

**MEASUREMENT OF MINIMUM MISCIBILITY PRESSURE OF CARBON  
DIOXIDE IN THAI CRUDE OIL**

Kanjanapong Yernpeng


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 Francais Petrole  
2014

I2837051X

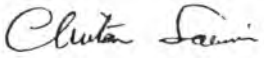
**Thesis Title:** Measurement of Minimum Miscibility of CO<sub>2</sub> in Thai Crude Oil.  
**By:** Kanjanapong Yernpeng  
**Program:** Petroleum Technology  
**Thesis Advisors:** Assoc. Prof. Chintana Saiwan  
Prof. Farshid Torabi


---

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

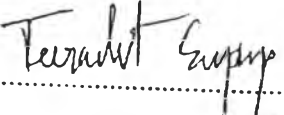
  
..... College Dean  
(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

**Thesis Committee:**

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

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

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

  
.....  
(Dr. Teeradet Supap)

## ABSTRACT

5573009063: Petroleum Technology Program

Kanjanapong Yernpeng: Measurement of Minimum Miscibility

Pressure of CO<sub>2</sub> in Thai Crude Oil.

Thesis Advisors: Assoc. Prof. Chintana Saiwan, and Prof. Farshid

Torabi 115 pp.

Keywords: MMP/ CO<sub>2</sub> injection/ Pressure decay/ Enhanced oil recovery

The minimum miscibility pressure (MMP) between CO<sub>2</sub> and petroleum crude was measured using a Parr reactor and the pressure decay technique. The effects of oil molecular weight and temperature on MMP were carried out using crude oil API of 62.1, n-pentane, and n-heptane. All samples were tested at 30 °C, and crude oil and n-heptane additionally tested at 40 °C. n-Decane used as an oil reference was measured at 20 °C. The oil sample in the Parr reactor was pressurized by injecting CO<sub>2</sub> gas at various pressures (400 to 950 psi), to obtain pressure decay curves. The MMP determined from the pressure drop curve, the point just before the total pressure drop started to decrease at 30 °C were 890, 680, and 785 psi for crude oil, n-pentane, and n-heptane, respectively. At 40 °C, the MMP of n-heptane was 880 psi, while the MMP of crude oil was beyond 950 psi. The MMP of n-decane reference at 20 °C was 820 psi which was very similar to literature. In addition, the increase in oil molecular weight increased the MMP of the system as did the temperature. The MMP of crude oil API 62.1, n-pentane, and n-heptane at 30 °C were calculated using Li *et al.* correlation and compared the results. The percentage absolute error (%AD) of crude oil API 62.1, n-pentane, n-heptane at 30 °C were 1.35%, 5.88%, 4.84%, respectively while that of n-heptane at 40 °C was 6.02%. The pressure decay technique can be applicable to determine the MMP of Thai crude oil.

## บทคัดย่อ

นายกาญจนพงษ์ ยืนเพ็ง : การวัดความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำมันดิบจากประเทศไทย (Measurement of Minimum Miscibility Pressure of CO<sub>2</sub> in Thai Crude Oil) อ.ที่ปรึกษา : รองศาสตราจารย์ ดร.จินตนา สายวรรณ และ ศาสตราจารย์ฟาซิด โทราบี 115 หน้า

การวัดความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำมันดิบด้วยเทคนิคการลดความดัน โดยทำการศึกษาผลจากน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันและผลจากอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ โดยใช้น้ำมันดิบที่มีค่าความถ่วงจำเพาะเอพีไอ 62.1, เพนเทน และเฮปเทน โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และสำหรับน้ำมันดิบกับเฮปเทนจะทำการทดลองที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสด้วย และเคคเคนซึ่งใช้เป็นตัวอย่างอิงจะทำการทดลองที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ในการทดลองจะนำน้ำมันตัวอย่างใส่ในเครื่องปฏิกรณ์พาร์ แล้วทำการเพิ่มความดันโดยการเติมคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปตั้งแต่ 400 ถึง 950 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเพื่อทำการเก็บข้อมูลในการสร้างกราฟการเปลี่ยนแปลงความดัน ค่าความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมจะทำการวัดจากกราฟที่สร้างขึ้นระหว่างค่าความดันที่ลดลงทั้งหมดกับค่าความดันเริ่มต้น จุดที่คาดว่าจะเป็นค่าความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสม คือจุดสูงสุดของกราฟก่อนที่จะเกิดการลดลงของค่าความดันที่ลดลงทั้งหมด จากผลการทดลองค่าความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมของน้ำมันดิบ, เพนเทน และเฮปเทนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส มีค่าดังนี้คือ 890, 680 และ 785 ปอนด์ต่อตารางนิ้วตามลำดับ และของการทดลองที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสของน้ำมันดิบไม่สามารถวัดได้ในการทดลองนี้ และเฮปเทนมีค่า 880 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว โดยการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักโมเลกุล และการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิจะเพิ่มความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ของระบบ การทดลองของเคคเคนมีค่าที่ใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการทดลองจากวิธีที่อ้างอิง จึงสรุปได้ว่าวิธีการลดความดันสามารถนำมาใช้วัดค่าความดันต่ำสุดที่ทำให้เกิดการผสมเข้ากันได้ของน้ำมันและคาร์บอนไดออกไซด์ นอกจากนี้ยังผลจากการทดลองมาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการของลีและคณะ ซึ่งผลจากการเปรียบเทียบแสดงให้เห็นว่าค่าความคลาดเคลื่อนระหว่างผลจากการทดลอง และค่าที่ได้จากการคำนวณมีค่าอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้

## ACKNOWLEDGEMENTS

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

This thesis is funded by The Petroleum and Petrochemical College, and The National Center of Excellent on Petrochemical and Materials Technology, Thailand.

I would like to thank the PTT Exploration and Production Public Company Limited (PTTEP) for the support of crude oil API 62.1.

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

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

## TABLE OF CONTENTS

	<b>PAGE</b>
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
 <b>CHAPTER</b>	
<b>I INTRODUCTION</b> -	<b>1</b>
 <b>II LITERATURE REVIEW</b>	 <b>3</b>
2.1 Oil Recovery	3
2.2 Enhanced Oil Recovery	3
2.2.1 Thermal EOR Processes	4
2.2.2 Non-thermal EOR Processes	5
2.3 Miscible Gas Injection	8
2.3.1 First-contact Miscibility (FCM) -	8
2.3.2 Multiple-contact Miscibility (MCM) -	9
2.4 Carbon Dioxide Gas Injection	12

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
2.5 Minimum Miscibility Pressure of CO <sub>2</sub>	12
2.6 Experimental for CO <sub>2</sub> -MMP	13
2.6.1 Slim-tube Apparatus	13
2.6.2 Rising Bubble Apparatus (RBA)	15
2.6.3 Supercritical Reactor Experiment	17
2.6.4 Interfacial Tension Experiment	18
2.6.5 Measurement of MMP by Swelling/Extraction	20
2.6.6 Measuring MMP by Extraction Test	23
2.7 CO <sub>2</sub> -Oil MMP Correlation	25
2.7.1 Alston Correlation	25
2.7.2 Emera and Sama Correlation	26
2.7.3 Li <i>et al.</i> Correlation	26
2.8 Pressure Decay Technique	27
<b>III EXPERIMENTAL</b>	<b>28</b>
3.1 Equipment and Chemicals	28
3.2 Experimental Set up Schematic Diagram	28
3.3 Pressure Decay Experiment Procedure	29

<b>CHAPTER</b>	<b>PAGE</b>
<b>IV RESULTS AND DISCUSSION</b>	<b>30</b>
4.1 Pressure Decay Curves	30
4.2 Pressure Drop Curves	33
4.3 Support the Proposed of MMP	35
4.3.1 Component of Pressure Drop Curves	36
4.3.2 Change in Diffusion Mechanism	38
4.3.3 Mechanism of MMP	39
4.4 Effect of Molecular Weight	40
4.5 Effect of Temperature	42
4.6 MMP Calculation	44
<b>V CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS</b>	<b>45</b>
5.1 Conclusions	45
5.2 Recommendations	46
<b>REFERENCES</b>	<b>47</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>50</b>
<b>Appendix A</b> Raw Data	51
<b>Appendix B</b> Laboratory Instruments	112
<b>Appendix C</b> Example of Calculation	114
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>115</b>



## LIST OF TABLES

TABLE		PAGE
4.1	Comparison of MMP from this work with Yong-Chen <i>et al.</i> (2011)	36
4.2	Composition of crude oil	40
4.3	Effect of molecular weight on MMP of CO <sub>2</sub> - oil system	40
4.4	Effect of temperature on MMP between CO <sub>2</sub> and oil	43
4.5	Comparison of MMPs from this work with Li <i>et al.</i> correlation	44
A.1	Crude oil at 30 degree of Celsius (Experiment 1)	51
A.2	Crude oil at 30 degree of Celsius (Experiment 2)	58
A.3	Crude oil at 30 degree of Celsius (Experiment 3)	66
A.4	n-pentane at 30 degree of Celsius (Experiment 1)	71
A.5	n-pentane at 30 degree of Celsius (Experiment 2)	76
A.6	n-heptane at 30 degree of Celsius (Experiment 1)	79
A.7	n-heptane at 30 degree of Celsius (Experiment 2)	84
A.8	n-heptane at 40 degree of Celsius (Experiment 1)	88
A.9	Crude oil at 40 degree of Celsius (Experiment 1)	93
A.10	n-decane at 20 degree of Celsius (Experiment 1)	98
A.11	Table summary of raw data	102
A.12	GCMS result	108

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2.1 EOR methods.	4
2.2 Emulsion formation between oil and water, (a) phase separation, (b) addition of emulsifier, (c) middle phase microemulsion (Winsor type III), and (d) microemulsion in single phase (Winsor type IV).	7
2.3 Pseudoternary diagram for CO <sub>2</sub> -hydrocarbon system.	9
2.4 MCM by condensing gas mechanism.	10
2.5 MCM by vaporizing gas mechanism.	11
2.6 Binary phase diagram (a) CO <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> and (b) CO <sub>2</sub> -C <sub>7</sub> systems.	11
2.7 Schematic diagram of slim-tube apparatus.	14
2.8 Result from slim-tube apparatus with heavy crude oil.	15
2.9 Schematic diagram of a rising-bubble apparatus.	15
2.10 Photograph of rising bubbles (a) at 7.3, (b) at 11.2, (c) at 12.0 and (d) at 14.0 MPa.	16
2.11 Schematic diagram of supercritical reactor.	17
2.12 Graph for the determination of MMP with medium crude oil.	18
2.13 Experimental diagram for measure interfacial tension.	19
2.14 MMP measure from interfacial tension method with light crude oil.	20
2.15 Swelling/extraction experimental setup.	21
2.16 Change of initial oil (medium oil) volume with pressure.	22
2.17 Relation between swelling factor/CO <sub>2</sub> injection pressure in CO <sub>2</sub> with medium crude oil.	22
2.18 Swelling factor of crude oil and CO <sub>2</sub> system.	23
2.19 Schematic diagram of extraction apparatus.	24
2.20 The result from extraction test with crude oil API 40.	25
3.1 Schematic diagram of extraction experiment.	29
4.1 Pressure decay curve of crude oil API 62.1 at 30 °C.	30
4.2 Pressure decay curves of n-pentane (C <sub>5</sub> ) at 30 °C.	30

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4.3 Pressure decay curves of n-heptane (C <sub>7</sub> ) at 30 °C.	31
4.4 Pressure decay curve of crude oil API 62.1 at 40 °C.	32
4.5 Pressure decay curve of n-heptane (C <sub>7</sub> ) at 40 °C.	32
4.6 Pressure drop curve of crude oil API 62.1 at 30 °C.	33
4.7 - Pressure drop curve of n-pentane (C <sub>5</sub> ) at 30 °C.	33
4.8 Pressure drop curve of n-heptane (C <sub>7</sub> ) at 30 °C	34
4.9 Pressure drop curve of n-decane at 20 °C.	35
4.10 Compare the mechanism of miscibility in oil-CO <sub>2</sub> system to the mechanism of emulsion, effect of pressure increase from (a) to (f).	37
4.11 Pressure decay curve of n-pentane at 30 °C and below and above MMP.	38
4.12 Effect of molecular weight on MMP of crude oil API 62.1, n-pentane and n-heptane systems.	41
4.13 Plot of MMP against molecular weight.	41
4.14 Effect of temperature on CO <sub>2</sub> - crude oil API 62.1 system.	42
4.15 Effect of temperature on CO <sub>2</sub> - n-heptane system.	43
A.1 GCMS chromatogram of crude oil API 62.1.	107
B.1 Parr reactor system	112
B.2 Reactor controller and software	113
B.3 Pressure regulator and back pressure regulator	113