

**PETROL-GAZ SİSTEMLERİNDE MİNİMUM KARIŞABİLİRLİK
BASINCININ ÇEŞİTLİ KİMYASALLAR KULLANILARAK
DÜŞÜRÜLMESİ VE BİR ÇİP-ÜSTÜ-LAB SİSTEMDE
İNCELENMESİ**

**REDUCTION OF THE MINIMUM MISCIBILITY PRESSURE OF
CRUDE OIL-GAS SYSTEMS USING VARIOUS CHEMICALS
AND ITS ANALYSIS ON A LAB-ON-CHIP SYSTEM**

ARTUĞ TÜRKMENOĞLU

DOÇ. DR. SELİS ÖNEL KAYRAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2024

ÖZET

PETROL-GAZ SİSTEMLERİNDE MİNİMUM KARIŞABİLİRLİK BASINCININ ÇEŞİTLİ KİMYASALLAR KULLANILARAK DÜŞÜRÜLMESİ VE BİR ÇİP-ÜSTÜ-LAB SİSTEMDE İNCELENMESİ

Artuğ TÜRKMENOĞLU

Doktora, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Selis ÖNEL KAYRAN

Aralık 2024, 149 sayfa

Gaz enjeksiyonu uygulamaları, rezervuardan petrol kurtarımını arttırmak amacıyla kullanılan yaygın yöntemlerdendir. Bu uygulamada, minimum karışabilirlik basıncının (MMP) üzerine çıkıldığında karışabilir gaz (CO_2 , doğal gaz vb.) enjeksiyonu gerçekleşmekte ve kurtarım oranları ciddi miktarda artmaktadır. Petrol yoğunluğunun ve rezervuar sıcaklığının yüksek olması gibi sebeplerle yüksek MMP değerleriyle karşılaşılabilir. Bu durumda kimyasal katkılı gaz enjeksiyonu uygulamalarıyla MMP değerlerinin düşürülmesi sağlanarak daha verimli bir proses elde edilebilmektedir.

Bu çalışma kapsamında, alkol ve hidrokarbon bazlı metanol, etanol, 2-bütanol, sikloheksan, n-heksan, dietil eter ve aseton kimyasal ajanları kullanılarak MMP değerinin düşürülmesi incelenmiştir. Kaybolan arayüzey gerilimi (VIT) yöntemiyle farklı derişim ve sıcaklık koşullarında Güneydoğu Anadolu Bölgesine ait üç farklı petrolün MMP değerleri belirlenmiş ve literatürdeki korelasyonlara ek olarak sıcaklık ve API graviteye bağlı yeni bir korelasyon türetilmiştir. Belirlenen kimyasal ve derişim kullanılarak PVT analizleri ve rezervuar kayacı ve suyunun kullanıldığı karot öteleme testleri yapılmıştır. Bu analizler neticesinde, CO_2 enjeksiyonu öncesi yapılan metanol katkısıyla hem petrol içinde gaz çözünürlüğünün hem de

nihai ürün kalitesinin artması sağlanmıştır. Ayrıca, metanolün asfalten çökelim potansiyelini azaltıcı özelliği bulunduğu ortaya konmuştur. Yapılan çip-üstü-lab çalışmalarında, metanolün rezervuar içinde gözenekli ortamda ilerleyerek petrole olan etkisinin uzak mesafelere taşınabileceği görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Metanol, VIT, CO₂ enjeksiyonu, EOR, MMP



ABSTRACT

REDUCTION OF THE MINIMUM MISCIBILITY PRESSURE OF CRUDE OIL-GAS SYSTEMS USING VARIOUS CHEMICALS AND ITS ANALYSIS ON A LAB-ON-CHIP SYSTEM

Artuğ TÜRKMENOĞLU

Doctor of Philosophy, Chemical Engineering Department

Supervisor: Associate Prof. Dr. Selis ÖNEL KAYRAN

November 2024, 149 pages

Gas injection is a common method to increase the oil recovery in crude oil reservoirs. In this method, when the pressure is above Minimum Miscibility Pressure (MMP), miscible gas injection occurs and oil recoveries increase drastically. However, MMP could be high due to the reasons such as heavy oil and high reservoir temperature. Through chemical-assisted gas injection applications, MMP values could be reduced and more efficient process could be achieved.

In this study, alcohol and hydrocarbon based chemical agents such as methanol, ethanol, 2-butanol, cyclohexane, n-hexane, diethyl ether and acetone are used to decrease MMP. Vanishing Interfacial Tension (VIT) technique is used to determine MMP values of 3 different Southeast Anatolia region crude oils under various chemical concentrations and temperature conditions and a new correlation is developed as a function of temperature and API gravity. PVT analyses and then coreflooding experiments, at which reservoir rock and water are used, are conducted by using determined chemical and concentrations. These analyses show that methanol addition prior to CO₂ injection both increases the gas solubility in the crude oil and upgrades the last product quality. In addition, it is proven that methanol has the property to reduce the potential of asphaltene deposition. Studies on the lab-on-chip

show that methanol can progress in the reservoir and consequently, the effect on the crude oil can advance to long distances.

Keywords: Methanol, VIT, CO₂ injection, EOR, MMP.



TEŞEKKÜR

Farklı akademik branştan gelmeme rağmen benden bilgilerini esirgemeyen bölümdeki tüm hocalarıma ve bu çalışmanın tamamlanmasında en önemli rolü oynayan beraber çalışmaktan onur duyduğum tez danışmanım Doç. Dr. Selis Önel Kayran’a,

Gerekli moral ve motivasyonu sağlamaları açısından TPAO Rezervuar Teknolojisi Müdürlüğü ekibine,

Bana şans getiren yıldızıma ve

Desteğini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	viii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİ	5
2.1. Gelişmiş Petrol Kurtarımı (EOR) Yöntemleri	5
2.1.1. Isıl EOR Yöntemleri	6
2.1.2. Kimyasal EOR Yöntemleri	11
2.1.3. Gaz EOR Yöntemleri	12
2.2. MMP Belirleme Yöntemleri	19
2.2.1. Deneysel yöntemler	19
2.2.2. MMP Korelasyonları	25
2.3. Mikroakışkan sistemler	27
3. MALZEME VE YÖNTEMLER	34
3.1. Malzemeler	34
3.2. Yöntemler	36
3.2.1. Kompozisyon analizleri	36
3.2.2. SARA analizleri	37
3.2.3. Petrol içinde metanol çözünürlüğü	40
3.2.4. Kaybolan Arayüzey Gerilimi (VIT) testleri	40

3.2.5.	PVT Testleri.....	43
3.2.6.	PVT Simülasyonu çalışmaları	44
3.2.7.	Karot analizleri	45
3.2.8.	Karot öteleme testleri.....	49
3.2.9.	Mikroakışkan sistem çalışmaları	55
3.2.9.1.	Cihaz üretimi.....	55
3.2.9.2.	Mikroakışkan sistem tasarımı	55
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA	60
4.1.	Karot Analizleri.....	60
4.2.	VIT Ölçümleri.....	61
4.3.	Faz Davranışı ve Çözünürlük Deneyleri	67
4.4.	MMP Korelasyonları.....	69
4.5.	Faz Diyagramları ve PVT Çalışmaları	73
4.6.	Karot Öteleme Çalışmaları.....	78
4.7.	Mikroakışkan Sistem Çalışmaları	81
5.	SONUÇLAR VE YORUMLAR	96
6.	KAYNAKLAR.....	99
EKLER		111
EK 1 - MMP ile API Gravite ve Sıcaklığı Korele etmek için R Kodu		111
EK 2 – Tezden Türetilmiş Yayınlar		115
EK 3 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....		116
ÖZGEÇMİŞ		118

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 2.1. Döngüsel buhar enjeksiyon prosesine ait şematik çizim.....	7
Şekil 2.2. Buhar enjeksiyonuna ait şematik çizim.....	8
Şekil 2.3. SAGD prosesine ait şematik çizim.	9
Şekil 2.4. Yerinde yakma prosesine ait şematik çizim.....	10
Şekil 2.5. Yaygın kullanılan petrol sülfanatları [47].	12
Şekil 2.6. Ardalanmalı su-gaz enjeksiyon şeması.	13
Şekil 2.7. EOR akışkanlarının P – T ilişkisi.....	17
Şekil 2.8. Şişme faktörü – Basınç ilişkisi.....	21
Şekil 2.9. Artan gaz basıncına bağlı petrol - gaz etkileşimi [69].	22
Şekil 2.10. Mikroakışkan sistem üzerinde (a) Karışmayan ve (b) Karışır gaz enjeksiyonu [70].	23
Şekil 2.11. MMP üzerinde çeşitli değişkenlerin etkileri [79].	26
Şekil 2.12. Petrol endüstrisinde kullanılan mikroakışkan sistem tasarımları: (a) Homojen ve heterojen ortamda akış modellenmesi [80] (b) Düşük tuzlulukta su öteleme [83], (c) CO ₂ köpüğü ile çatlaklı ortamda petrol kurtarımı [84], (d) Homojen ortamda polimer tutulumu [82] ve (e) Ağır petrol ve CO ₂ gazının faz davranışı [87].	29
Şekil 2.13. 2 fazlı akışta CO ₂ damlalarının flüoresans mikroskop altında görünümü (a) artan basınç altında ve sentetik petrol içinde ve(b) çeşitli basınç değerlerinde farklı petroler içinde [92].	31
Şekil 2.14. Faz davranışı çalışmaları için mikroakışkan sistem tasarımları (sol) mikrokanalda akış rejiminin değişimi (sağ) [95].	32
Şekil 2.15. Basit kapiler viskozimetre tasarımı [97].	33
Şekil 3.1. Petrol örneklerinin bileşen dağılımları.....	35
Şekil 3.2. SARA fraksiyonlarının dağılımı.	35
Şekil 3.3. Gaz kromatografi (GC) cihazının şematik çizimi.	36
Şekil 3.4. GC cihazına ait örnek kromatogram [98].	37
Şekil 3.5. SARA analizi.	38

Şekil 3.6. Petrol içindeki asfaltinin fazları: (a) Stabil ve (b) Çökmüş.	40
Şekil 3.7. n-Heptane - saf su arayüzey gerilimi ölçümü.	41
Şekil 3.8. IFT ölçüm sistemine ait şematik çizim: (1) Gaz tüpü, (2) kompresör, (3) Gaz akümülatörü, (4) Petrol akümülatörü, (5) El pompası, (6) Test hücresi, (7) İğne, (8) Safir cam pencere, (9) Isı izolasyonu, (10) Basınçölçer, (11) Basınç blöf vanası, (12) Kamera ve (13) Bilgisayar.	42
Şekil 3.9. Sabit sıcaklıkta IFT değerinin gaz basıncıyla değişimi.	42
Şekil 3.10. PVT test sistemine ait şematik çizim: (1) PVT hücresi, (2) Piston, (3) Vana, (4) Safir cam pencere, (5) Fırın, (6) Basınçölçer, (7) Sıcaklıkölçer, (8) Hassas vana, (9) Cam şişe, (10) Gazometre ve (11) Bilgisayar.	44
Şekil 3.11. Referans malzeme (üst) ve beklenir/ölçüm analiz sonuçları.	49
Şekil 3.12. CFS700 test sistemi gerçek – ölçülen değer karşılaştırması. Basınç (üst) ve sıcaklık (alt) görelî hata değerleri.	50
Şekil 3.13. Karot öteleme test sistemine ait şematik çizim: (1) Hidrolik pompa, (2) Vana, (3) Piston, (4) Akümülatör, (5) Karot tutucu, (6) Overburden lastiği, (7) Basınçölçer, (8) Overburden basıncı pompası, (9) Mezür, (10) Backpressure regulatorü (BPR), (11) BPR Buffer ve (12) PC.	52
Şekil 3.14. Karot öteleme testinin aşamaları.	53
Şekil 3.15. Dean – Stark ekstraksiyon sistemin şematik çizimi.	54
Şekil 3.16. Çalışmada kullanılan mikroakışkan sistemin şematik çizimi [119].	56
Şekil 3.17. PDMS kuyu tasarımı (sol) ve şematik gösterimi (sağ).	58
Şekil 3.18. İki cam slayt arasında petrol damlası.	59
Şekil 4.1. C Sahasına ait kayaç örneklerinin gözeneklilik – geçirgenlik ilişkisi.	60
Şekil 4.2. C Sahasına ait örneklerin gözenek boyut dağılımı.	61
Şekil 4.3. Petrol-R ve CO ₂ gazının arayüzey gerilimi ilişkisi.	62
Şekil 4.4. Petrol-C ve CO ₂ /CH ₄ /N ₂ gazlarının farklı sıcaklıklarda MMP ölçümleri.	63
Şekil 4.5. Sıcaklık ve kimyasal konsantrasyonunun MMP üzerine etkisi.	65
Şekil 4.6. 40 °C, 60 °C ve 80 °C’de metanol derişiminin MMP üzerine etkisi.	67
Şekil 4.7. Petrol-C içinde methanol çözünürlük testleri (Yukarıdan aşağıya : 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C).	68
Şekil 4.8. 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C’de petrol hacim genleşmesi.	69

Şekil 4.9. Yayımlanmış korelasyonlara göre tahmin edilen MMP ve ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması (A: Bizim korelasyonumuz, B: Glaso korelasyonu, C: Alston korelasyonu, D: Cronquist korelasyonu, E: Orr & Jensen korelasyonu, F: Yellig & Metcalfe korelasyonu, G: Li korelasyonu ve H: Dong korelasyonu).	71
Şekil 4.10. Peng – Robinson hal denklemi vasıtasıyla türetilen faz diyagramları.	73
Şekil 4.11. Deney ve modele dayalı MMP değerlerinin 40 °C, 60 °C ve 80 °C sıcaklıklarda değişimi.	75
Şekil 4.12. Karot öteleme testi esnasında petrol kurtarımı (Üst: Metanolsüz ve Alt: Ağ. %1 Metanollü senaryo).....	81
Şekil 4.13. T=20 °C sıcaklıkta petrol içinde metanol damlacığı (yukarıdan aşağıya, soldan sağa sırasıyla t= 1s, 21s, 45s, 120s, 210s, 300s, 400s ve 447s).....	83
Şekil 4.14. T=40 °C sıcaklıkta petrol içinde metanol damlacığı (yukarıdan aşağıya, soldan sağa sırasıyla t= 5s, 48s, 237s, 424s, 537s, 637s, 737s ve 821s).....	84
Şekil 4.15. T=60 °C sıcaklıkta petrol içinde metanol damlacığı (yukarıdan aşağıya, soldan sağa sırasıyla t= 2s, 48s, 130s, 219s, 316s ve 425s.	85
Şekil 4.16. T=80 °C sıcaklıkta petrol içinde metanol damlacığı (yukarıdan aşağıya, soldan sağa sırasıyla t= 1s, 28s, 98s, 129s, 158s, 182s, 236s ve 306s).....	86
Şekil 4.17. Mikroakışkan sistemde hava kabarcığı yarıçapının Petrol-C içinde zamanla değişimi.	86
Şekil 4.18. Slayt üzerinde hava kabarcıklarının petrol içine difüzyonu.....	89
Şekil 4.19. Slayt arasında kabarcık yarıçaplarının zamana bağlı değişimi.	90
Şekil 4.20. Kuyu konfigürasyonunda kabarcık çapının zamanla değişimi (T=25 °C).....	91
Şekil 4.21. Kuyu konfigürasyonunda kabarcık çapının zamanla değişimi (T=40 °C).....	92
Şekil 4.22. Kuyu konfigürasyonunda kabarcık çapının zamanla değişimi (T=60 °C).....	93
Şekil 4.23. Kuyu konfigürasyonunda kabarcık çapının zamanla değişimi (T=80 °C).....	93
Şekil 4.24. Slayt arasında kabarcık yarıçaplarının zamana bağlı değişimi.	95

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge 2.1. Toplam petrol rezervleri dağılımı [18].	6
Çizelge 2.2.EOR için kullanılan akışkanların kritik özellikleri.	16
Çizelge 2.3. Literatürde yer alan deneysel yöntemeye dayalı MMP belirleme çalışmaları.	24
Çizelge 2.4. MMP Korelasyonları.	26
Çizelge 2.5. Mikroakışkan sistemler üzerinde yapılan PVT çalışmalarının özeti.	30
Çizelge 3.1. Bu çalışmada kullanılan petrolerin özellikleri.	34
Çizelge 3.2. Kayaçlarda sıklıkla rastlanılan minerallerin tane yoğunlukları.	46
Çizelge 4.1. C Sahasına ait kayaçlarda yapılan analiz sonuçları.	60
Çizelge 4.2. Önerilen modellerin özetleri.	72
Çizelge 4.3. 40 °C, 60 °C ve 80 °C sıcaklıklarda farklı petroler ve CO ₂ gazının deney ve model sonuçlarının karşılaştırılması.	74
Çizelge 4.4. SARA analizi sonuçları.	75
Çizelge 4.5. PVT testleri sonuçları (T=60 °C).	77
Çizelge 4.6. Petrol içinde çözünmüş gaz kompozisyonu.	78
Çizelge 4.7. Karot ötelemede kullanılan kayaçların özellikleri.	79
Çizelge 4.8. Karot öteleme testlerinin sonuçları.	80
Çizelge 4.9. Wilke - Chang denklemiyle hesaplanan difüzyon katsayıları.	82
Çizelge 4.10. Farklı sıcaklıklarda hava kabarcığı yarıçapının zamana bağlı değişimi.	87
Çizelge 4.11. Mikroakışkan Sistemde Elde Edilen Sıcaklığa Bağlı Difüzyon Katsayıları.	88
Çizelge 4.12. Zamana bağlı hava kabarcık yarıçaplarının değişimi.	89
Çizelge 4.13. Kuyu konfigürasyonunda zamana bağlı hava kabarcık yarıçaplarının değişimi.	94

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μ	Viskozite, cP
ρ	Yoğunluk, g/cc
$^{\circ}$	Derece
ω	Asentrik faktör, birimsiz
ϕ	Gözeneklilik, yüzde
k	Geçirgenlik, mDarcy
P	Basınç, psi
T	Sıcaklık, $^{\circ}\text{C}$

Alt simgeler

k	korelasyon verisi
d	deneysel veri

Kısaltmalar

PDMS	Polidimetilsiloksan
EOR	Gelişmiş Petrol Kurtarımı (Enhanced oil recovery)
MMP	Minimum Karışabilirlik Basıncı (Minimum Miscibility Pressure)
PVT	Basınç – Hacim – Sıcaklık (Pressure - Volume – Temperature)
VIT	Kaybolan arayüzey gerilimi (Vanishing Interfacial Tension)
IFT	Arayüzey gerilimi (Interfacial Tension)
Sc	Süperkritik
GH	Gözenek hacmi (Pore volume)
GOR	Gaz-Petrol Oranı (Gas-Oil ratio)
DEE	Dietil eter

1. GİRİŞ

Fosil yakıtlardan, özellikle ham petrolden elde edilen enerji, dünyadaki yaşamın sürdürülebilirliği için hayati öneme sahiptir. Ancak, petrolün çoğu olgun sahalardan üretilmektedir. Ayrıca, yeni sahaların keşif oranı sürekli olarak azalmaktadır. Bu nedenle, enerji arzının geleceği hakkında büyük endişeler bulunmaktadır [1]. Petrol sahalarının yaşam döngüsü boyunca, birincil ve ikincil üretim yöntemlerinin verimliliği azaldıktan sonra gelişmiş petrol geri kurtarımı (Enhanced Oil Recovery - EOR) devreye girmektedir. Birincil üretim aşamasında, rezervuarın kendi enerjisi kullanılmakta ve yaklaşık olarak petrolün %10 – 30'u üretilmektedir. İkincil aşamada, sahaya genellikle su enjeksiyonu yapılmaktadır ve kümülatif geri kazanım %20 – 40 oranlarında gerçekleşmektedir. EOR aşamasında ise, uygun koşullar altında rezervuar akışkanının %30 – 60 arası üretilebilmektedir [2].

EOR yöntemleri temelde üç gruba ayrılmaktadır: (1) Isıl, (2) Kimyasal ve (3) Gaz Enjeksiyonu yöntemleri. Termal yöntemin amacı, rezervuar akışkanını ısıtarak daha az viskoz ve dolayısıyla daha üretilebilir ham petrol elde etmektir. Kimyasal yöntemler ise, çeşitli kimyasalların enjeksiyonu ile rezervuardaki ham petrolü üretim kuyusuna kolayca süpürmeyi amaçlamaktadır. Son olarak, gaz enjeksiyonu iki şekilde gerçekleşmektedir. Karışmayan gaz enjeksiyonunda, enjekte edilen gaz ham petrol ile karışmaz ve sadece rezervuar akışkanını süpürmekte; karışan gaz enjeksiyonunda ise, enjekte edilen gaz ham petrol ile karışarak viskozitesini ve yoğunluğunu azaltmaktadır. Böylece, üretim teşvik edilmektedir.

ABD'de, termal ve kimyasal EOR projelerinin sayısı 1980'lerin ortasından 2005 yılına kadar azalma eğilimindedir. Ancak, gaz enjeksiyonu projeleri 2002 yılından itibaren artış göstermektedir. 2002 yılından itibaren gaz enjeksiyonu projelerinin sayısının termal EOR projelerinin sayısını geçtiği gözlemlenmiştir. Gaz enjeksiyonu operasyonlarının çoğu CO₂ enjeksiyonu olarak uygulanmaktadır. Türkiye'de bugüne kadar altı EOR projesi gerçekleştirilmiştir. Ancak sadece Batman'daki Batı Raman petrol sahasına yapılan karışmayan CO₂ enjeksiyonu 1986'dan beri devam etmektedir [1, 3]. CO₂ enjeksiyon

süreçlerinin sayısını olumlu yönde etkileyen bir diğer faktör de çevresel kaygılardır. CO₂, bir sera gazı olarak kabul edilmektedir. Petrol rezervuarlarına enjekte edilerek emisyonların azaltılması amaçlanmaktadır [4].

Gaz enjeksiyonu yöntemleri, diğer EOR yöntemlerine göre daha yüksek üretim çıktısına sahip olmuştur. Karbon dioksitin, azot ve metan gibi hidrokarbon gazlarına göre bazı avantajları bulunmaktadır. Bunlar arasında daha düşük karışma basıncı ve sıkıştırma maliyetleri yer almaktadır [5]. Minimum karışma basıncı (MMP), karışmanın sağlandığı en düşük basınçtır. Teksas, ABD’de gerçekleştirilen karışabilir CO₂ enjeksiyonu saha denemesinde, orijinal yerinde petrol miktarının (Original-Oil-In-Place, OOIP) %19.6'sına kadar ek geri kazanım sağlanmıştır. Her iki tür operasyonun geri kazanımları %5 – 20 OOIP arasında değişmektedir. Karışabilir enjeksiyonlarda ortalama geri kazanım yaklaşık %10 iken, karışmayan operasyonlarda ortalama geri kazanım yaklaşık %6 OOIP seviyelerinde kalmıştır [6].

Karışabilirlik, iki faz arasındaki yüzey geriliminin (IFT) ortadan kalkması olarak özetlenebilmektedir. IFT'yi azaltmak için alkol, yüzey aktif maddeler ve yağ asitleri gibi çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Kimyasal katkı maddeleri kullanılarak MMP değerinde %10 – 20 azalma gözlemlenmektedir. Kimyasal destekli gaz enjeksiyonu, kimyasal ve gaz enjeksiyonlu EOR teknikleri arasındaki sinerji sayesinde petrol üretimini artırmanın etkili bir yolu olarak belirtilmiştir [7]

Pilot test öncesinde MMP değerinin belirlenmesi, başarılı bir proje için çok önemlidir. MMP, teorik modeller veya korelasyonlar, hal denklemleri (Equation of State, EOS) ve deneyler gibi çeşitli yollarla elde edilmektedir. Deneysel teknikler bunlar arasında en doğru olarak kabul edilmektedir. En yaygın kullanılan deneysel teknikler arasında, ince tüp testi (Slim tube test), kaybolan arayüzey gerilimi (Vanishing interfacial tension, VIT), Basınç-Hacim-Sıcaklık (Pressure-Volume-Temperature, PVT) ve Yükselen Kabarcık Testi (Rising Bubble Apparatus, RBA) yer almaktadır [8].

MMP'nin belirlenmesi için başka bir yöntem de korelasyonlardır. Bu korelasyonlar genellikle MMP'yi rezervuar sıcaklığı, petrol ve gaz özellikleriyle ilişkilendirmektedir. Ham petrol birçok bileşenden oluştuğu için bu bileşenler hafif, orta ve ağır olarak üç gruba ayrılmaktadır. Orta ve ağır bileşenler MMP üzerinde artırıcı bir etkiye sahipken, uçucu bileşenler MMP'yi

azaltmaktadır. Rezervuar sıcaklığı da MMP'yi artıran bir diğer faktördür ve yüksek sıcaklıklı rezervuarlar için karışabilir gaz enjeksiyonu mümkün olamamaktadır [9].

Mikroakışkan sistemler (Microfluidics), yükselen bir teknoloji olup petrol endüstrisinde hızla yer edinmiştir. Mükemmel görselleştirme yeteneği ve esneklik, onları vazgeçilmez kılmaktadır. Bazı kullanım alanları olarak akış modellemesi [10], gaz-petrol sistemlerinin MMP değerinin belirlenmesi [11] ve akış problemleriyle ilgili problemlerin çalışılması [12] örnek verilebilir. Bunlara ek olarak, mikroakışkan sistemlerde yapılan deneylerin hızlı sonuç vermesi oldukça avantajlıdır. Gözenek boyutundaki görselleştirme kapasitesine ek olarak, bir EOR yönteminin değerlendirilmesi, geleneksel karot öteleme yöntemlerine kıyasla çok kısa sürede tamamlanabilmektedir. Ayrıca, bu sistemler aracılığıyla ölçümler yüksek sıcaklık ve basınç seviyelerinde gerçekleştirilmektedir [13].

Bu çalışmada, Türkiye'nin Güneydoğu bölgesinden üç ham petrol örneği toplanmıştır. Kompozisyon analizi ve Doymuş-Aromatik-Resin-Asfalten (Saturate – Aromatic – Resin – Asphaltene, SARA) fraksiyonları belirlenmiştir. API gravitesi gibi tanımlayıcı parametreler ölçülmüştür. Metanol, etanol, 2-butanol, dietil eter, n-hegzan, siklohegzan ve aseton gibi çeşitli kimyasal maddeler MMP üzerindeki etkinliği değerlendirmek için tedarik edilmiştir. MMP değerinin belirlenmesi için Kaybolan Arayüzey Gerilimi (VIT) tekniği kullanılmıştır. Literatürde mevcut olan Li v.d. [14], Alston v.d. [15], Cronquist [16], Yellig ve Metcalf [17], Orr ve Jensen [18], Dong v.d. [19] ve Glasø [20] korelasyonları deneysel verilerle karşılaştırılmış ve göreceli hatalar hesaplanmıştır. Farklı API yoğunluklarına ve sıcaklıklara sahip ham petrol ve CO₂ verileri kullanılarak, API gravitesi ve sıcaklığın fonksiyonu olarak MMP korelasyonu geliştirilmiştir. Azot ve metan olmak üzere, farklı gazların MMP üzerindeki performansının etkisi incelenmiştir. Kimyasalların performansı ağırlık %1 – 2 - 5 ve 40 – 60 – 80 °C'de değerlendirilmiştir. En uygun seçeneğin belirlenmesinin ardından, saha uygulaması potansiyeli taşıyan ham petrol kullanılarak Basınç – Hacim – Sıcaklık (PVT) testleri yapılmıştır. Metanolün farklı miktarlarının kullanımının ham petrol şişmesi ve çözünmüş gaz içeriği üzerindeki etkisi ölçülmüştür. Ayrıca, üretilen petrol ve gaz SARA ve bileşim analizleriyle tanımlanmıştır. Yeni geliştirilen çip-üstü-lab sistemini kullanarak, ham petrol ve metanol arasındaki difüzyon katsayısı yüksek sıcaklık seviyelerinde incelenmiştir. Bu çalışmalar, gözenek ölçeğinde gaz enjeksiyonu sırasında kütle transferi katsayıları hakkında bilgiler sağlamaktadır. Son olarak, karot öteleme testleri yapılmıştır. Bu aşamada,

rezervuar kayaç 6rneği, formasyon suyu ve ham petrol gerçek saha testini taklit etmek için bir araya getirilmiştir. Deneysel sonuçlar, CO₂ enjeksiyonu 6ncesi metanol kullanımının operasyonel verimliliği artırdığını ve benzer petrol sahaları için 6nerilebileceğini g6stermektedir.



2. GENEL BİLGİ

2.1. Gelişmiş Petrol Kurtarımı (EOR) Yöntemleri

EOR yöntemleri veya üçüncül kurtarma yöntemleri, birincil ve ikincil kurtarım tekniklerinden sonra petrol rezervuarlarına uygulanmaktadır. Birincil üretim, rezervuardaki doğal enerji aracılığıyla petrolün geri kazanılmasına dayanmaktadır. Doğal enerji ise gaz itimi, su itimi, yerçekimi drenajı ve petrol genleşmesi gibi faktörlerdir. Bu süreçlerle ortalama olarak rezervuar petrolünün %19'u çıkarılabilmektedir. Öte yandan, ikincil kurtarma yöntemleri, rezervuar enerjisini su enjeksiyonu veya gaz enjeksiyonuyla sürdürmeyi amaçlamaktadır. Ancak, su enjeksiyonu gaz enjeksiyonundan çok daha etkilidir. Dolayısıyla, ikincil kurtarma genellikle su enjeksiyonu olarak anlaşılmaktadır [21].

Ahmed and Meehan'a göre [22], EOR yöntemleri, birincil ve ikincil yöntemlerin ardından ek petrol kurtarmayı hedeflemekte ve kalıcı petrol doygunluğunu (S_{or}) azaltarak bu hedefe ulaşmaktadır. Hafif ham petrol için, EOR, yaklaşık %45 OOIP'yi hedeflemekteyken, üretimin büyük çoğunluğu (%90'dan fazlası) ağır petrol rezervuarlarından elde edilmektedir. S_{or} değerinin azaltılmasında iki boyutsuz sayı rol oynamaktadır:

$$Kapiler sayı (Ca) = \frac{\text{viskoz kuvvetler}}{\text{arayüzey kuvvetleri}} = \frac{v\mu}{\sigma} = \frac{k_o}{\phi\sigma} \left(\frac{\Delta P}{L} \right) \quad [1]$$

olup, v terimi Darcy hızı, ϕ terimi kayaç gözenekliliği, μ enjeksiyon akışkanının viskozitesi, σ arayüzey gerilimi, k_o terimi petrol geçirgenliği ve $\Delta P/L$ ise basınç gradyeni olarak adlandırılmaktadır. Darcy hızı, bir tek fazlı akışkanın birim kesit alanına düşen hacimsel akış hızı olup, basınç gradyanıyla doğru orantılıdır. Bu doğrusal ilişki, gözenekli ortamlardaki akış davranışının analizinde temel prensip olan Darcy kanununun özünü oluşturmaktadır [23].

$$Mobilite oranı (M) = \frac{(k/\mu)_{\text{enjekte edilen}}}{(k/\mu)_{\text{petrol}}} \quad [2]$$

Mobilite oranı, mikroskobik (gözenek seviyesi) ve makroskobik (alan ve dikey yönler) düzeylerde yer değişimini tanımlamaktadır. 1'den büyük olan M değeri, olumsuz yer değişimini göstermektedir. Daha istenir enjeksiyon uygulamaları için enjekte edilen akışkanın viskozitesi artırılabilir ya da petrolüm viskozitesi düşürülebilir.

EOR yöntemleri 4 ana gruba ayrılmaktadır: (1) Gaz, (2) Kimyasal, (3) Isıl ve (4) Diğer yöntemler. Mikrobiyal EOR bu diğer yöntemlerden birisidir. Bu tekniğin ana mekanizmaları, rezervuara mikroorganizma enjeksiyonu ve ardından, bunların rezervuar akışkanı ile etkileşimleri sonucunda yüzey aktif maddeler veya polimerik yapılar üretilmesini sağlamaktır [24].

2.1.1. Isıl EOR Yöntemleri

Yüksek viskozite, ağır ham petrol için önemli bir sorun olmaktadır. Bu sorunlu durum nedeniyle, rezervuardan rafineriye kadar olan süreçler oldukça zorlayıcı olmaktadır. Çizelge 2.1'de [25] gösterildiği üzere, petrol rezervlerinin beşte birinden fazlası ağır petrol rezervleridir. Özellikle geleneksel olmayan rezervler de dahil edilirse, rezervlerin yarısından fazlasında yüksek viskozite sorunları bulunmaktadır.

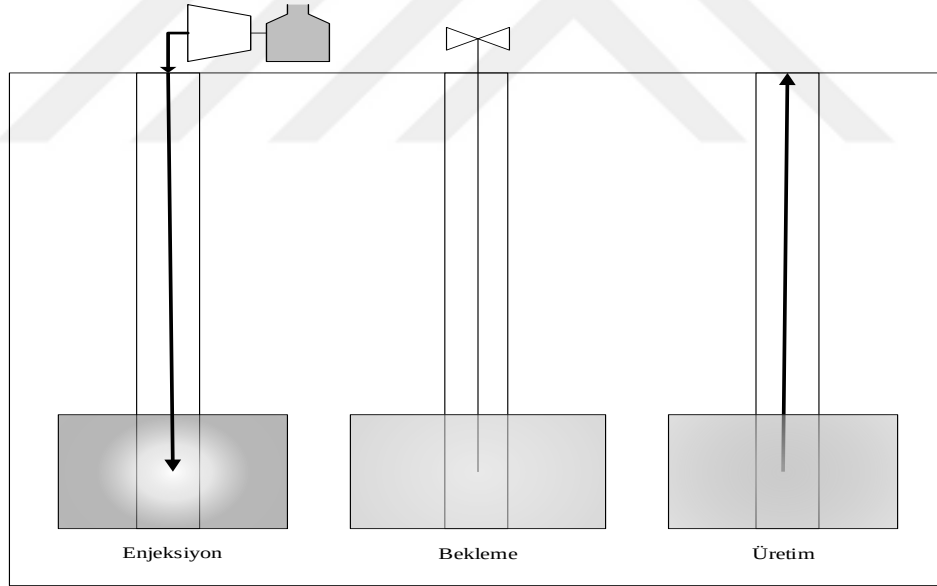
Çizelge 2.1. Toplam petrol rezervleri dağılımı [18].

Kaynak	Yüzdesel dağılım (%)
Konvansiyonel petrol	46.7
Petrollü şeyl/Bitümen	32.3
Ağır petrol	21.0

Sıcak su enjeksiyonu, su enjeksiyonunun farklı bir türüdür. Bu işlemdeki ana amaç, üretim kuyusuna petrolü süpürürken ek ısıdan kaynaklanan viskozite azaltma etkisinden faydalanmaktır. Han v.d.'nin çalışmasında [26], sıcak su enjeksiyonunun optimizasyonu ile ilgili deneysel ve simülasyon çalışmaları yapılmıştır. Klasik ısı transfer modeline göre yapılan simülasyonlar, deneysel sonuçlarla iyi bir uyum göstermektedir. Enjeksiyon

hızındaki ve enjeksiyon sıcaklığındaki artışlar bir sıcaklık artışına neden olmaktadır. Ancak, ortamın gözenekliliği ve başlangıçtaki petrol doygunluğunun sıcaklık yayılım alanı üzerindeki etkisi minimum seviyededir. Bir rezervuara ısı veya kütle transfer uygulaması sırasında, enjeksiyon hızı miktar olarak, enjeksiyon sıcaklığı veya miktarı ise kalite olarak varsayılmaktadır. Bunlardan birindeki artış işlem üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmaktadır. Bu düşünme tarzı, diğer EOR tekniklerine de uygulanabilmektedir.

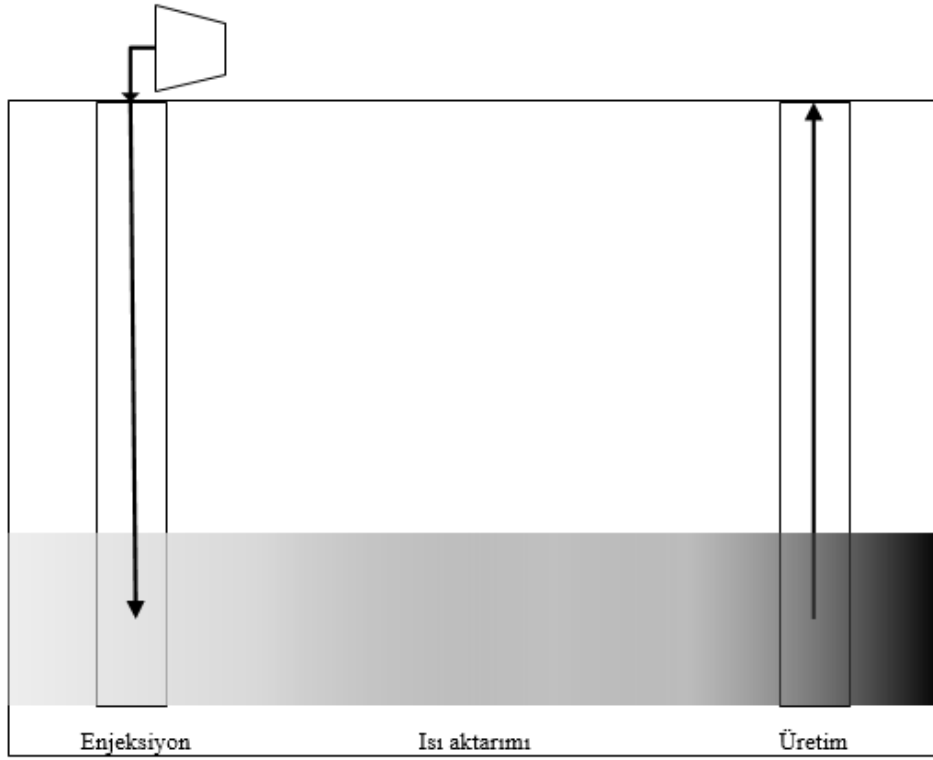
Başka bir termal EOR yöntemi döngüsel buhar enjeksiyonu (Cyclic Steam Injection, CSI) veya huff-n-puff'tır. Bu işlemin arkasındaki fikir, daha sıcak malzemenin rezervuara enjekte edilmesidir. Aynı fikir buhar enjeksiyonunda da uygulanmaktadır. Her iki yöntem arasındaki fark, CSI için üretim ve enjeksiyonun aynı kuyu aracılığıyla yapılması gerektiği, buhar enjeksiyonu uygulamasının ise en az bir enjeksiyon ve bir üretim kuyusu gerektirmesidir. CSI ve buhar enjeksiyonunun şematik gösterimleri sırasıyla Şekil 2.1 ve 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.1. Döngüsel buhar enjeksiyon prosesine ait şematik çizim.

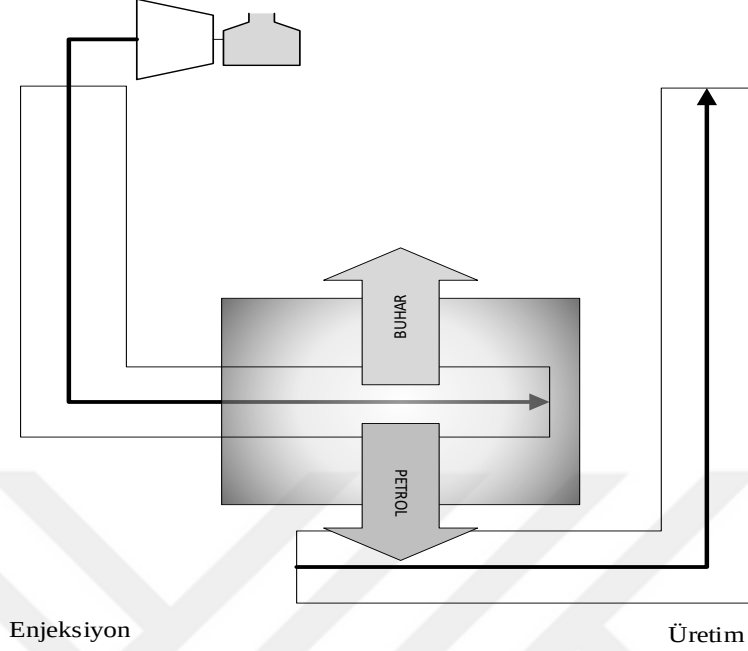
Döngüsel Buhar Enjeksiyonu'nun uygulama aralığı buhar enjeksiyonundan daha geniştir; bu nedenle, özellikle rezervuar akışkanı çok viskoz olduğunda, CSI genellikle buhar enjeksiyonundan önce uygulanmaktadır [27]. Bu uygulamanın amacı, viskoz petrolle ilişkili aşırı enjeksiyon basınçlarının önüne geçmektir. Ayrıca, rezervuar akışkanının buhar ile teması bazı reaksiyonlara neden olmaktadır. Karacan ve Okandan [28], İkiztepe ham petrolünün (11.2 °API) ve kireçtaşının buhar enjeksiyonundan sonra termal ve fiziksel

özellikleri, dinamik laboratuvar buhar enjeksiyon deneyleri ile araştırmıştır. Üretilen petrol, emülsiyon formunda su içermektedir (%10-15). Ayrıca, üretilen petrolün H içeriği artmış ve C içeriği artan buhar sıcaklığına göre azalmıştır. Bu durum, petrolün kalitesinde bir yükselme olarak değerlendirilmiştir. Ancak, rezervuarda kalan petrolün daha ağır hale geldiği görülmüştür.



Şekil 2.2. Buhar enjeksiyonuna ait şematik çizim.

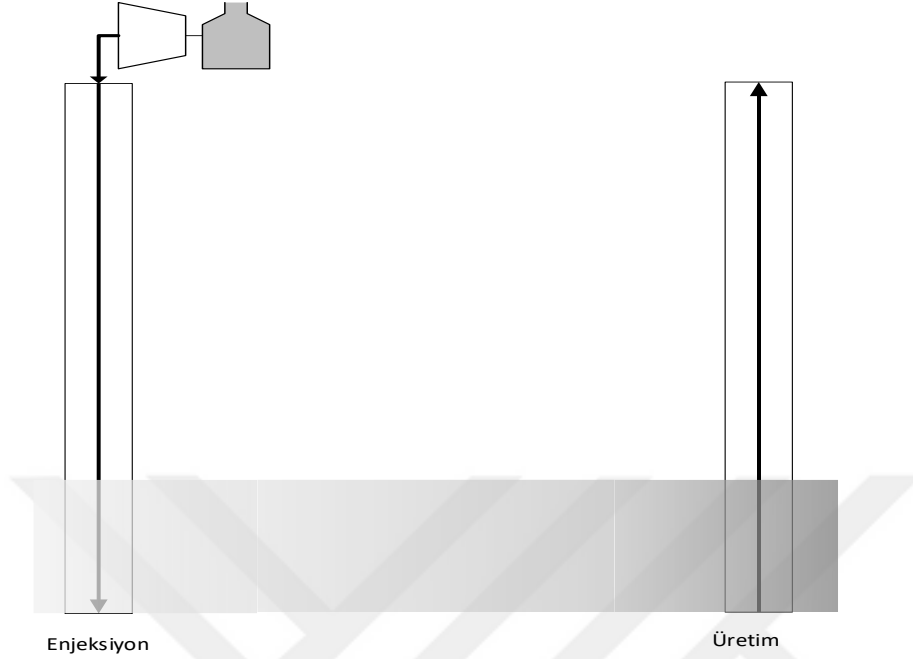
Buhar yardımcı yerçekimsel sağım (Steam-Assisted-Gravity-Drainage, SAGD), diğer bir ısı EOR yöntemidir. Buhar, yatay bir kuyu aracılığıyla enjekte edilmekte ve başka bir kuyu viskozitesi azalmış petrolü üretmektedir. Buharın yukarı doğru hareket etmesi ve petrolün rezervuarda aşağı doğru hareket etmesinden dolayı, kuyu konfigürasyonu, bu enjeksiyon şemasında oldukça önemli olmaktadır. SAGD'nin şematik gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.3. SAGD prosesine ait şematik çizim.

Yanma elementleri yanacak bir nesne, bir oksijen kaynağı ve yeterli ısı olarak sıralanmaktadır. Yerinde yakma (In-situ combustion, ISC), yakıt olarak petrolü ve oksijen kaynağı olarak havayı birleştirerek petrol rezervuarına uygulanmasıdır. ISC uygulamasının devamlılığı hava ile kontrol edilmektedir. Petrolün yanması ve hava enjeksiyonu, işlemi teşvik etmek için yeterli ısı sağlamaktadır. ISC işlemine ait şematik gösterim Şekil 2.4'te sunulmuştur. Süreç sırasında oluşan bölgeler, yanmış petrol, yanma bölgesi, çatlama bölgesi, buharlaşma ve viskoz kırılım (visbreaking) bölgesi olarak verilmektedir [29]. Bölgelerin oluşumuna bakılarak iki tür reaksiyon olduğu bilinmektedir: (1) yanma reaksiyonları, petrolün yanma sırasında oksijenle temas ettiği reaksiyonlar ve (2) piroliz reaksiyonları, petrolün sadece salınan ısıdan etkilendiği reaksiyonlar.

ISC literatürde sıklıkla çalışılmıştır. Reaksiyon kinetikleri [30-34] katkı malzemelerinin prosese etkisi [35-37] temel çalışma alanlarıdır. ISC, geleneksel olmayan petrol kaynaklarına da uygulanabilmektedir [38-40]. Ayrıca, prosesle ilgili kapsamlı derlemeler [41-43], literatürde mevcuttur.



Şekil 2.4. Yerinde yakma prosesine ait şematik çizim.

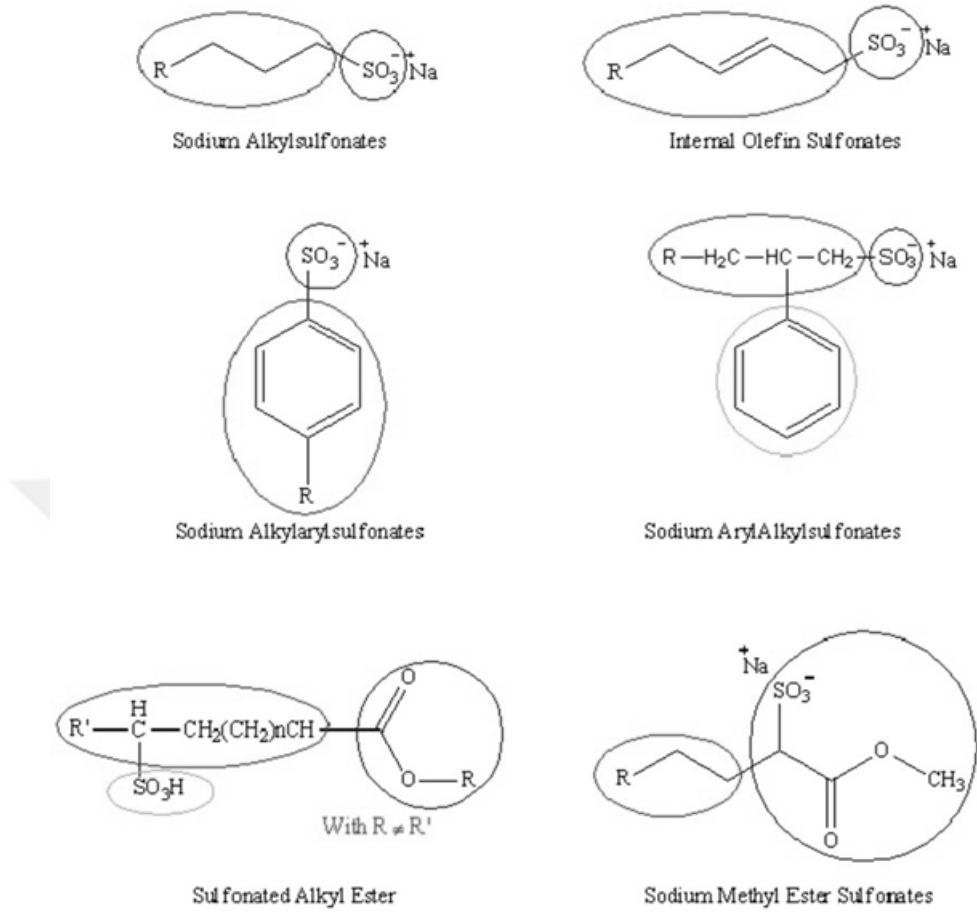
Termal EOR yöntemleri, viskozite azaltma ve yerinde yükseltme yöntemlerini birleştirmek amacıyla geliştirilmiştir. Bu girişimlerden biri, Parmaktan-Topuğa Hava Enjeksiyonu (Toe-to-Heel-Air-Injection, THAI) ve Yerinde Katalitik Yükseltme Prosesi (Catalytic Upgrading Process In Situ, CAPRI) uygulamasının birleştirilmesidir. Bu yöntemde, basitçe rezervuar kayaçlarındaki petrol yakılmakta ve ısınan petrol önü, yatay kuyuya doğru hareket etmektedir. Yatay kesitte, boşluklardan geçerken, petrol bir katalizör aracılığıyla yükseltilmektedir. Hart v.d. [44] farklı gaz beslemelerinin etkilerini incelemiş ve üretilen petrolün API gravitesinde ve viskozitesinde farklılık gözlemlemişlerdir. Ayrıca, yenilenmiş ve taze Co-Mo katalizörlerinin benzer yüzey alanlarına sahip olmadıklarını, ancak benzer verimlilik gösterdiklerini görmüşlerdir. THAI-CAPRI işlemi için farklı katalizör tipleri önemli bir araştırmanın konusudur. Bir diğer katalizör alternatifi ise [45] Pd ilave edilmiş biyogenik manyetit kullanıldığında, laboratuvar sonuçları petrolün kok içeriği ve petrol viskozitesinin önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Ayrıca, yükseltme yeteneğinin yaygın katalizörlerle çok benzer olduğu görülmüştür.

2.1.2. Kimyasal EOR Yöntemleri

Kimyasal enjeksiyon uygulaması, polimer, yüzey aktif maddeler ve alkali kimyasalların eklenmesiyle su enjeksiyonunun modifikasyonudur. Polimer enjeksiyonunda, enjekte edilen karışım daha viskoz olduğu için, mobilite oranı geleneksel su enjeksiyonundan daha yüksektir. Diğer yandan, yüzey aktif ve alkali enjeksiyonları, formasyon suyu ile rezervuar petrolü arasındaki arayüzey gerilimini azaltmayı ve rezervuar kayaç ıslanabilirliğini değiştirmeyi amaçlar.

Polimer enjeksiyonu, enjekte edilen akışkanın viskozitesini artırmayı amaçlamaktadır ve bu nedenle daha iyi süpürme verimliliği elde edilmektedir. Mahdavi ve Zebarjed'e göre [46], Ksantan zamkı (xanthan gum) ve kısmen hidrolize poliakrilamid (PHPA) en yaygın polimerlerdir. Ksantan zamkı bakteriyel saldırıya oldukça duyarlıdır. Bu nedenle, daha ucuz bir seçenek olmaktadır. PHPA, geniş bir şekilde saha uygulamalarında kullanılmaktadır. Başarılı bir uygulama için, formasyon suyu tuzluluğunun 10000 ppm'den az olması ve rezervuar sıcaklığının yüksek olmaması gerekmektedir. Düşük geçirgenlikli formasyonlarda, polimerin kaya yüzeyine tutulumu daha yüksek olmaktadır. Bu da daha yüksek işletme maliyetlerine yol açmaktadır.

Yüzey aktif maddeler, arayüzey gerilimini azaltan kimyasal maddelerdir. Yapılarında hidrofobik ve hidrofilik uçları bulunmaktadır. Yüzey aktif maddeler, arayüzey kuvvetlerini ve dolayısıyla kapiler sayıyı azaltarak petrol kurtarımını arttırmaktadırlar. Ahmed ve Meehan [15] tarafından endüstride en yaygın kullanılan yüzey aktif maddelerden birinin petrol sülfonat olduğu belirtilmektedir. Bazı petrol sülfonatları Şekil 2.5'te sunulmuştur. Bu kompleks kimyasal maddenin moleküler ağırlığı 350 ila 550 g/mol arasında değişmektedir. Bir saha uygulamasında öncelikle, formasyon suyunun durumunu düzeltmek ve tuzluluğunu azaltmak için ön enjeksiyon aşaması gerçekleştirilmektedir. Ardından, yaklaşık olarak 5 - 15% gözenek hacmi kadar yüzey aktif madde enjekte edilmektedir. Son olarak, formasyon suyunu ve yüzey aktif madde kütlesini ayırmak için çoğunlukla bir polimer çözeltisi olan tampon çözeltisi enjekte edilmektedir. Son aşama, ekonomik ve etkili bir kimyasal enjeksiyon uygulaması için özellikle önemlidir.



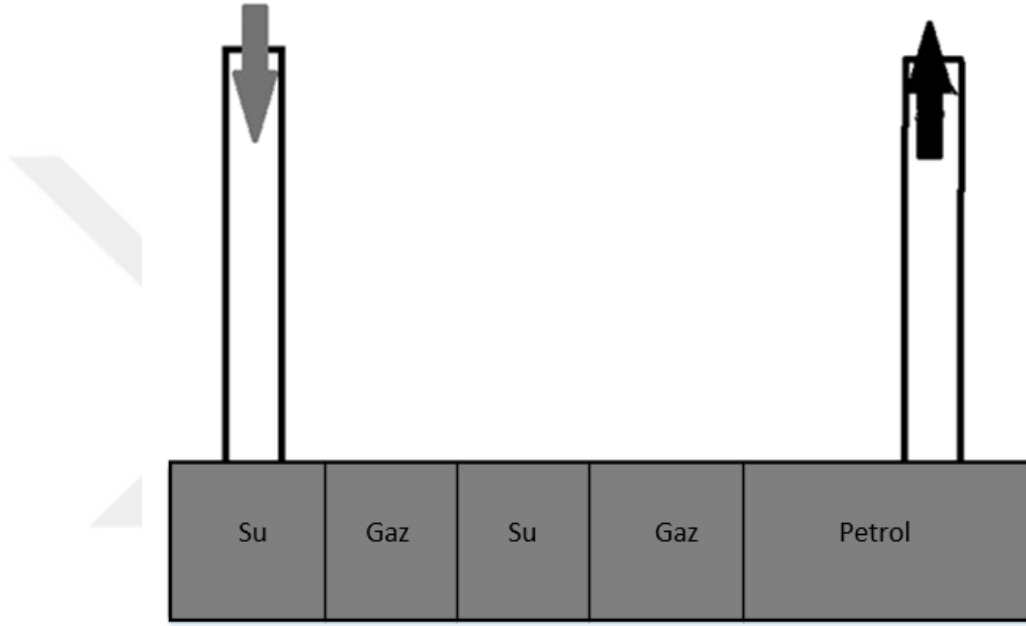
Şekil 2.5. Yaygın kullanılan petrol sülfanatları [47].

Alkali enjeksiyonu, rezervuar petrolü ile etkileşime girerek yerinde sabun oluşturmak için rezervuara sodyum hidroksit, sodyum karbonat veya sodyum silikat enjekte edilmesidir. Alkali ayrıca rezervuar kayaçlarını etkilemekte ve ıslanabilirliği değiştirmektedir. Yüksek asit içeriğine sahip hafif ve orta yoğunluklu ham petrol çeşitleri tercih edilmektedir. Ancak, karbonatlarda kayaca tutunum kaynaklı yüksek tüketim ile birlikte sıcaklık duyarlılığı, bu uygulamayı karbonat oluşumları için tercih edilmeyen hale getirmektedir [2].

2.1.3. Gaz EOR Yöntemleri

Gaz EOR, kurtarım faktörünü artırmak için çeşitli gazların rezervuara enjekte edilmesini içermektedir. Enjeksiyon gazları arasında CO_2 , metan veya doğal gaz karışımları, N_2 ve baca gazı bulunmaktadır. Bu gaz, H_2S içerebilmekte ancak, daha yüksek konsantrasyonlardaki H_2S , korozyona bağlı olarak kuyu ve yüzey ekipmanına zarar vermektedir.

Gaz enjeksiyonu çeşitli enjeksiyon şemalarıyla uygulanmaktadır: (1) sürekli gaz enjeksiyonu, (2) huff ve puff yöntemi ve (3) Ardalanmalı su-gaz (Water-alternating-gas, WAG) şeması. Sonuncusunda, gaz enjeksiyonunu takiben su enjeksiyonu uygulanmaktadır. Bu alternasyon sayesinde, süpürme verimliliği artırılır ve kurtarma oranları iyileştirilmektedir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Ardalanmalı su-gaz enjeksiyon şeması.

Enjeksiyon şekli ve miktarları, petrolün özellikleri ve kurtarım oranları üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Wang, Zhao and Li [48] karot öteleme tekniğini kullanarak kumtaşı örnekleri üzerinde enjeksiyon sırasının, gaz enjeksiyonu boyutunun, CO₂ enjeksiyon hızının ve gaz emme süresinin etkilerini incelemişlerdir. 24 saatten az olan bekletme süresi, petrol kurtarma üzerinde oldukça etkilidir, ancak daha uzun emdirme süreleri belirgin bir değişikliğe neden olmamaktadır. Daha büyük CO₂ kütlesi ile WAG, sürekli gaz veya su enjeksiyonundan daha iyi bir yöntemdir. Buna ek olarak, daha yüksek enjeksiyon hızı, gazın üretim kuyusuna erken varmasına neden olmaktadır. Bu nedenle sürekli enjeksiyon için gaz enjeksiyon hızı bir saha uygulamasından önce optimize edilmelidir.

Gaz enjeksiyonu uygulamalarında, ana odak noktası karışabilir koşulları sağlamaktır. Karışabilirlik sayesinde, gaz ve petrol, orijinal rezervuar petrolüne göre yoğunluğu ve viskozitesi azaltılmış tek bir fazlı bir sıvı oluşturmaktadır. Karışabilirlik koşulunun

sağlandığı basınca Minimum Karışabilirlik Basıncı (MMP) olarak adlandırılmaktadır. MMP'nin üstünde, karışabilir gaz enjeksiyonu gerçekleşmektedir.

Gaz ve petrol arasında karışabilirlik, ilk temasta veya çoklu temas sonucunda gerçekleşmektedir [49]:

İlk temasta karışabilirlik (First Contact Miscibility, FCM) : Gaz ve petrol tamamen karışarak homojen bir yapı oluşturmaktadırlar. Bu karışım, ilk temas anında gerçekleşmektedir.

Çoklu temasta karışabilirlik (Multiple Contact Miscibility, MCM) : Enjeksiyon gazı ile rezervuar akışkanı arasında difüzyon gerçekleşmektedir. Bunların bileşimleri rezervuarda üç şekilde değişmektedir. Çoklu temaslar sonrasında, bir bileşim yolu üzerinde karışabilirlik gelişmektedir.

- Buharlaşan gaz tahriki (Vaporizing gas drive, VGD): Ham petroldeki ara hidrokarbonlar enjeksiyon gazına karışmakta ve sonuç olarak gaz, buharlaşmış bileşenlerle zenginleşmektedir. Birden fazla temasın ardından, gaz bileşimi karışabilirlik çizgisine ulaşmaktadır.

- Yoğuşan gaz tahriki (Condensing gas drive, CGD) : Bu süreçte, zengin gazdan ham petrole kütle transferi gerçekleşmektedir. Gazdaki daha ağır bileşenler ham petrole yoğunlaşmakta ve bu nedenle, enjeksiyon gazı ile karışabilir hale gelene kadar ham petrol bileşimi değişmektedir.

- Kombine gaz tahriki : Bir gaz enjeksiyon uygulamasında, her iki süreç de aynı anda gerçekleşmektedir. Ham petroldeki ara bileşenler (C4+) gaz haline gelmekteyken, gazdaki orta ağırlıktaki hidrokarbonlar (C2 - C4) ham petrole yoğunlaşmaktadır.

Çeşitli enjeksiyon gazları arasında, nitrojen inert yapısı nedeniyle karışabilir koşullara ulaşması en zor olanıdır. Bu nedenle, nitrojen enjeksiyonu, kimyasal ve termal yöntemlerin başarılı olmadığı derin rezervuarlar için bir seçenek olabilmektedir. Bununla birlikte, doğada bol miktarda bulunan nitrojen, basınç restorasyonu ve kondensat tıkanıklığının önlenmesi için tercih edilen bir uygulamadır [50].

CO₂ enjeksiyonu, uygun özelliklerinden dolayı en yaygın gaz EOR uygulamasıdır. Uygun termodinamik koşullar altında, CO₂ rahatlıkla petrol içine difüze olmakta ve karışabilir bir

gaz enjeksiyonu gerçekleşmektedir. CO₂ enjeksiyonunun mekanizmaları aşağda özetlenmektedir [51] :

1. Viskozite dūřūřū,
2. Mobilite oranının iyileştirilmesi,
3. şişme etkisi,
4. Petrol içindeki hafif bileşenlerin ekstraksiyonu,
5. Karışabilirlik gelişimi,
6. Moleküler difūzyon,
7. Arayūzey geriliminde dūřme,
8. znr gaz ötelenmesi ve
9. Karbonik asit oluşumu kaynaklı geçirgenlik artışı.

CO₂ gazı, ağır petrolde yüksek çözünürlüğe sahip olmasına rağmen, üretilen ham petrol kompozisyonunu etkilememektedir. Tüm SARA fraksiyonları arasında, doymuş fraksiyon, resin ve asfaltenlerden daha yüksek gaz çözünürlüğüne sahiptir. Ham petrolün koloidal yapısı, süperkritik CO₂ ekstraksiyonu sırasında ayrışmaktadır. znr CO₂ tarafından seyreltilmesi nedeniyle rezervuar petrolünün viskozitesi azalmaktadır. Ayrıca süperkritik CO₂, asfalten birikintilerindeki küçük moleküllerin yerinin değiştirebilmekte ve sonuç olarak, dağılma fazının hacmini azalmaktadır [52].

2.1.3.1. EOR esnasında kullanılan süperkritik akışkanlar

Rezervuar koşulları, yüksek basınç – yüksek sıcaklık ortamları olarak değirlendirilmektedir ve bu koşullar altında gazlar, süperkritik akışkan olarak davranmaktadır. Sun’a göre [53], süperkritik akışkanlar, makroskopik olarak homojen ancak mikroskopik olarak heterojen olan, çözücü moleküllerin küme halinde bulunduğu ve boşlukların olduğu bir yapıya sahiptir. Bu yapıdaki karmaşıklık, yerel yoğunluk dağılımlarında farklılıklara yol açmaktadır. znen-zc kümeleşmesi, bir çözücü molekül etrafında, çözücünün süperkritik durumundaki makroskopik çözücü yoğunluğundan daha büyük olan çözücü yoğunluklarına sebep olmaktadır. znen-zc kmeleşmesinde (1) Düşük yoğunluklarda hızlı bir artış, (2) kritik aşamaya yakın bir sabitlenme ve (3) yüksek yoğunluk bölgesinde daha fazla artış olarak üç farklı bölge gözlenmektedir.

Kritik olayların etkisinin kritik noktadan uzakta da meydana gelmesi mümkündür. Süperkritik CO₂, yoğun ancak sıkışabilir bir akışkan olarak kabul edilmektedir. Kritik sıcaklığının 100 K üzerinde bile olsa, bu doğası gözlemlenmektedir. Kritik olaylardan kaynaklanan yerel varyasyonlar, genellikle kritik noktadan uzak olsa bile, kritik sıcaklığının 1.3 katına kadar hissedilebilir ve olağan dışı tepkilere neden olabilmektedir [54].

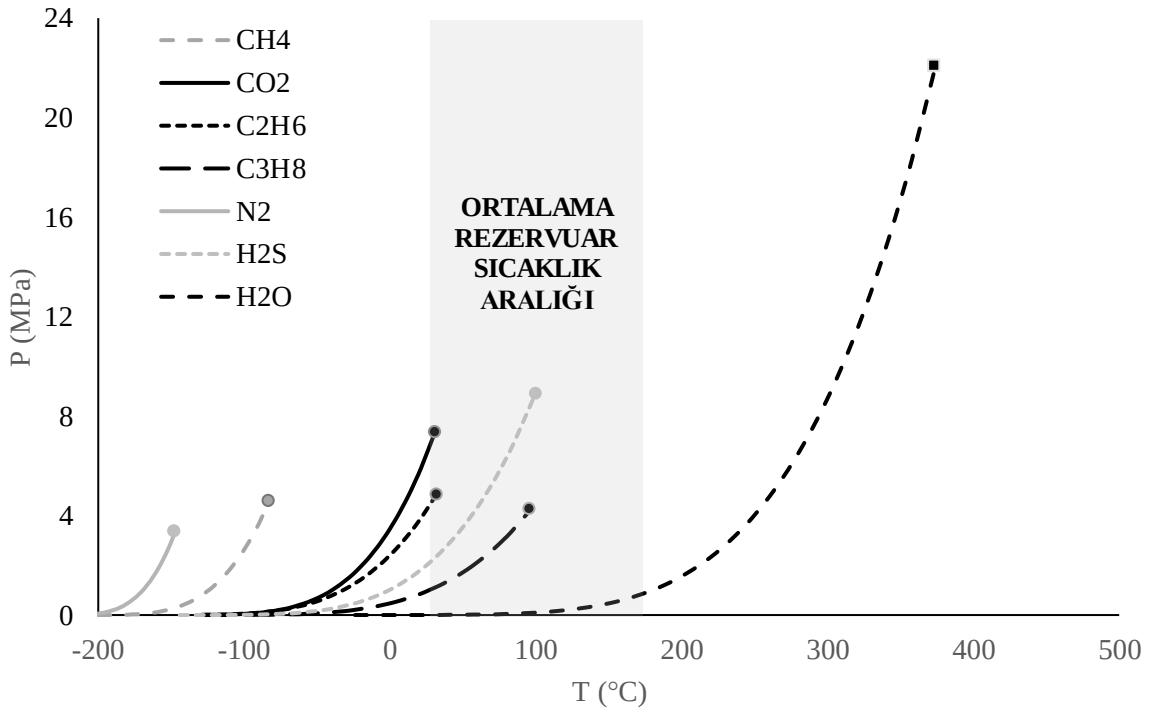
Aşağıda, EOR uygulamalarında sıkça kullanılan gazlar ve kritik özellikleri sunulmuştur. CO içeren baca gazları da dikkate alınarak, karbonmonoksit Çizelge 2.2.'de verilmiştir. Süperkritik suyun, yüksek kritik sıcaklık değeri nedeniyle rezervuar koşullarında bulunması çok zor olmuştur.

Çizelge 2.2.EOR için kullanılan akışkanların kritik özellikleri.

<i>Akışkan</i>	<i>Kritik basınç (psi)</i>	<i>Kritik sıcaklık (°C)</i>
CO ₂	1072	31
N ₂	492	-147
CH ₄	673	-83
C ₂ H ₆	717	32
CO	514	-139
H ₂ O	3206	374

Tipik rezervuar sıcaklığı 50 ila 175 °C arasında değişmektedir. EOR işlemlerinde kullanılan akışkanlar, maksimum verimliliği elde etmek için süperkritik durumda olmalıdır. Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, su hariç çoğu akışkan bu bölgede bulunmaktadır. Ancak yukarıda belirtildiği gibi, çözücü-çözünen etkileşimleri veya diğer bir deyişle ham petrol - gaz etkileşimleri, kritik nokta civarında veya maddeye ait kritik noktanın 1,3 katı kadar yükseklikte maksimuma ulaşmaktadır. Süperkritik CO₂, yerel yoğunluk değişimleri sergilemekte ve bu nedenle gaz enjeksiyon uygulamaları için daha etkili ve tercih edilmektedir. Süperkritik etan da benzer kritik özelliklere sahiptir ve CO₂ gibi benzer davranışlar göstermektedir, ancak ekonomik düşünceler nedeniyle uygulanması çok sınırlıdır. Öte yandan, süperkritik azot ve metan çok daha kolay elde edilip uygulanabilmektedir. Bununla birlikte, kritik sıcaklıkları düşük olduğu için ham petrolle etkileşimleri daha düşük olacaktır. Hidrojen disülfür termal açıdan uygun özelliklere sahip olsa da, insan sağlığı ile ilgili sorunlar ve korozyon yapıcı doğası, uygulanabilirliğini azaltmaktadır.

Hem gazdan süperkritik faza hem de sıvıdan süperkritik faza geçişler sırasında faz davranışının bilinmesi oldukça önemlidir. Süperkritik fazı elde etmek için basınç ve sıcaklık arttıkça, gaz yoğunluğu büyük ölçüde değişmekte, bu da CO₂'nin çözünürlüğünün ve ekstraksiyon kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Koşullar kritik noktaya yaklaştığında, yerel heterojeniteler oluşmaktadır. Bu durumda, mikroskobik yerel yoğunluk ile makroskobik toplu yoğunluk arasındaki fark büyümekte ve bu nedenle moleküler agregasyon gerçekleşmektedir. Bu yapılar, petrol-gaz arayüzeyine dağılmaktadır. Ardından, hidrokarbon bu agregatlar tarafından çevrelenmektedir. Son olarak da, gaz fazına ekstraksiyon gerçekleşmektedir. Bu fenomen, süperkritik CO₂'nin ekstraksiyon ve difüzyon kapasitesini artırmaktadır. CH₄ ve N₂'nin CO₂'ye göre daha düşük kritik sıcaklık değerleri ve tipik rezervuar sıcaklığı değerleri, daha homojen bir duruma ve dolayısıyla moleküler agregatların oluşmasına izin vermemektedir. Bu nedenle, bu süperkritik akışkanların çıkarma kapasiteleri CO₂'ye göre çok daha düşüktür [55].



Şekil 2.7. EOR akışkanlarının P – T ilişkisi.

Gaz enjeksiyon işlemleri için, CO₂, N₂, metan, baca gazı ve doğal gaz dahil olmak üzere çeşitli gazlar kullanılmaktadır. Nitrojen, atmosferde bol miktarda bulunması ve boru hatlarında ve cihazlarda daha az korozyon yapması bakımından diğerlerine göre bazı

avantajlara sahiptir. Ancak, nitrojenin inert doğası en büyük dezavantajıdır. Hafif petrolerle bile karışabilirlik koşullarını elde etmek için oldukça yüksek basınç gerekmektedir. Bu nedenle, EOR uygulamalarından ziyade, basıncı korumak ve kondensat tıkanıklığını önlemek için kullanılmaktadır [50].

Karbon dioksit, EOR amaçlı en çok uygulanan enjeksiyon gazıdır. CO₂ enjeksiyonunun faydaları şu şekilde özetlenmektedir: (1) Diğer gazlara göre daha düşük karışabilirlik basıncı, (2) rezervuar koşullarında yüksek yoğunluk nedeniyle daha az gaz geçişi sorunları, (3) hidrokarbon gazlarının satışı çıkarılması ve (4) CO₂ yakalama [56, 57].

CO₂ enjeksiyon uygulamasında asfalten çökmesi bir sorun oluşturabilmektedir. Denge koşullarındaki değişiklikler, karışmayan koşullarda bile asfalten kararsızlığını artırabilmektedir. Fakher ve Imqam [58] asfalten stabilitesi üzerinde basınç, sıcaklık ve petrol viskozitesinin etkilerini araştırmışlardır. Gaz basıncı arttıkça, çöktürme miktarı azalmaktadır. Ancak, sistem sıcaklığının asfalten stabilitesi üzerinde negatif bir etkisi bulunmaktadır. Viskoz petroler, daha fazla asfalten içerdiği için, ham petrol ne kadar az viskoz olursa, asfalten hasarı o kadar az olmaktadır. Düşük gaz enjeksiyon basıncında bile, CO₂ enjeksiyonu ile asfalten çöktürme tetiklenebilmektedir. Sadece kalan rezervuar akışkanı değil, üretilen sıvı da asfalten çökeline eğilimli olmaktadır. Daha hafif ham petrol çeşitlerinde daha az asfalten miktarları bulunsada dahi, asfalten kararsızlığı bu tür ham petrol çeşitlerinde de gelişebilmektedir [59].

Doğal gaz, gaz enjeksiyon senaryoları için başka bir seçenektir. Doğal gaz, metan, etan, propan ve C7 veya C8'e kadar diğer alkanların karışımıdır. Doğal gaz karışımlarında, metanın en baskın bileşen olması beklenmektedir. Ayrıca, N₂, CO₂, H₂S gibi safsızlıklar da bu karışımda yer almaktadır. Doğal gazın petrol sahalarına enjekte edilmesi (özellikle daha az geçirgen şeyl oluşumları için) oldukça caziptir, çünkü nüfuz etme yeteneği suya göre çok daha yüksektir. Ayrıca, karışabilir gaz enjeksiyon koşulları gelişerek üretim artışları elde edilmektedir [60]. Hawthorne v.d. [61] CO₂, metan, etan, metan-etan ve metan-CO₂ karışımlarının MMP değerlerini araştırmışlardır. İkili karışımlardaki metan miktarı, MMP değeriyle ters orantılıdır. Araştırılan tüm gazlar arasında saf etanın en düşük MMP'ye sahip olmasına rağmen, saha ölçekli bir etan enjeksiyonu uygulaması çok maliyetli olacaktır.

Wang v.d. tarafından yapılan güncel bir çalışmada [62], Moleküler Dinamik (MD) simülasyonları kullanılarak hidrojenlenmiş silika nanoyarıklarda ham petrol ve farklı gazların karışabilirlik davranışları analiz edilmiştir. Gazlar ile heptan arasındaki etkileşim enerjileri büyükten küçüğe doğru şu şekildedir: C_3H_8 , CO_2 , CH_4 ve N_2 . Çözünürlük de aynı sırayı takip etmektedir. Gazlar ayrıca, apolar ham petrole polar ham petrolden daha fazla karışmaktadır. Ham petrolün molekül ağırlığı hidrokarbon gazlarının karışabilirlik geliştirme eğilimiyle, petrol yoğunluğuyla ve API gravitesiyle doğru orantılıdır. Dolayısıyla, CO_2 'nin karışabilirliği üzerinde olumsuz etkisi bulunmaktadır. Bir diğer çalışmada [63], farklı ham petrol türlerinin hidrokarbon gazları ile karışabilirlik davranışları araştırılmıştır. Enjeksiyon hidrokarbon gazının zincir uzunluğu arttıkça, etkileşim enerjisi ve dolayısıyla karışabilirlik artmaktadır. Polar ham petrolerin hidrojenlenmiş silika yüzeyine adsorbe olma eğilimi bulunmaktadır. Hidrokarbon gazları, bu petroler içinde düşük çözünürlüğe sahiptir. Sonuç olarak, daha uzun zincirli apolar ham petrol rezervuarları için hidrokarbon gazı enjeksiyonu önerilmiştir.

Süperkritik CO_2 ve N_2 'un yanı sıra, süperkritik su da literatürde kapsamlı bir şekilde ele alınmıştır. Bu çalışmalar, Prasad, Sangwai ve Byun [64] tarafından derlenmiştir. Süperkritik N_2 'nin daha düşük şişme yeteneği ve daha yüksek doymuşluk basınç değerine sahip olduğu, bu durum sebebiyle, kurtarım oranının süperkritik CO_2 durumundan daha düşük olduğu sonucuna varılmıştır. Öte yandan, bir hidrojen vericisi olarak hareket eden süperkritik su, kok oluşumunu önleme ve ham petrolün API gravitesini artırma yeteneğine sahiptir. Ancak, suyun süperkritik olması için gereken çok yüksek basınç ve sıcaklık gereksinimleri araştırmacıları, CO_2 , N_2 ve su gibi bileşenler içeren süperkritik çoklu termal akışkanlara yönlendirmektedir.

2.2. MMP Belirleme Yöntemleri

2.2.1. Deneysel yöntemler

MMP'yi doğru bir şekilde belirlemek için çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Slim tüp deneyi, MMP hesaplaması için endüstri standardı olarak kabul edilmektedir. Bu deney, genellikle 18-20 m uzunluğunda (genellikle ¼ inç) kum, kalsit veya cam boncuk dolgulu ince bir tüp içermektedir. Deneyin başlangıcında, slim tüp tolüen ile temizlenir ve ardından hava ile

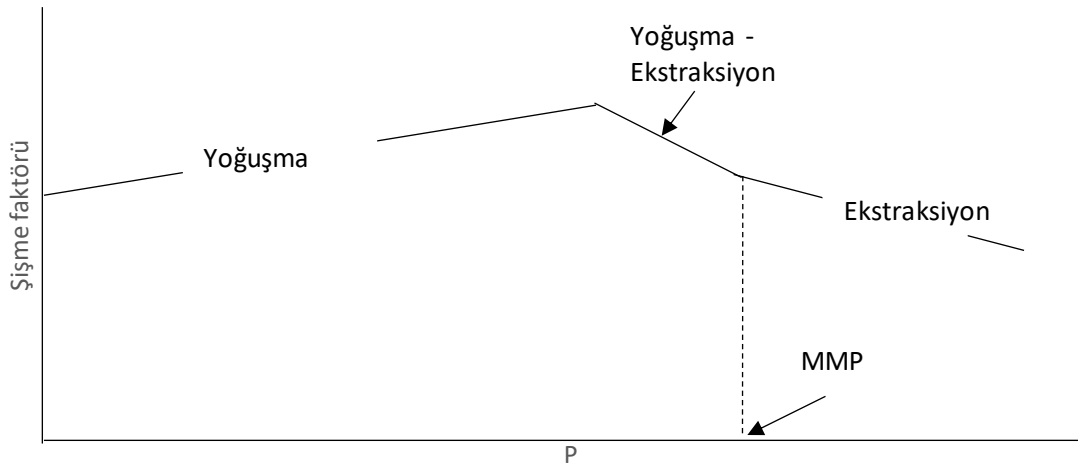
tolüen uzaklaştırılmaktadır. Vakum işlemi sonrası, ham petrol slim tübe enjekte edilmektedir. Enjekte edilen ham petrol miktarı kullanılarak, slim tüpün gözenek hacmi belirlenmektedir. Daha sonra, gaz belirlenmiş bir basınç seviyesinde enjekte edilmektedir. Petrol kurtarımı kaydedilmekte ve aha fazla üretim olmadığında, bu basınç seviyesindeki deney tamamlanmaktadır. Ham petrol kurtarımı, üretilen petrolün gözenek hacmine bölünerek % OOIP olarak hesaplanmaktadır. Bir sonraki basınç adımı için tüm prosedür tekrarlanmaktadır. Yerinde petrolün hacmen %90'ının kurtarıldığı basınç değeri, MMP değeri olarak değerlendirilmektedir. Poröz ortamın temsiliyeti ve doğrudan uygulanabilirliği, bu tekniğin araştırmacılar arasında popüler olmasının nedenleridir. Slim tüp, diğer boyutlara göre büyük uzunlamasına bir eksen içerdiğinden dolayı tek boyutlu olarak değerlendirilmektedir. Bu özellik, yer çekimi etkisini, viskozite etkilerini ve istenmeyen mobilite oranını ortadan kaldırarak petrol ile gaz arasındaki sürekli teması sağlamaktadır [48].

Karot öteleme, MMP değerini belirlemek için slim tüp deneyine benzemektedir. Uzun bir ince tüp yerine, bu teknikte kayaç örnekleri kullanılması en önemli avantajıdır. 1.5 inç veya 4 inç kayaç tapaları kullanılabilir. Ancak örnek hacmi, temizleme ve doyurma sürelerini uzatan önemli bir faktördür. Ham petrolün poröz kaya içinde yaşlanması, deneyin süresini etkileyen bir başka önemli parametredir. MMP, slim tüp deneyinde olduğu gibi belirlenmektedir. Kayaç örneği kullanımı ve gaz enjeksiyonundan önce su doygunluğunun temsili, bu tekniğin en büyük artılarındanır.

Her iki yöntemde de MMP belirleme kriterleri iyi açıklanmamıştır. Petrol kurtarım faktörü (ORF) - basınç bir kriter olsa da, belirli bir miktarda enjekte edilen gazın, yerinde petrolün %90 - 95 veya daha fazlasını kurtarması standart bir prosedür değildir. Benzer şekilde, Kırılma basıncı kriterinde, artan enjeksiyon basıncına karşılık artan ORF'in keyfi olarak seçilen düşük bir eşik eğimine ulaştığı basınçta MMP belirlenmektedir. Bunların dışında, çıkan gazın bileşiminden de MMP belirlenirken faydalanılmaktadır [8].

Basınç - Hacim - Sıcaklık (PVT) testleri de MMP belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şişme/ekstraksiyon faktörleri veya buhar yoğunluğu ölçümleri, MMP değerinin hesaplanmasında kullanılan başlıca iki parametredir. Şişme/ekstraksiyon yönteminde, petrol PVT hücresine enjekte edilmektedir. Termal denge sağlandıktan sonra,

gaz belirlenen bir basınç adımımda enjekte edilmektedir. Gaz ve petrol fazları arasında kütle transferi gerçekleşmektedir. Tek fazlı petrol hacmi değişmezse, son hacim kaydedilmektedir. Başlangıç ve son hacimler şişme faktörlerini hesaplamak için kullanılmakta, deney bir sonraki basınç adımıyla tekrarlanmaktadır. Daha düşük basınçlarda, petrol şişmektedir. Ancak basınç arttıkça, petrol fazındaki hafif bileşenler gaz fazına çıkmakta ve dolayısıyla petrol hacmi azalmaktadır. Şişme faktörü ve basınç ilişkisi Şekil 2.8'de verilmiştir. MMP'yi belirlemek için yoğunlaşma - ekstraksiyon aşaması ve ekstraksiyon aşamasının gözlemlenmesi gerekmektedir [65].



Şekil 2.8. Şişme faktörü – Basınç ilişkisi.

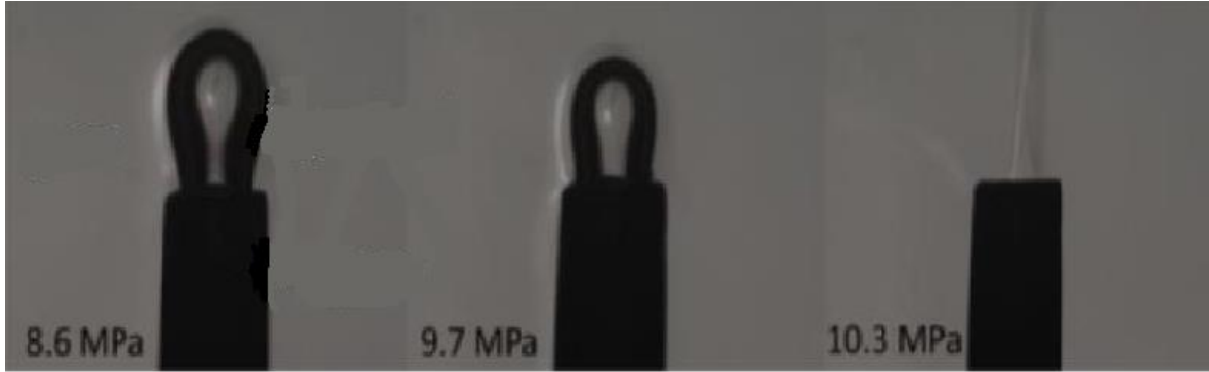
Her adımda, viskozite, Gaz-Petrol Oranı (GOR), petrol oluşum hacim faktörü vb. gibi diğer PVT özellikleri de ölçülebilmektedir. Buhar yoğunluğu ölçüm yönteminde, gaz açısından zengin buhar fazının yoğunluğu ölçülmektedir. Yoğunlukta gözlenen ani bir değişiklik, MMP belirlemesi için önemli bir parametredir [8].

Yükselen kabarcık tekniği (RBA) tamamen görsel bir tekniktir. Gaz kabarcığı, petrolle dolu dikey bir kanala verilmektedir. Kanal boyunca kütle transferi ve konvektif transfer gerçekleşmekte ve gaz balonu küçülmektedir. Balonun şekline, rengine ve hacmine göre MMP belirlenmektedir. RBA tekniğinin en büyük dezavantajı, MMP'nin subjektif yorumlanmasıdır.

Hızlı basınç artışı (RPI) başka bir yöntemdir. Bu yöntemde, gaz akümülatöre enjekte edilmekte ve ardından basınç tepkisi kaydedilmektedir. Basıncıdaki ani artış kullanılarak MMP belirlenmektedir [66].

Manyetik Rezonans Görüntüleme (MRI) yönteminde bir kap içine ham petrol doldurulmakta ve ardından gaz enjekte edilmektedir. Gazın sinyal yoğunluğu çok düşük, hidrokarbonun sinyal yoğunluğu ise daha yüksektir. Gaz basıncı arttıkça, petrol fazında daha fazla gaz çözünmekte ve dolayısıyla sinyal yoğunluğu daha düşük olmaktadır. Gazın sinyal yoğunluğu ile aynı olduğunda, MMP'ye ulaşıldığı kabul edilmektedir [67]. Bu yöntem, yüksek maliyet ve sağlık riskine sahip olup, sadece saf hidrokarbonlara uygulanabilmektedir [8, 66].

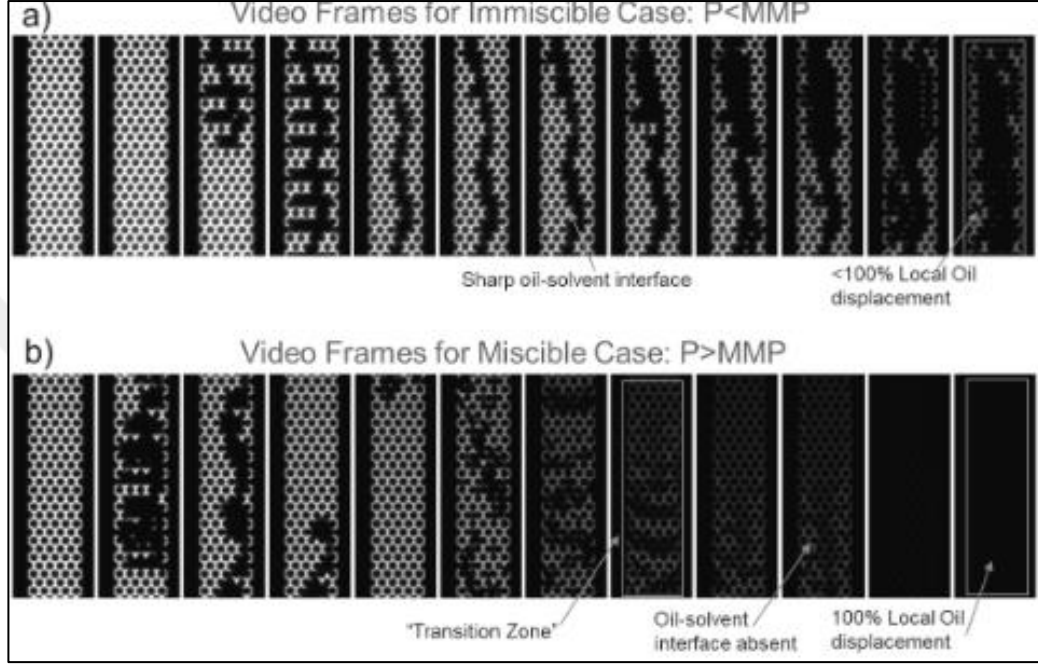
Kaybolan arayüzey gerilimi (VIT) yöntemi ilk kez Rao and Lee [68] tarafından denenmiştir. İki akışkan karışabilir olduğunda, aralarındaki arayüzey gerilimi sıfır olacaktır. Bu tanım doğrultusunda bu teknik geliştirilmiştir. Kapalı bir hücrede, belirli bir sıcaklıkta gaz ile ham petrol arasındaki arayüzey gerilimi ölçülmektedir [69]. Gaz basıncını artırarak deney tekrarlanmakta ve IFT değerinin sıfır olduğu basınç, MMP olarak kaydedilmektedir (Şekil 2.9)



Şekil 2.9. Artan gaz basıncına bağlı petrol - gaz etkileşimi [69].

Mikroakışkan sistemler, yeni gelişmekte olan bir teknolojidir. Ancak, olağanüstü görselleştirme ve gözenekli ortamı temsil etme yeteneği nedeniyle petrol endüstrisinde çok popüler hale gelmiştir. Silikon - cam mikroakışkan cihazlar, MMP ölçümünü mümkün kılan basınç ve sıcaklık direncine sahiptir. Ungar v.d. [70], ham petrol - CO₂ ve ham petrol - hidrokarbon gaz karışımı sistemlerinde MMP değerini belirlemek için optik ve öteleme

verimliliğinden birlikte faydalanmıştır. Şekil 2.10'da, gaz enjeksiyonu ile petrol kurtarma işlemi karışan ve karışmayan koşullarda görsel olarak verilmiştir. Maksimum deneysel basınç ve sıcaklık yaklaşık olarak 5000 psi ve 144 °C'dir.



Şekil 2.10. Mikroakışkan sistem üzerinde (a) Karışmayan ve (b) Karışır gaz enjeksiyonu [70].

Petrol ve gaz arasındaki karışabilirlik basıncı, makroskobik ve mikroskobik halde farklı olabilmektedir. Gözenek boyutu küçüldükçe, sıkıştırma etkisi artmaktadır. Bu, kılcal basıncın ve kritik özelliklerin değişmesi nedeniyle karışabilirliğin daha kolay olmasından kaynaklanmaktadır. Nano sıkıştırma (*Nano confinement*) etkisi sadece MMP üzerinde değil, aynı zamanda yoğunluk, viskozite, difüzyon katsayısı gibi özellikler üzerinde de etkilidir. [71]. Mikroakışkan sistemler, karot öteleme ve slim tüp testi, gözenek ölçeğini temsil etmeleri açısından, diğer yöntemlere göre oldukça avantajlıdır [8].

Çizelge 2.3'te, son dönemdeki deneysel çalışmalara ilişkin MMP belirleme üzerine yapılan literatür taraması sunulmaktadır. Bu çalışmalarda, içinde çözünmüş gaz olan canlı petrol, üretilerek atmosfer koşullara açılan ve içindeki çözünmüş gazın uzaklaştığı ölü petrol ve saf hidrokarbonlar kullanılmıştır. Farklı API yoğunluğuna ve özelliklere sahip ham petrol çeşitliliği, gaz enjeksiyonunun dünya petrol rezervleri için güçlü bir seçenek olduğunu göstermektedir. Enjeksiyon gazı olarak CO_2 , çoğu çalışmanın bu gazı kullanarak

gerçekleştirilmesi nedeniyle ilk tercih olarak kabul edildiğini göstermektedir. CO₂'nin yanı sıra, doğal gaz karışımları, metan ve azot da incelenmiştir. Sadece standart ve mevcut yöntemler olan slim tüp testi, karot öteleme tekniği vb. değil, aynı zamanda mikroakışkanlar ve manyetik rezonans görüntüleme (MRI) gibi yeni yöntemler de MMP belirlemek için kapsamlı olarak ele alınmıştır. Bu yöntemlerle elde edilen sonuçlar, mevcut yöntemlerle elde edilen sonuçlara oldukça yakındır. Dolayısıyla, bu yöntemlerin MMP ölçümlerinde rahatlıkla kullanılabileceği anlaşılmaktadır. Son olarak, çalışmalar boyunca, yöntemden bağımsız bir şekilde MMP ve sıcaklık arasında doğrudan bir korelasyon gözlemlenmiştir.

Çizelge 2.3. Literatürde yer alan deneysel yöntemlere dayalı MMP belirleme çalışmaları.

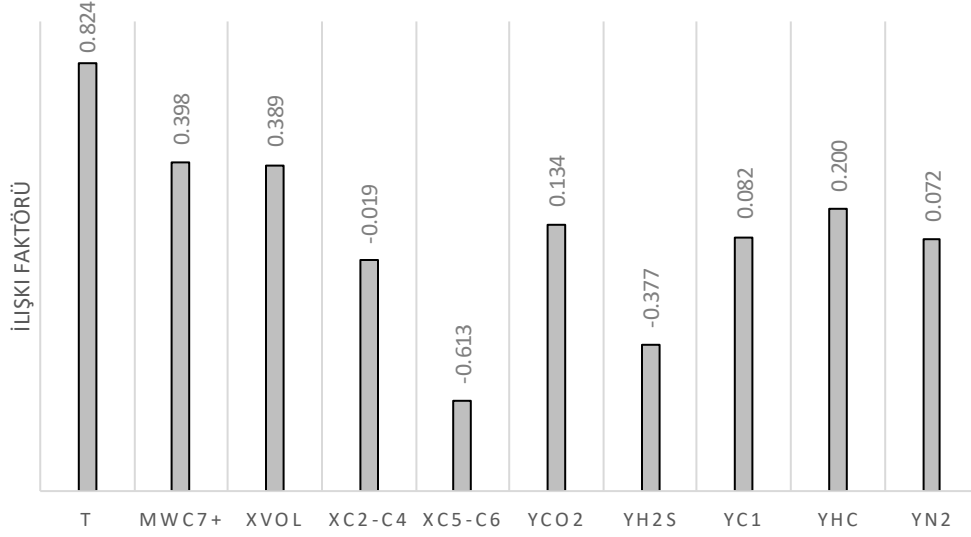
<i>Petrol</i>	<i>Gaz</i>	<i>Yöntem</i>	<i>MMP</i>	<i>Kaynak</i>
Canlı petrol (41.4 °API)	CO ₂		2371 psi @ 93 °C	
Canlı petrol (34.8°API)	Hidrokarbon gaz karışımı	MF	4003 psi @ 76 °C	[70]
Canlı petrol (36.5 °API)	Hidrokarbon gaz karışımı		4438 psi @ 144 °C	
Canlı petrol	CO ₂	ST	3324 psi @ 64 °C	[72]
	CO ₂		2340 psi @ 102 °C	
Ölü petrol	N ₂		>4900 psi @102 °C	
	CH ₄	RBA	4880 psi @102 °C	[73]
	CO ₂		2950 psi @ 102 °C	
Canlı petrol	N ₂		>5000 psi @ 102 °C	
	CH ₄		3920 psi @ 102 °C	
			1481 psi @ 40 °C	
Ölü petrol (20.2 °API)			1899 psi @ 60 °C	
	CO ₂	VIT	2033 psi @ 80 °C	[74]
			2485 psi @ 100 °C	
Ölü petrol (20.75 °API)			1738 psi @ 60 °C	
Ölü petrol (35 °API)	CO ₂	VIT	1254 psi @27 °C	[75]
			1339 psi @ 50 °C	
			2186 psi @ 80 °C	
			1170 psi @21 °C	
			1210 psi @ 25 °C	
Ölü petrol	CO ₂	Şişme testi	1300 psi @ 30 °C	[76]
			1483 psi @ 40 °C	
		VIT	1331 psi @ 30 °C	
		CF	1262 psi @ 30 °C	
			835 psi @ 23 °C	
Ölü petrol	CO ₂	RPI	950 psi @ 30 °C	[66]
			1178 psi @ 40 °C	

<i>Petrol</i>	<i>Gaz</i>	<i>Yöntem</i>	<i>MMP</i>	<i>Kaynak</i>
			1350 psi @ 50°C	
			1787 psi @ 60 °C	
			1946 psi @ 70 °C	
			815 psi @ 20 °C	
n-dodekan			1027 psi @ 30 °C	
	CO ₂	MRI	1198 psi @ 37.8 °C	[67]
			806 psi @ 20 °C	
n-tetradekan			991psi @ 30 °C	
			1181 psi @ 37.8 °C	
		ST	1540 psi @ 60 °C	
Ölü petrol (41.4 °API)	CO ₂		1700 psi @ 66 °C	[65]
		Şişme testi	1600 psi @ 60 °C	
			1680 psi @ 66 °C	
Canlı hafif petrol		CF	1798 – 1871 psi @ 53 °C	
	CO ₂			[77]
Ölü hafif petrol		ST	2204 – 2234 psi @ 53 °C	
	CO ₂		1726 psi @63 °C	
Canlı petrol (44.1 °API)	CO ₂ – N ₂ Doğal gaz N ₂	RBA	>4351 psi @63 °C	[78]

2.2.2. MMP Korelasyonları

Gaz ve ham petrol sistemlerinin MMP değerini ölçmek için yapılan deneyler zaman alıcı ve maliyetli olabilmektedir. Bu nedenle, MMP değerini hesaplamak için çeşitli korelasyonlar denenmiştir. Değer üzerinde etkisi olabilecek birçok değişken bulunmaktadır. Rezervuar sıcaklığı ve gaz ile petrol fazındaki bileşenler, değer üzerinde en etkili ve baskın değişkenlerdir.

Şekil 2.11'de görülebileceği gibi, rezervuar sıcaklığı, petrol fazındaki daha ağır bileşenler MMP'yi önemli ölçüde artırır. Öte yandan, sıvı fazdaki pentan ve hekzan gibi ara bileşenler ile enjeksiyon gazındaki hidrojen sülfür içeriği MMP üzerinde azaltıcı bir etkiye sahiptir. Bunun yanı sıra, enjeksiyon gaz akışındaki karbondioksit, hidrokarbon ve azot içerikleri de MMP değerini etkilemektedir [79].



Şekil 2.11. MMP üzerinde çeşitli değişkenlerin etkileri [79].

Çizelge 2.4. MMP Korelasyonları.

#	Korelasyon	Değişkenler
Cronquist [16]	$MMP = 0.11027(1.8T_{res} + 32)^Y$ $Y = 0.744206 + 0.0011038MW_{C_{5+}} + 0.0015279Vol.)$	T_{res} : Rezervuar sıcaklığı (°C), Vol. : Uçucu bileşenlerin ($C_1 + N_2$) mol yüzdesi (% mol),
Orr ve Jensen [18]	$MMP = 0.101386 \cdot e^{(10.91 - \frac{2015}{255.372 + 0.5556(1.8T_{res} + 32)})}$	T_{res} : Rezervuar sıcaklığı (°F)
Yellig ve Metcalf [17]	$MMP = 1883.717 + 2.2518(T_{res}) + (0.018)(T_{res})^2 - \frac{103949.93}{(T_{res})}$	T_{res} : Rezervuar sıcaklığı (°F)
Alston v.d. [15]	$MMP = (0.000878T_{res}^{1.06})(MW_{C_{5+}})^{1.78}(\frac{Vol.}{Int.})^{0.136}$	T_{res} : Rezervuar sıcaklığı (°C), $MW_{C_{5+}}$: C_{5+} grubunun moleküler ağırlığı (g/mol), Vol. : Uçucu bileşenlerin ($C_1 + N_2$) mol yüzdesi (% mol), Int. : C_2-C_4 , CO_2 ve H_2S grubunun mol yüzdesi (% mol)
Li v.d. [14]	$MMP = 7.30991 \cdot 10^{-5} [\ln(1.8T_{res} + 32)]^{5.33647} [\ln(MW_{C_{7+}})]^{2.08836} (1 + \frac{Vol.}{Int.})^{2.01658 \cdot 10^{-1}}$	T_{res} : Rezervuar sıcaklığı (°C), $MW_{C_{7+}}$: C_{7+} grubunun moleküler ağırlığı (g/mol), Vol. : Uçucu bileşenlerin ($C_1 + N_2$) mol yüzdesi (% mol), Int. : C_2-C_4 , CO_2 ve H_2S grubunun mol yüzdesi (% mol)
Dong [19]	$MMP = -68.565 + 1.5756(T_{res}) - (0.0061)(T_{res})^2$	T_{res} : Rezervuar sıcaklığı (°C)

#	Korelasyon	Değişkenler
	(C2-C6) < molce %18 MMP = 5.58657 – 0.02347739MW _{C7+} + [(1.1725 * 10 ⁻¹¹)(MW _{C7+}) ^{3.73} e ^{786.8MW_{C7+} -1.058}]T _{res}	T _{res} : Rezervuar sıcaklığı (°F), MW _{C7+} : C ₇₊ grubunun moleküler ağırlığı (g/mol), F _R : C ₂ – C ₆ grubunun mol yüzdesi (%mol)
Glaso [20]	(C2-C6) > molce %18 MMP = 20.33 – 0.02347739MW _{C7+} + [(1.1275 * 10 ⁻¹¹)(MW _{C7+}) ^{3.37} e ^{786.8MW_{C7+} -1.058}]T _{res} – 0.836F _R	

2.3. Mikroakışkan sistemler

Mikroakışkan sistemler veya çip-üstü-lab sistemleri, makro sistemlerin minyatür modelleridir. Son zamanlarda, araştırmacılar ve şirketler bu sistemlere çeşitli nedenlerle ilgi göstermektedirler: (1) spektrometreler, kızılötesi kameralar, basınç ve sıcaklık sensörleri gibi cihazların uyumluluğu, (2) doğal veya orijinal modele göre tasarlanabilme yeteneği, (3) çok az miktarda numunenin gerekliliği ve (4) görselleştirme yeteneği.

Çip-üstü-lab sistemlerde, mikron boyutlarındaki kanalların akış hızları çok küçük olduğundan, mikroakışkanlık çalışmaları sırasında laminar akış koşulları ortaya çıkar. Akışın durumu, aşağıdaki denklemde verilen Reynold Yasası ile belirlenir:

$$Re = \frac{l \times \rho \times \vartheta}{\mu} \quad [3]$$

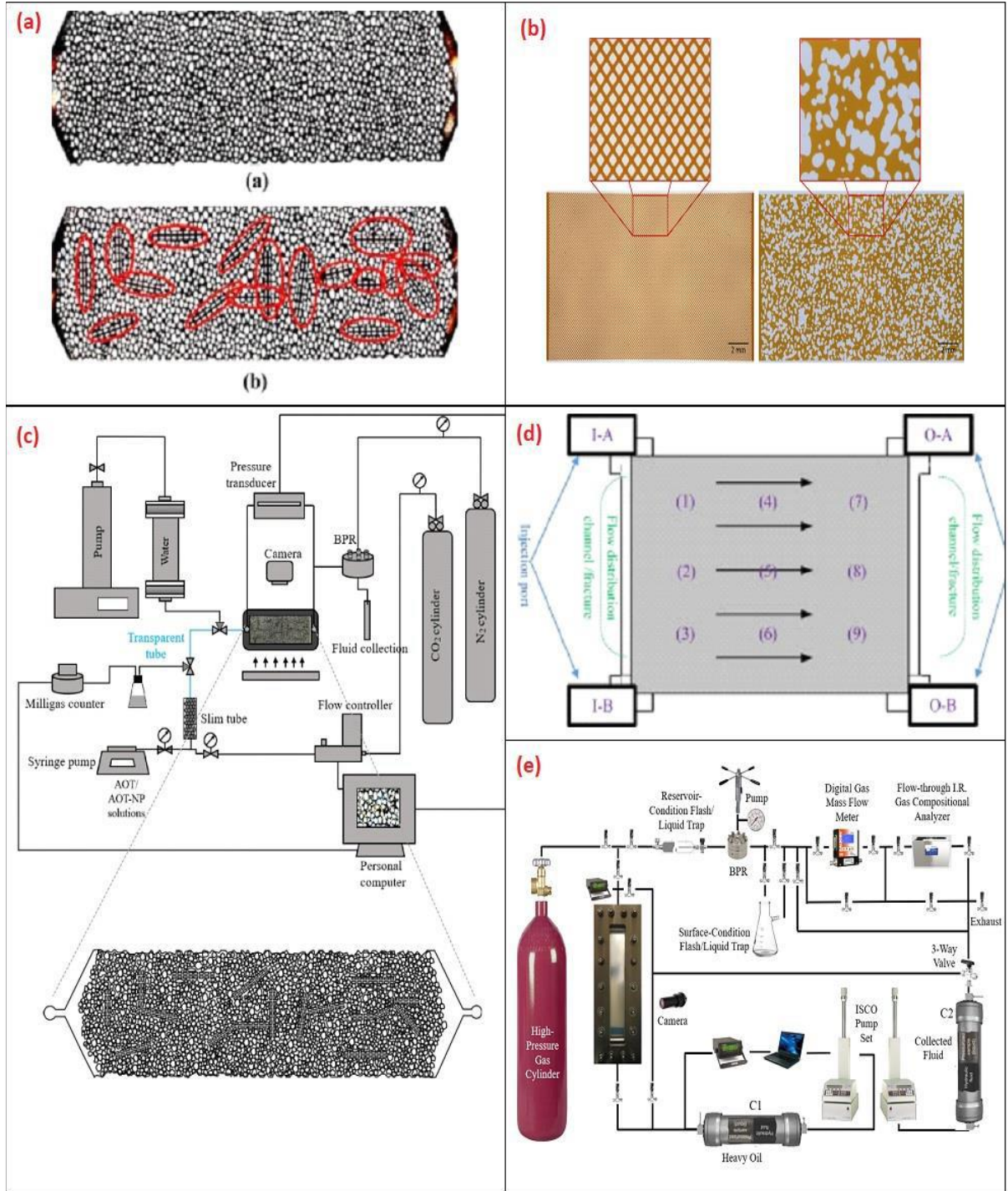
olup l : karakteristik uzunluk (m), ρ : yoğunluk (kg/m³), ϑ : akış debisi (m/s) ve μ : sürekli fazın viskozitesi (kg/(m.s)).

Çoğu durumda, mikroakışkan cihazların çok küçük karakteristik uzunluğuna bağlı olarak, Reynold sayısı birden küçük bir değere ulaşmaktadır. Bu durumun başka bir açıklaması da, akışın viskoz kuvvetler tarafından domine edilmektedir. Bu koşul aynı zamanda gözenekli ortamdaki akış için de geçerlidir. Dolayısıyla, mikroakışkan sistem çalışmaları kolayca gözenekli ortamdaki çalışmaları temsil edebilmektedir.

Petrol endüstrisinde mikroakışkan sistemlerin kullanımı 2010'dan bu yana hız kazanmıştır. Şekil 2.12'de, petrol endüstrisinde kullanılan farklı mikroakışkan sistem tasarımları sunulmuştur. Uyarılma yeteneği ve çeşitli geometrilerde bulunabilirlik, çalışmalarda

eşitliliğe yol açmaktadır. Bu alışmalar, suyun ve petrolün gözenekli ortamda akışının modellenmesi [80, 81], farklı EOR tekniklerinin verimliliğinin değerlendirilmesi [82-86] ve akışkan özelliklerinin belirlenmesi [87, 88] olarak gruplandırılmaktadır.





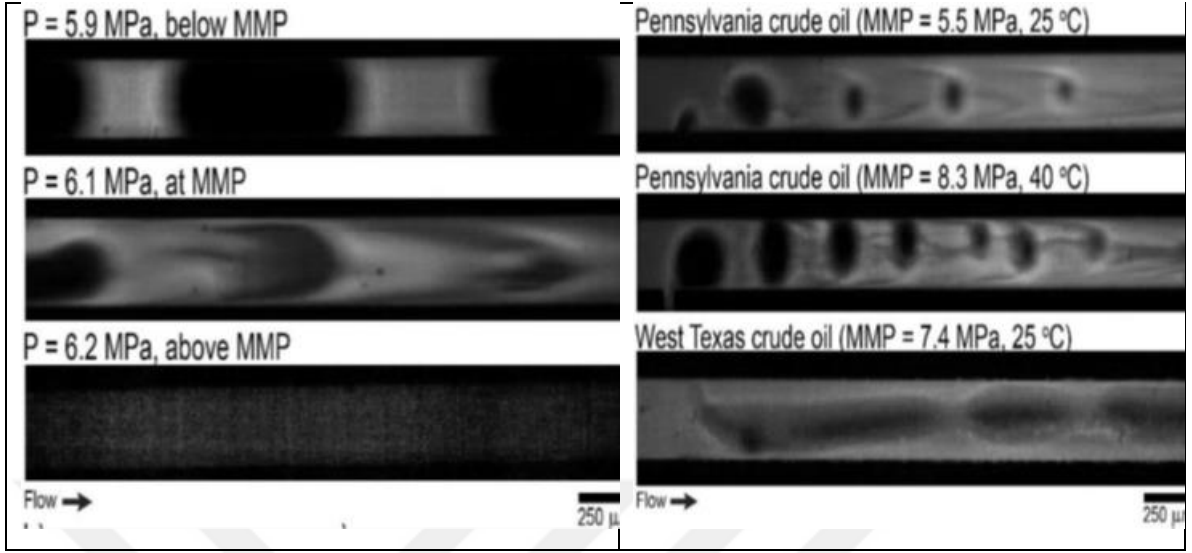
Şekil 2.12. Petrol endüstrisinde kullanılan mikroakışkan sistem tasarımları: (a) Homojen ve heterojen ortamda akış modellenmesi [80] (b) Düşük tuzlulukta su öteleme [83], (c) CO₂ köpüğü ile çatlaklı ortamda petrol kurtarımı [84], (d) Homojen ortamda polimer tutulumu [82] ve (e) Ağır petrol ve CO₂ gazının faz davranışı [87].

PVT çalışmaları genellikle düşük miktarlarda örnek gerektirmekte ve yüksek basınca dayanıklı olması gerekmektedir. Özellikle cam mikro modellemeler, 4000 psi'ye kadar basınç dayanımına sahiptir. Dolayısıyla, mikro modellemeler PVT deneyleri için iyi bir seçenek olmaktadır. Aşağıdaki tabloda, mikroakışkanlar kullanılarak yapılan PVT çalışmaları özetlenmiştir. Fadaei v.d. [89], mikroakışkan sistemdeki bir boyutlu petrol şişme verilerini kullanarak difüzyon katsayılarını hesaplamışlardır. Çalışmada kullanılan sistem, bir mikro PVT kanalı ve bir ana kanaldan oluşmaktadır. Talebi v.d. [90], benzer bir tasarımda propanın bitümen içine difüzyonunu incelemişlerdir. Benzer tasarımlar sadece çözünürlük ve kütle transferi çalışmaları için değil, aynı zamanda petrol şişmesi, MMP belirleme ve temas açısı ölçümleri için de kullanılmaktadır [91].

Çizelge 2.5. Mikroakışkan sistemler üzerinde yapılan PVT çalışmalarının özeti.

<i>Sistem malzemesi</i>	<i>Basınç aralığı (psi)</i>	<i>Sıcaklık aralığı (°C)</i>	<i>Amaç</i>	<i>Kaynak</i>
Cam	145 – 725	21	Bitümen içine CO ₂ difüzyonu	[89]
Silikon - cam	87 – 203	20 - 50	Bitümen içine propan difüzyonu	[90]
Silikon - cam	870 - 2175	20 - 60	Petrol (37 – 79 °API) ve CO ₂ gazının MMP değerinin belirlenmesi	[30]
Silikon - cam	290 - 1885	23 - 50	Petrol içine CO ₂ gazının çözünürlük ve difüzyon parametrelerinin belirlenmesi, cam ve petrol temas açısı belirlenmesi	[91]

Mikro-PVT hücresinde statik koşulların yanı sıra, mikrokanal içindeki akış sırasında da MMP değeri elde edilebilir. Nguyen v.d. [92], flüoresans mikroskop altında iki fazlı akışı (CO₂ ve farklı ham petrol tipleri) araştırmışlardır. Bu çalışmada, gaz basıncı MMP'ye ulaşılan kadar kademeli olarak artırılmıştır. Ancak, literatürde kimyasal katkısıyla MMP düşürülmesi mikro sistemler kullanılarak çalışılmamıştır.

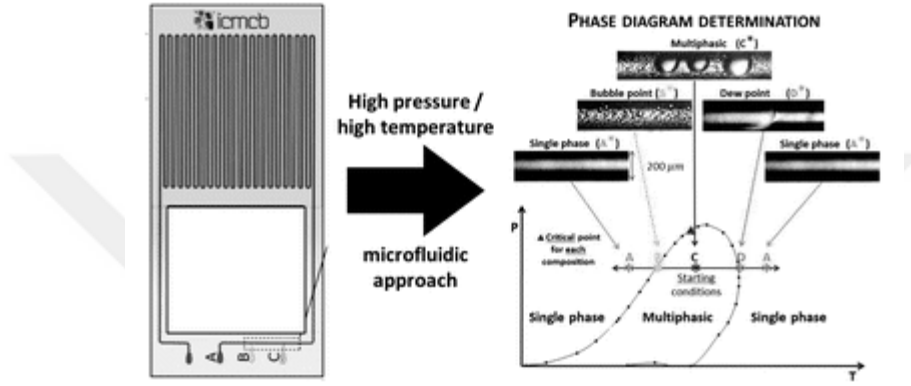


Şekil 2.13. 2 fazlı akışta CO₂ damlalarının flüoresans mikroskop altında görünümü (a) artan basınç altında ve sentetik petrol içinde ve (b) çeşitli basınç değerlerinde farklı petroler içinde [92].

Akış sorunları, diğer önemli bir konu olup PVT çalışmaları yoluyla incelenmektedir. Ham petroldeki parafinik ve asfaltenik bileşikler çökmeye neden olmaktadır. Parafinik bileşikler sıcaklık değişikliklerine duyarlıdır, asfalten çökeltisi ise basınç ve sıcaklık değişikliklerinde meydana gelmektedir. Ayrıca, özellikle CO₂ gibi gaz enjeksiyonu asfalten çökeltisini tetikleyebilmektedir. Farklı çözücüler, örneğin heptan, bir ham petroldeki asfalten miktarını belirlemek için kullanılmaktadır. Sieben et. al. [93], lab-on-chip sistemi tasarlamışlardır. Bu sistem çözücü ile ham petrol arasındaki etkileşimi artırmaktadır. Bu sistem aracılığıyla, çözücünün ham petrol içine difüzyonu teşvik edilmekte ve ardından asfaltenin ayrışması kolayca gerçekleşmektedir. Çipin sonunda, sıvı faz süzülerek kalan asfalten ölçülmektedir. Öte yandan, Schneider v.d. [94], benzer deneyleri bir mikrokanalda gerçekleştirmişlerdir. Sadece 50 mikrolitrelik bir petrol örneği kullanarak deneylerin süresini günlerden dakikalara indirmişlerdir.

Makro ölçekli PVT ekipmanları, basınç ve sıcaklık dengesi için uzun süre gerektirmektedir. Bu süre, denge sağlandığından emin olmak için bir güne kadar uzayabilir. Dolayısıyla, geleneksel PVT ekipmanları kullanılarak farklı sıcaklık değerlerinde Basınç - Hacim ilişkisi ve faz davranışı elde etmek çok zaman alıcı olmaktadır. Özellikle yüksek basınç direncine sahip mikromodeller, faz davranışını elde etmek için dikkat çekmektedir.

Pinho v.d. [95], Silikon - pireks cam mikrokanal sisteminden oluşan 1 metre uzunluğunda bir sistem tasarlamışlardır. Sistemin hidrolik çapı 133 mikrondur (Şekil 2.14). Sistemin giriş, karıştırma ve analiz olmak üzere üç bölgesi bulunmaktadır. Basınç aralığı 870 - 2175 psi ve sıcaklık aralığı 23 - 223 °C'de ikili ve üçlü karışımların faz davranışları incelenmiştir. Sonuçların literatür ve model verileriyle uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

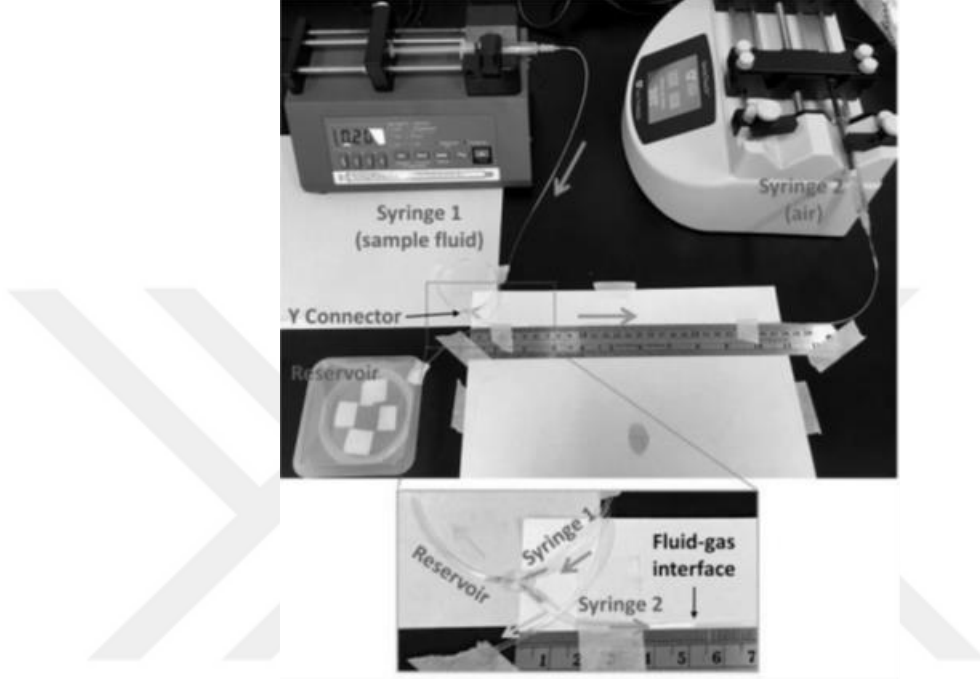


Şekil 2.14. Faz davranışı çalışmaları için mikroakışkan sistem tasarımları (sol) mikrokanalda akış rejiminin değişimi (sağ) [95].

Sıcaklık ve basınca bağlı viskozite ve yoğunluk değişimleri, rezerv kalitesinin değerlendirilmesi ve üretim stratejilerinin belirlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Viskozite ölçümleri, viskometrelerle yapılmaktadır. Ancak, gaz çözünmüş basınçlı örnekler özel ve pahalı ekipman gerektirmektedir. Khan v.d. [96], PDMS mikroakışkan sisteme bağlı rezonatör geliştirerek su, etanol ve farklı tipte petrolerin viskozite ve yoğunluklarını ölçebilmişlerdir.

Phu Pham v.d. [97], düşük maliyetli ve kullanıcı dostu bir kapiler viskometre tasarlamışlardır (Şekil 2.15). Ölçümler, bir kapiler kolonda basınç düşmesine ve ideal gaz yasasına dayanmaktadır. Bu tasarımda, viskozite Hagen-Poiseville denklemi aracılığıyla elde edilir. Sistem, farklı kayma hızlarında ölçüm yapmayı mümkün kılmaktadır. Ölçüm öncesinde, Şırınga-2'deki hava, hava-su arayüzünün cetvelle görünür hale gelmesi için ayarlanmaktadır. Şırınga-1'deki örnek sisteme enjekte edildiğinde, akış kapilerindeki (CF) basınç düşüşü, ölçüm kapilerindeki (CM) hava-su arayüzündeki değişim olarak gözlemlenmektedir. Su, süt

ve gliserinle yapılan deneyler neticesinde, literatür verilerine çok yakın sonuçlar olarak rapor edilmiştir.



Şekil 2.15. Basit kapiler viskozimetre tasarımı [97].

3. MALZEME VE YÖNTEMLER

3.1. Malzemeler

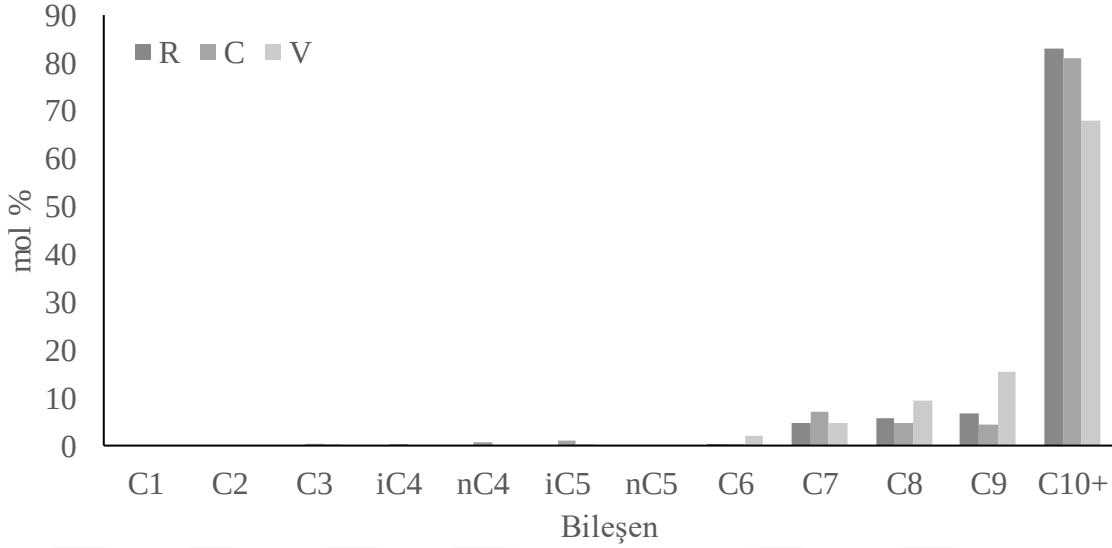
Saf CO₂ ($\geq 99.95\%$), azot ($\geq 99.95\%$) ve metan ($\geq 99.995\%$) gazları, yüksek saflıkta yerel bir sağlayıcıdan temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan kimyasallar ve tedarikçileri ise: metanol, etanol, aseton, dietil eter (DEE), sikloheksan ve n-heksan (ISOLAB Chemicals, Germany) ve 2-bütanoldur (Merck, Germany).

Bu çalışmada, Türkiye'nin Güneydoğu Anadolu bölgesinden üç ham petrol örneği toplanmıştır. Ham petrol özellikleri aşağıdaki tabloda sunulmuştur. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi, en baskın bileşimsel fraksiyon C₁₀₊'dır. Ayrıca, hafif bileşenlerin yokluğu ve ağır bileşenlerin bolluğu, ham petrolün orta yoğunluk aralığında olduğunu göstermektedir. Bu durum API yoğunluk değerlerinde de görülmektedir. Benzer tipte ham petrol örnekleri ayrıca, Türkmenoğlu ve Sınayuç'un çalışmasında da kullanılmıştır [98].

Çizelge 3.1. Bu çalışmada kullanılan petrolerin özellikleri.

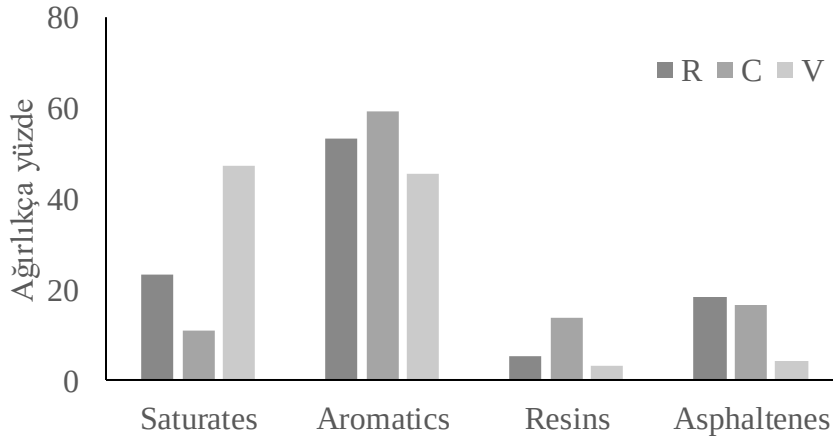
	Petrol (% mol)		
	R	C	V
C1	0	0	0
C2	0	0	0
C3	0	0.54	0.11
iC4	0	0.23	0
nC4	0	0.84	0
iC5	0	1.20	0.01
nC5	0	0	0
C6	0.21	0.27	2.18
C7	4.59	7.05	4.56
C8	5.59	4.66	9.46
C9	6.75	4.28	15.59
C10+	82.86	80.93	68.09
MW _{C10+} (g/mol)	400.91	387.58	186.02
MW (g/mol)	352.02	333.50	161.96
API Gravite (° API)	16.0±0.08	21.1±0.06	28.7±0.06
Dinamik viskozite @20 °C (cP)	52.4±0.023	29.7±0.011	3.1±0.009
Doymuşlar (% ağı.)	23.3	10.8	47.3
Aromatikler (% ağı.)	53.1	59.1	45.3
Resinler (% ağı.)	5.3	13.6	3.1
Asfaltenler (% ağı.)	18.3	16.5	4.3

Ham petrolün bileşimsel dağılımı Şekil 3.1’de verilmiştir. Petrol-C ve V’de pentan, hegzan, heptan ve oktan gibi orta bileşenlerin bolluğu, bu ham petrolün Petrol-R’den daha hafif olmasının nedenini açıklamaktadır. Özellikle, V’deki yüksek miktarda oktan ve nonan, bu ham petrolün daha yüksek API graviteye (veya daha düşük yoğunluk) sahip olmasının nedenidir.



Şekil 3.1. Petrol örneklerinin bileşen dağılımları.

Şekil 3.2’de 3 petrolün de SARA fraksiyonları verilmiştir. Tüm örnekler arasında en hafif olanı olan Petrol-V, en düşük asfaltan ve resin fraksiyonlarına sahiptir. Ham petrol ağırlaştıkça, asfaltan oranı artmaktadır. Aromatik fraksiyonun oranı her 3 örnek için de çok yüksektir. Sadece Petrol-V’de, Doymuş bileşenlerin fraksiyonunun Aromatiklerden biraz daha yüksek olduğu görülmüştür.

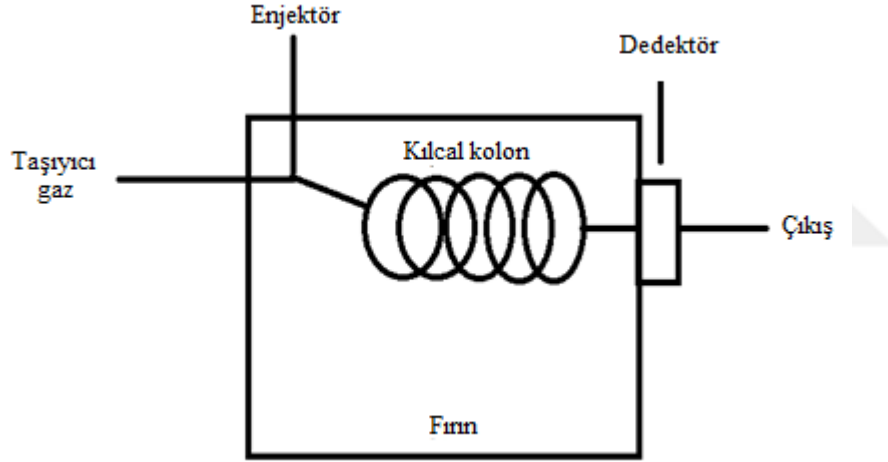


Şekil 3.2. SARA fraksiyonlarının dağılımı.

3.2. Yöntemler

3.2.1. Kompozisyon analizleri

Gaz kromatografisi (GC), malzemenin buharlaştırılması ve ardından miktarının belirlenmesi için bileşenlere ayrıldığı bir analitik tekniktir. Örnek, genellikle helyum veya azot gibi inert taşıyıcı bir gaz aracılığıyla cihaza girmektedir. Fırındaki kapiler kolon, ayrılmanın gerçekleştiği yerdir. Ayrılan bileşen dedektör tarafından algılanmakta ve miktarı belirlenmektedir. Sistemin şematik çizimi Şekil 3.3'de verilmiştir. Kapiler kolondan detektöre kadar geçen süre, alıkonma süresi olarak adlandırılmaktadır. Detektörün aldığı ve çizilen piklerin alanı ile örneğin mol dağılımı elde edilmektedir.



Şekil 3.3. Gaz kromatografisi (GC) cihazının şematik çizimi.

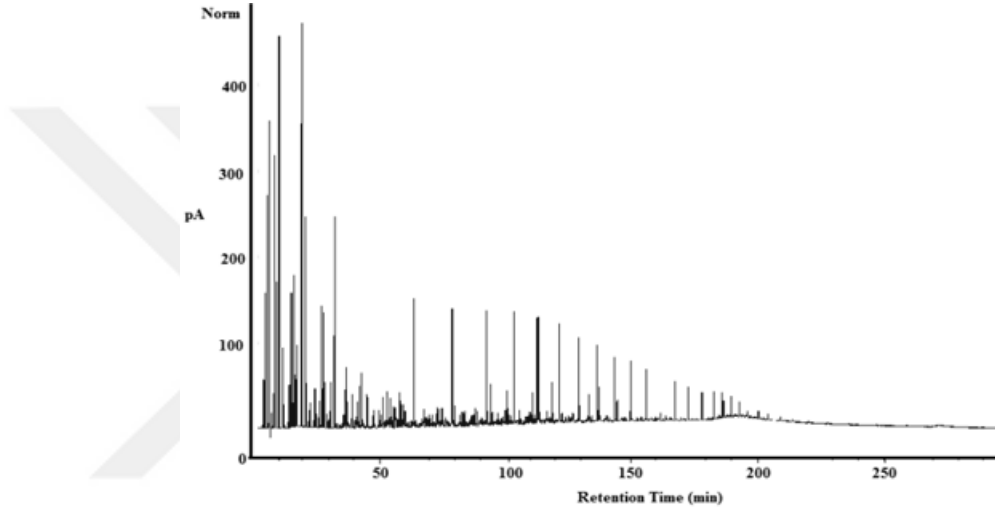
Sisteme enjeksiyon, örnek fazına bağlıdır. Gaz örnekleri için valf sistemleri kullanılırken, sıvı örnekler için enjektörler kullanılmaktadır. Sıvı örnekler, cam viallere konulmakta ve gerektiğinde 2,2,4 trimetil pentan gibi çeşitli çözücülerle seyreltilmektedir.

GC sistemlerinde iki ana dedektör bulunmaktadır: (1) Termal İletkenlik Dedektörü (TCD) ve (2) Alev İyonizasyon Dedektörü (FID). İlk dedektör evrensel bir dedektör olarak kabul edilmekte ve çoğu materyali algılayabilmektedir. İkincisi genellikle organik bileşenler için kullanılmaktadır ancak CO_2 , SO_2 ve NO_x gibi inorganik bileşenlere tepki vermemektedir.

Bileşenler, gerçek kaynama noktasına (TBP) göre ayrışmaktadır. Fırın, bir sonraki bileşenin TBP'sine göre ısıtılmaktadır ve sonra, ayrışan bileşen dedektör tarafından belirlenmektedir.

Bu nedenle, ayrışma ve tanımlama işlemleri sistemin ısıtma kapasitesi tarafından sınırlanmaktadır.

Çalışmamızda, sıvı ve gaz örnekler için Agilent 6890N gaz kromatografisi sistemi kullanılmıştır. Sistem, TCD ve FID dedektörlerini içermektedir. Sıvı GC temizliği için, ön yıkama aşamasında Diklorometan (CH_2Cl_2) kullanılmaktadır. Sıvı kurulumu, C_{36} 'ya kadar bileşenleri, gaz kurulumu ise, CO_2 , N_2 ve C_{11} 'e kadar alkanları tanımlayabilmektedir.



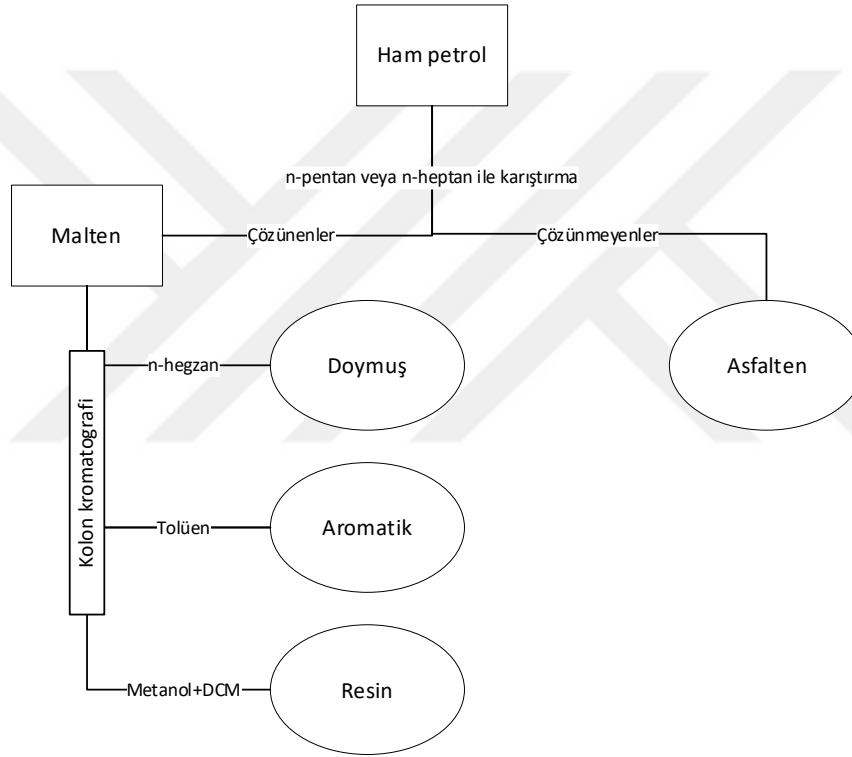
Şekil 3.4. GC cihazına ait örnek kromatogram [98].

3.2.2. SARA analizleri

Kompozisyon analizi tekniği, bir bileşenin Gerçek Kaynama Noktasına (*True Boiling Point*, *TBP*) dayanmaktadır. Bir petrol karışımının nihai kaynama noktasının 1000 ile 2000 °C arasında olduğu gözlemlenmektedir. Ayrıca, karbon numarası arttıkça izomer sayısı artmakta ve dolayısıyla, bir ham petroldeki gerçek bileşen sayısının 1 milyondan fazla olduğu varsayılmaktadır [99]. Bu dezavantajlar, karışımdaki benzer bileşenleri gruplayarak ham petrolün karakterizasyonuna gidilmesi kavramına yol açmıştır.

Ham petrol, Doymuş (*Saturates*), Aromatik (*Aromatics*), Resin (*Resin/Polar*) ve Asfalten (*Asphaltenes*) olmak üzere dört ana gruba ayrılmaktadır. Bu fraksiyonlama, her bir grubun polaritesi ve farklı çözücüler ve eluentlerle olan reaksiyonlarına dayanmaktadır. SARA analizi, ham petrolün çeşitli çözücüler ve çözücülerini ayırmakta kullanılan kimyasallarla (*eluent*) işlenmesi yoluyla gerçekleştirilmektedir. Asfalten fraksiyonu, ham petrolün n-

heptan veya n-pentan ile çökmesiyle elde edilmektedir. Filtrelenmiş sıvı, maltene adlandırılmakta ve reçineler, aromatikler ve doymuşları içermektedir. Genellikle, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) ve İnce Tabaka Kromatografisi-Alev İyonizasyon Dedektörü (TLC-FID) geri kalan ham petrolü ayırmak için kullanılmaktadır [100]. Resinler, aromatikler ve doymuşlar, sırasıyla, karışımdan diklorometan ve metanol karışımı, toluen ve n-hegzan çözücülerini kullanarak ayrıştırılmaktadır [101]. Şekil 3.5'te SARA test prosesi verilmiştir:



Şekil 3.5. SARA analizi.

Doğrusal, dallı ve döngüsel parafinler doymuş hidrokarbonlardır. Doymuşlar, bu hidrokarbon grubundan oluşmaktadır ve dolayısıyla, bu fraksiyon apolardır. Öte yandan, aromatik bileşiklerde bir veya daha fazla aromatik halka bulunması, aromatik fraksiyonun daha polar olmasına neden olmaktadır [102].

Resinler veya polar yapılar, n-pentan ve n-heptan içinde çözünebilir, ancak propan içinde çözünmeyen fraksiyondur. İçlerinde doğrusal olmayan parafinlerle birleşmiş aromatik halkalar bulunmaktadır. Asfaltinlerde olduğu gibi, polar bileşenlerde de N, O ve S

heteroatomlara rastlanabilmektedir. Reçine ve asfalten yapıları benzerdir, ancak reçinenin ortalama moleküler ağırlığı asfalteninkinden daha küçüktür [103].

Asfalten, en ağır ve en karmaşık fraksiyondur. Bu fraksiyon, ham petrolün n-heptan veya n-pentan ile yıkanmasıyla elde edilmektedir. Çökeltilmiş asfalten süzülmemekte ve tartılmaktadır. Asfalten, yapısında dağılmış olan polisiklik aromatik hidrokarbonlar, alkil zincirler ve N, O ve S heteroatomlarından oluşmaktadır. Yüksek yüzey aktiviteleri ve polariteleri nedeniyle, ıslanabilirliği ve yüzey hidrofobikliği değişmektedirler. Bu nedenle su/petrol emülsiyonlarının oluşumu ve ilerlemesi gözlemlenebilir bir olgudur. Bir diğer problem ise, olumsuz termodinamik koşullar nedeniyle rezervuarda, kuyularda ve yüzey tesislerinde asfalten birikmesidir. Asfalten birikimi, üretim verimliliğinin azalmasına ve teknik ekipmanlarda arızalara neden olmaktadır [104]. Termodinamik koşulların yanı sıra, EOR yöntemleri rezervuarda potansiyel bir asfalten problemine neden olabilir. Asfaltenlerin polar doğası nedeniyle, gaz enjeksiyonu, özellikle CO₂, asfalten birikimini tetikleyebilmektedir. Asfalten çökelim basıncı, petrolün kabarcık basıncına yakın bir değerdir.

Ham petrolerin asfalten çökeltme potansiyelini veya stabilitesini belirlemek için çeşitli testler kullanılmaktadır. En yaygın test, Kolloidal Kararsızlık İndeksi (*Colloidal Instability Index, CII*) olup, bu indeksteki değişkenler SARA fraksiyonlarıdır.

$$CII = \frac{(\%ağ. Asfalten) + (\%ağ. Doymuş)}{(\%ağ. Resin) + (\%ağ. Aromatik)} \quad [4]$$

Eğer $CII \geq 0.9$ ise, Kararsız petrol ve yüksek asfalten çökelim eğilimi,

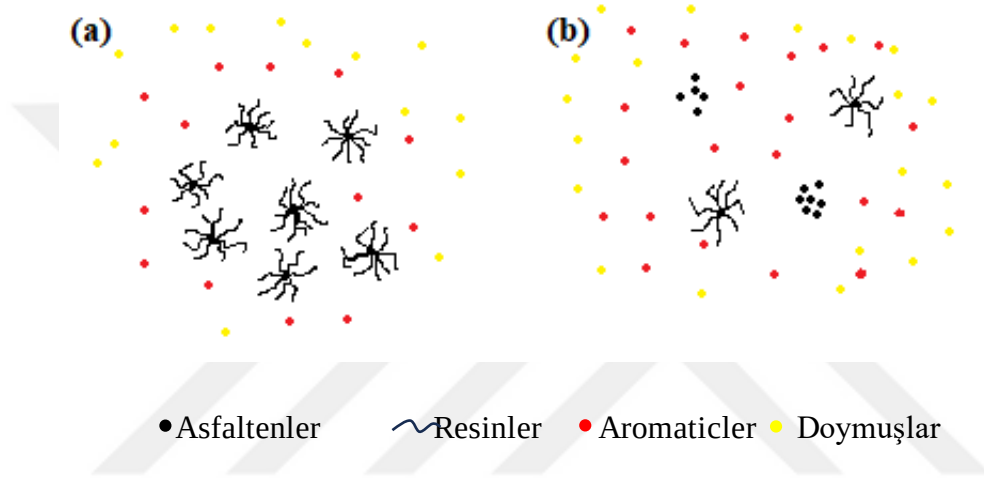
Eğer $0.7 \leq CII \leq 0.9$ ise, Belirsiz risk koşulları ve

Eğer $CII \leq 0.7$ ise, Kararlı petrol ve olmayan asfalten çökelim eğilimi gözlenir

Bir diğer test ise Stabilite İndeksi olarak adlandırılır. Bu indeks, Asfalten/Resin oranı ile hesaplanmaktadır. Resinler doğal dengeleyicilerdir ve asfaltenleri çözeltide tutmaktadırlar. Stabilite indeksi 0.35'ten düşük olduğunda, ham petrolün stabil olduğu kabul edilmektedir [105].

Asfaltenler, yüzeylerine adsorbe olmuş resinler tarafından çözeltide tutulmaktadır. Küçük asfalten parçacıkları ham petrol içinde çözünmüş fazda bulunurken, yeterli alifatik bileşikler

ve resinler mevcut olduğunda büyük parçacıklar sterik kolloidal faz olarak görülmektedir [106]. Aşağıda, SARA fraksiyonlarının asfalten stabilizasyonundaki rolü sunulmaktadır. Yeterli miktarda resin ve aromatik bileşiklerin varlığında, asfalten stabil fazda bulunmaktadır. Çözünme, en bol bulunan faz olan Doymuşlar içinde gerçekleşir. Ancak, resin ve aromatiklerin eksikliği, asfalten parçacıklarının birbirini çekmesine ve çökelmenin başlamasına neden olmaktadır.



Şekil 3.6. Petrol içindeki asfaltenin fazları: (a) Stabil ve (b) Çökmüş.

3.2.3. Petrol içinde metanol çözünürlüğü

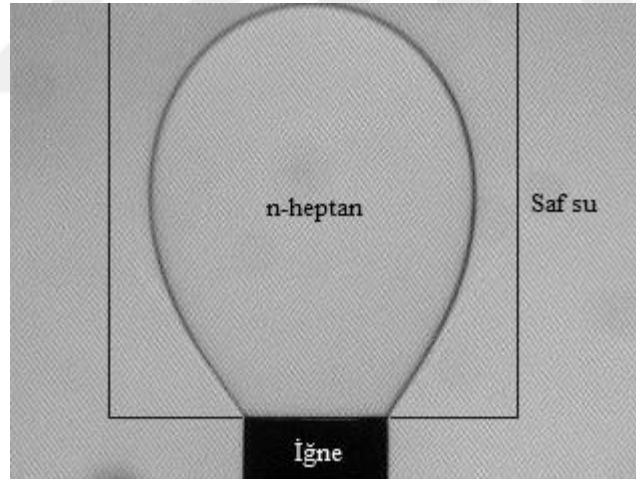
Bu çalışmanın kapsamında, farklı metanol konsantrasyonlarında metanol-ham petrol karışımlarında metanolün çözünürlüğü incelenmiştir. Ağırlıkça %30 – %40 – %45 – %50 – %55 – %60 ham petrol - metanol karışımları hazırlanmıştır. Örnekler 30 dakika süreyle çalkalanmıştır. Denge sağlandıktan sonra, her fazın hacmi kaydedilmiş ve fotoğraflanmıştır. Deney, 20 - 40 - 60 ve 80 °C'de üçer kez tekrarlanmıştır.

3.2.4. Kaybolan Arayüzey Gerilimi (VIT) testleri

IFT ölçümleri (IFT700®, VINCI Technologies, Fransa) yüksek basınç ve yüksek sıcaklık koşullarında sarkık damla tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Girdi gaz yoğunlukları NIST Chemistry WebBook'tan [107] elde edilmiştir. Ham petrol ve karışım yoğunlukları densitometre kullanılarak ölçülmüştür. Pratikte, EOR uygulamaları için kimyasalların enjeksiyon gazına eklenmesi daha gerçekçi olsa da, deneylerin kolaylığı için kimyasallar doğrudan ham petrol ile karıştırılmıştır [108]. Deneylere başlamadan önce, test sistemi tolüen

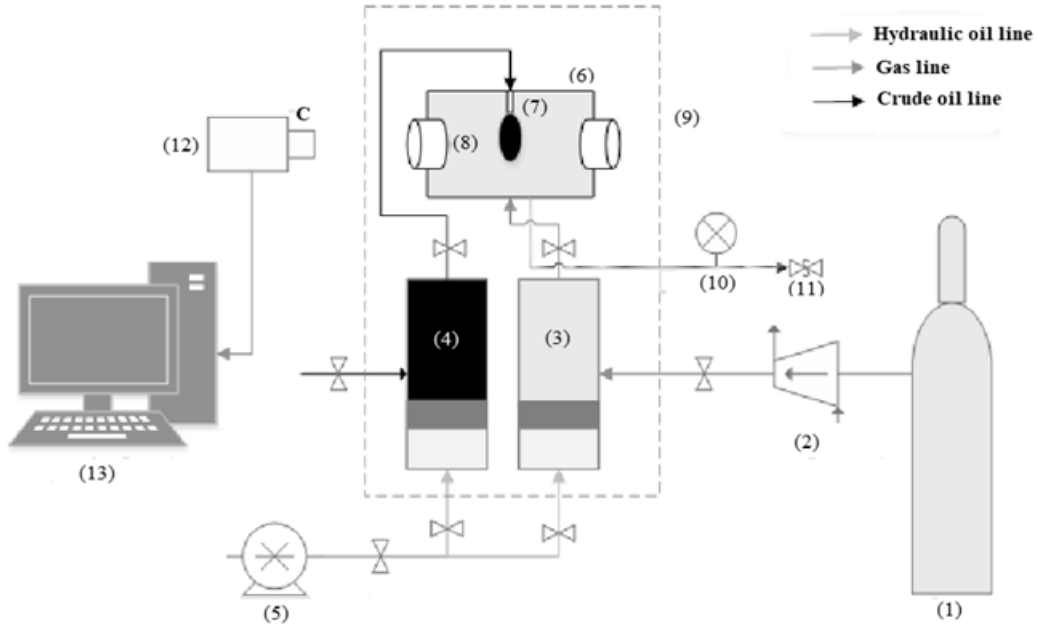
ile temizlenir. Ardından kuru hava ile sistemdeki tolüen uzaklaştırılmaktadır. Bunun ardından, hava çıkarılarak sistem gaz ile doldurulmuş ve hücre basıncı artırılmıştır. Petrol damlacıkları hücreye eklenmiştir. Gaz ve sıvı fazlar, bileşenlerin stabilizasyonu ve kütle transferine izin vermek için test sıcaklığında 1-2 saat boyunca bekletilmiştir. Ölçümler sırasında, sarkık bir petrol damlası oluşturulur. Eksenel Simetrik Damla Şekli Analizi (*Axisymmetric Drop Shape Analysis, ADSA*) tekniği aracılığıyla fazlar arasındaki dinamik IFT belirlenir. Denge IFT değeri o basınç aşaması için kaydedilmiş ve ölçümler sonraki basınç aşamalarında tekrarlanmıştır. Test sisteminin detaylı şematik çizimi Şekil 3.8'de sunulmuştur.

Analizlere başlamadan önce, cihaz kalibrasyonu için n-heptan ve saf su kullanılarak 25 °C sıcaklıkta testler yapılmıştır. Zeppieri v.d.'nin [109] çalışmasına göre, bu iki sıvı arasında arayüzey gerilimi 50.71 ± 0.04 mN/m olarak ölçülmüştür. Bu çalışma kapsamında ise, n-heptan ve su arasındaki arayüzey gerilimi 51.03 ± 0.22 mN/m olarak elde edilmiştir.

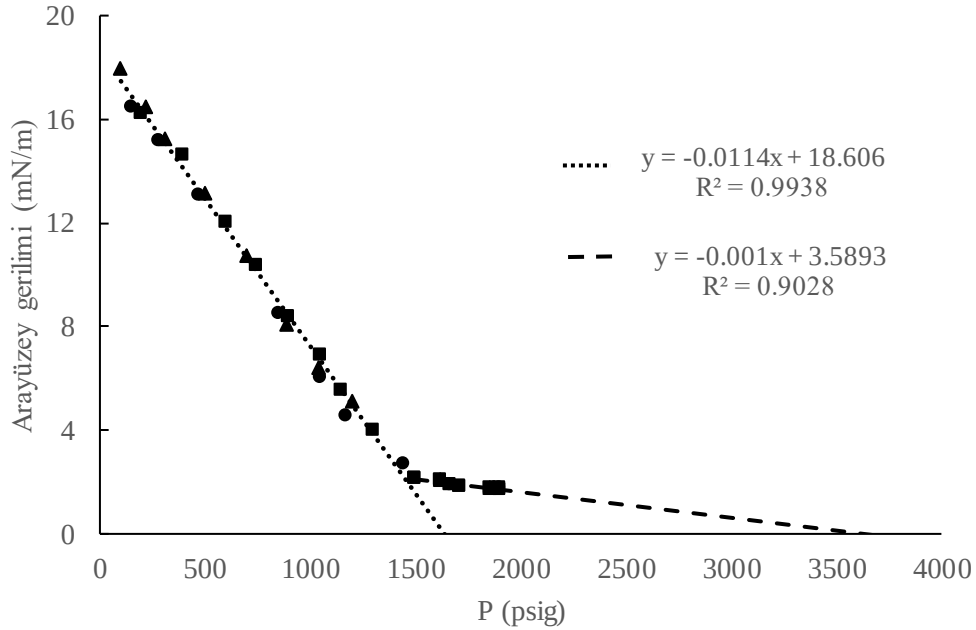


Şekil 3.7. n-Heptane - saf su arayüzey gerilimi ölçümü.

Basınca karşılık IFT değerleri çizilmiş ve IFT'nin sıfır olduğu basınç noktası hesaplanmıştır. Her veri seti için doğrusal en küçük kareler farkı yöntemi uygulanmakta ve sıfıra ekstrapole edilmektedir. Bu şekilde minimum karışabilirlik ve ilk temas karışabilirlik basınç değerleri belirlenmiştir (Şekil 3.8). Bu sıcaklıkta ortalama MMP'yi elde etmek için üç farklı seri ölçümü kullanılmıştır. VIT tekniğinin detaylı prosedürü literatürde sunulmuştur [8].



Şekil 3.8. IFT ölçüm sistemine ait şematik çizim: (1) Gaz tüpü, (2) kompresör, (3) Gaz akümülatörü, (4) Petrol akümülatörü, (5) El pompası, (6) Test hücresi, (7) İğne, (8) Safir cam pencere, (9) Isı izolasyonu, (10) Basınçölçer, (11) Basınç blöf vanası, (12) Kamera ve (13) Bilgisayar.



Şekil 3.9. Sabit sıcaklıkta IFT değerinin gaz basıncıyla değişimi.

Şekil 3.8'deki eğim değişikliği, asfaltın çökelişinin gaz - petrol arayüzünde gerçekleştiğinin göstergesi olarak değerlendirilmektedir [75]. Önceki bölümlerde açıklandığı gibi, CO_2

enjeksiyonu asfalten birikimine neden olabilmekte ve asfalten, ham petrolün fazla gaz ile etkileşime girdiği arayüzeyde birikmeye başlamaktadır. Asfalten kümesi katı bir bariyer oluşturarak, gazın temas etmediği ham petrol içine difüzyonu yavaşlamaktadır. Sonuç olarak, IFT düşüş hızı azalmaktadır.

3.2.5. PVT Testleri

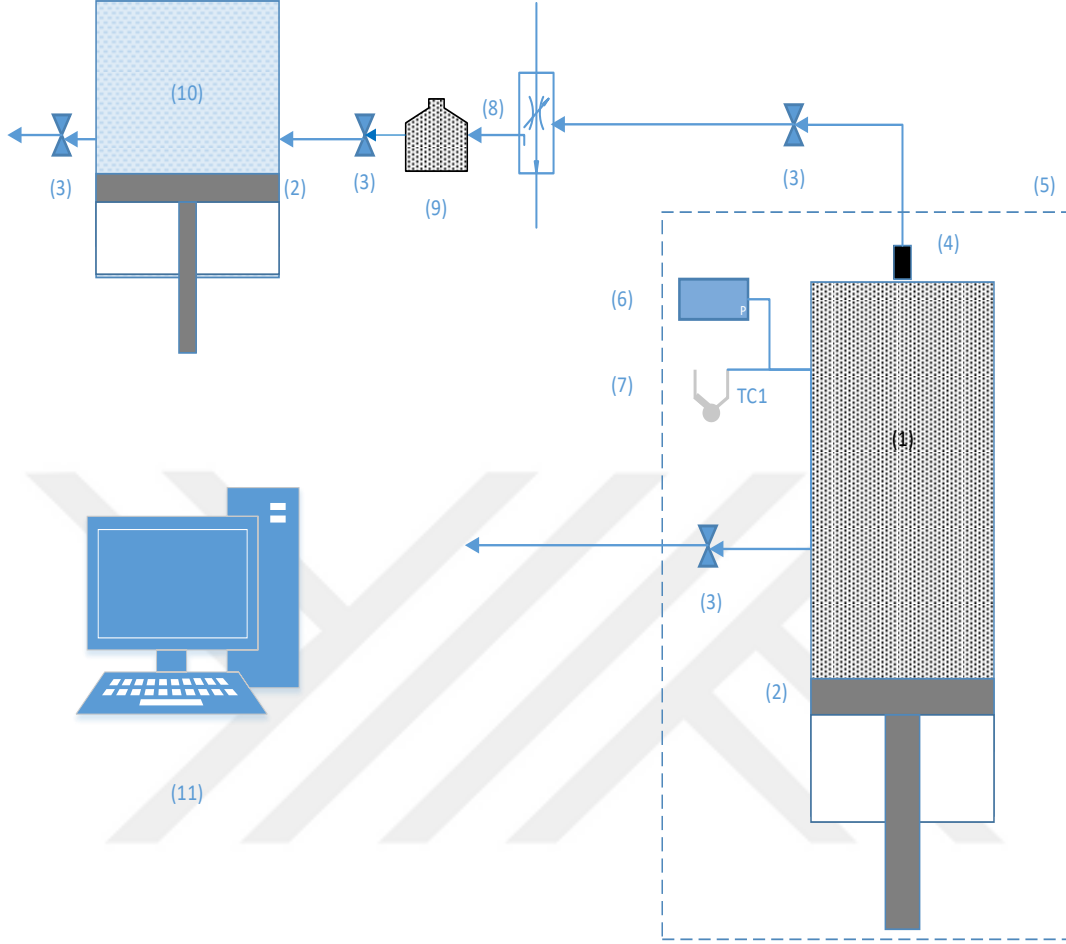
Bu çalışmada, iki senaryoda PVT deneyleri yapılmıştır: (1) Metanol içeren Petrol - C ve (2) metanol içermeyen Petrol -C. Petrol, PVT hücresine konulmuş ve ardından, sıcaklık sabit 60 °C olarak ayarlanmıştır. Ham petrol hacmi başlangıç ham petrol hacmi olarak kaydedilmiştir. Sıcaklık dengesi sağlandıktan sonra, CO₂ gazı hücreye verilmektedir. Enjeksiyon gazı basıncı, sistemde yeterli gaz bulunduğundan emin olmak için hedef basınç olan 2000 psig'den daha yüksek tutulmaktadır. Son olarak, çözünmemiş gaz 2000 psig'de sistemden uzaklaştırılmaktadır. Test sistemindeki hassas vana, geleneksel vanaların aksine çok düşük akış hızlarında gazı boşaltmaya olanak sağlamaktadır. Bu sayede atmosfer koşullarında çalışan Gazometre, gaz ile doldurulabilmektedir. PVT test sisteminin çizimi Şekil 3.9'da sunulmuştur. Gaz ile doyurulmuş ham petrol hacmi şişme faktörünü (SF) hesaplamak için Denklem-5 kullanılmaktadır.

$$SF = \frac{V_{i,oil @T,P}}{V_{i,oil @T,P}} \quad [5]$$

Ardından, Ayıraç testi vasıtasıyla Çözelti Gaz/Petrol Oranı (GOR) belirlenmektedir.

$$GOR = \frac{V_{gas @STP}}{V_{oil @STP}} \quad [6]$$

Ayrıca, toplanan gaz ve petrol örneklerinde API Gravite ölçümleri ve SARA analizi, gaz bileşimi analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.10. PVT test sistemine ait şematik çizim: (1) PVT hücresi, (2) Piston, (3) Vana, (4) Safir cam pencere, (5) Fırın, (6) Basınçölçer, (7) Sıcaklıkölçer, (8) Hassas vana, (9) Cam şişe, (10) Gazometre ve (11) Bilgisayar.

3.2.6. PVT Simülasyonu çalışmaları

PVT simülasyon çalışmaları ticari bir bileşenli PVT simülatörü (PVTsim®, Calsep, Danimarka) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Kompozisyonel simülatörler, analizleri simüle etmek için kompozisyon verileri ve hal denklemini kullanmaktadırlar. Simülasyonlar sırasında, hacim düzeltilmeli Peng-Robinson EOS uygulanmıştır. Çünkü Türkiye’de üretilen düşük gaz içeriğine sahip petroler ile yapılan PVT çalışmaları için bu model önerilmektedir [98].

Peng-Robinson EoS [110] aşağıdaki yapıya sahiptir:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad [7]$$

Olup,

$$a = \frac{0.457535R^2T_c^2}{P_c} \quad [8]$$

$$b = \frac{0.077796RT_c}{P_c} \quad [9]$$

Denklem 7 – 9’da, p : basınç (psi), T : sıcaklık ($^{\circ}\text{R}$), v : molar hacim ($\text{ft}^3/\text{lb-mol}$), R : evrensel gaz sabiti ($10.73159 \text{ ft}^3 \text{ psi} / ^{\circ}\text{R lb-mol}$), P_c ve T_c ise sırasıyla kritik basınç (psi) ve kritik sıcaklıktır ($^{\circ}\text{R}$). a ve b ise bileşen bazlı hal denklemi değişkenleridir. $a(T)$ ise sıcaklığa bağlı bir değişkendir.

Hal denkleminin yoğunluk tahminlerini iyileştirmek için, bileşenin mol hacmi düzeltilmektedir. Bu düzeltme için genel denklem aşağıda verilmiştir [111]:

$$v_{VTPR} = v_{PR} + c \quad [10]$$

Burada, v_{VTPR} ve v_{PR} hacim düzeltmeli ve düzeltilmesiz molar hacimlerdir. c ise hacim düzeltme parametresidir. c terimi kritik sıcaklık, kritik basınç ve asentrik faktörün bir fonksiyonu olarak karşımıza çıkmaktadır. Detaylı incelemeye, Peneloux v.d.’nin çalışmasından [112] ulaşılabilmektedir.

Deneysel veri ve model verisini kıyaslamada kullanılan görelî hata aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır:

$$\text{Görelî Hata (\%)} = \frac{MMP_{Model} - MMP_{Deney}}{MMP_{Deney}} * 100 \quad [11]$$

3.2.7. Karot analizleri

Belirlenen konsantrasyondaki seçilmiş kimyasallar kayaç örneğine enjekte edilmektedir. Bu nedenle, rezervuar kayaçlarının karakterizasyonu büyük öneme sahiptir. Karot analizleri, rezervuar kayaçlarından alınan silindirik tapa üzerinde yapılmakta ve gözeneklilik, geçirgenlik, tane yoğunluğu gibi özellikler belirlenmektedir.

Ölçümlere başlamadan önce, 1.5 inçlik silindirik tapalar, sondaj çamuru, ham petrol ve formasyon suyunu çıkarmak için tolüen ile temizlenmektedir. Daha sonra, tolüen ve tuzların uzaklaşması için, tapa örnekleri metanol içinde bekletilmektedir. Sonrasında, örnekler alkolü uzaklaştırmak için 60 °C'de fırında kurutulmaktadır.

Gözeneklilik, katı bir malzemedeki gözenek hacminin kaba hacme oranıdır. Gözeneklilik ölçümleri, He Porosimetresi (VINCI®, Fransa) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler tartılmış ve çapları ile uzunlukları bir kaliper yardımıyla ölçülmüştür. Boy ve çap değerleri kullanılarak, silindirik örneğin toplam hacmi hesaplanmıştır. Daha sonra, cihazda, yaklaşık olarak 100 psig Helyum gazı (başlangıç basıncı), örnek odasına verilmiştir. Helyum, örneğin gözeneklerini doldururken gaz basıncı azalmaktadır. Basınç sabit bir değerde dengelendiğinde, basınç kaydedilmiş ve ölçüm tamamlanmıştır. Son gaz basıncı kullanılarak, gözeneklilik Boyle Yasası ile hesaplanmaktadır. He Porosimetre cihazı, analizlere başlamadan önce çelik diskler kullanılarak kalibre edilmiştir. Ardından, gözenekliliği ve tane yoğunluğu bilinen Berea kumtaşı örneği üzerinde ölçümler ($\Phi = \%17.0$ ve tane yoğunluğu=2.642 g/cc) gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucunda, Berea kumtaşının gözeneklilik ve tane yoğunluğu değerleri sırasıyla $\Phi = \%17.1 \pm 0.05$ ve tane yoğunluğu=2.65±0.03 g/cc olarak ölçülmüştür.

Tane yoğunluğu, gözeneklilikle birlikte eşzamanlı olarak ölçülmektedir. Tane hacmi veya katı hacim, toplam hacimden gözenek hacminin çıkarılmasıyla hesaplanmaktadır. Burada, gözenek hacmi basınç düşümü yoluyla hesaplanmaktadır. Tane yoğunluğu, karot örneğinin homojenliğini belirlemek için kullanılmaktadır. Ayrıca, litoloji gibi jeolojik özellikler hakkında fikir vermektedir. Aşağıda, bazı yaygın kayaların tane yoğunluğu değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Kayaçlarda sıklıkla rastlanılan minerallerin tane yoğunlukları.

<i>Mineral</i>	<i>Tane yoğunluğu (g/cc)</i>
Kumtaşı (kuvars)	2.65
Kireçtaşı (kalsit)	2.71
Kömür	1.2 - 1.8
Dolomit	2.83
Potasyum feldspar	2.57
Killer	2.30 – 2.80

Geçirgenlik, rezervuar kayaçlarının önemli bir özelliğidir. Permeabilite, kayaçların petrol, gaz ve su gibi sıvıları gözenekli ortamda iletebilme ölçüsüdür. Çoğu kayaç için, gözeneklilik ve permeabilite doğru orantılıdır [113]. Geçirgenlik değeri, Darcy Yasası kullanılarak hesaplanmaktadır:

$$Q = \frac{kA \Delta P}{\mu L} \quad [12]$$

Burada, Q : akış debisi (cm³/s), μ : akışkan viskozitesi (atm/s), A : akışın olduğu karot örneğinin yüzey alanı (cm²), L : kayaç örneğinin uzunluğu (cm), ΔP : kayacın giriş ve çıkışı arasındaki basınç farkı (atm) ve k : geçirgenliktir (D). 1 Darcy, yaklaşık olarak 10⁻¹² m² değerine karşılık gelmektedir.

AirPerm® cihazı (VINCI, Fransa) kullanılarak karot örneğinin hava geçirgenlikleri belirlenmiştir. Temizlenmiş karot örneği karot tutucuya konulduktan sonra, sıkıştırma basıncı (yaklaşık 300 psi) uygulanmıştır. Karotu yandan saran lastikler vasıtasıyla, karot örneğinin yan yüzeyi sıkışmakta, bu nedenle enjekte edilen hava sadece üst ve alt yüzeyler arasında akmaktadır. Kayaçtaki direnç nedeniyle, giriş ve çıkış arasında bir basınç farkı oluşmaktadır. Bu basınç farkı kullanılarak, Denklem-12 vasıtasıyla örneğin permeabilitesi hesaplanmaktadır. Berea kumtaşı örneği yine cihazın çalışma koşullarını elde etmek için kullanılmıştır. 300 psi sıkıştırma basıncı altında ve yaklaşık 10 psig giriş basıncında gerçek değeri $k_{hava} = 695$ mD olan örneğin geçirgenlik değerleri $k_{hava} = 703 \pm 8.2$ mD olarak ölçülmüştür.

Gözenek boyutu dağılımı, kaya örneklerini karakterize etmek için başka bir önemli değişkendir. Doğal olarak oluşan kayaçlar tek bir gözenek boyutuna sahip değildir. Bunun yerine, gözenek boyutu unimodal veya bimodal bir dağılıma sahiptir. Gözenekli bir ortamda, gözenekler boyutlarına göre üç gruba ayrılır [114]:

1. Makro gözenekler (>50 nm),
2. Mezo gözenekler (2 – 50 nm) and
3. Mikro veya nano gözenekler (<2 nm).

Gözenek özelliklerini araştırmak için çeşitli teknikler bulunmaktadır ve bunlar üç alt bölüme ayrılmaktadır: (1) 2D/3D Görüntüleme, (2) Akışlı yöntemler ve (3) Radyasyon. Taramalı

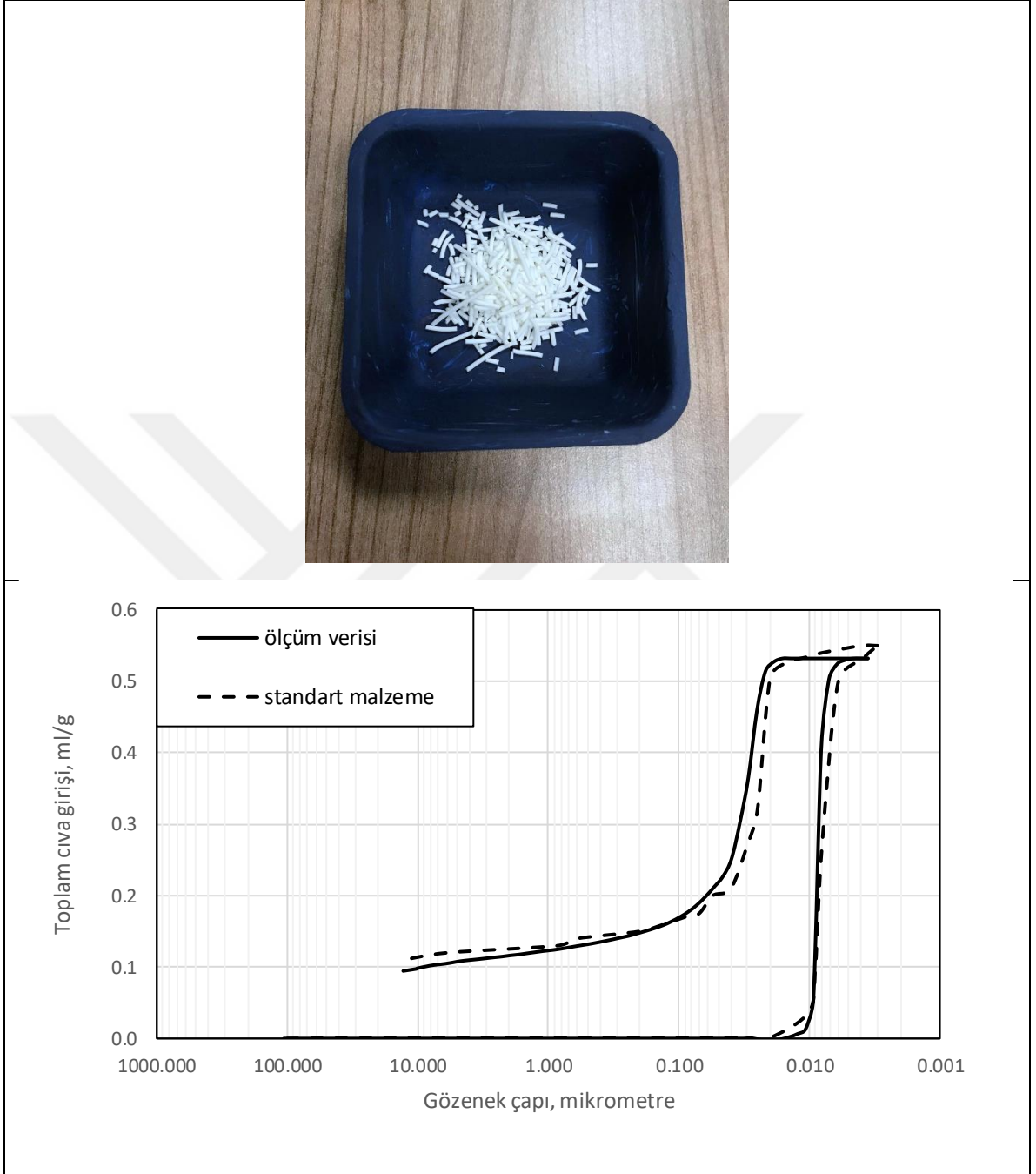
Elektron Mikroskop (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) veya optik mikroskopi, Görüntüleme alt bölümünde yer almaktadır. Radyasyon yöntemleri, mikro ve nano BT (karot tomografisi), küçük / ultra küçük açılı X-ışını veya nötron saçılması (SANS / USANS / SAXS / USAXS) tekniklerini kapsamaktadır. Bu yöntemler örneğe zarar vermez ve 1 nanometreden daha küçük gözenekleri ortaya çıkarabilmektedir. Akışlı yöntemler, Cıva Enjeksiyon Kapiler Basınç (MICP), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve düşük basınçlı gaz (CO₂, N₂ veya Ar) fizyosorpsiyonunu içermektedir. MICP tekniği ile, 3 nanometreye kadar gözenek çapları belirlenmektedir [115].

Gözeneklilik ve geçirgenlik ölçümlerinden sonra, gözenek boyutu dağılımı MICP tekniği kullanılarak elde edilmiştir. Bu çalışmada, Autopore IV 9520 (Micromeritics, ABD) cihazı kullanılmıştır. Cıva, değişken basınç adımlarında 60000 psi'ye kadar numuneye enjekte edilmiştir. Her adımda, cıva hacminin değişimi kaydedilmektedir. Cıva, daha düşük basınç değerlerinde daha büyük gözenekleri doldurmaktadır. Basınç arttıkça, daha küçük gözenekler de cıva tarafından işgal edilmektedir. Bu sistemde cıva kullanılmasının nedeni, cıvanın çoğu katı için ıslatmama özelliğine sahip olmasıdır. Washburn formülü, uygulanan basınç ile gözenek boyutunu ilişkilendirmektedir [116]:

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \theta}{r} \quad [13]$$

olup, P_c : kapiler basınç (MPa), σ : hava - cıva arasındaki yüzey gerilimi (N/m), θ : temas açısı (°) ve r : gözenek boyutunu (mikron) ifade etmektedir.

Cihaz 6 ayda bir olacak şekilde, referans malzeme ile ölçümlere tabi tutulmaktadır. Şekil 3.11'de referans malzeme ile bu malzeme kullanılarak yapılan ölçüm sonucu ve beklenir çıktı verilmiştir. Micromeritics® firmasına ait 004-16822-00 kodlu silika-alümina tipi referans malzeme kullanılmıştır. Yapay bir malzeme olması sebebiyle, tek bir gözenek çapının oldukça baskın olduğu görülmektedir.

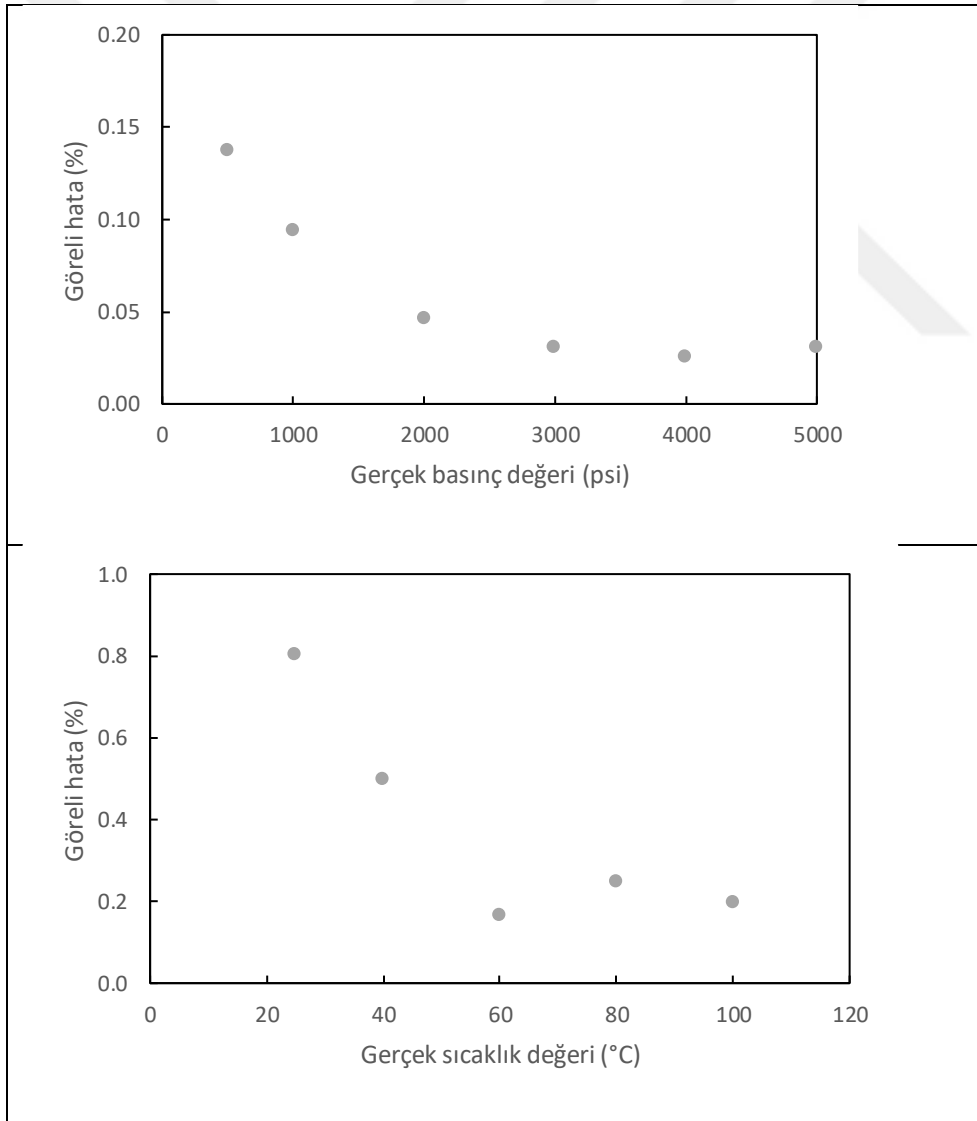


Şekil 3.11. Referans malzeme (üst) ve beklenir/ölçüm analiz sonuçları.

3.2.8. Karot öteleme testleri

Karot öteleme testi, rezervuar kayacı, formasyon suyu ve ham petrolü içeren deneysel bir yöntemdir. Karot öteleme deneyinden önce, kayacın gözenekliliği ve geçirgenliği

ölçülmektedir. Daha sonra, formasyon suyu kayaç örneğine enjekte edilmiştir. Ağırlık farkı kullanılarak, örneğin gözenek hacmi de bu aşamada hesaplanmıştır. Karot öteleme testi kurulumunda (Şekil 3.13), ilk olarak, sıkıştırma basıncı aksiyal olarak uygulanmıştır. Basınç önceden belirlenmekte ve enjekte edilen akışkanların kayacın yan yüzeylerine akmamasını sağlamak için gaz, su ve petrol enjeksiyon basınçlarından daha yüksek olması sağlanmaktadır. Test sisteminin 2 yılda 1 olacak şekilde basınç ve sıcaklıkölçerleri kontrol edilmektedir. Standart basınç ve sıcaklık ölçerler kullanılarak test sisteminin ölçüm değerleri ile gerçek değerlerin farkı ortaya konmakta (Şekil 3.12) ve cihaz göstergeleri bu farklılıklar kullanılarak kalibre edilmektedir.

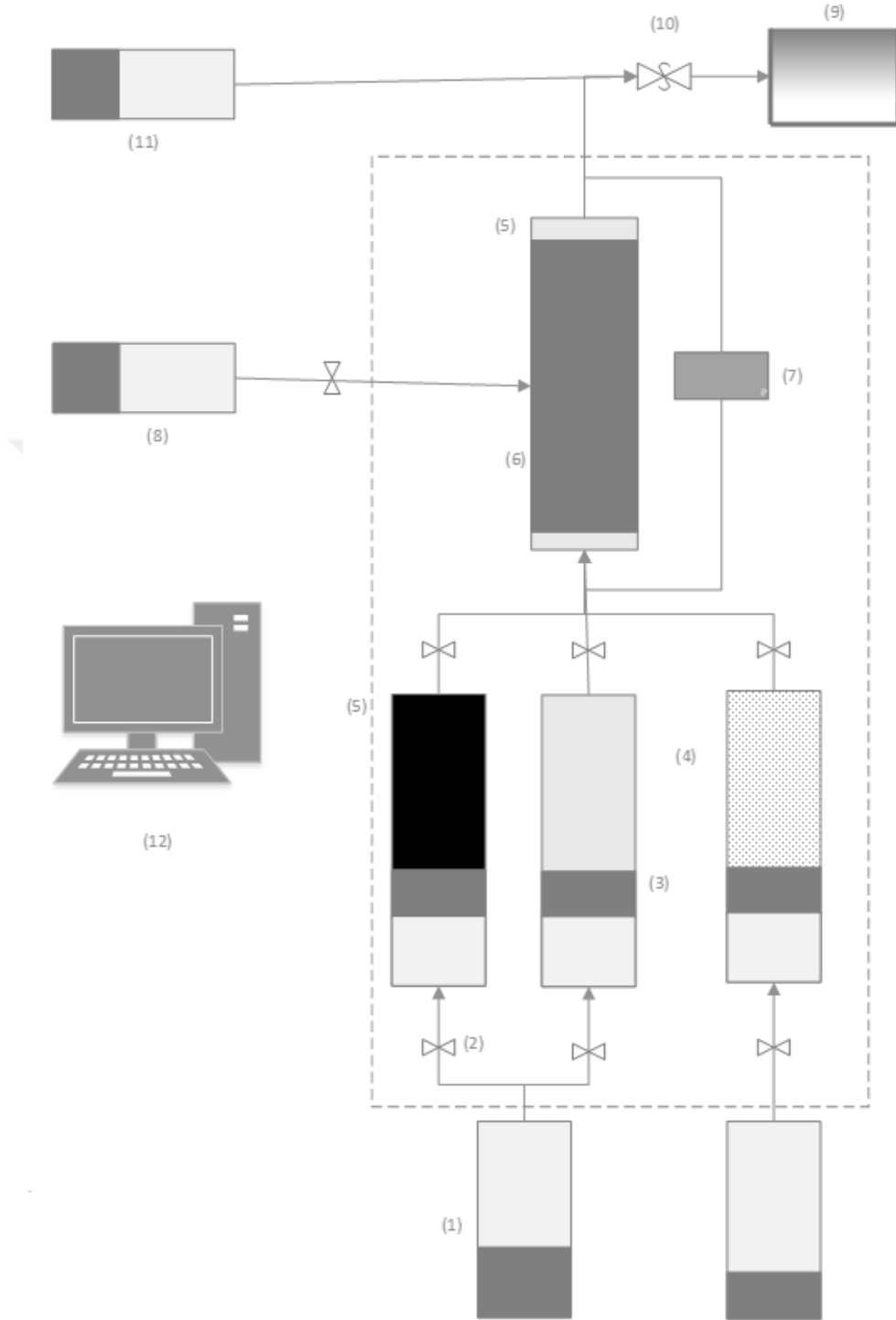


Şekil 3.12. CFS700 test sistemi gerçek – ölçülen değer karşılaştırması. Basınç (üst) ve sıcaklık (alt) görelî hata değerleri.

Sonra, kayaç örneğinde kalan hava olmadığından emin olmak için formasyon suyu enjekte edilmiştir. Su, farklı akış hızlarında enjekte edilmekte ve su geçirgenliğini ölçmek için Darcy yasası kullanılmaktadır:

$$Q = \frac{k_w A \Delta P}{\mu_w L} \quad [14]$$

Burada, Q : akış debisi (cm³/s), μ : su viskozitesi (atm/s), A : akışın olduğu karot örneğinin yüzey alanı (cm²), L : kayaç örneğinin uzunluğu (cm), ΔP : kayacın giriş ve çıkışı arasındaki basınç farkı (atm) ve k_w : su geçirgenliğidir (mD).

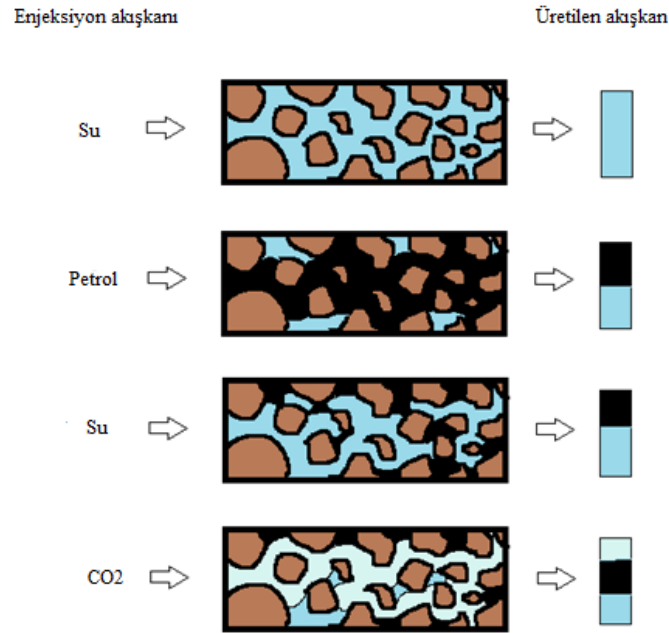


Şekil 3.13. Karot öteleme test sistemine ait şematik çizim: (1) Hidrolik pompa, (2) Vana, (3) Piston, (4) Akümülatör, (5) Karot tutucu, (6) Overburden lastiği, (7) Basınçölçer, (8) Overburden basıncı pompası, (9) Mezür, (10) Backpressure regulatorü (BPR), (11) BPR Buffer ve (12) PC.

Su enjeksiyonundan sonra, kayaçtan su gelişi sonlanana kadar ham petrol enjeksiyonuna başlanmıştır. Bu aşamada, karot örneği kendi orijinal rezervuar durumundadır. Bu aşamada örnek, ham petrol ile doymun su seviyesinde (S_{wir}) bulunmaktadır. Su ötelemesine benzer şekilde, kalıcı su doymuşluğunda petrol geçirgenliği hesaplanmaktadır.

Yaygın saha uygulamasını taklit etmek için, gaz enjeksiyonundan önce, karot örneğine su enjeksiyon senaryosu uygulanmıştır. Enjekte edilen su miktarına karşı kurtarma miktarı kaydedilmiştir. Efflüentte petrol bulunmadığında (S_{or}), su enjeksiyonu sonlandırılmıştır.

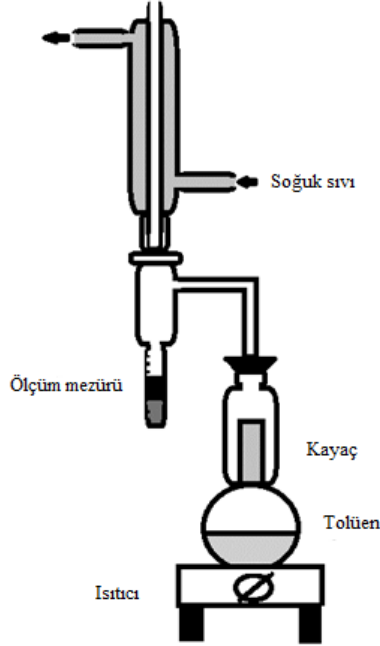
Bir sonraki aşamada, saf CO_2 karot örneğine enjekte edilmektedir. Enjeksiyon gazı, gaz hacmini ölçmek için bir debiölçer (*flowmeter*) üzerinden geçmektedir. Kurtarım miktarına karşı gaz hacmi kaydedilmiş ve ek petrol kurtarma miktarını belirlemek için kullanılmıştır. Kimyasal ile test yapılırken, seçilen kimyasal gaz enjeksiyonundan önce enjekte edilmektedir. Kimyasal miktarı, kayaç örneğinin gözenek hacmine göre ayarlanmıştır. Daha sonra aynı hat kullanılarak gaz enjekte edilmiştir. Öteleme testi boyunca kayaç örneğindeki fazlar Şekil 3.14’te verilmiştir.



Şekil 3.14. Karot öteleme testinin aşamaları.

Karot öteleme deneyinin sonunda, Dean Stark ekstraksiyonu yapılmaktadır. Öteleme yapılan tapa, ekstraksiyon cihazına konulmuştur. Tolüen buharlaştırılarak, cihazın üst kısmında daha

soğuk bir yüzeye temas etmesi sağlanmıştır. Isı kaybı sonucunda yoğuşmakta ve tapanın bulunduğu bölmeye damlamaktadır. Çıkan su ve ham petrol ayrı bir tüpte birikirken, tolüen tekrar kaynatıcıda toplanmaktadır. Su ve ham petrol miktarları kalıntı fazlar olarak kaydedilmiş ve kalan petrol ve su doygunlukları bu miktarlara göre hesaplanmıştır. Bu işlem, birikme artık belirgin olmadığı sürece devam ettirilmiştir. DeneySEL kurulum Şekil 3.15'te gösterilmektedir.



Şekil 3.15. Dean – Stark ekstraksiyon sistemin şematik çizimi.

Öteleme verimliliği (E_d) karot öteleme deneyleri neticesinde elde edilmekte ve aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır:

$$E_d = \frac{1 - S_{wir} - S_{or}}{1 - S_{wir}} \quad [15]$$

Burada, S_{wir} : Kalıcı su doymuşluğu ve S_{or} : Kalıcı petrol doymuşluğudur. Zhao v.d.'nin çalışmasında, su ötelemesi ve ardından CO₂ ötelemesi, rezervuar kayacı üzerinde yapılmıştır. Su ve süperkritik CO₂ öteleme verimlilikleri sırasıyla %74.4 ve 84.2 olarak belirlenmiştir [117]. Bu değişken, operasyonel farklılık ortaya konmasına olanak sağlamaktadır. Karot

ötelemesinden sonra, hangi tip EOR uygulamasının yapılacağı seçilebilmektedir. Daha sonra, pilot ölçekli saha operasyonu gerçekleştirilmektedir.

3.2.9. Mikroakışkan sistem çalışmaları

Küçük gözeneklerdeki iki fazlı akış davranışını belirlemek için, gözenekli ortamı taklit etmek amacıyla mikroakışkan çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmalar, Polydimethylsiloxane (PDMS) mikro cihazında gerçekleştirilmiştir. Polimer tabanlı alet, Sylgard 184 olarak adlandırılan kürleme ajanı ile kürleştirilmiştir (Dow Corning, Corning, NY). Aletin alt kısmı optik sınıf, hidrolik 3 sınıfı soda kireç cam mikroskop lamalarıdır (Isolab, İstanbul). Giriş ve çıkış için iç çapı 0.305 mm ve dış çapı 0.762 mm olan politetrafloroetilen (PTFE) hatlar kullanılmıştır.

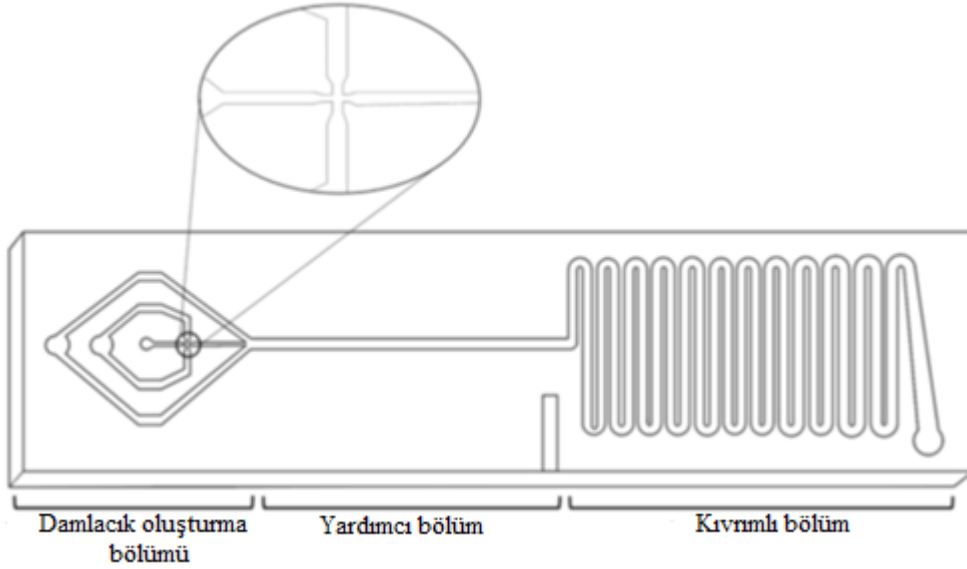
3.2.9.1. Cihaz üretimi

Akış odaklama cihazı, SU-8 kalıplarını kullanarak çoğaltılmıştır. Çalışma için uygun tasarım, İstanbul'daki Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (SUNUM) üretilmiştir. Standart yumuşak litografi yöntemiyle cihazlar üretilmektedir. Yumuşak litografi tekniğiyle ilgili detaylar literatürde bulunmaktadır [118]. PDMS ve kürleme ajanı, kütlece 10:1 oranında karıştırılmış, ardından kalıba dökülmüştür. Vakum odası kullanılarak, karışımdaki hava uzaklaştırılmaktadır. Kürleme aşaması için, kalıp 80 °C'de 2 saat boyunca fırına konmuştur. Kalıp ve kürlenmiş polimer dikkatlice ayrıldıktan sonra, mikrokanalların uçlarına 75 kalibre delme iğnesi kullanılarak üç giriş deliği ve bir çıkış deliği delinmiştir. Bir plazma temizleyici (Harrick Plasma Inc. PDC-32G-2 Model) kullanılarak, mikrokanallara sahip yüzey hava plazmasına maruz bırakılmıştır. Sonuç olarak, PDMS ve cam slayt, kovalent bağlanma yoluyla birbirine yapışmaktadır. Bağlanmanın sağlanması için cihaz, bir gün boyunca bir fırında stabil hale getirilmiştir.

3.2.9.2. Mikroakışkan sistem tasarımı

Çip-üstü-lab sistemi üç giriş ve bir çıkıştan oluşmaktadır. Sistemin şeması Şekil 3.16'da sunulmuştur. Sürekli faz olarak metanolle doyurulmuş ham petrol, ilk ve ikinci deliklerden sisteme verilirken, hava girişi üçüncü delikten yapılmaktadır. Akış hızı kontrolü için otomatik bilgisayar kontrollü çoklu şırınga sistemi (Cetoni, NEMESYS BASE120) kullanılmıştır. İki sıvı faz arasındaki viskozite farkı nedeniyle, akış hızı manipülasyonu

dikkatlice yapılmalıdır. Video yakalamak için bir ters mikroskop (Olympus IX73) sisteme entegre edilmiştir [119].



Şekil 3.16. Çalışmada kullanılan mikroakışkan sistemin şematik çizimi [119].

Mikroakışkan cihazın sıcaklığı, şeffaf indiyum kalay oksit (ITO) ısıtıcı (Cell MicroControls, Norfolk, VA) ile kontrol edilmiştir. Böylece 40 °C, 60 °C ve 80 °C'de ölçümler yapılabilmektedir.

Gazın, ki bizim durumumuzda havanın, ham petrole difüzyonu, karışabilirlik gelişimi sırasında önemli bir yer tutmaktadır. Difüzyonun ilerlemesi Fick Yasası tarafından yönetilmektedir. Fick Yasası, mol akısını konsantrasyon gradyanı ile ilişkilendirmektedir [120].

$$J_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad [16]$$

Burada, J_A : A bileşenin z yönünde molar akısını (kg mol/s.m^2), D_{AB} : A bileşeninin B bileşeni içinde difüzyon katsayısını (m^2/s), C_A : A bileşenin konsantrasyonunu (kg mol/m^3) ve z : difüzyon esnasındaki mesafeyi (m) ifade etmektedir.

Gaz kabarcığı, küresel forma sahip olup, hacmi ve yüzey alanı, Denklem – 17 ve 18’de sunulmuştur:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{\pi D^3}{6} \quad [17]$$

$$A = 4\pi r^2 = \pi D^2 \quad [18]$$

Kütle aktarımından dolayı, zamanla kabarcık çapı ve dolayısıyla hacmi değişmektedir. Hacmin zamana bağlı değişimi aşağıdaki formülle hesaplanmaktadır:

$$\frac{dV}{dt} = -4\pi r^2 J_A \quad [19]$$

Denklem-16 ve 17, Denklem-19’a yerleştirildiğinde,

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{D_{AB}}{\rho_g r} \quad [20]$$

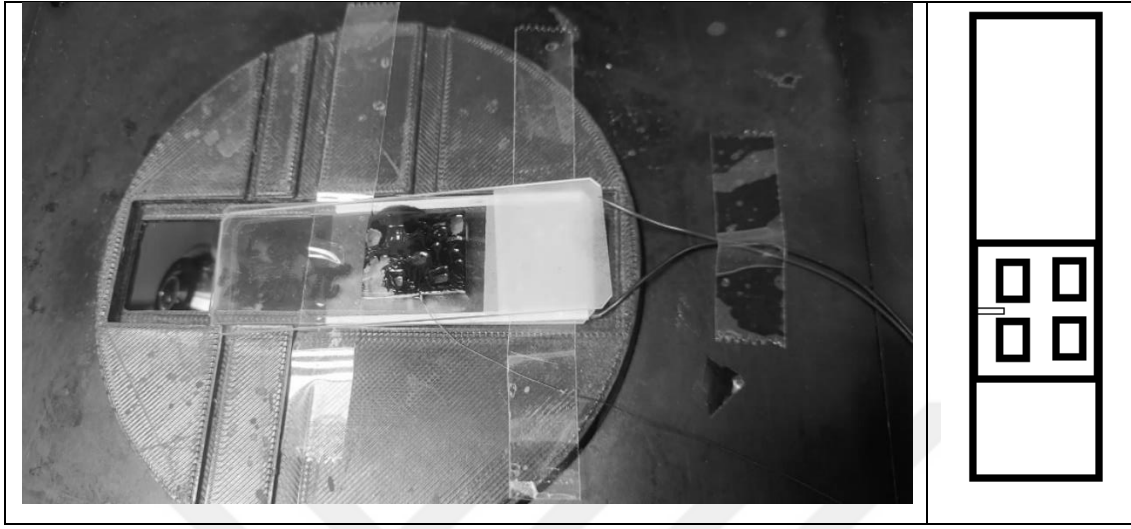
Hava kabarcıkları doyurulmuş ham petrol içinde oluşturulmaktadır. Ardından, damlacık çapı ölçülecektir. Damlacık çapındaki değişiklik hacimsel değişime dönüştürülmüştür. Zamana bağlı yarıçap verileri çizdirilerek $r(t)$ fonksiyonu hesaplanmıştır.

Hesaplanan $r(t)$ fonksiyonu, aşağıdaki denklemde integrasyona tabi tutularak difüzyon katsayısı (D_{AB}) hesaplanmaktadır:

$$D_{AB} = -\rho_g r(t) \frac{dr}{dt} \quad [21]$$

Deneyler 20, 40, 60 ve 80°C 'de tekrarlanmıştır.

Durgun koşulları incelemek için, 4 adet kuyudan oluşan PDMS bir diğer tasarım kullanılmıştır (Şekil 3.17). Her bir kuyu içinde, farklı sıcaklık koşullarında havanın petrol içinde difüzyonu sırasıyla çalışılmıştır. Her bir kuyunun boyutları yaklaşık 0.9mm x 1.0 mm olup, PDMS kalınlığı ise 3.0 mm olarak ölçülmüştür. Petrol, mikropipet kullanılarak yaklaşık 30 µL olacak şekilde kuyuya doldurulmuştur. Ardından, 1 cc hava petrol dolu kuyunun içine enjekte edilmiştir. Hemen ardından, PDMS bir parça veya cam slayt ile kuyunun üstü kapatılarak havanın yoğunluk farkından dolayı sistemden uçması engellenmiştir.



Şekil 3.17. PDMS kuyu tasarımı (sol) ve şematik gösterimi (sağ).

Bu konfigürasyonda, veya diğer 2 boyutlu çalışmalarda Fick'in 2. Yasasından faydalanarak difüzyon katsayısı elde edilmektedir [121]. Difüzyon katsayısının zamana ve yarıçapa bağlı olarak değişmediği ve sabit kaldığı varsayılmaktadır.

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D_{AB} \nabla^2 C \quad [22]$$

22 nolu denklemde, ∇^2 : Laplace operatörü olup, küresel koordinatlarda konsantrasyon değişimi Denklem 23'te sunulmuştur:

$$\nabla^2 C = \frac{1}{r^2} \frac{\delta}{\delta r} \left(r^2 \frac{\delta C}{\delta r} \right) \quad [23]$$

Petrol içine hava difüzyonu en dıştan başlayacaktır. Başlangıçta damlacık içindeki hava konsantrasyonu $C_0 = 0$ kabul edilmektedir. Zamana ve yarıçapa bağlı hava konsantrasyonu ise Denklem 24'te verilmiştir:

$$C(r, t) = C_0 \left(1 - \frac{r}{R} \right) \quad [24]$$

Burada, r : merkezden ilgilenilen radyal uzaklığı ve R : Damlacık yarıçapını ifade etmektedir.

Denklem 23 ve 24, 22 nolu denklem içine yerleştirilip çözüldüğünde difüzyon zamanının kabarcık yarıçapı ve difüzyon katsayısı ile ilişkisi aşağıdaki benzerlikle elde edilmektedir [122]:

$$t \sim \frac{r^2}{D_{AB}} \quad [25]$$

Petrol içine hava difüzyonu son olarak cam slayt (Şekil 3.18) kullanılarak çalışılmıştır. Bu çalışma, test sistemini ısıtma olanağı olmadığından dolayı, sadece atmosferik sıcaklıkta (25 °C) yapılmıştır. Cam slaytın üstüne yaklaşık 20 µL petrol damlatılmıştır. Ardından, bir önceki çalışmada olduğu gibi yaklaşık 1 cc hava enjekte edilmiş ve sonrasında, üstüne diğer slayt kapatılmıştır. Zamana bağlı olarak hava kabarcığının yarıçapı ölçülmüştür. Denklem 25 kullanılarak difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.



Şekil 3.18. İki cam slayt arasında petrol damlası.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

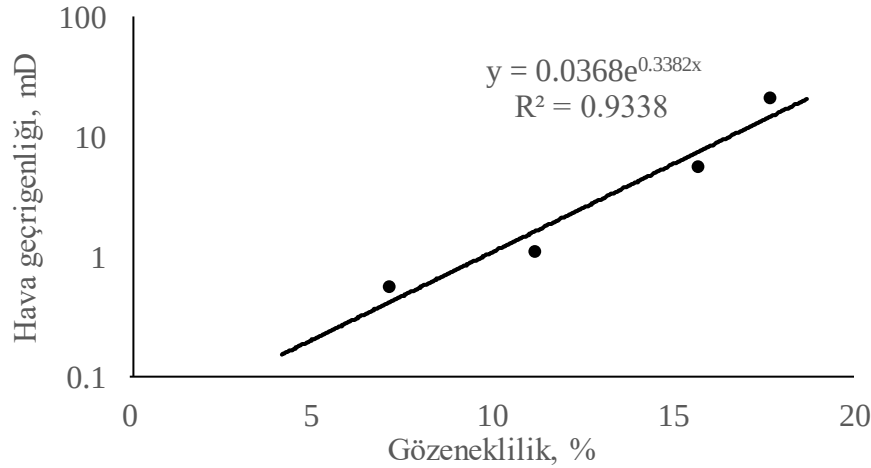
4.1. Karot Analizleri

Çizelge 4.1’de, C Sahasından bazı kaya örneklerinin gözeneklilikleri, geçirgenlikleri ve tane yoğunlukları sunulmuştur. Geçirgenlik ölçümleri, 300 psi yanal basınç ve Örnekler, C Sahasındaki 4 farklı kuyudan seçilmiştir. Tane yoğunluğu değerleri rezervuar kayaçlarının kireçtaşı (kalsiyum karbonat) olduğunu kanıtlamaktadır.

Çizelge 4.1. C Sahasına ait kayaçlarda yapılan analiz sonuçları.

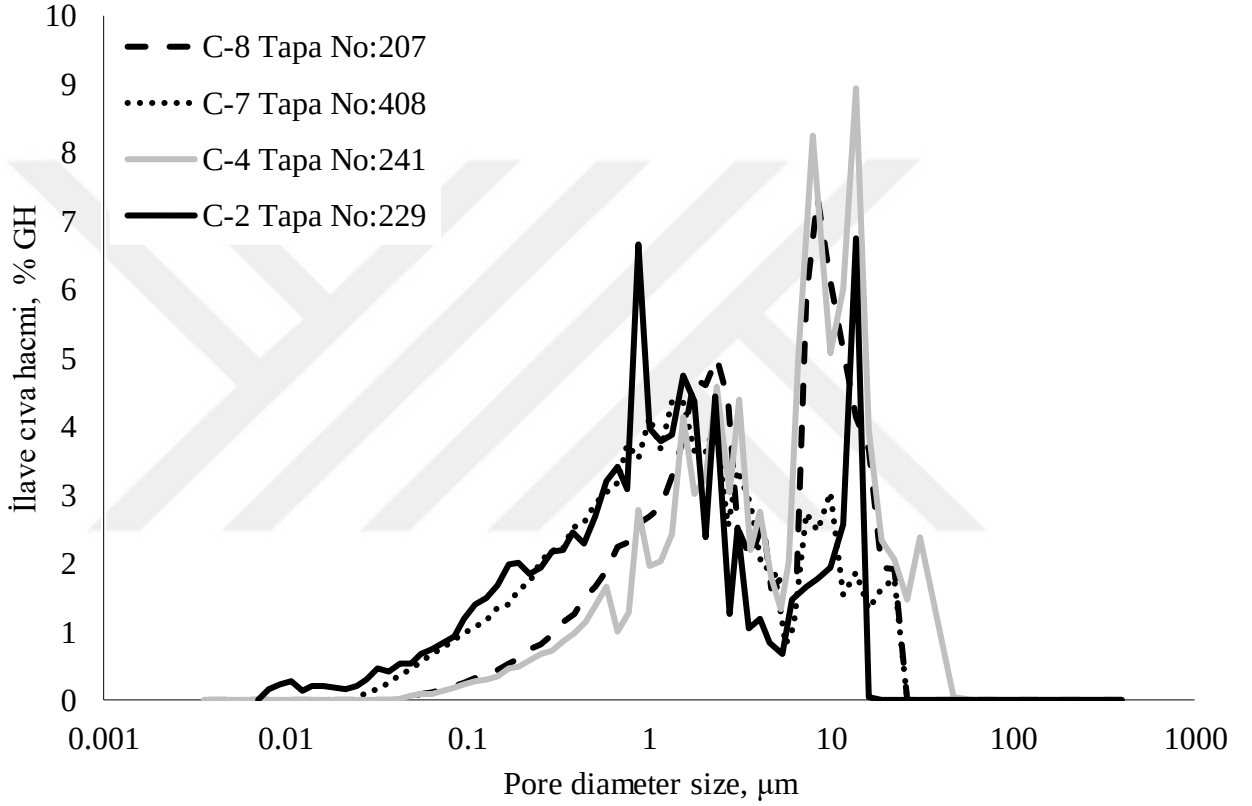
Kuyu adı	Örnek no.	Tane yoğunluğu, g/cc	Gözeneklilik, %	Hava geçirgenliği, mD	Giriş basıncı, psig
C-2	229	2.69	7.2	0.56	80.3
C-4	241	2.71	11.2	1.12	80.0
C-7	408	2.70	15.7	5.56	75.4
C-8	207	2.69	17.7	21.40	65.2

Şekil 4.1, kayaç örneklerinin gözenekliliği ile geçirgenliği arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Çok iyi bir korelasyon katsayısı ($R^2=0.934$) ve en iyi uyumlu doğrunun eğimi, rezervuar kayaçlarının tanelerarası kireçtaşı olduğunu göstermektedir [123]. Gözenekliliğin %18’e ulaşmasına rağmen, geçirgenlik değerlerinin görece düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1. C Sahasına ait kayaç örneklerinin gözeneklilik – geçirgenlik ilişkisi.

Şekil 4.2’de, MICP tekniği ile belirlenen C Sahası kayaç örneklerinin gözenek çapı dağılımları verilmiştir. Dağılımlar tüm örnekler için benzer ve bu nedenle, kayaç örneklerinin çok benzer olduğu ve rezervuarın homojen olduğu sonucuna varılmaktadır. Gözenekler çoğunlukla mezopor ve mikroporlardır. Makroporların (>50 mikrondan) oranı çok düşüktür. Ortalama gözenek çapı büyüklüğü 10 mikron olarak kabul edilebilir.

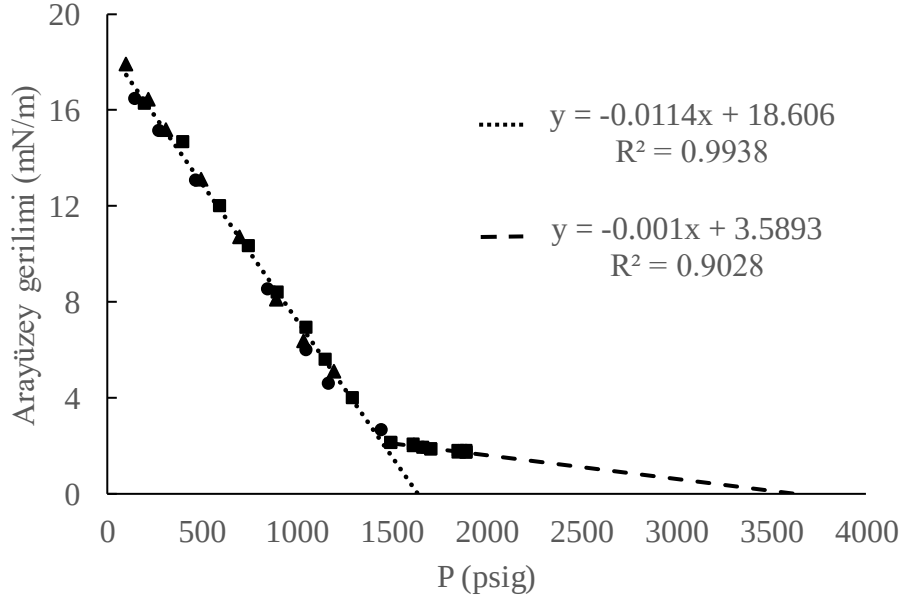


Şekil 4.2. C Sahasına ait örneklerin gözenek boyut dağılımı.

4.2. VIT Ölçümleri

Lashkarbolooki v.d.’ye göre [75], CO₂ gaz basıncına bağlı IFT değişim davranışı bazı özelliklere sahiptir. Saf hidrokarbonlarda, IFT sıvı fazda çözünme özelliği nedeniyle azalmaktadır. Ancak, çok bileşenli karışımlarda, IFT öncelikle hızla azalmaktadır. Ancak sonra, bu azalma, asfaltinin sıvı-gaz arayüzünde çökmesinden dolayı daha düşük hale gelmektedir (Şekil 4.3). Daha hafif ham petrol türlerinde düşük asfaltin içeriği ve düşük resin ile asfaltin oranına sahip ağır ham petrolde, IFT bir noktaya kadar düşmekte ve sonra aniden artış gösterip, azalmaya devam etmektedir. Bu ham petrolde asfaltin çökmesi ve sıvı fazdaki

daha hafif bileşenlerin ekstraksiyonu nedeniyle üç farklı eğim gözlenmektedir. Eğer sıvı faz ağır asfalt içeriğine sahip ağır petrol ise, IFT değişim davranışı üç adımda gerçekleşmektedir. Asfaltinin arayüzeyde çökmesi nedeniyle üç farklı eğim gözlemlenmektedir. Daha hafif bileşenlerin bulunmaması nedeniyle, bu bileşenlerin ekstraksiyonu gözlemlenmez.



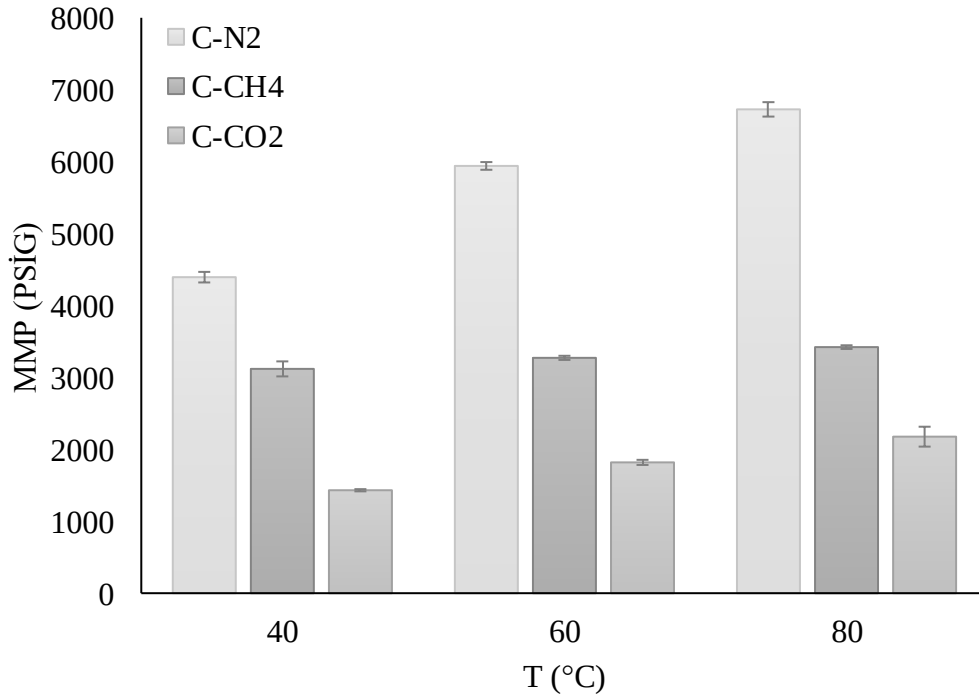
Şekil 4.3. Petrol-R ve CO₂ gazının arayüzey gerilimi ilişkisi.

Petrol-R ve C'deki daha ağır fraksiyonlar ve asfaltinik bileşenler, daha yüksek bir MMP'ye neden olmaktadır. Ancak, daha az asfaltinik veya diğer bir deyişle daha hafif ham petrol durumunda, MMP değeri diğerlerinden daha düşük olmaktadır. CO₂ enjeksiyonu uygulamalarında asfaltin çökmesi oldukça olasıdır. Çökme, gaz-sıvı arayüzünde başlayacak ve dolayısıyla gaz difüzyonu sınırlanacaktır.

Önceki araştırmacılar [61, 124], çeşitli gazların ham petrol üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Metan enjeksiyonu sırasında MMP'nin, CO₂ enjeksiyonu sırasında olduğundan 2 - 3 kat daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışmalar, 33 < API < 41 arasında görece olarak hafif petrol türleri üzerinde 28 ve 110 °C'de kapiler yükselme tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir [5]. Ancak, bizim çalışmamızda, genellikle dünya çapında gaz enjeksiyonu uygulanan orta-düşük yoğunluklu (Petrol-C) üzerinde MMP'yi belirlemek için VIT tekniği uygulanmıştır. Bu çalışmalar 40 - 60 - 80 °C'de gerçekleştirilmiştir

Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, MMP değerleri enjekte edilen gaz türüne bağlı olmaksızın artan sıcaklıkla artmaktadır. Tüm sıcaklık değerlerinde, CO₂ gazı ile Petrol-C arasındaki MMP değerleri diğer gazlara göre daha düşüktür ve dolayısıyla gaz enjeksiyon senaryosunda daha tercih edilebilirdir. Süperkritik akışkanlar yerel yoğunluk homojenliklerine sahiptir. Ancak, metan ve azotun kritik sıcaklıkları yaygın rezervuar sıcaklıklarından ve CO₂'nin kritik sıcaklığından çok daha düşüktür. Dolayısıyla, ekstraksiyonu ve kütle transfer kapasitesini artıran moleküler agregaların süperkritik metan ve azotta gözlemlenmediği görülmektedir [55]. Yüksek MMP değeri, metan ve azotu saha operasyonları için pratik olmayan hale getirmektedir. Metan ve metan domine doğal gaz karışımları, gaz enjeksiyon uygulaması yerine basınç koruma uygulamalarında dikkate alınmalıdır.

Azot, inert bir gazdır. Gaz, ham petrol içinde sadece az bir oranda çözünürken, kalan gaz sistemde serbest gaz olarak yer almaktadır. Üç gaz arasında, azot 40 ile 80 °C arasında en yüksek MMP değerlerine sahiptir. Azotun yüksek MMP değerleri, gaz EOR uygulamaları için negatif bir kriterdir. Sonuç olarak, bir rezervuara azot enjeksiyonu sadece basınç koruma amaçları için düşünülmelidir.



Şekil 4.4. Petrol-C ve CO₂/CH₄/N₂ gazlarının farklı sıcaklıklarda MMP ölçümleri.

Kütlece %1 – 2 – 5 konsantrasyonlardaki kimyasallar Petrol - C ile karıştırılmış ve MMP değerleri VIT yöntemiyle hesaplanmıştır. Sıcaklık ve kimyasalların konsantrasyonlarının değişimine bağlı olarak MMP değerleri Şekil 4.5'te sunulmuştur. Sıcaklığın gaz difüzyonu üzerindeki olumsuz etkisi ve dolayısıyla MMP üzerindeki etkisi net bir şekilde görülmektedir.

Düşük sıcaklıklarda, MMP 1150 ile 1420 psig arasında değişmektedir. Çözücü konsantrasyonunun beş katına çıkarılması, MMP'yi yaklaşık olarak 300 psig azaltır. 60 ve 80 °C için bu azalma sırasıyla 400 psig ve 550 psig olarak ölçülmüştür. Almobarak v.d.'nin çalışmasında bahsedildiği gibi, daha düşük sıcaklıklarda meydana gelen karışabilirlikteki gelişme potansiyelinin düşük olması, kimyasal enjeksiyonun yüksek sıcaklıktaki rezervuarlara yapılmasının daha faydalı olacağını önermektedir [7].

Ayrıca, tüm sıcaklıklar için MMP'nin azaltılması yaklaşık olarak %20 - 25 civarındadır. İncelenen çözücüler arasında, DEE en az umut verici ve etkisiz çözücüdür. Öte yandan, aseton, yüksek sıcaklıklarda MMP azaltımında etkili görünmektedir. Ancak dozaj düşük olduğunda, 40 °C'de etkinliği neredeyse bulunmamaktadır.

Konsantrasyon

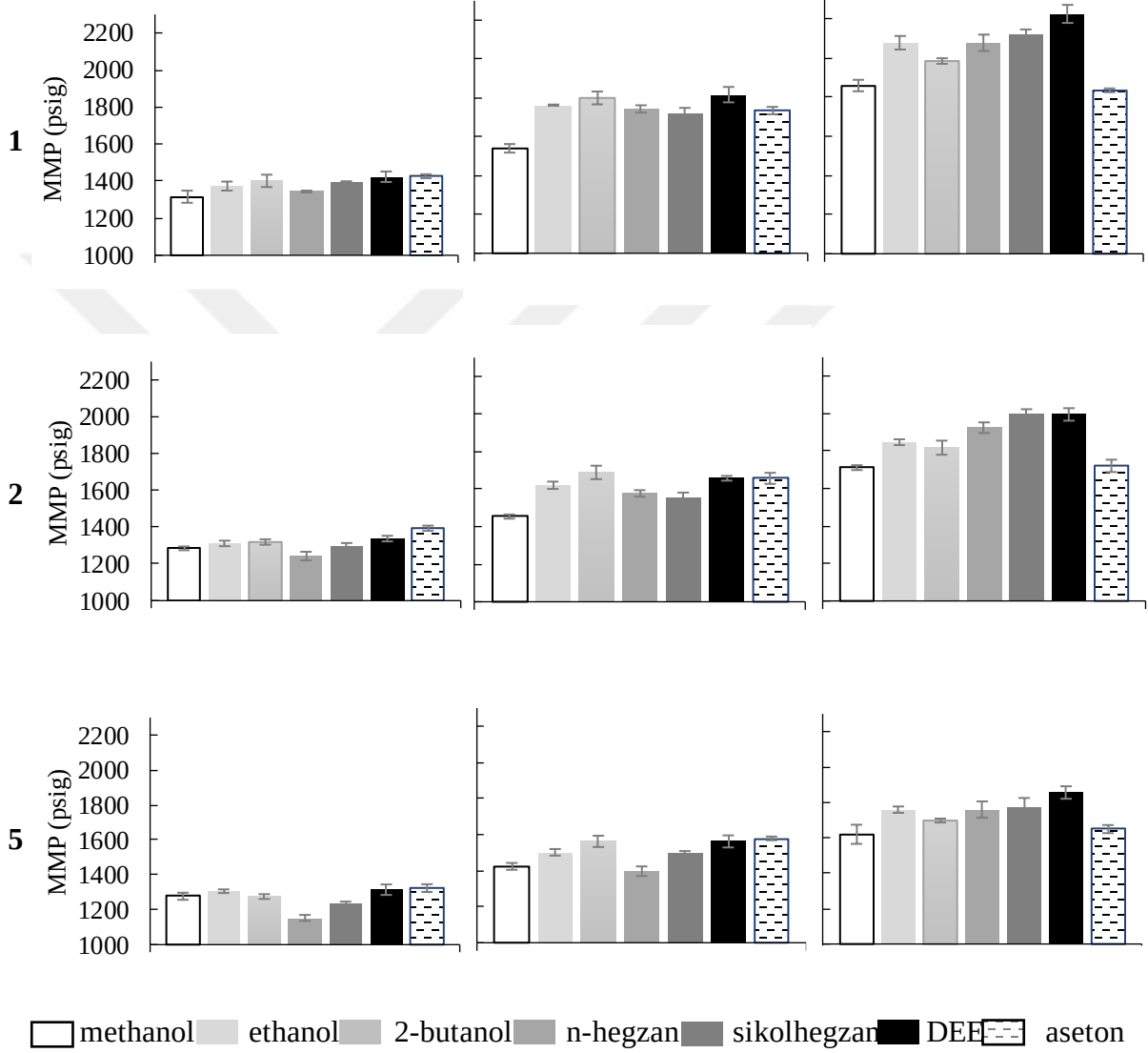
T

ağ. %

40 °C

60 °C

80 °C



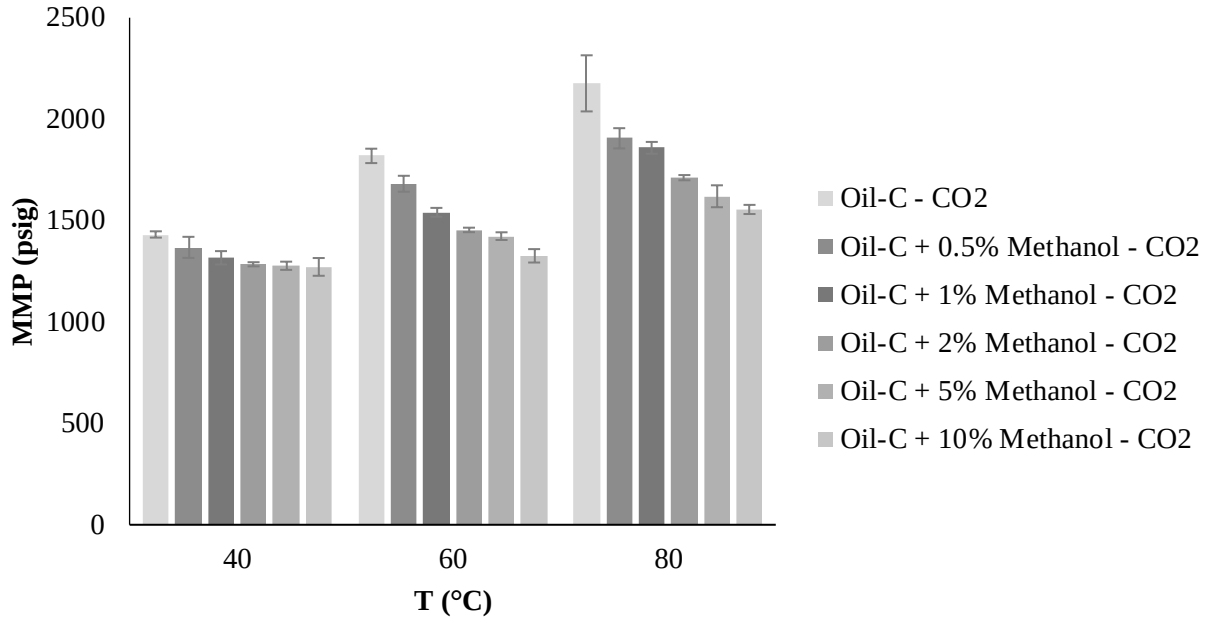
Şekil 4.5. Sıcaklık ve kimyasal konsantrasyonunun MMP üzerine etkisi.

Şekil 4.6'da görüldüğü gibi, metanol, çoğu konsantrasyon ve özellikle yüksek sıcaklık değerleri için MMP azaltıcı madde olarak en etkili çözücü gibi görünmektedir. Öte yandan, n-hegzanın yüksek konsantrasyon ve düşük sıcaklıklarda oldukça etkili olduğu görülmüştür. Bunun sebebinin, petrol içinde herhangi bir oranda çözünerek, yoğunluk ve viskozitesini düşürmesi; dolayısıyla gazın daha kolay difüzyonuna olanak sağlamasıdır. Ancak, yüksek

sıcaklıklarda hızla buharlaşması sebebiyle, petrolden uzaklaşarak MMP düşürme üzerindeki etkinliği azalmaktadır. Asfaltın yapılarında karboksilik asit, keton, ester ve eter gibi çeşitli fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Asfaltın agregasyonu, bu yapıların oksijen atomlarının kimyasal bağlanma eğilimi nedeniyle gerçekleşmektedir. Bununla birlikte, alkol grubunun hidroksil grupları hidrojen bağı oluşturma eğilimindedir ve dolayısıyla, alkol ve ham petrol karışımı, asfaltın taneciği etrafında bir çözücü tabakası, gevşek yapı ve zayıf molekül arası kuvvet oluşumuyla sonuçlanır. Molekül arası kuvvetin azalması nedeniyle, CO₂'nin ham petrolde çözünürlüğü artmıştır [108].

Çalışmada kullanılan alkollerin moleküler ağırlıkları sırasıyla şu şekildedir: MW_{metanol} = 32.04 g/mol, MW_{ethanol} = 46.07 g/mol ve MW_{2-butanol}=74.12 g/mol. Her alkol molekülü yapısında sadece bir hidroksil grubu bulundurmaktadır. Dolayısıyla, bu kimyasallar eşit kütle bazında bir çözeltide karıştırıldığında, hidroksil gruplarının sayısı metanol içeren çözeltide daha fazla olacaktır. Bu, karışımdaki metanol moleküllerinin bolluğundan kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, asfaltın molekülleri çözücüde stabilize edilebilir ve asfaltın çökmesi olasılığı azalır.

Farklı oranlarda metanol konsantrasyonları kullanarak detaylı bir analiz de gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.6'da verilmiştir. 40 °C'de, ham petrole kütlece %1'den fazla metanol eklemek, MMP'de önemli bir azalmaya neden olmamıştır, ancak daha yüksek sıcaklıklarda, metanol miktarını arttırmak etkisini göstermiş ve karışımdaki metanol miktarı arttıkça MMP azalması gözlenmiştir. Ham petroldeki kütlece %10 metanol, sırasıyla 60 ve 80 °C için yaklaşık olarak 500 ve 600 psig MMP azalmasına neden olmuştur.



Şekil 4.6. 40 °C, 60 °C ve 80 °C’de metanol derişiminin MMP üzerine etkisi.

4.3. Faz Davranışı ve Çözünürlük Deneyleri

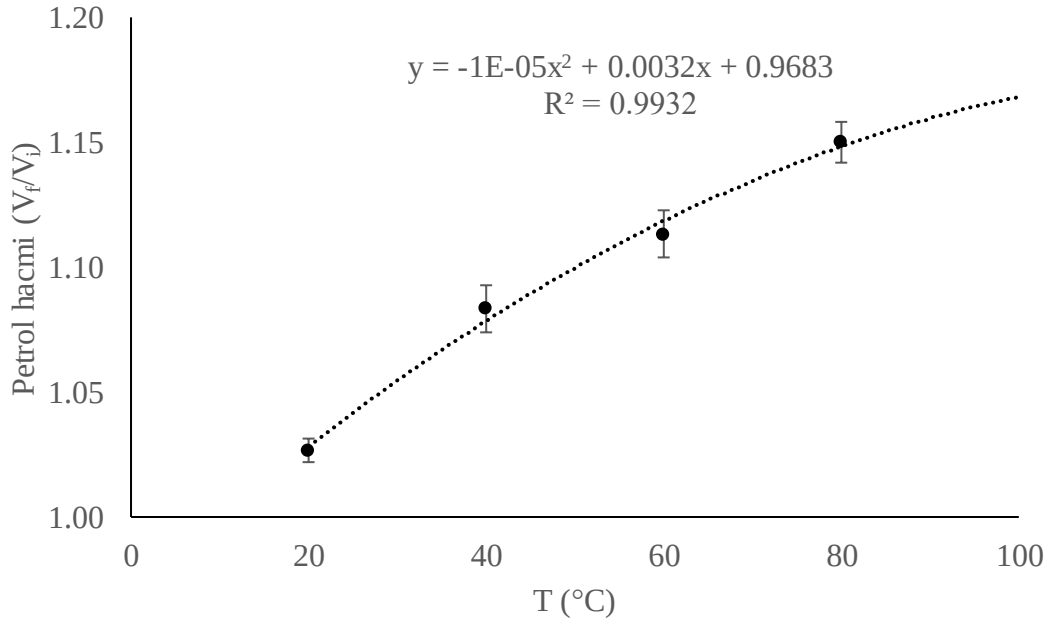
Petrol-C ve metanol karışımlarında yapılan faz davranışı çalışmaları, Şekil 4.7’de gösterilmektedir. Deneyler, farklı metanol ve ham petrol konsantrasyonları (kütlece %30, %40, %45, %50, %55 ve %60 petrol) hazırlanarak yürütülmüştür. Bu deneyler, metanolün Petrol-C içinde çözünmesini 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C’de gözlemlemek için yapılmıştır.

Sonraki şekilde görüldüğü gibi, karışımlardaki fazlalık metanolün rengi sıcaklık arttıkça giderek koyulaşmaktadır. Bu renk değişikliği, ham petrol ile metanol arasındaki kütle transferinin sıcaklık arttıkça ilerlediğini gösterir. Tersî yönde, metanol de ham petrol içinde çözünmüştür. Ayrıca, artan sıcaklıkta viskozitenin azalması nedeniyle, şişenin etrafındaki ham petrol hareketlenerek aşağıya akmıştır.



Şekil 4.7. Petrol-C içinde metanol çözünürlük testleri (Yukarıdan aşağıya : 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C).

Her sıcaklık adımında, eşdeğer metanol-ham petrol oranına sahip ham petrol hacmi ölçülmüştür. Daha sonra, bu değer başlangıç ham petrol hacmine bölünerek 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C'de ham petrol hacim genleşmesi hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.8'de sunulmaktadır. Bu şekil, sıcaklık yükseldikçe ham petroldeki metanol çözünmesinin yavaşladığını önermektedir. Saf metanolün kaynama sıcaklığı 65 °C'dir. Metanolün kaynama ve buharlaşması ve gazın çözünürlüğünün sıcaklıkla ters orantılı olduğu gerçeği nedeniyle, bu fenomen meydana gelmektedir.

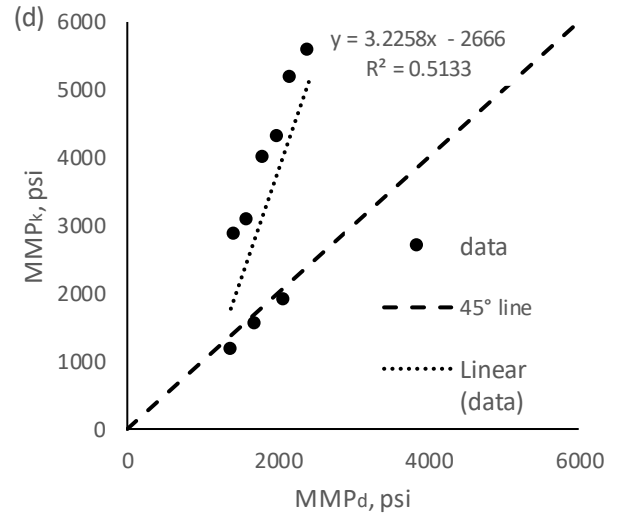
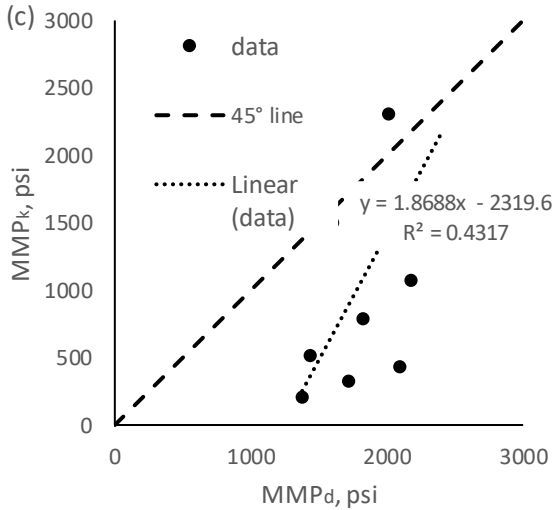
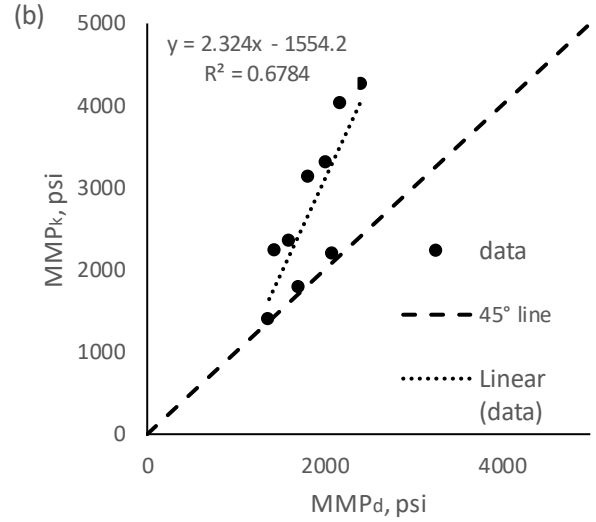
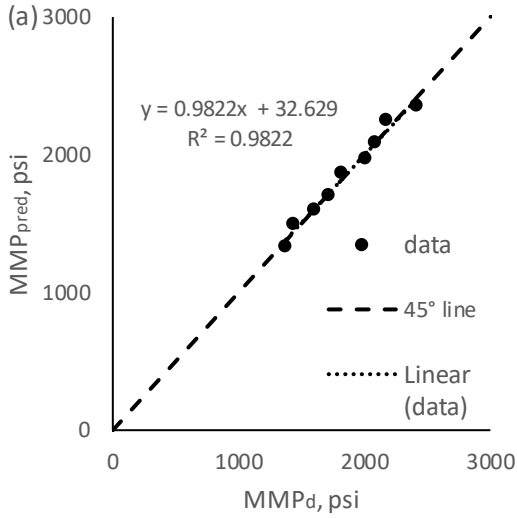


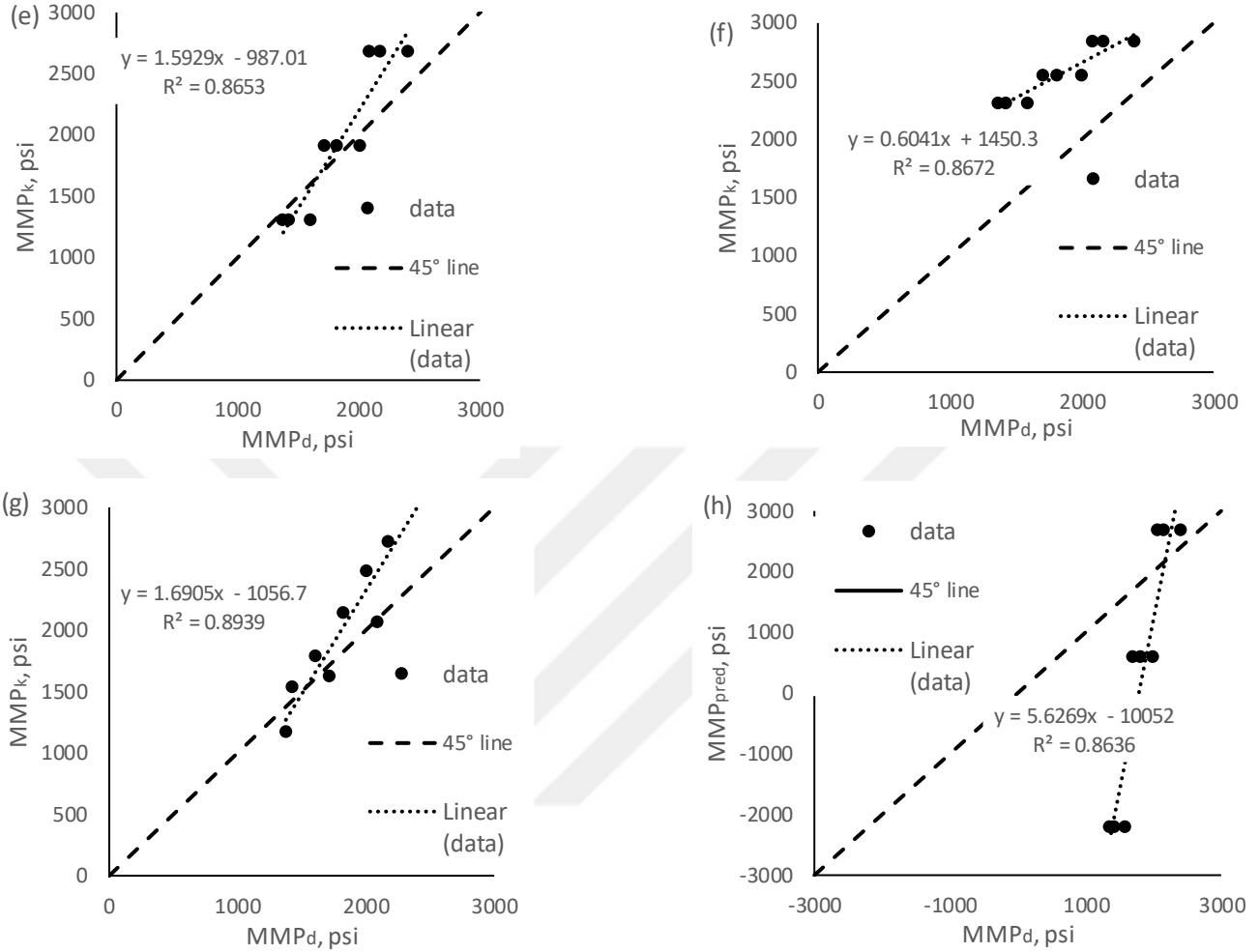
Şekil 4.8. 20 °C, 40 °C, 60 °C ve 80 °C'de petrol hacim genleşmesi.

4.4. MMP Korelasyonları

MMP değerleri yayımlanan korelasyonlar tarafından da tahmin edilebilmektedir. Çalışılan ham petrolde uçucu bileşenler olmadığından dolayı, sayısal bir MMP değeri hesaplamak için uçucu bileşenlerin mol yüzdesi sıfır yerine 0,001 olarak alınmıştır. Şekil 4.9'da gösterildiği gibi, Li ve arkadaşlarının korelasyonu deneysel verilerle iyi eşleşmekteyken, Dong'un korelasyonu, veri setinin sıcaklık değerlerinin veri setimizin çok daha altında olan 100 °C'yi aşmasından dolayı 40 °C'de MMP'yi negatif olarak tahmin etmiştir. Yellig ve Metcalfe'in

korelasyonu uygulandığında da aynı durum gözlemlenmektedir. Li'nin korelasyonu dışında, Orr ve Jensen'in korelasyonu ile Yellig ve Metcalfe'in korelasyonu, diğer korelasyonlardan daha iyi tahmin yapmaktadır. Alston'un korelasyonu ve Cronquist'in korelasyonu en kötü yaklaşımda bulunmuşlardır. Bu durum, korelasyonlardaki değişkenlerden kaynaklanmaktadır. Bu değişkenler, çalışılan ham petrolde çok düşük veya var olmayan Uçucu ve Ara Ürünlerdir. Bu durum sebebiyle, uzak tahminler oluşmuştur.





Şekil 4.9. Yayımlanmış korelasyonlara göre tahmin edilen MMP ve ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması (A: Bizim korelasyonumuz, B: Glaso korelasyonu, C: Alston korelasyonu, D: Cronquist korelasyonu, E: Orr & Jensen korelasyonu, F: Yellig & Metcalfe korelasyonu, G: Li korelasyonu ve H: Dong korelasyonu).

Var olan çoğu korelasyonun deneysel verilere göre uzak tahminler yapmasından dolayı, R yazılımı kullanılarak yeni bir korelasyon oluşturulmuştur [125]. Korelasyonlardaki tahmin edici değişkenler göz önünde bulundurulduğunda, ham petroldeki uçucu ve ara bileşenler ile daha ağır fraksiyonların moleküler ağırlıkları gibi belirlemesi zor parametreler yerine, yeni önerilen korelasyonda sadece kolayca elde edilebilir parametreler bulunmaktadır.

Veri seti olarak, CO₂ gazı ile Petrol-C/R/V'nin MMP değerleri 40 - 60 - 80 °C'de girilmiştir. Lineer, polinom ve üstel modeller oluşturulmuştur. Korelasyonlar aşağıdaki denklemlerde sunulmaktadır:

$$MMP_L = 1180 - 21.30API + 18.91T \quad [17]$$

Polinom model ise aşağıdaki şekildedir:

$$MMP_P = 1179 - 21.30API + 18.96T - 0.0004T^2 \quad [18]$$

MMP için üstel form Denklem-19'da sunulmuştur:

$$MMP_E = 1274 \times \exp(-0.012API + 0.010T) \quad [19]$$

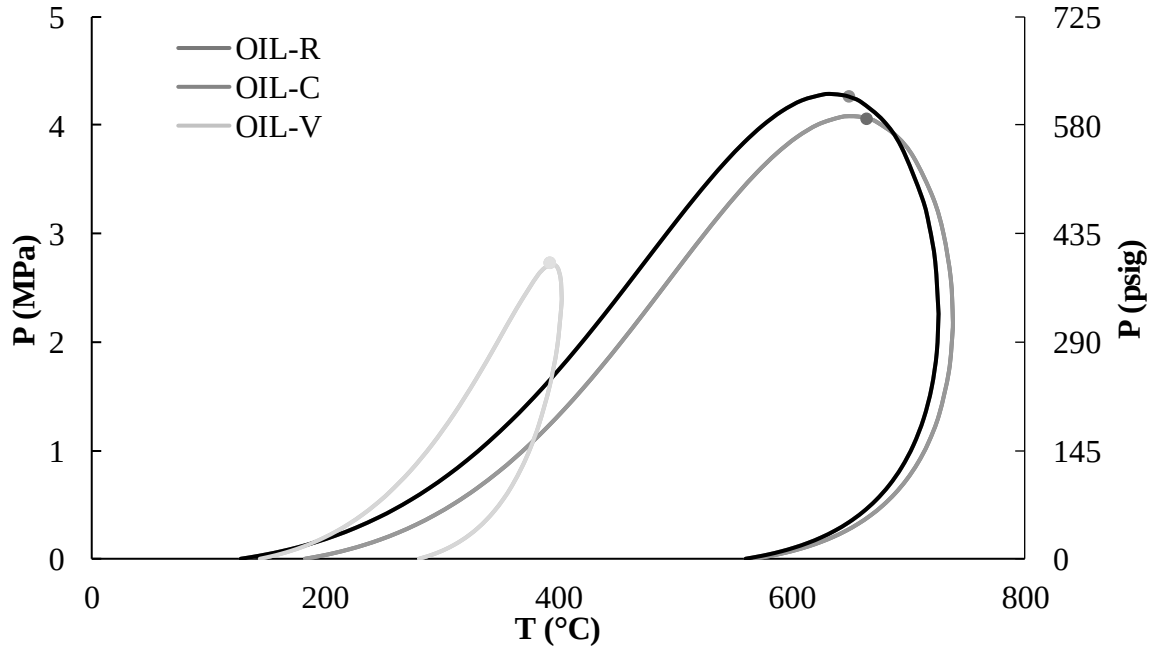
Deneysel verilerle her modelin görelî karşılaştırması Çizelge 4.2'de sunulmuştur. Veri setinin bir korelasyon önerisi için yetersiz olduğu bilinmesine rağmen, bazı eğilimler net bir şekilde gözlemlenmektedir. MMP, sıcaklık arttıkça ve API azaldıkça artmaktadır. Polinom korelasyonunda, ikinci dereceden terim (T^2) çok düşük bir katsayıya sahiptir ve bu nedenle belirgin bir fark görülmemektedir. Diğer yandan, üstel korelasyonda diğer korelasyonlara göre daha fazla görelî hata mevcuttur. Bu nedenle, doğruluk ve basitlik nedeniyle, lineer modelin MMP belirlemelerinde kullanılması önerilmektedir. Şekil 37a'da deneysel veriler ile lineer model tahminleri arasındaki karşılaştırma sunulmaktadır.

Çizelge 4.2. Önerilen modellerin özetleri.

<i>API</i>	<i>T</i> (°C)	<i>MMP_d</i> (psig)	<i>MMP_E</i> (psig)	<i>Görelî</i> <i>hata</i> (%)	<i>MMP_L</i> (psig)	<i>Görelî</i> <i>hata</i> (%)	<i>MMP_P</i> (psig)	<i>Görelî</i> <i>hata</i> (%)
16.0	40	1602	1590	-0.8	1596	-0.4	1596	-0.4
16.0	60	2011	1950	-3.0	1974	-1.8	1974	-1.8
16.0	80	2412	2393	-0.8	2352	-2.5	2352	-2.5
21.1	40	1431	1497	4.6	1487	3.9	1487	3.9
21.1	60	1819	1837	1.0	1865	2.5	1866	2.6
21.1	80	2176	2254	3.6	2243	3.1	2244	3.1
28.7	40	1376	1370	-0.5	1325	-3.7	1325	-3.7
28.7	60	1714	1680	-2.0	1703	-0.6	1704	-0.6
28.7	80	2090	2062	-1.4	2081	-0.4	2082	-0.4

4.5. Faz Diyagramları ve PVT Çalışmaları

Ham petrolün faz diyagramı, PVT laboratuvarında oluşturulması imkansızdır. Çünkü PVT hücresi ve ekipmanı basınç ve sıcaklık sınırlarına sahiptir ve fazların ve kritik noktanın belirlenmesi olası değildir. Bu nedenle, faz diyagramları kompozisyonel simülasyonlar kullanılarak elde edilmektedir. Şekil 4.10'da incelenen ham petrol türlerinin faz diyagramları sunulmuştur. Tüm ham petrol türleri atmosferik basınç koşullarında sıvı halde bulunmaktadır. Rezervuar akışkanları olarak Petrol-R, C ve V'nin sırasıyla GOR değerleri $2.3 \text{ m}^3/\text{m}^3$, $3.2 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ve $3.7 \text{ m}^3/\text{m}^3$ olarak ölçülmüştür. Çözünmüş gazın düşük olmasından dolayı, testlerde kolay sağlaması açısından ölü petrol kullanılmıştır. Çalışılan 3 petrolün de kabarcık basınçlarının düşük olması sebebiyle, asfalten çökelim basınçlarının da düşük olacağı tahmin edilmektedir. Bu sebeple, çalışmayı kolaylaştırması ve asfalten çökelişinin problem olmayacağı düşünülmektedir. Petrol-V'nin kritik noktası diğer ham petrol türlerinden daha düşüktür. Bunun nedeni, Petrol -V'nin Petrol C ve Petrol -R'den daha hafif olmasıdır. Başka bir önemli nokta, faz diyagramlarının genişliğidir. Kompozisyonel çeşitlilik arttıkça, faz diyagramları genişlemektedir. Petrol -C ve Petrol -R daha ağır fraksiyonlar içerirken, Petrol -V daha az bileşen içermektedir. Sonuç olarak, Petrol - C ve Petrol - R'nin Petrol - V'den daha geniş faz diyagramlarına sahip olması beklenir bir durumdur.



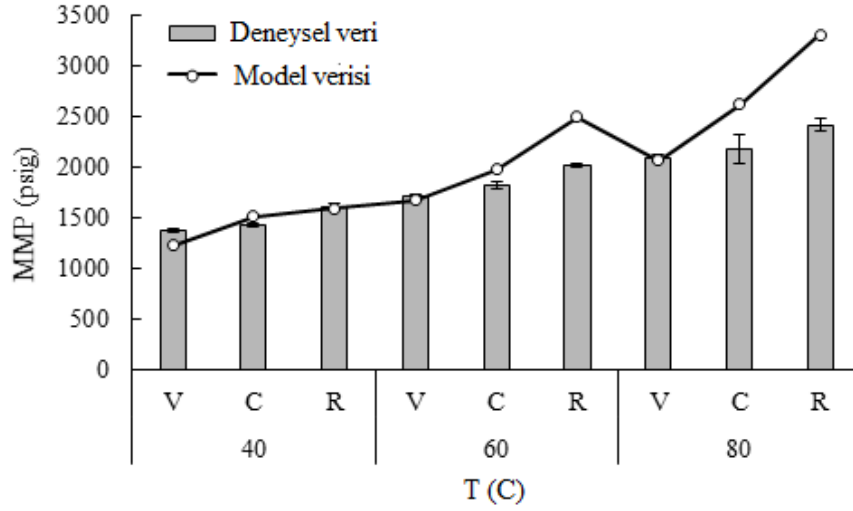
Şekil 4.10. Peng – Robinson hal denklemi vasıtasıyla türetilen faz diyagramları.

MMP'yi bileşim etkileri açısından araştırmak için üç farklı ham petrol kullanılmıştır. Aşağıda, Çizelge 4.3'te, değişen sıcaklıklarda ham petrol ve CO₂ arasındaki MMP değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.3. 40 °C, 60 °C ve 80 °C sıcaklıklarda farklı petroler ve CO₂ gazının deney ve model sonuçlarının karşılaştırılması.

<i>Petrol</i>	<i>T (°C)</i>	<i>MMP_d (Psig)</i>	<i>MMP_k (Psig)</i>	<i>Görelî hata (%)</i>
V	40	1376±17	1232	-10.5
	60	1714±26	1672	-2.5
	80	2090±36	2063	-1.3
C	40	1431±16	1513	5.7
	60	1819±36	1980	8.9
	80	2176±138	2620	20.4
R	40	1602±34	1593	-0.6
	60	2011±20	2490	23.8
	80	2412±65	3299	36.8

Deneyisel veriler, Petrol-V ve Petrol-C için simülasyon sonuçlarıyla uyumludur. Tüm örnekler arasında, Petrol-R en ağır ham petrol örneğidir. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.11'de görüldüğü gibi, Gaz kromatografisi analizi aralığından kaynaklanan bileşimsel belirsizlik, özellikle yüksek sıcaklık değerleri ve ağır ham petrol örnekleri için uyumsuzluğa yol açmıştır. Sistem sıcaklığıyla MMP'nin doğru orantılı olduğu gözlemlenmiştir. Gazların kinetik enerjisi sıcaklık arttıkça artmakta ve bu enerji gaz ve ham petrol arasındaki çekim kuvvetlerini aşmaktadır. Bu durum da gazın sıvı faza difüzyonunun azalmasına ve dolayısıyla daha yüksek MMP değerlerine yol açmaktadır [126].



Şekil 4.11. Deney ve modele dayalı MMP değerlerinin 40 °C, 60 °C ve 80 °C sıcaklıklarda değişimi.

Çizelge 4.4’de gösterildiği gibi, her iki durumda da Doymuş ve Aromatiklerde dikkate değer farklar ölçülmemiştir. Ancak, CO₂ gaz enjeksiyon işleminden önce metanol ile karıştırılmadığında, Petrol-C daha ağır hale gelmektedir. Metanol ile karıştırmadan sonra resin fraksiyonunun artması ve asfalten fraksiyonunun azalması, asfalten-metanol kompleks yapılarının gelişimine bağlı olabilir. Bu yeni grubun SARA analizindeki davranışı, resinlerle benzerdir ve bu, metanol ile karıştırdıktan sonra resin fraksiyonunda bir artışı açıklamaktadır. Karışımdaki metanol konsantrasyonu arttıkça, resin konsantrasyonu artmış ve asfalten konsantrasyonu azalmıştır.

Çizelge 4.4. SARA analizi sonuçları.

#	API Gravite (°API)	Doymuş (ağ. %)	Aromatik (ağ. %)	Resin (ağ. %)	Asfalten (ağ. %)	CII	SI
Petrol-C	21.1 ±0.06	10.76	59.16	13.58	16.48	0.37	1.21
CO ₂ enjeksiyonu sonrası Petrol-C	13.5 ±0.08	10.32	58.27	13.98	17.43	0.38	1.25
CO ₂ enjeksiyonu sonrası Petrol-C + ağ. %1 metanol karışımı	18.3 ±0.06	11.07	58.27	17.11	13.55	0.33	0.79
CO ₂ enjeksiyonu sonrası Petrol-C + ağ. %5 metanol karışımı	18.9	11.11	58.21	20.18	10.50	0.28	0.52

CO₂ enjeksiyonu sonrasında API gravitesinde bir azalma beklenmektedir. Çünkü CO₂ temasıyla petroldeki hafif bileşenlerin sıyrılması söz konusudur. Karışabilir gaz enjeksiyonu olması durumunda ise, bu gaz fazı ile petrol fazı arasında kütle transferi sonucunda meydana gelmektedir. Termodinamik dengenin sağlanması için, hafif ve orta bileşenlerin buharlaşarak gaz fazına geçmesi esnasında, enjeksiyon gazı bu bileşenlerle doyurulmaktadır. Buharlaşan bileşenler çatlaklarda sıvılaşarak ham petrolden uzaklaşmaktadırlar. Sürekli olarak taze CO₂ ile temas, petrol fazının daha hafif bileşenlerini kaybetmesine ve CO₂ gazının doymasına neden olmaktadır. Sonuç olarak, ham petrol daha ağır ve daha viskoz hale gelir [127].

Şişme, belirli bir sıcaklıkta gaz doymun ham petrolün, başlangıç ham petrol hacmine göre hacim artışıdır. Başlangıçta, şişme faktörü 1'dir. Gaz basıncı arttıkça ve daha fazla gaz ham petrolde çözüldükçe, sıvı faz genişlemeye başlamaktadır. Ham petrol hacmindeki artış, şişme faktöründe bir artışa yol açmaktadır. Gaz enjeksiyonu sırasında sistemde ham petrolün kütlesi değişmediği ve hacmin arttığı için, ham petrolün yoğunluğu azalmaktadır.

Enjekte edilen gazın basıncı arttıkça, daha fazla gaz ham petrole çözünmektedir. Rezk ve Foroozesh, ham petrol - CO₂ faz davranışını incelemiş ve şişme deneylerini T = 50°C ve T = 95.5°C'de gerçekleştirmişlerdir. Şişme faktörleri belirli bir noktaya kadar artıp, ardından basınca bağlı olarak azalmaya başlamıştır. CO₂ gazının hafif ve ara bileşenleri buharlaştırabilen yüksek ekstraksiyon kapasitesi bu fenomeni yönlendirmektedir. Bu özel basınç değeri, Yüksek Ekstraksiyon Basıncı ($P_{ext, yüksek}$) olarak adlandırılır. CO₂'nin ekstraksiyon kapasitesi yoğunluğuna çok bağlıdır. CO₂'nin yoğunluk aralığı 0.25 - 0.35 g/cc arasında olmalıdır. Ancak, düşük basınç adımlarında az miktarda ekstraksiyon meydana gelmektedir. Bu da $P_{ext, düşük}$ olarak adlandırılır. $P_{ext, yüksek}$ ve Minimum Karışırılık Basıncı (MMP) birbirine çok yakındır [126, 128].

CO₂ enjeksiyonu esnasında, petrol kurtarım mekanizmaları, belirgin basınç kademelerine göre 4 ana gruba ayrılabilir [126]:

- $P < P_{ext, minor}$: Petrol şişmesi, IFT ve viskozitede düşme,
- $P_{ext, minor} < P < P_{ext, high}/MMP$: Petrol şişmesi, IFT ve viskozitede düşmeye ek olarak petroldeki hafif bileşenlerin gaz fazına geçmesi,
- $P_{ext, high}/MMP < P < FCMP$: Kademeli karışabilirlik gelişimi kaynaklı petroldeki hafif ve orta bileşenlerin daha yüksek oranda ekstrakte edilmesi ve

- $P > FCMP$: Tam karışabilirlik koşullarına ulaşılması.

Gaz enjeksiyon basıncı düşük olduğunda, CO_2 'nin ham petrolde çözünmesi baskın olmaktadır. Dolayısıyla, basıncın artması daha fazla gazın çözünmesine ve hacim artışına yol açmaktadır. Basınç, MMP'yi aştığında, ekstraksiyon fazı baskın hale gelmekte ve dolayısıyla, petrol + CO_2 hacmi ve şişme faktörünü azaltmaktadır. [129]. Çizelge 4.5'te görüldüğü gibi, aynı termodinamik koşullarda ham petrol + metanol durumunda ham petrol ve çözünmüş gazın şişme faktörleri, ham petrol durumundakinden daha büyüktür. Bu, iki faz arasındaki arayüzey geriliminin daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Basınç azaltma adımı, fazlalık gazın rengi ham petrol durumundakinden daha koyu olarak gözlemlenmiştir. Dolayısıyla, 2000 psig ve 60 °C'de ham petrol + ağırlıkça %1 veya %5 metanol - CO_2 durumu, $P_{ext, yüksek}/MMP < P < FCMP$ aralığında iken, 2000 psig ve 60 °C'de ham petrol - CO_2 durumu $P_{ext, az}/MMP < P < P_{ext, yüksek}/MMP$ aralığındadır. Metanolün ham petrole eklenmesinin, aşamalı karışabilme gelişimine, daha hafif son ürüne ve daha az asfalten çökmesi riskine katkıda bulunduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5. PVT testleri sonuçları (T=60 °C).

#	GOR (m ³ /m ³)	SF
CO_2 enjeksiyonu sonrası Petrol-C	210	1.07
CO_2 enjeksiyonu sonrası Petrol-C + ağı. %1 metanol karışımı	313	1.10
CO_2 enjeksiyonu sonrası Petrol-C + ağı. %5 metanol karışımı	511	1.16

Beklendiği gibi, Flash deneyinin sonunda toplanan gazın çoğu CO_2 'dir. Petrol-C'deki hidrokarbon miktarı, Petrol-C ve metanol karışımına göre daha yüksektir. Bu, CO_2 enjeksiyonuna maruz kaldığında Petrol-C ve metanol karışımının hafif bileşenlerinin çıkarılmasından kaynaklanır. Çözünmemiş gaz deşarjı sırasında, gazın daha koyu renkli olduğu görülmüştür, bu da ham petrol dışındaki buharlaşmış bileşenlerin varlığını göstermektedir. Renk, karışımdaki metanol konsantrasyonunun artmasıyla daha da koyulaşır, bu da karışımdaki hafif bileşenlerin çıkarıldığının ve karışabilirlik koşullarının ilerlediğinin bir göstergesidir.

Çizelge 4.6. Petrol içinde çözünmüş gaz kompozisyonu.

<i>Bileşen</i>	Açığa çıkan gaz kompozisyonu (% mol)		
	CO ₂ enjeksiyonu sonrası Petrol-C	CO ₂ enjeksiyonu sonrası Petrol-C + ağı. %1 metanol karışımı	CO ₂ enjeksiyonu sonrası Petrol-C + ağı. %5 metanol karışımı
N ₂	0.106	0.138	0.105
CO ₂	99.076	99.426	99.723
CH ₄	0.149	0.000	0.000
C ₂ H ₆	0.001	0.000	0.000
C ₃ H ₈	0.008	0.000	0.000
iC ₄ H ₁₀	0.021	0.010	0.000
nC ₄ H ₁₀	0.093	0.046	0.008
iC ₅ H ₁₂	0.150	0.097	0.017
nC ₅ H ₁₂	0.201	0.129	0.060
nC ₆ H ₁₄	0.194	0.153	0.087
TOPLAM	100.0	100.0	100.0

4.6. Karot Öteleme Çalışmaları

Bu çalışma boyunca, Petrol-C ve CO₂'nin MMP değerleri VIT tekniği kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar simülasyon sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, iyi bir uyum gözlenmiştir. MMP azaltımında en etkili kimyasal ve konsantrasyonu, Petrol-C içindeki ağı. %1'lik metanol olarak belirlenmiştir. Potansiyel saha uygulama alanında yaygın bir rezervuar sıcaklığı olan 60 °C'de PVT deneyleri aracılığıyla şişme oranı ve Gaz/Petrol Oranı değerleri ölçülmüştür. Üretilen gaz ve petrolün kompozisyonel özellikleri de belirlenmiştir.

Bu çalışmanın son adımında, bir EOR yönteminin saha uygulaması öncesinde ek petrol kurtarma miktarını belirlemek için karot öteleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Petrol-C sahasına ait kayaç ve akışkan örnekleri kullanılarak, saf CO₂ enjeksiyon deneyleri yapılmıştır. Hem metanol ile hem de metanol olmadan yapılan deneyler 60 °C'de gerçekleştirilmiştir.

Aşağıda, deneylerde kullanılan karot tapalarının özellikleri sunulmuştur. Çizelgede görüldüğü gibi, örneklerin özelliklerinin birbirine yakın olması metanol kullanımının süreç üzerindeki etkisini belirlemek için uygun bir karşılaştırma yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Tapaların kalıcı su doygunluklarında petrol geçirgenlikleri 5.8 ve 3.7 mD

olarak hesaplanmıştır. Su enjeksiyonu aşamasında, kalıcı petrol doygunluğunda, göreceli su geçirgenlikleri 7.9 ve 6.4 mD olarak hesaplanmıştır. 546 numaralı tapa, daha sıkı doğası nedeniyle daha düşük geçirgenliklere sahip olup, bu durum hava geçirgenliği değerinde görülmektedir. Beklendiği gibi, tapa örneklerinin geçirgenlik ve porozite değerleri doğrudan ilişkilidir. Daha düşük geçirgenliğe sahip örnek daha düşük bir poroziteye sahiptir. Bununla birlikte, Tapa No:545'ten daha yüksek bir gözenek hacmine sahiptir. Daha yüksek gözenek hacmi, tapa örneklerinin boyutları ve dolayısıyla kaba hacimden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.7. Karot ötelemede kullanılan kayaçların özellikleri

Tapa no	546	545
Gözenek hacmi (cc)	14.55	15.76
Gözeneklilik (%)	18.86	18.57
Petrol hacmi (cc)	13.5	15.2
k_{air} (mD)	80.8	49.2
$k_o @ S_{wi}$ (mD)	5.8	3.7
$k_w @ S_{or}$ (mD)	7.9	6.4

Kimyasal destekli CO₂ enjeksiyon senaryosunda, metanol, CO₂ enjeksiyonundan önce geriye kalan petrol hacminin %1'i olarak enjekte edilmiştir. Bu, potansiyel saha uygulamasının da bir benzeridir. Diğer test sistemlerinde (PVT, IFT testleri), testin kolaylaşması, petrol içindeki kimyasal konsantrasyonun hassas bir şekilde belirlenmesi ve bu testlerin saha uygulaması simülasyonundan ziyade, duruma dair veri sağlamaları açısından, petrol içine kimyasal katkısı testlerden önce yapılmıştır. Enjekte edilen gaz, metanolü ve ardından petrolü ve suyu çıkışa, yani üretim kuyusuna doğru itmektedir. Metanol, gözenekli ortamda petrol ve su ile kolayca karışmaktadır. Diğer senaryoda, CO₂, su enjeksiyonu aşamasından hemen sonra enjekte edilmiştir. Her iki durumda da, üretilen petrol ve su bir kaba toplanarak miktarları ölçülmüştür.

Çizelge 4.8, her senaryo için yapılan karot öteleme deneylerinin sonuçlarını göstermektedir. Su enjeksiyonundan sonra her iki numunenin petrol kurtarımları birbirine çok yakındır. Ancak, ek metanolün, gaz enjeksiyonu sırasında petrol üretimini artırdığı görülmüştür. Metanolün ham petrolle etkileşimi, arayüzey gerilim kuvvetlerini zayıflatır ve bu nedenle ham petrol ve CO₂'nin çoklu temasları sırasında karışabilirlik artar. Uygulanan enjeksiyon

gazı basıncı (2000 psig), test sıcaklığında CO₂ ve Petrol-C'nin MMP değerinden çok daha yüksektir. MMP değeri (1540 psig), daha önce açıklandığı gibi VIT ölçümleri sırasında belirlenmiştir. Kimyasalsız Petrol-C ve CO₂'nin MMP değeri (1819 psig) de enjeksiyon basıncından daha düşüktür. Ayrıca, düşük petrol kurtarımı, karışabilirliğin sağlanamadığını göstermektedir. Öte yandan, PVT simülasyon çalışmasına göre MMP değeri (1980 psig), gaz enjeksiyon basıncına çok yakındır ve karışabilirlik oluşumunun neredeyse imkansız olduğunu kanıtlamaktadır.

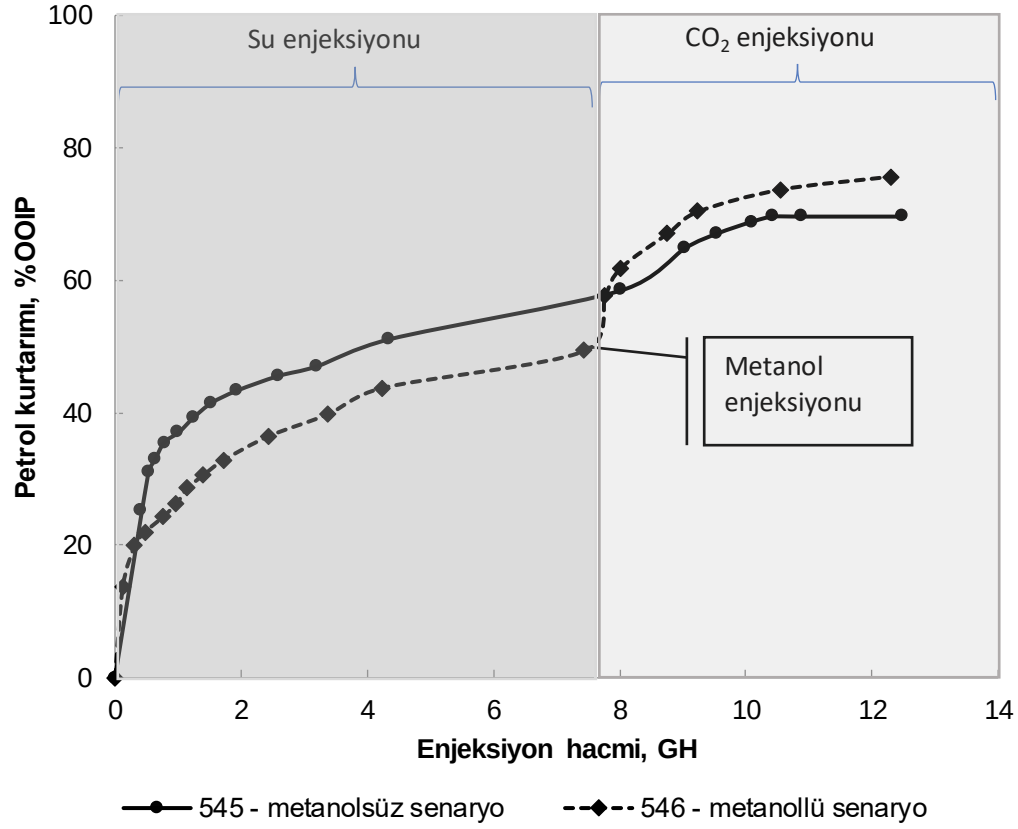
Çizelge 4.8. Karot öteleme testlerinin sonuçları.

Tapa no.	546	545
Metanol (ağ. %)	0	1
Su öteleme esnasında petrol kurtarımı (cc)	7.9	7.5
CO ₂ öteleme esnasında petrol kurtarımı (cc)	1.5	4
CO ₂ öteleme esnasında su üretimi (cc)	3	4
Kalıcı su (cc)	2.15	0.26
S _{wi} (%)	7.22	3.55
S _{or} (%)	38.5	48.9
OOIP (PV %)	92.8	96.4
Su öteleme ile petrol kurtarımı (% GH)	59.0	56.0
CO ₂ öteleme ile ilave petrol kurtarımı (% GH)	11.0	29.0

Şekil 4.12, su enjeksiyonunun erken aşamasında daha yüksek petrol geri kazanımı elde edildiğini göstermektedir. Bu, Numune No:545'in daha yüksek geçirgenliğine bağlı olabilir. Ancak, yaklaşık 8 PV su enjekte edildikten sonra petrol kurtarımları birbirine çok yakındır. Daha fazla petrol üretilmediğinde, su enjeksiyonu aşaması tamamlanır.

Gaz enjeksiyon aşamasında, metanolün CO₂ enjeksiyonundan önce enjekte edilmesi durumunda petrol hacmi 2 katından fazla artmaktadır. Ham petrolde çözünmüş gaz miktarı, PVT deneylerinde bulunduğu gibi artmaktadır. Ham petrolde daha fazla gaz çözündükçe, ham petrolün viskozitesi azalacak ve üretimi daha kolay olacaktır. Ayrıca, şişmiş petrol, kayaç gözeneklerinden daha kolay çıkmaktadır. Dikkate alınması gereken bir başka önemli nokta, gaz öncesinde metanol eklenmesi ve ham petrolle etkileşimiyle asfalten çökmesi sorununun zayıflatılmasıdır. Çökelmiş asfalten, gözenek boğazlarını tıkayabilir ve

dolayısıyla kayaç geçirgenliğini azaltabilir. Bu da toplam üretim miktarını ve hızını etkileyen önemli bir parametredir.



Şekil 4.12. Karot öteleme testi esnasında petrol kurtarımı (Üst: Metanolsüz ve Alt: Ağ. %1 Metanollü senaryo).

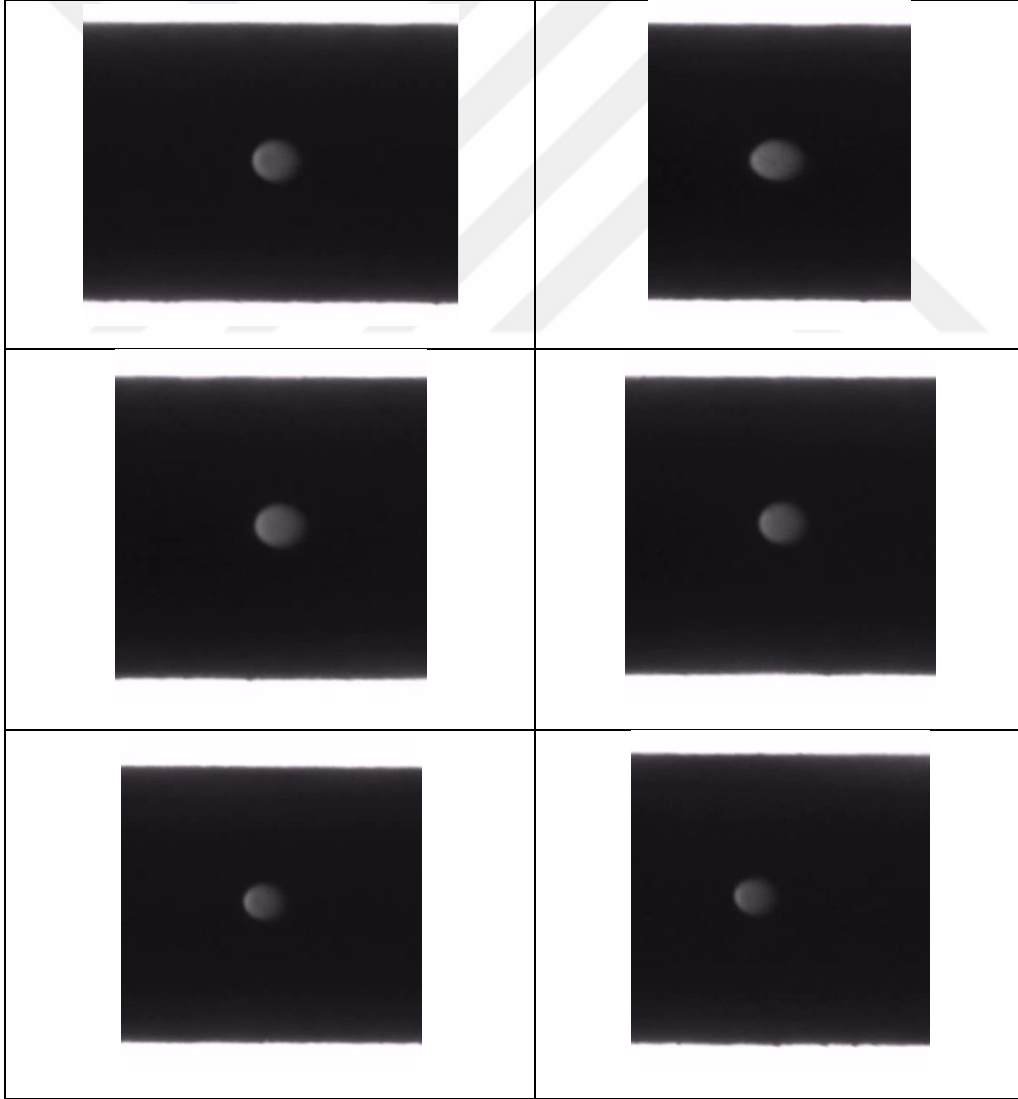
4.7. Mikroakışkan Sistem Çalışmaları

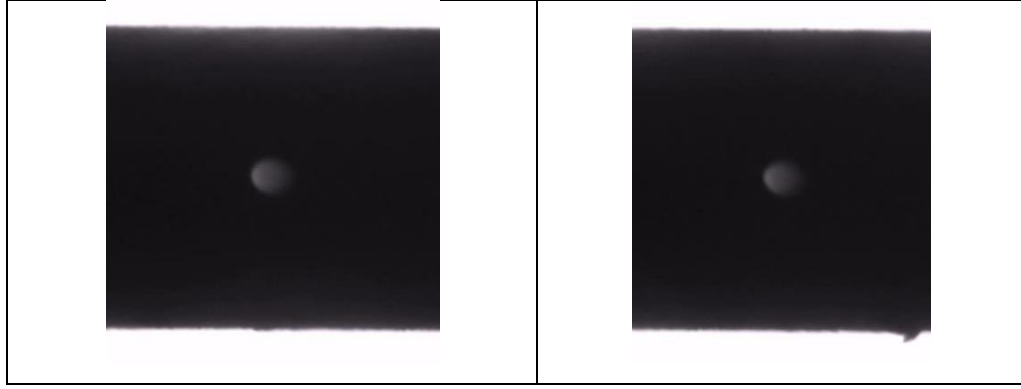
Mikroakışkan sistem kullanılarak metanol ile doyurulmuş Petrol – C ve metanol arasındaki kütle transferi ölçülmüştür. Çalışmalar 20 – 40 – 60 ve 80 °C sıcaklıklarda dinamik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Test esnasında, petrol akış debisi 1.2 $\mu\text{l}/\text{dk}$, hava akış debisi ise 0.6 $\mu\text{l}/\text{dk}$ olacak şekilde sabit tutulmuştur. Bu çalışma vasıtasıyla, metanolün kayaç içerisindeki petrolde ilerlemesi ve kimyasal destekli gaz enjeksiyonunun verimini ne kadar etkileyebileceği değerlendirilmiştir. Mikroskop altında incelenen görüntüler neticesinde, sıcaklık arttıkça metanolün petrol içinde difüzyonunun gitgide arttığı sonucuna varılmıştır.

Wilke-Chang denklemi [120] kullanılarak metanolle doydurulmuş petrol ve metanolün difüzyon katsayısı hesaplanmış ve sonuçları aşağıdaki çizelgede sunulmuştur. Havanın inert olması sebebiyle, difüzyon katsayılarının oldukça düşük olduğu görülmektedir.

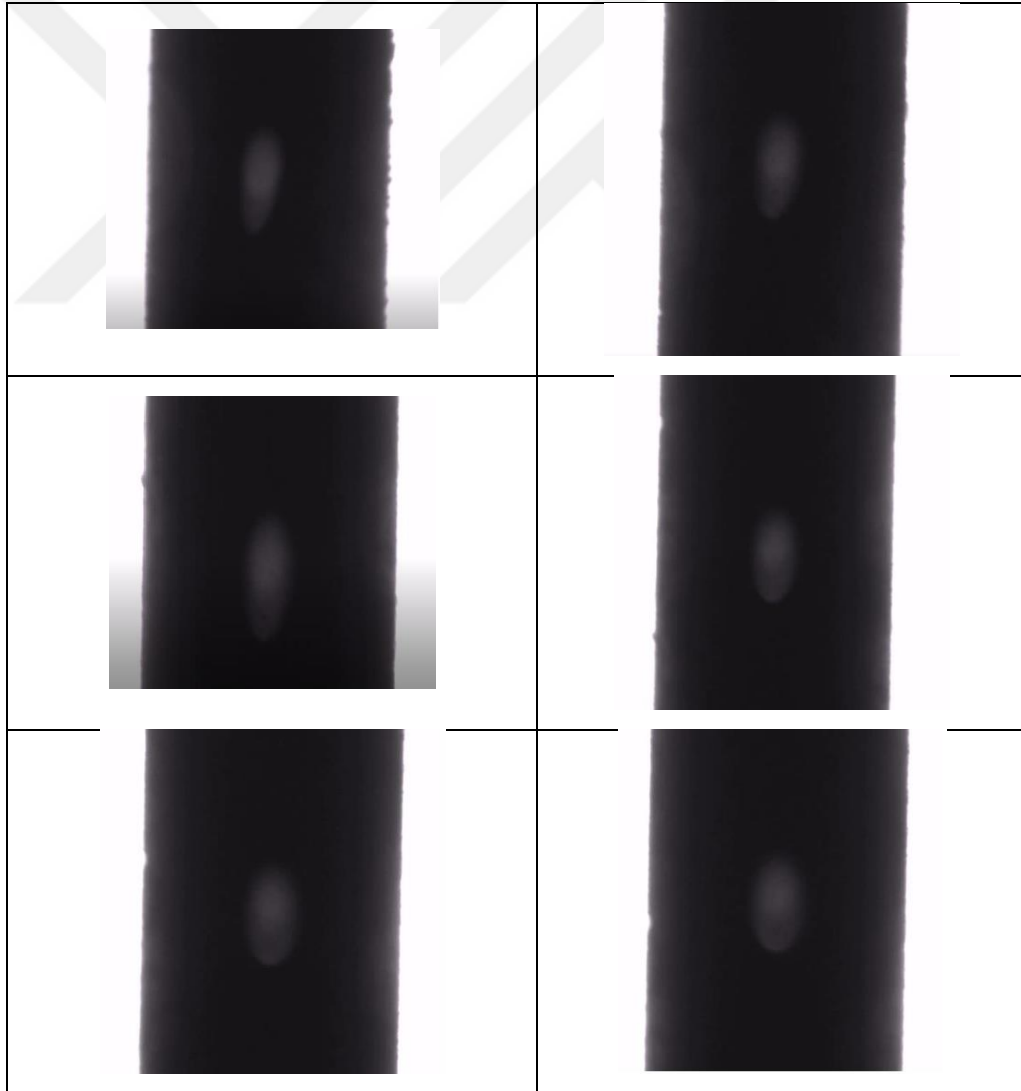
Çizelge 4.9. Wilke - Chang denklemiyle hesaplanan difüzyon katsayıları.

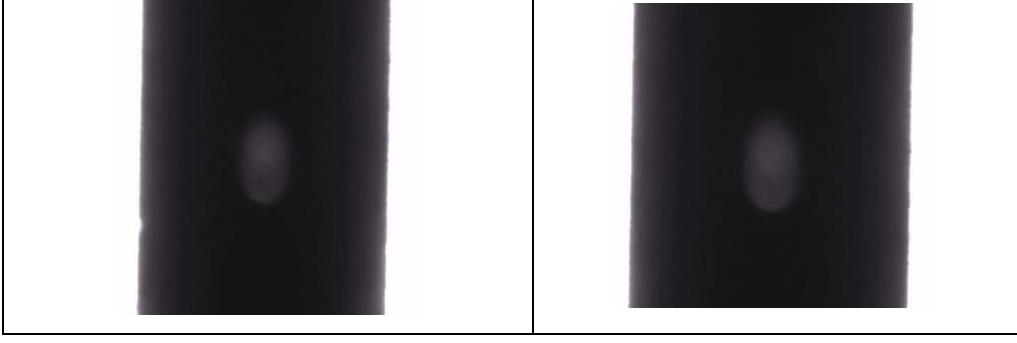
T (°C)	20	40	60	80
D (m ² /s)	3.17E-13	5.17E-13	7.41E-13	9.87E-13



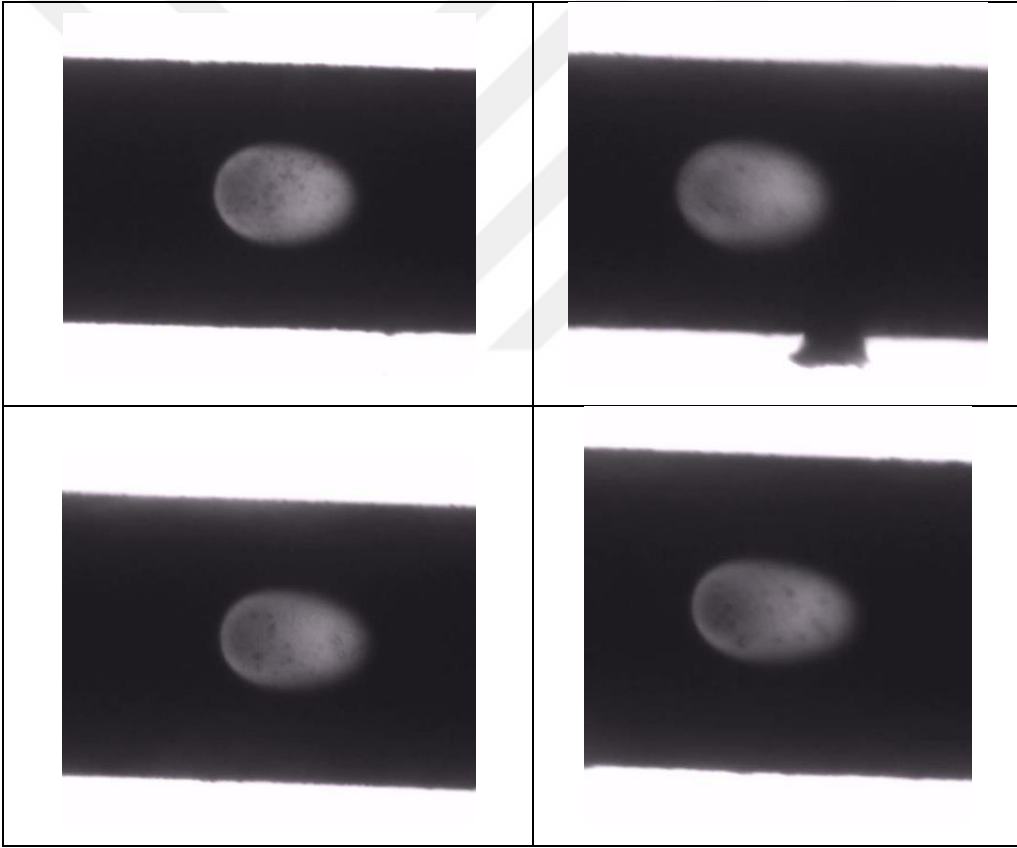


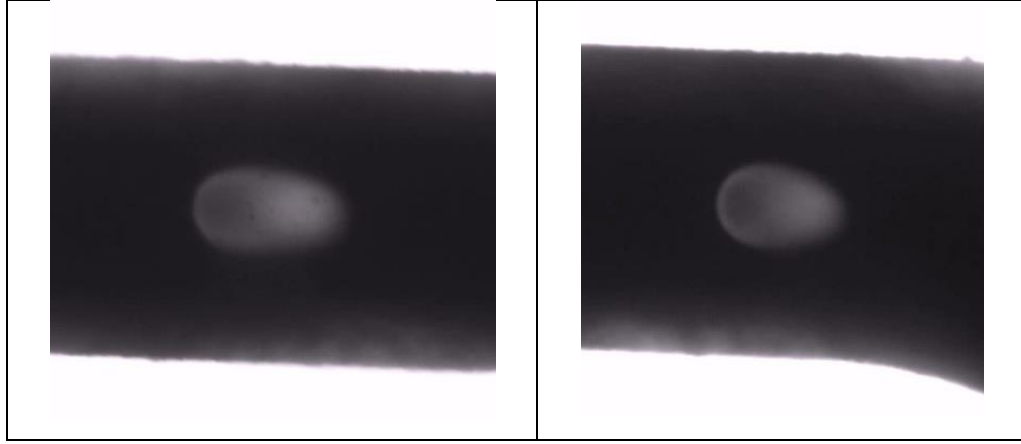
Şekil 4.13. $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta petrol içinde metanol damlacığı (yukarıdan aşağıya, soldan sağa sırasıyla $t=1\text{ s}$, 21 s , 45 s , 120 s , 210 s , 300 s , 400 s ve 447 s).



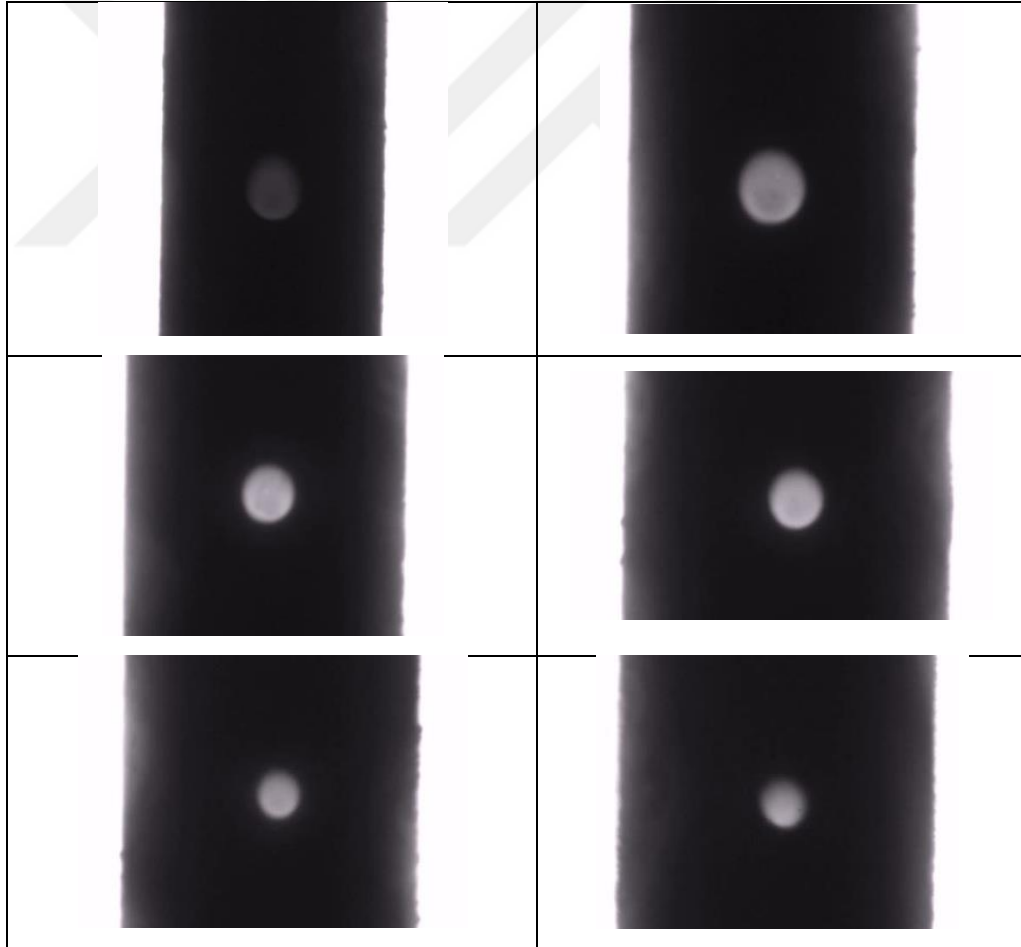


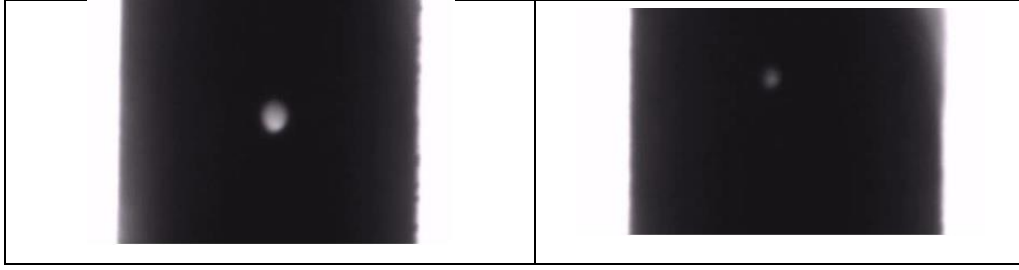
Şekil 4.14. $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta petrol içinde metanol damlacığı (yukarıdan aşağıya, soldan sağa sırasıyla $t= 5\text{s}$, 48s , 237s , 424s , 537s , 637s , 737s ve 821s).





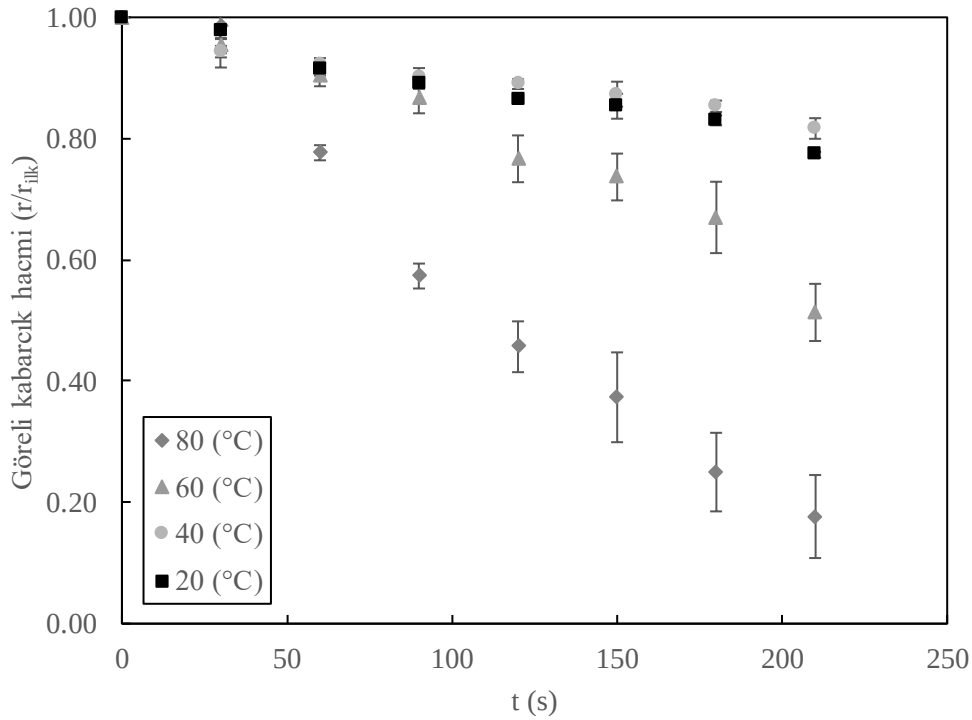
Şekil 4.15. $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta petrol içinde metanol damlacığı (yukarıdan aşağıya, soldan sağa sırasıyla $t= 2\text{s}$, 48s , 130s , 219s , 316s ve 425s).





Şekil 4.16. $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta petrol içinde metanol damlacığı (yukarıdan aşağıya, soldan sağa sırasıyla $t= 1\text{s}$, 28s , 98s , 129s , 158s , 182s , 236s ve 306s).

Şekil 4.17’de mikroakışkan sistemde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen difüzyon deneylerinde elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Buna göre, kütle aktarım hızı düşük sıcaklıklarda belirgin değilken, 60 ve $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklara gelindiğinde, hızlanmıştır. Zamana bağlı olarak kabarcık yarıçapının, ilk yarıçapa oranının değişimi grafikte sunulmuştur. Görüleceği üzere, yüksek sıcaklıklarda difüzyon katsayısının artmasından dolayı, ölçümlerdeki standart sapma artmıştır.



Şekil 4.17. Mikroakışkan sistemde hava kabarcığı yarıçapının Petrol-C içinde zamanla değişimi.

Zamana bağılı olarak hava kabarcığının, ilk yarıçapa oranının farklı sıcaklıklardaki değişimi Çizelge 4.10’da sunulmuştur. Buradan hareket edilerek, her bir sıcaklık değerinde difüzyon katsayısı hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Çizelge 4.10. Farklı sıcaklıklarda hava kabarcığı yarıçapının zamana bağılı değişimi.

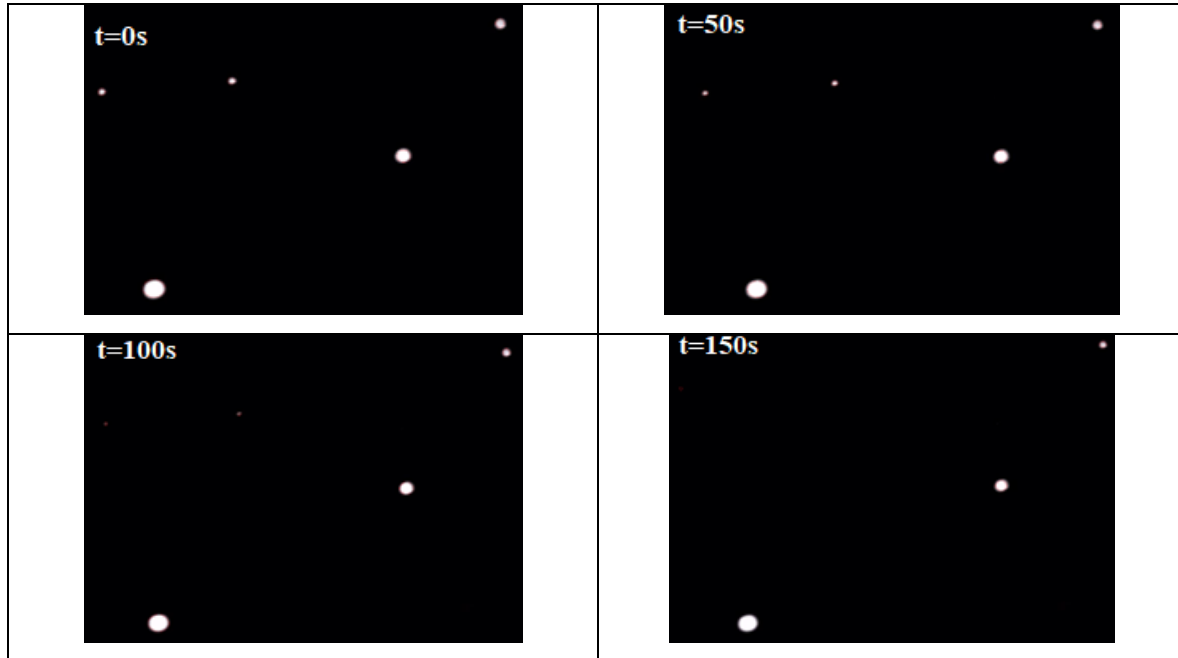
T (°C)	t (s)	$r_1/r_{1,ilk}$	$r_2/r_{2,ilk}$	$r_3/r_{3,ilk}$	$(r/r_{ilk})_{ortalama}$	St. sapma	r(t)
20	0	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	$r(t)=-0.0010t+0.9928$
	30	0.99	0.98	0.96	0.98	0.01	
	60	0.90	0.92	0.92	0.91	0.01	
	90	0.90	0.88	0.89	0.89	0.01	
	120	0.87	0.86	0.86	0.86	0.00	
	150	0.88	0.83	0.85	0.85	0.02	
	180	0.84	0.83	0.82	0.83	0.01	
	210	0.77	0.78	0.77	0.77	0.00	
40	0	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	$r(t)=-0.0008t+0.9789$
	30	0.95	0.93	0.95	0.94	0.01	
	60	0.93	0.91	0.93	0.92	0.01	
	90	0.92	0.88	0.90	0.90	0.02	
	120	0.90	0.88	0.89	0.89	0.01	
	150	0.90	0.85	0.87	0.87	0.02	
	180	0.86	0.84	0.86	0.85	0.01	
	210	0.84	0.81	0.80	0.82	0.02	
60	0	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	$r(t)=-0.0022t+1.0272$
	30	0.97	0.95	0.94	0.95	0.01	
	60	0.91	0.92	0.88	0.90	0.02	
	90	0.86	0.90	0.84	0.87	0.02	
	120	0.75	0.82	0.73	0.77	0.04	
	150	0.70	0.79	0.72	0.74	0.04	
	180	0.65	0.75	0.61	0.67	0.06	
	210	0.48	0.58	0.48	0.51	0.05	
80	0	1.00	1.00	1.00	1.00	0.00	$r(t)=-0.0043t+1.0231$
	30	1.07	0.99	0.90	0.99	0.07	
	60	0.78	0.76	0.79	0.78	0.01	

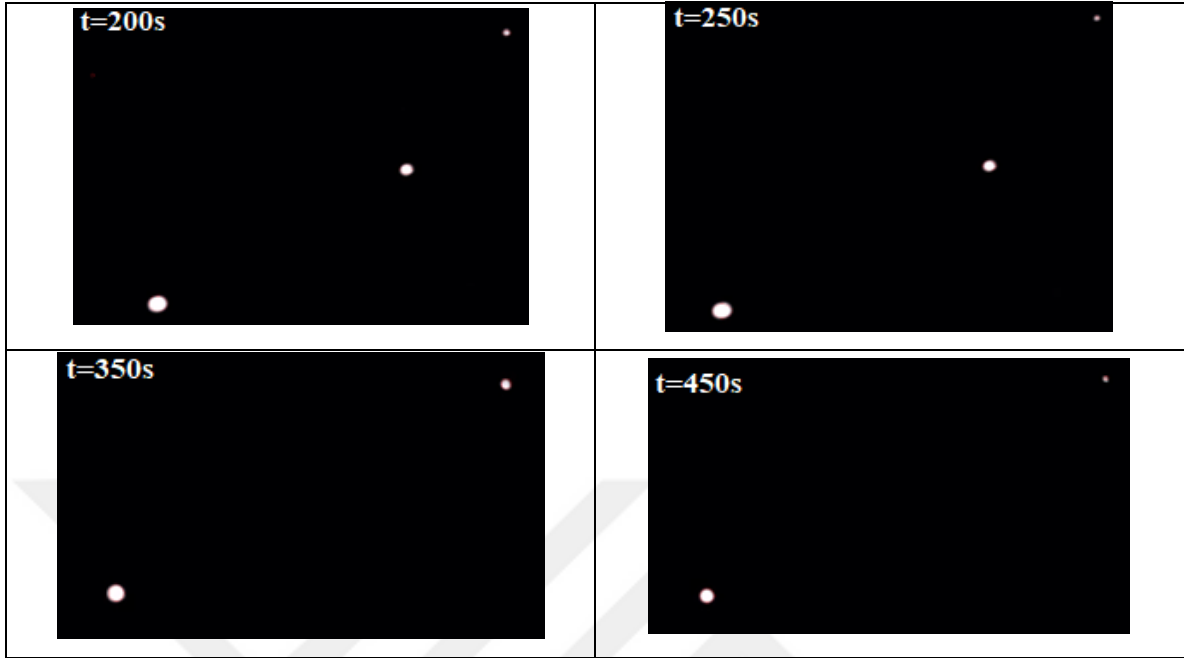
T (°C)	t (s)	$r_1/r_{1,ilk}$	$r_2/r_{2,ilk}$	$r_3/r_{3,ilk}$	$(r/r_{ilk})_{ortalama}$	St. sapma	r(t)
	90	0.57	0.60	0.55	0.57	0.02	
	120	0.40	0.47	0.50	0.46	0.04	
	150	0.29	0.36	0.47	0.37	0.07	
	180	0.16	0.28	0.31	0.25	0.06	
	210	0.08	0.22	0.23	0.18	0.07	

Çizelge 4.11. Mikroakışkan Sistemde Elde Edilen Sıcaklığa Bağlı Difüzyon Katsayıları.

T (°C)	20	40	60	80
D (m ² /s)	1.63E-13 ±4.15E-15	3.91E-13 ±8.13E-15	3.33E-12 ±9.89E-14	4.03E-11 ±6.61E-12

Petrol – hava difüzyon katsayısı ölçümleri statik koşullar altında da yapılmıştır. Slayt kullanılarak yapılan testlere ait görseller Şekil 4.18’de sunulmuştur. 350 ve 450. Saniyeye ait görüntülerde geriye kalan iki damlaya odaklanılmıştır.





Şekil 4.18. Slayt üzerinde hava kabarcıklarının petrol içine difüzyonu.

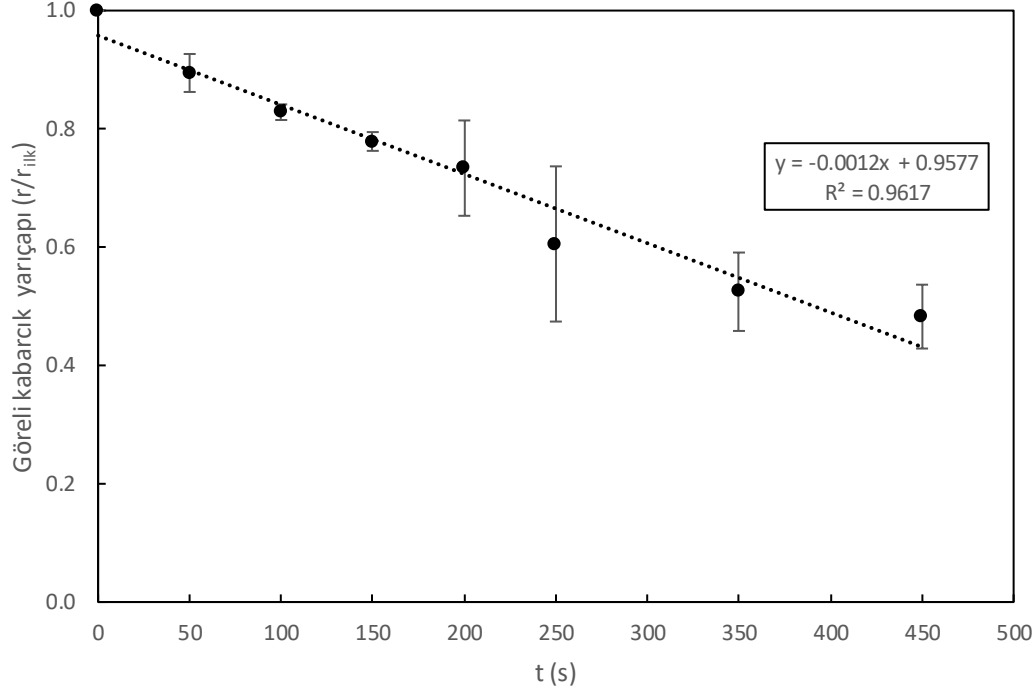
Çizelge 4.12’de zamana bağlı 3 adet hava kabarcığının başlangıçta yarıçaplara göre zamana bağlı değişimleri sunulmuştur. Küçük olan 1 nolu kabarcık yaklaşık 300 saniye sonunda kaybolmuştur. İyice küçüldüğünden dolayı, özellikle 200 saniye ve sonrasında, ölçümlerin standart sapmasının artmasına sebep olmuştur. Daha büyük olan diğer 2 kabarcığın ise değişimleri 450 saniye boyunca takip edilmiştir.

Çizelge 4.12. Zamana bağlı hava kabarcık yarıçaplarının değişimi.

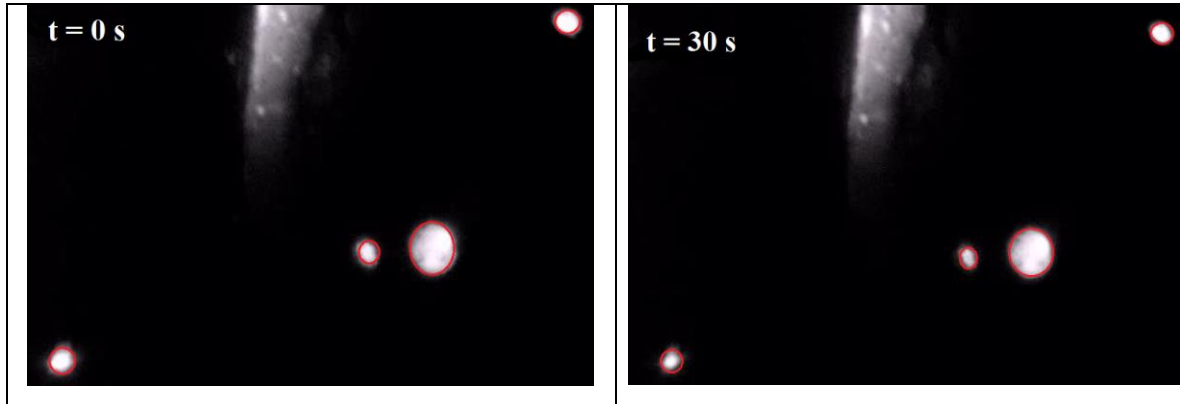
t (s)	0	50	100	150	200	250	350	450
$r_1/r_{1,i}$	1.00	0.86	0.81	0.76	0.64	0.44		
$r_2/r_{2,i}$	1.00	0.94	0.84	0.77	0.72	0.62	0.46	0.43
$r_3/r_{3,i}$	1.00	0.89	0.84	0.80	0.84	0.76	0.59	0.54
$(r/r_{ilk})_{ortalama}$	1.00	0.89	0.83	0.78	0.73	0.61	0.52	0.48
Standart sapma	0.00	0.03	0.01	0.02	0.08	0.13	0.07	0.05

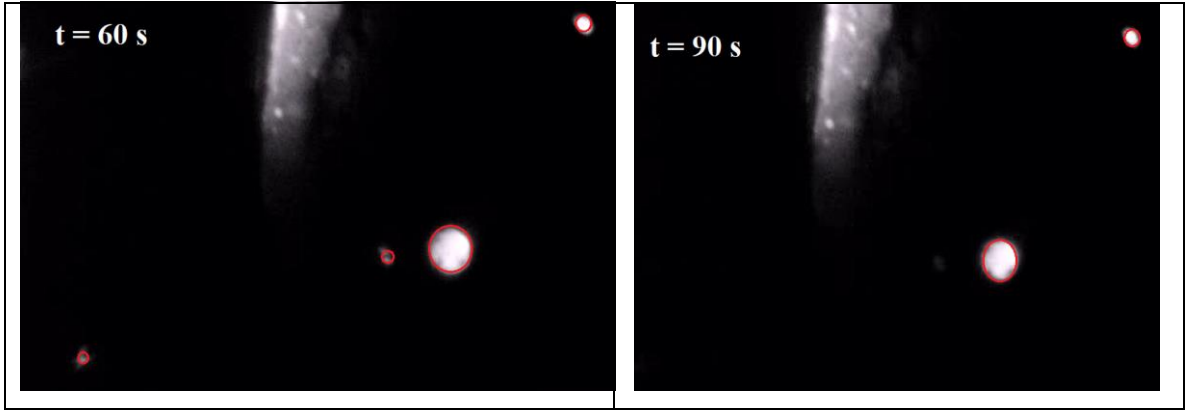
Şekil 4.19’da hava kabarcıklarının zamana bağlı yarıçap değişimleri görselleştirilmiştir. Buna göre, 25 °C sıcaklıkta hava kabarcıklarının statik koşulda zamana bağlı yarıçap

değişimleri $r(t) = -0.0012t + 0.9577$ fonksiyonuyla tanımlanmıştır. Havanın 1 atm basınç ve ilgili sıcaklıkta yoğunluğu 1.168 kg/m^3 olduğu gözönüne alınmıştır. Denklem 21’de fonksiyon yerine konulduğunda, havanın petrol içine difüzyon katsayısı $3.08\text{E-}13 \pm 5.13\text{E-}15 \text{ m}^2/\text{s}$ olarak hesaplanmıştır.

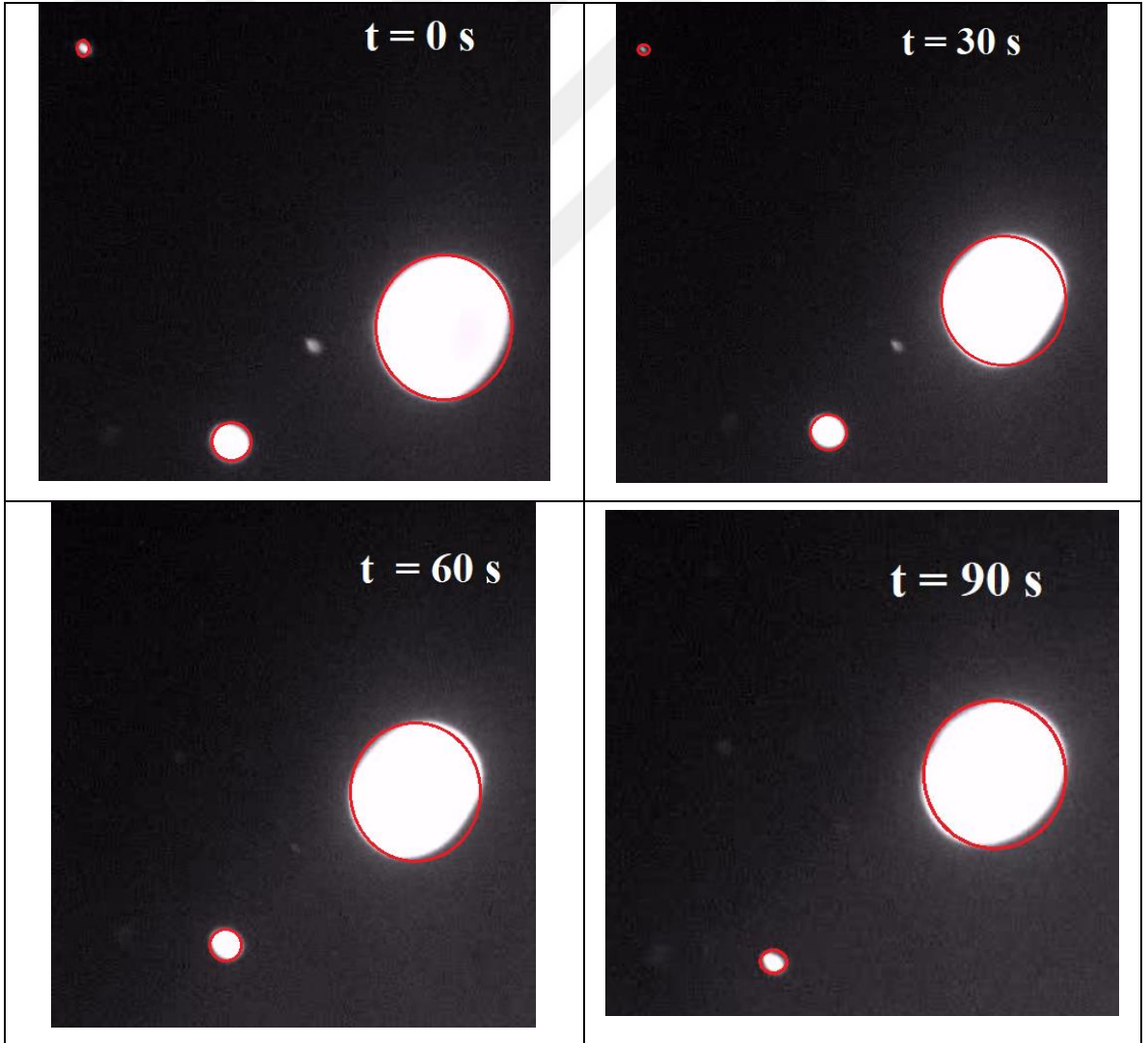


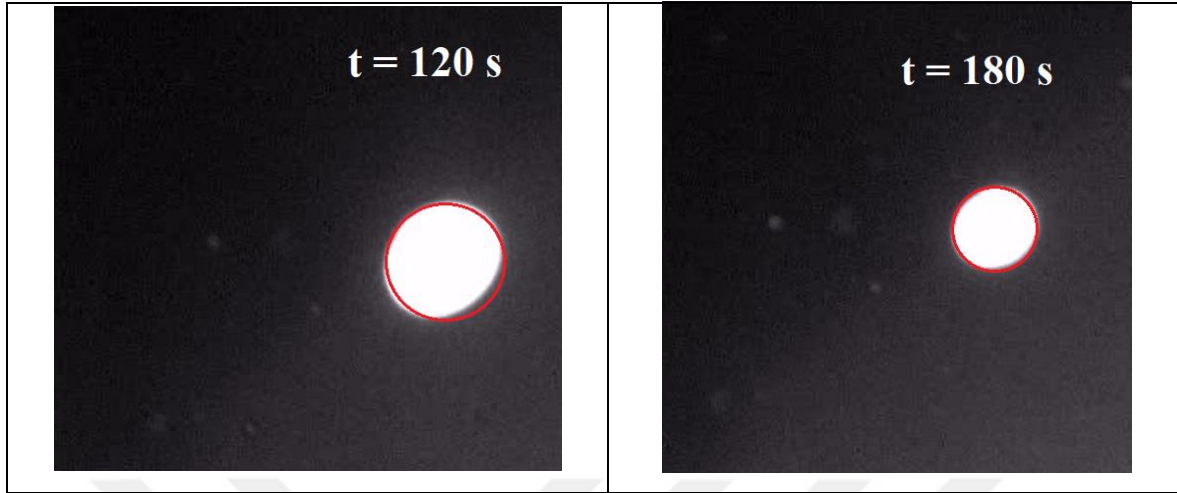
Şekil 4.19. Slayt arasında kabarcık yarıçaplarının zamana bağlı değişimi.



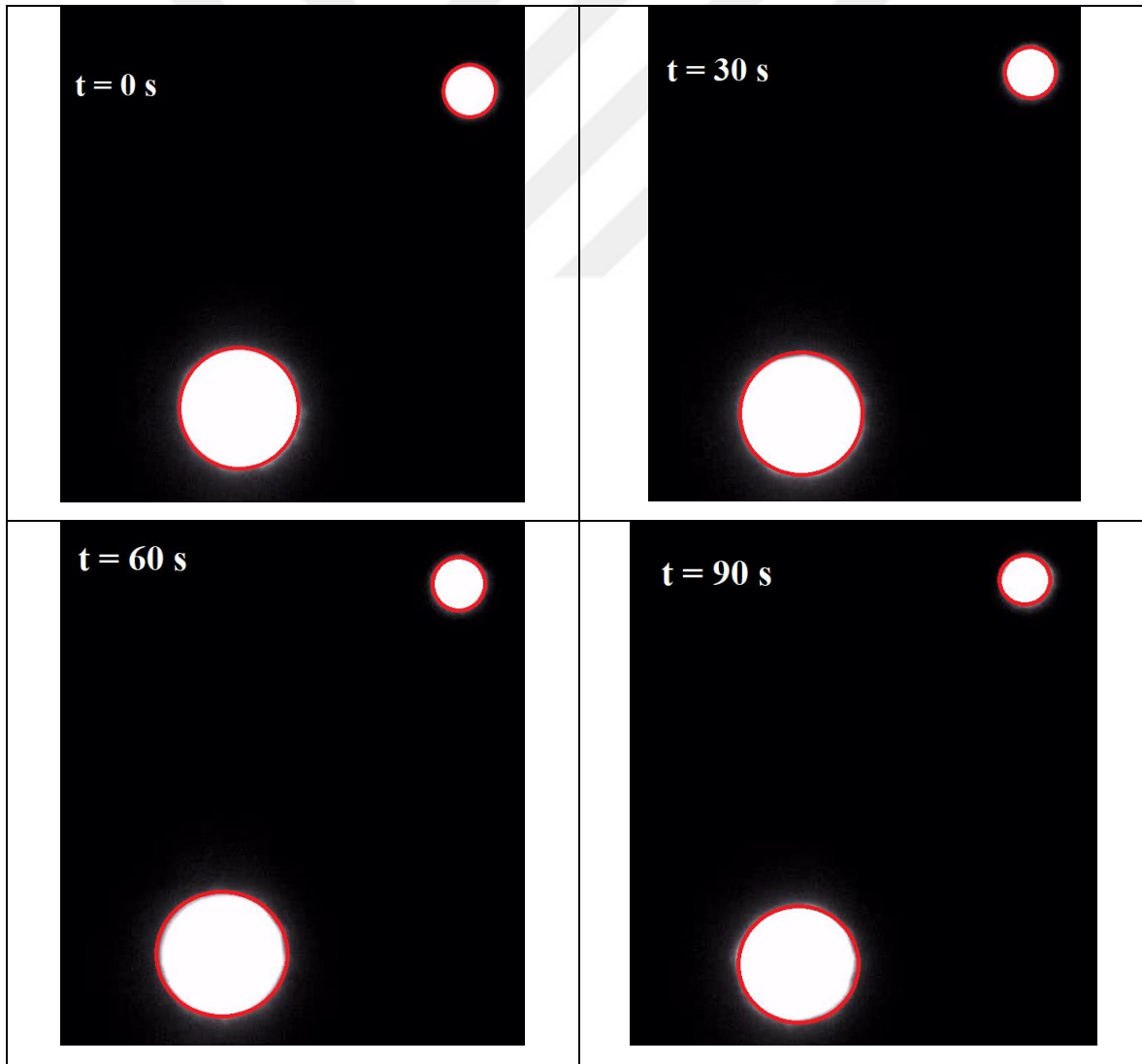


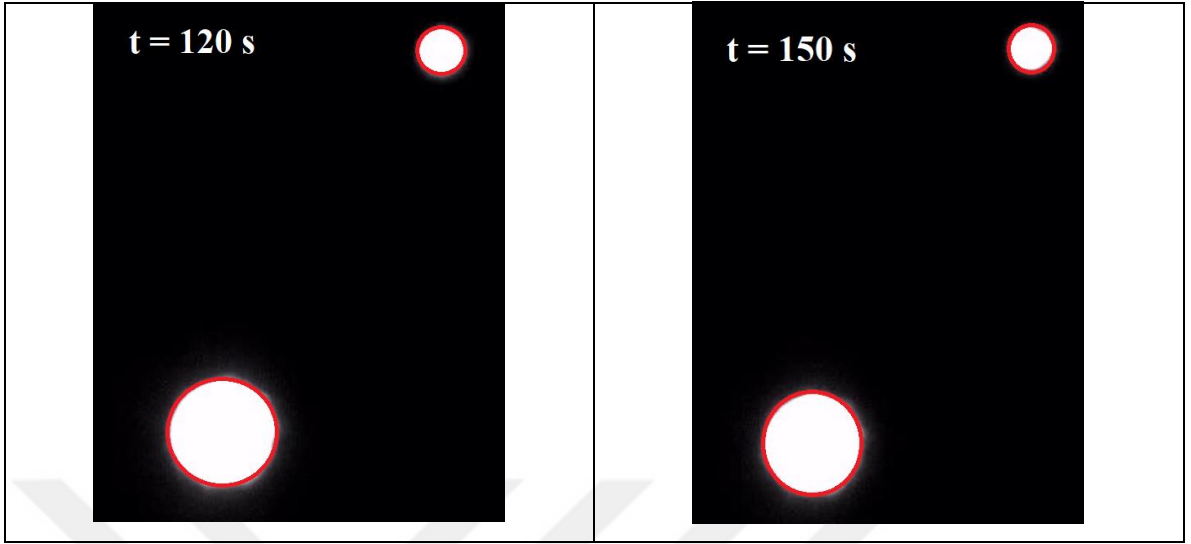
Şekil 4.20. Kuyu konfigürasyonunda kabarcık çapının zamanla değişimi ($T=25 \text{ }^{\circ}\text{C}$).



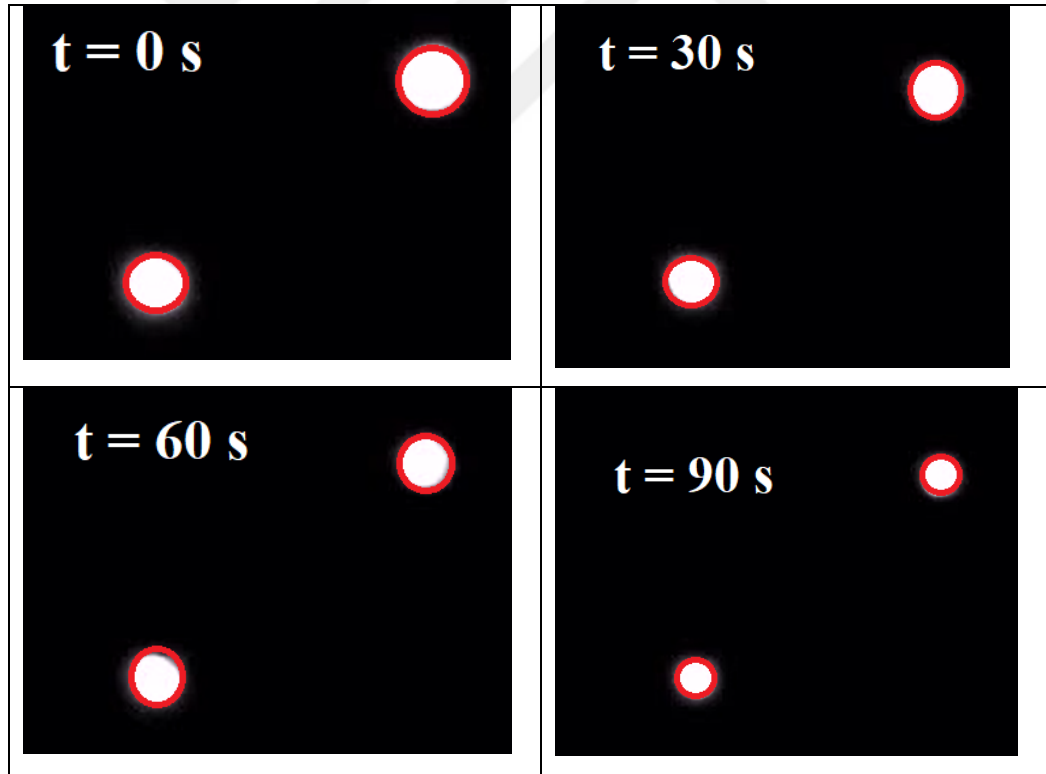


Şekil 4.21. Kuyu konfigürasyonunda kabarcık çapının zamanla değişimi ($T=40 \text{ }^{\circ}\text{C}$).





Şekil 4.22. Kuyu konfigürasyonunda kabarcık çapının zamanla değişimi ($T=60 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

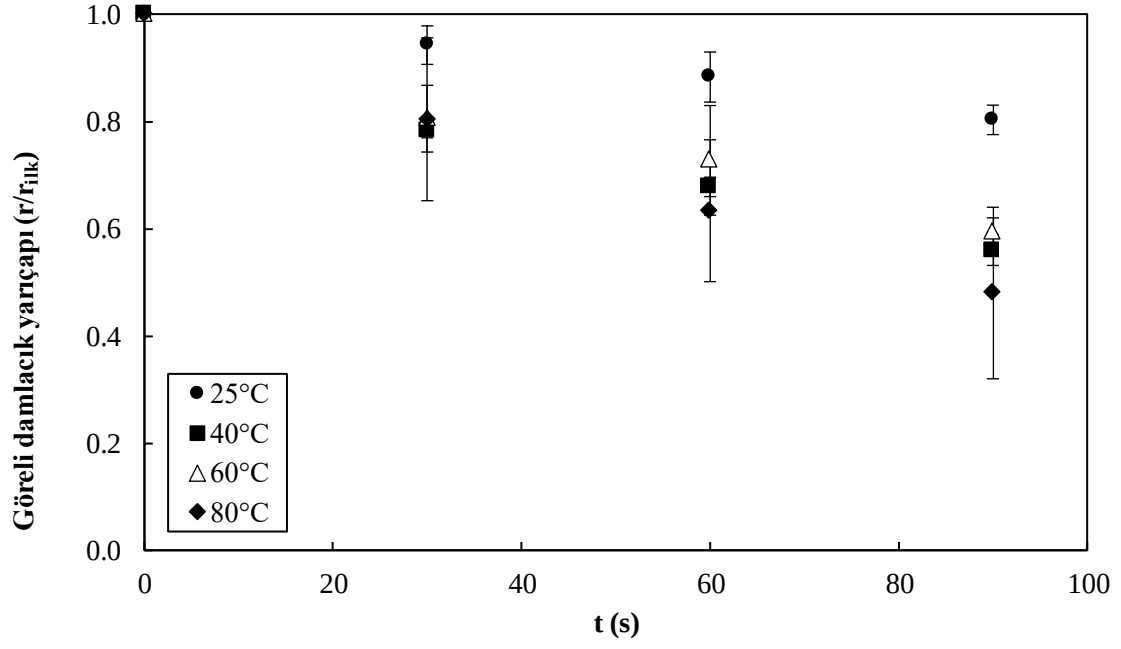


Şekil 4.23. Kuyu konfigürasyonunda kabarcık çapının zamanla değişimi ($T=80 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

Çizelge 4.13. Kuyu konfigürasyonunda zamana bağlı hava kabarcık yarıçaplarının değişimi.

T (°C)	t (s)	0	30	60	90	r(t)
25	$r_1/r_{1,i}$	1.00	0.89	0.83	0.80	$y = -0.0022t + 1.0046$
	$r_2/r_{2,i}$	1.00	0.99	0.95	0.85	
	$r_3/r_{3,i}$	1.00	0.94	0.85	0.79	
	$r_4/r_{4,i}$	1.00	0.95	0.90	0.77	
	$(r/r_{ilk})_{ortalama}$	1.00	0.94	0.88	0.80	
	Standart sapma	0.00	0.04	0.05	0.03	
40	$r_1/r_{1,i}$	1.00	0.66	0.00	0.00	$y = -0.0040t + 0.9683$
	$r_2/r_{2,i}$	1.00	0.78	0.55	0.40	
	$r_3/r_{3,i}$	1.00	0.90	0.81	0.72	
	$(r/r_{ilk})_{ortalama}$	1.00	0.78	0.68	0.56	
	Standart sapma	0.00	0.15	0.13	0.16	
60	$r_1/r_{1,i}$	1.00	0.88	0.59	0.00	$y = -0.0043t + 0.9756$
	$r_2/r_{2,i}$	1.00	0.71	0.67	0.00	
	$r_3/r_{3,i}$	1.00	0.84	0.83	0.62	
	$r_4/r_{4,i}$	1.00	0.79	0.82	0.57	
	$(r/r_{ilk})_{ortalama}$	1.00	0.81	0.73	0.60	
	Standart sapma	0.00	0.06	0.10	0.02	
80	$r_1/r_{1,i}$	1.00	0.80	0.61	0.51	$y = -0.0058t + 0.9889$
	$r_2/r_{2,i}$	1.00	0.79	0.65	0.44	
	$r_3/r_{3,i}$	1.00	0.82	0.64	0.48	
	$(r/r_{ilk})_{ortalama}$	1.00	0.80	0.63	0.48	
	Standart sapma	0.00	0.01	0.02	0.03	

Çizelge 4.13'te zamana bağlı 25, 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda kuyu konfigürasyonunda petrol içinde hava kabarcıklarının yarıçap değişimleri sunulmuştur. Ayrıca, doğrusal eğilim çizgileriyle zamana bağlı yarıçap değişimi hesaplanmıştır. Denklem 25 kullanılarak statik koşullarda difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. 25, 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda sırasıyla difüzyon katsayıları $6.18E-13 \pm 1.11E-14$, $7.14E-12 \pm 6.57E-13$, $9.09E-12 \pm 8.01E-13$ ve $3.55E-11 \pm 7.00E-12$ olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.24'te farklı sıcaklıklarda hava kabarcığının zamana bağlı değişimi görselleştirilmiştir.



Şekil 4.24. Slayt arasında kabarcık yarıçaplarının zamana bağılı değişimi.

5. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Gaz enjeksiyonu hali hazırda tüm Dünyada ve Türkiye’de yeraltı petrol kaynaklarından üretimi artırmak amacıyla yapılan yaygın bir uygulamadır. Enjeksiyonun gazının petrol ile karışabilirliğinin sağlanması bu uygulamanın başarılı olmasındaki en önemli etken olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, karışabilirliğin sağlanması bazı durumlarda (ağır petrol, yüksek rezervuar sıcaklığı vb.) yüksek gaz basınçları gerektirmektedir. MMP olarak isimlendirilen bu basınç değeri, projenin maliyetini ve geri dönüşünü olumsuz etkileyebilmektedir.

Türkiye’de Güneydoğu Anadolu Bölgesine ait 3 farklı sahadan üretilen ham petrol örnekleri kullanılarak bu çalışma gerçekleştirilmiştir. İlgili sahalardaki çözünmüş gaz oranları oldukça düşük olduğundan ($5 < \text{GOR (scf/STB)} < 25$) ve deneylerin daha kolay yapılabilmesinden dolayı, çalışmalarda ölü petrol kullanılmıştır. Bu çalışma kapsamında, CO_2 , metan ve azot gazları kullanılarak bu 3 petrolün VIT tekniğiyle MMP değerleri ölçülmüştür. Ardından, metanol, etanol, 2-bütanol, DEE, aseton, n-hegzan ve siklohegzan kullanılarak Petrol-C örneğinin MMP değişimleri farklı kimyasal derişimlerinin (ağ. %1 – 2 – 5) etkisini görmek açısından 40 – 60 ve 80 °C sıcaklık koşullarında ölçülmüştür. Bu ölçümler sonucunda, MMP değerinin sıcaklıkla doğru, petrolün API gravitesiyle ters orantılı olduğu görülmüştür. Yaygın rezervuar sıcaklığı olan 60 °C’de kimyasalsız Petrol-C ve CO_2 arasındaki MMP değeri 1819 psi iken; ağ. %1 metanol katkısıyla MMP değeri 1540 psi basınca, ağ. %5 ilavede ise 1423 psi değerine kadar düşürülmüştür. Petrol/ CO_2 gazı arasındaki MMP değeri ayrıca Peng-Robinson EoS kullanılarak da belirlenmiştir. Kompozisyonun daha net ortaya konabildiği Petrol-V gibi örneklerde tüm sıcaklık değerlerinde deney ve model verisi arasında iyi bir uyum yakalanmıştır. Ancak, daha ağır olan Petrol-R gibi örneklerde özellikle 80 °C koşulunda deney ve model arasındaki fark %20’lere kadar çıkmaktadır. Potansiyel saha uygulaması sebebiyle, operasyon maliyeti de düşünülerek diğer testlere yaygın rezervuar sıcaklığı olan 60 °C’de Petrol-C + ağ.%1 metanol katkısıyla devam edilmiştir.

Literatürdeki MMP korelasyonları kullanılarak 3 petrol için 40 – 60 ve 80 °C sıcaklıkta MMP değerleri tahmin edilmiştir. Mevcut korelasyonların tahminlerindeki düşük isabet oranı ve

korelasyonlardaki değişkenlerin üretilmesinin zorluğu sebebiyle, sadece API gravite ve sıcaklığın fonksiyonu olacak doğrusal bir MMP korelasyonu türetilmiştir.

VIT testleri sonrasında, kimyasalsız petrol, ağı. %1 ve 5 metanol katkılı Petrol-C ve saf CO₂ gazı kullanılarak PVT testleri yapılmıştır. Ağı. %1 Metanol katkısıyla petrol içinde çözünmüş gaz miktarı 210 m³/m³'ten 313 m³/m³'e, %5 katkı olması durumunda da 515 m³/m³ değerine yükselmiştir. İçinde gaz çözündüğünde petrolde görülen şişme miktarı da sırasıyla 1.07, 1.11 ve 1.16 olarak ölçülmüştür. PVT testleri ile beraber üretilen petrolden yapılan SARA analizleri neticesinde, ilave edilen metanolün resin fraksiyonu gibi davrandığı ve petroldeki asfaltın içeriğini düşürdüğü gözlenmiştir. Normal şartlarda 21.1 °API olan Petrol-C, 2000 psi ve 60 °C koşullarında CO₂ ile temas sonrasında 13.8 °API değerine sahip olmuştur. Ağı. %1 metanol katkısıyla bu değer 18.3 °API graviteye kadar düşerken, %5 metanol ilave edildiğinde 18.9 °API graviteye düşmüştür. Dolayısıyla, metanolün CO₂ enjeksiyonunu hem rezervuar koşulları için hem de üretim sonrası yüzey koşulları için olumlu etkilediği bulgusuna varılmıştır. Ayrıca, asfaltın çökeltim potansiyelini azaltıcı/önleyici kimyasal bir ajan olarak kullanılabileceği de görülmüştür. Çözünmüş gaz analiz edildiğinde de metanol katkısıyla CO₂ gazının petroldeki hafif bileşenleri süpürme ve bünyesine alma özelliğini azalttığı belirlenmiştir.

Karot öteleme testleri öncesinde, C Sahasına ait örneklerin gözeneklilik, geçirgenlik ve gözenek boyut dağılım analizleri yapılmıştır. 4 adet kireçtaşı kayaç örneğinde yapılan analizler sonucunda ağırlıklı olarak 10 mikron gözenek çapına sahip oldukları belirlenmiştir. Karot öteleme testinde kimyasalsız ve ağı. %1 metanol katkılı Petrol – C olmak üzere iki farklı senaryo çalışılmıştır. Her iki test de 2000 psi ve 60 °C koşullarında su ötelemesi sonrası CO₂ enjeksiyonu yapılarak gerçekleştirilmiştir. Su enjeksiyonu ile yaklaşık %59 OOIP üretim sağlanırken, sonrasında yapılan gaz enjeksiyonu ile kimyasalsız senaryoda ilave %11 OOIP kurtarım elde edilebilmiştir. Metanol katkılı senaryoda ise ilave kurtarım %29'lara kadar yükselmiştir. Bu durum da, PVT testleri ile beraber değerlendirildiğinde, ağı. %1 metanol içeren Petrol-C'nin test koşullarında karışabilir koşullara ulaştığını göstermektedir.

Son olarak, 400 mikron kanal genişliğine sahip PDMS çip-üstü-lab sistemde metanole doyurulmuş Petrol – C ve metanolün 20 - 40 – 60 ve 80 °C sıcaklık koşullarında kütle transfer parametreleri incelenmiştir. Gözenekli ortamda metanolün ne kadar ilerleyebileceğinin

belirlenmesi açısından önem taşıyan bu çalışmada, metanol ve doyurulmuş petrol arasındaki difüzyon katsayısının deneysel çalışma ve Wilke-Chang denklemiyle örtüştüğü görülmüştür. 10^{-11} - 10^{-13} m²/s aralığındaki bu katsayı, metanolün rezervuarda kaybolmadan yeterince ilerleyebileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında CO₂ enjeksiyonu öncesi yapılacak olan metanol ilavesiyle hem petrol – gaz arayüzey gerilimi azaltılarak daha fazla gaz çözünmesi sağlanabilecek hem de üretilen nihai petrolün kalitesinin daha yüksek olması sağlanacaktır.

Olası bir saha uygulamasında, rezervuar ölçeğinde belirli miktarda (%1 Gözenek hacmi vb.) kimyasal enjeksiyonu yapılabilmesi çok zordur. Sürekli enjeksiyon esnasında, enjekte edilen kimyasal, petrol ve rezervuardaki su ile etkileşime girecek ve konsantrasyon farklılıkları oluşacaktır. Rezervuarda belirli bir alan doyurulduktan sonra, rezervuarın daha ileri kısımlarına etkisi olacaktır. Ancak, bizim çalışmamızda önerilen kütlece %1 metanol konsantrasyonu oldukça düşüktür. Bu sebeple, sürekli bir enjeksiyon uygulamasında, yeterli kimyasal miktarı rezervuarın derinliklerine taşınabilecektir. Metanol enjeksiyonu sonrası yapılacak CO₂ ötelemesi ile, metanol konsantrasyonu yüksek petrolün ileriye itilmesi ve daha fazla alana etki edeceği düşünülmektedir.

Kimyasal konsantrasyonu üzerinde kontrolün en fazla olacağı enjeksiyon türü huff-n-puff olacaktır. Bu senaryoda, enjeksiyon miktarı, difüzyon katsayısı gibi değişkenlerle kimyasalın ne kadar sürede ne kadar uzağa etki edeceği bilinebilir. Etki alanı, tüm rezervuar veya belirli bir bölgesi değil; kuyu cidarı olacağından kullanılacak kimyasal miktarı da oldukça az olacaktır. Ardından, yapılacak üretim evresinde de kimyasallı petrol üretilerek sistemden uzaklaştırılacaktır. Ancak, bu çalışma kapsamında, huff-n-puff şeması çalışılmamıştır. Gelecekteki yapılacak çalışmalarda bu enjeksiyon şeması ve verimliliğinin de çalışılması önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. Alvarado, V. and E. Manrique, *Chapter 8 - EOR's Current Status*, in *Enhanced Oil Recovery*, V. Alvarado and E. Manrique, Editors. 2010, Gulf Professional Publishing: Boston. p. 133-156.
2. Satter, A. and G.M. Iqbal, *17 - Enhanced oil recovery processes: thermal, chemical, and miscible floods*, in *Reservoir Engineering*, A. Satter and G.M. Iqbal, Editors. 2016, Gulf Professional Publishing: Boston. p. 313-337.
3. Özgür, E., *The role of enhanced oil recovery in the upstream petroleum sector, a case study from Turkey*. Bulletin of the Mineral Research and Exploration, 2019. **158**(158): p. 291-297.
4. Moghadasi, R., A. Rostami, and A. Hemmati-Sarapardeh, *Chapter Three - Enhanced Oil Recovery Using CO₂*, in *Fundamentals of Enhanced Oil and Gas Recovery from Conventional and Unconventional Reservoirs*, A. Bahadori, Editor. 2018, Gulf Professional Publishing. p. 61-99.
5. Liu, Z.-x., et al., *Status and progress of worldwide EOR field applications*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020. **193**: p. 107449.
6. Johns, R.T. and B. Dindoruk, *Chapter 1 - Gas Flooding*, in *Enhanced Oil Recovery Field Case Studies*, J.J. Sheng, Editor. 2013, Gulf Professional Publishing: Boston. p. 1-22.
7. Almobarak, M., et al., *Chemical-assisted minimum miscibility pressure reduction between oil and methane*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021. **196**: p. 108094.
8. Zhang, K., et al., *A review of experimental methods for determining the Oil–Gas minimum miscibility pressures*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019. **183**: p. 106366.
9. Chen, H., et al., *Empirical correlations for prediction of minimum miscible pressure and near-miscible pressure interval for oil and CO₂ systems*. Fuel, 2020. **278**: p. 118272.

10. Dudek, M., et al., *Microfluidic tools for studying coalescence of crude oil droplets in produced water*. Chemical Engineering Science, 2018. **191**: p. 448-458.
11. Shi, J., et al., *Visualization of CO₂-oil vanishing interface to determine minimum miscibility pressure using microfluidics*. Fuel, 2024. **362**: p. 130876.
12. Zhang, X., et al., *Microfluidic investigation on asphaltene interfaces attempts to carbon sequestration and leakage: Oil-CO₂ phase interaction characteristics at ultrahigh temperature and pressure*. Applied Energy, 2023. **348**: p. 121518.
13. Saadat, M., et al., *A microfluidic study of oil displacement in porous media at elevated temperature and pressure*. Scientific Reports, 2021. **11**(1): p. 20349.
14. Li, H., J. Qin, and D. Yang, *An Improved CO₂-Oil Minimum Miscibility Pressure Correlation for Live and Dead Crude Oils*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. **51**(8): p. 3516-3523.
15. Alston, R.B., G.P. Kokolis, and C.F. James, *CO₂ Minimum Miscibility Pressure: A Correlation for Impure CO₂ Streams and Live Oil Systems*. Society of Petroleum Engineers Journal, 1985. **25**(02): p. 268-274.
16. Cronquist, C., *Carbon dioxide dynamic displacement with light reservoir oils*, in U.S. DOE annual symposium. 1978: Tulsa.
17. Yellig, W.F. and R.S. Metcalf, *Determination and prediction of CO₂ minimum miscibility pressures*. J. Pet. Tech., 1980. **31**(1): p. 160-168.
18. Orr, F.M., Jr. and C.M. Jensen, *Interpretation of Pressure-Composition Phase Diagrams for CO₂/Crude-Oil Systems*. Society of Petroleum Engineers Journal, 1984. **24**(05): p. 485-497.
19. Dong, X., H. Liu, and Z. Gao, *Experimental investigation of miscible gas injection with different gases in petroleum reservoirs*. International Journal of Oil, Gas and Coal Technology, 2015. **9**(3): p. 280-295.
20. Glasø, Ø., *Generalized Minimum Miscibility Pressure Correlation*. Society of Petroleum Engineers Journal, 1985. **25**(06): p. 927-934.
21. Alamooti, A.M. and F.K. Malekabadi, *Chapter One - An Introduction to Enhanced Oil Recovery*, in *Fundamentals of Enhanced Oil and Gas Recovery from Conventional and Unconventional Reservoirs*, A. Bahadori, Editor. 2018, Gulf Professional Publishing. p. 1-40.

22. Ahmed, T. and D.N. Meehan, *Chapter 6 - Introduction to Enhanced Oil Recovery*, in *Advanced Reservoir Management and Engineering (Second Edition)*, T. Ahmed and D.N. Meehan, Editors. 2012, Gulf Professional Publishing: Boston. p. 541-585.
23. Wu, Y.-S., *Chapter 8 - Non-Darcy Flow of Immiscible Fluids*, in *Multiphase Fluid Flow in Porous and Fractured Reservoirs*, Y.-S. Wu, Editor. 2016, Gulf Professional Publishing: Boston. p. 167-206.
24. Speight, J.G., *Chapter 7 - Microbial Enhanced Oil Recovery*, in *Introduction to Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands (Second Edition)*, J.G. Speight, Editor. 2016, Gulf Professional Publishing: Boston. p. 323-351.
25. Demirbas, A., A. Bafail, and A.-S. Nizami, *Heavy oil upgrading: Unlocking the future fuel supply*. *Petroleum Science and Technology*, 2016. **34**(4): p. 303-308.
26. Han, B.B., W.L. Cheng, and Y.L. Nian, *Experimental study on effect of temperature field on recovery of reservoir using hot water flooding*. *Energy Procedia*, 2017. **142**: p. 3759-3765.
27. Sheng, J.J., *Chapter 15 - Steam Flooding*, in *Enhanced Oil Recovery Field Case Studies*. 2013, Gulf Professional Publishing: Boston. p. 361-388.
28. Karacan, C.Ö. and E. Okandan, *Change of Physical and Thermal Decomposition Properties of in Situ Heavy Oil with Steam Temperature*. *Petroleum Science and Technology*, 1997. **15**(5-6): p. 429-443.
29. Wu, C.H. and P.F. Fulton, *Experimental Simulation of The Zones Preceding the Combustion Front of an In-Situ Combustion Process*. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1971: p. 38-46.
30. Varfolomeev, M.A., et al., *Contribution of thermal analysis and kinetics of Siberian and Tatarstan regions crude oils for in situ combustion process*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015. **122**(3): p. 1375-1384.
31. Kök, M.V., J. Sztatish, and G. Pokol, *High-Pressure DSC Applications on Crude Oil Combustion*. *Energy & Fuels*, 1997. **11**(6): p. 1137-1142.
32. Li, Y.-B., et al., *Low temperature oxidation characteristics analysis of ultra-heavy oil by thermal methods*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017. **48**: p. 249-258.

33. Varfolomeev, M.A., et al., *Chemical evaluation and kinetics of Siberian, north regions of Russia and Republic of Tatarstan crude oils*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2016. **38**(8): p. 1031-1038.
34. Kok, M.V. and C. Keskin, *Comparative combustion kinetics for in situ combustion process*. Thermochemica Acta, 2001. **369**(1-2): p. 143-147.
35. Rezaei, M., M. Schaffie, and M. Ranjbar, *Thermocatalytic in situ combustion: Influence of nanoparticles on crude oil pyrolysis and oxidation*. Fuel, 2013. **113**: p. 516-521.
36. K  k, M.V. and A.G. Iscan, *Catalytic effects of metallic additives on the combustion properties of crude oils by thermal analysis techniques*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2001. **64**(3): p. 1311-1318.
37. Hamed Shokrlu, Y., et al., *Enhancement of the efficiency of in situ combustion technique for heavy-oil recovery by application of nickel ions*. Fuel, 2013. **105**: p. 397-407.
38. Yu, H.-l., et al., *Study of Combustion Property of Luanchuan Tantou Basin Oil Shale*, in *2011 International Conference on Machine Intelligence*, Y.Z. Wang, Editor. 2011. p. 345-+.
39. Qing, W., et al., *Combustion characteristics of Indonesian oil sands*. Fuel Processing Technology, 2012. **99**: p. 110-114.
40. Kok, M.V. and E. Ozgur, *Combustion performance and kinetics of oil shales*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2016. **38**(8): p. 1039-1047.
41. Mahinpey, N., A. Ambalae, and K. Asghari, *In Situ Combustion in Enhanced Oil Recovery (Eor): A Review*. Chemical Engineering Communications, 2007. **194**(8): p. 995-1021.
42. Guo, K., H. Li, and Z. Yu, *In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review*. Fuel, 2016. **185**: p. 886-902.
43. Kok, M.V., *Oil Shale: Pyrolysis, Combustion, and Environment: A Review*. Energy Sources, 2010. **24**(2): p. 135-143.
44. Hart, A., et al., *Down-hole heavy crude oil upgrading by CAPRI: Effect of hydrogen and methane gases upon upgrading and coke formation*. Fuel, 2014. **119**: p. 226-235.

45. Brown, A.R., et al., *Upgrading of heavy oil by dispersed biogenic magnetite catalysts*. Fuel, 2016. **185**: p. 442-448.
46. Mahdavi, E. and F.S. Zebarjad, *Chapter Two - Screening Criteria of Enhanced Oil Recovery Methods*, in *Fundamentals of Enhanced Oil and Gas Recovery from Conventional and Unconventional Reservoirs*, A. Bahadori, Editor. 2018, Gulf Professional Publishing. p. 41-59.
47. Marhaendrajana, T., et al., *A Novel Sulfonated Alkyl Ester Surfactant to Reduce Oil-Water Interfacial Tensions in Wide Range Salinity with Monovalent and Divalent Ions*. Modern Applied Science, 2016. **10**: p. 93-102.
48. Wang, L., Q. Zhao, and Z. Li, *Experimental investigation of carbon dioxide flooding in heavy oil reservoirs for enhanced oil recovery*. Energy Reports, 2022. **8**: p. 10754-10761.
49. Kumar, N., et al., *Fundamental aspects, mechanisms and emerging possibilities of CO₂ miscible flooding in enhanced oil recovery: A review*. Fuel, 2022. **330**: p. 125633.
50. Hassan, A., M.S. Azad, and M. Mahmoud, *An analysis of nitrogen EOR screening criteria parameters based on the up-to-date review*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2023. **220**: p. 111123.
51. Xia, X., et al., *Low-carbon oil exploitation: Carbon dioxide flooding technology*. Frontiers in Earth Science, 2023. **10**.
52. Zhang, L.L., et al., *The chemical mechanism of heavy oil viscosity reduction in carbon dioxide flooding*. Shiyou Huagong Gaodeng Xuexiao Xuebao/Journal of Petrochemical Universities, 2011. **24**: p. 1-5.
53. Sun, Y.-P., *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Syntheses: Properties, and Applications*. 1st Edition ed. 2002, Boca Raton: CRC Press. . 600.
54. Carlès, P., *A brief review of the thermophysical properties of supercritical fluids*. The Journal of Supercritical Fluids, 2010. **53**(1): p. 2-11.
55. Zhang, Y., et al., *Study of Supercritical State Characteristics of Miscible CO₂ Used in the Flooding Process*. Energies, 2023. **16**(18): p. 6693.
56. Ghedan, S., *Global Laboratory Experience of CO₂-EOR Flooding*. 2009.

57. Holtz, M.H., P.K. Nance, and R.J. Finley, *Reduction of Greenhouse Gas Emissions through CO₂ EOR in Texas*. Environmental Geosciences, 2001. **8**(3): p. 187-199.
58. Fakher, S. and A. Imqam, *An experimental investigation of immiscible carbon dioxide interactions with crude oil: Oil swelling and asphaltene agitation*. Fuel, 2020. **269**: p. 117380.
59. Fakher, S., et al., *An experimental investigation of asphaltene stability in heavy crude oil during carbon dioxide injection*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2020. **10**(3): p. 919-931.
60. Burrows, L.C., et al., *A Literature Review of CO₂, Natural Gas, and Water-Based Fluids for Enhanced Oil Recovery in Unconventional Reservoirs*. Energy & Fuels, 2020. **34**(5): p. 5331-5380.
61. Hawthorne, S.B., et al., *Rapid and Simple Capillary-Rise/Vanishing Interfacial Tension Method To Determine Crude Oil Minimum Miscibility Pressure: Pure and Mixed CO₂, Methane, and Ethane*. Energy & Fuels, 2016. **30**(8): p. 6365-6372.
62. Wang, P., et al., *The miscible behaviors and mechanism of CO₂/CH₄/C₃H₈/N₂ and crude oil in nanoslits: A molecular dynamics simulation study*. Fuel, 2021. **304**: p. 121461.
63. Li, X., et al., *Dynamics and miscible behaviors of hydrocarbon gas and crude oil in nanoslits: Effects of light gas type and crude oil components*. Chemical Engineering Journal, 2021. **405**: p. 127012.
64. Prasad, S.K., J.S. Sangwai, and H.-S. Byun, *A review of the supercritical CO₂ fluid applications for improved oil and gas production and associated carbon storage*. Journal of CO₂ Utilization, 2023. **72**: p. 102479.
65. Abdurrahman, M., A.K. Permadi, and W.S. Bae, *An improved method for estimating minimum miscibility pressure through condensation–extraction process under swelling tests*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015. **131**: p. 165-171.
66. Czarnota, R., et al., *Minimum miscibility pressure measurement for CO₂ and oil using rapid pressure increase method*. Journal of CO₂ Utilization, 2017. **21**: p. 156-161.
67. Liu, Y., et al., *Estimation of minimum miscibility pressure (MMP) of CO₂ and liquid n-alkane systems using an improved MRI technique*. Magnetic Resonance Imaging, 2016. **34**(2): p. 97-104.

68. Rao, D.N. and J.I. Lee, *Determination of gas–oil miscibility conditions by interfacial tension measurements*. Journal of Colloid and Interface Science, 2003. **262**(2): p. 474-482.
69. Saira, S., H. Yin, and F. Le-Hussain. *Using Alcohol-Treated CO₂ to Reduce Miscibility Pressure during CO₂ Injection*. in *SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition*. 2020.
70. Ungar, F., et al., *A new fluidics method to determine minimum miscibility pressure*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022. **208**: p. 109415.
71. Song, Z., et al., *A critical review of CO₂ enhanced oil recovery in tight oil reservoirs of North America and China*. Fuel, 2020. **276**: p. 118006.
72. Yu, H., et al., *Determination of minimum near miscible pressure region during CO₂ and associated gas injection for tight oil reservoir in Ordos Basin, China*. Fuel, 2020. **263**: p. 116737.
73. Adekunle, O. and B.T. Hoffman, *Experimental and analytical methods to determine minimum miscibility pressure (MMP) for Bakken formation crude oil*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016. **146**: p. 170-182.
74. Hemmati-Sarapardeh, A., et al., *Experimental Determination of Interfacial Tension and Miscibility of the CO₂–Crude Oil System; Temperature, Pressure, and Composition Effects*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014. **59**(1): p. 61-69.
75. Lashkarbolooki, M., et al., *Minimum miscibility pressure of CO₂ and crude oil during CO₂ injection in the reservoir*. The Journal of Supercritical Fluids, 2017. **127**: p. 121-128.
76. Abedini, A., N. Mosavat, and F. Torabi, *Determination of Minimum Miscibility Pressure of Crude Oil–CO₂ System by Oil Swelling/Extraction Test*. Energy Technology, 2014. **2**(5): p. 431-439.
77. Zhang, K. and Y. Gu, *Two different technical criteria for determining the minimum miscibility pressures (MMPs) from the slim-tube and coreflood tests*. Fuel, 2015. **161**: p. 146-156.

78. Li, S. and P. Luo, *Experimental and simulation determination of minimum miscibility pressure for a Bakken tight oil and different injection gases*. Petroleum, 2017. **3**(1): p. 79-86.
79. Chen, G., et al., *An improved correlation to determine minimum miscibility pressure of CO₂-oil system*. Green Energy & Environment, 2020. **5**(1): p. 97-104.
80. Jamshidi, T., et al., *Viability of carbonated water injection (CWI) as a means of secondary oil recovery in heavy oil systems in presence and absence of wormholes: Microfluidic experiments*. Fuel, 2019. **249**: p. 286-293.
81. Rosero, G., et al., *Design and analysis of different models of microfluidic devices evaluated in Enhanced Oil Recovery (EOR) assays*. Matéria (Rio de Janeiro), 2018. **23**(2).
82. Yun, W., et al., *Toward Reservoir-on-a-Chip: Rapid Performance Evaluation of Enhanced Oil Recovery Surfactants for Carbonate Reservoirs Using a Calcite-Coated Micromodel*. Scientific Reports, 2020. **10**(1): p. 782.
83. Saadat, M., et al., *Development of a Microfluidic Method to Study Enhanced Oil Recovery by Low Salinity Water Flooding*. ACS Omega, 2020. **5**(28): p. 17521-17530.
84. Zhao, J., F. Torabi, and J. Yang, *The synergistic role of silica nanoparticle and anionic surfactant on the static and dynamic CO₂ foam stability for enhanced heavy oil recovery: An experimental study*. Fuel, 2021. **287**: p. 119443.
85. Yun, W. and A.R. Kavscek, *Advances in Experimental Microfluidics for Improved Pore-Scale Understanding of Enhanced Oil Recovery Processes*. 2018. p. H41E-01.
86. Quennouz, N., et al., *Microfluidic Study of Foams Flow for Enhanced Oil Recovery (EOR)*. Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles, 2014. **69**(3): p. 457-466.
87. Wang, H., et al., *Experimental and numerical study of non-equilibrium dissolution and exsolution behavior of CO₂ in a heavy oil system utilizing Hele-Shaw-like visual cell*. Fuel, 2020. **270**: p. 117501.
88. Schultz, K.M. and E.M. Furst, *High-throughput rheology in a microfluidic device*. Lab on a Chip, 2011. **11**(22): p. 3802-3809.
89. Fadaei, H., B. Scarff, and D. Sinton, *Rapid Microfluidics-Based Measurement of CO₂ Diffusivity in Bitumen*. Energy & Fuels, 2011. **25**(10): p. 4829-4835.

90. Talebi, S., et al., *Microfluidics-based measurement of solubility and diffusion coefficient of propane in bitumen*. Fuel, 2017. **210**: p. 23-31.
91. Sharbatian, A., et al., *Full Characterization of CO₂-Oil Properties On-Chip: Solubility, Diffusivity, Extraction Pressure, Miscibility, and Contact Angle*. Analytical Chemistry, 2018. **90**(4): p. 2461-2467.
92. Nguyen, P., et al., *Fast Fluorescence-Based Microfluidic Method for Measuring Minimum Miscibility Pressure of CO₂ in Crude Oils*. Analytical Chemistry, 2015. **87**(6): p. 3160-3164.
93. Sieben, V.J., et al., *Asphaltenes yield curve measurements on a microfluidic platform*. Lab on a Chip, 2015. **15**(20): p. 4062-4074.
94. Schneider, M.H., et al., *Measurement of Asphaltenes Using Optical Spectroscopy on a Microfluidic Platform*. Analytical Chemistry, 2013. **85**(10): p. 5153-5160.
95. Pinho, B., et al., *A microfluidic approach for investigating multicomponent system thermodynamics at high pressures and temperatures*. Lab on a Chip, 2014. **14**(19): p. 3843-3849.
96. Khan, M.F., et al., *Online measurement of mass density and viscosity of pL fluid samples with suspended microchannel resonator*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013. **185**: p. 456-461.
97. Phu Pham, L.H., et al., *A simple capillary viscometer based on the ideal gas law*. RSC Advances, 2018. **8**(53): p. 30441-30447.
98. Türkmenoglu, A., *Characterization of plus fractions for low gas-oil ratio black oil samples in Turkey*, in *Petroleum and Natural Gas Department*. 2016, Middle East Technical University: Ankara.
99. Shishkova, I., et al., *Challenges in Petroleum Characterization—A Review*. Energies, 2022. **15**(20): p. 7765.
100. Stratiev, D., et al., *Challenges in characterization of residual oils. A review*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019. **178**: p. 227-250.
101. Fan, T. and J.S. Buckley, *Rapid and Accurate SARA Analysis of Medium Gravity Crude Oils*. Energy & Fuels, 2002. **16**(6): p. 1571-1575.

102. Hsu, C.S. and P.R. Robinson, *Classification and Characterization*, in *Petroleum Science and Technology*, C.S. Hsu and P.R. Robinson, Editors. 2019, Springer International Publishing: Cham. p. 57-64.
103. Demirbas, A. and O. Taylan, *Removing of resins from crude oils*. *Petroleum Science and Technology*, 2016. **34**(8): p. 771-777.
104. Hassanzadeh, M. and M. Abdouss, *Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity)*. *Heliyon*, 2022. **8**(12): p. e12170.
105. Guzmán, R., et al., *Methods for determining asphaltene stability in crude oils*. *Fuel*, 2017. **188**: p. 530-543.
106. Mohammed, I., et al., *Asphaltene precipitation and deposition: A critical review*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021. **197**: p. 107956.
107. Lemmon, E.W., et al., *Thermophysical Properties of Fluid Systems*, P.J. Linstrom and W.G. Mallard, Editors., National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg MD, 20899.
108. Yang, Z., et al., *Reducing the minimum miscibility pressure of CO₂ and crude oil using alcohols*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019. **568**: p. 105-112.
109. Zeppieri, S., J. Rodríguez, and A.L. López de Ramos, *Interfacial Tension of Alkane + Water Systems*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2001. **46**(5): p. 1086-1088.
110. Peng, D.-Y. and D.B. Robinson, *A New Two-Constant Equation of State*. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976. **15**(1): p. 59-64.
111. Abudour, A.M., et al., *Volume-translated Peng-Robinson equation of state for liquid densities of diverse binary mixtures*. *Fluid Phase Equilibria*, 2013. **349**: p. 37-55.
112. Pénélox, A., E. Rauzy, and R. Fréze, *A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes*. *Fluid Phase Equilibria*, 1982. **8**(1): p. 7-23.
113. Ngo, V.T., V.D. Lu, and V.M. Le, *A comparison of permeability prediction methods using core analysis data for sandstone and carbonate reservoirs*. *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*, 2018. **4**(2): p. 129-139.

114. Colosimo, F., et al., *Biogenic methane in shale gas and coal bed methane: A review of current knowledge and gaps*. International Journal of Coal Geology, 2016. **165**: p. 106-120.
115. Sun, M., et al., *Pore characterization of shales: A review of small angle scattering technique*. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020. **78**: p. 103294.
116. Farrauto, R.J. and M.C. Hobson, *Catalyst Characterization*, in *Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition)*, R.A. Meyers, Editor. 2003, Academic Press: New York. p. 501-526.
117. Zhao, Y., et al., *CO₂ flooding enhanced oil recovery evaluated using magnetic resonance imaging technique*. Energy, 2020. **203**: p. 117878.
118. Kane, R.S., et al., *Chapter 18 - Soft Lithography and Microfluidics*, in *Optical Biosensors*, F.S. Ligler and C.A. Rowe Taitt, Editors. 2002, Elsevier Science: Amsterdam. p. 571-595.
119. Korkmaz, G., *Comparative Study Of The Solubility Of DMF In Silicone Oil For Use In A Droplet-Based Microfluidic System Towards Synthesis Of MOF Nanoparticles*, in *Chemical Engineering*. 2023, Hacettepe University: Ankara. p. 73.
120. Geankoplis, C., *Transport processes and separation process principles (includes unit operations)*. 2003: Prentice Hall Press.
121. Chau, J.F., D. Or, and M.C. Sukop, *Simulation of gaseous diffusion in partially saturated porous media under variable gravity with lattice Boltzmann methods*. Water Resources Research, 2005. **41**(8).
122. Korenaga, T., 3.13 - *Environmental Monitoring*, in *Comprehensive Microsystems*, Y.B. Gianchandani, O. Tabata, and H. Zappe, Editors. 2008, Elsevier: Oxford. p. 391-420.
123. Tiab, D. and E.C. Donaldson, *Chapter 3 - Porosity and Permeability*, in *Petrophysics (Fourth Edition)*, D. Tiab and E.C. Donaldson, Editors. 2016, Gulf Professional Publishing: Boston. p. 67-186.
124. Hawthorne, S.B., et al., *Experimental Determinations of Minimum Miscibility Pressures Using Hydrocarbon Gases and CO₂ for Crude Oils from the Bakken and Cut Bank Oil Reservoirs*. Energy & Fuels, 2020. **34**(5): p. 6148-6157.
125. Team, R., *RStudio: Integrated Development for R. RStudio*. 2022, PBC: Boston, MA.

126. Rezk, M.G. and J. Foroozesh, *Phase behavior and fluid interactions of a CO₂-Light oil system at high pressures and temperatures*. Heliyon, 2019. 5(7): p. e02057.
127. Fai-Yengo, V., H. Rahnema, and M. Alfi. *Impact of Light Component Stripping During CO₂ Injection in Bakken Formation*. in *SPE/AAPG/SEG Unconventional Resources Technology Conference*. 2014.
128. Tsau, J.S., L.H. Bui, and G.P. Willhite. *Swelling/Extraction Test of a Small Sample Size for Phase Behavior Study*. in *SPE Improved Oil Recovery Symposium*. 2010.
129. Yang, Z., et al., *Volume expansion of CO₂+oil at near critical and supercritical conditions of CO₂*. Fuel, 2013. 112: p. 283-288.

EK 2 – Tezden Türetilmiş Yayınlar

1. Türkmenoğlu, A. ve Önel, S., “Chemical assisted reduction on minimum miscibility pressure of viscous crude oils”, Fuel, Volume 379, 2025, 133006, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.133006>.

