

**EXPERIMENTAL MEASUREMENT OF DIFFUSIVITY OF CARBON
DIOXIDE IN LAN KRABUE CRUDE**

Juthamas Janthothai

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment 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 Français du Pétrole
2014

I26370788

Thesis Title: Experimental Measurement of Diffusivity of Carbon Dioxide
in Lan Krabue Crude
By: Juthamas Janthothai
Program: Petroleum Technology
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan
Prof. Farshid Torabi

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

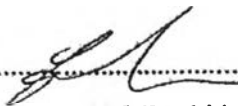


..... College Dean
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

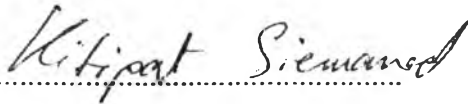
Thesis Committee:



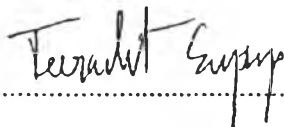
.....
(Assoc. Prof. Chintana Saiwan)



.....
(Assoc. Prof. Farshid Torabi)



.....
(Asst. Prof. Kitipat Siemanond)



.....
(Dr. Teeradet Stipap)

ABSTRACT

5573008063: Petroleum Technology Program
Juthamas Janthothai: Experimental Measurement of Diffusivity of
CO₂ in Lan Krabue Crude
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, and Prof. Farshid
Torabi 85 pp.

Keywords: Diffusivity/ Carbon dioxide/ Lan Krabue crude

Measurement of diffusivity of carbon dioxide (99.99% purity CO₂) in Lan Krabue crude was carried out by using Parr reactor with a pressure decay method to estimate the decay of pressure over time. The diffusivity was done with two different APIs of 14.1, and 21.3 at 30 °C and 40 °C, and at initial pressure 300 psi and 700 psi. The non-linear regression function with a curve fitting tool in MATLAB was used to fit curves from the obtained data. The diffusivity of CO₂ in the two crudes was then calculated. As the initial pressure was increased and the temperature at 30 °C the diffusivity of CO₂ into crude API 14.1 was increased from 1.2779×10^{-9} m²/s at 300 psi to 3.2533×10^{-9} m²/s at 700 psi. Moreover, for crude API 21.3, the diffusivity of carbon dioxide increased from 9.7956×10^{-9} m²/s at 300 psi to 1.1729×10^{-8} m²/s at 700 psi. The diffusivity of CO₂ increased when initial pressure increased because higher initial pressure produced a higher driving force. And when temperature increased, the diffusion coefficient of CO₂ increased due to the decreasing of viscosity of Lan Krabue crude. In addition, the diffusivity of CO₂ increased dramatically with increasing API gravity of the crude because higher API gravity causes lower viscosity.

บทคัดย่อ

จุฑามาศ จัน โททัย: การทดลองเพื่อวัดค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำมันดิบลานกระบือ (Experimental Measurement of Diffusivity of CO₂ in Lan Krabue Crude) อ.ที่ปริกษา : รศ.ดร.จินตนา สายวรรณ, ศ.พัรชิต โทราภิ 85 หน้า

การวัดสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์บริสุทธิ์ 99.99 เปอร์เซ็นต์ในน้ำมันดิบลานกระบือทำได้โดยการใช้พัรริแอกเตอร์ด้วยวิธีการลดลงของความดันเพื่อประมาณค่าการลดลงของความดันเมื่อเทียบกับเวลา โดยนำน้ำมันดิบลานกระบือที่มีค่าความหนาแน่นเฉพาะ 14.1 และ 21.3 มาทดสอบที่อุณหภูมิ 30 และ 40 องศาเซลเซียส ที่ความดันเริ่มต้น 300 และ 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ฟังก์ชันการถดถอยแบบไม่เป็นเส้นตรงและเครื่องมือการปรับเส้นโค้งในโปรแกรมเมทแลบถูกใช้ในการปรับเส้นโค้งของข้อมูลที่ได้จากการทดลอง จากนั้นทำการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของน้ำมันดิบลานกระบือทั้งสองค่าความหนาแน่นเฉพาะ ที่อุณหภูมิคงที่, 30 องศาเซลเซียส เมื่อความดันเริ่มต้นเพิ่มขึ้นพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำมันดิบลานกระบือที่มีค่าความหนาแน่นเฉพาะ 14.1 เพิ่มขึ้นจาก 1.2779×10^{-9} เมตร²/วินาทีที่ความดันเริ่มต้น 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ไปเป็น 3.2533×10^{-9} เมตร²/วินาทีที่ความดันเริ่มต้น 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และสำหรับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำมันดิบลานกระบือที่มีค่าความหนาแน่นเฉพาะ 21.3 มีค่าเพิ่มขึ้นจาก 9.7956×10^{-9} เมตร²/วินาทีที่ความดันเริ่มต้น 300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ไปเป็น 1.1729×10^{-8} เมตร²/วินาทีที่ความดันเริ่มต้น 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว การเพิ่มขึ้นของค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำมันดิบลานกระบือเมื่อความดันเริ่มต้นเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากเมื่อในระบบมีความดันเริ่มต้นที่สูงจะทำให้โมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในระบบมีแรงขับเคลื่อนที่สูงและเมื่อทำการทดลองโดยเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองให้สูงขึ้น ปรากฏว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเนื่องมาจากการลดลงของความหนืดของน้ำมันดิบเมื่ออุณหภูมิในระบบมีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้แล้วยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จะมีค่าเพิ่มสูงขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่อน้ำมันดิบมีค่าความหนาแน่นเฉพาะเพิ่มขึ้น เหตุเพราะเมื่อค่าความหนาแน่นเฉพาะของน้ำมันดิบเพิ่มขึ้นนั้นหมายถึงว่าค่าความหนืดของน้ำมันดิบจะมีค่าลดลง

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to express my deepest appreciation to my advisor, Assoc. Prof. Chintana Saiwan and my co-advisor, Prof. Farshid Torabi for their help, encouragement, and understanding throughout this research. Their support contributed significantly to inspire and maintain my enthusiasm throughout the whole period.

I would like to thank Asst. Prof. Kitipat Siemanond and Dr. Teeradet Supap for kindly serving on my thesis committee. Their sincere suggestions are definitely imperative for accomplishing my thesis.

This thesis work is funded by The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University and the Center of Excellence on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I would like to thank PTT Exploration and Production Public Company Limited (PTTEP) for supplying crude oil sample.

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

Finally, I would really like to express my sincere gratitude to my whole family, especially my parents.

TABLE OF CONTENTS

	PAGE
Title page	i
Abstract (in English)	iii
Abstract (in Thai)	iv
Acknowledgements	v
Table of Contents	vi
List of Tables	viii
List of Figures	x

CHAPTER

I	INTRODUCTION	1
II	LITERATURE REVIEW	3
	2.1 Oil Recovery	3
	2.1.1 Thermal Recovery Process	3
	2.1.2 Non-Thermal Recovery Process	5
	2.2 Carbon Dioxide Flooding	6
	2.3 Diffusion	7
	2.3.1 Diffusion Coefficient	8
	2.3.2 Correlations	8
	2.4 Experimental Methods for the Gas-Liquid Diffusivity	10
	2.4.1 Pressure Decay Method	10
	2.4.2 Constant Pressure Dissolving Gas Volume (CPDGV)	15
	2.4.3 X-ray Computed Assisted Tomography	17
	2.4.4 Dynamic Pendant Drop Volume Analysis (DPDVA)	18
III	EXPERIMENTAL	22
	3.1 Materials and Equipment	22
	3.1.1 Experimental Setup	22

CHAPTER	PAGE
3.2 Experimental Procedures	23
3.2.1 Measurement of Pressure Decay	23
3.2.2 Determination of Diffusion Coefficients of CO ₂ in Lan Krabue Crude by Pressure Decay Method	23
IV RESULTS AND DISCUSSION	24
4.1 Effect of Initial Pressure to Diffusion Coefficient	24
4.2 Effect of Temperature to Diffusion Coefficient	35
4.3 Effect of API Gravity to Diffusion Coefficient	38
V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS	43
5.1 Conclusions	43
5.2 Recommendations	44
REFERENCES	46
APPENDIX	48
A.1 Raw Measured and Fitted Data for Lan Krabue Crude API = 14.1	48
A.2 Raw Measured and Fitted Data for Lan Krabue Crude API = 21.3	72
A.3 Calculation of Diffusion Coefficient	81
CURRICULUM VITAE	85

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2.1 Summary of correlations	8
2.1 Summary of correlations (cont'd)	9
4.1 Effect of initial pressure on diffusion coefficient of carbon dioxide-crude oil, API 14.1 and 21.3 systems and temperature are constant at 30 °C and 40 °C	35
4.2 Effect of temperature on diffusion coefficient of carbon dioxide-oil API 14.1 and 21.3 systems and initial pressure are constant at 300 psi and 700 psi	38
4.3 Effect of API gravity on diffusion coefficient of carbon dioxide-oil API 14.1 and 21.3 system with constant temperature, 30 °C and 40 °C and constant initial pressure at 300 psi and 700 psi	42
A.1A Raw data of Lan Krabue crude API 14.1 tested at $P_i = 300$ psi, $T = 30.46 \pm 0.26$ °C and 700 psi at $T = 30.39 \pm 0.19$ °C	48
A.1B Raw data of Lan Krabue crude API 14.1 tested at $P_i = 300$ psi, $T = 40.27 \pm 0.28$ °C and 700 psi at $T = 40.22 \pm 0.30$ °C	62
A.2A Raw data of Lan Krabue crude API 21.3 tested at $P_i = 300$ psi, $T = 30.40 \pm 0.24$ °C and $P_i = 700$ psi, $T = 30.42 \pm 0.19$ °C	71
A.2B Raw data of Lan Krabue crude API 21.3 tested at $P_i = 300$ psi, $T = 40.26 \pm 0.27$ °C and $P_i = 700$ psi, $T = 40.20 \pm 0.34$ °C	76
A.3A Raw data from MATLAB of Lan Krabue crude API 14.1, $P_i = 300$ psi, $T = 30.46 \pm 0.26$ °C	82
A.3B Raw data from MATLAB of Lan Krabue crude API 14.1, $P_i = 700$ psi, $T = 30.39 \pm 0.19$ °C	82
A.3C Raw data from MATLAB of Lan Krabue crude API 14.1, $P_i = 300$ psi, $T = 40.27 \pm 0.28$ °C	83
A.3D Raw data from MATLAB of Lan Krabue crude API 14.1, $P_i = 700$ psi, $T = 40.22 \pm 0.30$ °C	83

TABLE	PAGE
A.3E Raw data from MATLAB of Lan Krabue crude API 21.3, $P_i = 300 \text{ psi}$, $T = 30.40 \pm 0.24 \text{ }^\circ\text{C}$	84
A.3F Raw data from MATLAB of Lan Krabue crude API 21.3, $P_i = 700 \text{ psi}$, $T = 30.42 \pm 0.19 \text{ }^\circ\text{C}$	84
A.3G Raw data from MATLAB of Lan Krabue crude API 21.3, $P_i = 300 \text{ psi}$, $T = 40.26 \pm 0.27 \text{ }^\circ\text{C}$	85
A.3H Raw data from MATLAB of Lan Krabue crude API 21.3, $P_i = 700 \text{ psi}$, $T = 40.20 \pm 0.34 \text{ }^\circ\text{C}$	85

LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Schematic and dimensions of a constant-volume cell (PVT cell).	11
2.2	Variation of pressure for C_1 -n- C_5 as a function of time with constant volume diffusion experiment at 37.8 °C.	12
2.3	Measured pressure data versus time plot for methane-oil system.	13
2.4	Measured pressure data versus time plot for CO_2 -oil system.	13
2.5	Using equation 2.10 matching for measured data for methane-oil system ($m_1 = 23.97$ kPa, $k_1 = 2.44$ day, $m_2 = 35.88$ kPa, $k_2 = 0.1245$ day).	14
2.6	Using equation 2.10 matching for measured data for CO_2 -oil system ($m_1 = 575.9$ kPa, $k_1 = 4.83$ day, $m_2 = 11.07$ kPa, $k_2 = 4.73$ day).	15
2.7	Variation of viscosity and density of the solution with pressure for the methane-dodecane system.	16
2.8	Diffusion coefficient of methane in dodecane as a function of pressure for different temperatures.	16
2.9	Schematic diagram of the experimental setup for gas diffusivity.	17
2.10	Schematic diagram of an axisymmetric pendant oil drop surrounded by a solvent in the cylindrical coordinate system.	18
2.11	Comparison between the calculated and measured relative volumes of the dynamic pendant oil drops at $T = 23.9$ °C with drop formation time, $t_f = 8$ s. The empty symbols represent the measured relative drop volumes, whereas the lines represent the calculated relative drop volumes with the determined diffusion coefficient and oil swelling factor of heavy oil-carbon dioxide system, $P = 2.00, 3.00, 4.00, 5.00,$ and 6.00 MPa.	19

FIGURE	PAGE
2.12 The measured diffusion coefficients of carbon dioxide, methane, ethane, and propane in Lloydminster heavy oil vs. the dimensionless pressure at $T = 23.9$ °C.	20
3.1 Schematic diagram of measurement of pressure decay.	23
4.1 Pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil system (API 14.1, $P_i = 300$ psi, $T = 30.46 \pm 0.26$ °C, $Z_0 = 3.1$ cm, CO_2 feed time = 36.5 s. for 440 hr.).	26
4.2 Pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil system (API 14.1, $P_i = 700$ psi, $T = 30.39 \pm 0.19$ °C, $Z_0 = 3.1$ cm, CO_2 feed time = 38.2 s. for 525 hr.).	26
4.3 Pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil system (API 14.1, $P_i = 300$ psi, $T = 40.27 \pm 0.28$ °C, $Z_0 = 3.1$ cm, CO_2 feed time = 38.3 s. for 290 hr.).	27
4.4 Pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil system (API 14.1, $P_i = 700$ psi, $T = 40.22 \pm 0.30$ °C, $Z_0 = 3.1$ cm, CO_2 feed time = 38.9 s. for 329 hr.).	27
4.5 Pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil system (API 21.3, $P_i = 300$ psi, $T = 30.40 \pm 0.24$ °C, $Z_0 = 3.1$ cm, CO_2 feed time = 38.4 s. for 165 hr.).	28
4.6 Pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil system (API 21.3, $P_i = 700$ psi, $T = 30.42 \pm 0.19$ °C, $Z_0 = 3.1$ cm, CO_2 feed time = 39.2 s. for 179 hr.).	28
4.7 Pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil system (API 21.3, $P_i = 300$ psi, $T = 40.26 \pm 0.27$ °C, $Z_0 = 3.1$ cm, CO_2 feed time = 38.9 s. for 120 hr.).	29
4.8 Pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil system (API 21.3, $P_i = 700$ psi, $T = 40.20 \pm 0.34$ °C, $Z_0 = 3.1$ cm, CO_2 feed time = 37.6 s. for = 131 hr.).	29

FIGURE	PAGE
4.9 Fit curve of measured data for carbon dioxide-crude oil system of Fig.4.1 ($m_1 = 33.64$ psi, $k_1 = 84.746$ hr., $m_2 = 252.00$ psi, $k_2 = 8012.821$ hr., $R^2 = 0.9941$).	31
4.10 Fit curve of measured data for carbon dioxide-crude oil system of Fig.4.2 ($m_1 = 134.30$ psi, $k_1 = 32.072$ hr., $m_2 = 540.80$ psi, $k_2 = 10213.461$ hr., $R^2 = 0.9914$).	31
4.11 Fit curve of measured data for carbon dioxide-crude oil system of Fig.4.3 ($m_1 = 42.92$ psi, $k_1 = 33.289$ hr., $m_2 = 244.20$ psi, $k_2 = 6\ 561.680$ hr., $R^2 = 0.9901$).	32
4.12 Fit curve of measured data for carbon dioxide-crude oil system of Fig.4.4 ($m_1 = 93.44$ psi, $k_1 = 16.764$ hr., $m_2 = 592.10$ psi, $k_2 = 18271.510$ hr., $R^2 = 0.9577$).	32
4.13 Fit curve of measured data for carbon dioxide-crude oil system of Fig.4.5 ($m_1 = 68.66$ psi, $k_1 = 11.056$ hr., $m_2 = 228.10$ psi, $k_2 = 6075.334$ hr., $R^2 = 0.9975$).	33
4.14 Fit curve of measured data for carbon dioxide-crude oil system of Fig.4.6 ($m_1 = 118.7$ psi, $k_1 = 9.234$ hr., $m_2 = 570.40$ psi, $k_2 = 15225.335$ hr., $R^2 = 0.9959$).	33
4.15 Fit curve of measured data for carbon dioxide-crude oil system of Fig.4.7 ($m_1 = 67.32$ psi, $k_1 = 7.491$ hr., $m_2 = 229.20$ psi, $k_2 = 18549.430$ hr., $R^2 = 0.9970$).	34
4.16 Fit curve of measured data for carbon dioxide-crude oil system of Fig.4.8 ($m_1 = 110.2$ psi, $k_1 = 5.609$ hr., $m_2 = 595.30$ psi, $k_2 = 283286.120$ hr., $R^2 = 0.9944$).	34
4.17 Effect of temperature on pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil API 14.1 system at 300 psi.	37
4.18 Effect of temperature on pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil API 14.1 system at 700 psi.	37
4.19 Effect of temperature on pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil API 21.3 system at 300 psi.	37

FIGURE		PAGE
4.20	Effect of temperature on pressure decay plot for carbon dioxide-crude oil API 21.3 system at 700 psi.	38
4.21	Fitted curve for carbon dioxide-crude oil test at 30 °C and 300 psi.	40
4.22	Fitted curve for carbon dioxide-crude oil test at 30 °C and 700 psi.	41
4.23	Fitted curve for carbon dioxide-crude oil test at 40 °C and 300 psi.	41
4.24	Fitted curve for carbon dioxide-crude oil test at 40 °C and 700 psi.	42