

**MEASUREMENT OF MINIMUM MISCIBILITY PRESSURE OF CO₂ IN
THAI CRUDE OIL: EFFECT OF GAS IMPURITY.**

Supanut Jirattanawanna

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
For the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University, and Institut Francais Petrole
2015

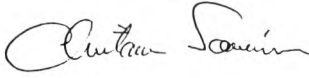
I28368617

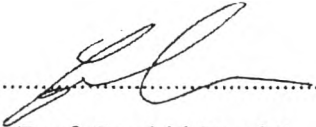
Thesis Title: Measurement of Minimum Miscibility Pressure of CO₂ in Thai Crude Oil: Effect of Gas Impurity.
By: Supanut Jirattanawanna
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Prof. Farshid Torabi

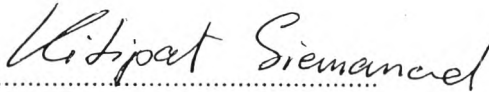
Accepted by The Petroleum and Petrochemical College,
Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Degree of
Master of Science.


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

Thesis Committee:


.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)


.....
(Prof. Farshid Torabi)


.....
(Asst. Prof. Kittipat Siemanond)


.....
(Dr. Witsarut Thungsuntonkhun)

ABSTRACT

5673027063: Petroleum Technology Program

Supanut Jirarattanawanna: Measurement of Minimum Miscibility Pressure of CO₂ in Thai Crude Oil: Effect of Gas Impurity.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, and Prof. Farshid Torabi 138 pp.

Keywords: MMP/ CO₂ injection/ Pressure decay/ Enhanced oil recovery

A pressure decay technique was used to measure minimum miscibility pressure (MMP) of CO₂-Thai crude system. Effects of temperature, oil molecular weight, and gas impurity in CO₂ on MMP were determined by for condensate API° 63.9, oil sample (condensate mixed with n-hexane by ratio 50:50), and n-decane. The sample was put into a Parr reactor that was pressurized by injecting CO₂ gas at various pressures from 500 to 900 psi to obtain the pressure decay curves. MMP was determined by the total pressure drop curve, where the MMP was the maximum point of the pressure drop curve. For the effect of molecular weight, the MMP of condensate (Mw=113.64), oil sample (Mw=107.32), and n-decane (Mw=142.28) at 20 °C were 775, 725, and 825 psi, respectively. For the effect of temperature, the MMP of oil sample between 20°C and 30 °C were 725, and 800 psi, respectively. The effect of gas impurity (N₂) on MMP was determined for the oil sample. The MMP of CO₂ injection with 1 % and 3 % N₂ at 20 °C were 750, and 850 psi, respectively.

บทคัดย่อ

นายสุภณัฐ จิระรัตนวรรณ : การวัดความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ของคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำมันดิบของไทย ผลกระทบของก๊าซปนเปื้อน (Measurement of Minimum Miscibility Pressure of CO₂ in Thai Crude Oil: Effect of Gas Impurity.) อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. จินตนา สายวรรณ และศาสตราจารย์ฟาซิด โทราบี 138 หน้า.

การวัดความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ของคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำมันดิบของไทย โดยศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมัน, และก๊าซปนเปื้อนที่อยู่ปนกับคาร์บอนไดออกไซด์(ในโตรเจน)ที่มีต่อค่าความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ ศึกษาที่คอนเดนเซตที่ใช้มีค่าความถ่วงจำเพาะเอพีไอ 63.9, น้ำมันผสม (น้ำมันดิบผสมกับเฮปเทน อัตราส่วน 50 ต่อ 50) และเคคเคน โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์พาร์ ที่อัดคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปตั้งแต่ 500 ถึง 900 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เพื่อที่จะสร้างกราฟการลดลงของความดันเทียบกับเวลาและกราฟแสดงค่าความดันลดลงทั้งหมดเทียบกับความดันเริ่มต้นที่อัดคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไป ค่าความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ หาได้จากจุดสูงสุดของกราฟก่อนที่ค่าความดันลดลงทั้งหมดจะเกิดการลดลง น้ำหนักโมเลกุลมีผลต่อค่าความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมในคอนเดนเซต (น้ำหนักโมเลกุล = 113.64) ตัวอย่างน้ำมัน (น้ำหนักโมเลกุล = 107.32) และเคคเคน (น้ำหนักโมเลกุล = 142.28) ที่ 20 องศาเซลเซียสมีค่า 775, 725, และ 825 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 20 เป็น 30 องศาเซลเซียส มีผลต่อค่าความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมในตัวอย่างน้ำมันจาก 725, เป็น 800 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และผลของก๊าซปนเปื้อนในโตรเจน 1% และ 3% ในคาร์บอนไดออกไซด์ที่ 20 องศาเซลเซียสต่อค่าความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมในตัวอย่างน้ำมันมีค่า 750, และ 850 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ตามลำดับ

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to thank my advisor, Assoc. Prof. Chintana Saiwan for her assistance, suggestion, and understanding throughout this research. Her support significantly contributed to inspire and keep my enthusiasm throughout the project lifetime.

This research work was partially supported by the Ratchadapisek Sompote Endowment Fund (2013), Chulalongkorn University (CU-56-900-FC) and Thailand Research Fund (IRG5780012).

I would like to thank the PTT Exploration and Production Public Company Limited (PTTEP) for the support of condensate API 63.9.

My gratitude is also extended to all staff members of The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, for their kind help.

Finally, I would like to express my heartfelt thanks to my family for encouragement.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title Page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	ix
List of Figures	x
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE REVIEW	3
2.1 Enhanced Oil Recovery (EOR) (Tertiary Recovery)	3
2.1.1 Thermal EOR Processes	3
2.1.2 Non-thermal EOR Processes	4
2.2 Carbon Dioxide Gas Injection	5
2.3 Minimum Miscibility Pressure	5
2.3.1 Oil Composition	6
2.3.2 Reservoir Temperature	6
2.3.3 Purity of Carbon Dioxide	6
2.4 Miscible Gas Injection	7
2.4.1 First-contact Miscibility (FCM)	7
2.4.2 Multiple-contact Miscibility (MCM)	8

CHAPTER	PAGE
2.5 Experimental for CO ₂ -MMP	9
2.5.1 Slim-tube Apparatus	10
2.5.2 Rising Bubble Apparatus (RBA)	11
2.5.3 Interfacial Tension Experiment	14
2.5.4 Super Critical Reactor Experiment	16
2.5.5 CO ₂ Solubility and Oil Swelling Factor Experiment	18
2.5.6 Effect of Impure Oxygen in CO ₂ on MMP	21
2.5.7 Impurity in CO ₂ Injection	21
2.5.8 Modified Pressure Decay Technique to Measure MMP	22
2.6 CO ₂ -Oil MMP Correlation	23
2.6.1 Alston Correlation	24
2.6.2 Cronquist Correlation	25
2.6.3 Lee Correlation	25
2.6.4 Yellig–Metcalfe Correlation	25
2.6.5 Glaso Correlation	25
2.6.6 Emera and Sama Correlation	26
2.6.7 Yuan Correlation	26
2.6.8 Shokir Correlation	27
III EXPERIMENTAL	29
3.1 Equipment and Chemicals	29
3.2 Experimental Set up Schematic Diagram	29
3.3 Pressure Decay Experiment Procedure	30

CHAPTER		PAGE
IV	RESULTS AND DISCUSSION	33
	4.1 MMP Determination from Pressure Decay Curve	35
	4.2 Effect of Molecular Weight on MMP	37
	4.3 Effect of Temperature on MMP	38
	4.4 Effect of Impurity Gas on MMP	42
	4.5 MMP Calculation	43
V	CONCLUSIONS AND RECOMMENDATION	45
	5.1 Conclusion	45
	5.2 Recommendations	46
	REFERENCES	47
	APPENDIX	49
	Appendix A Raw Data	50
	CURRICULUM VITAE	138

LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
2.1	Specification of CO ₂ quality suitable for EOR	6
4.1	Effect of molecular weight on MMP in crude oil, oil sample and n-decane at 20 °C	37
4.2	Effect of temperature on equilibrium time in crude oil and oil sample	39
4.3	Effect of temperature on MMP in crude oil and oil sample	39
4.4	Effect of gas impurity on MMP of CO ₂ -oil sample system at 20 °C	42
4.5	Comparison of MMPs from this work with Alston <i>et al.</i> correlation	44
A1	Condensate at 20 degree of Celsius (Experiment 1)	50
A2	Condensate at 30 degree of Celsius (Experiment 2)	59
A3	Oil sample at 20 degree of Celsius (Experiment 3)	68
A4	Oil sample at 30 degree of Celsius (Experiment 4)	77
A5	CO ₂ injection with 1 % N ₂ at 20 degree of Celsius (Experiment 5)	86
A6	CO ₂ injection with 1 % N ₂ at 30 degree of Celsius (Experiment 6)	96
A7	CO ₂ injection with 3 % N ₂ at 20 degree of Celsius (Experiment 7)	105
A8	n-decane at 20 degree of Celsius (Experiment 8)	115
A9	n-decane at 25 degree of Celsius (Experiment 9)	120
A10	Table Summary of Raw Data	125
A11	Data of Condensate	131

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 Pseudoternary diagram of CO ₂ -hydrocarbon system.	7
2.2 MCM by vaporizing gas mechanism.	8
2.3 MCM by condensing gas mechanism.	9
2.4 Schematic of a slim-tube apparatus.	11
2.5 Result from slim-tube apparatus.	11
2.6 Schematic diagram of a rising-bubble apparatus.	12
2.7 Photograph of rising bubbles apparatus.	13
2.8 Shape of rising bubbles traced from photographs.	14
2.9 Schematic diagram of the experimental set-up used for measuring the equilibrium interfacial tension (IFT).	15
2.10 Effect of pressure on interfacial tension of Terra Nova live oil in three solvents at 96 °C.	16
2.11 Schematic diagram of supercritical reactor Spe-ed SFE.	17
2.12 The graph for the determination of MMP.	17
2.13 Schematic diagram of the experimental setup used for CO ₂ solubility and oil swelling factor measurements.	18
2.14 Solubility of CO ₂ in the light crude oil sample at temperatures T = 21 and 30 °C.	20
2.15 Oil swelling factor of crude oil–CO ₂ system at temperatures T = 21 and 30 °C.	20
2.16 Minimum miscibility pressures for Oil and CO ₂ /N ₂ .	22
2.17 Pressure drop curve of crude oil at 30 °C.	23
3.1 Schematic diagram of extraction experiment.	30
3.2 Oil sample (Condensate, Oil sample, n-decane) loading	31

FIGURE	PAGE
3.3 Nitrogen gas feeding in Parr reactor	31
3.4 Carbondioxide gas feeding in Parr reactor	32
4.1 Pressure decay curve of condensate API 63.9 at 20 °C.	33
4.2 Pressure decay curve of oil sample at 20 °C.	34
4.3 Pressure decay curve of n-decane at 20 °C.	34
4.4 Pressure drop curve of condensate at 20 °C.	36
4.5 Pressure drop curve of oil sample at 20 °C.	36
4.6 Pressure drop curve of n-decane at 20 °C.	37
4.7 Effect of molecular weight on MMP in condensate, oil sample and n-decane at 20 °C.	38
4.8 Pressure decay curve of condensate API 63.9 at 30 °C.	39
4.9 Pressure decay curve of oil sample at 20 °C.	40
4.10 Effect of temperature on MMP on CO ₂ and condensate system at 20 °C and 30 °C	40
4.11 Effect of temperature on MMP on CO ₂ and oil sample system at 20 °C and 30 °C.	41
4.12 Effect of gas impurity on MMP of CO ₂ - oil sample at 20 °C, pure CO ₂ injection, with 1 % of N ₂ , 3 % of N ₂ in CO ₂ stream.	43
A11 GCMS chromatogram of condensate API 63.9.	130