

Mogućnost negativnih emisija utilizacijom CO2 u slučaju poboljšane proizvodnje prirodnog plina

Kružić, Valentina

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:169:167609>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Preddiplomski studij naftnog rudarstva

**MOGUĆNOST NEGATIVNIH EMISIJA UTILIZACIJOM CO₂ U
SLUČAJU POBOLJŠANE PROIZVODNJE PRIRODNOG PLINA**

Završni rad

Valetina Kružić

N4333

Zagreb, 2021.

MOGUĆNOST NEGATIVNIH EMISIJA UTILIZACIJOM CO₂ U SLUČAJU
POBOLJŠANE PROIZVODNJE PRIRODNOG PLINA
VALENTINA KRUŽIĆ

Završni rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za naftno-plinsko inženjerstvo i energetiku
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

U ovom radu analizirani su podaci vezani za proizvodnju prirodnog plina tipičnog plinsko-kondenzatnog ležišta u sjevernoj Hrvatskoj s ciljem potvrđivanja hipoteze da cijeli proces može biti ugljično negativan ako se ubroje sve emisije, čak i u slučaju ležišta s visokim udjelom CO₂. Uzete su u obzir količine CO₂ pri hvatanju koje se odvija u pogonima za preradu prirodnog plina i predstavlja jedan od najvećih točkastih izvora CO₂ u Hrvatskoj te CO₂ nastao pri sagorijevanju proizvedenog plina. Dosad je napravljen veliki broj EOR i EGR studija s ciljem postizanja maksimalnog iscrpka, a nedovoljno je istraživana mogućnost umanjavanja emisija CO₂ koju nameće plan Europske unije prema kojemu bi se do 2050. godine trebale ostvariti nulte emisije.

Ključne riječi: EGR, CCS, CCUS, plinsko-kondenzatno ležište, ugljična negativnost

Završni rad sadrži: 21 stranicu, 7 slika, 1 tablicu i 13 referenci

Završni rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Voditelj: Dr. sc. Domagoj Vulin, redoviti profesor RGNF-a
Pomoć pri izradi: Lucija Jukić, mag. ing. petrol.

Ocjenjivači: Dr. sc. Domagoj Vulin, redoviti profesor RGNF-a
Dr. sc. Daria Karasalihović Sedlar, redovita profesorica RGNF-a
Dr. sc. Sonja Koščak Kolin, docentica RGNF-a

Datum obrane: 10.9.2021., Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu

SADRŽAJ

POPIS SLIKA.....	i
POPIS TABLICA.....	ii
POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA.....	iii
1. UVOD.....	1
2. PREGLED LITERATURE.....	3
2.1. CCUS tehnologije.....	3
2.2. Negativne emisije	5
2.3. Mogućnost skladištenja CO ₂ u iscrpljenim ležištima prirodnog plina	6
2.4. Potencijal EGR-a	8
3. METODOLOGIJA	9
3.1. Ulazni podatci za analizu.....	9
3.2. Obrada podataka	10
3.3. Proračun emisija nastalih izgaranjem proizvedenog plina	12
4. REZULTATI.....	14
5. ZAKLJUČAK	18
6. POPIS LITERATURE	20

POPIS SLIKA

Slika 2-1. Mogućnosti smanjenja emisija CO ₂ pomoću njegovog hvatanja i ponovne uporabe.	3
Slika 2-2. Poremećaj globalnog ciklusa ugljika uzrokovan antropogenim aktivnostima, globalni prosjek od 2006. do 2015. godine	5
Slika 3-1. Tijek rada od ulaznih podataka do rezultata	12
Slika 4-1. Kumulativno pridobivene količine čistog te ukupnog plina.....	14
Slika 4-2. Emisije nastale izgaranjem CO ₂ – usporedba baznog slučaja i EGR scenarija.....	15
Slika 4-3. Razlika proizvedenih i utisnutih količina CO ₂ u pojedinom scenariju.....	16
Slika 4-4. Ukupne emisije CO ₂ dobivene zbrajanjem emisija nastalih izgaranjem i razlike proizvedenog i utisnutog CO ₂	17

POPIS TABLICA

Tablica 4-1. Normalizirani sastav plina koji će se koristiti kao gorivo	15
--	----

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

Oznaka	Mjerne jedinice	Opis oznake
G_i	sm^3	početna količina plina u ležištu pri standardnim uvjetima
G_p	sm^3	proizvedena količina plina
$V_{\text{CO}_2(\text{s.c.})}$	sm^3	volumen skladišnog kapaciteta za CO_2
B_{gi}	$\frac{\text{rm}^3}{\text{sm}^3}$	volumni faktor plina u početnim uvjetima u ležištu
$V_{g(\text{r.c.})}$	rm^3	volumen plina pri ležišnim uvjetima
$V_{g(\text{s.c.})}$	sm^3	volumen plina pri standardnim uvjetima
$B_{g\text{CO}_2+\text{gas}}$	$\frac{\text{rm}^3}{\text{sm}^3}$	volumni faktor CO_2 i prirodnog plina preostalih u ležištu u konačnim uvjetima utiskivanja
m	g	masa
n	mol	broj molova
M	g/mol	molarna masa
y_i	-	molni udio komponente
V_i	m^3	volumen komponente
ρ_i	kg/m^3	gustoća komponente
E_{CO_2}	kg	emitirani CO_2
MVC	m^3/kgmol	pretvorba molarnog volumena u masu
C_c	-	sadržaj ugljika u smjesi
x	-	stehiometrijski koeficijent ugljika (broj atoma ugljika u molekuli)
w_i	-	maseni udio komponente

1. UVOD

Tranzicija k niskougličnom (engl. *low-carbon*) gospodarstvu kao odgovor na klimatske promjene trenutno je glavni problem energetskog sektora. Prema Strategiji energetskog razvoja Republike Hrvatske do 2030. godine s pogledom na 2050. godinu (NN 25/2020), očekuje se značajno smanjenje emisija ugljičnog dioksida i drugih stakleničkih plinova u skladu s globalnim zahtjevima. Uz smanjenje udjela fosilnih goriva i povećanje obnovljivih izvora energije, Strategija naglašava i važnost CCS (engl. *Carbon Capture and Storage*), CCU (engl. *Carbon Capture and Utilization*) i CCUS (engl. *Carbon Capture, Utilization and Storage*) tehnologija u nadolazećem razdoblju.

Geološko skladištenje (CCS) je opcija umanjenja količine CO₂ iz atmosfere koja pruža neusporedivo veće razmjere tog umanjenja od svih ostalih opcija. Do sada je najviše istraživana mogućnost skladištenja CO₂ u iscrpljena ležišta nafte i plina te u velike i duboke slane akvifere. Naftna i plinska ležišta imaju višestruko veći stupanj istraženosti (poznate odnose tlakova i proizvodnje, više bušotina koje su unutar dotičnih formacija i posljedično više uzoraka stijene, fluida itd.), a samom akumulacijom ugljikovodika unutar neke strukture kroz geološku dimenziju vremena bez propuštanja, te formacije su dokazano pouzdane za takvu svrhu. Glavna mana zbog čega se CCS teško može nositi s opcijama korištenja obnovljivih izvora ili drugim niskougličnim tehnologijama je njegova neisplativost. Skladištenje CO₂ se u praksi ne vrednuje kroz sustav poreza, tj. kako određeni mehanizmi oporezivanja ili trgovanja emisijama (engl. *Emission Trading System*, EU ETS) ne uključuju utiskivanje CO₂, tada se ta opcija ne čini isplativa.

Iz tog se razloga u posljednje vrijeme uočava velik porast istraživanja tehnologija i koncepata utilizacije (engl. *Carbon Capture and Utilisation*, CCU) te utilizacije i skladištenja (engl. *Carbon Capture, Utilisation and Storage*, CCUS). CCU predstavlja iskorištavanje CO₂ u smislu njegove kemijske pretvorbe u neku drugu tvar. CCUS se ponajviše odnosi na mogućnosti korištenja CO₂ pri poboljšanoj proizvodnji nafte (engl. *Enhanced Oil Recovery*, EOR) koji se utiskuje u naftno ležište kada je nafta već otparena, teška i viskozna, te miješanjem s naftom ona postaje pokretljivija uz popratni benefit zadržavanja velikog dijela CO₂ u ležištu, što je u

SAD-u izuzetno rasprostranjeno, a uspješno se primjenjuje i u Republici Hrvatskoj na poljima Žutica i Ivanić (Stosur, 2003).

Poboljšana proizvodnja prirodnog plina (engl. *Enhanced Gas Recovery*, EGR) mnogo je manje zastupljena i isplativa, ali itekako zanimljiva CCUS tehnologija. U slučaju Republike Hrvatske je zanimljiva i iz razloga što mnoga ležišta imaju visok udio CO₂, pa tako i u ovom radu promatrano ležište ima oko 50% CO₂ u početnom sastavu, što ga čini prilično raspoloživim. Manjkavost je da se, od momenta utiskivanja, CO₂ počinje miješati s prirodnim plinom u ležištu te da je moment prodora CO₂ u slučaju EGR-a puno raniji nego u slučaju EOR-a.

Zadatak ovog rada bio je interpretirati podatke dobivene iz simulatora E300, koji je dio softverskog paketa Schlumberger Eclipse, u svrhu usporedbe sedam slučajeva proizvodnje prirodnog plina na primjeru tipičnog plinsko-kondenzatnog ležišta u sjevernoj Hrvatskoj. Uspoređeni su scenariji u kojima se primjenjuje metoda poboljšane proizvodnje prirodnog plina te bazni slučaj koji nastavlja proizvodnju bez primjene tercijarnih metoda. Cilj je bio pokazati da proizvodnja prirodnog plina, čak i iz ležišta plina s iznimno visokim sadržajem CO₂, može biti ugljično negativna ako se ubroje sve emisije, uključujući i one nastale sagorijevanjem proizvedenog plina.

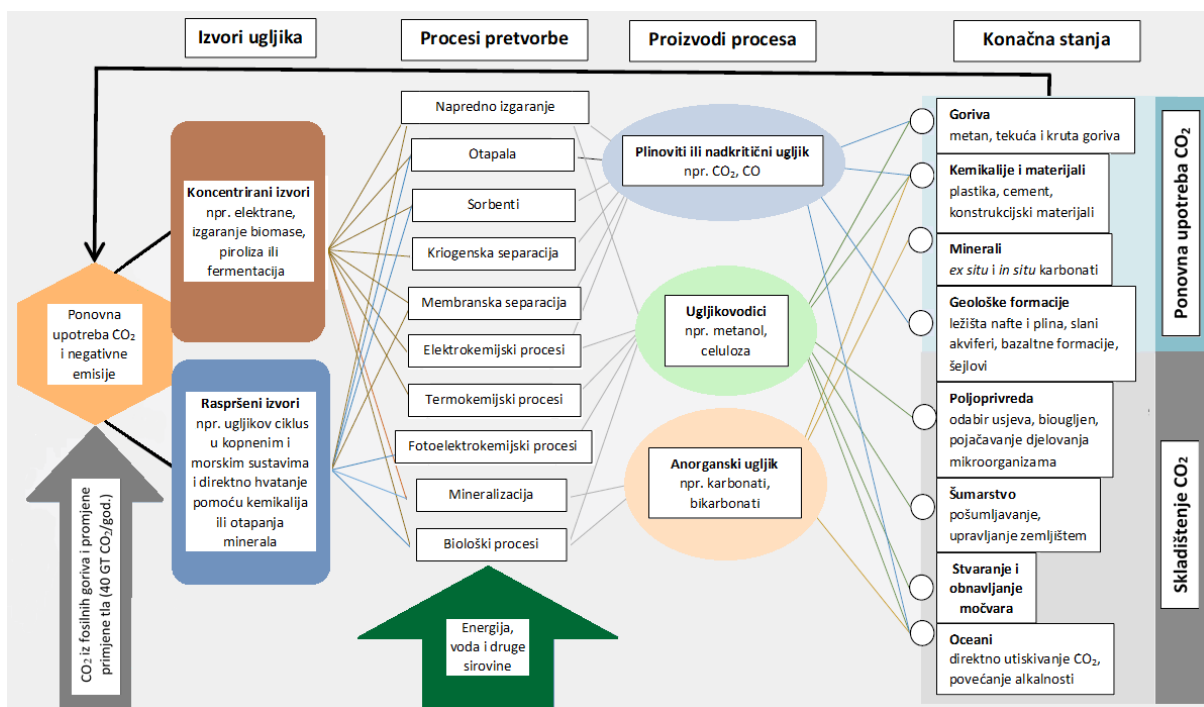
Hipoteza rada je kako je moguće pronaći optimalan moment utiskivanja CO₂ u plinsko ležište te optimalan tlak u kojem je cijeli proces ugljično negativan.

2. PREGLED LITERATURE

Aktivnosti koje najviše doprinose antropogenim emisijama CO₂ su izgaranje fosilnih goriva, proizvodnja željeza, čelika, cementa i gnojiva te poljoprivreda (Orr, 2018). Upravo zbog najvećih emisija, te su industrije najbolji kandidati za korištenje CCUS tehnologija kako bi se postigle nulte emisije.

2.1. CCUS tehnologije

Prvi i obično najskuplji korak (60-85% ukupnih troškova) u bilo kojem CCUS projektu je odvajanje CO₂ iz smjese plina u kojoj je prisutan (Orr, 2018). Izvori CO₂ mogu se podijeliti u dvije grupe (Slika 2-1.): (1) točkasti izvori (tj. koncentrirani, npr. elektrane, rafinerije, izvori pri proizvodnji prirodnog plina koji sadrže koncentraciju CO₂ od 4 do 100%) i (2) raspršeni (difuzni) izvori (podrazumijevaju hvatanje CO₂ iz atmosfere gdje je koncentracija mnogo manja, od 0,0004 do 0,04%).



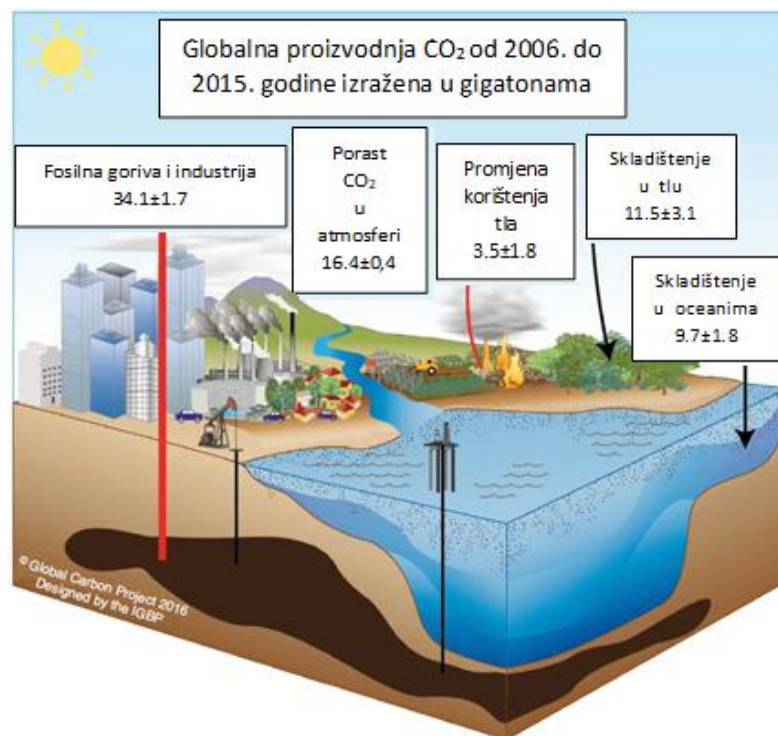
Slika 2-1. Mogućnosti smanjenja emisija CO₂ pomoću njegovog hvatanja i ponovne uporabe (prema Majumdar i Deutch, 2018)

Najveći dio CO₂ koji se trenutno utiskuje dolazi iz prerade nafte te prirodnog plina gdje se CO₂ mora odvojiti kako bi prirodni plin mogao ući u distribucijski sustav. Hvatanje CO₂ moguće je i iz procesa izgaranja u elektranama u kojima se proces izdvajanja može odvijati prije ili nakon izgaranja.

Tehnologije odvajanja iz prirodnog plina uključuju apsorpciju u tekućem otapalu, adsorpciju na krutom sorbentu, odvajanje pomoću membrane, kriogeno odvajanje i kemijske reakcije koje podrazumijevaju mineralizaciju. Najrasprostranjenija tehnologija je apsorpcija CO₂ iz prirodnog plina u tekućoj otopini amina (tipično monoetanolamin). Otopina bogata CO₂ fizički se odvoji iz plina i regenerira zagrijavanjem, pri čemu taj korak zahtjeva znatnu količinu energije. Provedena su opsežna istraživanja radi poboljšanja otapala i optimizacije upravljanja energijom (Orr, 2018).

Mujamdar i Deutch (2018) tvrde kako su za postizanje ciljeva Pariškog sporazuma nužna veća ulaganja u sustave za hvatanje CO₂ direktno iz atmosfere. Dotični postupci su daleko skuplji, ali napredak u razvoju materijala za hvatanje CO₂ iz točkastih izvora ujedno ubrzava i razvoj tehnologija za hvatanje iz zraka.

Izravno hvatanje CO₂ događa se u velikim razmjerima u prirodnom ciklusu kruženja ugljika - 21 neto GtCO₂/god. (Le Quéré et al., 2016) uhvaćena je u biosferu i oceane (Slika 2-2.), stoga postoji mogućnost korištenja biljaka za hvatanje CO₂, a potom sagorijevanja biomase koja nastaje u elektranama te konačno skladištenja radi postizanja negativnih emisija.



Slika 2-2. Poremećaj globalnog ciklusa ugljika uzrokovan antropogenim aktivnostima, globalni prosjek od 2006. do 2015. godine (prema Le Quéré et al., 2016)

Nakon hvatanja CO₂ (Slika 2-1.), ugljik može biti pretvoren u korisnu sirovinu (npr. goriva, plastiku, cement), utiskivan u ležište nafte ili plina u sklopu EOR, tj. EGR procesa pri kojima dio CO₂ ostaje trajno zadržan u podzemlju ili može biti skladišten bez njegovog prethodnog iskorištavanja. U zadnje vrijeme raste interes i za iskorištavanje u vidu agrikulture, pošumljavanja i utiskivanja u ocean.

2.2. Negativne emisije

Koncept tehnologija negativnih emisija (engl. *negative emissions technologies, NETs*) dobio je veću pozornost nakon Pariškog sporazuma 2015. godine, čiji je plan smanjenje globalnog zatopljenja znatno ispod 2°C neostvariv bez postizanja negativnih emisija u što većoj mjeri. U 2017. godini, svi uključeni scenariji za ostvarenje cilja smanjenja temperature za 1,5°C ovisili su o trajnom uklanjanju 3 do 30 gigatona CO₂ iz atmosfere – čak do 80% trenutnih globalnih emisija do kraja stoljeća (Tanzer i Ramirez, 2019).

Upravo CCUS tehnologije razvijene su s ciljem postizanja negativnih emisija. Tanzer i Ramirez dijele ih na one koje se temelje na poticanju prirodnih procesa koji „upijaju“ i skladište

ugljik iz atmosfere (npr. pošumljavanje, sekvencijacija u tlu) te na tehnologije koje se oslanjaju na inženjerstvo (npr. hvatanje i skladištenje CO₂ iz biomase, kemijsko uklanjanje izravno iz zraka i skladištenje).

Definicija negativnih emisija i dalje spada u spekulativnu kategoriju jer emisije iz istog sustava mogu biti prikazane iz različitih perspektiva. Tri su granice sustava uobičajene pri procjeni:

- „od vrata do vrata“ (engl. *gate-to-gate*) – razmatra samo emisije nastale u procesu
- „od kolijevke do vrata“ (engl. *cradle-to-gate*) – uključuje emisije nastale prije procesa i za vrijeme procesa
- „od kolijevke do groba“ (engl. *cradle-to-grave*) – uzima u obzir emisije nastale prije, za vrijeme i nakon procesa.

Dosad je utvrđeno da bez pristupa „od kolijevke do groba“ nije moguće utvrditi hoće li ukupni zbroj emisija rezultirati smanjenjem koncentracije stakleničkih plinova u atmosferi.

U proračunu korištenom u ovom radu primijenjena je granica sustava „od kolijevke do groba“ koja obuhvaća: (1) CO₂ koji je izdvojen u procesima prerade prirodnog plina, tj. CO₂ koji je bio prisutan u početnom sastavu plina u ležištu, (2) CO₂ nastao izgaranjem proizvedenog plina od početka proizvodnje s dotičnog polja, i (3) utisnute količine CO₂.

2.3. Mogućnost skladištenja CO₂ u iscrpljenim ležištima prirodnog plina

Geološko skladištenje najviše je istraživano u dubokim i slanim akviferima te iscrpljenim ležištima nafte i plina. Akviferi nude potencijalno velike kapacitete i ravnomjerniju raspodjelu na račun velike nesigurnosti zbog loše karakterizacije svojstava, uključujući i nepropusnost ležišta, a iscrpljena ležišta imaju dosta manji ukupni kapacitet, ali manji rizik zbog boljeg znanja o ležištu i dokazane sigurnosti od propuštanja.

Iscrpljivanje može uzrokovati kompakciju pora u ležištu s čime je povezan gubitak kapaciteta utisnutih količina i može oslabiti pokrovnu stijenu i rasjede na granici ležišta. Također, ovakva ležišta su „ispresijecana“ bušotinama i stroži zahtjevi regulacije integriteta bušotine uzrokuju veće troškove. Niži ležišni tlak može značiti da utiskivanje CO₂ u krutoj fazi

ponekad rezultira frakturiranjem koje može dovesti do problema s utiskivanjem, a razlike u kemijskim i fizikalnim svojstvima CO₂ mogu negativno utjecati na zadržavanje i injektivnost.

Pozitivne strane skladištenja u iscrpljena ležišta su dobro poznavanje karakteristika ovakvih ležišta i desetljeća iskustva, metode poboljšane proizvodnje nafte/prirodnog plina koje mogu nadoknaditi troškove hvatanja i skladištenja CO₂ i niži porni tlak na početku utiskivanja koji dozvoljava ponovno „punjenje“ do početnog tlaka ležišta (Loizzo et al., 2010).

Ukoliko se razmatra skladištenje CO₂, procjene potencijala u iscrpljenim ležištima prirodnog plina mogu se smatrati jednostavnima te daju pouzdane procjene volumetrijskom jednadžbom materijalnog uravnoteženja (Lai et al., 2015):

$$V_{\text{CO}_2(\text{s.c.})} = \frac{G_i \cdot B_{\text{gi}} - (G_i + G_p) \cdot B_{\text{gCO}_2 + \text{gas}}}{B_{\text{gCO}_2 + \text{gas}}} \quad (2-1)$$

gdje je G_i početna količina plina u ležištu pri standardnim uvjetima (sm³), G_p proizvedena količina plina (sm³), $V_{\text{CO}_2(\text{s.c.})}$ volumen skladišnog kapaciteta za CO₂ (sm³) i B_{gi} volumni faktor plina u početnim uvjetima u ležištu:

$$B_{\text{gi}} = \frac{V_{\text{g(r.c.)}}}{V_{\text{g(s.c.)}}} \left[\frac{\text{rm}^3}{\text{sm}^3} \right] \quad (2-2)$$

gdje je $V_{\text{g(r.c.)}}$ volumen plina pri ležišnim uvjetima i $V_{\text{g(s.c.)}}$ volumen plina pri standardnim uvjetima. $B_{\text{gCO}_2 + \text{gas}}$ je volumni faktor CO₂ i prirodnog plina preostalih u ležištu u konačnim uvjetima utiskivanja. Ukupni molarni sastav sustava (mješavina izvornog sastava plina u ležištu i CO₂) može se izračunati prema nekim od uobičajeno korištenih kubičnih jednadžbi stanja - Peng-Robinson (Peng i Robinson, 1976), Redlich-Kwong (Soave, 1972) ili Stryek-Vera (Stryek i Vera, 1986).

Ako su podatci o proizvedenom plinu točni, gornje jednadžbe su korisne za statičke procjene kapaciteta skladištenja CO₂ kao početni parametar selekcije, no za procjenu dinamičke promjene injektivnosti potrebno je više detalja o strategiji utiskivanja CO₂ kao i o svojstvima ležišta (Vulin et al., 2018). Da bi se omogućile takve složenije postavke modela, ulazni podatci za ovaj rad modelirani su u komponentnom simulatoru E300 koji je dio softverskog paketa Schlumberger Eclipse.

2.4. Potencijal EGR-a

Korištenje CO₂ u EOR procesu uspješno se primjenjuje već više od 40 godina, za razliku od EGR-a, koji se značajnije razvija tek posljednjih desetak godina. Razlozi slabe istraženosti utiskivanja CO₂ u ležišta prirodnog plina su visoki troškovi, rizični ishod i kontaminacija ležišnog fluida. Glavni problem je miješanje plina iz ležišta sa CO₂ koji se utiskuje, što može značajno usporiti proizvodnju prirodnog plina. Utisnuti CO₂ kreće se prema proizvodnim bušotinama i dolazi do proboja (engl. *CO₂-breakthrough*) pa proizvodnja prirodnog plina značajno pada uz istovremeni porast proizvedenog CO₂.

CO₂ ima 2 do 6 puta veću gustoću u svim ležišnim uvjetima i posljedično manju mobilnost od metana, što bi trebalo omogućiti migraciju CO₂ prema donjem dijelu ležišta čime bi se usporila zamjena CO₂ i metana iz ležišta. Faktor topivosti (engl. *solubility factor*) još je jedno povoljno svojstvo - CO₂ je potencijalno više topiv u slojnoj vodi od metana u ležišnim uvjetima zbog čega je moguće usporiti prodor CO₂. Iz tog razloga potrebno je pozicionirati utisne bušotine u donje slojeve ležišta, a proizvodne u gornje kako bi se omogućilo gravitacijsko izdvajanje.

U smislu geološkog skladištenja, smatra se da su ležišta prirodnog plina pogodnija od ležišta nafte. Ležišta prirodnog plina imaju znatno veću sposobnost zadržavanja CO₂ od iscrpljenih ležišta nafte, uzimajući u obzir da su početne zalihe ugljikovodika jednake u oba ležišta. Konačni iscrpak plina iznosi oko 65% početnih geoloških zaliha, što je skoro duplo više od konačnog iscrpka nafte (35%), te je plin oko 30 puta kompresibilniji od nafte ili vode pa ga i to čini interesantnim za trajno skladištenje CO₂ (Khan et al., 2013).

Miješanje CO₂ i metana može biti nadzirano kontrolom proizvodnje jer se fizikalna svojstva CO₂ mijenjaju povećanjem tlaka. Dobra procjena početka utiskivanja moguća je uporabom softvera i modeliranjem ležišta sa značajnim brojem poznatih podataka.

3. METODOLOGIJA

Postupak koji je definiran kako bi se izračunalo ukupne iznose emisija CO₂ (UKE):

1. ulazni podatci za analizu/postavke modela:
 - bazni slučaj (engl. *base case*, BC) u kojem se proizvodnja nastavlja na sve 3 bušotine
 - odabrana su dva momenta utiskivanja - EGR u ranom periodu proizvodnje (EGR1) i kasnom periodu proizvodnje (EGR2) u kojima dvije bušotine nastavljaju s proizvodnjom, a jedna postaje utisna
2. obrada podataka:
 - filtriranje podataka koje je moguće usporediti
 - interpretacija „pročišćenih“ podataka
3. konačni proračun:
 - razlika proizvedenih i utisnutih količina CO₂
 - emisije nastale izgaranjem plina
 - UKE.

3.1. Ulazni podatci za analizu

Ulazne podatke čine setovi rezultata iz baznog simulacijskog slučaja bez utiskivanja, te iz šest simulacijskih slučajeva utiskivanja i proizvodnje.

Proizvodni podatci za plinsko ležište raspoloživi su za period od 16,5 godina, pri čemu se od inicijalnog tlaka (p_i) koji iznosi 396 bar pri -2483 m (apsolutna dubina težišta ležišta) tlak spustio na 51,5% dotičnog tlaka (podatak iz simulacije, dok zadnje što je mjereno na bušotinama, a zatim preračunato u srednji ležišni tlak na težištu ležišta je 236 bar nakon 14,5 godina).

Podatci o proizvodnji plina i vode, podatci o tlakovima itd. su referentni podatci za postupak poklapanja simulacije s historijatom (engl. *history matching*, HM) te se nakon podešavanja ležišnih parametara i kvalitetnog poklapanja model može koristiti za simulacije različitih slučajeva s različitim zadanim proizvodnim parametrima (bušotine, proizvodni tlak u bušotini, tlak utiskivanja u bušotini, brzina proizvodnje/utiskivanja na bušotinama itd.) i graničnim uvjetima. Radi se o malom ležištu s tri proizvodne bušotine.

Za potrebe analize ukupne količine emisija CO₂ odabrana su dva momenta utiskivanja - EGR u ranom periodu proizvodnje (EGR1) i u kasnijem periodu (EGR2). Kako bi se moglo usporediti „ponašanje ležišta“ s i bez primjene metode povećanja iscrpka, bilo je potrebno (nakon što je *history matching* napravljen za prvih 8 godina, a validacija takvog modela za ostatak razdoblja za koje postoje povijesni podatci) simulirati taj slučaj u kojem se proizvodnja nastavlja na sve 3 bušotine. Pri tome je bazni slučaj simulacije započet od vrijednosti 0,75 početnog tlaka (p_i), što zadire u područje proizvodnje za koje postoje realni podatci. Namještanjem depresije u proizvodnim bušotinama na 0,87 prosječnog ležišnog tlaka ($0,87 \cdot \text{FPR}$) dobilo se zadovoljavajuće poklapanje pada tlaka u ležištu (FPR, bar) kroz idući raspoloživi set te kumulativne proizvodnje prirodnog plina iz ležišta, da bi se ostatak željenog perioda proizvodnje (do ukupno 40 godina proizvodnje, što čini smisleni period proizvodnje za jedno takvo ležište) nastavila simulacija baznog slučaja istim režimom (tj. tlačnom depresijom) kod proizvodnje. U scenarijima utiskivanja, dvije bušotine nastavljaju s proizvodnjom, a jedna postaje utisna. Utiskivanje je također definirano množiteljem ležišnog tlaka i to s početkom u dva momenta - za EGR1 kada je $\text{FPR} = 0,75 \cdot p_i$ te za EGR2 kada je $\text{FPR} = 0,5 \cdot p_i$. Odabrani množitelji ležišnog tlaka pomoću kojih se odredilo tlakove utiskivanja su: za EGR1_30 BHPinj = $1,3 \cdot \text{FPR}$, za EGR1_40 BHPinj = $1,4 \cdot \text{FPR}$ i za EGR1_50 BHPinj = $1,5 \cdot \text{FPR}$. Analogno su definirani i tlakovi utiskivanja za EGR2 slučajeve (EGR2_30, EGR2_40 i EGR2_50).

3.2. Obrada podataka

Podatci potrebni za analizu eksportirani su iz Petrel RE softvera (pomoću kojeg su prikazani podatci simulirani E300 simulatorom) u MS Excel. Sve potrebne rezultatne vrijednosti su zapisane pri atmosferskim uvjetima (sm^3), a za potrebe prikaza trebalo ih je preračunati u tone ili megatone. Prvotno je bilo nužno filtrirati podatke (promjene u redovima veličine, datume koji se ne podudaraju itd.). Neki ulazni podatci izravno su korišteni za analizu, dok je dio trebalo proračunati formulama. Svi podatci (Slika 3-1.) simulirani su i zapisani u vremenu, tj. na određene datume.

Kumulativna proizvodnja prirodnog plina bez CO₂ bila je potrebna za praćenje sastava (kvalitete) proizvedenog plina (teži se što manjem udjelu CO₂). Prije same kumulativne proizvodnje bez CO₂ nužno je bilo proračunati količinu tog sastava plina između dva koraka simulacije. Ovaj dio proračuna moguć je zbog aproksimacije da su molni udjeli jednaki

volumnim koja je dokazana raspisivanjem jednadžbe stanja plina za svaku komponentu i primjenom zakona o parcijalnim tlakovima uz pretpostavku da je z-faktor za svaku komponentu $z = 1$ što je dobra pretpostavka za standardne uvjete. Potonje je dokazano na primjeru sastava plina u određenom trenutku simulacije primjenom sljedećih jednadžbi:

$$m_{uk} = n_{uk} \cdot M_{uk} \quad (3-1)$$

gdje je m_{uk} masa, n_{uk} broj molova i M_{uk} molarna masa smjese. Ukupni broj molova smjese iznosi 1, stoga je $m_{uk}=M_{uk}$. Masa pojedine komponente računa se kao:

$$m_i = y_i \cdot M_i \quad (3-2)$$

gdje je y_i molni udio, a M_i molarna masa pojedine komponente.

Dalje za dokaz su potrebne formule za molarnu masu smjese (3-3) i maseni udio w_i (3-4):

$$M_{uk} = \Sigma(y_i \cdot M_i) \quad (3-3)$$

$$w_i = \frac{y_i \cdot M_i}{M_{uk}} \quad (3-4)$$

Volumen komponenti V_i je proračunat kao:

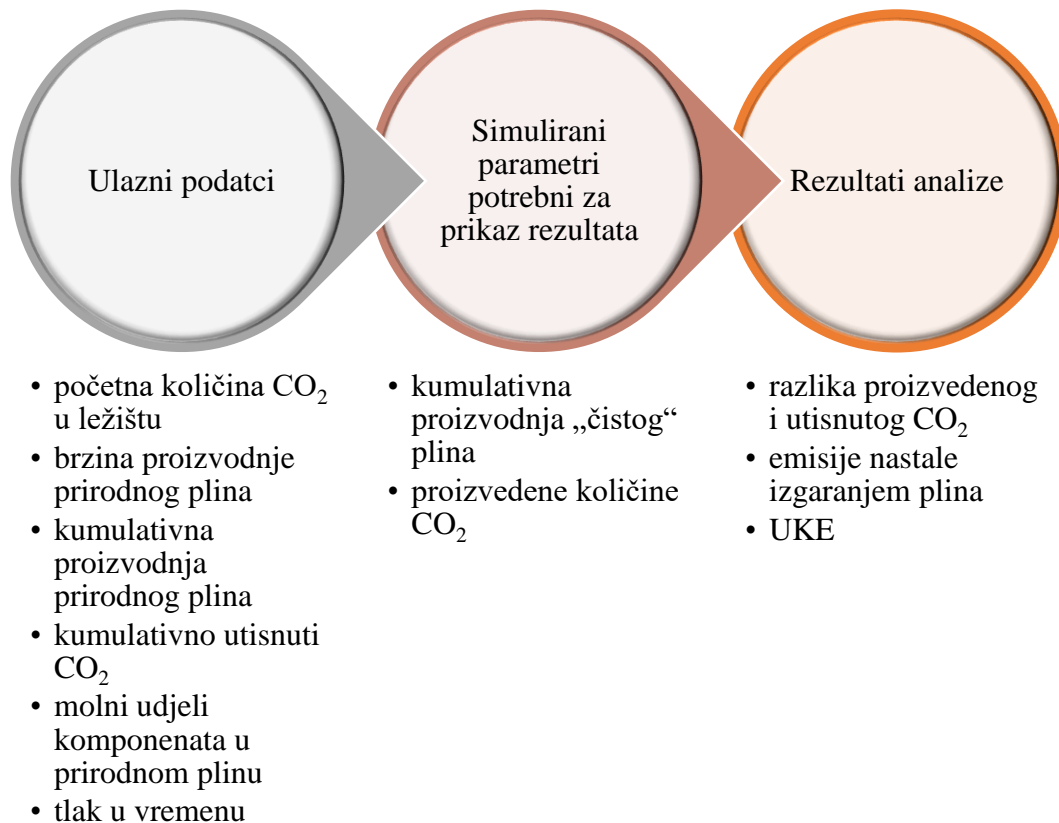
$$V_i = \frac{m_i}{\rho_i} \quad (3-5)$$

gdje je m_i ranije spomenuta masa, a ρ_i gustoća komponente.

Konačno, izračunat je i volumni udio:

$$volumni\ udio = \frac{V_i}{\Sigma V_i} \quad (3-6)$$

Proizvedene količine CO₂ dobivene su na način da je od kumulativne proizvodnje prirodnog plina oduzimana kumulativna proizvodnja „čistog“ plina.



Slika 3-1. Tijek rada od ulaznih podataka do rezultata

3.3. Proračun emisija nastalih izgaranjem proizvedenog plina

Proračun emisija nastalih izgaranjem plina moguće je dobiti uz poznat sastav i količinu „čistog“ prirodnog plina (plin iz kojeg je izdvojen CO₂). Emisije CO₂ prozašle iz upotrebe plina kao goriva mogu se izračunati stehiometrijski (Karasalihović Sedlar et al., 2018):

$$E_{CO_2} = V \cdot \frac{1}{MVC} \cdot C_c \cdot \frac{M_{CO_2}}{M_c} \cdot \sum_{i=1}^n M_i \cdot y_i \quad (3-7)$$

E_{CO_2} - emitirani CO₂, kg

V – volumen plina, m³

MVC – pretvorba molarnog volumena u masu (23,685 m³/kgmol)

M_{CO_2} – molarna masa ugljikovog dioksida, g/mol

y_i – molarni udio komponente i

C_c – sadržaj ugljika u smjesi:

$$C_c = \sum_{i=1}^n (w_i \cdot wC_{ci}) \quad (3-8)$$

w_i – maseni udio komponente i ,

wC_{Ci} – sadržaj ugljika u (ugljikovodičnoj) komponenti i (maseni dio cijelog):

$$wC_{Ci} = \frac{M_C \cdot x}{M_i} \quad (3-9)$$

M_C - molarna masa ugljika ($M_C=12$ g/mol)

x – stehiometrijski koeficijent ugljika (broj atoma ugljika u molekuli)

M_i – molarna masa komponente i , g/mol

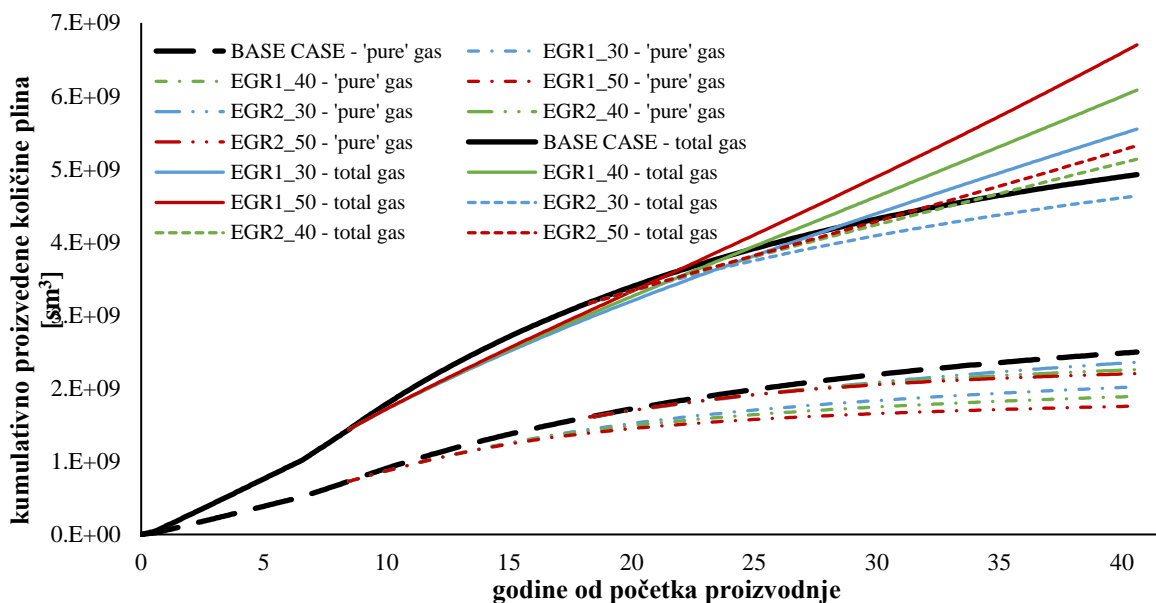
Za pseudokomponentu je stehiometrijski koeficijent proporcionalan njenoj molarnoj masi:

$$x_{C7+} = \frac{M_{C7+-2}}{14,01} \quad (3-10)$$

Finalno, ukupne količine emisija (UKE) dobivene su zbrajanjem emisija nastalih izgaranjem i razlike proizvedenih i utisnutih količina.

4. REZULTATI

Dok je kumulativno pridobivena količina plina s CO₂ (oznaka *total gas* na Slici 4-1.) samo u jednom EGR scenariju manja od baznog slučaja, kad se promatra „čisti“ plin (*'pure' gas* na Slici 4-1.), proizvodnje plina iz kojeg se ukloni CO₂ su manje, ali pri tome treba uzeti u obzir i to da je nakon početka pojedinih EGR scenarija jedna od tri proizvodne bušotine pretvorena u utisnu.



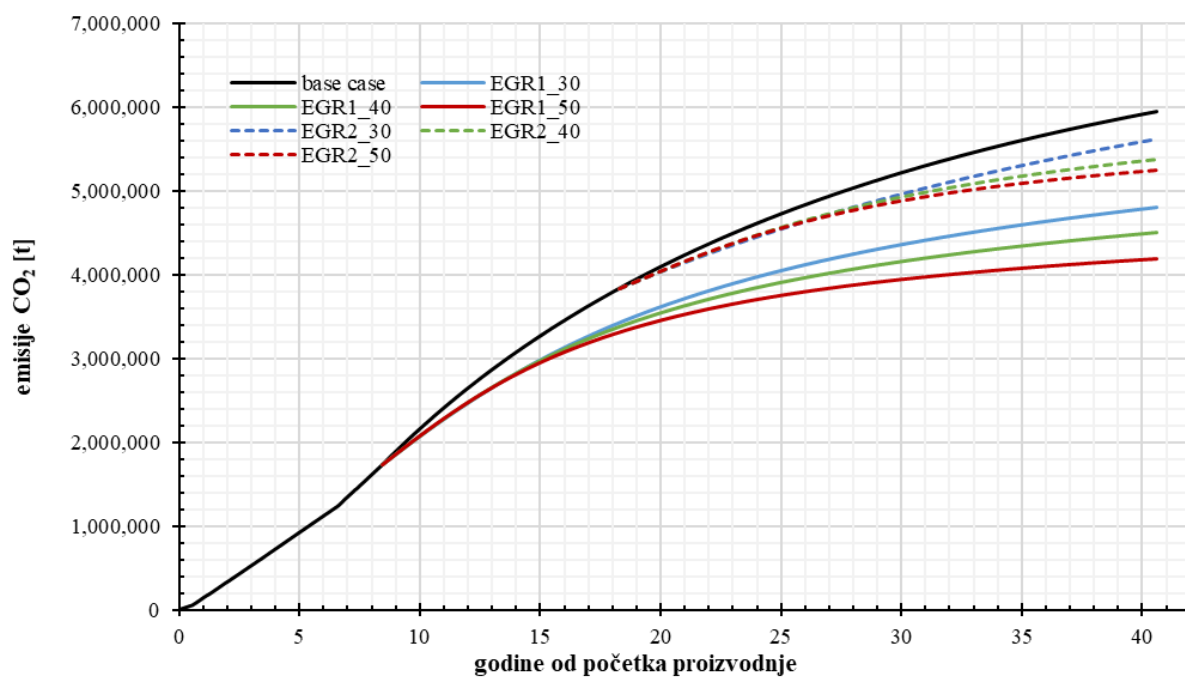
Slika 4-1. Kumulativno pridobivene količine čistog te ukupnog plina

S obzirom na veliku količinu prirodno prisutnog CO₂ u plinu, a uz pretpostavku kako će se sav CO₂ izdvojiti prije korištenja (sagorijevanja) plina, originalni sastav plina je prvo normaliziran te je za procjenu emisija korišten sljedeći sastav (Tablica 4-1).

Takav sastav plina će u konačnici rezultirati kumulativno nižim količinama emitiranog CO₂ za EGR scenarije u odnosu na bazni slučaj (Slika 4-2.).

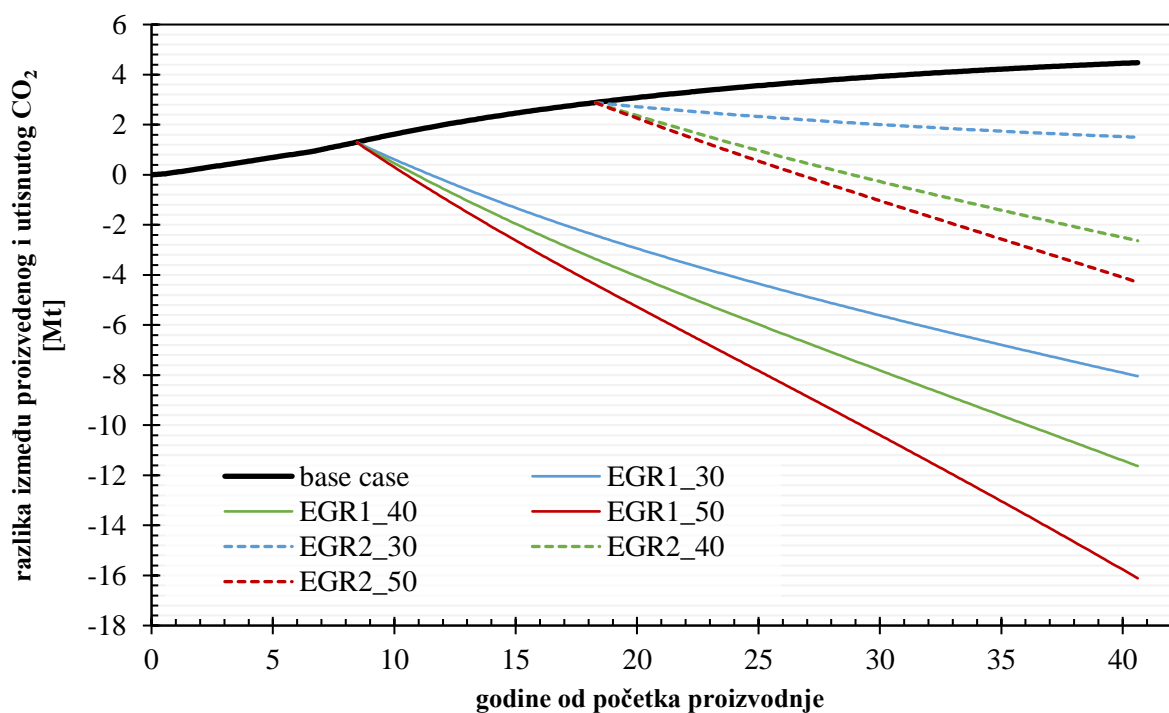
Tablica 4-1. Normalizirani sastav plina koji će se koristiti kao gorivo

komponenta	y _i (%)
N ₂	3,88
CO ₂	0,00
C ₁	88,95
C ₂	3,25
C ₃	0,71
iC ₄	0,24
nC ₄	0,42
iC ₅	0,14
nC ₅	0,14
C ₆	0,32
C ₇	0,29
C ₈	0,22
C ₉	0,19
C ₁₀₊	1,24
Σ	100,00

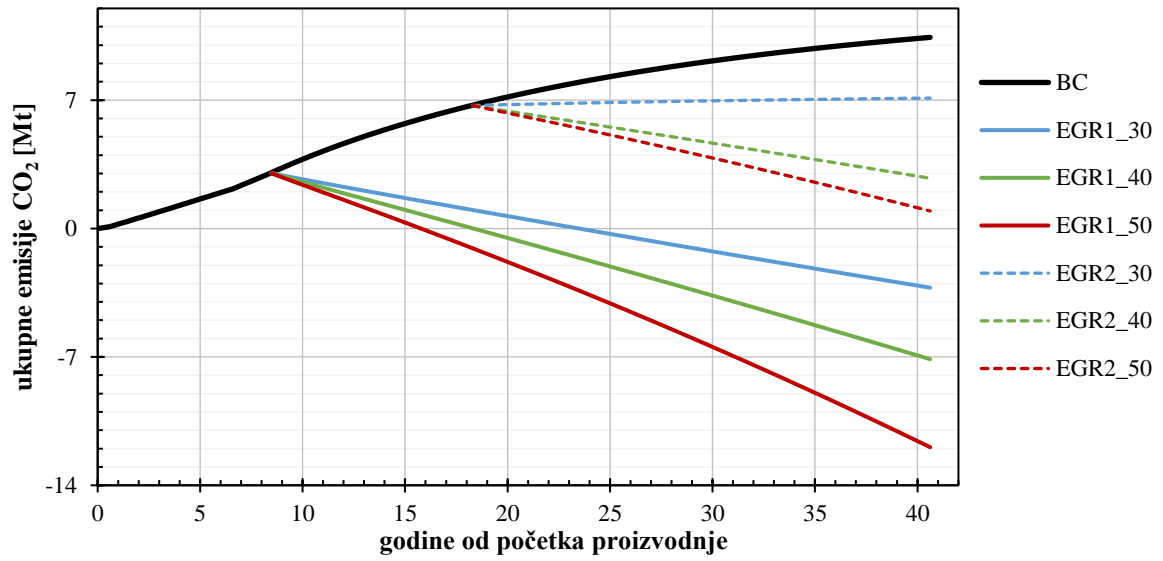


Slika 4-2. Emisije nastale izgaranjem CO₂ – usporedba baznog slučaja i EGR scenarija

Za cjelokupnu procjenu ugljične „negativnosti“, potrebno je promotriti i razliku ukupno proizvedenih i utisnutih količina CO₂ (Slika 4-3.). Budući da se pokazalo kako su u slučaju visokog udjela CO₂ u originalnom fluidu s ovog aspekta povoljniji raniji EGR scenariji jer je znatno više CO₂ utisnuto nego proizvedeno u usporedbi s baznim slučajem, oni se mogu proglasiti ugljično negativnijima, ali se kasniji scenariji mogu smatrati povoljnijima za pretvaranje ležišta u skladište CO₂ pri kraju proizvodnog vijeka ležišta (Slika 4-4.) s obzirom na to da oni daju veću kumulativno pridobivenu količinu čistog plina, a manju ukupnog plina (Slika 4-1.).



Slika 4-3. Razlika proizvedenih i utisnutih količina CO₂ u pojedinom scenariju



Slika 4-4. Ukupne emisije CO₂ dobivene zbrajanjem emisija nastalih izgaranjem i razlike proizvedenog i utisnutog CO₂

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je istražiti mogućnost ugljične negativnosti pri poboljšanoj proizvodnji prirodnog plina s visokim udjelom CO₂ uzimajući u obzir sve emisije (engl. *cradle-to-grave*). Hipoteza rad da proizvodnja plina može biti ugljično negativna potvrđena je kao točna, a glavni zaključci proizašli iz analize podataka su:

- svi scenariji utiskivanja CO₂ rezultiraju manjom ukupnom proizvodnjom čistog plina od osnovnog slučaja (bez utiskivanja CO₂) što se se može pripisati činjenici da je jedna proizvodna bušotina prenamijenjena u utisnu i to smanjuje proizvodnju i/ili može biti rezultat probijanja CO₂ s utisne prema proizvodnim bušotinama - kasniji scenariji utiskivanja (EGR2) rezultiraju većom kumulativnom proizvodnjom plina bez CO₂
- veća kumulativna proizvodnja čistog plina zamijećena je u slučajevima s nižim tlakom utiskivanja što ima za posljedicu manju brzinu proizvodnje
- povećanje proizvodnje CO₂ nakon proboja je količinski manje od zadržanog CO₂ u ležištu – razlika između utisnutog i proizvedenog CO₂ je dovoljno velika da su od početka utiskivanja svi slučajevi EGR-a osim EGR2_30 ugljično negativni (Slika 4-4)
- raniji početak utiskivanja (EGR1) omogućuje ugljičnu negativnost od početka proizvodnje plina što otvara mogućnost isplativog skladištenja CO₂ pri proizvodnji prirodnog plina s neto negativnim emisijama CO₂, a također čini pozitivnu sliku proizvodnje plina, kao čiste tehnologije
- ako bi utiskivanje započelo u gotovo iscrpljenim ležištima plina, takva bi plinska polja bila ugljično neutralna.

Treba napomenuti kako je u ovom radu ispred proizvodnje plina stavljen kriterij ukupnih emisija CO₂, te je u svrhu realističnih uvjeta u kojima se ne ulaže u bušenje nove bušotine jedna proizvodna bušotina pretvorena u utisnu. U slučaju kada bi legislativni i fiskalni sustav u RH uračunavao utisnute količine CO₂ i uključio takva polja u EU ETS sustav, najvjerojatnije bi, već uz sadašnje cijene CO₂, svi slučajevi utiskivanja CO₂ bili isplativiji od baznog slučaja proizvodnje. Također, pošto početni sastav plina u promatranom ležištu sadrži oko 50% CO₂

(molno), analiza u ovom slučaju predstavlja vrlo nepovoljne uvjete. U slučaju ležišta s manjim udjelom CO₂, svi rezultati (i proizvodnja i količina uklonjenog CO₂) bi bili povoljniji.

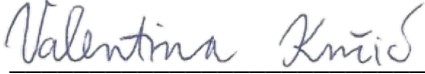
6. POPIS LITERATURE

1. KARASALIHović SEDLAR, D., VULIN, D., JUKIĆ, L., SMAJLA, I., 2018. Possibility of decreasing CO₂ emissions from flaring on a mature oil field. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 171, 1302-1308
2. KHAN, C., AMIN, R., MADDEN, G., 2013. Carbon dioxide injection for enhanced gas recovery and storage (reservoir simulation). *Egyptian Journal of Petroleum* 22, 225–240
3. LAI, Y., SHEN, C., TSENG, C., FAN, C., HSIEH, B., Estimation of Carbon Dioxide Storage Capacity for Depleted Gas Reservoirs. *Energy Procedia*, 470 – 476
4. LE QUÉRE, C., ANDREW, R., CANADELL, J. G., SITCH, S., KORSBAKKEN, J. I., PETERS, G. P., ..., ZAEHLE, S., 2016. Global carbon budget 2016. *Earth System Science Data* 8, 605-649
5. LOIZZO, M., LECAMPION, B., BERARD, T., HARICHANDRAN, A., JAMMES, L., 2010., Reusing O&G-depleted reservoirs for CO₂ storage: pros and cons. *SPE Projects, Facilities & Construction*, 5(03), 166-172
6. MAJUMDAR, A., DEUTCH, J., 2018. Research opportunities for CO₂ utilization and negative emissions at the gigatonne scale. *Joule*, 2(5), 805-809
7. ORR, F. M., 2018. Carbon capture, utilization, and storage: an update. *SPE Journal*, 23(06), 2444-2455
8. PENG, D.Y., ROBINSON, D.B., 1976. A new two-constant equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 15(1), 59-64
9. SOAVE, G., 1972. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical engineering science*, 27(6), 1197-1203
10. STOSUR, G. J., 2003. *EOR: Past, present and what the next 25 years may bring. SPE international improved oil recovery conference in Asia Pacific, OnePetro*
11. STRYJEK, R., VERA, J. H., 1986. *PRSV: An improved Peng—Robinson equation of state for pure compounds and mixtures. The canadian journal of chemical engineering*, 64(2), 323-333
12. TANZER, S. E., RAMÍREZ, A., 2019. When are negative emissions negative emissions?. *Energy & Environmental Science*, 12(4), 1210-1218

13. VULIN, D., SAFTIĆ, B., MACENIĆ, M., 2018. Estimate of dynamic change of fluid saturation during CO₂ injection—Case study of a regional aquifer in Croatia. *Interpretation*, 6(1), SB51-SB64

IZJAVA:

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno na temelju znanja stečenih na Rudarsko–geološko–naftnom fakultetu služeći se navedenom literaturom.



Valentina Kružić
Valentina Kružić



KLASA: 602-04/21-01/124
URBROJ: 251-70-12-21-2
U Zagrebu, 8.9.2021.

Valentina Kružić, studentica

RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-04/21-01/124, URBROJ: 251-70-12-21-1 od 27.4.2021. priopćujemo vam temu završnog rada koja glasi:

MOGUĆNOST NEGATIVNIH EMISIJA UTILIZACIJOM CO₂ U SLUČAJU POBOLJŠANE PROIZVODNJE PRIRODNOG PLINA

Za voditelja ovog završnog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i ocjeni završnog rada Prof.dr.sc. Domagoj Vulin nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu

Voditelj:

(potpis)

Prof.dr.sc. Domagoj Vulin

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Vladislav Brkić

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Dalibor
Kuhinek

(titula, ime i prezime)