati molekularnu masu C5+ frakcije iz ležišne nafte.
2. Izmjeriti i izračunati molekularnu masu C2-C4 frakcije iz obogaćenog plina.
3. Na dijagramu za određeni ležišni tlak i molekularnu masu C5+ frakcije, pri ležišnoj temperaturi i molekularnoj masi C2-C4 komponente očitava se maksimalnu dozvoljenu koncentraciju metana u utiskivanom fluidu



Slika 2-3 Maksimalna dozvoljena koncentracija metana pri tlaku od 172.4 bar i molekularnoj masi C5+=180 pri kojoj će se ostvariti uvjeti miješanja, prema Benham et al. (1960)

Pseudoternarnim dijagramom se, osim gore opisanog procesa mješivog istiskivanja kondenzirajućim plinom, može grafički prikazati i ostala dva slučaja, direktno miješanje utisnutog plina i ležišne nafte i mješivo istiskivanje lakim plinom. Direktno miješanje biti će ostvareno ukoliko linija koja povezuje sastav ležišne nafte i utisnutog plina ne siječe dvofazno područje. Ako se točka koja opisuje sastav ležišnog fluida nalazi s lijeve strane granične spojnice, a utisnutog plina s desne i njihova spojnica siječe dvofazno područje, biti će ostvareno istiskivanje nafte lakim plinom. Ukoliko se točke koje opisuju sastav ležišnog

fluida i utisnutog plina obje nalaze s lijeve strane granične spojnice, tj. na strani dvofaznog područja, miješanje se ne može ostvariti.

Veličina dvofaznog područja u pseudoternarnom dijagramu raste s povećanjem tlaka, što znači da se pri većim tlakovima lakše postiže mješivost. Najniži tlak potreban da se ostvari miješanje pri ležišnoj temperaturi naziva se minimalni tlak miješanja (engl. *Minimum Miscibility Pressure, MMP*)

2.2.2. Mješivost složenijih sustava (s neugljikovodičnim komponentama)

Neki istraživači smatraju kako korištenje pseudoternarnog dijagrama u prikazivanju sastava višekomponentne smjese nije opravdano jer ono ne daje stvarni sastav različitih smjesa plina i tekućine u svakom dijelu poroznog medija (Deffrenne et al., 1961). Sastav smjese u pojedinom dijelu poroznog medija ovisi o prirodi poroznog medija i o brzini miješanja. S druge strane, Benham i dr. u spomenutom istraživanju nisu uzeli u obzir prisutnost neugljikovodičnih komponenti u smjesi (H_2S , CO_2 , N_2). Prisutnost tih komponenata u većoj mjeri utječe na kritični tlak i temperaturu smjese kao i na oblik dvofaznog područja unutar pseudoternarnog dijagrama. Neke studije pri konstruiranju ternarnog dijagrama koriste različite grupe komponenata (Welge et al., 1961). U njima je predloženo da smjesa bude podijeljena na sljedeće pseudokomponente:

- 1) C_1, CO_2 i N_2
- 2) C_2-C_6 i H_2S
- 3) C_{7+}

Na temelju ove 3 grupe komponenata moguće je konstruirati dvofazno područje i odrediti MMP na isti način kao i u prethodnim dijagramima.

2.3. Određivanje minimalnog tlaka miješanja

Kako bi se ostvarilo miješanje višestrukim kontaktom pri utiskivanju plina u ležište, tlak u ležištu mora biti veći od minimalnog tlaka miješanja koji se može laboratorijski odrediti i analitički izračunati. Taj tlak može biti jednak ili viši od početnog ležišnog tlaka, ali mora biti niži od tlaka loma naslaga. Što je on niži od početnog ležišnog tlaka, sam proces istiskivanja nafte u uvjetima miješanja će biti povoljniji. Minimalni tlak miješanja može se odrediti na više načina: laboratorijski istiskivanjem nafte iz cijevi malog promjera (postupak opisan u poglavlju), analitički i simulacijom ležišta.

2.3.1. Analitičko određivanje minimalnog tlaka miješanja

Postoje brojne korelacije od različitih autora kojima se minimalni tlak miješanja može izračunati analitičkim putem, a one se dijele u dvije kategorije: prva kategorija se bavi određivanjem minimalnog tlaka miješanja pri utiskivanju čistog CO₂ ili sa primjesama, a druga se odnosi na sve ostale tipove utiskivajućeg plina. Budući da se ovaj rad odnosi na utiskivanje ugljikovog dioksida u nastavku će biti navedene korelacije samo za prvu kategoriju.

2.3.1.1. *Istiskivanje nafte ugljikovim dioksidom*

Ugljikov dioksid je s ležišnom naftom mješiv pri višestrukom kontaktu. Pri tome dolazi do isparavanja težih ugljikovodika iz ležišne nafte pod utjecajem gustoće CO₂. Plinska faza u ležištu postaje sve gušća i po sastavu sličnija nafti. Formira se zona miješanja utisnutog plina i nafte. Povećanjem gustoće CO₂ poboljšava se navedeno izdvajanje ugljikovodika iz nafte te povećava minimalni tlak miješanja. Na taj tlak također utječe postotak nečistoća u plinu.

Orr et al. (1987) su razvili metodologiju za određivanje minimalnog tlaka miješanja pri utiskivanju čistog CO₂ i onog u kojem su prisutne nečistoće. Oni smatraju kako raspodjela veličine molekula u ležišnoj nafti ima veći utjecaj na minimalni tlak miješanja nego varijacije u strukturi ugljikovodika te da je potrebno:

1. Odrediti maseni udio komponenata ležišne nafte, izostavivši metan i sve neugljikovodične primjese (nakon normalizacije).

2. Izračunati konstantu fazne ravnoteže „ k_i “ (omjer molnog udjela te komponente u plinovitoj fazi i molnog udjela te iste komponente u tekućoj fazi) za svaku komponentu prema sljedećoj formuli:

$$\log (k_i) = 0.761 - 0.04175 C_i \quad (2-1)$$

Gdje je:

C_i – broj ugljikovih atoma koji ta komponenta sadrži

3. Odrediti parametar težine komponente „ F “

$$\sum_2^{37} k_i w_i \quad (2-2)$$

4. Izračunati gustoću CO_2 koja je potrebna da se ostvare uvjeti miješanja prema sljedećem izrazu:

Ako je parametar $F < 1.467$:

$$\rho_{\text{mmp}} = 1.189 - 0.5442 \cdot F \quad (2-3)$$

Ako je parametar $F > 1.467$:

$$\rho_{\text{mmp}} = 0.42 \quad (2-4)$$

5. Koristeći već objavljene podatke o gustoći CO_2 u ovisnosti s potrebnim tlakom miješanja, pronaći tlak za datu temperaturu ležišta pri kojem je gustoća CO_2 jednaka izračunatoj u prošlom koraku. Taj tlak odgovara minimalnom tlaku miješanja.

Orr et al. (1986) su smatrali da se može primjenjivati metoda ekstrapoliranja tlaka para (engl. *extrapolated vapor pressure method*) tj. da se krivulja tlaka para CO_2 može ekstrapolirati i izjednačiti sa minimalnim tlakom miješanja za ležišta male temperature ($T < 322$ K). Taj ekstrapolirani tlak para (EVP) je izražen u Newittelalovoj formuli :

$$EVP = \exp\left(10,91 - \frac{2015}{1.008 \cdot T - 30.203}\right) \quad (2-5)$$

EVP je izražen u Pa, a temperatura u K.

Lee (1979) je smatrao da će minimalni tlak miješanja biti jednak tlaku para pri kritičnoj temperaturi CO₂. U slučaju da je ležišna temperatura veća od kritične, minimalni tlak miješanja se može odrediti iz izraza:

$$MMP = 1071.82893 \cdot 10^b \times 6894.76 \quad (2-6)$$

$$b = \left[2.772 - \left(\frac{1519}{1.8 T}\right)\right] \quad (2-7)$$

MMP se uvrštava u Pa, a temperatura u K.

Alston et al. (1985) su predstavili empirijski dobivene korelacije za procjenu minimalnog tlaka miješanja čistog i „nečistog“ CO₂ i ležišne nafte. Koristili su temperaturu T, molekularnu masu M_{C5+} frakcije nafte, molni udio komponenata srednje molekularne mase (C₂-C₅, CO₂ i H₂S) i molni udio hlapivih komponenti (C₁ i N₂) kao korelirajuće parametre u izrazu za procjenu minimalnog tlaka miješanja.

$$MMP = \left[0.000878 (1.8 \cdot T - 459.67)^{1.06} [M_{C5+}]^{1.78} \left[\frac{X_{hlap}}{X_{sred}}\right]^{0.136}\right] \cdot 6894.76 \quad (2-8)$$

Gdje je:

M_{C5+} =molarna masa pentana i težih frakcija, g/mol

X_{hlap} = molni udio hlapivih komponenti

X_{sred} = molni udio komponenata srednje molekularne težine

T= temperatura, K

Prisutnost C₁ i N₂ u utiskivajućem CO₂ ima negativan utjecaj na minimalni tlak miješanja. Suprotno tome, sadržaj C₂, C₃, C₄ ili H₂S u utiskivajućem ugljikovom dioksidu smanjuje

minimalni tlak miješanja. Alston et al. (1985) razvili su korelaciju za minimalni tlak miješanja „nečistog“ CO₂ u ovisnosti o vrijednosti pseudokritične temperature te smjese i minimalnom tlaku miješanja čistog CO₂:

$$MMP_{imp} = MMP \times \left[\frac{87.8}{\frac{9}{5} \cdot T_{pc} - 459.67} \right]^{\frac{168.893}{\frac{9}{5} \cdot T_{pc} - 459.67}} \quad (2-9)$$

$$T_{pc} = \sum w_i T_{ci} \quad (2-10)$$

Gdje je:

MMP = minimalni tlak miješanja čistog CO₂, Pa

T_{pc} = prosječna pseudokritična temperatura utisnutog plina, K

w_i = maseni udio komponente i u utisnutom plinu

T_{ci} = kritična temperatura „ i “ komponente, K

Kritične temperature koje se koriste u navedenom izrazu su stvarne kritične temperature osim one za H₂S i C₂ za koje autori koriste vrijednost od 325 K.

Sebastian et al. (1985) su predložili sličnu korelaciju za računanje minimalnog tlaka miješanja ugljikovog dioksida koji sadrži određenu količinu primjesa:

$$MMP_{imp} = C \times MMP \quad (2-11)$$

Gdje je:

$$C = 1.0 - A[0.0213 - 2.51 \times 10^{-4}A + 2.35A^2] \quad (2-12)$$

$$A = \frac{[(1.8 \cdot T_{pc} - 459.67) - 87.89]}{1.8} \quad (2-13)$$

$$T_{pc} = \sum y_i T_{ci} \quad (2-14)$$

Gdje je:

y_i - molni udio komponente i u utisnutom fluidu

T_{ci} - kritična temperatura komponente i u utisnutom fluidu, K

Međunarodno naftno vijeće je predložilo empirijsku korelaciju za brzu (grubu) procjenu minimalnog tlaka miješanja čistog CO₂ i nafte (Tablica 2-1). Korelacija uključuje dva parametra: API gustoću i temperaturu.

Tablica 2-1 Empirijska korelacija prema API

<i>API gustoća</i>	<i>MMP (10³ Pa)</i>
<27	27 580
27-30	20 685
>30	8 274

<i>T (K)</i>	<i>Dodatni tlak (x10³Pa)</i>
<322	+0
322-339	+1379
339-366	+2413
366-394	+3447

Enrick et al. (1988) su izradili grafove iz kojih se može očitati vrijednost minimalnog tlaka miješanja ugljikovog dioksida i ležišne nafte. Ti su grafovi podijeljeni u četiri kategorije:

1. Dijagram iz kojeg se očitava minimalni tlak miješanja čistog CO₂ i ležišne nafte
2. Tri korekcijska grafa za CO₂ koji sadrži primjese
3. Dva grafa koji uključuje i plinovite komponente u utisnutom plinu
4. Korekcijski graf koji uključuje ovisnost temperature o nečistoćama koje se nalaze u utisnutom plinu i plinovima nestabilizirane nafte.

Croquist (1978) je predložio empirijsku jednadžbu za određivanje tlaka miješanja kao funkciju temperature, molne mase C₅₊ frakcije i molnog udjela metana i dušika. Pri izvodu te korelacije upotrijebio je rezultate 58 mjerenja tlaka miješanja različitih nafti.

$$MMP = (15.988(1.8T - 459.67)^A) \times 6895.76 \quad (2-15)$$

Gdje je:

$$A = 0.744206 + 0.0011038 M_{C5} + + 0.0015279 Y_{cl} \quad (2-16)$$

Gdje je:

MMP - minimalni tlak miješanja, Pa

T - ležišna temperatura, K

Y_{cl} - zbroj molnog udjela metana i dušika (%)

2.3.2. PVT simulacija

Osim laboratorijski i analitički, MMP se može odrediti i simulacijom ležišta - oblik numeričkog modeliranja koji se koristi za mjerenje, interpretiranje i predviđanje budućih fizikalnih pojava u ležištu. Prednost simulacije ležišta je višestruka:

- Omogućuje brzu i jeftinu procjenu različitih proizvodnih scenarija,
- Točno modeliranje geoloških struktura,
- Modeliranje širokog raspona različitih procesa proizvodnje nafte i
- U mnogim zemljama se zahtijeva zakonom.

Ovisno o namjeni za koju se primjenjuje postoje dvije vrste simulacijskog modela: model u kojem se svojstva fluida, uz zadani sastav, dinamički određuju prethodno definiranom jednadžbom stanja (engl. *compositional model*) i model koji ne uključuje sastav fluida, nego samo PVT tablice svojstava (engl. *black oil model*). Prednost uporabe simulacije na temelju sastava i jednadžbe stanja (JS) naspram *black oil* (BO) modela je (pošto se tada konstantno mijenja sastav nafte i ne vrijede iste PVT tablice za cijeli simulirani proces) mogućnost modeliranja efekata djelomičnog ili potpunog miješanja CO₂ i nafte. *Compositional model* uključuje termodinamičke parametre pojedinih komponenata sastava i uzima u obzir efekte sastava fluida na fazno ponašanje, mješivost višestrukim kontaktom, pojave koje se javljaju pri nemješivom istiskivanju kao što su isparavanje, kondenzacija i bubrenje nafte, međupovršinsku napetost i druge.

Prije utiskivanja bilo kojeg plina u ležište, potrebno je biti svjestan efekata koji će taj plin imati na postojeće fluide u ležištu, a za predviđanje tih efekata koristi se kompozicijski simulator.

3. PVT EKSPERIMENTI

Tlak u ležištu se uobičajeno pojavljuje u rasponu od $(100 - 1500) \cdot 10^5$ Pa, a temperatura od 50 do 200 °C. (Pedersen et al., 2007) Tlak se postepeno smanjuje tijekom proizvodnje što uzrokuje promjene u ležištu. Zbog optimiziranja proizvodnje i projektiranja EOR procesa, volumetrijske i fazne promjene ležišnog fluida (uobičajeno se koristi termin PVT-svojstva) su od primarne važnosti, a metode njihova dobivanja se mogu podijeliti na eksperimentalne i računске. Računske metode uključuju uporabu empirijskih korelacija koje su dobivene statističkom obradom eksperimentalnih podataka i jednadžbe stanja.

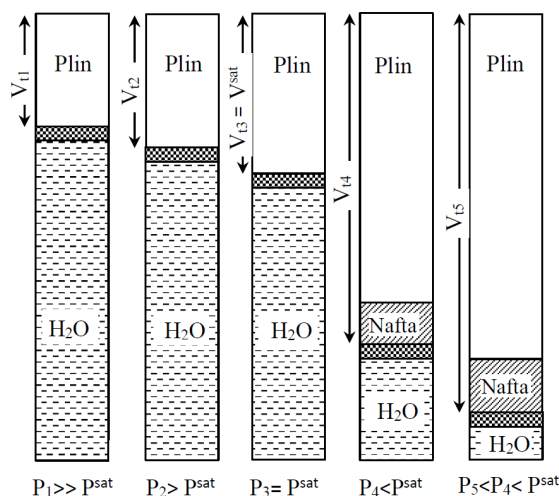
Eksperimenti koji se provode u PVT laboratorijima na uzorku ležišnog fluida su :

- test ekspanzije fluida stalnog sastava (engl. *Constant Composition Expansion, CCE*),
- test diferencijalnog otplinjavanja (engl. *Differential Liberation, DL*),
- test diferencijalnog otplinjavanja pri konstantnom volumenu (engl. *Constant Volume Depletion, CVD*)
- test separacije ležišne nafte (engl. *Separator test*)
- ispitivanje bubrenja nafte (engl. *Swelling test*)
- Istiskivanje nafte iz cijevi malog promjera

3.1. Test ekspanzije fluida stalnog sastava

Glavna karakteristika ovog eksperimenta je da se ne mijenja sastav fluida nego samo njegova fazna stanja, količina fluida izražena brojem molova ostaje konstantna.

Postupak je shematski prikazan na slici 3-1.



Slika 3-1 Shematski prikaz CCE eksperimenta za kondenzat

CCE test je primjenjiv na uzorcima svih tipova ležišnih fluida: plina, kondenzata, nafte i ležišne vode. Njime se određuju PV odnosi fluida pri ležišnoj temperaturi s ciljem određivanja tlaka zasićenja, ili pri temperaturama nižim od ležišne, čime se u slučaju ispitivanja nafte određuje ovisnost tlaka zasićenja o temperaturama, a u slučaju kondenzata dio faznog dijagrama.

Određena količina fluida injektira se volumetrijskom pumpom u PVT ćeliju kojoj je, pomoću klipa koji se pomiče gore ili dolje i radnog fluida, omogućeno variranje volumena. Maksimalni volumen je obično oko 400 cm³ (Pedersen et al., 2007). Nakon injektiranja tlak u ćeliji je veći od tlaka zasićenja. To znači da je za plinski kondenzat početni tlak iznad tlaka rosišta, a za naftu iznad tlaka isparavanja. Zabilježi se početni volumen fluida.

Tlak u ćeliji se postepeno smanjuje što uzrokuje povećanje volumena fluida koje se mjeri i bilježi pri svakom koraku. Također se dolazi do tlaka zasićenja – tlaka pri kojem se formira druga faza (u slučaju plinskog kondenzata pri tlaku zasićenja dolazi do stvaranja tekuće faze, a u slučaju nafte pri tom tlaku se formira plinovita faza). Pri tom tlaku i svakom daljem nižem tlaku uspostavlja se fazna ravnoteža, a mjeri se volumen sustava. Relativni volumen se računa pri svakom koraku prema formuli :

$$V^{rel} = \frac{V^{tot}}{V^{sat}} \quad (3-1)$$

Gdje su:

V^{rel} - relativni volumen nafte

V^{tot} - ukupni volumen plinske i tekuće faze pri zadanom tlaku

V^{sat} - volumen fluida pri tlaku zasićenja

Kod plinskog kondenzata se bilježi i faktor kompresibilnosti plinske faze Z tijekom perioda kada je tlak iznad tlaka zasićenja. Kada on padne ispod tlaka rosišta, volumen oslobođene tekuće faze se često izražava kao postotak od volumena pri tlaku zasićenja:

$$udio\ oslobođene\ tekuće\ faze = 100 \cdot \frac{V^{liq}}{V^{sat}}, \% \quad (3-2)$$

Gdje je V^{liq} volumen tekuće faze pri zadanom tlaku.

U slučaju da se eksperiment provodi na nafti rezultati su:

- relativni volumen koji se računa prema istoj formuli kao i kod plinskog kondenzata,

- kompresibilnost tekuće faze koja se računa prema formuli:

$$c_o = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3-3)$$

Gdje je V volumen nafte

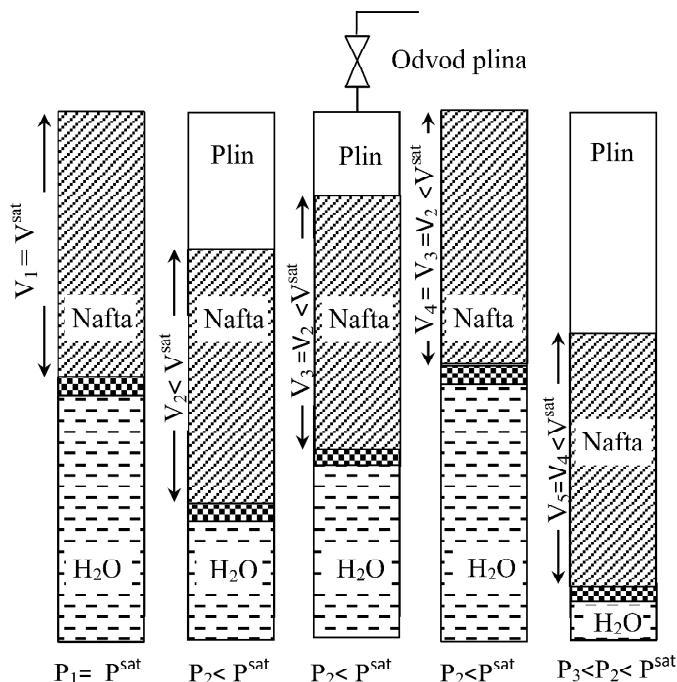
- gustoća nafte (iznad tlaka zasićenja) i
- Y faktor (ispod tlaka zasićenja) prema formuli:

$$Y = \frac{\frac{P_b - P}{P}}{\frac{V^{tot} - V^{sat}}{V^{sat}}} \quad (3-4)$$

Gdje je P_b tlak zasićenja, Pa.

3.2. Test diferencijalnog otplinjavanja

Ovaj test provodi se na uzorcima nafte i hlapivih nafte, a naziva se još i test diferencijalne ekspanzije (engl. *differential liberation experiment*, DL), a shematski je prikazan na slici 3-2.



Slika 3-2 Shematski prikaz diferencijalnog otparavanja

Ekspiriment započinje injektiranjem uzorka nafte u PVT ćeliju nakon čega se uspostavi temperatura ležišta. Na PVT ćeliji se nalazi ventil koji omogućuje ispuštanje plina. Tlak se

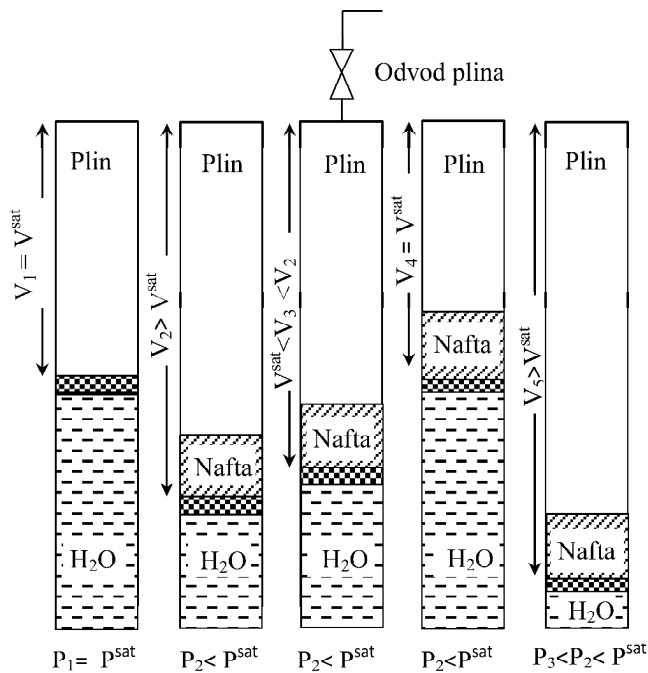
postepeno smanjuje i pri svakom koraku se bilježi volumen. Smanjenjem tlaka ispod tlaka zasićenja formiraju se dvije faze te se uspostavlja ravnoteža između njih. Nakon što se izmjeri ukupni volumen sustava, plin se istisne iz ćelije. Dovođenjem tog plina na standardne uvjete tlaka i temperature oslobađa se mala količina tekuće faze koja se pribraja volumenu plina pri računanju omjera plina otopljenog u nafti pri standardnim uvjetima. Pri svakom koraku mjeri se volumen djelomično otparene nafte u ćeliji i istisnutog plina pri atmosferskom tlaku. Plinu se još određuje sastav i relativna gustoća. Budući da se u svakom koraku smanjenja tlaka uklanja plinska faza, sastav nafte zaostale u ćeliji se mijenja, a time se mijenja i njen tlak zasićenja koje je u svakom koraku jednak tlaku ravnotežnom tlaku otparavanja. Nakon zadnjeg koraka smanjenja tlaka nafta se ohladi na sobnu temperaturu. Tada otpari do kraja, izmjeri se taj ispareni plin te se odredi volumen površinske nafte.

Podaci dobiveni ovim testom su:

- Relativna gustoća plina definirana kao omjer molekularne mase plina i molekularne mase zraka
- Volumni faktor plina, B_g , definiran kao omjer volumena plina pri uvjetima u ćeliji i onog pri standardnim uvjetima
- Volumni faktor nafte B_o , definiran kao omjer volumena nafte pri uvjetima u ćeliji i standardnim uvjetima
- Omjer plina otopljenog u nafti R_s koji se računa tako da se zbroje svi volumeni plina oslobođeni u svakom koraku pri standardnim uvjetima i taj zbroj podijeli sa volumenom nafte pri ležišnim uvjetima.

3.3. Test diferencijalnog otplinjavanja pri konstantnom volumenu

Ovaj test se provodi na uzorcima retrogradnih fluida koje je karakterizirano stvaranjem nepokretnog kondenzata u ležištu pri tlaku nižem od tlaka rosišta. Eksperiment je shematski prikazan na slici 3-3.



Slika 3-3 Shematski prikaz diferencijalnog otplinjavanja pri konstantnom volumenu

Poznata količina fluida se injektira u PVT-ćeliju koja je opremljena ventilom koji omogućava ispuštanje plina tijekom eksperimenta. Sustav dovede na ležišnu temperaturu i tlak zasićenja te mu se pri tim uvjetima izmjeri volumen koji je konstantan i referentan za daljnja volumetrijska mjerenja tijekom provedbe procesa. Smanjenjem tlaka dolazi do povećanja volumena fluida što izaziva retrogradnu kondenzaciju, tj. stvara se dvofazni sustav. Nakon uspostavljanja fazne ravnoteže, izmjeri se volumen tekuće faze, a plinska faza se istiskuje iz ćelije uz održavanje konstantnog ravnotežnog tlaka sve dok se ne uspostavi konstantni početni volumen sustava. Postupak smanjenja tlaka i izobarne proizvodnje ravnotežnog plina provodi se do tlaka relativno bliskog atmosferskom. Nakon toga se preostali fluid hladi na sobnu temperaturu i mjeri količina i sastav preostalog otparenog plina i preostalog kondenzata.

Dobiveni podaci:

- Volumen tekuće faze kao postotak od volumena pri tlaku zasićenja
- Kumulativni molarni postotak (od početnog fluida) koji je uklonjen iz ćelije
- Z faktor
- Dvofazni Z faktor- prosječna vrijednost plina i tekućine nakon uklanjanja viška plina
- Viskoznost plina u ćeliji (uobičajeno se računa a ne mjeri)

- Sastav plina- molarni sastav plina oslobođenog pri svakom koraku smanjenja tlaka nakon što padne ispod tlaka zasićenja

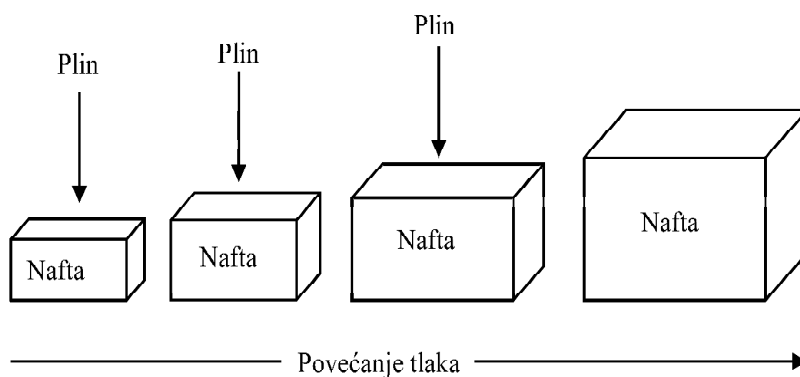
3.4. Test separacije

Test separacije ležišnog fluida tj. razdvajanja plinske od tekuće faze u separatoru provodi se za nafte najčešće u dva, a retrogradne fluide u tri stupnja. Separator se održava na zadanom PT-uvjetu ovisno o stupnju separacije. U prvom stupnju tlak i temperatura su nešto niži od onih u ležištu što omogućava formiranje dvije faze. Nakon stvaranja ravnoteže, plinska faza se uklanja iz sustava i prednosti na standardne uvjete gdje joj se mjeri volumen. U slučaju plinskog kondenzata, tekućina oslobođena iz plina se pretvara u ekvivalentan volumen plina pri standardnim uvjetima. Fluid iz prvog separatora se dovodi u drugi u kome su tlak i temperatura niži i zbog toga se oslobađa dodatna količina plina koja se kao i u prvom separatoru dovodi na standardne uvjete. Uvjeti u konačnom stupnju separacije su sobni, tj. površinski, a nafta iz tog separatora se često naziva rezervoarska (otplinjena) nafta (engl. *stock tank oil*).

Svrha separator eksperimenta je dobivanje uvida u volumetrijske odnose proizvedenog plina i nafte.

3.5. Ispitivanje bubrenja

Ispitivanje bubrenja (engl. *swelling test*) počinje s ležišnom naftom pri tlaku zasićenja i ležišnoj temperaturi u PVT ćeliji. Poznata količina plina se utisne u tu ćeliju. Tlak u njoj se povećava uz održavanje konstantne temperature sve dok se plin ne otopi. Nestajanje zadnjeg mjehurića plina označava da je nova smjesa u ćeliji (nafta i utisnuti plin) dosegla tlak zasićenja. Bilježi se taj tlak i nabubreni volumen nafte. Nakon toga se utiskuje nova količina plina, a tlak se ponovno povećava sve dok se sav plin ne otopi u nafti. Taj proces se ponavlja u više koraka (slika 3-4).



Slika 3-4 Bubrenje nafte, prema Pedersen et al. (2007)

Ovaj eksperiment se provodi s ciljem istraživanja ponašanja ležišne nafte nakon što se u ležište utisne plin. Otapanjem plina u nafti povećava se njen volumen (nafta bubri) i tlak zasićenja. Ta dva povećanja su ključni parametri pri utvrđivanju primjenjivosti procesa utiskivanje plina s ciljem povećanja iscrpka.

3.6. Istiskivanje nafte iz cijevi malog promjera

Uređaj se sastoji od čelične cijevi čija je duljina preko 15 metara. Ta cijev se napuni pijeskom (ili nekim drugim poroznim materijalom) te se zasiti naftom. Istiskivanje te nafte plinom (dušikom, ugljikovim dioksidom ili prirodnim plinom) se ponavlja više puta, pri različitim tlakovima injektiranja u uvjetima miješanja. Mješivost uzrokuje potpuno istiskivanje ležišnog fluida. Ako se ono ne ostvari potpuno, dio plina se neće otopiti u nafti već probijati kroz nju zbog njegove manje viskoznosti i s time veće mobilnosti. Zbog toga plin brže napreduje u ležištu od nafte, a nakon nekog vremena proizvodnje dolazi do njegovog prodora u proizvodnu bušotinu što se nastoji izbjeći. Rezultati istiskivanja se unesu na dijagram ovisnosti iscrpka nafte o tlaku injektiranja. Iscrpak nafte se povećava sa porastom tlaka injektiranja. Minimalni tlak istiskivanja je tlak očitani sa krivulje tlak-iscrpak u točki u kojoj se ta krivulja lomi, tj. točki infleksije. Iznad tog tlaka, njegovim daljnjim povećavanjem se postiže vrlo mali dodatni iscrpak nafte. Osim ovog načina, primjenjuje se i kriterij odabira MMP kao tlaka pri kojem se ostvaruje 90% iscrpka nafte. Minimalni tlak miješanja je funkcija temperature, sastava nafte koju se istiskuje i sastava utiskivajućeg plina.

4. KUBIČNE JEDNADŽBE STANJA

Laboratorijski podaci su primarni izvor podataka o svojstvima ležišnih fluida. Osim eksperimentalne metode, svojstva ležišnih fluida se mogu odrediti i računski pri čemu se koriste empirijske korelacije ili jednačbe stanja. Pri suvremenoj uporabi jednačbi stanja za izradu matematičkog modela faznog ponašanja nekog ležišnog fluida koriste se eksperimentalni podaci kojima se prilagođava odabrana jednačba stanja. Prednost njihove primjene je mogućnost simuliranja iznimno velikog broja višekomponentnih faznih ravnoteža i izračuna fizikalnih svojstava.

Kubične jednačbe stanja koje se danas primjenjuju u naftnoj industriji razvile su se iz der Waalsove jednačbe (1873).

4.1. Redlich-Kwongova jednačba stanja

Redlich- Kwongova jednačba (1949) smatra se prvom modernom jednačbom stanja, a ona glasi:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b)} \quad (4-1)$$

Gdje je parametar a modificiran u odnosu na Van der Waalsovju jednačbu stanja: on je sada funkcija temperature :

$$a = \frac{a'}{\sqrt{T}} \quad (4-2)$$

Gdje je a' konstanta koja se dobiva pri uvjetima u kritičnoj točki.

Općenitije, parametar a se može pisati:

$$a = a' f(T) \quad (4-3)$$

Stoga taj izraz u kritičnoj točki glasi:

$$a_c = a' f(T_c) \quad (4-4)$$

Iz čega slijedi da je:

$$a = a_c \frac{f(T)}{f(T_c)} \quad (4-5)$$

Omjer iz gornje jednadžbe se označava sa α i on će biti bliže 1 ako se temperatura bliži kritičnoj temperaturi. U RK jednadžbi stanja taj omjer je jednak $T_r^{-1/2}$ gdje je T_r reducirana temperatura ($T_r = T/T_c$).

Koeficijenti a i b se prema van der Waalsovoj jednadžbi računaju prema izrazima:

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4-6)$$

$$b = \Omega_b \frac{R T_c}{P_c} \quad (4-7)$$

Gdje su Ω_a Ω_b numeričke konstante, a njihove vrijednosti redom iznose : 0.42748...i 0.08664.... Kritični Z faktor iznosi 0.333....

4.2. Soave-Redlich-Kwongova jednadžba stanja

Napredak u odnosu na prethodnu jednadžbu stanja predložio je Soave (1972) koje je koeficijent α osim reducirane temperature, postavio i kao funkciju acentričnog faktora. Kako bi pronašao funkciju koja opisuje taj koeficijent, Soave je računao njegove vrijednosti pri nizu temperatura za više čistih komponenata. Pri tome je koristio uvjet jednakosti fugaciteta (isparljivosti) u plinovitoj i plinskoj fazi duž linije zasićenja. On je ustanovio da je $\sqrt{\alpha}$ linearna funkcija $\sqrt{T_r}$ sa negativnim nagibom i iznosi:

$$\sqrt{\alpha} = 1 + m(1 - T_r^{1/2}) \quad (4-8)$$

Acentrični faktor je definirao pomoću Pitzerovog izraza pri reduciranoj temperaturi 0.7. Pretpostavljajući vrijednost Acentričnog faktora iz formule se može izračunati reducirani tlak. Supstituiranjem tih vrijednosti u jednadžbu fugaciteta može se procijeniti vrijednost koeficijenta α i nagiba m . Z faktor, Ω_a i Ω_b se računa isto kao i u prethodnoj jednadžbi.

4.3. Peng-Robinsonova jednadžba stanja

Pokazalo se da su dobivene vrijednosti gustoće tekuće faze korištenjem Soave-Redlich-Kwongove jednadžbe stanja u većini slučajeva preniske što je posljedica nerealno visokog faktora kompresibilnosti. Vrijednost kritičnog z faktora čistih komponenti dobivenog iz te jednadžbe je 0.333. Eksperimentalni podaci pokazuju da ta vrijednost za ugljikovodike od C1-

C10 varira u rasponu od 0.25 do 0.29 pa su Peng i Robinson (1976) napravili izmjenu kako bi ta vrijednost bila bliža eksperimentalno dobivenima:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (4-9)$$

Vrijednost kritičnog z faktora sada je smanjena na 0.307, a koeficijenti Ω_a i Ω_b redom: 0.457235 i 0.077796.

Vrijednost Z_c je značajno poboljšana u odnosu na prethodno opisane jednadžbe stanja zbog čega PR jednadžba puno bolje procjenjuje gustoću tekuće faze. Ipak, ta je vrijednost još uvijek prevelika.

Dvije godine kasnije, Peng i Robinson (1978) su za komponente koje imaju acentrični faktor veći od 49, koeficijent α definirali izrazom koji je proširen uvrštavanjem i acentričnog faktora na treću potenciju (u prethodnoj jednadžbi je iznad drugog reda) što ima značajan utjecaj na izračun faznog ponašanja.

4.4. Zudkevitch-Joffeova jednadžba stanja

Zudkevitch i Joffe (1969) su pokušali poboljšati Redlich-Kwongovu jednadžbu stanja stavljajući konstante Ω_a i Ω_b u ovisnost o temperaturi. To je napravljeno komponentu po komponentu pri nizu temperatura ispod kritične, izjednačavanjem fugaciteta i gustoća tekuće i plinovite faze duž linije zasićenja. Iznad kritične temperature omega nisu funkcija temperature.

4.5. 3-parametarske jednadžbe stanja

3-parametarske jednadžbe stanja uključuju treći parametar koji nije fiksni i nazivaju ga volumni pomak. Taj parametar dovodi do smanjenja dobivenih vrijednosti za kritični Z faktor koje su u prethodnim jednadžbama i dalje previsoke.

5. DIJELJENJE I GRUPIRANJE

Nafta ili plinski kondenzat koji se pojavljuju u ležištu sastoje se od tisuća različitih komponenti. Zbog toga je gotovo nemoguće doći do njihovog potpunog sastava, a teže komponente se grupiraju u frakcije prema rangu vrelišta što se često odnosi na frakcije broja ugljika (engl. *carbon number fraction*). Plinskom kromatografijom dobiva se potpuni sastav komponenata do C₉, a teže komponente (od C₆-C₉) obično nisu kvantitativno identificirane. Ipak, na dijagramu dobivenom plinskom kromatografijom uočljivi su n-parafinski vrhovi što se koristi za odvajanje frakcija s istim brojem ugljika pa se njihova molekularna masa i gustoća može izračunati. Sadržaj komponenata s brojem ugljika većim od 9 je teško kvantitativno odrediti, pa se one prikazuju kao frakcija C₁₀₊.

Korištenje jednadžbi stanja za izračun fazne ravnoteže ležišnog fluida zahtijeva poznavanje kritičnog tlaka P_c , kritične temperature T_c i acentričnog faktora ω za svaku komponentu smjese. Osim toga, za svaki par komponenata potreban je binarni interakcijski koeficijent. Ukoliko se koristi 3-parametarska jednadžba stanja potreban je i podatak o volumnom pomaku za svaku komponentu. Budući da se fluid koji se prirodno pojavljuje u ležištu sastoji od tisuća različitih komponenti, iz praktičnih razloga se pojedine komponente grupiraju i prikazuju kao pseudokomponente. Najčešće se C₇₊ frakcija, koja se sastoji od ugljikovodika s brojem atoma ugljika 7 ili većim, najprije dijeli (engl. *splitting*) a nakon toga grupira čime se prikazuje kao pogodan broj pseudokomponenta. Tada je potrebno za svaku pseudokomponentu pronaći vrijednosti parametara koje zahtijeva jednadžba stanja (T_c , P_c i ω).

Iako je molni udio plus frakcije relativno mali, ona može imati veliki utjecaj na tlak zasićenja.

Karakterizacija plus frakcije uključuje:

- Procjenu molarne distribucije, tj. odnos molnog udjela i broja ugljika
- Procjenu T_c , P_c i ω za svaku frakciju (definiranu brojem ugljika)
- Grupiranje frakcija u pogodan broj pseudokomponenti

PVTi omogućuje odabir između 3 metode dijeljenja plus frakcije:

- Konstantni molni udio
- Whitsonova metoda
- Modificirana Whitsonova metoda.

Svaka od tih metoda zasniva se na funkciji vjerojatnosti gustoće kojom se povezuje molni udio sa molarnom težinom.

5.1. Whitsonova metoda (1983)

Diferencijalnim otplinjavanjem, sa svakim korakom smanjenja tlaka, molarna težina i relativna gustoća plina izdvojenog iz smjese je sve manja. Razlog tome je što su teže komponente sklone ostati u nafti pa se zbog toga molarna distribucija komponenata unutar plus frakcije mijenja. Niti jedna jednadžba stanja ovaj proces ne može točno opisati bez dijeljenja plus frakcije.

Zajedničko svim metodama dijeljenja je to što prvo numerički pronalaze korelaciju kojom su povezane molarni sastav i molarna težina plus frakcije te tu korelaciju prilagođavaju tako da se može primijeniti za sve sastave ležišnog fluida.

U Whitsonovoj metodi veza između molnog udjela i molarne težine opisana je 3-parametarskom funkcijom vjerojatnosti gustoće.

Nakon dijeljenja i grupiranja plus frakcije za svaku pseudo-komponentu računaju se kritična svojstva.

Razlog grupiranja plus komponenata je prvenstveno ubrzanje PVT simulacije. Smjese koje su podijeljene u veliki broj komponenata zahtijevaju dugo vrijeme računanja. Za predodžbu, ako se smjesa sastoji od n komponenata, potrebno je riješiti $n+2$ jednadžbe za svaku ćeliju u simulacijskom modelu utiskivanja CO_2 u ležište. Broj pseudo-komponentata određuje se s obzirom na proces koji se modelira pa su tako za „black-oil“ model dovoljne 2 pseudo-komponente, dok je za modeliranje mješivosti plus frakciju potrebno podijeliti i u više od 10 komponenata.

Grupiraju se komponente sličnih molekularnih težina. Iznimka je da se N_2 obično grupira sa C_1 i CO_2 sa C_2 iako bi prema molekularnoj težini N_2 trebalo grupirati sa C_2 . Razlog tome je što grupiramo komponente prema sličnim molekularnim težinama jer težimo grupirati komponente prema sličnim svojstvima, a to vrijedi samo za ugljikovodične komponente.

Plinskom kromatografijom određen je sastav ležišnog fluida iz bušotine XZ-75 koji je definiran masenim udjelima neugljikovodičnih i ugljikovodičnih komponenti zaključno s C_{10+} frakcijom. Sastav je pregrupiran do C_{7+} , a nakon toga, teške komponente su podijeljene Whistonovom metodom zaključno s C_{25+} frakcijom.

6. PRIMJENA CO₂ PROCESA ISCRPKA NAFTE NA POLJU XY

U svrhu izrade studije o mogućnosti primjene EOR metode povećanja iscrpka nafte utiskivanjem ugljikovog dioksida u uvjetima miješanja provedena su laboratorijska ispitivanja nafte iz bušotina XZ-75, PVT mjerenja sustava ležišne nafte i ugljikovog dioksida te eksperimentalno određivanje minimalnog tlaka miješanja sustava rekombinirane slojne nafte i ugljikovog dioksida.

6.1. Sastav ležišnog fluida

Plinskom kromatografijom dobiven je sastav fluida. Tlak u separatoru iznosi $7 \cdot 10^5$ Pa, a sastav slojne nafte je dobiven rekombinacijom neotplinjene separatorske nafte i plina sa trofaznog separatora prema zadanom rekombinacijskom faktoru koji iznosi $R_s = 70 \text{ m}^3/\text{m}^3$. Sastav separatorske nafte i plina te slojne nafte prikazan je u tablici 7-1.

Tablica 6-1 Sastav separatorskih fluida i ležišne nafte sa bušotine XZ-75

<i>Sastav</i>	<i>Separatorska nafta (mol%)</i>	<i>Plin iz separatora (mol%)</i>	<i>Slojna nafta (mol%)</i>
<i>N₂</i>	0.012	0.23	0.093
<i>CO₂</i>	0.097	1.06	0.455
<i>C₁</i>	3.811	81.75	32.751
<i>C₂</i>	1.276	8.24	3.863
<i>C₃</i>	1.395	5.89	3.064
<i>C₄</i>	3.364	1.82	2.791
<i>C₅</i>	6.520	0.41	4.251
<i>C₆</i>	4.007	0.60	2.742
<i>C₇</i>	8.791		5.523
<i>C₈</i>	7.987		5.023
<i>C₉</i>	3.742		2.353
<i>C₁₀₊</i>	58.998		37.091

Tlak zasićenja iznosi $137.2 \cdot 10^5$ Pa, a slojna temperatura 370.85 K.

6.2. PVT analiza ležišne nafte

Ova ispitivanja obuhvaćaju standardne laboratorijske analize koje uključuju CCE (ekspanzija pri konstantnom sastavu), DL (diferencijalno otplinjavanje) i separatorsko ispitivanje s ciljem determiniranja volumetrijskih i faznih promjena ispitivanog fluida.

6.2.1. CCE eksperiment

Ovim eksperimentom dobiven je tlak zasićenja koji iznosi $137.2 \cdot 10^5 \text{Pa}$, sastav isparenog plina, termička ekspanzija zasićene nafte (tablica 7-2) pomoću koje je izračunat koeficijent termičke ekspanzije, relativni volumen fluida (omjer ukupnog volumena fluida pri indiciranom tlaku i volumena fluida pri tlaku zasićenja) u funkciji tlaka i stlačivost.

Tablica 6-2 Relativni volumen nafte u ovisnosti o tlaku dobiven CCE eksperimentom

Tlak	V/Vb
400	0,961
360	0,966
320	0,9712
280	0,9765
240	0,9824
200	0,9888
180	0,9921
160	0,9958
150	0,9977
140	0,9993
137,2	1,0000
134,4	1,0004
133,6	1,0035
132	1,0080
128,8	1,0170
118,5	1,0586
93,3	1,1837
67,5	1,4351
47,4	1,8554

6.2.2. DL eksperiment

Rezultati provedenog DL eksperimenta prikazani su u tablicama 7-3 i 7-4.

Tablica 6-3 Relativni volumen nafte, gustoća i viskoznost nafte, GOR , relativna gustoća plina i volumni faktor nafte kao funkcija tlaka dobiveni DL eksperimentom

Tlak (bar)	V^{rel}	Gustoća nafte	μ_o, mPas	GOR m³/m³	Relativna gustoća plina	Bo
137,2	1,00	703,00	0,64	80,90		1,3452
121,0	0,99	705,60	0,95	72,70	0,67	1,3305
101,0	0,97	711,50	0,71	61,70	0,67	1,3066
81,0	0,95	717,30	0,78	51,20	0,68	1,2839
61,0	0,94	723,30	0,64	40,60	0,69	1,2608
41,0	0,92	730,10	0,91	30,50	0,71	1,2372
21,0	0,90	737,90	1,05	18,80	0,82	1,2082
11,0	0,88	743,50	1,46	12,10	0,95	1,1885
6,0	0,87	750,40	1,78	7,60	1,11	1,1701
1,0	0,82	786,40	3,50	0,00	1,45	1,0778

Tablica 6-4 Sastav isparenog plina u svakom koraku smanjenja tlaka dobiveni DL eksperimentom

Tlak (bar)	121	101	81	61	41	21	11	6	1
N₂	1,14	0,90	0,45	0,30	0,20	0,15	0,11	0,19	0,12
CO₂	1,67	0,80	0,79	0,84	1,09	1,27	1,37	1,32	0,70
C₁	86,84	86,89	86,31	84,58	80,76	71,75	59,08	42,33	15,35
C₂	4,73	5,24	5,74	6,62	8,06	11,31	15,21	19,63	19,11
C₃	3,05	3,37	3,71	4,30	5,49	8,80	13,77	21,64	35,64
i-C₄	0,44	0,48	0,52	0,59	0,75	1,24	2,03	3,23	6,42
n-C₄	1,16	1,26	1,36	1,55	2,19	3,26	5,30	8,11	16,72
i-C₅	0,27	0,29	0,31	0,34	0,42	0,70	1,09	1,30	2,68
n-C₅	0,29	0,31	0,33	0,36	0,45	0,72	1,09	1,27	2,25
C₆₊	0,41	0,46	0,50	0,52	0,59	0,81	0,95	0,89	1,01
gustoća, 15°C	0,84	0,82	0,83	0,85	0,87	1,00	1,16	1,36	1,78
rel.gustoća	0,69	0,67	0,68	0,69	0,71	0,82	0,95	1,11	1,45
Mol.masa	19,92	19,45	19,66	20,10	20,45	23,73	27,41	32,15	42,15

6.2.3. Separator test

Uzorak ležišnog fluida je s temperature sloja i tlaka zasićenja doveden sa uvjete u separatoru koji su : T= 15°C i P=1·10⁵Pa. Sastav oslobođenog plina dan je u tablici 7-5.

Tablica 6-5 Sastav plina oslobođenog u separatoru

Sastav oslobođenog plina	mol/vol (%)
N2	0,46
CO2	1,54
C1	69,58
C2	9,38
C3	9,45
i-C4	1,69
n-C4	4,71
i-C5	1,10
N-C5	1,07
C6+	1,01

6.3. PVT svojstva sustava slojne nafte i ugljikovog dioksida

PVT svojstva i viskoznost sustava određena su mjerenjem PV odnosa 4 dodatno rekombinirana sustava slojna nafta-ugljikov dioksid u kojima je volumni udio ugljikovog dioksida postupno povećavan. Interpretacija eksperimentalnih podataka o tlakovima zasićenja, volumnim faktorima i gustoći izvršena je u ovisnosti sa volumenom otopljenog ugljikovog dioksida, utisnom tlaku ugljikovog dioksida i njegovom molarnom udjelu.

Eksperimentalni podaci PVT svojstva slojne nafte zasićene ugljikovim dioksidom prikazani su u tablicama 7-6, 7-7,7-8 i 7-9.

Tablica 6-6 Svojstva smjese ugljikovog dioksida i slojne nafte

$R_s(tot)$ (m^3/m^3)	$R_s^*(CO_2)$ (m^3/m^3)	$x(CO_2)$	$R_s(CO_2)$ (m^3/m^3)	P_b (bar)	Bo (m^3/m^3)	Bo^* (m^3/m^3)	c ($10^{-4} bar^{-1}$)	β ($10^{-3} °C^{-1}$)
67,9	0	0	0	137,2	1,2489	1,0000	1,54	0,887
103,18	28,25	0,177	35,28	164,0	1,3325	1,0669	1,70	0,960
129,62	49,42	0,273	61,72	182,3	1,3919	1,1145	1,86	1,010
159,85	73,62	0,358	91,95	200,5	1,4615	1,1702	2,07	1,079
197,64	103,88	0,441	129,74	221,4	1,5474	1,2390	2,26	1,171

Tablica 6-7 Svojstva smjese ugljikovog dioksida i slojne nafte

R_s (tot)	$R_s(CO_2)$ (m^3/m^3)	$R_s^*(CO_2)$ (m^3/m^3)	$X(CO_2)$	P_b ($10^5 Pa$)	μ (mPas)
67,9	0	0	0	137,2	0,635
126,8	58,9	47,2	0,264	183,0	0,479
161,6	93,7	75,0	0,363	202,0	0,424
191,6	123,7	99,0	0,429	219,0	0,406

Tablica 6-8 PVT svojstva i viskoznost slojne nafte XZ-75 zasićene ugljikovim dioksidom kao funkcija utisnog tlaka

P ($10^5 Pa$)	$R_s(CO_2)$	R_s^*	$R_s(tot)$	Bo	Bo^*	ρ_o (kg/m^3)	μ_o (mPas)
137,2	0	0	67,9	1,2489	1,000	739,3	0,635
150	15,15	12,4	83,4	1,284	1,028	741,0	0,600
160	29,0	23,2	96,9	1,316	1,054	742,1	0,557
170	43,2	34,6	111,1	1,348	1,079	743,7	0,518
180	58,5	46,8	126,4	1,383	1,107	745,7	0,480
190	73,8	59,1	141,7	1,419	1,136	747,3	0,438
200	91,2	73,0	159,1	1,460	1,169	749,1	0,424
210	108,4	86,8	176,3	1,498	1,199	750,7	0,412
220	127,8	102,3	195,7	1,542	1,235	752,7	0,406

Tablica 6-9 PVT svojstva i viskoznost slojne nafte XZ-75 zasićene ugljikovim dioksidom u odnosu sa molarnim udjelom otopljenog plina

$x(CO_2)$	R_s^*	Pb (10^5 Pa)	Bo	Bo^*	μ_o (mPas)	β_o	M_w
0,000	0	137,2	1,2489	1,000	0,635	739,3	134,5
0,086	12,4	150,0	1,284	1,028	0,600	741,0	126,7
0,150	23,2	160,0	1,316	1,054	0,557	742,1	120,9
0,208	34,6	170,0	1,348	1,079	0,518	743,7	115,7
0,262	46,8	180,0	1,383	1,107	0,480	745,7	110,8
0,310	59,1	190,0	1,419	1,136	0,438	747,3	105,9
0,357	73,0	200,0	1,460	1,169	0,424	749,1	102,2
0,397	86,8	210,0	1,498	1,199	0,412	750,7	98,5
0,437	102,3	220,0	1,542	1,235	0,406	752,7	94,9

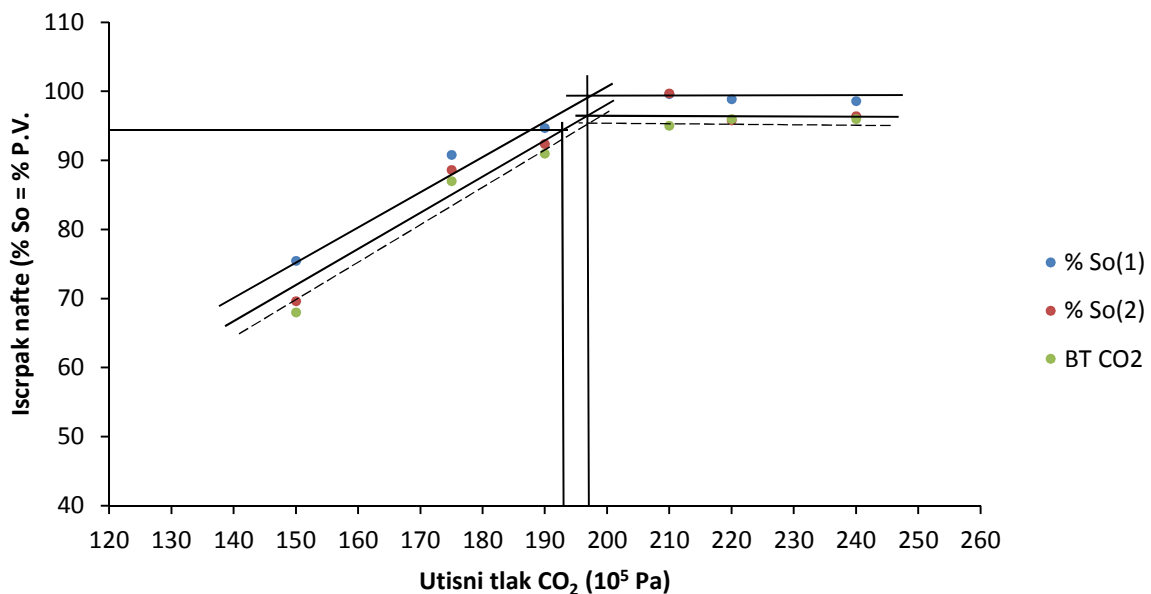
6.4. Minimalni tlak miješanja slojne nafte i ugljikovog dioksida

Minimalni tlak miješanja slojne nafte XZ-75 određen je grafički iz odnosa veličine iscrpka nafte (testovi na dugoj uskoj cijevi) i utisnutog ugljikovog dioksida. Cijev dužine 20,7 m i promjera $3,95 \cdot 10^{-3}$ m ispunjena je kvarcnim pijeskom granulacije $0,125-0,075 \cdot 10^{-3}$ m, poroznost cijevi je 44,2%, a propusnost $5,056 \cdot 10^{-6}$ m.

Rezultati eksperimentalnog određivanja minimalnog tlaka miješanja sustava slojna nafta+ugljikov dioksid prikazani su u tablici 7-10.

Tablica 6-10 Veličina iscrpka nafte u toku istiskivanja nafte iz duge uske cijevi sa 1,2 P.V. ugljikovog dioksida pri slojnoj temperaturi i tlaku zasićenja

Utisni tlak CO ₂ (10 ⁵ Pa)	Iscrpak nafte (%So=%P.V) Bo=Bod·Vi/Vb Bod = 1,345	Iscrpak nafte (%So=%P.V) Bo=Bof·Vi/Vb Bof= 1,313	Prodor CO ₂ – B _T CO ₂ (kod proiz.%So)	Prodor CO ₂ – B _T CO ₂ (kod proiz.%So)
150,0	75,45	69,59	68	66
175,0	90,77	88,61	87	83
190,0	94,69	92,38	91	89
210,0	99,62	99,69	95	93
220,0	98,84	95,80	96	94
240,0	98,58	96,38	96	94



Slika 6-1 Slim tube test

Minimalni tlak miješanja dobiven je iz grafičkog prikaza (slika 7-1) iscrpka nafte izraženog u postotku od početnog zasićenja naftom u ovisnosti o utisnom tlaku CO₂ prema sljedećim kriterijima:

- Iscrpak nafte 94 (%SO) i BT_{CO2} nakon iscrpka nafte 80% - MMP=194·10⁵Pa

-Sjecište nagiba krivulje ($S_o=f(P_{CO2})$), MMP=196·10⁵ Pa

7. ANALITIČKI DOBIVENI MINIMALNI TLAK MIJEŠANJA

U prethodnom poglavlju navedena su laboratorijska ispitivanja kojima je eksperimentalno utvrđen MMP na primjeru utiskivanja ugljikovog dioksida u zrelo naftno polje XY. Taj tlak se može i analitički izračunati iz datih korelacija u poglavlju 2.3. Sastav nafte iz bušotine XZ-75 u polju XY (1990) prikazan je na tablici 8-1.

Tablica 7-1 Sastav nafte

XZ- 75	1990			
	molni udio			
	z_i	z_i (dij. jed.)	M_i	$z_i \cdot M_i$
N2	0,012	0,00012	28,0134	0,0033616
CO2	0,097	0,00097	44,01	0,0426897
C1	3,811	0,03811	16,043	0,6113987
C2	1,276	0,01276	30,07	0,3836932
C3	1,395	0,01395	44,097	0,6151532
C4	3,364	0,03364	58,123	1,9552577
C5	6,52	0,0652	72,15	4,70418
C6	4,007	0,04007	86,177	3,4531124
C7	8,791	0,08791	100,204	8,8089336
C8	7,987	0,07987	114,231	9,12363
C9	3,742	0,03742	128,258	4,7994144
C10+	58,998	0,58998	283,5	167,25933
	100	1		201,76015

Prema Alstom et al. (1985) minimalni tlak miješanja računa se iz izraza (2-8):

Molekularna masa C_{5+} frakcije nafte iz bušotine Iva iznosi 198.1486. Molni udio komponenata srednje molekularne mase (C_2 - C_6 , CO_2 i H_2S) iznosi 16,659, a hlapive komponente (C_1 i N_2) 3.823. Gustoća nafte je 27.857 API, a ležišna temperatura iznosi 370.85 K. Ako te podatke uvrstimo u formulu za minimalni tlak miješanja dobivamo da je:

$$MMP = 18063753.17 \text{ Pa} = 174,03 \text{ bar}$$

Prema Lee (1979) tlak miješanja se može odrediti iz izraza (2-6) i (2-7), pri čemu je

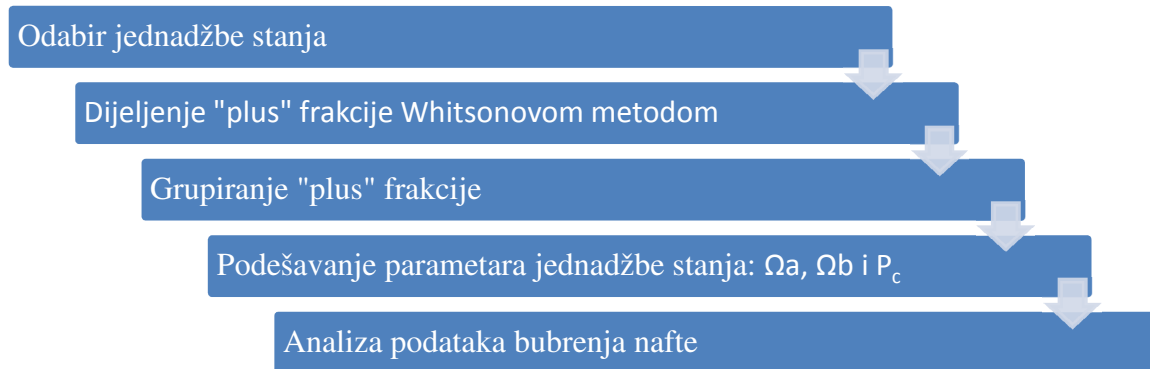
$$\text{koeficijent } b = 0,496447, \text{ a } MMP = 231 \cdot 10^5 \text{ Pa.}$$

Gruba procjena iz empirijskih korelacija koje je predložilo Međunarodno naftno vijeće daje $MMP = 241,32$ bar.

Prema Croquist (1978) tlak miješanja se računa prema izrazu (2-15), a koeficijent A dobiva se iz izraza (2-16). MMP tako dobiven iznosi 193,98 bar.

8. PVT SIMULACIJA

Postupak procjene MMP u PVTi programu shematski je prikazan slici 9-1.



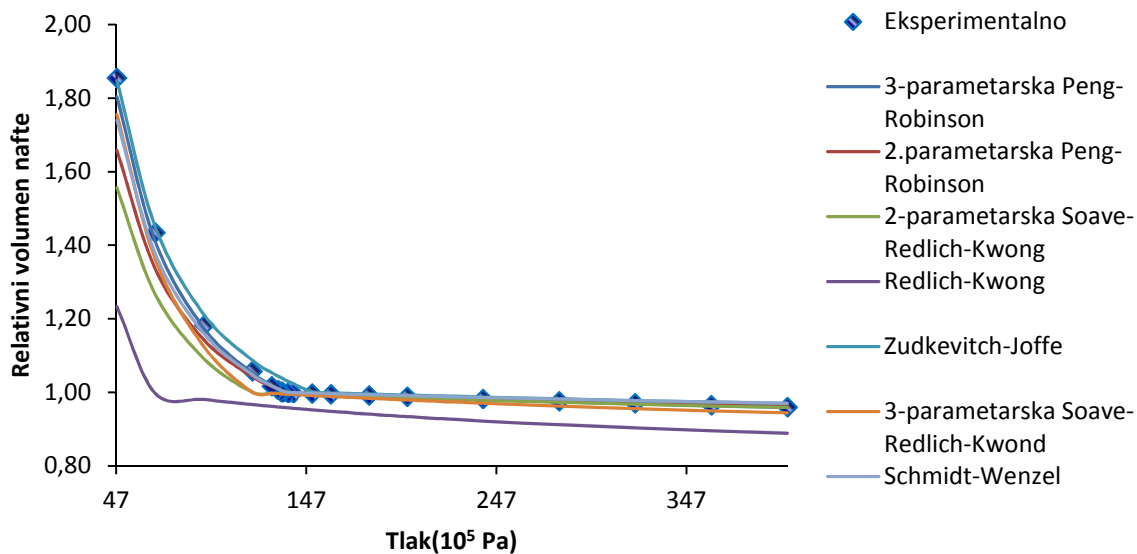
Slika 8-1 Shematski prikaz postupaka podešavanja jednačbe stanja

8.1. Odabir jednačbe stanja

Početni korak je odabrati jednačbu stanja, a zatim parametre te jednačbe korelirati regresijom u PVTi programu, kako bi izračunati podaci bili što sličniji stvarnom ponašanju ležišnog fluida. Jednačbe stanja dostupne u PVTi programu su:

- 3-parametarska Peng-Robinson-ova (3-PR),
- 2-parametarska Peng-Robinson-ova (2-PR),
- 3-parametarska Soave-Redlich-Kwong-ova (3-SRK),
- 2-parametarska Soave-Redlich-Kwong-ova (2-SRK),
- Redlich-Kwong-ova (RK),
- Zudkevitch-Joffe-ova (ZJ) i
- Schmidt-Wenzel-ova (SW) jednačba stanja.

Slika 8-2 prikazuje usporedbu relativnog volumena nafte izračunatog navedenim jednačbama stanja s laboratorijski dobivenim podacima iz CCE eksperimenta za određeni raspon tlakova.



Slika 8-2 Odnos relativnog volumena nafte i tlaka iz CCE testa

Kako bi se jednađbe stanja kvantitativno usporedile, računate su relativne pogreške prema sljedećoj formuli:

$$E = \frac{|eksperimentalno - izračunato|}{eksperimentalno} \times 100 \quad (8-1)$$

Gdje je:

E = relativna pogreška za svaku vrijednost posebno, %

Prosječna relativna pogreška (\bar{E}) je srednja vrijednost relativnih pogrešaka za jedan set podataka.

Rezultati su prikazani u tablici 8-1.

Tablica 8-1 Usporedba prosječnih relativnih pogrešaka simuliranih rezultata CCE testa

	3-PR	2-PR	3-SRK	2- SRK	RK	ZJ	SW
\bar{E} (%)	0,462	1,311	1,965	2,598	9,038	1,658	0,936

Rezultati diferencijalnog otplinjavanja su GOR, relativni volumen nafte, gustoća nafte i relativna gustoća plina za raspon tlakova od tlaka zasićenja do standardnog, pri ležišnoj temperaturi. Relativni volumen nafte definiran je sljedećom formulom:

$$V^{rel} = \frac{V^{tot}}{V^{sat}} \quad (8-2)$$

Ggdje je:

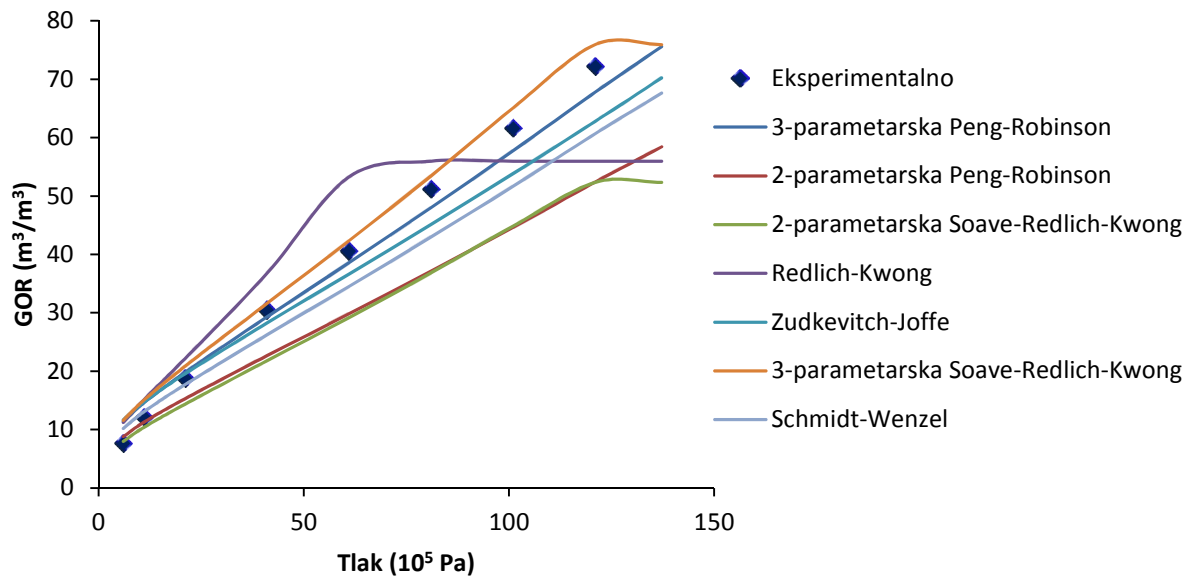
V^{rel} = relativni volumen nafte

V^{tot} = volumen nafte pri zadanom tlaku

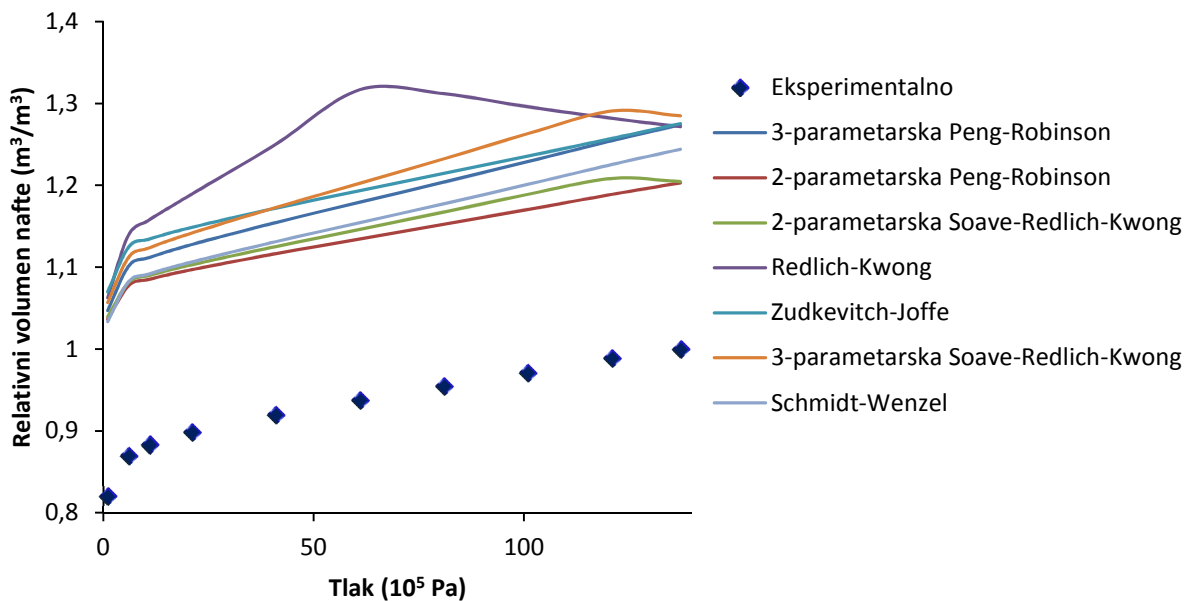
V^{sat} = volumen nafte pri tlaku zasićenja

Razlika između ovog relativnog volumena i onog dobivenog u CCE eksperimentu je u tome što se ovdje nakon svakog koraka smanjena tlaka oslobođeni plin uklanja iz sustava. Time se vrijednosti relativnog volumena, za razliku od onog dobivenog u CCE, padom tlaka smanjuju.

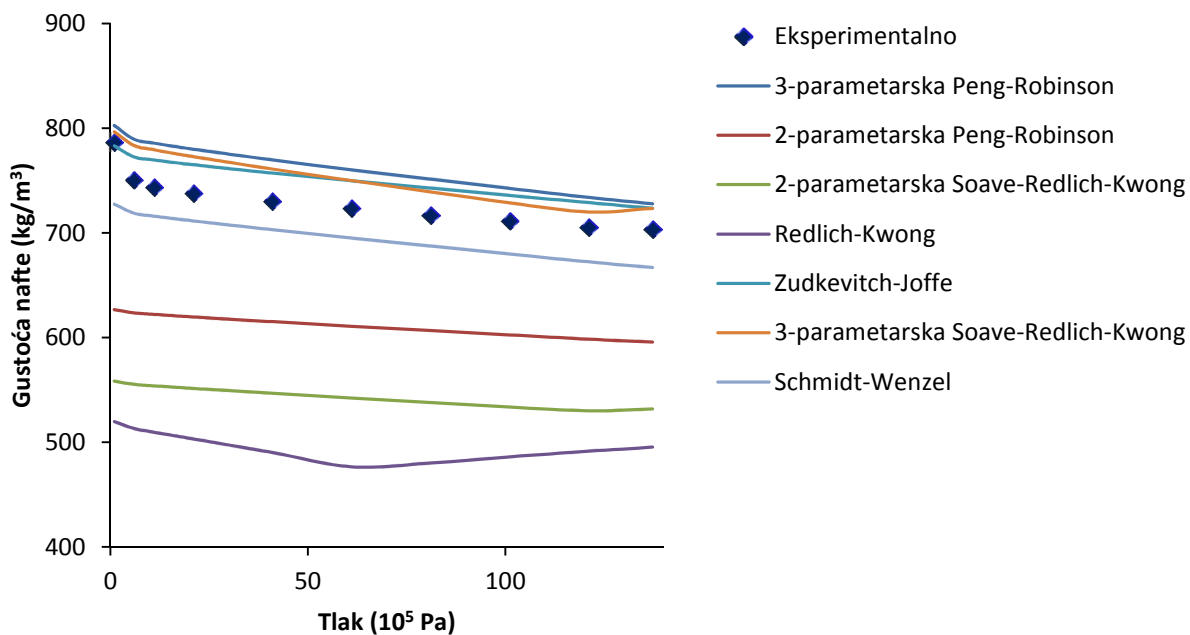
Napravljena je ista usporedba kao i za CCE, a rezultati su prikazani na slikama 8-3,8-4,8-5 i 8-6 te analogno i relativna pogreška u tablici 8-2.



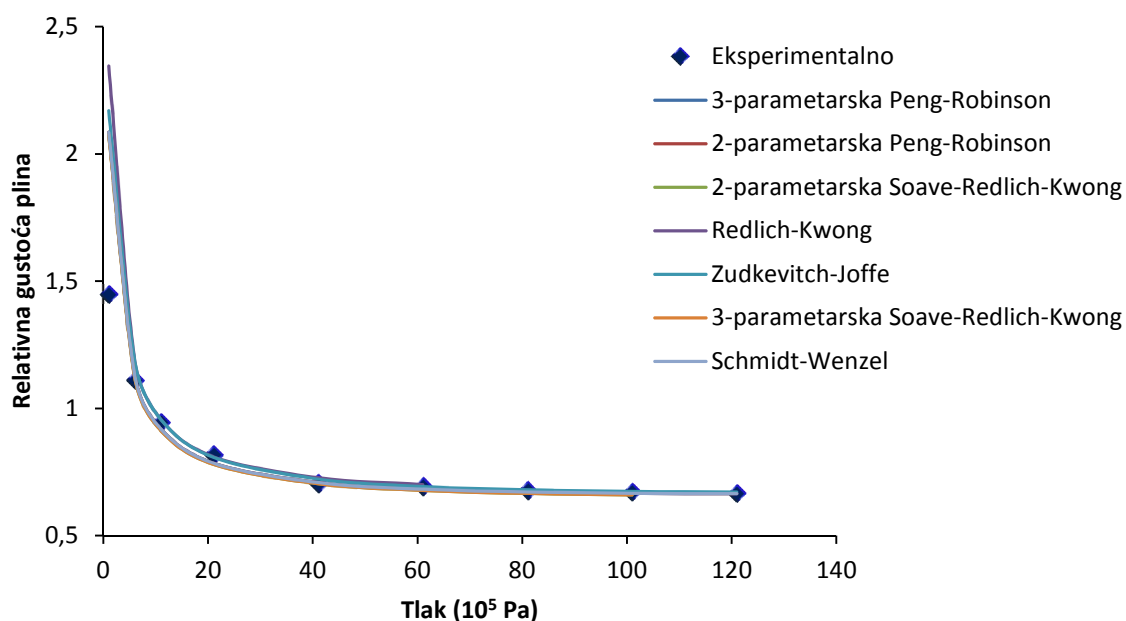
Slika 8-3 Promjena GOR-a s tlakom iz DL testa



Slika 8-4 Promjena relativnog volumena nafte s tlakom iz DL testa



Slika 8-5 Promjena gustoće nafte s tlakom iz DL testa



Slika 8-6 Promjena relativne gustoće plina s tlakom iz DL testa

Tablica 8-2 Prosječne relativne pogreške (u postocima) iz DL testa

	3-PR	2-PR	3-SRK	2- SRK	RK	ZJ	SW
Relativni volumen nafte	26,39	21,93	28,50	22,92	32,81	27,99	23,87
Gustoća nafte	4,59	16,19	3,37	25,50	32,04	3,12	4,49
GOR	12,17	23,56	12,93	24,23	23,76	16,34	15,72
Relativna gustoća plina	6,28	6,28	7,31	7,31	12,46	6,92	6,28

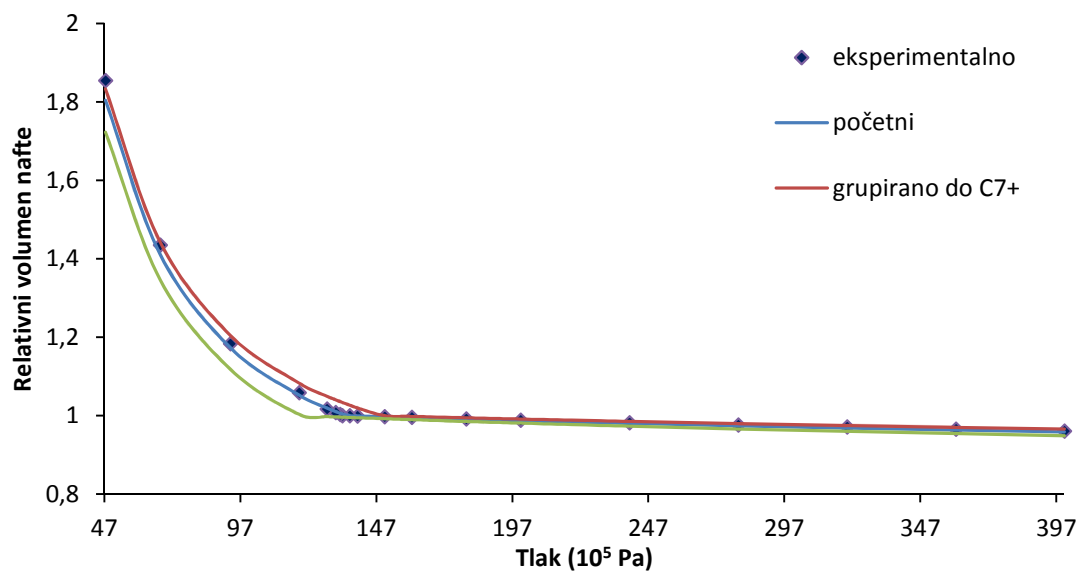
Kubične jednadžbe koje, na temelju najmanjih relativnih pogrešaka CCE i DL eksperimenta (prema primarnom kriteriju najmanjeg odstupanja u CCE testu budući da se iz njega uzima P_b , a drugi kriterij je odstupanje u DL testu na temelju 4 vrijednosti koje su uzete kao jednako vrijedne u određivanje ukupne pogreške testa), najbolje opisuju ležišni fluid su 3-parametarska Peng-Robinsonova jednadžba stanja i Schmidt-Wenzelova.

8.2. Dijeljenje i grupiranje plus frakcije

Kvaliteta rezultata PVT simulacije u velikoj mjeri ovisi o karakterizaciji C_{7+} frakcije. U nastavku su prikazani rezultati dobiveni grupiranjem i dijeljenjem pa grupiranjem C_{7+} frakcije za Peng-Robinsonovu i Schmidt-Wenzelovu jednadžbu stanja.

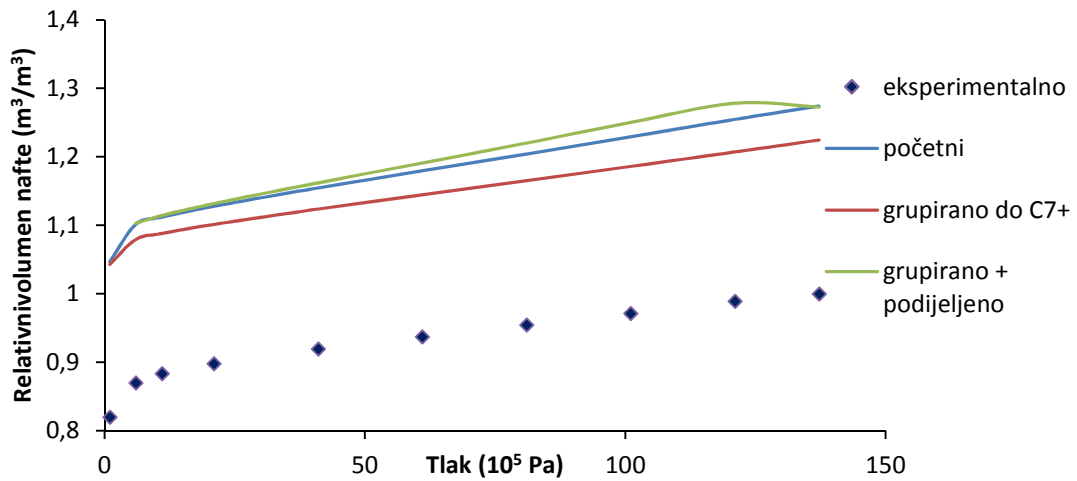
8.2.1. Peng-Robinsonova jednadžba stanja

Slika 8-7 prikazuju usporedbu eksperimentalno dobivenih podataka za relativni volumen nafte u CCE testu i onih izračunatih 3-parametarskom Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C_{7+} frakcije te grupiran i nakon toga podijeljen.

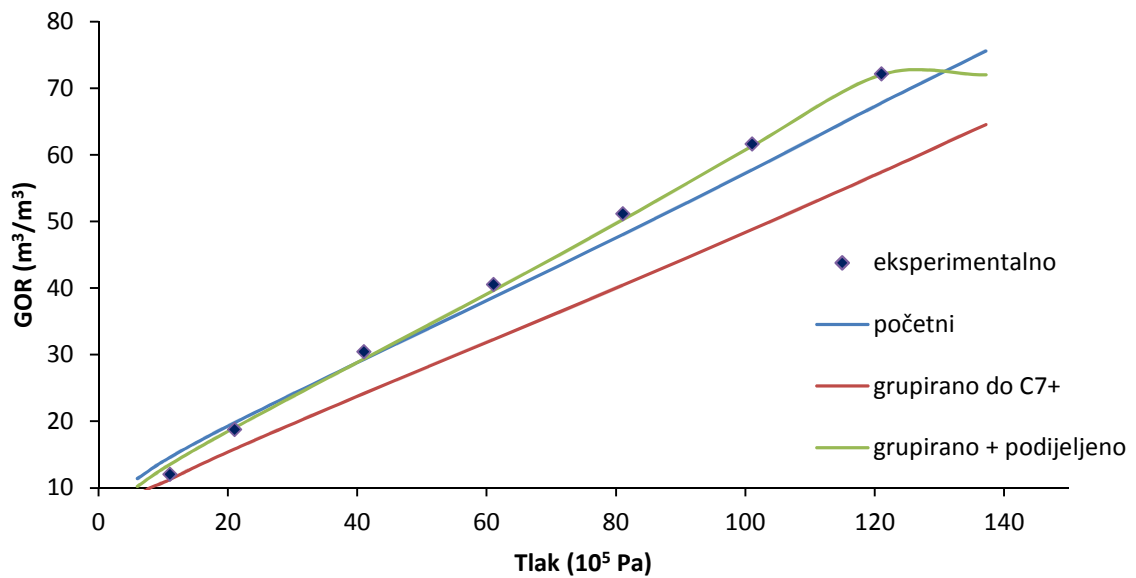


Slika 8-7 Relativni volumen nafte iz CCE testa dobiven eksperimentalno te izračunat Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C_{7+} frakcije te grupiran do C_{7+} i nakon toga podijeljen

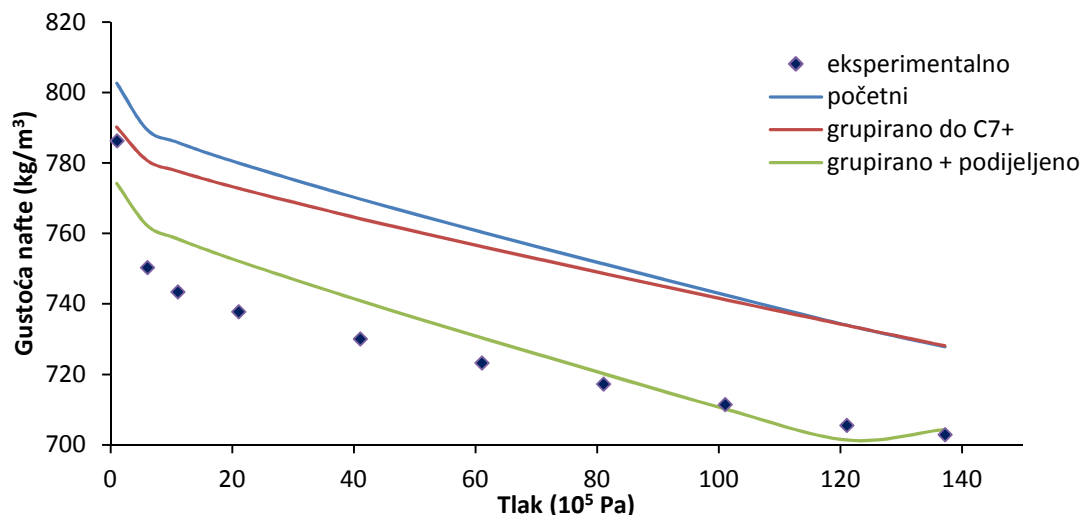
Analogno, usporedba je napravljena i za diferencijalno otplinjavanje a rezultati su prikazani na slici 8-8,8-9,8-10 i 8-11.



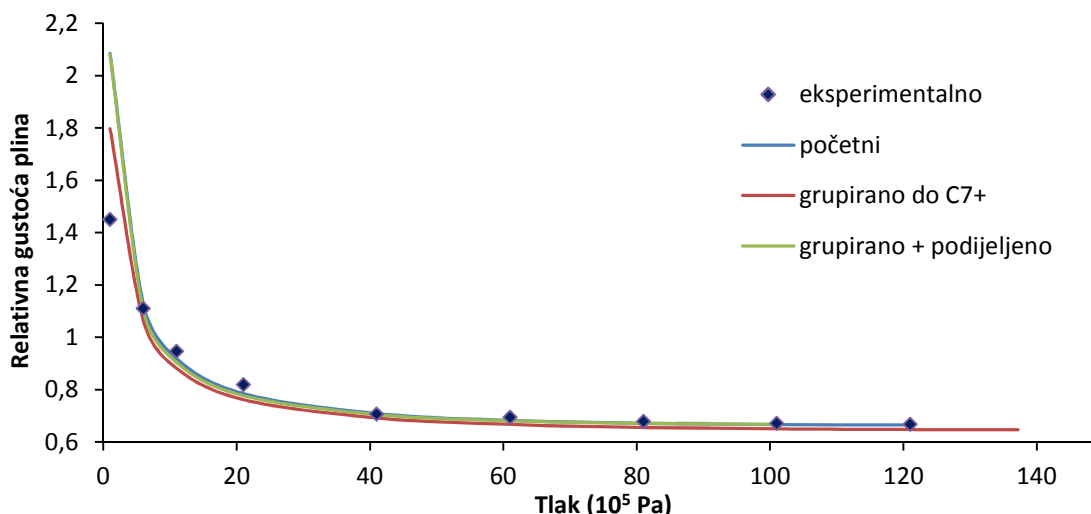
Slika 8-8 Relativni volumen nafte iz DL testa dobiven eksperimentalno te izračunat Peng-Robinsonovom jednađbom stanja za početni sastav, grupiran do C7+ frakcije te grupiran do C7+ i nakon toga podijeljen



Slika 8-9 GOR nafte dobiven eksperimentalno iz DL testa te izračunat Peng-Robinsonovom jednađbom stanja za početni sastav, grupiran do C7+ frakcije te grupiran do C7+ i nakon toga podijeljen



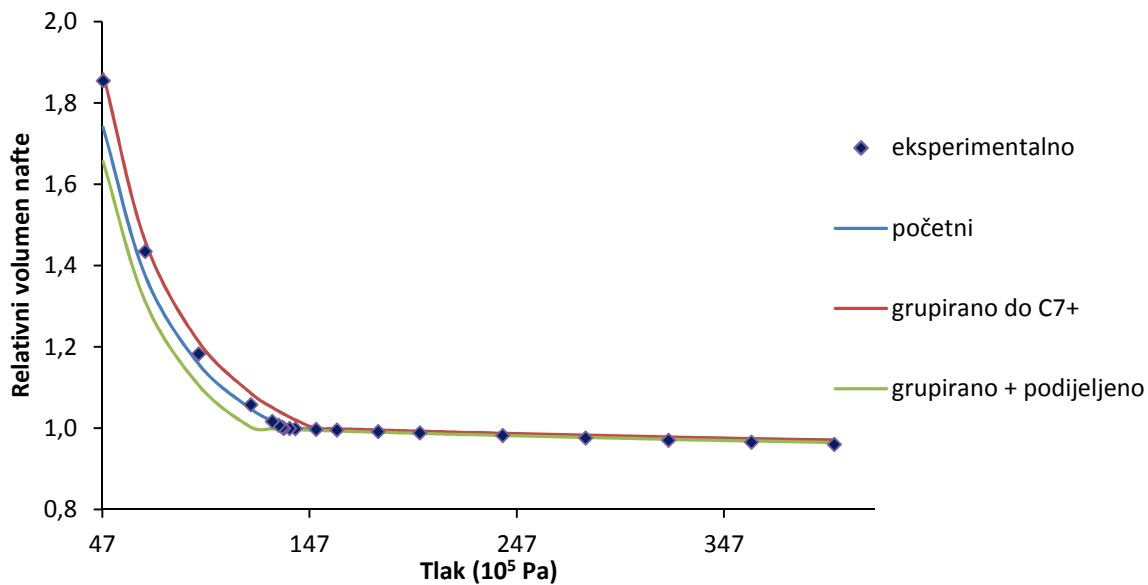
Slika 8-10 Gustoća nafte dobivena eksperimentalno iz DL testa te izračunat Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C7+ frakcije te grupiran do C7+ i nakon toga podijeljen



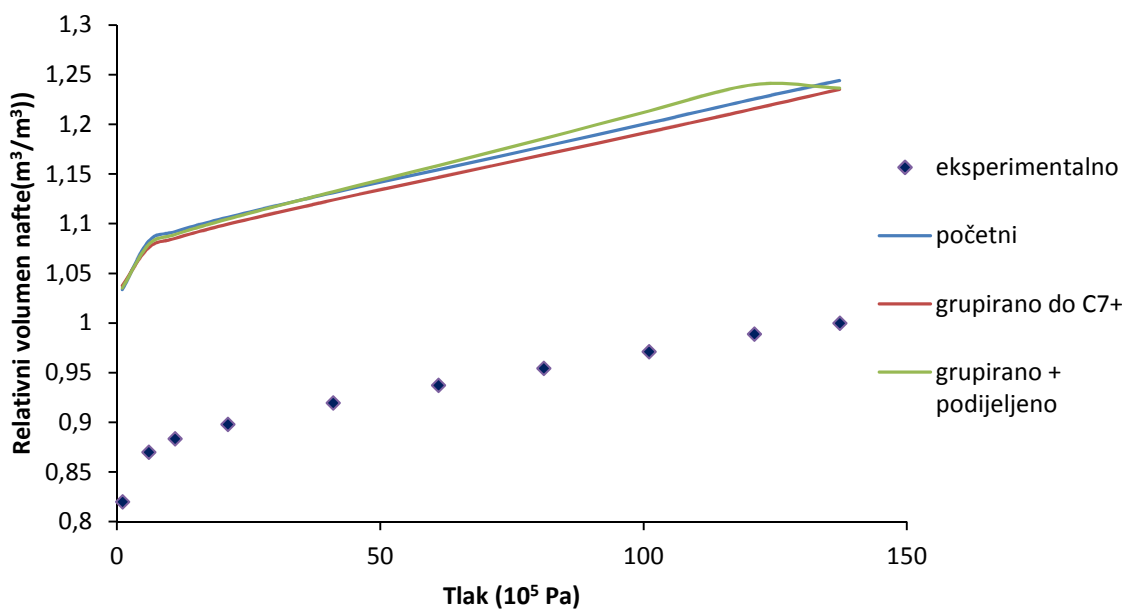
Slika 8-11 Relativna gustoća plina dobivena eksperimentalno iz DL testa te izračunata 3-parametarskom Peng-Robinsonovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C7+ i grupiran do C7+ i nakon toga podijeljen

8.2.2. Schmidt-Wenzelova jednadžba stanja

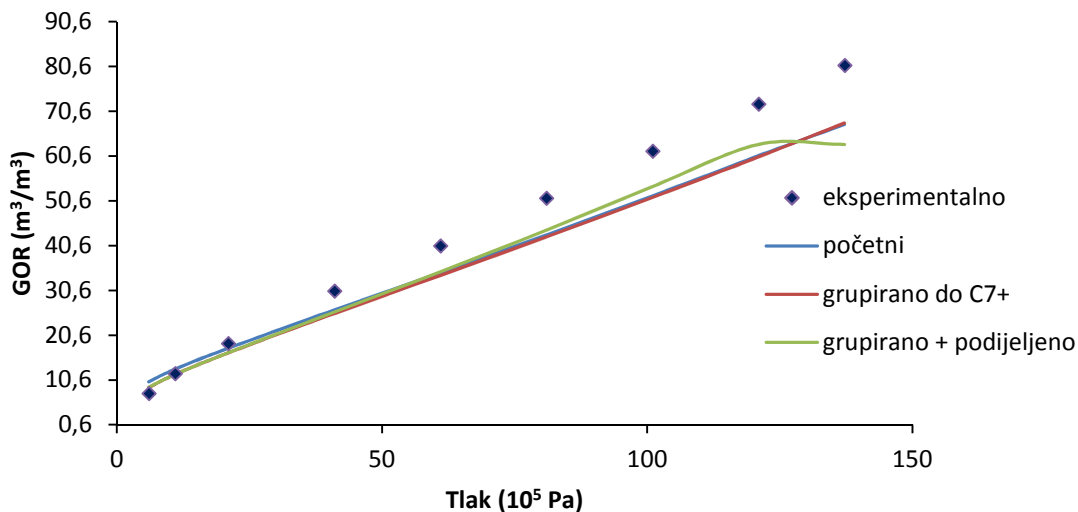
Sljedeća jednadžba stanja, koja uz 3-parametarsku Peng-Robinson-ovu na temelju najmanje prosječne relativne pogreške najbolje opisuje ponašanje ležišnog fluida je Schmidt-Wenzel jednadžba. Napravljen je isti postupak grupiranja i dijeljenja plus frakcije kao i u prvom slučaju, a rezultati za CCE i DL test su redom prikazani na slikama 8-12,8-13,8-14,8-15 i 8-16.



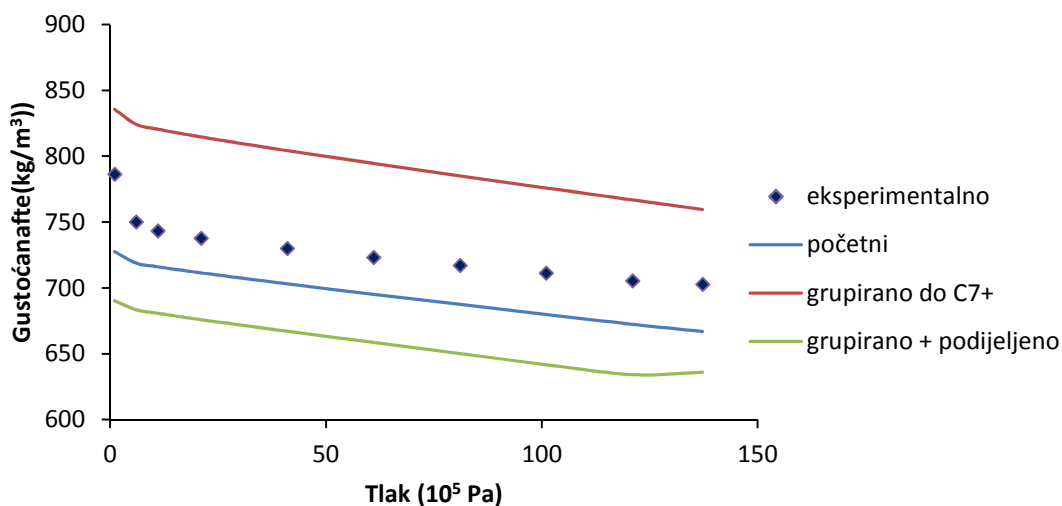
Slika 8-12 Relativni volumen nafte dobiven CCE eksperimentom te izračunat Schmidt-Wenzel-ovom jednađbom stanja za početni sastav, grupirano do C7+ frakcije te grupirano do C7+ i nakon toga podijeljen



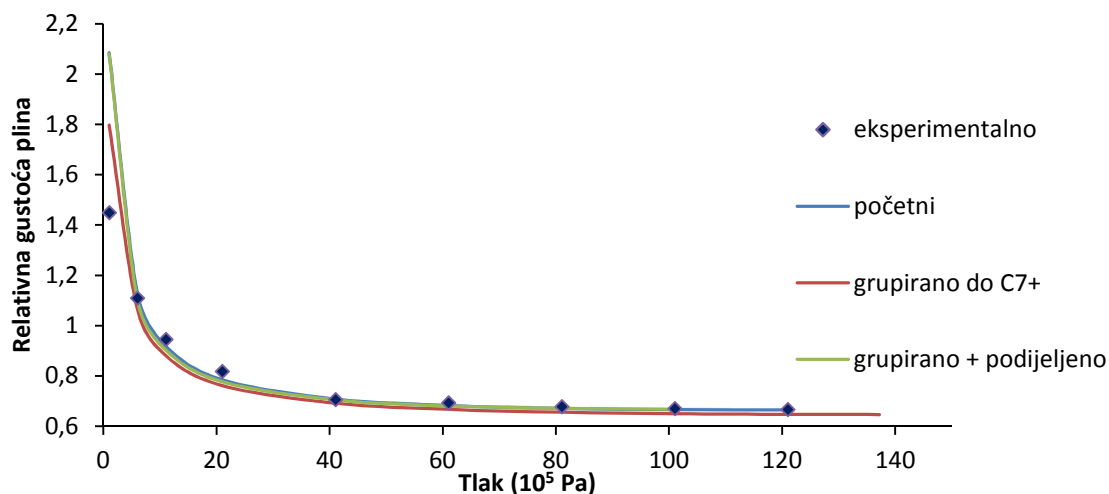
Slika 8-13 Relativni volumen nafte dobiven DL eksperimentom te izračunat Schmidt-Wenzel-ovom jednađbom stanja za početni sastav, grupirano do C7+ frakcije te grupirano do C7+ i nakon toga podijeljen



Slika 8-14 GOR dobiven DL eksperimentom te izračunat Schmidt-Wenzel-ovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C7+ frakcije te grupiran do C7+ i nakon toga podijeljen



Slika 8-15 Gustoća nafte dobivena DL eksperimentom te izračunat Schmidt-Wenzel-ovom jednadžbom stanja za početni sastav, grupiran do C7+ frakcije te grupiran do C7+ i nakon toga podijeljen



Slika 8-16 Relativni volumen nafte dobiven DL eksperimentom eksperimentom te izračunat Schmidt-Wenzel-ovom jednađbom stanja za početni sastav, grupiran do C7+ frakcije te grupiran do C7+ i nakon toga podijeljen

Analizirajući ukupne relativne pogreške za ove dvije jednađbe stanja i eksperimente prije, nakon grupiranja i nakon grupiranja i dijeljenja plus frakcije dolazi se do zaključka da najbolje rezultate daje primjena 3-parametarske Peng-Robinsonove jednađbe stanja. Grupiranjem i dijeljenjem plus frakcije ukupna relativna pogreška smanjena je 20,35 % u odnosu na početno stanje.

8.3. Podešavanje parametara 3-parametarske Peng-Robinsonove jednadžbe stanja

Nakon grupiranja i dijeljenja plus frakcije dobiven je sastav fluida prikazan u tablici 8-3.

Tablica 8-3 Sastav ležišnog fluida nakon dijeljenja i grupiranja

sastav	$z_i(\%)$	$w_i(\%)$	$M \cdot w_i$	Relativna gustoća	P_c (bar)	$T_c (K)$	Ω_a	Ω_b	Ω
<i>N2</i>	0,455	0,095004							
<i>CO2</i>	0,093	0,030508							
<i>C1</i>	32,751	3,9164							
<i>C2</i>	3,863	0,86583							
<i>C3</i>	3,064	1,0071							
<i>C4</i>	2,791	1,2092							
<i>C5</i>	4,251	2,2862							
<i>C6</i>	2,742	1,7168							
<i>C7+</i>	23,131	22,731	131,84	0,72932	24,003	589,81	0,45724	0,077796	0,44134
<i>C14+</i>	16,577	29,94	242,31	0,81424	14,026	742,32	0,45724	0,077796	0,82205
<i>C25+</i>	10,282	36,202	472,38	0,91463	7,1177	969,7	0,45724	0,077796	1,4057

Nakon dijeljenja i grupiranja plus frakcije korištena je Kesler-Leeova korelacija (1980) za dobivanje kritičnih svojstva i acentričnog faktora novo dobivenih pseudokomponenti .

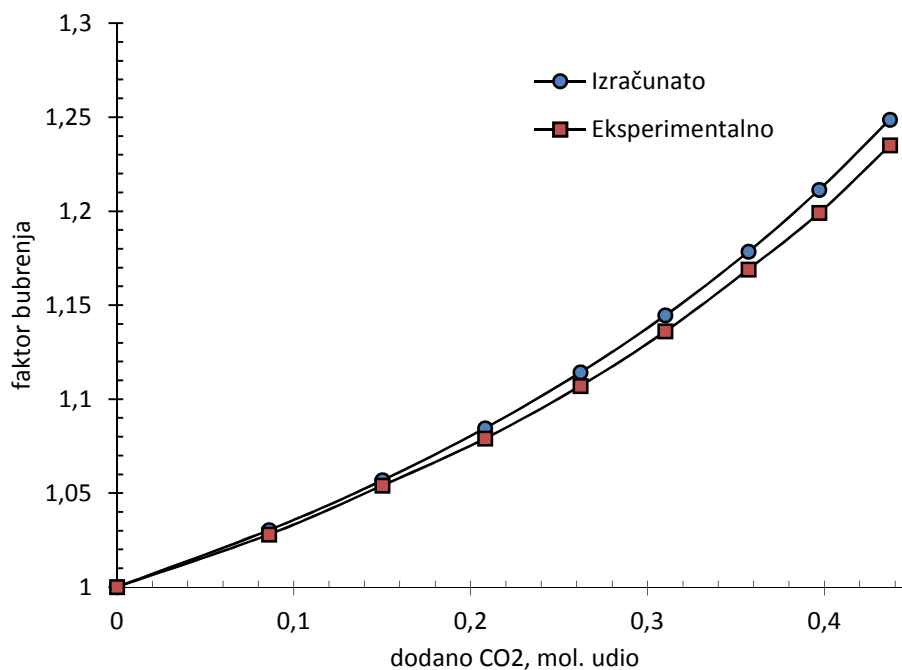
Uzevši u obzir tlak zasićenja, čija je izračunata vrijednost $125.82 \cdot 10^5$ Pa vidljivo je da odstupa od eksperimentalno dobivenog koji iznosi $137 \cdot 10^5$ Pa. Zbog toga, ali i zbog odstupanja još nekih parametara potrebno je napraviti regresiju.

Tlak zasićenja je obično vrlo osjetljiv na Ω_a , Ω_b te kritični tlak i temperaturu plus komponente. Zbog toga, u prvom koraku su u regresiju Ω_a , Ω_b i P_c .

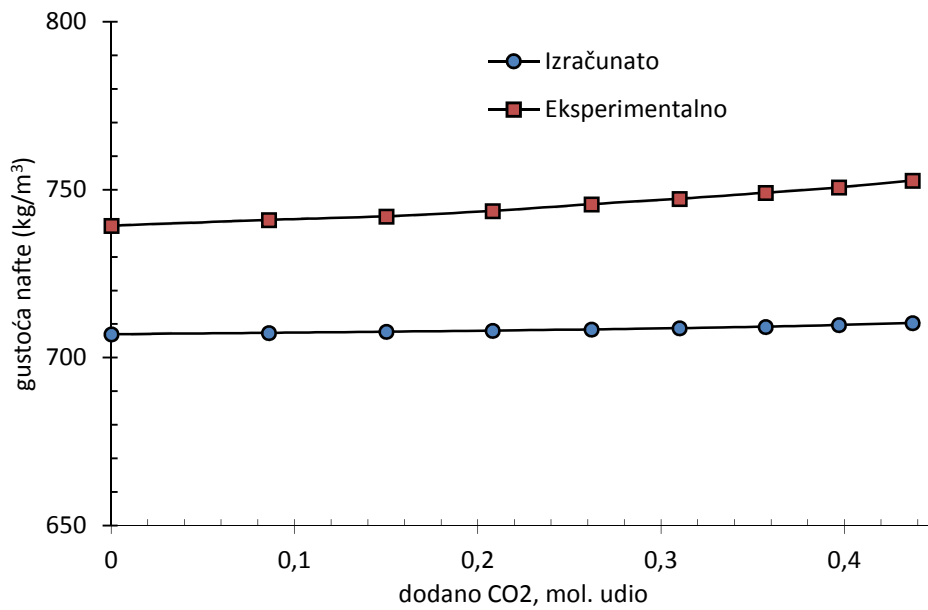
9. ANALIZA REZULTATA

Nakon svih usporedbi i usklađivanja s eksperimentalnim podacima, odabrana je tro-parametarska Peng-Robinsonova (1978) jednadžba stanja kao najtočnija za simulacije eksperimenata od interesa. Preklapanje sa eksperimentalnim vrijednostima relativnih volumena nafte u CCE eksperimentu je zadovoljavajuće (iako i nakon regresije postoji malo odstupanje tako dobivenog tlaka zasićenja) isto kao i GOR, relativna gustoća plina, relativna gustoća nafte i gustoća nafte iz DL eksperimenta, dok se najveće odstupanje relativnog volumena nafte iz DL eksperimenta.

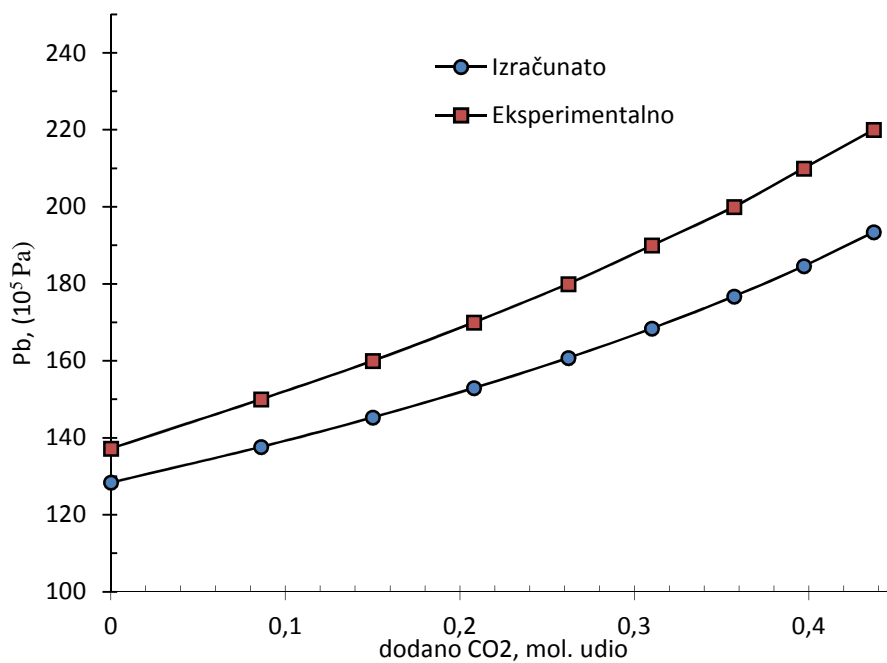
Simulacijom eksperimenta bubrenja nafte (engl. *swelling test*) može se vidjeti prilično dobro podudaranje (slike 9-1, 9-2, 9-3, 9-4 i 9-5).



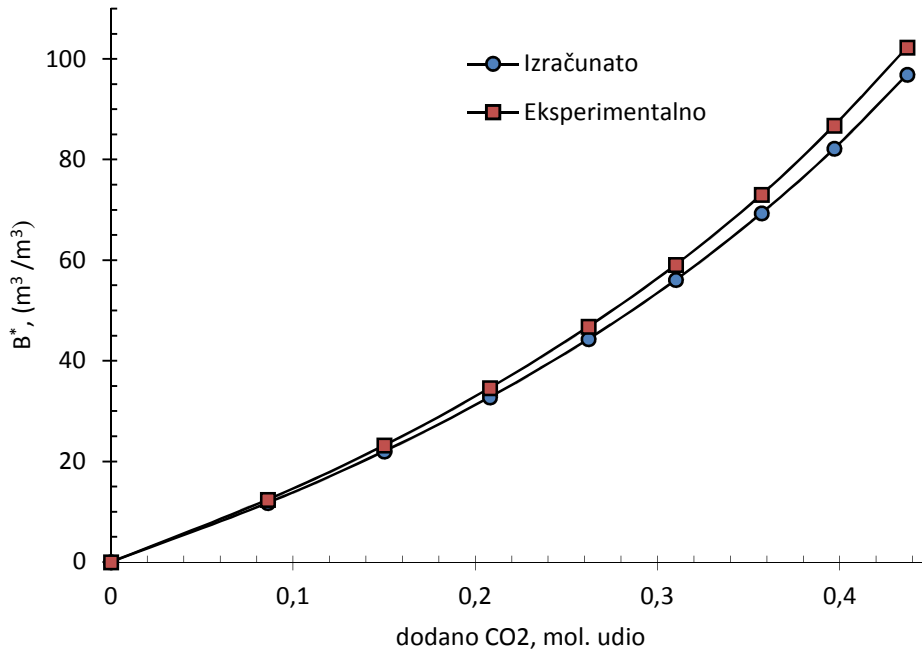
Slika 9-1 Odnos faktora bubrenja nafte i molnog udjela CO₂



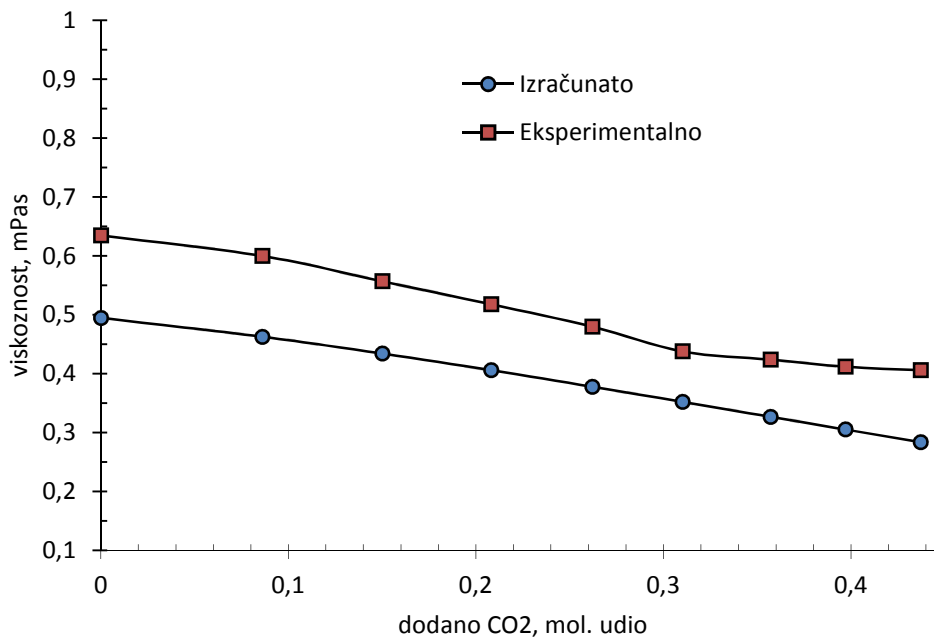
Slika 9-2 Odnos gustoće nafte i molnog udjela CO₂



Slika 9-3 Odnos tlaka zasićenja i molnog udjela CO₂



Slika 9-4 Odnos volumnog faktora bubrenja (B^*) i molnog udjela CO_2



Slika 9-5 Odnos viskoznosti nafte i molnog udjela CO_2

Analitički, korištenjem korelacija, zbirno su u tablici (9-1) prikazana su odstupanja rezultata od onih mjerenih te je ustanovljeno kako Cronquistova korelacija (1978) daje izvrsno podudaranje te se kao takva može preporučiti za procjenu minimalnog tlaka miješanja nafte iz sličnih depozicijskih okruženja i sličnih početnih sastava.

Tablica 9-1 Odstupanja analitički dobivenog MMP od mjerenog

	Alstom et al.	Lee	Međunarodno naftno vijeće	Cronquist
Iscrpak 94% MMP = 194.5	0.102938	-0.19072	-0.24242	0.000103
Sjecište nagiba krivulje MMP = 196	0.112092	-0.17857	-0.22974	0.010306

10. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih analiza i postavljene hipoteze može se zaključiti sljedeće:

- korelacijom Cronquista (1978) se može jako dobro predvidjeti eksperimentalno odrediv minimalni tlak miješanja (u momentu kad iscrpak nafte postane konstantan, tj. maksimalan te pri iscrpku nafte 0.94 pornog volumena).
- jednadžbom stanja dobro se mogu predvidjeti volumne promjene nafte prilikom utiskivanja CO₂

Time su potvrđene hipoteze postavljene u uvodu.

PVT analiza utiskivanja CO₂, kako je već vidljivo i iz rezultata u poglavlju 8 (slika 8-21) nije pokazala dobru predikciju dinamičkih svojstava (tj. ne može se odrediti porne volumene utisnutog CO₂ i pri tome efikasnost istiskivanja nafte). PVT dio analize moguće je poboljšati još detaljnijim sagledavanjem laboratorijski određenih parametara i njihovim usklađivanjem s modelom (npr. viskoznost fluida nije bila regresijski parametar, nego je računata samo korelacijom, na temelju simuliranih rezultata).

Stoga je potrebno napraviti daljnju analizu (koja nije urađena ovdje jer premašuje opseg diplomskog rada), prije svega još boljim usklađivanjem jednadžbe stanja, te zatim, simulacijom testa istiskivanja nafte iz cijevi uskog promjera (engl. *slim tube testa*), određivanjem količine utisnutog CO₂ i potvrdom korelacijskih vrijednosti minimalnog tlaka miješanja.

11. LITERATURA

1. Adamson, J.A., Flock, D.L., 1962: *Prediction of Miscibility*. 13th Annual Technical Meeting, Calgary, May, 1962
2. Alston, R.B.; Kokolis, G.P. 1985.; James, C.F.: „CO₂ Minimum Miscibility Pressure: A Correlation for Impure CO₂ Streams and Live Oil Systems,“ *SPEJ* (APR.1985), 268-274.
3. Benham, A.L., Dowden, W.E. and Kunzman, W. J.: „Prediction of Miscibility, 1960.“ *Trans., AIME* (1960) 219, 229
4. Christensen, P., Pedersen, K. S., & Shaikh, J. A. 2007: „Phase behavior of petroleum reservoir fluids.“ CRC Press.
5. Cronquist, C. 1978.: „Carbon Dioxide Dynamic Displacement with Light Reservoir Oils,“ paper presented at the 1978. U.S. Doe Annual Symposium, Tulsa, Aug. 28-30.
6. Deffrenne, P., Marle, C., Pacsirzki and Jeantent, M. 1961.: „The Determination of Pressure and Miscibility“ Preprint., AIME Annual Fall Meeting 1961
7. Enrick, R.M., Holder, G.D., and Morsi, B.I. 1988. „A Thermodynamic Correlation for the MMP in CO₂ Flooding of Petroleum Reservoirs,“ *SPERE* (Feb.1988.) 81-92
8. Lee, B. I., & Kesler, M. G., 1980: IMPROVE VAPOR-PRESSURES PREDICTION. *Hydrocarbon Processing*, 60(7), 163-167.
9. Lee, J.I. 1979.: „Effectiveness of Carbon Dioxide Displacement Under Miscible and Immiscible Conditions“ Research Report PR-40, Petroleum Recovery Inst., Calgary (March 1979.)
10. Orr, F.M. and Silva, M.K., 1987.: „ Effect of Oil Composition on MMP-Part 2: Correlation, *SPERE* (Nov-1987), 579-492.
11. Orr. F.M. and Jensen, C.M. 1986.: „ Interpretation of Pressure-Composition Phase Diagram for CO₂/Crude Oil Systems,“ *SPEJ* (Oct. 1986.) 485.-497.
12. Peng, D. Y., & Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59-64.
13. Redlich, O., & Kwong, J. N. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical reviews*, 44(1), 233-244.
14. Robinson, D. B., & Peng, D. Y. (1978). *The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs*. Gas Processors Association.
15. Sebastian H.M.; Wegner, R.S. 1985.; Renner, T.A., 1985: “Correlation of Minimum Miscibility Pressure for Impure CO₂ Streams,“ *JPT* (Nov.1985), 2076-2082.
16. Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197-1203.
17. Watson, P., Cascella, M., May, D., Salerno, S., & Tassios, D. (1986). Prediction of vapor pressures and saturated molar volumes with a simple cubic equation of state: Part II: The Van der Waals-711 EOS. *Fluid Phase Equilibria*, 27, 35-52.
18. Welge H. J., Johnson E. J., Ewing S. P. Jr., and Brinkman, F. H. 1961. 1961: „The Linear Displacement of Oil from Porous Media by Enriched Gas,“ *Journ. Petr. Tech. (SPE) AIME* Aug., 1961.
19. Whitson, C. H., 1983: Characterizing hydrocarbon plus fractions. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 23(04), 683-694.
20. Zudkevitch, D., & Joffe, J. (1969). et Schroeder, GM, Ind. In *Chem. Eng. Symp. Ser* (Vol. 32, No. 3, p. 141).

IZJAVA

Izjavlujem da sam ovaj rad samostalno izradila.

Valentina Biličić