

# Revizija stare PVT studije u svrhu izrade komponentnog simulacijskog modela utiskivanja CO2 u naftno ležište

---

Krznarić, Tin

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:169:272798>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-01**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET

Diplomski studij opće-naftno rudarstvo

**REVIZIJA STARE PVT STUDIJE U SVRHU IZRADE KOMPONENTNOG  
SIMULACIJSKOG MODELA UTISKIVANJA CO<sub>2</sub> U NAFTNO LEŽIŠTE**

Diplomski rad

Tin Krznarić

N386

Zagreb, 2022.

REVIZIJA STARE PVT STUDIJE U SVRHU IZRADE KOMPONENTNOG SIMULACIJSKOG MODELA  
UTISKIVANJA CO<sub>2</sub> U NAFTNO LEŽIŠTE

Tin Krznarić

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

Sažetak

S obzirom da se primarnim i sekundarnim metodama konvencionalna naftna ležišta mogu iscrpiti u prosjeku 30 – 40 %, mogućnost dodatnog iscrpka pomoću utiskivanja CO<sub>2</sub> u naftno ležište danas postaje sve bolja opcija. Osim što se postiže dodatni iscrpak, vrši se i trajno skladištenje utisnutog CO<sub>2</sub> te se tako smanjuju emisije stakleničkih plinova. Za sustav utiskivanja kao i odabir ležišta pogodnih za ostvarenje dodatnog iscrpka utiskivanjem CO<sub>2</sub> potrebno je napraviti matematički model ležišta u kojem pomoću jednadžbe stanja opisano PVT ponašanje fluida pri određenim uvjetima. Budući da se u okviru starih PVT studija nije radila analiza interakcije ležišne nafte i CO<sub>2</sub> u ovom radu opisan je postupak izgradnje PVT modela, te je napravljena simulacija spomenutih interakcija. Napravljena je analiza dostupnih podataka dobivenih iz PVT studija sa realnog naftnog ležišta, te je s tim podacima napravljena selekcija ulaznih podataka pomoću kojih se po koracima opisanim u ovom radu napravio PVT model prilagođavanjem Peng-Robinson jednadžbe stanja. Nakon prilagodbe jednadžbe stanja napravljena je simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera kako bi se utvrdio minimalni tlak miješanja. Osim PVT analize, svrha ovog PVT modela bila je uporaba iste u jednom od računalnih simulatora procesa kako bi se dobila slika cijelog potencijalnog projekta utiskivanja CO<sub>2</sub> i ostvarivanja dodatnog iscrpka pomoću mješivog istiskivanja nafte.

Ključne riječi: EOR, dodatni iscrpak, tercijarne metode iscrpka, PVT model, komponentni simulacijski model, jednadžba stanja, PVT analiza, skladištenje CO<sub>2</sub>.

Završni rad sadrži: 59 stranice, 43 tablice, 13 slika i 19 referenci.

Jezik izvornika: Hrvatski

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

Mentor: Dr. sc. Domagoj Vulin, redoviti profesor RGNF

Ocjenjivači: Dr. sc. Domagoj Vulin, redoviti profesor RGNF  
Dr. sc. Karolina Novak-Mavar, docentica, RGNF  
Dr. sc. Luka Perković, izvanredni profesor, RGNF

Datum obrane: 11.11.2022. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu

REVISION OF AN OLD PVT STUDY FOR THE PURPOSE OF CREATING A COMPOSITIONAL  
SIMULATIONAL MODEL OF CO<sub>2</sub> INJECTION INTO AN OIL RESERVOIR

Tin Krznarić

Thesis completed at: University of Zagreb

Faculty of mining, Geology and Petroleum Engineering  
Department of petroleum and gas engineering and energy  
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

Given that conventional oil reservoirs can be depleted by an average of 30-40% by primary and secondary methods, the possibility of additional recovery by injecting CO<sub>2</sub> into an oil reservoir is becoming an increasingly better option today. In addition to achieving additional recovery, permanent storage of compressed CO<sub>2</sub> is also carried out, thus reducing greenhouse gas emissions. For the injection system, as well as the selection of reservoirs suitable for application of additional recovery by injection of CO<sub>2</sub>, it is necessary to create a mathematical model of the reservoir in which the PVT behavior of the fluid under certain conditions is described using equation of states. Given that the old PVT studies did not analyze the interaction of reservoir oil and CO<sub>2</sub>, this thesis describes the process of building a PVT model, and the simulation of said interactions was made. An analysis was made of the available data obtained from PVT studies from a real oil field, and with these data a selection of input data was made, with which a PVT model was created according to the steps described in this thesis, by adapting the Peng-Robinson equations of state. After adjusting the equation of state, a simulation of oil displacement from a slim-tube was made to determine the minimum miscibility pressure. In addition to the PVT analysis, the purpose of this PVT model was to use it in one of the computer process simulator software in order to get a picture of the entire potential CO<sub>2</sub> injection project and the realization of additional recovery using miscible CO<sub>2</sub> flooding.

Keywords: EOR, additional recovery, tertiary recovery methods, PVT model, compositional simulation model, equation of state, PVT analysis, CO<sub>2</sub> storage

Thesis contains: 59 pages, 43 tables, 13 figures and 19 references.

Original in: Croatian

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

Supervisors: Full Professor Domagoj Vulin, PhD

Reviewers: Full Professor Domagoj Vulin, PhD  
Assistant Professor Karolina Novak-Mavar, PhD  
Associatie Professor Luka Perković, PhD

Defence date: 11th of November 2022, Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering,  
University of Zagreb

## SADRŽAJ

<b>POPIS TABLICA:</b> .....	<b>I</b>
<b>POPIS SLIKA:</b> .....	<b>V</b>
<b>POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA:</b> .....	<b>VI</b>
<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. PREGLED PROCESA I EKSPERIMENTALNE POZADINE OSTVARIVANJA DODATNOG ISCRPKA NAFTE UTISKIVANJEM CO<sub>2</sub></b> .....	<b>3</b>
2.1. Opis ostvarivanja dodatnog iscrpka nafte metodom utiskivanja CO <sub>2</sub> .....	3
2.2. Važnost određivanja minimalnog tlaka miješanja .....	5
2.3. Opis laboratorijskih ispitivanja relevantnih za CO <sub>2</sub> EOR .....	6
2.3.1. <i>Istiskivanje nafte iz cijevi malog promjera</i> .....	6
2.3.2. <i>Ispitivanje bubrenja nafte</i> .....	7
<b>3. PREGLED DOSTUPNIH PODATAKA</b> .....	<b>9</b>
3.1. Dostupni podaci o sastavu i uzorkovanju .....	9
3.2. Pregled ostalih PVT podataka .....	11
3.2.1. <i>Ekspanzija fluida konstantnog sastava</i> .....	11
3.2.2. <i>Diferencijalno otparavanje</i> .....	12
<b>4. MATEMATIČKA I TEORIJSKA POZADINA KUBIČNE JEDNADŽBE STANJA</b> .....	<b>14</b>
4.1. Fazna ravnoteža .....	14
4.2. Peng-Robinsonova jednačba stanja .....	17
4.3. Primjena jednačbe stanja na višekomponentne smjese .....	18
4.3.1. <i>Binarni interakcijski parametri</i> .....	19
4.4. Plus frakcija ili pseudokomponenta i njeno dijeljenje .....	21
4.4.1. <i>Whitsonova metoda podjele</i> .....	22
4.5. Prilagodba jednačbe stanja .....	23
<b>5. PRILAGODBA JEDNADŽBE STANJA NA OSNOVU PODATAKA DOBIVENIH IZ PVT STUDIJE FLUIDA UZORKOVANOG NA PREDMETNOM NAFTNOM POLJU</b> .....	<b>25</b>
5.1. Ulazni podaci .....	25
5.2. Prilagodba jednačbe stanja za predmetni fluid .....	27

<b>6. SIMULACIJA ISTISKIVANJA NAFTE IZ CIJEVI MALOG PROMJERA I ISPITIVANJA BUBRENJA NAFTE .....</b>	<b>48</b>
6.1. Simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera za predmetni fluid.....	48
6.2. Simulacija bubrenja nafte za predmetni fluid .....	55
<b>7. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>58</b>
<b>8. LITERATURA .....</b>	<b>60</b>

## POPIS TABLICA:

Tablica 3-1. Prikaz podataka sastava (rekombiniranih) fluida (obje studije).....	10
Tablica 3-2. Prikaz uvjeta uzorkovanja fluida za obje studije (S.C. – standardni uvjeti, R.C. – uvjeti ležišta) .....	10
Tablica 3-3. Relativni volumeni u odnosu na korak tlaka kod laboratorijskog ispitivanja ekspanzije fluida konstantnog sastava za PVT studiju iz 1971. ....	11
Tablica 3-4. Relativni volumeni u odnosu na korak tlaka kod laboratorijskog ispitivanja ekspanzije fluida konstantnog sastava za PVT studiju iz 2014. ....	12
Tablica 3-5. Volumni faktor nafte i faktor otopljenog plina po koraku tlaka diferencijalnog otplinjavanja fluida za PVT studiju iz 1971. ....	13
Tablica 3-6. Volumni faktor nafte i faktor otopljenog plina po koraku tlaka diferencijalnog otplinjavanja fluida za PVT studiju iz 2014. ....	13
Tablica 4-1. Binarni interakcijski parametri za Peng-Robinson jednadžbu stanja između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih komponenti.....	20
Tablica 4-2. Binarni interakcijski parametri za Peng-Robinson jednadžbu stanja između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih komponenti.....	20
Tablica 5-1. Izmjerene i računski dobivene vrijednosti molarne mase $C_{7+}$ frakcije za studiju iz 2014. godine.....	26
Tablica 5-2. Svojstva pseudokomponente ( $C_{7+}$ ) pri inicijalnom unosu podataka, crveno su označeni parametri za studiju S1971. godine, a plavom za studiju S2014. godine.....	28
Tablica 5-3. prikaz izmijenjenih svojstava pseudokomponente ( $C_{7+}$ ), crveno su označeni parametri za studiju iz 1971. godine, a plavom za studiju iz 2014. godine. ....	29
Tablica 5-4. usporedba gustoća nafte pri standardnim uvjetima, prije i nakon promjene svojstava pseudokomponente za obje PVT studije, te usporedba sa laboratorijskim mjerenjima. ....	29
Tablica 5-5. Prikaz podjele $C_{7+}$ frakcije na nove pseudokomponente i njihova pripadajuća svojstva nakon podešavanja opcijom „auto-match“. ....	30
Tablica 5-6. binarni interakcijski parametri uneseni ručno u svrhu poklapanja mjerenog i računski dobivenog tlaka zasićenja fluida za studiju iz 1971. godine. ....	31
Tablica 5-7. binarni interakcijski parametri uneseni ručno u svrhu poklapanja mjerenog i računski dobivenog tlaka zasićenja fluida za studiju iz 2014. godine. ....	31

Tablica 5-8. Podaci o relativnom volumenu dobiveni računskom provedbom (prije regresije) eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji. ....	32
Tablica 5-9. Podaci o relativnom volumenu dobiveni računskom provedbom (prije regresije) eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava fluida iz PVT studije iz 2014. godine po koracima tlaka danima u studiji. ....	33
Tablica 5-10. Podaci o plinskom faktoru i volumnom faktoru nafte dobiveni računskom provedbom (prije regresije) eksperimenta diferencijalnog otparavanja fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji. ....	34
Tablica 5-11. Podaci o plinskom faktoru i volumnom faktoru nafte dobiveni računskom provedbom (prije regresije) eksperimenta diferencijalnog otparavanja fluida iz PVT studije iz 2014. godine po koracima tlaka danima u studiji. ....	35
Tablica 5-12. podaci o gustoći pri standardnim i ležišnim uvjetima, te tlaku zasićenja fluida iz PVT studije iz 1971. godine. ....	35
Tablica 5-13. podaci o gustoći pri standardnim i ležišnim uvjetima, te tlaku zasićenja fluida iz PVT studije iz 2014. godine. ....	36
Tablica 5-14. Svojstva svih komponenti prije regresije.....	37
Tablica 5-15. Prikaz svojstava komponenti nakon prve regresije (prikazane su samo pseudokomponente s obzirom da kod svojstava samo tih komponenata sastava dolazi do promjene).....	38
Tablica 5-16. Podaci o relativnom volumenu dobiveni računskom provedbom (nakon regresije) eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji. ....	38
Tablica 5-17. Podaci o plinskom faktoru i volumnom faktoru nafte dobiveni računskom provedbom (prije regresije) eksperimenta diferencijalnog otparavanja fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji. ....	39
Tablica 5-18. Podaci o gustoći pri standardnim i ležišnim uvjetima, te tlaku .....	40
Tablica 5-19. Prikaz svojstava pseudokomponenti nakon prve „multi-stream“ regresije. ....	42
Tablica 5-20. Podaci o relativnom volumenu dobiveni računskom provedbom (nakon prve „multi-stream“ regresije) eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji. ....	43



Tablica 5-21. Podaci o plinskom faktoru i volumnom faktoru nafte dobiveni računskom provedbom (nakon prve „multi-stream“ regresije) eksperimenta diferencijalnog otparavanja fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji. ....	44
Tablica 5-22. Podaci o gustoći pri standardnim i ležišnim uvjetima, te tlaku zasićenja fluida iz PVT studije iz 1971. godine (nakon prve „multi-stream“ regresije). ....	44
Tablica 5-23. Prikaz svojstava pseudokomponenti nakon druge „multi-stream“ regresije. ....	45
Tablica 5-24. Podaci o relativnom volumenu dobiveni računskom provedbom (nakon druge „multi-stream“ regresije) eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji. ....	45
Tablica 5-25. Podaci o plinskom faktoru i volumnom faktoru nafte dobiveni računskom provedbom (nakon druge „multi-stream“ regresije) eksperimenta diferencijalnog otparavanja fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji. ....	46
Tablica 5-26. Podaci o gustoći pri standardnim i ležišnim uvjetima, te tlaku zasićenja fluida iz PVT studije iz 1971. godine (nakon druge „multi-stream“ regresije). ....	46
Tablica 6-1. Prikaz vrijednosti tlaka s pripadajućim postotnim iscrpcima nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO <sub>2</sub> za sastav iz studije iz 1971. na koji je rađena „multi-stream“ regresija	49
Tablica 6-2. Prikaz tlakova sa pripadajućim postotnim iscrpcima nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO <sub>2</sub> za samostalni sastav iz studije iz 1971. godine. ....	50
Tablica 6-3. Prikaz tlakova sa pripadajućim postotnim iscrpcima nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO <sub>2</sub> za novodobiveni sastav na minimalnom tlaku ležišta za studiju iz 1971. godine. ....	52
Tablica 6-4. Prikaz tlakova sa pripadajućim postotnim iscrpcima nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO <sub>2</sub> za novodobiveni sastav na minimalnom tlaku ležišta za studiju iz 2014. godine. ....	53
Tablica 6-5. Prikaz svih dobivenih rezultata minimalnih tlakova miješanja sa pripadnim uvjetima i godina studija iz kojih su uzeti sastavi .....	54
Tablica 6-6. Rezultati simulacije bubrenja nafte za slučaj samostalnog sastava iz PVT studije iz 1971. godine. ....	56
Tablica 6-7. Rezultati simulacije bubrenja nafte za slučaj sastava iz PVT studije iz 1971. godine na kojem je rađena „multi-stream“ regresija. ....	56

Tablica 6-8. Rezultati simulacije bubrenja nafte za slučaj novodobivenog sastava pri uvjetima minimalnog tlaka u ležištu za PVT studiju iz 1971. godine.....	57
Tablica 6-9. Rezultati simulacije bubrenja nafte za slučaj novodobivenog sastava pri uvjetima minimalnog tlaka u ležištu za PVT studiju iz 2014. godine.....	57

## POPIS SLIKA:

Slika 2-1. Pojednostavljeni prikaz ostvarivanja dodatnog iscrpka koristeći CO <sub>2</sub> EOR proces...	4
Slika 2-2. Shematski prikaz laboratorijske opreme za provedbu istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera. Komponente sustava: 1 – volumetrijska pumpa, 2 – peć, 3 – cilindri ispunjeni naftom i CO <sub>2</sub> , 4 – cijev malog promjera, 5 – jedinica za regulaciju temperature, 6 – pretvarač diferencijalnog tlaka, 7 – pokazno staklo, 8 – protupovratni ventil, 9 – graduirana menzura, 10 – plinomjer, 11 – multiplikator tlaka, 12 – boca s dušikom.....	7
Slika 2-3. Shematski prikaz laboratorijske opreme za izvođenje eksperimenta bubrenja nafte .	8
Slika 5-1. Fazni dijagram nafte sa predmetnog polja prema sastavu PVT studije iz 1971. godine (plava točka na dijagramu predstavlja tlak zasićenja pri ležišnoj temperaturi).....	28
Slika 5-2. Fazni dijagram nafte sa predmetnog polja prema sastavu PVT studije iz 2014. godine (plava točka na dijagramu predstavlja tlak zasićenja pri ležišnoj temperaturi).....	29
Slika 5-3. Prikaz podataka o relativnom volumenu prije i nakon regresije .....	40
Slika 5-4. Prikaz podataka o volumnom faktoru nafte prije i nakon regresije .....	41
Slika 5-5. Prikaz podataka o plinskom faktoru prije i nakon regresije .....	41
Slika 6-1. Prikaz relativnih propusnosti korištenih u simulaciji.....	48
Slika 6-2. Prikaz sjecišta dvije crte trenda i očitavanja minimalnog tlaka miješanja sa pripadajućim iscrpkom nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO <sub>2</sub> za sastav iz studije iz 1971. na koji je rađena „multi-stream“ regresija. ....	50
Slika 6-3. Prikaz sjecišta dvije crte trenda i očitavanja minimalnog tlaka miješanja s pripadajućim iscrpkom nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO <sub>2</sub> za samostalni sastav iz studije iz 1971. godine. ....	51
Slika 6-4. Prikaz sjecišta dvije crte trenda i očitavanja minimalnog tlaka miješanja s pripadajućim iscrpkom nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO <sub>2</sub> za novodobiveni sastav pri minimalnom tlaku ležišta za studiju iz 1971. godine. ....	53
Slika 6-5. Prikaz sjecišta dvije crte trenda i očitavanja minimalnog tlaka miješanja s pripadajućim iscrpkom nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO <sub>2</sub> za novodobiveni sastav pri minimalnom tlaku ležišta za studiju iz 1971. godine. ....	54
Slika 6-6. Grafički prikaz svih simuliranih testova istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera .....	55

## POPIS KORIŠTENIH OZNAKA I JEDINICA:

A, B – bezdimenzionalni parametri jednadžbe stanja

$f_i$  – fugacitet komponente i pri zadanim uvjetima , Pa

$f_i^\circ$  – fugacitet komponente i pri referentnim uvjetima , Pa

$f_i^V$  – fugacitet komponente i u plinskoj fazi, Pa

$f_i^L$  – fugacitet komponente i u tekućoj fazi, Pa

$K_i$  – ravnotežni omjer komponente i

$k_{ij}$  – binarni interakcijski parametar

m – parametar jednadžbe stanja

$M_n$  – molarna masa komponente sa ugljikovim brojem n, g/mol

$M_{7+}$  – molarna masa  $C_{7+}$  frakcije, g/mol

n – jedinstveni ugljikovodični broj

n – broj molova ukupne smjese, mol

p – tlak , Pa

$p_b$  – tlak zasićenja, Pa

$p_c$  – kritični tlak komponente i, Pa

$p(M)$  – gama funkcija vjerojatnosti

PV – porni volumen

R – opća plinska konstanta,  $\text{Pa m}^3/\text{mol K}$

T – temperatura, K

$T_b$  – temperatura ključanja, K

$T_{ci}$  – kritični tlak komponente i, K

V – volumen,  $\text{m}^3$

$V_c$  – kritični volumen,  $\text{m}^3$

$x_i$  – molarni udio komponente i u tekućoj fazi, %

$y_i$  – molarni udio komponente i u plinskoj fazi, %

Z – z faktor

$z_i$  – molarni udio komponente i, mol

$z_n$  – molarni udio komponente sa ugljikovim brojem n, mol

$\alpha$  – parametar nagiba gama funkcije vjerojatnosti

$\alpha(T)$  – parametar jednadžbe stanja  
 $\beta$  – modificirani korelirajući parametar gama funkcije vjerojatnosti  
 $\Gamma(\alpha)$  – rekurzivna formula kojom se aproksimira gama funkcija  
 $\gamma$  – relativna gustoća fluida  
 $\gamma_n$  – relativna gustoća komponente sa ugljikovim brojem n  
 $\gamma_{7+}$  – relativna gustoća C<sub>7+</sub> frakcije  
 $\eta$  – minimalna molekularna masa pronađena u C<sub>7+</sub> frakciji, g/mol  
 $\mu$  – Joule Thomsonov prigušni efekt, K/Pa  
 $\mu_i$  – kemijski potencijal komponente i pri PT uvjetima  
 $\mu_i^\circ$  – kemijski potencijal komponente i pri referentnom stanju, m<sup>3</sup>  
 $\rho$  – gustoća, kg/m<sup>3</sup>  
 $\varphi_i^V$  – koeficijent fugaciteta komponente i u plinskoj fazi  
 $\varphi_i^L$  – koeficijent fugaciteta komponente i u tekućoj fazi  
 $\Omega_a$  – regresijski koeficijent u jednadžbama stanja  
 $\Omega_b$  – regresijski koeficijent u jednadžbama stanja  
 $\omega_i$  – acentrični faktor komponente i

## 1. UVOD

Budući da su danas sve veće cijene penala (ETS jedinica) koji se moraju kupovati za emisije CO<sub>2</sub> koje se proizvedu izvan dodijeljenih besplatnih jedinica, za neke grane CO<sub>2</sub> intenzivnih industrija dobro je istražiti druga rješenja sekvestracije viška CO<sub>2</sub>, osobito za industrije koje nemaju dodijeljenih besplatnih emisijskih jedinica (od 2013. godine to su postrojenja koja proizvode električnu energiju na fosilna goriva) ili industrije koje su jako emisijski intenzivne. Tu se otvara prilika da se naftne kompanije povežu sa takvim proizvođačima CO<sub>2</sub> kako bi se on iskoristio u svrhe ili dodatnog iscrpka nafte ili čistog skladištenja u postojeća iscrpljena ležišta. U slučaju utiskivanja CO<sub>2</sub> u svrhu dodatnog iscrpka nafte potrebno je što preciznije odrediti parametre utiskivanja, kao i procese koji se događaju prilikom kontakta CO<sub>2</sub> sa naftom u ležištu. Kao jedan od prvih koraka potrebno je, između ostalog, odrediti minimalni tlak miješanja kao ključan parametar za utvrditi da li je neko ležište pogodno za primjenu metode istiskivanja nafte pomoću CO<sub>2</sub>. Također, potrebna je ekstenzivna PVT analiza ležišnog fluida kako bi se utvrdila njegova svojstva. Osim eksperimentalno, PVT analiza se često provodi i računski. Računsko kreiranje PVT modela provodi se unutar nekih od dostupnih softvera, a svodi se uglavnom na prilagodbu nekih od jednadžbi stanja, kako bi se dobilo što bolje poklapanje između eksperimentalnih i računski dobivenih podataka. U okviru ovog diplomskog rada napravljena je prilagodba jednadžbe stanja za dva različita slučaja pomoću nelinearne regresije. Poklapanjem podataka te pokušajem opisivanja fluida iz starije studije, u kojoj su podaci nepotpuni i gdje određene laboratorijske analize nisu tada rađene, te integracijom novije studije koja uključuje ekstenzivne i moderne laboratorijske analize, napravljena je izrada PVT modela sa zadovoljavajućim pogreškama. Na osnovu spomenutih PVT modela, a uz navedene pretpostavke, bit će izrađena simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera. Simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera napravljena je u uvjetima početnog i najmanjeg zabilježenog tlaka u proizvodnom vijeku ležišta (obzirom da nisu dostupni podaci o tlaku na pojedinim bušotinama) kako bi se dobili podaci o minimalnom tlaku miješanja. S obzirom da je minimalni tlak miješanja jako ovisan o sastavu nafte, bilo je potrebno dobiti sastav u uvjetima najmanjeg zabilježenog tlaka. Takav sastav dobio se simulacijom testa diferencijalnog otparavanja pri željenom tlaku na početni sastav iz starije i sastav iz novije

studije. Također bitni podaci o gustoći nafte i ponašanju viskoznosti u slučaju kontakta CO<sub>2</sub> i ležišne nafte dobiveni su simulacijom testa bubrenja nafte pri spomenutim uvjetima ležišta.

Osim rezultata koji su dobiveni u okviru ovog rada, navedeni PVT model koristit će se kao dio ulaznih podataka za simulaciju procesa utiskivanja CO<sub>2</sub> i ostvarivanja dodatnog iscrpka proizvedene nafte na realnom ležištu.

## 2. PREGLED PROCESA I EKSPERIMENTALNE POZADINE OSTVARIVANJA DODATNOG ISCRPKA NAFTE UTISKIVANJEM CO<sub>2</sub>

Utiskivanje CO<sub>2</sub> u iscrpljena naftna ležišta danas predstavlja jednu od glavnih metoda ostvarivanja dodatnog iscrpka. Većim dijelom odnosi se na istiskivanje u uvjetima višekontaktne miješanja. Osim što se CO<sub>2</sub> koristi za postizanje efektivne fronte istiskivanja, uz CO<sub>2</sub> se najčešće naizmjenično utiskuje voda (engl. WAG – *Water Alternating Gas*).

Kako bi se pravilno projektirao površinski sustav utiskivanja CO<sub>2</sub> i vode u naftno ležište, potrebno je odrediti kako će se nafta u ležištu ponašati kada se počne utiskivati CO<sub>2</sub>. Zbog toga je potrebno poznavati određene parametre koji se, osim matematičkim modelima, potvrđuju eksperimentima u laboratoriju.

### 2.1. Opis ostvarivanja dodatnog iscrpka nafte metodom utiskivanja CO<sub>2</sub>

Nakon što je naftno ležište iscrpljeno primarnim i sekundarnim metodama do granice isplativosti, može se za pojedino ležište procijeniti mogućnost ostvarivanja dodatnog iscrpka nafte pomoću utiskivanja CO<sub>2</sub> na nekoliko različitih načina. Osim što se CO<sub>2</sub> utiskuje da bi se pridobila dodatna količina nafte, CO<sub>2</sub> se može utiskivati u iscrpljeno ležište samo u svrhu skladištenja CO<sub>2</sub>, bez dodatnog iscrpka nafte, kao jedna od mjera smanjenja emisija (slika 2-1). Dodatni iscrpak nafte utiskivanjem CO<sub>2</sub> u naftno ležište ostvaruje se na nekoliko načina:

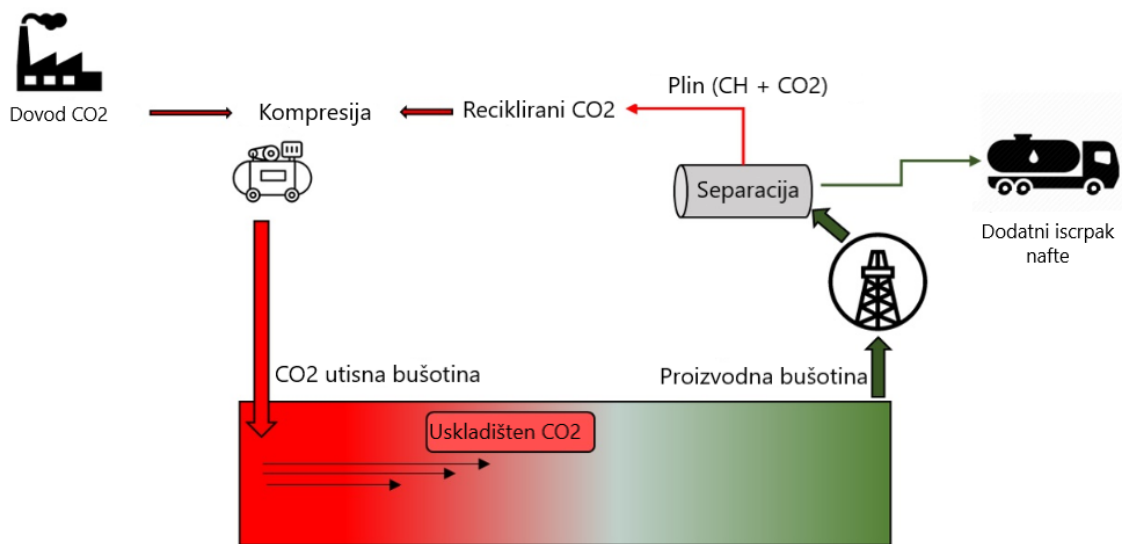
1. Istiskivanje nafte u uvjetima miješanja. Kako bi se postigli uvjeti miješanja potrebno je utiskivanjem CO<sub>2</sub> u ležištu postići određeni tlak pri kojem će se dvije faze pomiješati. Takav tlak naziva se minimalni tlak miješanja (engl. MMP – *Minimum Miscibility Pressure*). S termodinamičkog stanovišta, dva ili više fluida postižu miješivost ukoliko mješavina takvih fluida u bilo kojem omjeru pri određenim uvjetima (tlak i temperatura) tvori jednu fazu (Amao et al., 2012).
  - a. Uvjeti miješanja pri prvom kontaktu. Miješanje pri prvom kontaktu podrazumijeva miješanje fluida u bilo kojem omjeru kad oni dođu u prvi kontakt i tvore jednu fazu (Amao et al., 2012). Prilikom procesa ovakvih uvjeta pri utiskivanju CO<sub>2</sub>, u ležištu se CO<sub>2</sub> potpuno miješa s naftom tvoreći jednu fazu. Prije utiskivanja CO<sub>2</sub> utiskuje se obrok najčešće propana ili ukapljenog naftnog



plina (engl. LPG – *Liquified Petroleum Gas*), u svrhu izbjegavanja oštre granice CO<sub>2</sub> – nafta, te kako bi se postiglo bolje miješanje utiskivanog i proizvodnog fluida (Vulin, 2020).

- b. Uvjeti višekontaktnog miješanja – u ovim uvjetima teži se tome da se izdvoje lake do srednje teške komponente nafte (C<sub>2</sub> – C<sub>7</sub>) na principu promjene fazno-ravnotežnih odnosa u svrhu stvaranja tzv. „zone miješanja“ (Vulin, 2020). Dva fluida se miješaju kroz više kontakata, odnosno moraju izmijeniti komponentu nekoliko puta, kako bi nastala jedna faza, odnosno kako bi se postiglo miješanje fluida (Amao et al., 2012).

- 2. Istiskivanje fluida u uvjetima nemiješanja. Kada su uvjeti u ležištu takvi da je nemoguće postići minimalni tlak miješanja, onda se može razmotriti ovaj pristup za povećanje iscrpka nafte. U uvjetima nemiješanja dodatni iscrpak se ostvaruje tako da se CO<sub>2</sub> otapa u nafti te uzrokuje njeno bubrenje. Bubrenje nafte također uzrokuje smanjenje njene viskoznosti i povećanje relativne propusnosti za naftu te tako povećava iscrpak. U ovom slučaju nema izmjene sastava između dviju faza (Vulin, 2020).



Slika 2-1. Pojednostavljeni prikaz ostvarivanja dodatnog iscrpka koristeći CO<sub>2</sub> EOR proces (Arnaut, 2021)

## 2.2. Važnost određivanja minimalnog tlaka miješanja

Višekontaktno istiskivanje nafte utiskivanjem CO<sub>2</sub> u uvjetima miješanja je proces u kojem se postiže najveći dodatni iscrpak na poljima u svijetu koja su u tercijarnoj fazi proizvodnje. U cilju maksimizacije dodatnog iscrpka, te u tu svrhu postizanja optimalnih uvjeta, istiskivanje nafte pomoću CO<sub>2</sub> treba biti pri tlakovima koji su veći od minimalnog tlaka miješanja. Minimalni tlak miješanja funkcija je sastava plina koji se utiskuje te temperature. Tlak miješanja je minimalni tlak pri kojemu nafta i utisnuti plin u ležišnim uvjetima tvore jednu fazu (Kechut et al., 1999). Još jedna od čestih definicija u literaturi navodi da je minimalni tlak miješanja onaj tlak pri kojemu dodatni iscrpak iznosi 90% kada količina faze koja se utiskuje iznosi 1,2 pornog volumena (Wu i Batycky, 1990).

Međupovršinska napetost (engl. IFT – *Inter Facial Tension*) rezultat je kapilarnih sila u ležištu, te je jedan od glavnih razloga zašto većina nafte ostane zarobljena u ležištu (Kechut et al., 1999). U teoriji, kada su za dva fluida postignuti uvjeti miješanja, međupovršinska napetost postaje nula (Amao et al., 2012). Prema tome, metodom istiskivanje nafte pomoću CO<sub>2</sub> u uvjetima miješanja se nastoji, postizanjem minimalnog tlaka miješanja, dobiti što manja međupovršinska napetost.

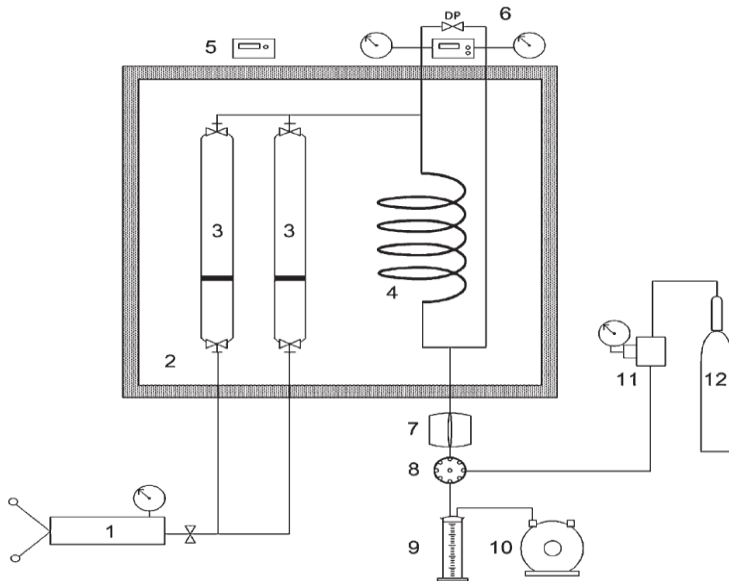
Minimalni tlak miješanja, osim što ga je bitno znati da bi se mogli postići uvjeti miješanja, također se koristi kod procesa selekcije starih ležišta. Ležišta moraju moći izdržati, kroz određeni period, tlak koji je veći od tlaka miješanja kako bi se postigao najveći iscrpak. Osim uvjeta u ležištu, projektantu je bitno znati minimalni tlak miješanja kako bi mogao kvalitetno i točno dizajnirati površinsku opremu, odrediti uvjete utiskivanja, te osigurati potrebnu količinu CO<sub>2</sub>. Kako bi se točno odredio minimalni tlak miješanja često se uzimaju korelacije iz literature koji nisu točne za svaki tip nafte i uvjete u ležištu (Emera i Sarma, 2004). To često nije prihvatljivo rješenje pa se danas u većini slučajeva minimalni tlak miješanja određuje, osim eksperimentalno pomoću ispitivanja, metodom istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera (engl. *slim-tube test*), i računski, pomoću namještene jednadžbe stanja, koristeći softver.

### 2.3. Opis laboratorijskih ispitivanja relevantnih za CO<sub>2</sub> EOR

Kako bi se dobili bitni parametri za modeliranje, te na kraju dimenzioniranje CO<sub>2</sub> EOR procesa, potrebno ih je odrediti matematički pomoću jednadžbe stanja. Nakon što se relevantni parametri odrede matematičkim modelom, poželjno ih je potvrditi te usporediti s rezultatima laboratorijskih eksperimenata.

#### *2.3.1. Istiskivanje nafte iz cijevi malog promjera*

Eksperiment istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera nastoji, utiskivanjem CO<sub>2</sub> kroz cijev malog promjera koja je zasićena naftom na temelju tlaka utiskivanja i dobivenog iscrpka nafte, odrediti minimalni tlak miješanja. Cijevi se u eksperimentima razlikuju po dimenzijama, međutim osnovni princip provođenja je jednak. Slika 2-2 prikazuje shemu standardne aparature za provedbu eksperimenta istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera. Tijekom eksperimenta pomoću peći i protupovratnog ventila osigurani su uvjeti kakvi vladaju u ležištu. Fluidi koji se utiskuju u cijev malog promjera sadržani su u visokotlačnim spremnicima unutar peći. Fluidi se ubrizgavaju pod visokim tlakom u cijev malog promjera pomoću volumetrijske pumpe (Randall i Bennion, 1989). Prilikom proboja CO<sub>2</sub> na izlazu na pokaznom staklu vidljivi su mjehurići, što znači da je za taj tlak utiskivanja postignut maksimalni iscrpak nafte. Nakon toga, cijev malog promjera se ponovo zasiti naftom te se postupak ponavlja s većim tlakom. Nakon provedbi utiskivanja sa nekoliko tlakova, minimalni tlak miješanja očituje se na sjecištu dviju krivulja trenda na grafu tlaka iscrpka (Vulin et al., 2018).



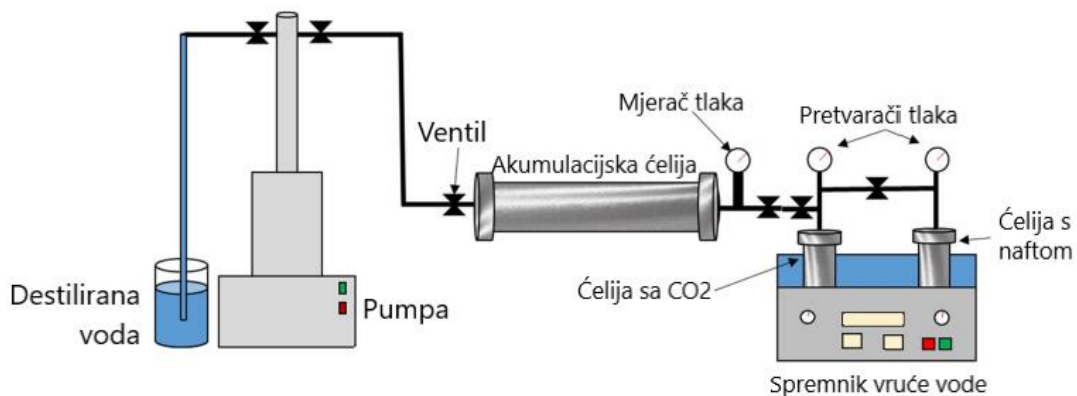
Slika 2-2. Shematski prikaz laboratorijske opreme za provedbu istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera. Komponente sustava: 1 – volumetrijska pumpa, 2 – peć, 3 – cilindri ispunjeni naftom i CO<sub>2</sub>, 4 – cijev malog promjera, 5 – jedinica za regulaciju temperature, 6 – pretvarač diferencijalnog tlaka, 7 – pokazno staklo, 8 – protupovratni ventil, 9 – graduirana menzura, 10 – plinomjer, 11 – multiplikator tlaka, 12 – boca s dušikom (Vulin et al., 2018)

### 2.3.2. Ispitivanje bubrenja nafte

Ispitivanje bubrenja (engl. *swelling test*) je laboratorijski eksperiment koji je nužan za projektiranje procesa istiskivanja nafte plinom. U naftu prethodno izmjerenog sastava dodaje se plin (najčešće čisti CO<sub>2</sub>) u za to predodređenu ćeliju, u nekoliko koraka molnog udjela plina. Prvi korak tlaka je tlak zasićenja nafte te se pri tlaku zasićenja dodaje plin dok se ne postigne određeni molni udio. Nakon toga se u ćeliji ostvari veći tlak i postupak se ponavlja. Bitno je naglasiti da se utiskivanje vrši dok se ne postigne jedna faza, što u slučaju ovakvog miješanja *pri prvom kontaktu* (bez fizikalnih utjecaja pornog sustava) može biti pri jako visokom tlaku, tj. tlaku koji nije prihvatljiv kod utiskivanja na bušotini.

Jedna ćelija se napuni predefiniranim volumenom nafte za koju se ispituju svojstva bubrenja. Osim ćelije s naftom, u termostatirajuću vodenu kupelj se također stavlja i jedna prazna ćelija koja će se naknadno napuniti CO<sub>2</sub>. U posebnu, treću ćeliju, akumulira se pomoću pumpe CO<sub>2</sub> do željenog tlaka, nakon čega se prazna ćelija koja je grijana u vodi puni s CO<sub>2</sub> iz

akumulacijske ćelije. Tako napunjene zagrijane ćelije s CO<sub>2</sub> i s naftom miruju 6 sati dok se temperature u ćelijama ne stabiliziraju, kako ne bi utjecale na rezultate mjerenja. Nakon zagrijavanja ćelija i fluida otvara se ventil između ćelije s naftom i ćelije s CO<sub>2</sub>. Eksperiment traje toliko dugo dok više nije vidljiva promjena tlaka. Bubrenje nafte računa se na osnovu razlike tlaka u mjernim ćelijama na početku i na kraju eksperimenta (Slika 2-3) (Fakher i Imqam, 2020).



Slika 2-3. Shematski prikaz laboratorijske opreme za izvođenje eksperimenta bubrenja nafte (Fakher i Imqam, 2020)

### 3. PREGLED DOSTUPNIH PODATAKA

Naftno polje koje se razmatra je visoko propusno, stoga je postotak iscrpljenosti relativno velik. Također, bitno je napomenuti da se od početka proizvodnje na promatranom polju koristila tehnika utiskivanja vode. Prema litološkom sastavu naftonosne strukture su breče, a starost se procjenjuje na srednji miocen.

#### 3.1. Dostupni podaci o sastavu i uzorkovanju

PVT podaci (dobiveni laboratorijskim istraživanjima na uzorcima uzetima s proizvodnih polja) bitni su kod izrade PVT modela te prilagodbe jednadžbe stanja kako bi ona što bolje opisivala ležišni fluid. Kako je većina laboratorijskih PVT studija za predmetno naftno polje starija od 30 godina, a tada su polja razrađivana na temelju starog „*Black-oil*“ modela, sastavi nafti iz tih PVT studija nisu poznati, što znatno otežava stvaranje matematičkog PVT modela na osnovu kojeg se može računalno provesti simulacija testa istiskivanja nafte uskom cijevi ili bubrenja nafte.

Kako sastavi nafti iz starijih studija, tj. početni sastavi, nisu poznati potrebno ih je odrediti pomoću podataka koji su poznati. Ako su poznati podaci jednostupanjske separacije (engl. *flash separation*) pri površinskim (okolišnim) uvjetima, te su poznati volumeni otparenog plina i rezidualne nafte, moguće je korelacijama odrediti sastav nafte u ležištu. Osim jednostupanjske separacije potrebna je i kromatografska analiza otparenog plina. Također se pretpostavlja da je sastav rezidualne nafte  $C_{7+}$  frakcija čija se molarna masa određuje korelacijama. S takvim podacima rezidualne nafte i otparenog (flash) plina rekombinacijom se može dobiti originalni sastav ležišne nafte (Tablica 3-1.). Za potrebe ovog rada izabrane su dvije PVT studije: S1971 – najstarija dostupna studija iz 1971. godine čiji će sastav (dobiven prethodno navedenim metodama) služiti kao polazište za simulaciju testa istiskivanja nafte uskom cijevi i bubrenja nafte, te novija studija S2014 iz 2014. godine, kako bi se pomoću softvera dobilo što bolji opis ležišne nafte, s obzirom da su za novu studiju rađena preciznija i točnija mjerenja, međutim uzorak nafte je iz ležišta koje proizvodi nekoliko desetljeća te se jako razlikuje od sastava uzoraka uzetih na početku proizvodnog vijeka ležišta. Odabrane PVT analize su za ispitni uzorak imale naftu iz različitih bušotina. S obzirom na to da je u sklopu

starije studije napravljena PVT analiza za uzorak nafte iz više bušotina, odabrane su dvije bušotine (jedna iz starije i jedna iz novije studije) koje su relativno blizu s pretpostavkom da su pod istom antiklinalom unutar ležišta (Tablica 3-2.)(Kuhar, 2006).

Tablica 3-1. Prikaz podataka sastava (rekombiniranih) fluida (obje studije, Kuhar, 2006)

komponenta, i	molni udio, $z_i$ (%) - S1971.	molni udio, $z_i$ (%) - S2014.
N <sub>2</sub>	0,56	0,446
CO <sub>2</sub>	21,12	26,393
C <sub>1</sub>	17,84	14,494
C <sub>2</sub>	3,25	2,762
C <sub>3</sub>	2,34	2,952
i-C <sub>4</sub>	0,44	0,587
n-C <sub>4</sub>	0,93	1,480
i-C <sub>5</sub>	0,28	0,407
n-C <sub>5</sub>	0,35	0,512
C <sub>6</sub>	0,30	0,452
C <sub>7+</sub>	52,59	49,515

Tablica 3-2. Prikaz uvjeta uzorkovanja fluida za obje studije (S.C. – standardni uvjeti, R.C. – uvjeti ležišta)

	S1971.	S2014.
Dubina uzorkovanja, [m]	1995	2000
Slojni tlak, [bar]	196,8	190
Temperatura ležišta, [°C]	125	123
Tlak zasićenja, [bar]	151,7	141,6
Molarna masa C <sub>7+</sub> frakcije	247,03	269,1
Gustoća C <sub>7+</sub> frakcije, [kg/m <sup>3</sup> ]	872,16	900,6
Gustoća nafte pri S.C., [kg/m <sup>3</sup> ]	872,16	893,60
Gustoća nafte pri R.C., [kg/m <sup>3</sup> ]	757,12	792,61

### 3.2. Pregled ostalih PVT podataka

Osim raspoloživih podataka o sastavu, postoje podaci dobiveni analizama i eksperimentima u laboratoriju koji će poslužiti kod prilagodbe jednadžbe stanja u svrhu što boljeg poklapanja podataka matematičkog modela i podataka dobivenih u PVT studijama.

#### 3.2.1. Ekspanzija fluida konstantnog sastava

Ekspanzija fluida konstantnog sastava (engl. CCE – *Constant Composition Expansion*) je ispitivanje u laboratoriju koje se vrši kako bi se dobio tlak zasićenja nafte u ležištu, PV-izoterma, odnosno relativni volumen po koraku tlaka pri određenoj temperaturi. Ispitivanje se vrši u PVT ćeliji koja je pod tlakom većim od tlaka zasićenja (ili veća od inicijalnog tlaka u ležištu ukoliko se radi o nezasićenom tipu ležišta). Volumen ćelije povećava se pri konstantnoj temperaturi, što uzrokuje pad tlaka. Registriraju se padovi tlaka za različite volumene unutar ćelije. Ono što je bitno za prilagodbu jednadžbe stanja, te u svrhu ovog rada su relativni volumeni u odnosu na korak tlaka iz PVT-studija koji su prikazani u tablicama 3-3. i 3-4.

Tablica 3-3. Relativni volumeni u odnosu na korak tlaka kod laboratorijskog ispitivanja ekspanzije fluida konstantnog sastava za PVT studiju iz 1971.

Tlak, p [bar]	Relativni volumen, $V_{rel}$
344,6	0,966132
278,4	0,977753
242,5	0,984061
207,9	0,99015
172,6	0,996349
151,7	1,000284
148,8	1,005291
145,9	1,010342
144,1	1,013523
142,0	1,017131



Tablica 3-4. Relativni volumeni u odnosu na korak tlaka kod laboratorijskog ispitivanja ekspanzije fluida konstantnog sastava za PVT studiju iz 2014.

Tlak, p [bar]	Relativni volumen, $V_{rel}$ [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]
395,8	0,9686
355,9	0,9730
315,9	0,9777
276,3	0,9821
236,4	0,9874
196,3	0,9924
176,2	0,9951
156,3	0,9984
151,8	0,9992
146,4	1,0000
145,8	1,0029
144,5	1,0060
140,9	1,0144
137,3	1,0299
130,9	1,0398
118,8	1,0823
109,3	1,1249
94,9	1,2104

### 3.2.2. Diferencijalno otparavanje

Diferencijalno otparavanje (engl. DLE – *Differential Liberation Expansion*) je rutinsko ispitivanje ležišne nafte u laboratoriju, koje uključuje snižavanja tlaka od tlaka zasićenja do atmosferskog tlaka u koracima, te izdvajanje plinske faze pri svakom koraku. U PVT ćeliji slojna nafta je pod tlakom zasićenja te se nakon toga tlak snižava po koracima. Nakon pojedinog koraka tlaka izdvoji se plinska faza iz ćelije te se nakon postizanja ravnoteže unutar ćelije tlak snižava na iduću vrijednost te se postupak ponavlja. Nakon svakog koraka uobičajeno je da se izdvojeni plin analizira kromatografskom analizom kako bi se odredio njegov sastav. Osim

sastava izdvojenog plina, proces diferencijalnog otparavanje služi kako bi se dobili podaci od gustoći nafte, viskoznosti nafte, faktor kompresibilnosti plina, relativna gustoća plina te ono što je bitno u kontekstu ovog rada za prilagodbu jednadžbe stanja i poklapanja rezultata matematičkog modela i laboratorijskih podataka, je slojni volumni faktor nafte i faktor otopljenog plina za svaki korak tlaka (Tablica 3-5. i 3-6.).

Tablica 3-5. Volumni faktor nafte i faktor otopljenog plina po koraku tlaka diferencijalnog otplinjavanja fluida za PVT studiju iz 1971.

Tlak, P [bar]	Volumni faktor nafte, $B_o$ [ $m^3/m^3$ ]	Faktor otopljenog plina, $R_s$ [ $m^3/m^3$ ]
151,7	1,29	76,0
142,3	1,29	72,8
132,7	1,27	67,0
114,8	1,25	58,6
92,7	1,22	45,6
72,7	1,19	34,6
57,9	1,17	26,9
38,3	1,14	16,7
18,3	1,11	5,2

Tablica 3-6. Volumni faktor nafte i faktor otopljenog plina po koraku tlaka diferencijalnog otplinjavanja fluida za PVT studiju iz 2014.

Tlak, P [bar]	Volumni faktor nafte, $B_o$ [ $m^3/m^3$ ]	Faktor otopljenog plina, $R_s$ [ $m^3/m^3$ ]
146,4	1,26	72,5
126,4	1,24	62,6
106,4	1,22	52,7
86,5	1,20	42,7
66,6	1,17	33,0
46,6	1,15	22,9

## 4. MATEMATIČKA I TEORIJSKA POZADINA KUBIČNE JEDNADŽBE STANJA

Simulacija procesa i PVT proračuna koji se baziraju na kubičnoj jednadžbi stanja, s obzirom na sve veću snagu računala, provode se u softveru. U okviru ovog rada korišten je PVTp koji je dio IPM paketa kompanije Petroleum Experts. PVTp osim što služi za izradu modela te poklapanja računski dobivenih podataka s onima iz laboratorija ima opciju simuliranja testa istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera i testa bubrenja nafte simulacijom otapanja određenog molnog udjela CO<sub>2</sub> u nafti.

### 4.1. Fazna ravnoteža

Pretpostavka da je fluid u ležištu u svakoj točki u faznoj ravnoteži je ono iz čega proizlazi volumetrijski proračun svojstava fluida kubičnom jednadžbom stanja. Ukoliko na takav sustav primijenimo kombinaciju prva dva zakona termodinamike dobije se pravilo fazne ravnoteže, što bi značilo jednakost fugaciteta, u plinskoj i tekućoj fazi, za svaku komponentu razmatranog fluida. Uzmemo li opću pretpostavku da je ležište zatvoreni sustav kod kojeg je onemogućena izmjena mase s okolinom, možemo zaključiti da je promjena energije unutar ležišta ostvarena uslijed izmjene rada i topline kroz granice ležišta, što dobro opisuje prvi zakon termodinamike. Drugi zakon termodinamike kada se primjeni na ležište ugljikovodika opisuje smjer pretvorbi energije, odnosno uvjete u kojima se pretvorba energije odvija, te stupanj djelotvornosti navedenih promjena (Petrović, 2018).

Prema navedenim kriterijima i pretpostavkama provodi se račun fazne ravnoteže. Fazna ravnoteža je sastav i količina pojedinih komponenti unutar sastava za plinsku i tekuću fazu, pri određenim uvjetima tlaka i temperature, unutar dvofaznog područja faznog dijagrama odabranog ležišnog fluida. Kako bi se odredio udio pojedine komponente unutar plinske i tekuće faze, uvedena je veličina ravnotežnog omjera ili  $K$  – faktor (4-1).

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (4-1)$$

gdje su:

$K_i$  –  $K$  – faktor (ravnotežni omjer pojedine komponente  $i$ )

$y_i$  – molarni udio komponente  $i$  u plinskoj fazi, mol

$x_i$  – molarni udio komponente  $i$  u tekućoj fazi, mol

$K$  – faktor predstavlja omjer molnog udjela pojedine komponente u plinskoj i molni udio iste komponente u tekućoj fazi.  $K$  – faktor ovisi o tlaku, temperaturi i sastavu smjese ugljikovodika. S obzirom da vrijednost  $K$ -faktora za pojedinu komponentu ovisi o sastavu,  $K$  – faktor kod istih uvjeta tlaka i temperature za istu komponentu nije isti kod dvije različite realne smjese.  $K$  – faktor se između ostalog može dobiti primjenom jednadžbe stanja iz fugaciteta pojedinih komponenti određene smjese ugljikovodika (Kuhar, 2006).

Fugacitet je tendencija prelaska neke molekule iz jedne faze u drugu kod neke realne smjese. U slučaju idealnog plina fugacitet je jednak tlaku, dok je fugacitet pojedine komponente jednak parcijalnom tlaku te komponente. Koeficijent fugaciteta je odnos odnosno omjer fugaciteta i tlaka, prikazan jednadžbom (4-2).

$$\phi_i = \frac{f_i}{p \cdot z_i} \quad (4-2)$$

gdje su:

$\phi_i$  – koeficijent fugaciteta za pojedinu komponentu  $i$

$f_i$  – fugacitet komponente  $i$ , Pa

$z_i$  – molarni udio komponente  $i$ , mol

$p$  – tlak, Pa

Prema Lewisu (1908) fugacitet je zapravo mjera odstupanja realnog plina od ponašanja idealnog plina, gdje je uvedena termodinamička funkcija za fugacitet umjesto prethodno korištenog kemijskog potencijala (4-3).

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \left( \frac{f_i}{f_i^o} \right) \quad (4-3)$$

$\mu_i$  – kemijski potencijal pojedine komponente  $i$  pri definiranim  $p, T$  uvjetima

$\mu_i^\circ$  – kemijski potencijal pojedine komponente  $i$  pri referentnom stanju

$f_i$  – tlak komponente  $i$  pri  $p, T$  uvjetima, Pa

$f_i^\circ$  – tlak komponente  $i$  pri referentnom stanju, Pa

$R$  – opća plinska konstanta,  $\text{Pa m}^3/\text{mol K}$

$T$  – temperatura, K

Dakle, računanje vrijednosti  $K$  – omjera je zapravo određivanje koeficijenata fugaciteta za pojedinu komponentu smjese uz održavanje uvjeta termodinamičke ravnoteže. Termodinamička ravnoteža, ukoliko se sustav sastoji od dviju faza, može se izraziti kao jednakost suma fugaciteta pojedine komponente u plinskoj i tekućoj fazi (4-4).

$$\sum_{i=1}^N f_i^L = \sum_{i=1}^N f_i^V \quad (4-4)$$

gdje su:

$f_i^V$  – fugacitet komponente  $i$  u plinskoj fazi, Pa

$f_i^L$  – fugacitet komponente  $i$  u tekućoj fazi, Pa

ukoliko jednadžbu (4-4) proširimo sa izrazom (4-2) dobijemo:

$$f_i^L = x_i p \Phi_i^L \quad i \quad f_i^V = x_i p \Phi_i^V \quad (4-5)$$

pa stoga slijedi:

$$\frac{y_i}{x_i} = \frac{\Phi_i^V}{\Phi_i^L} = K_i \quad (4-6)$$

Ono što proizlazi iz jednadžbe (4-6) je da se, uz zadovoljenu termodinamičku ravnotežu (4-4),  $K$  – faktor računa pomoću određivanja koeficijenata fugaciteta pojedinih komponenti neke realne smjese. Ukoliko želimo izračunati koeficijente fugaciteta na visokotemperaturnim i

visokotlačnim uvjetima potrebno je koristiti opću jednadžbu fugaciteta za pojedinu komponentu smjese (4-7).

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_V^\infty \left[ \left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln Z \quad (4-7)$$

za jednadžbu (4-7) vrijedi  $Z = pV/nRT$ , te  $n = \sum_i n_i$ , dok se parametar  $\left( \frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}}$  određuje uporabom nekom od kubičnih jednadžbi stanja (Kuhar, 2006).

#### 4.2. Peng-Robinsonova jednadžba stanja

1976. godine Peng i Robinson unaprijedili su dotada najviše korištenu jednadžbu stanja od Soave-Redlich-Kwonga. Ono što su uveli kao promjenu je veća točnost pri računu gustoće tekuće faze kada se uvjeti približavaju kritičnoj točki. Osim toga htjeli su postići da se jednadžba može primijeniti za sve račune za sva svojstva fluida kod prirodnog plina. Peng-Robinsonova jednadžba stanja (4-8) koristiti će se u okviru ovog rada (uporabom softvera) kako bi se dobio dobar opis ležišnog fluida prije simulacije istiskivanje nafte iz cijevi malog promjera, te bubrenja nafte.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V \cdot (V+b) + b \cdot (V-b)} \quad (4-8)$$

gdje su:

$$a(T) = a_c \alpha(T) \quad (4-9)$$

$$a_c = \frac{\Omega_a \cdot R^2 T_c^2}{p_c} \quad (4-10)$$

$$b = \frac{\Omega_b \cdot RT_c}{p_c} \quad (4-11)$$

$$\alpha(T) = \left\{ 1 + m \cdot \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^{0,5} \right] \right\}^2 \quad (4-12)$$

za  $\omega \leq 0,47$ , odnosno za lakše komponente smjese, vrijedi:

$$m = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (4-13)$$

za  $\omega > 0,47$ , odnosno za teže komponente smjese, vrijedi:

$$m = 0,379642 + 1,48503 \cdot \omega - 0,164423 \cdot \omega^2 + 0,016666 \cdot \omega^3 \quad (4-14)$$

Peng-Robinsonova jednadžba stanja može se zapisati i u implicitnom obliku pomoću Z faktora (4-15).

$$Z^3 + (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (4-15)$$

#### 4.3. Primjena jednadžbe stanja na višekomponentne smjese

Dosad navedene jednadžbe su primjenjive samo za čiste tvari. Ukoliko ih želimo primijeniti na smjesu moramo prilagoditi parametre a i b uvjetima smjese. Stoga uvodimo tzv. „pravila miješanja“ koja opisuju sile privlačenja i odbijanja između molekula različitih ugljikovodika i neugljikovodičnih komponenti u smjesi. Pravila miješanja dobivena su statističkom mehanikom za virijalne koeficijente pomoću egzaktnih metoda (Kuhar, 2006). Stoga modifikacije parametara a i b opisujemo ovako:

$$a_m = \sum_i \sum_j z_i z_j (a_i a_j)^{0,5} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (4-16)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n z_i \cdot b_i \quad (4-17)$$

Također je potrebno modificirati parametre A i B kako bi Peng-Robinsonova jednadžba stanja bila kompatibilna za primjenu na smjese:

$$A_m = \sum_i \sum_j y_i y_j (A_i A_j)^{0.5} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (4-18)$$

$$B_m = \sum_i y_i B_i \quad (4-19)$$

#### 4.3.1. Binarni interakcijski parametri

Binarni interakcijski parametar  $k_{ij}$  je koeficijent koji se primjenjuje unutar jednadžbe stanja smjese kako bi minimalizirao razlike između veličina molekula s manjim brojem ugljikovih atoma i onih s većim brojem ugljikovih atoma, tipično između metana ( $C_1$ ) i pseudokomponente  $C_{n+}$ . Osim između ugljikovodičnih molekula, binarni interakcijski parametar uvodi se i za odnos između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih molekula (najčešće dušik, ugljikov dioksid i sumoprovodnik). Binarni interakcijski parametar pri modifikaciji jednadžbe stanja ima najveći utjecaj prilikom prilagodbe tlaka zasićenja kako bi se poklopile vrijednosti dobivene u laboratoriju i u računskom modelu. Binarni interakcijski parametar često se određuje korelacijama te fiksnim određenim vrijednostima koje su predložene od pojedinih autora za pojedinu jednadžbu stanja. Tablica 4-1. i 4-2. prikazuju pojedine binarne interakcijske parametre između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih komponentu za Peng-Robinson jednadžbu stanja prema autorima Knapp et al. (1982), te Nagy i Shirkovsky (1982).

Prilikom prilagodne jednadžbe stanje u nekom od softvera, uobičajena je praksa da se prvo ručno unesu binarni interakcijski parametri kako bi se postiglo slaganje tlaka zasićenja, a kasnije, kada se pokušavaju prilagoditi ostala svojstva, koristi se nelinearna regresija kako bi se pomoću binarnih interakcijskih parametara tlak zasićenja nastavio podudarati s onim izmjerenim u laboratoriju prilikom promjene ostalih svojstava koje također utječu na tlak zasićenja.



Tablica 4-1. Binarni interakcijski parametri za Peng-Robinsonovu jednadžbu stanja između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih komponenti (Knapp et al., 1982).

<b>i</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	0,0000	0,0170	0,1767
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,0170	0,0000	0,0974
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0,1767	0,0974	0,0000
<b>C<sub>1</sub></b>	0,0311	0,1200	0,0800
<b>C<sub>2</sub></b>	0,0515	0,1200	0,0833
<b>C<sub>3</sub></b>	0,0852	0,1200	0,0878
<b>i-C<sub>4</sub></b>	0,1033	0,1200	0,0474
<b>n-C<sub>4</sub></b>	0,0800	0,1200	0,0600
<b>i-C<sub>5</sub></b>	0,0922	0,1200	0,0600
<b>n-C<sub>5</sub></b>	0,1000	0,1200	0,0630
<b>C<sub>6</sub></b>	0,0800	0,1200	0,0500
<b>C<sub>7+</sub></b>	0,0800	0,0100	0,0000

Tablica 4-2. Binarni interakcijski parametri za Peng-Robinson jednadžbu stanja između ugljikovodičnih i neugljikovodičnih komponenti (Nagy i Shirkovsky, 1982).

<b>i</b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>
<b>N<sub>2</sub></b>	-	-	-
<b>CO<sub>2</sub></b>	0	-	-
<b>H<sub>2</sub>S</b>	0,13	0,135	-
<b>C<sub>1</sub></b>	0,025	0,105	0,07
<b>C<sub>2</sub></b>	0,01	0,13	0,085
<b>C<sub>3</sub></b>	0,09	0,125	0,08
<b>i-C<sub>4</sub></b>	0,095	0,12	0,075
<b>n-C<sub>4</sub></b>	0,095	0,115	0,075
<b>i-C<sub>5</sub></b>	0,1	0,115	0,07
<b>n-C<sub>5</sub></b>	0,11	0,115	0,07
<b>C<sub>6</sub></b>	0,11	0,115	0,055

#### 4.4. Plus frakcija ili pseudokomponenta i njeno dijeljenje

Kako bi se jednadžbom stanja odredila fazna ravnoteža nekog fluida u ležištu potrebno je minimalno za svaku komponentu sastava odrediti kritičnu temperaturu, kritični tlak te acentrični faktor. Kod definiranja sastava ležišnog fluida možemo podijeliti tvari u one poznatih i dobro definiranih svojstva, a to su već spomenute neugljikovodične komponente sastava dušik (N<sub>2</sub>), ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>) i sumporovodik (H<sub>2</sub>S), te su svojstva također dobro poznata za sve ugljikovodike do heksana (C<sub>6</sub>). One komponente za koje svojstva nisu dobro definirana su teže frakcije ugljikovodika (teže od heksana). Najjednostavniji način prikazivanja takvih tvari u sastavu je grupiranje svih takvih komponenti u plus frakciju ili pseudokomponentu C<sub>7+</sub> (Petrović, 2018).

Ukoliko postoje podaci iz laboratorijske analize (destilacijska ili kromatografska analiza) za plus frakciju njena svojstva se daju odrediti poopcenim korelacijama ili iščitati iz objavljenih tablica raznih autora. Međutim, ukoliko ne postoji detaljna analiza komponenti sastava težih od heksana (što je često slučaj), pokazalo se da je najbolja praksa podjela plus frakcije na nekoliko pseudo frakcija (nekoliko grupa, npr. C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>-C<sub>25</sub>, C<sub>26</sub>-C<sub>35</sub>, ...) kako bi se olakšalo računanje i podešena jednadžba stanja bila točnija.

Za podjelu C<sub>7+</sub> frakcije na više pseudokomponenti najčešće se koriste Whitsonova ili Katzova metoda (iako postoji još niz metoda od puno različitih autora, međutim one se većinom baziraju na ove dvije glavne metode). Osim navedenih podjela, pojedini softveri posjeduju vlastite načine podjele kao integralni dio njihovog paketa. Prilikom same podjele bitno je zadovoljiti određene uvjete kako bi se izbjegle greške u proračunu (Petrović, 2018):

1. Molarni udio C<sub>7+</sub> komponente mora biti jednak zbroju molarnih udjela pojedinih pseudokomponenti:

$$\sum_{n=7}^{n_+} z_n = z_{7+} \quad (4-20)$$

2. Umnožak molnog udjela i molarne mase C<sub>7+</sub> frakcije mora biti jednak zbroju umnožaka molnog udjela i molarne mase pojedinih pseudokomponenti:

$$\sum_{n=7}^{n_+} [z_n \cdot M_n] = z_{7+} \cdot M_{7+} \quad (4-21)$$

3. Zbroj omjera umnožaka molnog udjela i molarne mase sa specifičnim gustoćama pojedinih pseudokomponentata mora biti jednaka količniku umnoška molnog udjela te molarne mase  $C_{7+}$  frakcije i specifične gustoće  $C_{7+}$  frakcije:

$$\sum_{n=7}^{n_7} \left[ \frac{z_n \cdot M_n}{\gamma_n} \right] = \frac{z_{7+} \cdot M_{7+}}{\gamma_{7+}} \quad (4-22)$$

gdje su:

$n$  – ugljični broj

$z_n$  – molarni udio pojedine pseudokomponente, mol

$z_{7+}$  – molarni udio  $C_{7+}$  frakcije, mol

$M_n$  – molarna masa pojedine pseudokomponente, g/mol

$M_{7+}$  – molarna masa  $C_{7+}$  frakcije, g/mol

$\gamma_n$  – specifična gustoća pojedine pseudokomponente

$\gamma_{7+}$  – specifična gustoća  $C_{7+}$  frakcije

#### 4.4.1. Whitsonova metoda podjele

Kod Whitsonove metode podjele  $C_{7+}$  frakcije koriste se tri parametarske gama funkcije vjerojatnosti. Ova metoda je popularna zbog toga što za razliku od ostalih posjeduje fleksibilnost pri opisivanju širokog raspona molarnih distribucija. Tri parametarske funkcije prikazane su jednadžbama (4-23 - 4-25):

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp \left[ -\frac{(M - \eta)}{\beta} \right]}{\beta^\alpha \cdot \Gamma(\alpha)} \quad (4-23)$$

$$\beta = \frac{M_{C_{7+}} - \eta}{\alpha} \quad (4-24)$$

$$\eta \approx \frac{110}{1 - \left( 1 + \frac{4}{\alpha^{0,7}} \right)} \quad (4-25)$$

gdje su:

$p(M)$  – gama funkcija vjerojatnosti

$M$  – molekularna masa komponente, g/mol

$\eta$  – najmanja molekularna masa u trenutnoj  $C_{7+}$  frakciji, g/mol

$\alpha$  – nagib gama funkcije vjerojatnosti

$\beta$  – modificirani korelirajući parametar gama funkcije vjerojatnosti

$\Gamma(\alpha)$  – rekurzivna formula kojom se aproksimira gama funkcija

#### 4.5. Prilagodba jednadžbe stanja

Prilagodba jednadžbe stanja je matematički proces koji se vrši pomoću nelinearne regresije metodom najmanjih kvadrata s težinama (4-26 i 4-27). Težine se mogu lako odrediti unutar sučelja softvera, a služe tomu kako bi se dao „naglasak“ ili „težina“ nekom parametru koji je bitniji od drugih. Uvriježeno pravilo je da se na skali od 1 do 10, težina 1 ili 2, dakle mala težina, daje parametrima vezanim za volumen, težina 5 ili srednja težina daje parametrima vezanim za gustoću, a težina 10 ili najveća težina se daje parametrima vezanim uz tlak. Parametri koji ulaze u regresiju, odnosno varijable koje se iteriraju, odabiru se na temelju podudaranja ili nepodudaranja svojstava u softveru i onih dobivenih PVT analizom u laboratoriju. Osim svojstava komponenata koje se koriste kao varijable regresije (kritična temperatura, kritični Z-faktor, kritični tlak, kritični volumen, molarna masa, volumni pomak, acentrični faktor,  $\Omega_a$  i  $\Omega_b$ ), u regresiju se često uvrštavaju već spomenuti binarni interakcijski parametri.

$$r_i(\beta) = \frac{y_i - f(x_i, \beta)}{y_i} \quad (4-26)$$

$$S(\beta) = \sum_i W_{ii} r_i^2 \quad (4-27)$$

gdje su:

$r_i$  – relativno odstupanje, u i-tom koraku, procijenjene vrijednosti od opažene vrijednosti

$y_i$  – opažena vrijednost u i-tom koraku

$\beta$  – parametri modela

$f(x_i, \beta)$  – procijenjena vrijednost u i-tom koraku s obzirom na model

$S(\beta)$  – ukupna pogreška modela

$W_{ii}$  – težine pridružene pojedinim varijablama

Prilagodba jednadžbe stanja u okviru ovog rada je rađena unutar programskog sučelja programa za PVT analizu PVTp. Najveći benefit korištenja ovakvog softvera je mogućnost brze analize podataka i simulacije procesa u nezamjetno malo vremena. Kao što je navedeno, jednadžba stanja je proces regresije koji zahtjeva veliki broj iteracija u kratkom roku pa je ovakav softver izabran kao optimalan. Osim što posjeduje sučelje i pozadinu za prilagodbu jednadžbe stanja, PVTp također može izvesti simulaciju istiskivanja nafte cijevi iz malog promjera, te bubrenja nafte.

## 5. PRILAGODBA JEDNADŽBE STANJA NA OSNOVU PODATAKA DOBIVENIH IZ PVT STUDIJE FLUIDA UZORKOVANOG NA PREDMETNOM NAFTNOM POLJU

Prije same prilagodbe jednadžbe stanja, u okviru ovog rada napravljena je priprema podataka za unos u softver. Nakon unosa inicijalnih podataka (sastava, dubine, slojnog tlaka, ležišne temperature, tlaka zasićenja, molarne mase i gustoće C<sub>7+</sub> frakcije), pristupa se unosu preostalih podataka dobivenih laboratorijskim analizama (CCE, DLE). Slijedi podjela C<sub>7+</sub> frakcije Whitsonovom metodom, te promjena (auto-match) svojstava novo dobivenih pseudokomponenti kako bi se dobilo poklapanje gustoće pri standardnim uvjetima. Nakon toga se postavljaju težine na željene podatke i radi se regresija ne bi li se dobilo što bolje poklapanje podataka.

### 5.1. Ulazni podaci

Prvo se pristupilo ručnom izračunu podataka koje zahtjeva softver pri unosu sastava, a koji nisu dani PVT laboratorijskom analizom. Prvi od takvih podataka je molarna masa C<sub>7+</sub> komponente za PVT studiju iz 1971. godine, budući da u novijoj studiji postoji taj podatak. Primjenom nekoliko korelacija te usporedbom dobivenih rezultata sa podacima iz drugih PVT studija na istom polju izabrana je najbolja vrijednost te je uvrštena u softver. Korištene korelacije za računanje molarne mase C<sub>7+</sub> frakcije su sljedeće:

Cragoeova korelacija (Cragoe, 1929):

$$M_o = \frac{6084}{\gamma_{o(API)} - 5,9} \quad (5-1)$$

gdje su:

M<sub>o</sub> – računski dobivena molarna masa

γ<sub>o(API)</sub> – relativna gustoća nafte prema API-u

Standingova korelacija (Standing, 1974):

$$M_o = 240 - 2,225\gamma_{o(API)} \quad (5-2)$$

Eilertsova korelacija (Eilerts, 1947):

$$\frac{\gamma_o}{M_o} = 1,892 \cdot 10^{-3} + 7,35 \cdot 10^{-5}\gamma_{o(API)} - 4,52 \cdot 10^{-8}\gamma_{o(API)}^2 \quad (5-3)$$

Pomoću korelacija izračunate su molarne mase  $C_{7+}$  frakcije za studiju iz 2014. godine. S obzirom da za tu studiju postoji izmjerena molarna masa  $C_{7+}$ , uspoređene su izmjerene i računski dobivene vrijednosti (tablica 5-1.) kako bi znali primijeniti korelaciju koja daje što točnije rezultate na studiju iz 1971. godine, za koju ne postoji podatak o molarnoj masi  $C_{7+}$  frakcije. S obzirom da je najmanja pogreška postignuta Cragoeovom korelacijom, ta korelacija korištena je za izračun molarne mase  $C_{7+}$  frakcije površinske nafte iz PVT studije iz 1971. godine. Također valja napomenuti kako je pretpostavljeno da je gustoća  $C_{7+}$  frakcije jednaka separatorskoj nafti odnosno nafti na površini.

Tablica 5-1. Izmjerene i računski dobivene vrijednosti molarne mase  $C_{7+}$  frakcije za studiju iz 2014. godine.

	Cragoe	Standing	Eilerts	Lab. analiza
$M_o$ , g/mol	293,33	180,86	234,36	269,10
Pogreška, %	9,0	32,8	12,9	0,0

Osim molarne mase  $C_{7+}$  frakcije, nije bio poznat podatak o gustoći nafte pri tlaku zasićenja za studiju iz 1971. godine, koja je potrebna za regresiju prilikom poklapanja tlaka zasićenja. Izračun je napravljen pomoću jednadžbe (5-4) (Sečen, 2002):

$$\rho_{ob} = \frac{\rho_{osc} + 1,223 \cdot \gamma_g \cdot R_s}{B_o} \quad (5-4)$$

gdje su:

$\rho_{ob}$  – gustoća nafte pri tlaku zasićenja

$\rho_{osc}$  – gustoća nafte pri standardnim uvjetima

$\gamma_g$  – relativna gustoća plina

$R_s$  – plinski faktor

$B_o$  – volumni faktor nafte

## 5.2. Prilagodba jednadžbe stanja za predmetni fluid

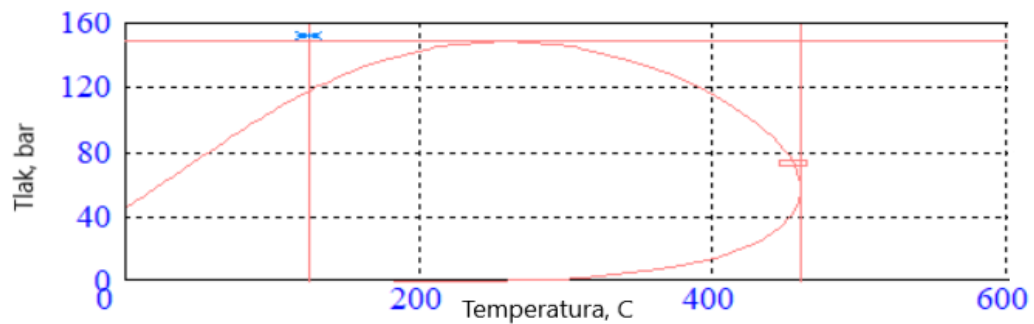
Prilagodba jednadžbe stanja rađena je za oba sastava nafte iz starije te iz novije PVT studije. Kako bi se na kraju u softveru napravila regresija jednadžbe stanja s obzirom na oba sastava, tzv. „multi-stream“ regresija. Koraci unosa podataka i prilagodbe jednadžbe stanja su sljedeći:

1. Prvo se unose podaci o sastavu fluida s pripadajućim postotnim molarnim udjelima. Ono što se također unosi su referentni uvjeti uzorkovanja koje čine: temperatura ležišta, dubina ležišta te tlak u ležištu. Nakon unosa sastava i referentnih uvjeta unosi se specifična gustoća i molarna masa pseudokomponente ( $C_{7+}$  frakcije) kako bi softver na temelju ta dva podatka te molarnog udjela, izračunao preostala svojstva za pseudokomponentu. U tablici 5-2. dana su svojstva pseudokomponente pri izračunu softvera nakon unosa molarne mase i specifične gustoće za obje studije. Nakon unosa podataka o sastavu i referentnim uvjetima, te nakon što su izračunata svojstva pseudokomponente, unose se podaci o tlaku zasićenja na fazni dijagram fluida. Fazni dijagram i tlak zasićenja u početku se ne podudaraju jer je potrebno podesiti binarne interakcijske parametre. Fazni dijagrami nakon unosa podataka dani su slikama 5-1 i 5-2. za obje studije.



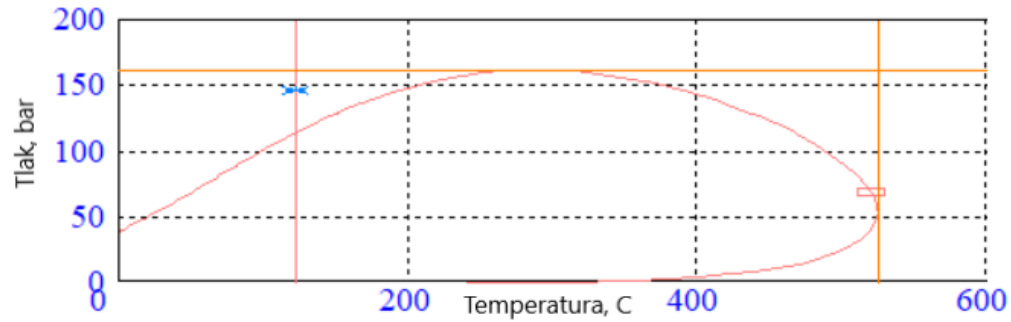
Tablica 5-2. Svojstva pseudokomponente (C<sub>7+</sub>) pri inicijalnom unosu podataka, crveno su označeni parametri za studiju S1971. godine, a plavom za studiju S2014. godine.

Postotni molni udio	Molarna masa	Spec. gustoća	Temp. ključanja	Kritična temp.	Kritični tlak	Acen. faktor	Kritični volumen
%	g/mol	-	°C	°C	bar	-	m <sup>3</sup> /kgmol
52,59	247,03	0,87	293,83	488,51	18,77	0,58	0,92
49,52	269,10	0,90	364,47	552,63	15,50	0,72	1,15



Slika 5-1. Fazni dijagram nafte s predmetnog polja prema sastavu PVT studije iz 1971. godine (plava točka na dijagramu predstavlja tlak zasićenja pri ležišnoj temperaturi)

2. Nakon inicijalnog unosa podataka radi se poklapanje gustoće fluida pri standardnim uvjetima, preko opcije autokorelacije (engl. *auto-match*), gdje softver automatskom izmjenom svojstava pseudokomponente koristeći Standing-Katzovu korelaciju (tablica 5-3). Također, napravljena je usporedba gustoće pri standardnim uvjetima, prije i poslije izmjene svojstava pseudokomponente (tablica 5-4).



Slika 5-2. Fazni dijagram nafte sa predmetnog polja prema sastavu PVT studije iz 2014. godine (plava točka na dijagramu predstavlja tlak zasićenja pri ležišnoj temperaturi)

Tablica 5-3. prikaz izmijenjenih svojstava pseudokomponente ( $C_{7+}$ ), crveno su označeni parametri za studiju iz 1971. godine, a plavom za studiju iz 2014. godine.

Postotni molni udio	Molarna masa	Spec. gustoća	Temp. ključanja	Kritična temp.	Kritični tlak	Acen. faktor	Kritični volumen
%	g/mol	-	°C	°C	bar	-	m <sup>3</sup> /kgmol
52,59	247,03	0,87	295,97	490,17	18,59	0,59	0,95
49,52	269,10	0,90	325,69	523,52	18,26	0,63	1,01

Tablica 5-4. usporedba gustoća nafte pri standardnim uvjetima, prije i nakon promjene svojstava pseudokomponente za obje PVT studije, te usporedba sa laboratorijskim mjerenjima.

	1971. prije	1971. poslije	1971. lab.	2014. prije	2014. poslije	2014. lab.
Gustoća, API	29,80	31,56	30,74	59,80	26,70	26,85
Gustoća, kg/m <sup>3</sup>	877,26	867,76	872,16	739,68	894,42	893,60

3. Slijedeći korak je podjela  $C_{7+}$  frakcije na više pseudokomponenti. Metoda podjele plus frakcije je prethodno opisana Whitsonova metoda, te je odabrana podjela na 3 pseudokomponente. Nakon podjele na nove pseudokomponente potrebno je ponoviti korak 2. za sve nove pseudokomponente. U tablici 5-5. prikazane su nove pseudokomponente s pripadajućim svojstvima.

Tablica 5-5. Prikaz podjele  $C_{7+}$  frakcije na nove pseudokomponente i njihova pripadajuća svojstva nakon podešavanja opcijom „auto-match“.

1971.	Postotni molni udio	Molarna masa	Spec. gustoća	Temp. ključanja	Kritična temp.	Kritični tlak	Acen. faktor	Kritični volumen
	%	g/mol	-	°C	°C	bar	-	m <sup>3</sup> /kgmol
C7-C11	20.88	150.92	0.81	152.05	350.47	29.07	0.34	0.55
C12-C15	10.97	222.39	0.87	267.06	467.44	21.11	0.52	0.84
C16-C36	20.73	356.86	0.93	419.68	606.23	14.18	0.82	1.33
2014.								
C7-C11	17.66	153.11	0.83	158.61	361.57	29.87	0.34	0.55
C12-C16	11.71	232.01	0.90	295.24	498.39	20.46	0.56	0.86
C17-C41	20.15	392.31	0.97	453.23	643.63	14.22	0.88	1.32

4. Kada je napravljena podjela  $C_{7+}$  frakcije, ručno su uneseni binarni interakcijski parametri. Nakon toga ručnom izmjenom binarnih interakcijskih parametara metodom pokušaja i pogodaka postignuto je poklapanje između računski dobivenog (simuliranog) i laboratorijski izmjerenog tlaka zasićenja. Prije unosa binarnih interakcijskih parametara vrijednost računski dobivenog tlaka zasićenja za sastav iz studije iz 1971. godine iznosila je 122,24 bara, dok je vrijednost tlaka zasićenja izmjerena u laboratoriju iznosila 151,7 bar. Za sastav iz studije iz 2014. godine, inicijalna računski dobivena vrijednost tlaka zasićenja iznosila je 118,81 bar, a vrijednost dobivena laboratorijskim mjerenjima iznosila je 146,4 bara. U tablici 5-6. i 5-7. navedeni su binarni interakcijski parametri za oba promatrana fluida.

Tablica 5-6. binarni interakcijski parametri uneseni ručno u svrhu poklapanja mjerelog i računski dobivenog tlaka zasićenja fluida za studiju iz 1971. godine.

1971.	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7- C<sub>11</sub></sub>	C <sub>12- C<sub>15</sub></sub>	C <sub>16- C<sub>36</sub></sub>
N <sub>2</sub>													
CO <sub>2</sub>	0												
C <sub>1</sub>	0,03	0,12											
C <sub>2</sub>	0,05	0,12	0										
C <sub>3</sub>	0,08	0,12	0	0									
iC <sub>4</sub>	0,1	0,12	0	0	0								
nC <sub>4</sub>	0,08	0,12	0	0	0	0							
iC <sub>5</sub>	0,09	0,12	0	0	0	0	0						
nC <sub>5</sub>	0,1	0,12	0	0	0	0	0	0					
C <sub>6</sub>	0,05	0,12	0	0	0	0	0	0	0				
C <sub>7- C<sub>11</sub></sub>	0,07	0,07	0,07	0	0	0	0	0	0	0			
C <sub>12- C<sub>15</sub></sub>	0,07	0,07	0,07	0	0	0	0	0	0	0	0		
C <sub>16- C<sub>36</sub></sub>	0,08	0,08	0,082	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

Tablica 5-7. binarni interakcijski parametri uneseni ručno u svrhu poklapanja mjerelog i računski dobivenog tlaka zasićenja fluida za studiju iz 2014. godine.

2014.	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7- C<sub>11</sub></sub>	C <sub>12- C<sub>15</sub></sub>	C <sub>16- C<sub>36</sub></sub>
N <sub>2</sub>													
CO <sub>2</sub>	0												
C <sub>1</sub>	0,03	0,12											
C <sub>2</sub>	0,05	0,12	0										
C <sub>3</sub>	0,08	0,12	0	0									
iC <sub>4</sub>	0,1	0,12	0	0	0								
nC <sub>4</sub>	0,08	0,12	0	0	0	0							
iC <sub>5</sub>	0,09	0,12	0	0	0	0	0						
nC <sub>5</sub>	0,1	0,12	0	0	0	0	0	0					
C <sub>6</sub>	0,05	0,05	0	0	0	0	0	0	0				
C <sub>7- C<sub>11</sub></sub>	0,05	0,05	0,05	0	0	0	0	0	0	0			
C <sub>12- C<sub>15</sub></sub>	0,05	0,05	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0		
C <sub>16- C<sub>36</sub></sub>	0,05	0,05	0,061	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

5. Nakon unosa i podešavanja binarnih interakcijskih parametara, u softver se unose laboratorijski podaci gustoće nafte pri tlaku zasićenja. Također se unutar softvera uključuje opcija volumnog pomaka koji inicijalno poremeti jednadžbu stanja. To je riješeno ponavljanjem 2. koraka, primjenom funkcije „auto-match“. Prilikom unosa laboratorijskih podataka o gustoći nafte pri tlaku zasićenja pridružena joj je težina 5 (na skali 1-10) što znači da će prilikom regresije alat za rješavanje gledati taj podataka kao „srednje bitan“.

Tablica 5-8. Podaci o relativnom volumenu dobiveni računskom provedbom (prije regresije) eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji.

Korak	Tlak, bar	Relativni volumen		Apsolutna relativna pogreška
		Laboratorijski podaci	Simulirani podaci	
1	344,6	0,966	0,969	0,0031
2	278,4	0,978	0,978	0,0003
3	242,5	0,984	0,984	0,0005
4	207,9	0,990	0,989	0,0008
5	172,6	0,996	0,996	0,0005
6	151,7	1,000	1,000	0,0003
7	148,8	1,005	1,007	0,0012
8	145,9	1,010	1,013	0,0030
9	144,1	1,014	1,018	0,0043
10	142,0	1,017	1,023	0,0060
			$\frac{\Sigma}{10} \cdot 100\%$	0,202 %

Tablica 5-9. Podaci o relativnom volumenu dobiveni računskom provedbom (prije regresije) eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava fluida iz PVT studije iz 2014. godine po koracima tlaka danima u studiji.

Korak	Tlak, bar	Relativni volumen		Apsolutna relativna pogreška
		Laboratorijski podaci	Simulirani podaci	
1	395,8	0,969	0,965	0,0042
2	355,9	0,973	0,969	0,0042
3	315,9	0,978	0,974	0,0040
4	276,3	0,982	0,979	0,0032
5	236,4	0,987	0,985	0,0028
6	196,3	0,992	0,991	0,0014
7	176,2	0,995	0,995	0,0006
8	156,3	0,998	0,998	0,0003
9	151,8	0,999	0,999	0,0002
10	146,4	1,000	1,000	0,0000
11	145,8	1,003	1,001	0,0015
12	144,5	1,006	1,004	0,0016
13	140,9	1,014	1,013	0,0010
14	137,3	1,023	1,023	0,0000
15	130,9	1,040	1,042	0,0019
16	118,8	1,082	1,085	0,0028
17	109,3	1,125	1,129	0,0034
18	94,9	1,210	1,216	0,0050
			$\frac{\Sigma}{18} \cdot 100\%$	0,211 %

Također, uneseni su laboratorijski podaci iz eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava, odnosno podaci o relativnom volumenu koji se dobiju iz tog eksperimenta. Relativnom volumenu dobivenom iz eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava pridružena je težina 2 (što znači „malo bitan“ parametar). Laboratorijski podaci diferencijalnog otparavanja također su uneseni gdje su vrijednostima plinskog faktora i volumnog faktora nafte pridružene težine 2, budući da se radi o vrijednostima vezanim uz volumen.

Tablica 5-10. Podaci o plinskom faktoru i volumnom faktoru nafte dobiveni računskom provedbom (prije regresije) eksperimenta diferencijalnog otparavanja fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji.

Korak	Tlak, bar	Laboratorijski podaci		Simulirani podaci		Apsolutna relativna pogreška	
		B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>	B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>	B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>
1	151,7	1,290	72,755	1,229	67,680	0,0474	0,0698
2	142,3	1,286	67,823	1,218	63,455	0,0523	0,0644
3	132,7	1,271	62,824	1,208	59,171	0,0500	0,0582
4	114,8	1,251	53,709	1,188	51,222	0,0499	0,0463
5	92,7	1,217	42,788	1,164	41,543	0,0435	0,0291
6	72,7	1,188	33,182	1,142	32,835	0,0388	0,0105
7	57,9	1,168	26,216	1,125	26,397	0,0368	0,0069
8	38,3	1,141	16,926	1,102	17,562	0,0344	0,0376
9	18,3	1,108	6,832	1,075	7,818	0,0295	0,1442
					$\frac{\Sigma}{9} \cdot 100\%$	4,25	5,19

Tablica 5-11. Podaci o plinskom faktoru i volumnom faktoru nafte dobiveni računskom provedbom (prije regresije) eksperimenta diferencijalnog otparavanja fluida iz PVT studije iz 2014. godine po koracima tlaka danima u studiji.

Korak	Tlak, bar	Laboratorijski podaci		Simulirani podaci		Apsolutna relativna pogreška	
		B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>	B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>	B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>
1	146.4	1.26	72.54	1.238	71.473	0.0191	0.0147
2	126.4	1.24	62.56	1.213	61.395	0.0211	0.0186
3	106.4	1.22	52.68	1.188	51.537	0.0237	0.0217
4	86.5	1.20	42.72	1.163	41.892	0.0269	0.0194
5	66.6	1.17	32.96	1.138	32.331	0.0295	0.0191
6	46.6	1.15	22.92	1.113	22.677	0.0321	0.0106
					$\frac{\Sigma}{6} \cdot 100\%$	2.54	1.73

Tablica 5-12. podaci o gustoći pri standardnim i ležišnim uvjetima, te tlaku zasićenja fluida iz PVT studije iz 1971. godine.

Parametar	Laboratorijski podaci	Simulirani podaci	Apsolutna relativna pogreška
$\rho_{osc}$ , kg/m <sup>3</sup>	873,3	841,473	3,64
$\rho_{orc}$ , kg/m <sup>3</sup>	757,12	757,122	0
P <sub>b</sub> , bar	151,7	151,7	0



Tablica 5-13. podaci o gustoći pri standardnim i ležišnim uvjetima, te tlaku zasićenja fluida iz PVT studije iz 2014. godine.

Parametar	Laboratorijski podaci	Simulirani podaci	Apsolutna relativna pogreška
$\rho_{osc}$ , kg/m <sup>3</sup>	893,6	875,6	2,01
$\rho_{orc}$ , kg/m <sup>3</sup>	792,61	816,2	3,28
P <sub>b</sub> , bar	146,4	141,6	2,97

Nakon unosa podataka dobivenih laboratorijskim analizama radi se inicijalni račun, odnosno provedba eksperimenata (iz kojih su laboratorijski dobiveni navedeni uneseni podaci) unutar softvera (rezultati, te relativne apsolutne pogreške dane u tablicama 5-8. do 5-13.). Provedba eksperimenata i testova unutar softvera prije bilo kakve izmjene (ili regresijom, ili ručno) je napravljena radi određivanja pristupa podešavanja jednadžbe stanja tj. smjera u kojem se pristupa regresiji, te mogućih promjena težina parametara koji imaju veću pogrešku kako bi se dobilo što bolje poklapanje podataka dobivenih laboratorijskom analizom i onih koji su dobiveni računski.

6. Nakon što su dobiveni inicijalni rezultati, prije bilo kakve promjene svojstava, pristupa se regresiji. Regresija, kao što je opisano, je promjena svojstava komponenata kako bi se dobilo što bolje poklapanje eksperimentalnih i računski dobivenih podataka. U okviru ovog rada, s obzirom na količinu i starost (točnost) podataka, sve ispod 5% relativne apsolutne pogreške smatra se dobrim rezultatom i staje se sa regresijom. Budući da su za PVT studiju iz 2014. godine svi rezultati eksperimenata unutar softvera već ispod 5% (prije regresije), regresija na taj sastav neće se provoditi. Za sastav iz PVT studije iz 1971. godine regresija je rađena u jednom koraku. U regresiji, promjena svojstava vršena je samo na pseudokomponentama sastava. Svojstva čistih komponenti (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub>) nisu mijenjana. U tablici 5-14 dana su svojstva svih komponenti prije regresije.

Tablica 5-14. Svojstva svih komponenti prije regresije

	Mol. udio %	T <sub>c</sub> °C	P <sub>c</sub> bar	acc. faktor	Ω <sub>a</sub>	Ω <sub>b</sub>	V <sub>c</sub> m <sup>3</sup> /kg mol	M kg/mol	T <sub>B</sub> °C	γ	Vol. pomak
N <sub>2</sub>	0.56	-147.28	33.92	0.04	0.46	0.08	0.09	28.01	-195.75	1.03	-0.15
CO <sub>2</sub>	21.12	30.94	73.98	0.24			0.09	44.01	-78.45	1.10	-0.10
C <sub>1</sub>	17.84	-82.51	46.41	0.01			0.10	16.04	-161.55	0.41	-0.15
C <sub>2</sub>	3.25	32.11	48.84	0.10			0.15	30.10	-88.55	0.55	-0.10
C <sub>3</sub>	2.34	96.67	42.57	0.15			0.20	44.10	-42.05	0.58	-0.09
iC <sub>4</sub>	0.44	134.83	36.48	0.18			0.26	58.10	-11.75	0.60	-0.08
nC <sub>4</sub>	0.93	151.83	37.97	0.20			0.26	58.10	-0.45	0.60	-0.06
iC <sub>5</sub>	0.28	187.67	33.31	0.23			0.31	72.20	27.85	0.62	-0.04
nC <sub>5</sub>	0.35	196.44	33.75	0.25			0.30	72.20	36.05	0.63	-0.04
C <sub>6</sub>	0.30	234.50	30.32	0.30			0.37	86.20	68.75	0.66	-0.01
C <sub>7- C<sub>11</sub></sub>	20.88	389.97	25.48	0.42			0.55	150.92	179.52	0.81	0.01
C <sub>12- C<sub>15</sub></sub>	10.97	512.36	18.15	0.63			0.85	222.39	301.96	0.87	0.07
C <sub>16- C<sub>36</sub></sub>	20.73	644.88	11.81	0.95			1.36	356.86	464.45	0.93	0.22

Prvi korak regresije uključivao je regresiju s obzirom na volumni faktor nafte i plinski faktor odnosno eksperiment diferencijalnog otparavanja jer su ti podaci nakon inicijalnog računa odstupali više od 5%. Pokušaj regresije bio je sa promjenom kritične temperature (T<sub>c</sub>), kritičnog tlaka (P<sub>c</sub>), acentričnog faktora, volumnog pomaka i binarnih interakcijskih parametara za sve tri pseudokomponente.

Tablica 5-15. Prikaz svojstava komponenti nakon prve regresije (prikazane su samo pseudokomponente s obzirom da kod svojstava samo tih komponenata sastava dolazi do promjene)

	Mol. udio %	T <sub>C</sub> °C	P <sub>C</sub> bar	Acc. faktor	Ω <sub>a</sub>	Ω <sub>b</sub>	V <sub>c</sub> m <sup>3</sup> /kg mol	M kg/mol	T <sub>B</sub> °C	γ	Vol. pomak
C <sub>7</sub> - C <sub>11</sub>	20,88	239,58	27,14	0,30	0,46	0,08	0,55	150,9	179,5	0,81	-0,08
C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub>	10,97	540,59	18,50	0,69			0,85	222,4	302,0	0,87	0,00
C <sub>16</sub> - C <sub>36</sub>	20,73	658,55	11,97	0,97			1,36	356,9	464,4	0,93	0,23

Tablica 5-16. Podaci o relativnom volumenu dobiveni računskom provedbom (nakon regresije) eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji.

Korak	Tlak, bar	Relativni volumen		Apsolutna relativna pogreška
		Laboratorijski podaci	Simulirani podaci	
1	344,6	0,966	0,968	0,0015
2	278,4	0,978	0,977	0,0008
3	242,5	0,984	0,983	0,0013
4	207,9	0,990	0,989	0,0013
5	172,6	0,996	0,996	0,0006
6	151,7	1,000	1,002	0,0012
7	148,8	1,005	1,008	0,0030
8	145,9	1,010	1,015	0,0050
9	144,1	1,014	1,020	0,0065
10	142,0	1,017	1,026	0,0084
			$\frac{\Sigma}{10} \cdot 100\%$	0,297

U tablici 5-15. prikazana su svojstva komponenti nakon regresije. Tablicama 5-16, 5-17 i 5-18 dani su rezultati računa eksperimenata, nakon regresije s pripadajućim relativnim apsolutnim pogreškama. Treba napomenuti kako je ograničen relativni

pomak svojstava ograničen kako bi se potencijalno izbjegla nerealna rješenja. Fluid sastava iz PVT studije iz 2014. isključen je iz regresije jer su relativne apsolutne pogreške prihvatljive.

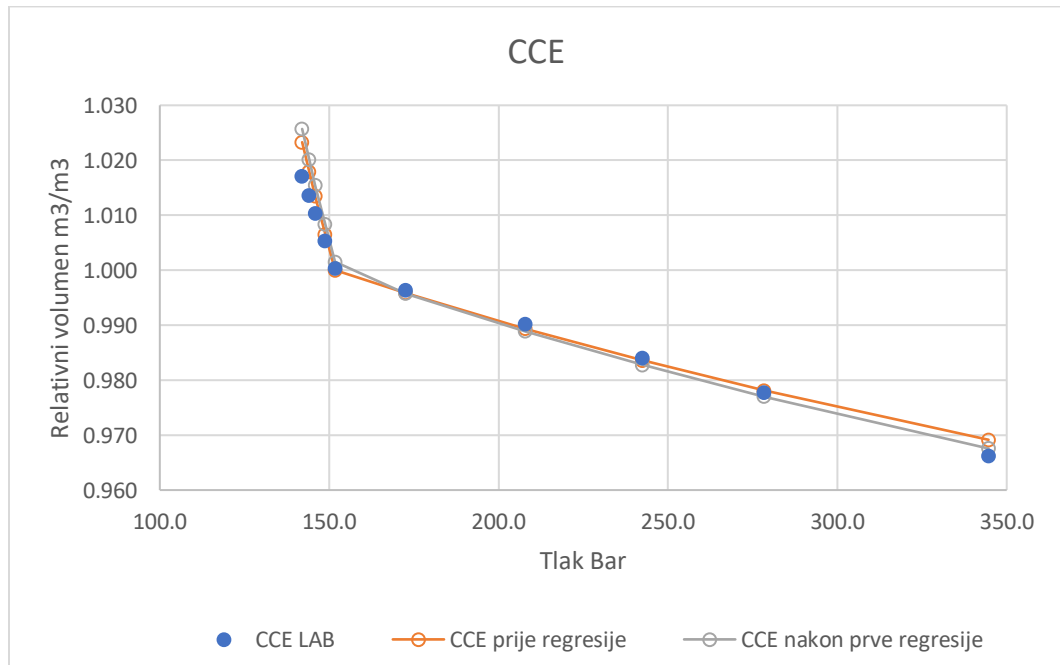
Tablica 5-17. Podaci o plinskom faktoru i volumnom faktoru nafte dobiveni računskom provedbom (prije regresije) eksperimenta diferencijalnog otparavanja fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji.

Korak	Tlak, bar	Laboratorijski podaci		Simulirani podaci		Apsolutna relativna pogreška	
		B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>	B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>	B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>
1	151,7	1.290	72.755	1.271	74.191	0.0145	0.0197
2	142,3	1.286	67.823	1.257	69.057	0.0221	0.0182
3	132,7	1.271	62.824	1.243	63.920	0.0222	0.0174
4	114,8	1.251	53.709	1.218	54.577	0.0263	0.0162
5	92,7	1.217	42.788	1.187	43.425	0.0246	0.0149
6	72,7	1.188	33.182	1.159	33.650	0.0238	0.0141
7	57,9	1.168	26.216	1.139	26.575	0.0246	0.0137
8	38,3	1.141	16.926	1.112	17.142	0.0258	0.0128
9	18,3	1.108	6.832	1.079	6.870	0.0262	0.0054
					$\frac{\Sigma}{9} \cdot 100\%$	2,34%	1,47%

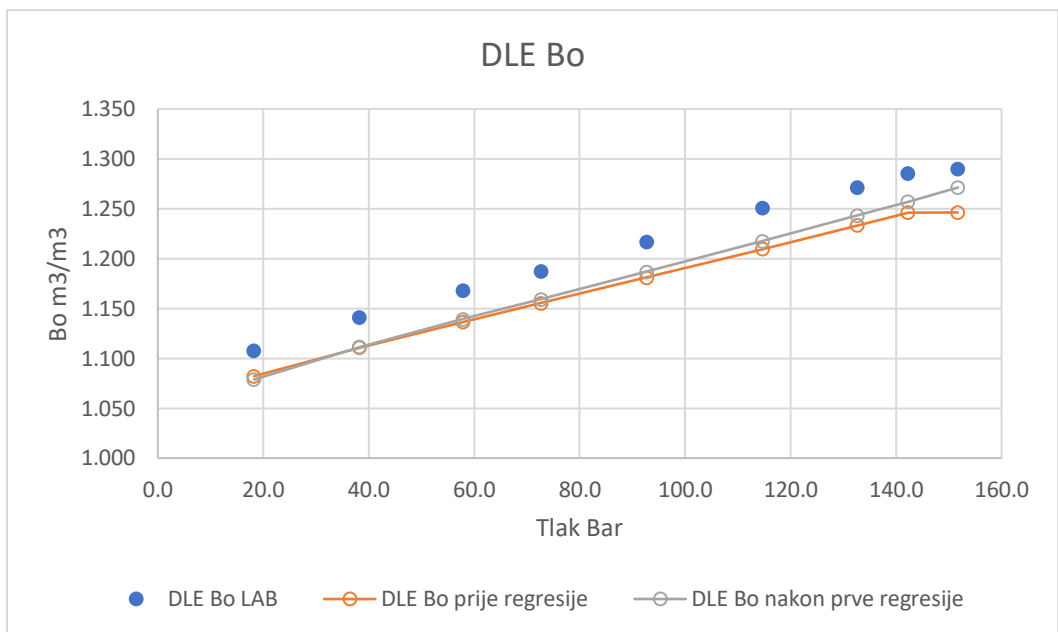
Tablica 5-18. Podaci o gustoći pri standardnim i ležišnim uvjetima, te tlaku zasićenja fluida iz PVT studije iz 1971. godine (nakon regresije).

Parametar	Laboratorijski podaci	Simulirani podaci	Apsolutna relativna pogreška, %
$\rho_{osc}$ , kg/m <sup>3</sup>	873,3	866,112	0,823
$\rho_{orc}$ , kg/m <sup>3</sup>	757,12	775,362	2,409
P <sub>b</sub> , bar	151,7	152,372	0,443

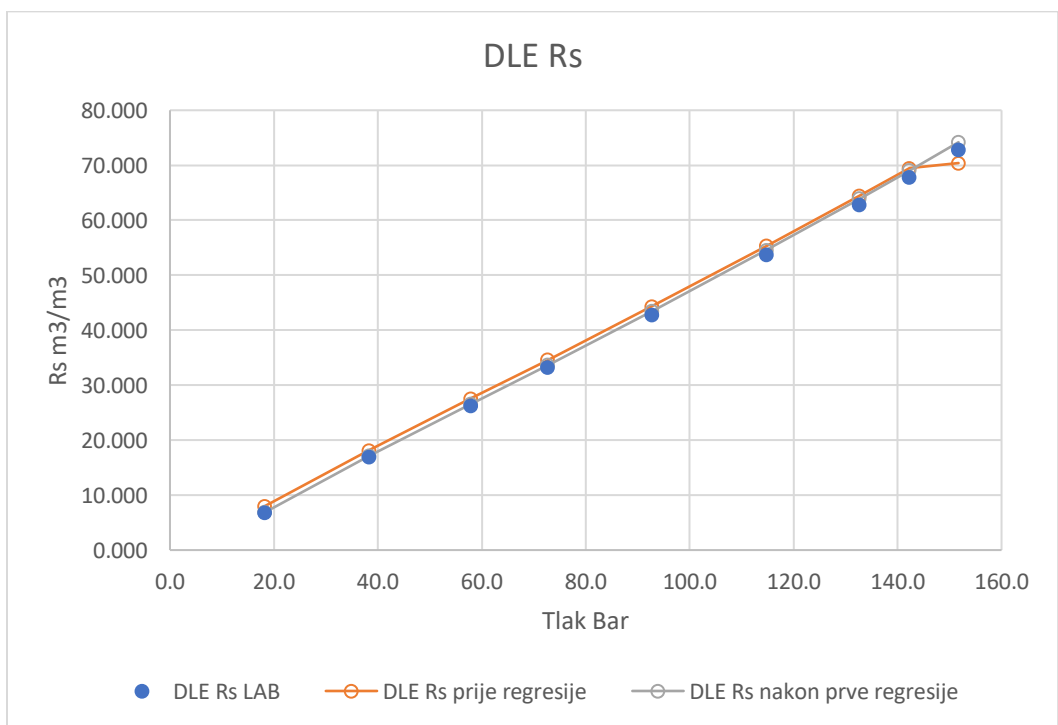
Budući da su postignute zadovoljavajuće relativne apsolutne pogreške (sve su manje od 5%) nema potrebe nastavljati regresiju. Slikama 5-3 do 5-5 prikazani su grafovi koji prikazuju kako su se podaci mijenjali tijekom regresije.



Slika 5-3. Prikaz podataka o relativnom volumenu prije i nakon regresije



Slika 5-4. Prikaz podataka o volumnom faktoru nafte prije i nakon regresije



Slika 5-5. Prikaz podataka o plinskom faktoru prije i nakon regresije

7. Nakon što je postignuto zadovoljavajuće poklapanje podataka, napravljena je kombinirana regresije između dva sastava (tzv. „multi-stream“ regresija). Funkcija „multi-stream“ regresije, odnosno načelo je dobiti podudaranje podataka s jednim skupom svojstava. Svaki „stream“ predstavlja jedan uzorak s vlastitim sastavom i laboratorijskim podacima. Sva svojstva komponenata pojedinih sastava će na kraju biti ista, ali početni set podataka će biti preuzet iz glavnog „stream-a“. U ovom slučaju glavni „stream“ je sastav iz studije iz 2014. godine. Svojstva koja su uključena u regresiju su: kritična temperatura ( $T_c$ ), kritični tlak ( $P_c$ ), acentrični faktor, volumni pomak i binarnih interakcijskih parametri za sve tri pseudokomponente. U tablici 5-17 prikazana s svojstva nakon prve „multi-stream“ regresije, dok su tablicama 5-18 do 5-20 prikazani podaci iz eksperimenata s pripadajućim apsolutnim pogreškama.

Tablica 5-19. Prikaz svojstava pseudokomponenti nakon prve „multi-stream“ regresije.

Pseudokomponenta	Mol. udio %	$T_c$ °C	$P_c$ bar	Acc. faktor	$\Omega_a$	$\Omega_b$	$V_c$ m <sup>3</sup> /kg mol	M kg/mol	$T_B$ °C	$\gamma$	Vol. pomak
C <sub>7</sub> -C <sub>11</sub>	20,88	239,58	30,01	0,30	0,46	0,08	0,55	150,92	179,52	0,81	-0,10
C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub>	10,97	573,89	17,68	0,71			0,92	222,39	301,96	0,87	0,02
C <sub>16</sub> -C <sub>36</sub>	20,73	703,83	11,93	1,05			1,41	356,86	464,45	0,93	0,23

Tablica 5-20. Podaci o relativnom volumenu dobiveni računskom provedbom (nakon prve „multi-stream“ regresije) eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji.

Korak	Tlak, bar	Relativni volumen		Apsolutna relativna pogreška
		Laboratorijski podaci	Simulirani podaci	
1	344,6	0,966	0,972	0,006
2	278,4	0,978	0,980	0,002
3	242,5	0,984	0,985	0,001
4	207,9	0,990	0,990	0,000
5	172,6	0,996	0,996	0,000
6	151,7	1,000	1,000	0,001
7	148,8	1,005	1,002	0,003
8	145,9	1,010	1,009	0,001
9	144,1	1,014	1,014	0,000
10	142,0	1,017	1,019	0,002
			$\frac{\Sigma}{10} \cdot 100\%$	0,169%

S obzirom na preveliku pogrešku kod plinskog faktora ( $R_s$ ), nastavlja se s regresijom. Osim dosadašnjih svojstava koja su mijenjana regresijom, u svrhu boljeg poklapanja podataka, u regresijusu dodani parametri  $\Omega_a$  i  $\Omega_b$ . Nakon dodatne regresije tablicama 5-21 do 5-24 prikazana su svojstva i podaci dobiveni računalnim eksperimentima sa pripadajućim relativnim apsolutnim pogreškama.



Tablica 5-21. Podaci o plinskom faktoru i volumnom faktoru nafte dobiveni računskom provedbom (nakon prve „multi-stream“ regresije) eksperimenta diferencijalnog otparavanja fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji.

Korak	Tlak, bar	Laboratorijski podaci		Simulirani podaci		Apsolutna relativna pogreška	
		B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>	B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>	B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>
1	151,7	1,290	72,755	1,253	72,997	0,0290	0,0395
2	142,3	1,286	67,823	1,242	68,985	0,0336	0,0529
3	132,7	1,271	62,824	1,229	63,819	0,0337	0,0482
4	114,8	1,251	53,709	1,204	54,438	0,0375	0,0703
5	92,7	1,217	42,788	1,174	43,260	0,0355	0,0513
6	72,7	1,188	33,182	1,147	33,475	0,0343	0,0320
7	57,9	1,168	26,216	1,127	26,399	0,0348	0,0191
8	38,3	1,141	16,926	1,101	16,959	0,0355	0,0129
9	18,3	1,108	6,832	1,069	6,655	0,0353	0,2718
					$\frac{\Sigma}{9} \cdot 100\%$	3,44	6,64

Tablica 5-22. Podaci o gustoći pri standardnim i ležišnim uvjetima, te tlaku zasićenja fluida iz PVT studije iz 1971. godine (nakon prve „multi-stream“ regresije).

	Laboratorijski podaci	Simulirani podaci	Apsolutna relativna pogreška, %
$\rho_{osc}, \text{kg/m}^3$	873,3	844,952	3,246
$\rho_{orc}, \text{kg/m}^3$	757,12	767,586	1,372
P <sub>b</sub> , bar	151,7	149,619	1,382

Tablica 5-23. Prikaz svojstava pseudokomponenti nakon druge „multi-stream“ regresije.

	Mol. udio %	T <sub>C</sub> °C	P <sub>C</sub> bar	Acc. faktor	Ω <sub>a</sub>	Ω <sub>b</sub>	V <sub>c</sub> m <sup>3</sup> /kg mol	M kg/mol	T <sub>B</sub> °C	γ	Vol. pomak
C <sub>7</sub> - C <sub>11</sub>	20,88	213,24	40,36	0,33	0,96	0,16	0,55	150,92	179,52	0,81	1,08
C <sub>12</sub> - C <sub>15</sub>	10,97	583,04	28,06	1,11	0,96	0,16	0,92	222,39	301,96	0,87	0,70
C <sub>16</sub> - C <sub>36</sub>	20,73	725,41	16,44	1,38	0,96	0,16	1,41	356,86	464,45	0,93	0,25

Tablica 5-24. Podaci o relativnom volumenu dobiveni računskom provedbom (nakon druge „multi-stream“ regresije) eksperimenta ekspanzije konstantnog sastava fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji.

Korak	Tlak, bar	Relativni volumen		Apsolutna relativna pogreška
		Laboratorijski podaci	Simulirani podaci	
1	344,6	0,966	0,964	0,002
2	278,4	0,978	0,975	0,003
3	242,5	0,984	0,981	0,003
4	207,9	0,990	0,987	0,003
5	172,6	0,996	0,995	0,001
6	151,7	1,000	1,000	0,001
7	148,8	1,005	1,003	0,003
8	145,9	1,010	1,009	0,001
9	144,1	1,014	1,013	0,000
10	142,0	1,017	1,019	0,001
			$\frac{\Sigma}{10} \cdot 100\%$	0,185 %

Tablica 5-25. Podaci o plinskom faktoru i volumnom faktoru nafte dobiveni računskom provedbom (nakon druge „multi-stream“ regresije) eksperimenta diferencijalnog otparavanja fluida iz PVT studije iz 1971. godine po koracima tlaka danima u studiji.

Korak	Tlak, bar	Laboratorijski podaci		Simulirani podaci		Apsolutna relativna pogreška	
		B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>	B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>	B <sub>od</sub>	R <sub>s</sub>
1	151,7	1,290	72,755	1,251	75,521	0,0301	0,0063
2	142,3	1,286	67,823	1,241	71,044	0,0348	0,0246
3	132,7	1,271	62,824	1,228	65,581	0,0345	0,0219
4	114,8	1,251	53,709	1,203	55,722	0,0377	0,0483
5	92,7	1,217	42,788	1,174	44,026	0,0349	0,0345
6	72,7	1,188	33,182	1,148	33,834	0,0331	0,0217
7	57,9	1,168	26,216	1,129	26,508	0,0330	0,0150
8	38,3	1,141	16,926	1,104	16,888	0,0321	0,0086
9	18,3	1,108	6,832	1,077	6,554	0,0279	0,2524
					$\frac{\Sigma}{9} \cdot 100\%$	3,31%	4,82%

Tablica 5-26. Podaci o gustoći pri standardnim i ležišnim uvjetima, te tlaku zasićenja fluida iz PVT studije iz 1971. godine (nakon druge „multi-stream“ regresije).

Parametar	Laboratorijski podaci	Podaci dobiveni računski koristeći softver	Relativna apsolutna pogreška, %
$\rho_{osc}$ , kg/m <sup>3</sup>	873,3	837,433	4,107
$\rho_{orc}$ , kg/m <sup>3</sup>	757,12	769,143	1,588
P <sub>b</sub> , bar	151,7	150,004	1,118

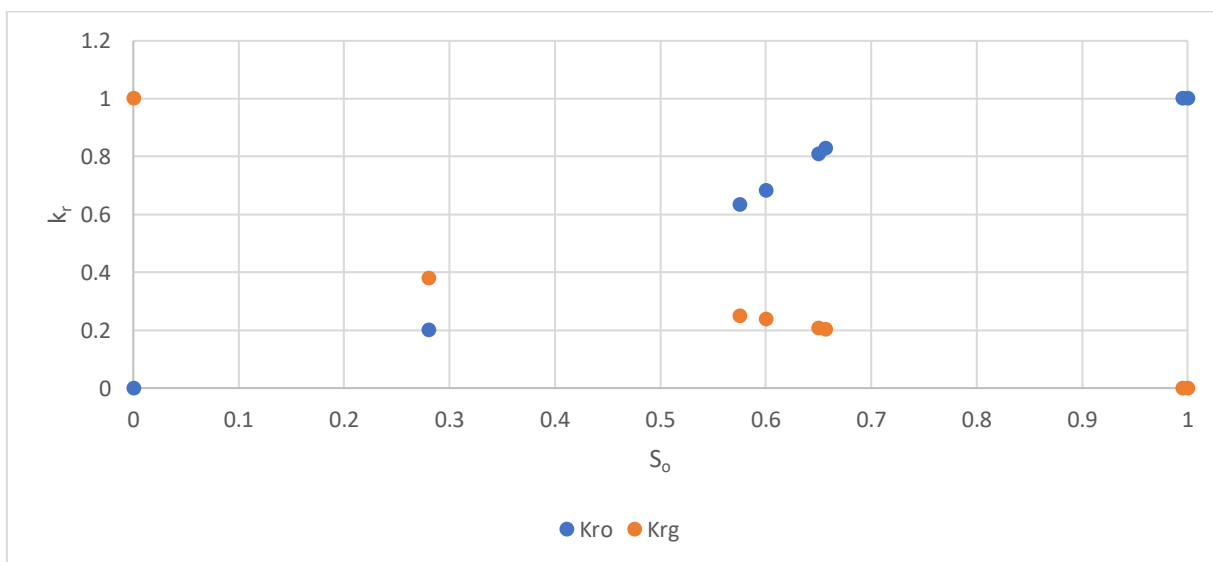
S obzirom da su sve relativne apsolutne pogreške ispod 5% ovdje se staje s regresijom i PVT model je dovoljno dobar kako bi se za zadovoljavajućom preciznošću mogla napraviti simulacija testa istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera te ispitivanje bubrenja nafte.

## 6. SIMULACIJA ISTISKIVANJA NAFTE IZ CIJEVI MALOG PROMJERA I ISPITIVANJA BUBRENJA NAFTE

Budući da je jednačba stanja dobro podešena, PVT model se smatra dobrim i može se pristupiti simulaciji istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera te simulacija testa bubrenja nafte. Simulacijom navedenih testova dobiju se bitni podaci minimalnog tlaka miješanja, isto kao i ponašanje nafte ukoliko se neka količina CO<sub>2</sub> otopi u ležišnoj nafti.

### 6.1. Simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera za predmetni fluid

Simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera provodila se kroz 10 ćelija gdje je svaka duljine 0,7232 m (dakle, ukupna duljina cijevi malog promjera je 7,232m). Vrijednosti relativnih propusnosti uzete su iz tabličnih vrijednosti koje nudi sam softver (slika 6-1.). Također, stlačivost stijena uzeta je u obzir i iznosi  $1,45 \cdot 10^{-5}$  1/bar. Promjer cijevi (odnosno visina ili širina ćelije) je 0,0035 m. Referentna dubina je 1995 m, temperature je ista kao i izmjerena ležišna, odnosno 125 °C. Simulacija istiskivanja nafte pomoću CO<sub>2</sub> provedena je na ukupno 10 vrijednosti tlaka. Za protok odnosno količinu utisnutog CO<sub>2</sub> uzeta je vrijednost od  $4 \cdot 10^{-5}$  m<sup>3</sup>/h, dok se ne postigne 1,2 utisnutog pornog volumena. Pridruživanjem postignutih iscrpaka (pri navedenom protoku) zadanim vrijednostima tlaka dobije se dva seta podataka u čijem se sjecištu linearnih aproksimacija očitava minimalni tlak miješanja fluida.

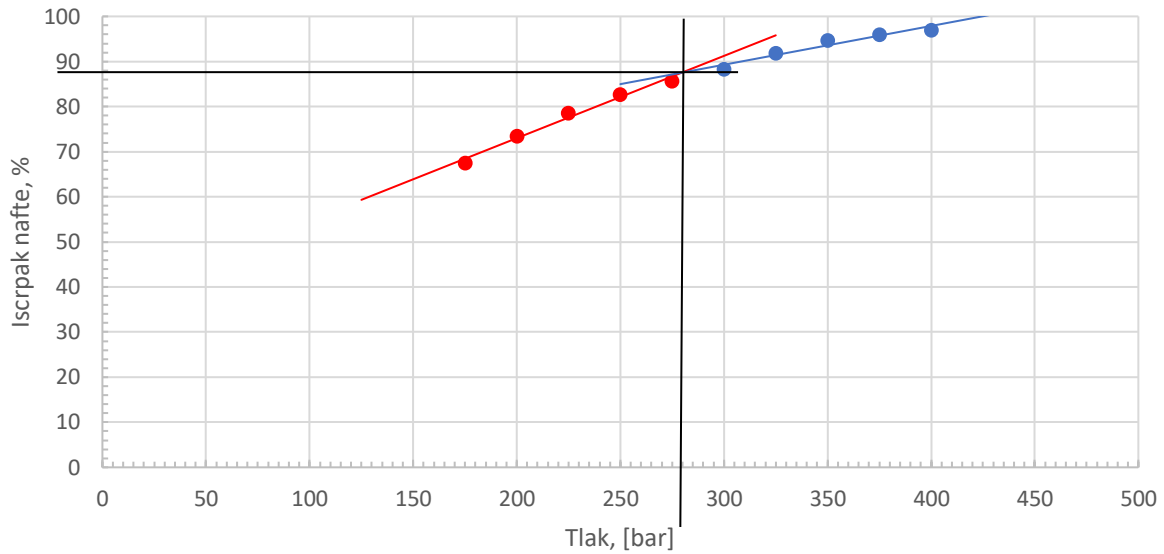


Slika 6-1. Prikaz relativnih propusnosti korištenih u simulaciji

Standardni uvjet za minimalni tlak miješanja je 90-postotni iscrpak nafte pri 1,2 utisnutog pornog volumena. Prilikom simulacije, iscrpak pri tlaku miješanja bio je nešto manji u oba slučaja. Simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera provedena je na dva modela. Jedan je onaj za sastav studiju iz 1971. gdje je na svojstva rađena samostalna regresija, dok je drugi PVT model bio onaj na koji je rađena „multi-stream“ regresija i pokušaj spajanja svojstava za dvije studije. U prvom slučaju minimalni tlak miješanja očitao je na 277 bara, s pripadajućim iscrpkom od 87% (slika 6-2., tablica 6-1.). U drugom slučaju postignut je tlak miješanja od 274 bara, s pripadajućim iscrpkom 83% (slika 6-3., tablica 6-2.).

Tablica 6-1. Prikaz vrijednosti tlaka s pripadajućim postotnim iscrpcima nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO<sub>2</sub> za sastav iz studije iz 1971. na koji je rađena „multi-stream“ regresija.

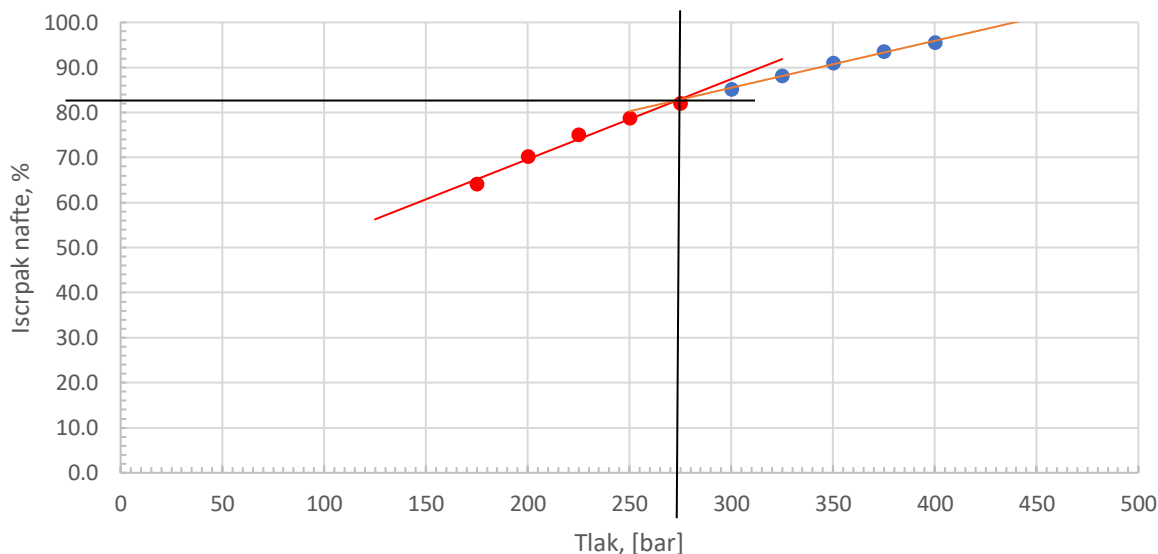
Tlak, bar	Iscrpak, %
175	67,5
200	73,4
225	78,6
250	82,6
275	85,7
300	88,3
325	91,9
350	94,7
375	96
400	97



Slika 6-2. Prikaz sjecišta dvije crte trenda i očitavanja minimalnog tlaka miješanja sa pripadajućim iscrpkom nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO<sub>2</sub> za sastav iz studije iz 1971. na koji je rađena „multi-stream“ regresija.

Tablica 6-2. Prikaz tlakova sa pripadajućim postotnim iscrpcima nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO<sub>2</sub> za samostalni sastav iz studije iz 1971. godine.

Tlak, bar	Iscrpak, %
175	64,1
200	70,3
225	75,1
250	78,8
275	82,1
300	85,2
325	88,1
350	91,0
375	93,6
400	95,5



Slika 6-3. Prikaz sjecišta dvije crte trenda i očitavanja minimalnog tlaka miješanja s pripadajućim iscrpkom nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO<sub>2</sub> za samostalni sastav iz studije iz 1971. godine.

Prema slici 6-3, dobiveni minimalni tlak miješanja iznosi 277 bar, a 274 bar je dobiveni minimalni tlak miješanja na slici 6-2. Podaci se mogu usporediti s podacima iz jedne druge studije (iz 1979. godine), koja je rađena na uzorcima s istog naftnog polja, a u kojoj je tlak miješanja eksperimentalno izmjeren na 273 bara. Minimalni tlak miješanja dobiven u ovom radu ne odstupa daleko od mjerenog, iako je mjereni minimalni tlak miješana mjeren na uzorku koji nije isti. Osim razlike u uzorcima, postoji razlika u određivanju tlaka miješanja. U spomenutoj studiji tlak miješanja se određivao tako da se set dobivenih podataka aproksimirao linearnom krivuljom na grafu „tlak-iscrpak“ te je presjecište tog pravca s linijom 90% iscrpka smatrano minimalnim tlakom miješanja.

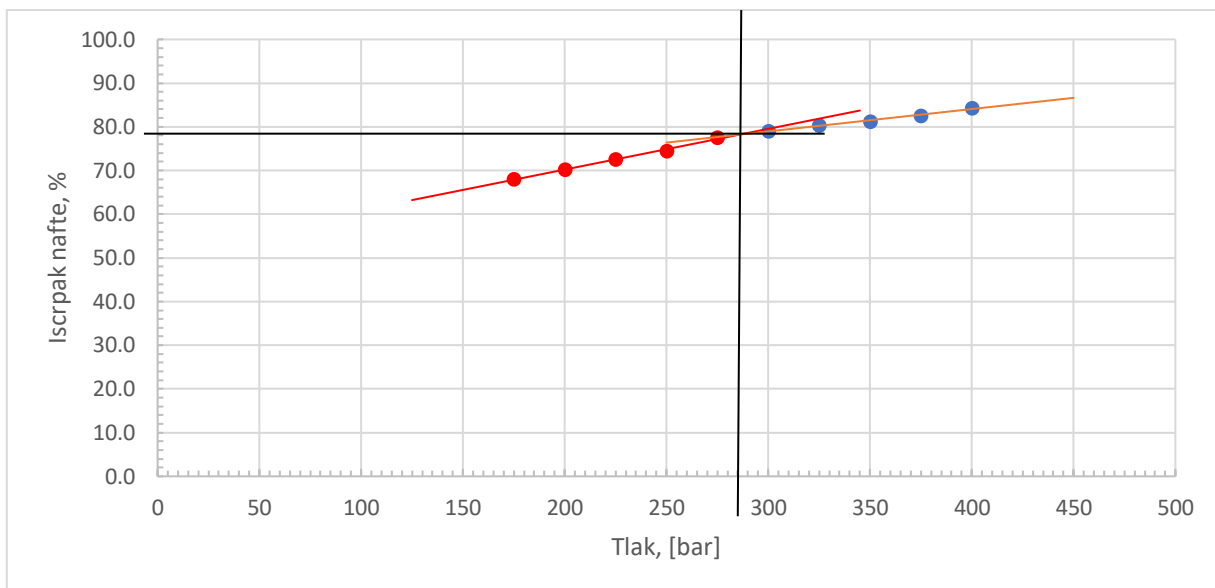
Osim ova dva sastava simulirani su eksperimenti istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera pri uvjetima minimalnog tlaka koji je zabilježen u predmetnom naftnom ležištu (s obzirom da su nema podataka minimalnog tlaka za pojedinu bušotinu). Sastav se mijenja kada tlak u ležištu padne ispod tlaka zasićenja te je zbog toga potrebno dobiti minimalni tlak miješanja pri takvom sastavu (kada je tlak u ležištu ispod tlaka zasićenja). Sastavi koji su uzeti za simulaciju pri uvjetima minimalnog tlaka u ležištu dobiveni su simuliranim testom diferencijalnog otparavanja na najmanji zabilježeni tlak tijekom proizvodnog vijeka naftnog



ležišta od 141,5 bara. Diferencijalno otparavanje simulirano je na početne sastave iz S1971. godine i S2014. godine. U tablicama 6-3 i 6-4 dani su simulirani tlakovi i pripadni dobiveni iscrpci za novodobivene sastave pri tlaku ležišta od 141,5 bara. S tim u vezi na slikama 6-4 i 6-5 dani su grafički prikazi očitavanja minimalnog tlaka miješanja za nove sastave. Također u tablici 6-5 dan je pregled svih minimalnih tlakova miješanja pri određenim p, T uvjetima za pojedini sastav iz pojedine PVT studije. Na slici 6-6 dan je grafički prikaz svih simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera te usporedba sa studijom S1979 godine.

Tablica 6-3. Prikaz tlakova sa pripadajućim postotnim iscrpcima nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO<sub>2</sub> za novodobiveni sastav na minimalnom tlaku ležišta za studiju iz 1971. godine.

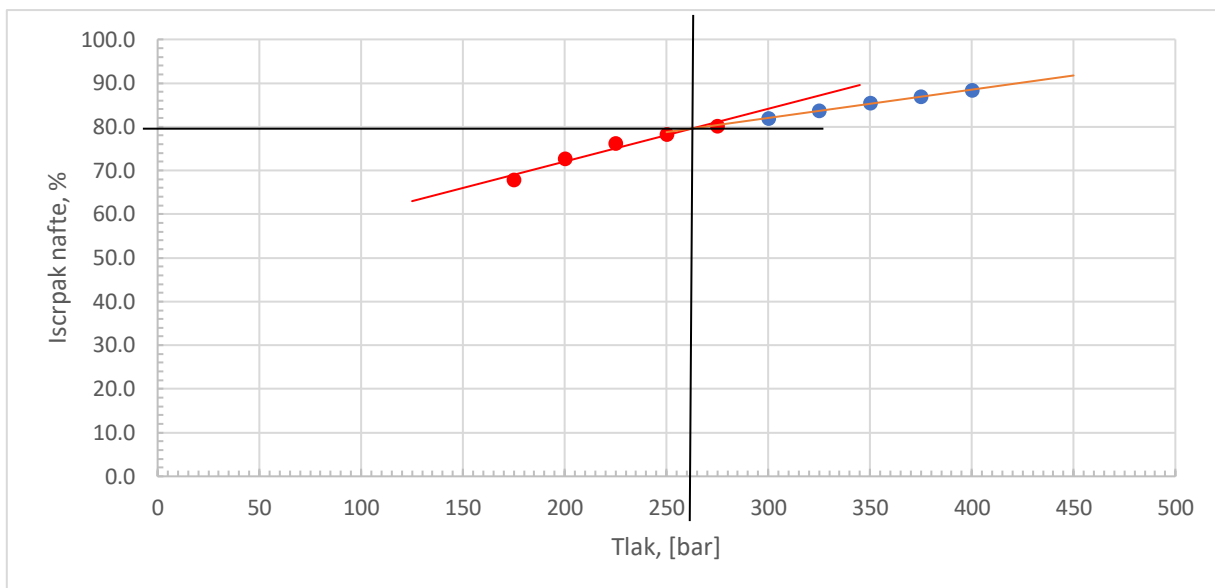
Tlak, bar	Iscrpak, %
175	68,0
200	70,2
225	72,5
250	74,5
275	77,5
300	79,0
325	80,4
350	81,2
375	82,6
400	84,3



Slika 6-4. Prikaz sjecišta dvije crte trenda i očitavanja minimalnog tlaka miješanja s pripadajućim iscrpkom nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO<sub>2</sub> za novodobiveni sastav pri minimalnom tlaku ležišta za studiju iz 1971. godine.

Tablica 6-4. Prikaz tlakova sa pripadajućim postotnim iscrpcima nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO<sub>2</sub> za novodobiveni sastav na minimalnom tlaku ležišta za studiju iz 2014. godine.

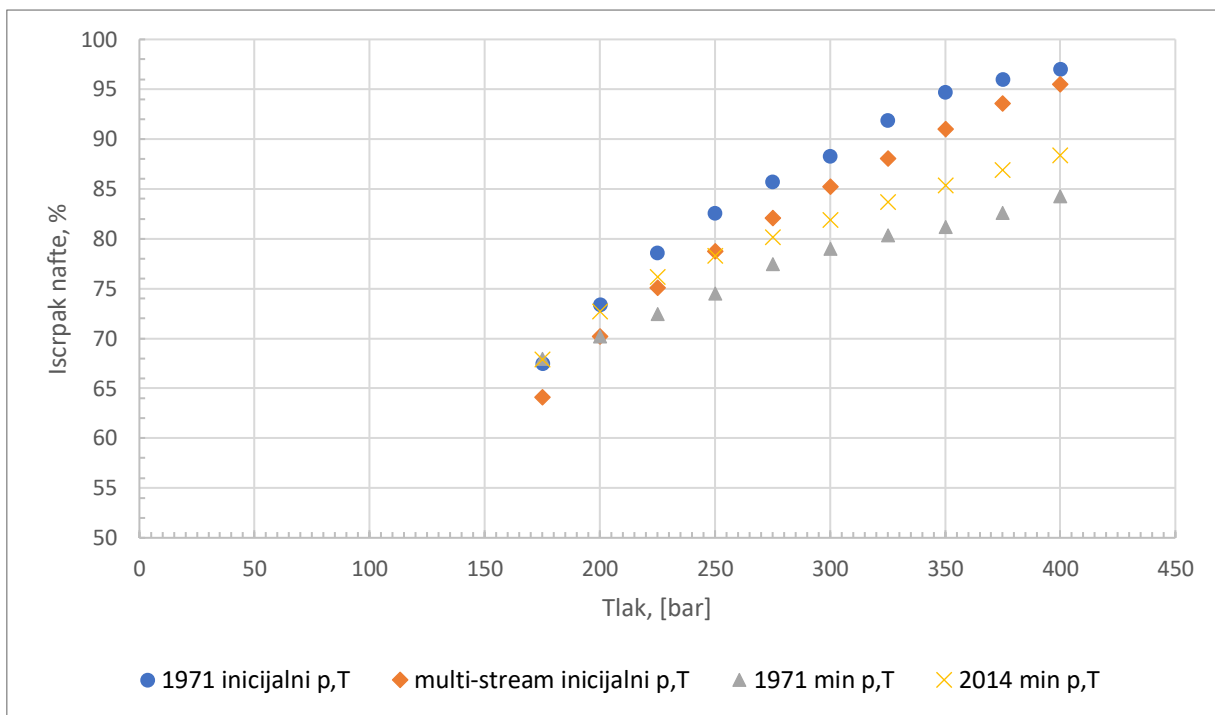
Tlak, bar	Iscrpak, %
175	67,9
200	72,7
225	76,2
250	78,3
275	80,2
300	81,9
325	83,7
350	85,4
375	86,9
400	88,4



Slika 6-5. Prikaz sjecišta dvije crte trenda i očitavanja minimalnog tlaka miješanja s pripadajućim iscrpkom nafte pri utisnutom 1,2 pornog volumena CO<sub>2</sub> za novodobiveni sastav pri minimalnom tlaku ležišta za studiju iz 2014. godine.

Tablica 6-5. Prikaz svih dobivenih rezultata minimalnih tlakova miješanja sa pripadnim uvjetima i godina studija iz kojih su uzeti sastavi

Uvjet (p, T)	Minimalni tlak miješanja, bar	
	Studija	Simulirano
S1971 (190 bar, 125 °C)	-	274
multi-stream S1971-S2014 (167 bar, 125°C)	-	277
S1971 (141,5 bar, 125 °C)	-	286
S1979 (167 bar, 125°C)	273	-
S2014 (141,5 bar, 125°C)	-	262



Slika 6-6. Grafički prikaz svih simuliranih testova istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera

## 6.2. Simulacija bubrenja nafte za predmetni fluid

Simulacijom bubrenja nafte želi se vidjeti kako će se mijenjati svojstva ležišnog fluida u kontaktu s CO<sub>2</sub>. Čak i pri miješivom istiskivanju jedan dio CO<sub>2</sub> će se otopiti u nafti. Simulacija bubrenja nafte provedena je tako da je u koracima utisnut sve veći molarni postotak CO<sub>2</sub> u naftu u ležišnim uvjetima (od 0 do 40%). Kao što je i očekivano, dogodio se pad u gustoći nafte kao i smanjenje njene viskoznosti, što za posljedicu u ležištu znači veća relativna propusnost za naftu. U tablicama 6-5 do 6-8 dani su rezultati simulacije bubrenja nafte.

Tablica 6-6. Rezultati simulacije bubrenja nafte za slučaj samostalnog sastava iz PVT studije iz 1971. godine.

Temperatura, °C	Utisnuti fluid, mol%	Utisnuti fluid volumno, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Tlak zasićenja, bar	Gustoća nafte, kg/m <sup>3</sup>	Viskoznost nafte, mPas	Volumni faktor nafte, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Plinski faktor, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
125,00	0,00	0,00	152,24	774,84	0,57	1,27	75,27
125,00	10,00	13,99	173,50	773,75	0,52	1,32	94,44
125,00	20,00	31,47	199,02	772,91	0,46	1,39	118,55
125,00	30,00	53,95	230,61	772,65	0,40	1,47	149,81
125,00	40,00	83,91	270,95	773,60	0,35	1,57	191,94

Tablica 6-7. Rezultati simulacije bubrenja nafte za slučaj sastava iz PVT studije iz 1971. godine na kojem je rađena „multi-stream“ regresija.

Temperatura, °C	Utisnuti fluid, mol%	Utisnuti fluid volumno, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Tlak zasićenja, bar	Gustoća nafte, kg/m <sup>3</sup>	Viskoznost nafte, mPas	Volumni faktor nafte, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Plinski faktor, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
125,00	0,00	0,00	149,62	767,59	0,69	1,25	73,83
125,00	10,00	13,85	169,49	767,35	0,62	1,30	92,59
125,00	20,00	31,17	193,15	767,33	0,55	1,36	116,18
125,00	30,00	53,44	222,04	767,76	0,47	1,44	146,75
125,00	40,00	83,13	258,14	769,02	0,40	1,55	187,90

Tablica 6-8. Rezultati simulacije bubrenja nafte za slučaj novodobivenog sastava pri uvjetima minimalnog tlaka u ležištu za PVT studiju iz 1971. godine.

Temperatura, °C	Utisnuti fluid, mol%	Utisnuti fluid volumno, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Tlak zasićenja, bar	Gustoća nafte, kg/m <sup>3</sup>	Viskoznost nafte, mPas	Volumni faktor nafte, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Plinski faktor, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
125,00	0,00	0	141,504	769,384	0,493489	1,35833	74,2453
125,00	10,00	12,5538	173,448	769,41	0,465972	1,43088	96,066
125,00	20,00	28,2461	213,52	770,633	0,434653	1,51437	123,202
125,00	30,00	48,4219	265,104	773,798	0,401884	1,61194	157,861
125,00	40,00	75,323	335,885	780,556	0,371335	1,72764	203,728

Tablica 6-9. Rezultati simulacije bubrenja nafte za slučaj novodobivenog sastava pri uvjetima minimalnog tlaka u ležištu za PVT studiju iz 2014. godine.

Temperatura, °C	Utisnuti fluid, mol%	Utisnuti fluid volumno, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Tlak zasićenja, bar	Gustoća nafte, kg/m <sup>3</sup>	Viskoznost nafte, mPas	Volumni faktor nafte, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	Plinski faktor, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
125,00	0,00	0	141,525	793,883	0,537436	1,23631	70,5294
125,00	10,00	13,5906	157,991	792,183	0,489731	1,28018	87,6969
125,00	20,00	30,5787	176,913	790,266	0,43701	1,3346	109,105
125,00	30,00	52,4207	199,094	788,136	0,381377	1,40402	136,578
125,00	40,00	81,5433	225,712	785,845	0,325066	1,49576	173,156

## 7. ZAKLJUČAK

Revizijom stare PVT studije te integracijom podataka iz novije studije napravljena su tri PVT modela odnosno prilagođene su tri jednadžbe stanja. Prva jednadžba stanja prilagođena je u modelu sa sastavom iz S1971, te je također korištena u simulacijama sa sastavom koji je dobiven iz početnog sastava S1971 simulacijom testa diferencijalnog otparavanja na uvjete minimalnog zabilježenog tlaka u ležištu. Druga jednadžba stanja prilagođena je sastavima koji su uzeti iz S1971 i S2014 pomoću tzv. multi-stream regresije, gdje se radi nelinearna regresija jednadžbe stanja obzirom na podatke, sastave i uvjete iz obje studije. Treća jednadžba stanja prilagođena je najnovijem dostupnom sastavu rekombinirane ležišne nafte iz S2014. Prvi model, odnosno prvi slučaj, u okviru ovog rada bio je model izgrađen na sastavu samo prve starije studije koja je napravljena 1971. godine na uzorku nafte koji je uzet iz zbirnog separatora nekoliko bušotina. Kako je tada nedostajala ekstenzivna laboratorijska analiza te su upitni uvjeti uzorkovanja i točnost podataka, napravljen je drugi slučaj gdje se iskoristila novija studije iz 2014. godine, za koju postoje ekstenzivni podaci i preciznije određena svojstva ležišne nafte.

Nakon što su jednadžbe stanja podešene te su greške poklapanja podataka, između laboratorijskih i simuliranih, sve svedene ispod 5%, na osnovu takvih PVT modela rađena je simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera te ispitivanje bubrenja nafte. Budući da je istiskivanje nafte iz cijevi malog promjera u laboratoriju dugotrajan i težak proces, primjenom simulatora moguće je uštedjeti puno vremena te se može izbjeći dosta potencijalnih problema koji mogu nastati prilikom fizičke izvedbe takvih eksperimenata.

Simulacijom istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera na osnovu navedenih PVT modela, za četiri različita sastava na relevantnim p,T uvjetima, dobiveni su minimalni tlakovi miješanja i uspoređeni sa postojećim izmjerenim podacima. Iako je općeniti postavljen uvjet za minimalni tlak miješanja iscrpak nafte od 90% to pri simulacijama u sklop ovog rada nije svugdje zadovoljeno. Razlika u rezultatima minimalnih tlakova miješanja između mjerenih i simuliranih podataka (kao i postotak iscrpka pri kojem je određen pojedini minimalni tlak miješanja) može se pripisati manjkavosti određivanja početnog sastava. Simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera je jako osjetljiv na korišteni sastav fluida. Također nakon što je dobiven novi sastav za nove uvjete tlakova korištena je ista jednadžba stanja koja je dobivena za inicijalni sastav. Dodatne modifikacije u vidu promjene binarnih interakcijskih parametara

između CO<sub>2</sub> i težih ugljikovodičnih komponenti kao i modifikacije inicijalnog sastava potrebne su za bolje rezultate minimalnog tlaka miješanja kao i poboljšanje dodatnog iscrpka nafte (kako bi se postiglo željenih 90% iscrpka pri utisnutom volumenu od 1,2 PV).

Nakon što je napravljena simulacija istiskivanja nafte iz cijevi malog promjera, bilo je potrebno proučiti kako će se nafta pojedinog sastava na spomenutim uvjetima ponašati u kontaktu sa CO<sub>2</sub>. Iako je naglasak u sklopu ovog diplomskog rada bio na miješivom istiskivanju nafte pomoću CO<sub>2</sub> (dodatni iscrpak je postignut postizanjem jedne faze između CO<sub>2</sub> i ležišne nafte), čak i prilikom takvog pristupa EOR-u, u praksi, prilikom kontakta CO<sub>2</sub> i ležišne nafte dio CO<sub>2</sub> se otapa u ležišnoj nafti. S tim u vezi napravljena je simulacija testa bubrenja nafte gdje je koracima utisnut određeni postotak CO<sub>2</sub> inkrementalno, te su zabilježeni najbitniji parametri kao što su gustoća i viskoznost nafte u ležišnim uvjetima za određeni utisnuti molni udio CO<sub>2</sub>.



## 8. LITERATURA

1. ARNAUT, M., 2021: *CO<sub>2</sub> - EOR proces i skladištenje CO<sub>2</sub>*  
URL:<https://www.rgn.unizg.hr/hr/component/content/article/223-blog/2846-co2-eor-proces-i-skladistenje-co2>
2. AMAO, A. M., SIDDIQUI, S., MENOVAR H., HERD B. L., 2012: *A New Look at the Minimum Miscibility Pressure (MMP) Determination from Slimtube Measurements*. SPE 153383, SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa Oklahoma, USA, 14-18 April 2012.
3. CRAGOE, C. S., 1929: *Thermodynamic Peoperties of Petroleum Products*. U.S. Dept. of Commerce, Washington, DC 97.
4. EILERTS, C. K., 1947: *Gas Condensate Reservoir Engineering, 1. The Reserve Fluid, Its Composition and Phase Behavior*. Oil & Gas J.
5. EMERA, M. K., SARMA, H. K., 2004: *Use of genetic algorithm to estimate CO<sub>2</sub>-oil minimum miscibility pressure – a key parameter in desin of CO<sub>2</sub> miscible flood*. Journal of Petroleum Science and Engineering 46 (2005) 37-52.
6. FAKHER, S., IMQAM, A., 2020: *A simplified method for experimentally quantifyin crude oil swelling during immiscible carbon dioxide injection*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology
7. KECHUT, N. I., ZAIN Z., AHMAD, N., IBRAHIM, A. R., 1999: *New Experimental Approaches in Minimum Miscibility Pressure (MMP) Determination*. SPE 57286, SPE Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 25-26 October 1999.
8. KNAPP, H.R., DORING, R., OELLRICH, L., PLOCKER, U., PRAUSNITZ, J.M., 1982: *Vapor-liquid equilibria for mixtures of low boiling substances*, Chem. Data Ser., Vol. VI, DECHEMA.
9. KUHAR, B., 2006: *Karakterizacija faznog ponašanja ležišnog fluida jednadžbom stanja na temelju podataka starih PVT analiza*. Diplomski rad, knjižnica Rudarsko-Geološko-Naftnog Fakulteta, Sveučilište u Zagrebu.
10. LEWIS, G. N., 1908: *The osmotic pressure of concentrated solutions, and the laws of the perfect solution*. J. Am. Chem. Soc. 30, 668-683.

11. NAGY, Z., SHIRKOVSKIY, A., 1982: *Mathematical Simulation of Natural Gas Condensation Processes Using the Peng Robinson Equation of State*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana.
12. PENG, D.-Y., ROBINSON, D.B., 1976: *A new two-constant equation of state*, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15, str. 59–64.
13. PETROVIĆ, V., 2018: *Primjena kubične jednadžbe stanja na prošireni opis PVT svojstava fluida*. Diplomski rad, knjižnica Rudarsko-Geološko-Naftnog Fakulteta, Sveučilište u Zagrebu.
14. RANDALL, T. E., BENNIO, D. B., 1989: *Laboratory factors influencing slim tube test results*. The Journal of Canadian Petroleum Technology, Vol. 28, No. 4.
15. SEČEN, J., 2002: *Razrada ležišta ugljikovodika*, knjiga, Rudarsko geološko naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu.
16. STANDING, M. B., 1974: *Petroleum Engineering Data Book*. Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway.
17. VULIN, D., 2020: *Projektiranje razrade ugljikovodika*, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko geološko naftni fakultet.
18. VULIN, D., GAĆINA, M., BILIČIĆ, V., 2018: *Slim-tube simulators model for carbon dioxide enhanced oil recovery*. The Mining-Geology-Petroleum bulletin, 2014 pp. 37-49.
19. WU, R. S., BATYCKY, J. P., 1990: *Evaluation of miscibility from slim tube tests*. The Journal of Canadian Petroleum Technology, Vol. 29, No. 6.

## IZJAVA

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno na temelju znanja i vještina stečenih na Rudarsko-geološko-naftnom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, pod nadzorom mentora, koristeći se navedenim softverom i navedenom literaturom.

TIN KRZNARIĆ

---



KLASA: 602-01/22-01/207  
URBROJ: 251-70-12-22-2  
U Zagrebu, 04.11.2022.

**Tin Krznarić, student**

## RJEŠENJE O ODOBRENJU TEME

Na temelju vašeg zahtjeva primljenog pod KLASOM 602-01/22-01/207, URBROJ: 251-70-12-22-1 od 04.11.2022. priopćujemo vam temu diplomskog rada koja glasi:

### REVIZIJA STARE PVT STUDIJE U SVRHU IZRADE KOMPONENTNOG SIMULACIJSKOG MODELA UTISKIVANJA CO<sub>2</sub> U NAFTNO LEŽIŠTE

Za mentora ovog diplomskog rada imenuje se u smislu Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada prof.dr.sc. Domagoj Vulin nastavnik Rudarsko-geološko-naftnog-fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentor:

(potpis)

prof.dr.sc. Domagoj Vulin

(titula, ime i prezime)

Predsjednik povjerenstva za  
završne i diplomske ispite:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Luka Perković

(titula, ime i prezime)

Prodekan za nastavu i studente:

(potpis)

Izv.prof.dr.sc. Borivoje  
Pašić

(titula, ime i prezime)