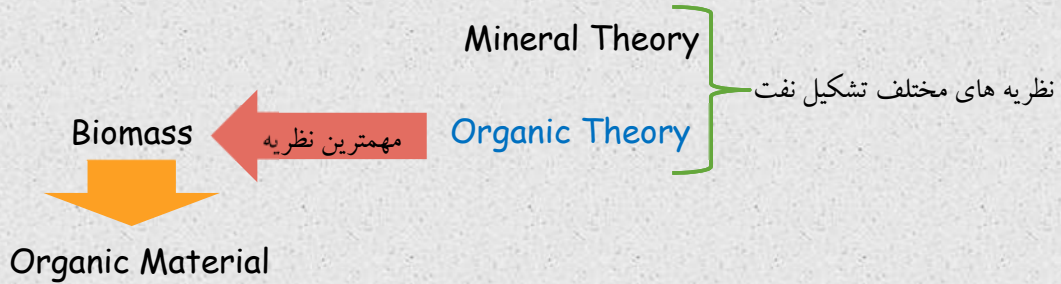


# CHAPTER 1

## Phase Behavior Fundamentals



- Composition of Organic Materials
1. Depositional Environment
  2. Geological Maturity
  3. Migration Path

## Depositional Environment

عامل تجزیه کننده ← باکتری ها

فشار لایه های رسوبی

گرادیان حرارتی زیاد و عایق بودن لایه ها

عوامل محیطی

## Geological Maturity



نفوذ مولکولی و آمیختگی سیالات در زمان های طولانی زمین شناسی

Molecular Diffusion & mixing •

Geological Time •

## Migration Path

Source Rock



Cap Rock

## Lateral & Vertical Compositional Variation

عامل دوم

تغییرات افقی و عمودی در ترکیب سیالات مخزن (به دلیل زمان کوتاه) که در مخازن با عمر کم دیده می شود.

تغییرات دانسیته

→

آمیختگی (اختلاط)

تغییرات غلظت (پتانسیل شیمیایی)

→

نفوذ مولکولی

**فرض اصلی:** سیال مخزن بعد از گذشت زمان های طولانی به حالت تعادل رسیده است.

سیال در مخزن به سه صورت دیده می شود (محصول واکنش)

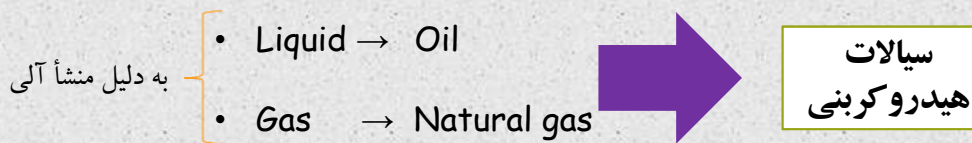
• Solid (زغال سنگ)

• Liquid

• Gas



Reservoir Fluid



### ترکیبات سیال مخزن

سازنده اصلی: هیدروکربن HC

آب: به صورت همزاد (Connate) هم در نفت و هم در گاز

### نکته:

تأثیر ناچیز آب بر روی رفتار فازی و خواص سیالات هیدروکربنی

استثناء: ترکیب HC و آب مانند هیدرات (Hydrate) (ترکیب/ساختار جامد)

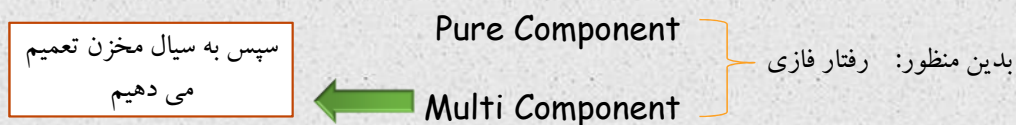
لازمه شناخت و بررسی نمودارها و تعادلات فازی سیالات مخزن: شناخت از ترکیب سیالات مخزن →

### رفتار هیدروکربن ها در مخزن و سطح تابعی از:

- ترکیبات (پارافین/الفین/نفتیک/آروماتیک/رسوب آسفالتین)
- فشار
- دما
- اهمیت در توسعه و مدیریت مخزن

### بحث ترمودینامیکی

از فرض تعادل در مخزن جهت پیش بینی رفتار هیدروکربن ها در دما و فشارهای مختلف استفاده می شود.



1. Wet Gas
2. Dry Gas
3. Gas Condensate
4. Volatile Oil
5. Black Oil

تمام سیالات مخزن از اصول یکسان پیروی می کنند، ولی با توجه به سهولت کاربرد در تکنولوژی صنایع

پنج سیال مخزنی

## رفتار فازی (Phase Behavior)

**فاز:** بخشی از یک سیستم (جزء همگنی) که به لحاظ فیزیکی توسط مرزهای مشخصی از سایر بخش‌ها تمایز داده شده است.

**سیستم:** جرمی از ماده که در محیطی مسدود شده باشد.

**سیستم همگن:** خواص متمرکز (Intensive) تغییر مستمر و یکنواخت ← تک فاز  
**سیستم غیر همگن:** خواص متمرکز (Intensive) در حد فاصل فازها تغییر ناگهانی دارند ← چند فاز

**Intensive:** به مقدار جرم بستگی ندارند (T, P, z, v, ρ) →

**Extensive:** به مقدار جرم موجود (جرم کلی) بستگی دارد (جرم و حجم کلی)

### رفتار فازی

شرایط فشار و دما برای فازهای مختلف موجود در سیستم

**هدف رفتار فازی** ← تمرکز بر روی حالت تعادل (با فرض عدم تغییر شرایط)

عدم تغییر شرایط ← فشار و دمای فازهای سیستم ثابت می‌باشد.

**حصول تعادل** ← وقتی سیستم به حداقل سطح انرژی برسد (فصل ۳)

**نکته:** فرض تعادل بین فازهای سیال مخزن در کاربرد های مهندسی معتبر می‌باشد.

عوامل مشخص شدن یک فاز

+ اجزای تشکیل دهنده

+ دما

+ فشار

در چنین شرایطی تمام خواص شدتی (Intensive) ثابت و قابل شناسایی می‌باشند.

## در حالت تعادل

استفاده از قانون گیبس جهت شناسایی سیستم ← { امکان وجود چند فاز در یک سیستم  
امکان پراکنده شدن ترکیبات در تمام فازها

## قانون فاز گیبس ( Gibbs Phase Rule )

تعیین تعداد متغیرهای مستقل برای شناخت یک سیستم:

$$F = K(N + 1) - (N + 2)(K - 1) = N - K + 2$$

$F$ : Degree of Freedom

$N$ : Number of component

$K$ : Number of phases present

Proof

## اثبات قانون گیبس

One Phase Defined  $\left\{ \begin{array}{l} N \text{ Component } (x_i \text{ or } y_i) \\ + \\ 2 \text{ Thermodynamic Functions } (P, T) \end{array} \right.$

Variables  $\rightarrow N + 2$

Constraints  $\rightarrow \sum_1^N x_i = 1 \rightarrow$  Variables  $N + 1$

If  $K$  phase  $\rightarrow$  Variables:  $K(N + 1)$

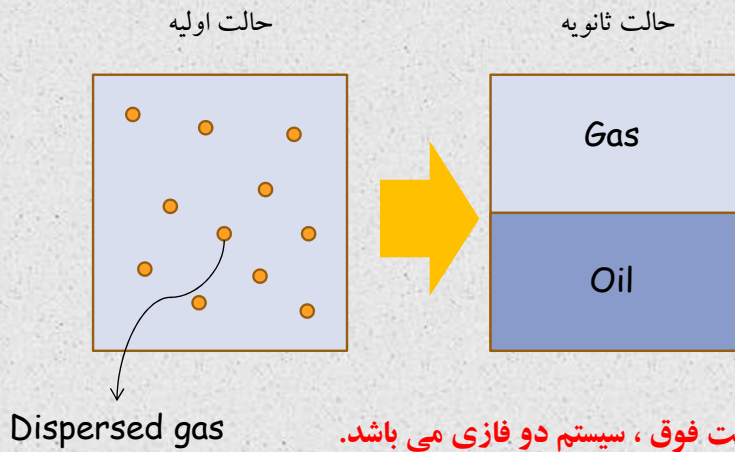
در حالت تعادل ←  $P$  و  $T$  و  $\mu_i$  (پتانسیل شیمیایی) برای همه مواد در همه فازها برابرند.

$(N + 2)$   $(K - 1)$   
↓ ↓ ↓  
عوامل محدود کننده  $\rightarrow \mu_i, P, T$  برای سه فاز قابل فهم تر است

Back

نفت مخزن (فاز مایع) در هنگام تخلیه (یا تولید)، ممکن است گاز (فاز بخار) را که به صورت حالات زیر می باشد، تولید نماید:

*During Depletion* → *Evolveld Gas*

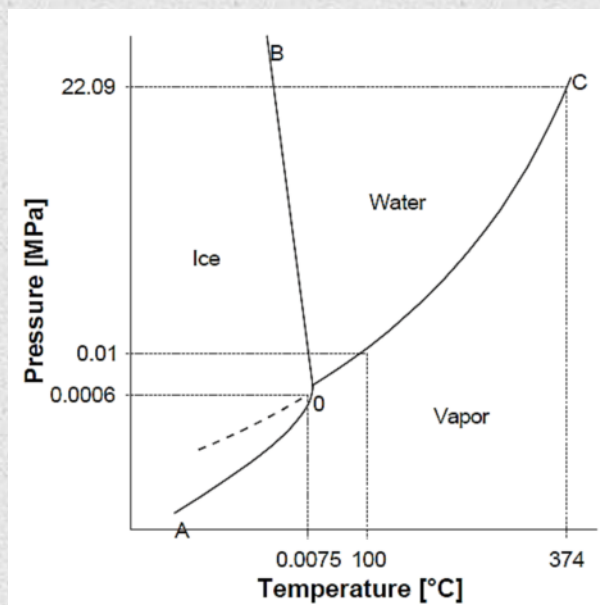


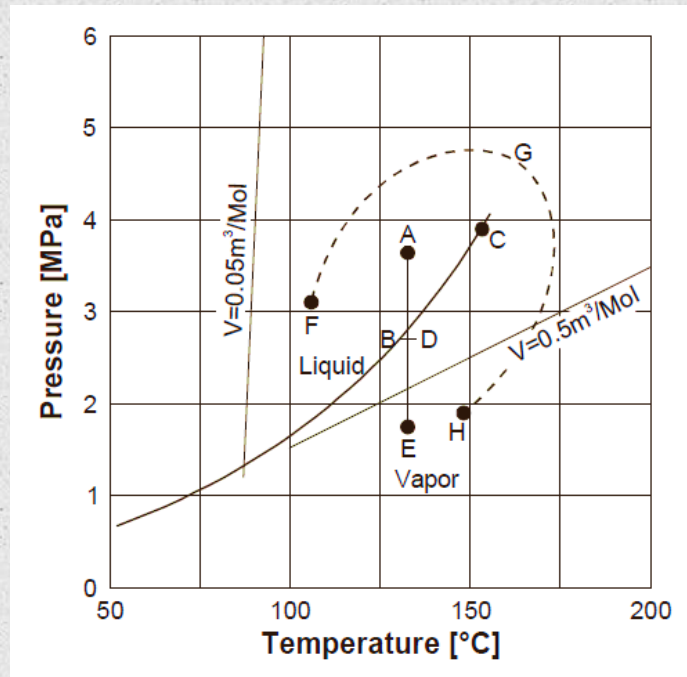
✓ در هر دو حالت فوق، سیستم دو فازی می باشد.

**نکته:** به فاز در حال تعادل، فاز *saturated* گفته می شود.

### نمودارهای فازی

Pure Component





Pressure-Temperature Diagram of n-Butane

## Vapour Pressure curve

Clausius Clapyron

Cox Chart

Lee - Kesler

## Clausius - Clapyron Equation

برابری انرژی گیس فازها در حال تعادل

گرمای نهان تبخیر Latent Heat

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T\Delta V^{lv}}$$

تغییرات حجم مولی میان مایع و بخار

فرضیات:

• فاز بخار یک گاز ایده آل ( $PV = RT$ )

• (حجم مولی بخار)  $V^l \ll V^v$  (حجم مولی مایع)

• تغییرات گرمای نهان تبخیر با دما کم می باشد.

$$\Delta H^{lv} \approx cte$$

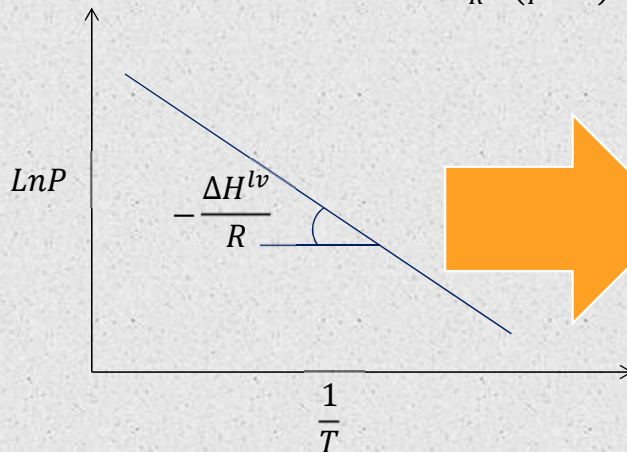
1  $\rightarrow V^v = \frac{RT}{P^{sat}}$

2  $\rightarrow \Delta V^{lv} = V^v - V^l \approx V^v$

$$\rightarrow \frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T \left( \frac{RT}{P^{sat}} \right)}$$

$$\rightarrow \frac{d \ln P^{sat}}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = - \frac{\Delta H^{lv}}{R}$$

$$\rightarrow \ln P^{sat} = - \frac{\Delta H^{lv}}{R} \left( \frac{1}{T} + c \right)$$



$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T}$$

Back



## Cox-Chart

فرضیات

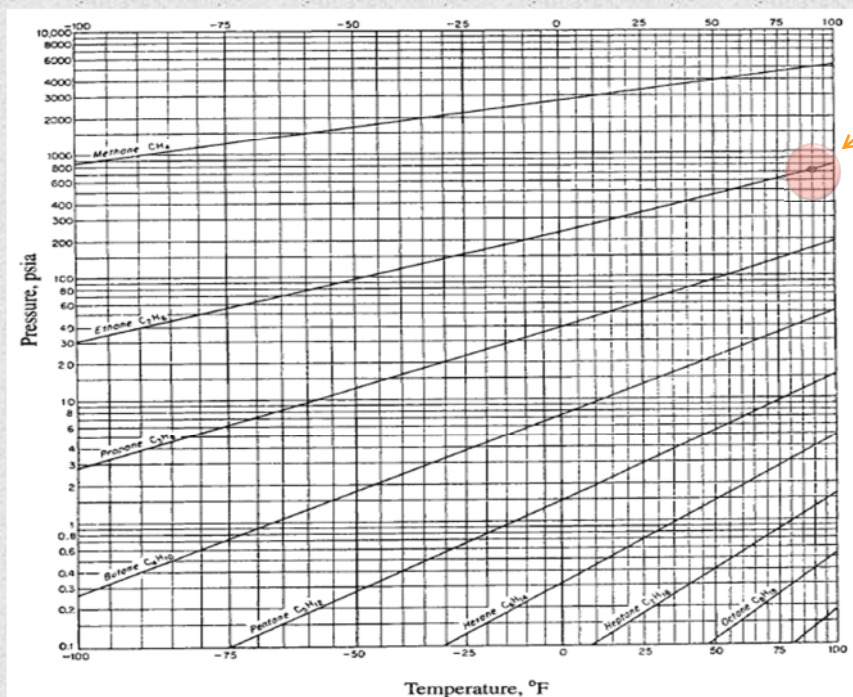
- $\Delta H^{lv}$  با تغییرات دما ثابت نیست.

$$\Delta H^{lv} \Big|_{at\ critical} = 0$$

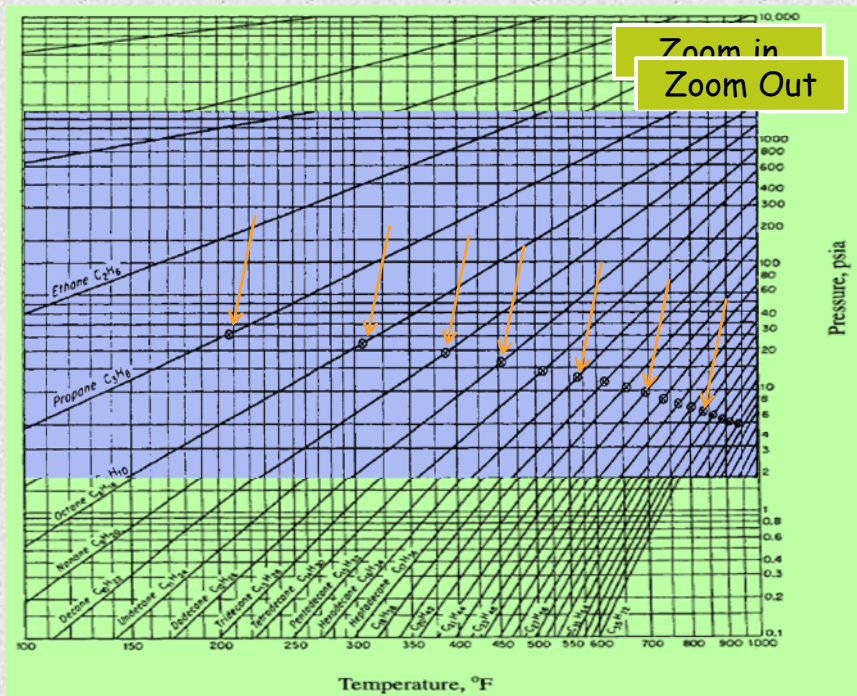
- در نزدیکی نقطه بحرانی  $V^v$  خیلی بیشتر از  $V^l$  نیست.
- نتیجه: در محدوده وسیعی از دما، نمودار فشار بخار بر حسب معکوس دما، دیگر خط راست نیست.

## Vapor-Pressure Curve

Type 1



## Type 2



## نکات

- بعد از علامت دایره بر روی خطوط، این خطوط برون یابی (Extrapolate) شده است، چون دما بیش از دمای بحرانی است.
- در Type 1 و Type 2، مقیاس دما به گونه ای در نظر گرفته شده است که حاصل یک خط راست شود.

مثال:

$$T_c|_{C1} = -116^{\circ}F \quad \rightarrow \quad \text{علامت ستاره در نمودار نشان داده نشده است}$$

$$T_c|_{C2} = 90^{\circ}F$$

### Basic Equation

**Antoine:** 
$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T + C}$$

Back

Other Equations



Lee & Kesler

$$\frac{p_{sat}}{P_c} = \exp(f^0 + \omega f^1)$$

Lee & Kesler: بر اساس اصل حالات متناظر ۳ پارامتری

Acentric Factor

$$f^0 = 5.92714 - \frac{6.09468}{T_r} - 1.288 \ln(T_r) + 0.16934(T_r)^6$$

$$f^1 = 15.2518 - \frac{15.68}{T_r} - 13.472 \ln(T_r) + 0.43577(T_r)^6$$

Back

### Some Discussion on Acentric Factor

اصل حالات متناظر دو پارامتری

(Two Parameter Corresponding States Principles)

For gases



$$z = f(P_r, T_r)$$

توضیح z (Compressibility Factor)

Ideal Gas:  $PV = RT$

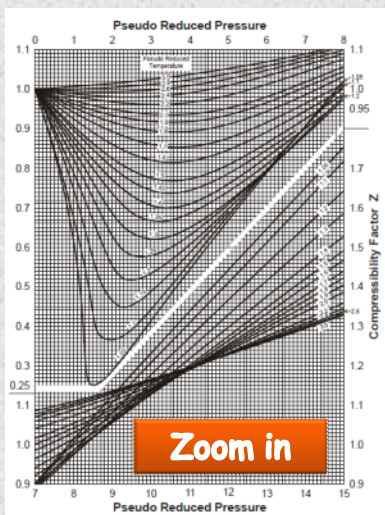
Real Gas:  $PV = zRT$

$$z = \frac{V_{actual}}{V_{ideal}}$$

دلیل اصلی نیروهای بین مولکولی

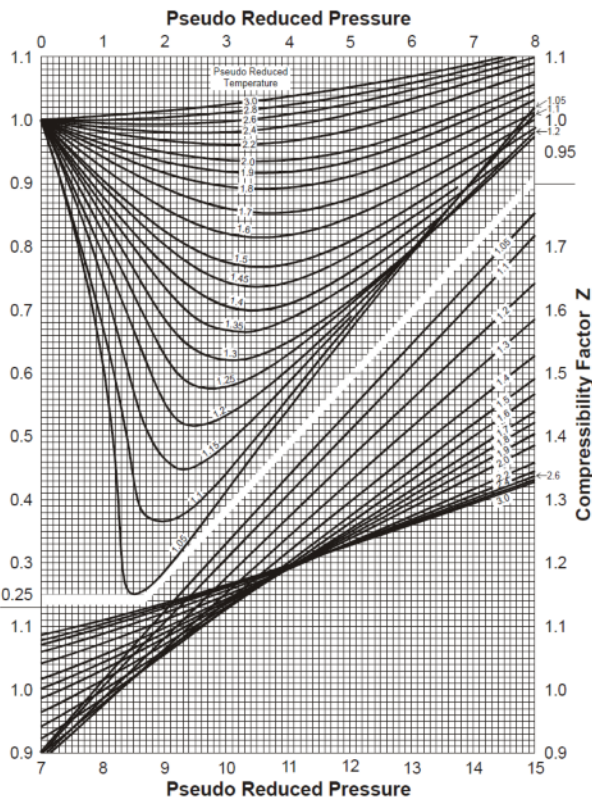
نکته:

- Z از طریق معادلات حالت مختلف به دست می آید (فصل ۴)



اصل حالات متناظر

Back



Zoom out

$$\text{reduced } P \rightarrow P_r = \frac{P}{P_c}$$

$$\text{reduced } T \rightarrow T_r = \frac{T}{T_c}$$

## اصل حالات متناظر

سیالات در دما و فشار کاهش یافته بحرانی رفتار مشابهی از خود نشان می دهند.

$$Z = f(P_r, T_r) \quad \text{if } P_r = T_r = 1 \rightarrow Z = Z_c$$

باید تمام مواد دارای ضریب تراکم پذیری بحرانی برابر باشند ولی صحیح نیست. مثلاً:

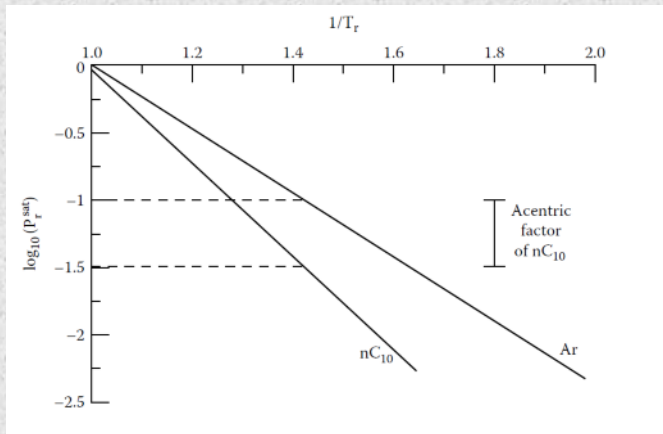
$$C_1 - C_5 \rightarrow 0.26 < z_c < 0.28$$

Pitzer et al.

$$\omega = -\log\left(\frac{p^s}{P_c}\right) \Big|_{at T_r=0.7} - 1.0$$

**رسم نمودار:** نمودار لگاریتمی فشار بخار بر حسب معکوس دمای کاهش یافته برای مولکول های کروی را رسم کرده اند.

**معیار:** انحراف از این خط راست را به عنوان پارامتر سوم اصل حالات متناظر انتخاب نمود.



برای مولکول های کروی ساده

$$\left. \begin{matrix} A_r \\ X_e \\ K_r \end{matrix} \right\} \rightarrow \omega = 0$$

برای سایر ترکیبات به جز هیدروژن

و هلیوم

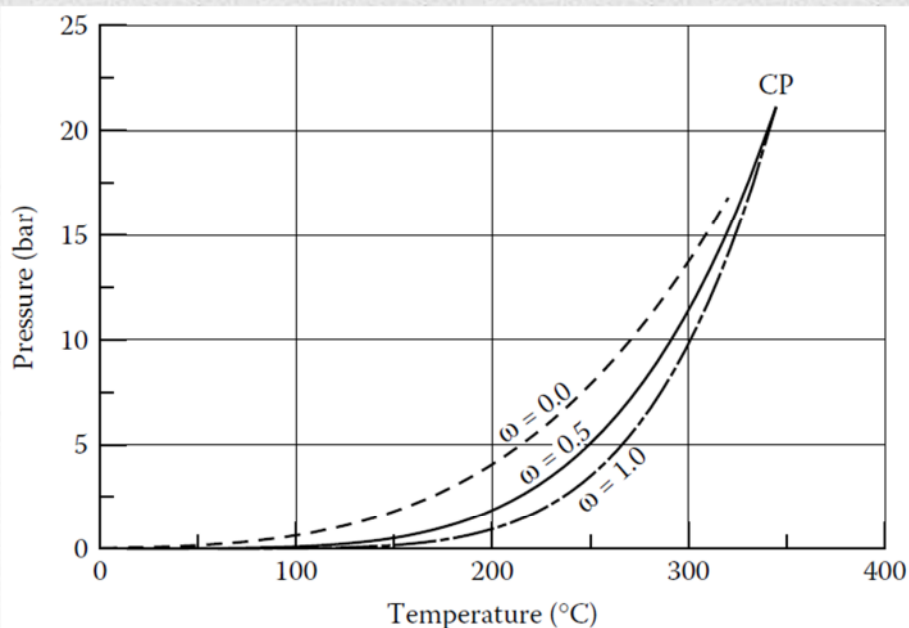
$$\omega > 0$$

**هیدروکربن ها:** با افزایش سایز در هیدروکربن های همسان افزایش می یابد:

$$C_1 - C_5 \rightarrow 0.11 < \omega < 0.19$$

**دلیل انحراف:** ساختار مولکولی ترکیبات متفاوت که منجر به نیروهای مولکولی متفاوتی می گردد.

Back



Vapor pressure curves of component with same  $T_C$  and  $P_C$  as  $nC_{10}$  and acentric factors of 0.0, 0.5, and 1.0

استفاده از ضریب تراکم پذیری بحرانی برای پیش بینی داده های حجمی

حجم مولی مایع اشباع  $\rightarrow$

$$\text{Rackett Equation: } \frac{V^s}{V_c} = Z_c^{(1-T_r)^{\frac{2}{7}}}$$

$\leftarrow$  حجم مولی مایع بحرانی

Modified Rackett Equation:

$$V^s = \left( \frac{RT_c}{P_c} \right) Z_{RA}^{[1+(1-T_r)^{\frac{2}{7}}]}$$

$Z_{RA}$ : Table A.1 Appendix

برای مواد دیگر:

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega$$

### Pure Component

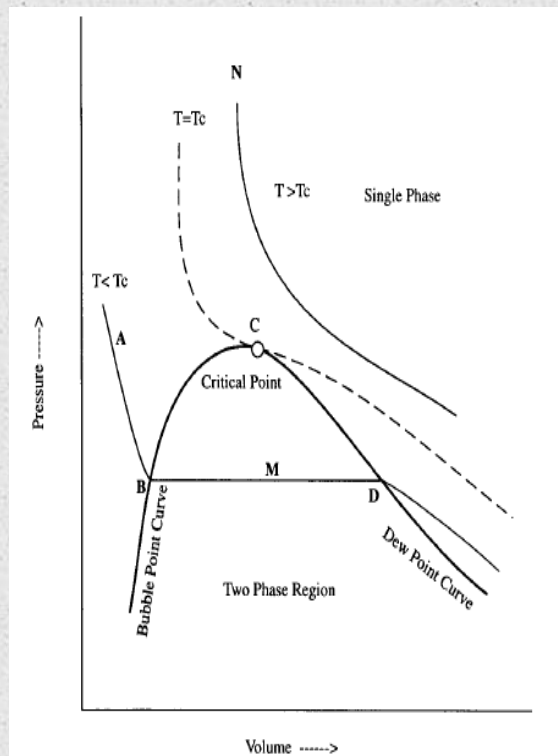
#### Pressure-Volume Curve

$$\frac{V_{\text{vap}}}{V_{\text{liq}}} = \frac{\overline{BM}}{\overline{MD}}$$

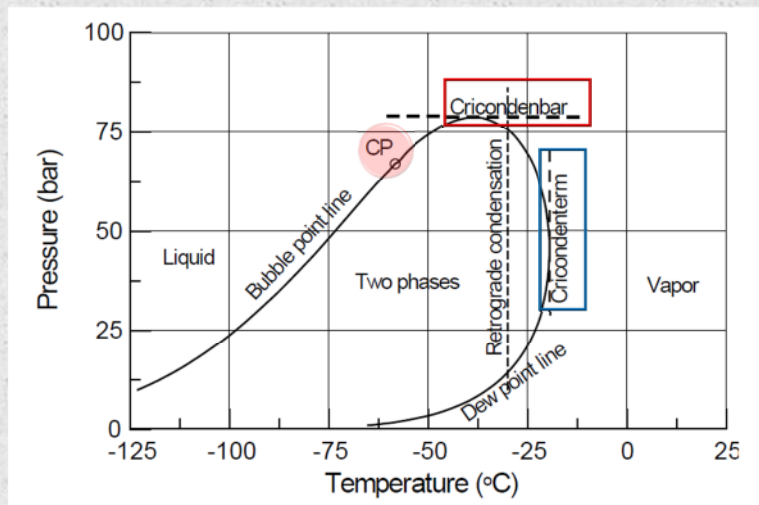
$\rightarrow$  نسبت مولی بخار به مایع در نقطه M

- $T < T_c$
- تغییر فاز با افزایش قابل ملاحظه حجم
- با نزدیک شدن به دمای بحرانی، انبساط سیال در تغییر فاز کاهش خواهد یافت.
- در ناحیه مایع فاصله خطوط هم دما خیلی کم و در ناحیه گازی فاصله این خطوط زیاد است.

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0 \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0$$



## Two Component (binary) phase diagram

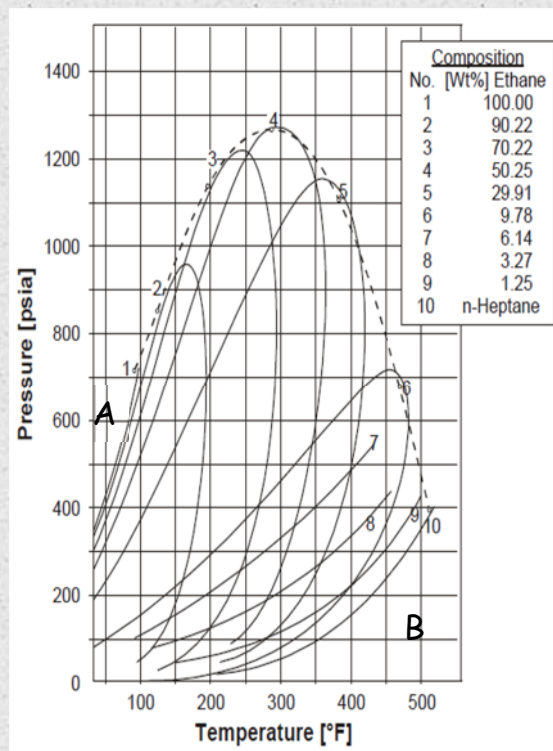


### Note

Based on phase rule, both the temperature and pressure are independent variables.

### Notes

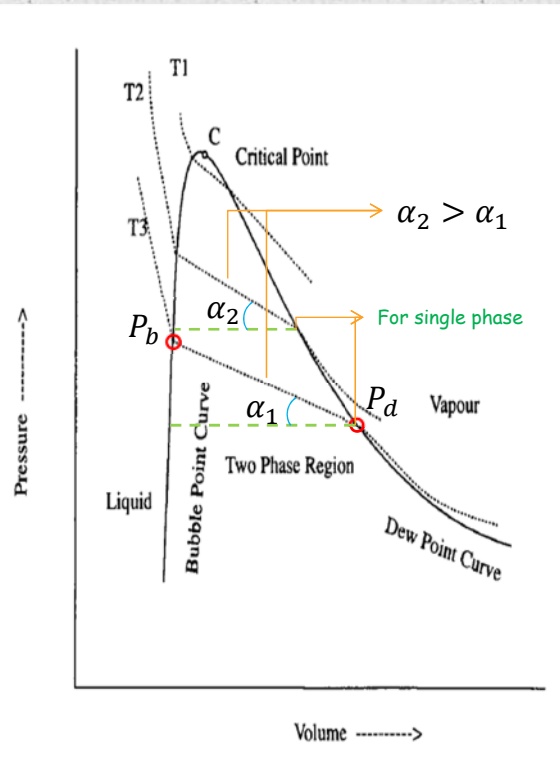
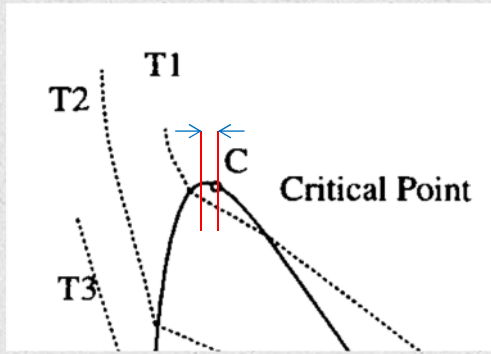
- $P_C > P_{CA}, P_{CB}$
- $T_{CA} < T_C < T_{CB}$
- افزایش تعداد کربن ← افزایش  $T_C$ ، کاهش  $P_C$
- استثناء  $P_C$  اتان بیشتر از متان است.
- افزایش اختلاف وزن مولکولی فازهای سبک و سنگین ← افزایش  $P_C$
- افزایش اختلاف وزن مولکولی فازهای سبک و سنگین ← بزرگتر شدن پوش فازی



## Two Component Pressure-Volume Plot

در نقطه حباب: اولین حباب شامل بیشترین درصد از جزء سبک تر

در نقطه شبنم: اولین قطره مایع شامل بیشترین درصد از جزء سنگین تر



## Multi Component Systems

Pseudo Reduced Temperature:  $T_{pr}$

Pseudo Reduced Pressure:  $P_{pr}$

Kay's Mixing Rule:

$$\sum y_i P_{ci} = P_{pc}$$

$$\sum y_i T_{ci} = T_{pc}$$

$P_{pc}, T_{pc}$  : pseudo critical properties

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}}$$

$$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}}$$

سیستم های چند جزئی:

- استفاده از مقادیر شبه بحرانی به جای خواص بحرانی
- قابل استفاده بودن اصل حالات متناظر



## تقسیم بندی سیالات مخزن

معیار های تقسیم بندی

Gas reservoir ←  $T > T_C$

Oil reservoir ←  $T < T_C$

Phase Diagram •

فاصله ی خطوط کیفیت ، میزان وسعت پوش فازی و نحوه ی جهت گیری آن ها در تقسیم بندی های نفت و گاز به زیر گروه ها ، مؤثر خواهند بود.

استفاده از ان به عنوان معیار تقسیم بندی می تواند  $GOR \equiv R_p$  منجر به اشتباه شود، به عنوان مثال در یک مخزن نفت سنگین همراه با کلاهک گازی، گاز تولیدی می تواند زیاد باشد در حالیکه گاز محلول در نفت بسیار کم است.

GOR •

میزان  $R_S$  گاز محلول در نفت در شرایط مخزن، معیار مناسب برای تقسیم بندی مخازن نفت و گاز

Specific Gravity •

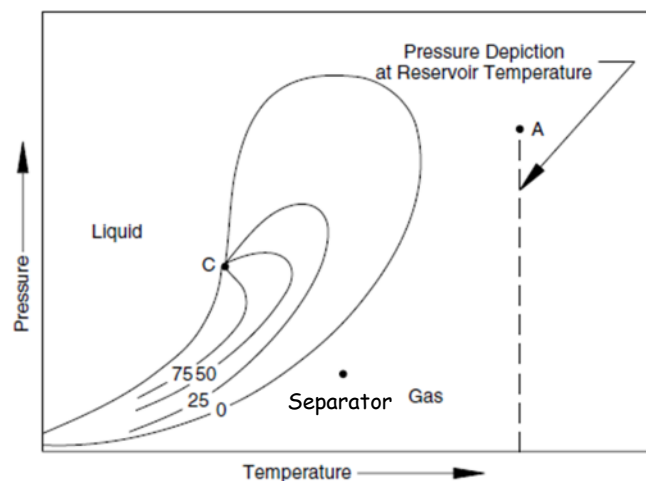
%  $C_{7+}$  •

## Dry Gas Reservoir

نکات:

- حداکثر دمای پوش فازی کوچکتر از دمای مخزن
- نقطه ی دما و فشار جداسازهای سطحی خارج پوش فازی
- تنها مایع تولیدی، آب همراه گاز خواهد بود.

$R_S$  -----  
 $API$  -----  
 $B_o$  -----  
 $C_{7+} < 1 - 2\%$   
 $Color =$  -----



## Wet Gas Reservoir

نکات:

- حداکثر دمای پوش فازی کوچکتر از دمای مخزن
- نقطه ی دما و فشار جداسازهای سطحی داخل پوش فازی
- همراه گاز مقداری آب و نفت تولید خواهد شد.

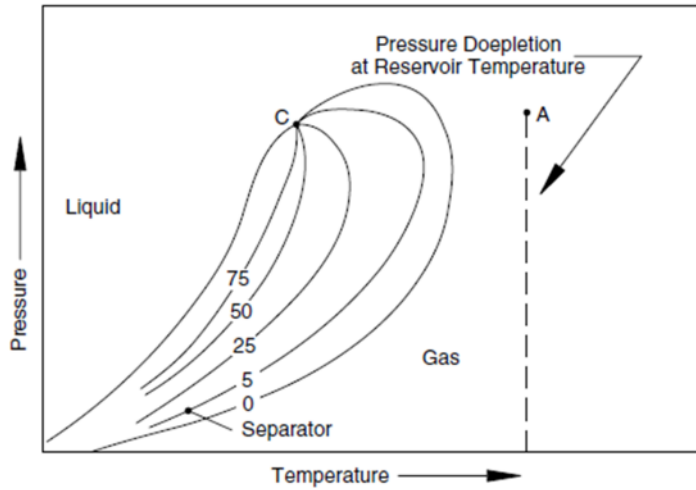
$$50000 \frac{Scf}{STB} < R_s$$

$$40 < API < 60$$

$$B_o \text{ -----}$$

$$C_{7+} < 12.5\%$$

$$\text{Color} = \text{water white}$$



## Gas Condensate Reservoir

نکات:

- دمای مخزن بین حداکثر دمای پوش فازی و دمای نقطه بحرانی
- نقطه ی دما و فشار جداسازهای سطحی داخل پوش فازی
- همراه گاز مقداری آب و میعانات نفتی تولید خواهد شد.

$$3300 < R_s < 50000 \frac{Scf}{STB}$$

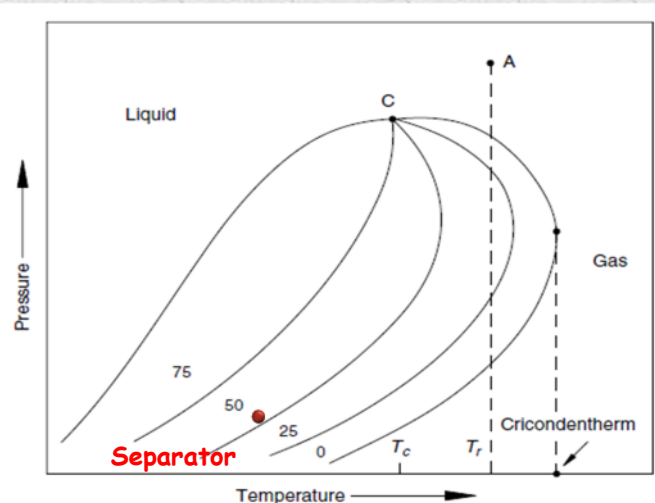
$$40 < API < 60$$

$$B_o \text{ -----}$$

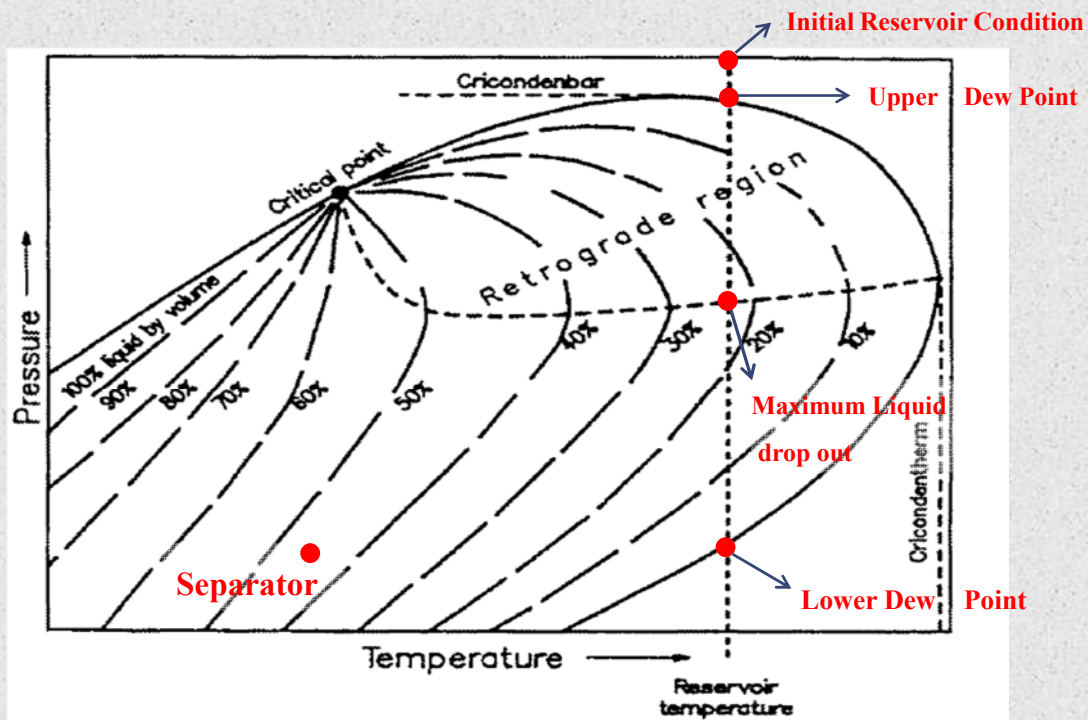
$$C_{7+} < 12.5\%$$

$$\text{Color} = \text{Lightly color}$$

$$\text{water white}$$



## Gas Condensate-Single Phase- Phase Diagram



Initial condition:  $P > P_d$

Initial state: Single phase

Composition:

Predominantly methane and other short chain hydrocarbons

Also contain long chain hydrocarbons ( heavy ends)

Under depletion: if  $P < P_d$

State: Two phase ( Gas phase – Retrograde Condensate )

Composition:

Gas phase: Slightly depleted of heavy ends

Retrograde condensate: Rich of heavy ends

The condensation process continuous to a **maximum liquid drop out**, after which the condensed liquid will vaporizes again.

Physical  
properties

Phase  
diagram

Types

## Gas Condensate-Physical Properties

Physical properties:

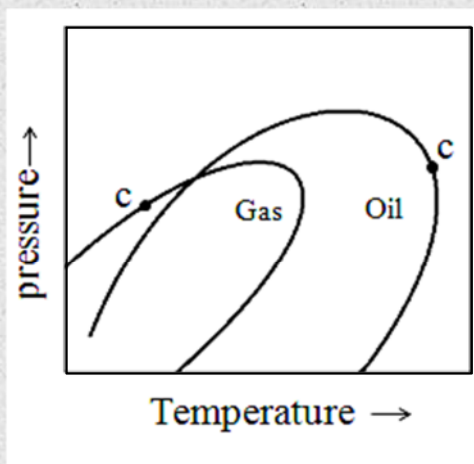
Stock tank liquid is usually Water-White or Slightly colored

Condensate gravity range between 40-60 degree API

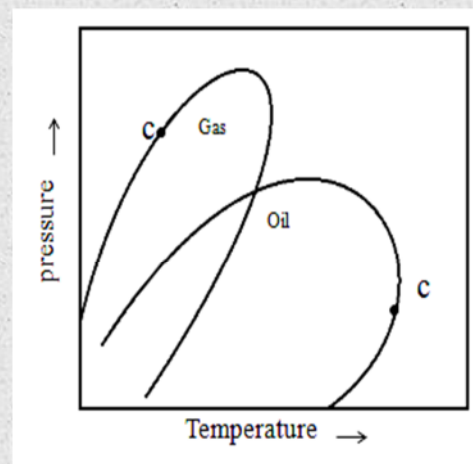
Back

## Gas Condensate-Two Phase- Phase Diagram

Retrograde Gas Cap



Non-Retrograde Gas Cap



Back

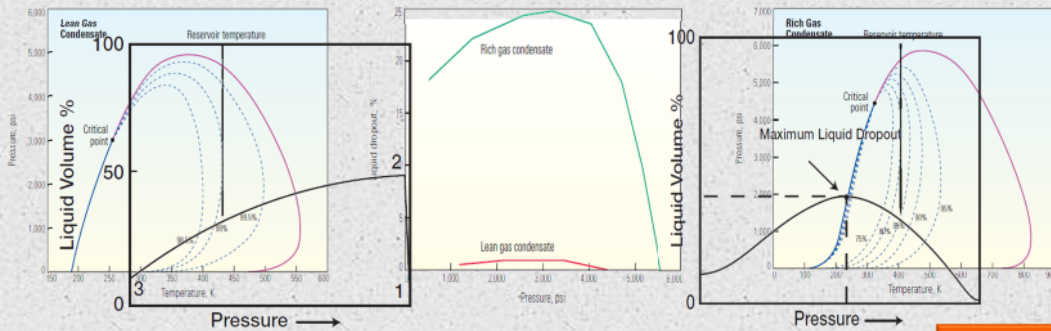
## Gas Condensate- Types

### Lean gas condensate:

Generates a small volume of liquid phase, less than 100 bbl per million ft<sup>3</sup>

### Rich gas condensate:

Generates a larger value volume of liquid, generally more than 150 bbl per million ft<sup>3</sup>



Liquid Drop-out

Back

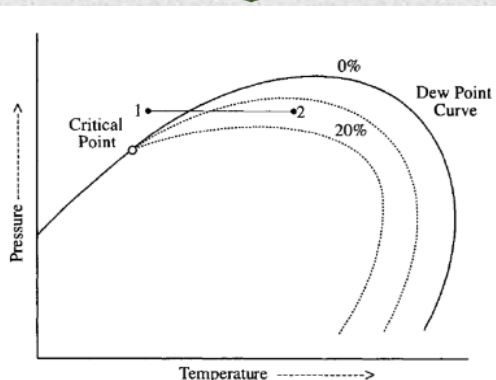
## Other Retrograde Phenomena

Gas

Retrograde Condensation



Isobaric Increase of  
Temperature

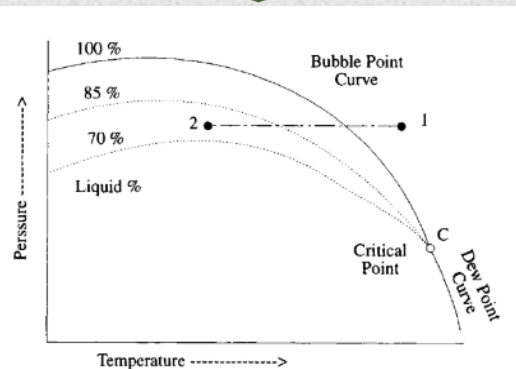


Liquid

Retrograde Vaporization



Isobaric Decrease of  
Temperature



## Volatile Oil

نکات:

- دمای مخزن کمتر از دمای نقطه بحرانی و بسیار نزدیک به آن
- نقطه ی دما و فشار جداسازهای سطحی داخل پوش فازی
- همراه نفت مقداری آب و مقدار زیادی گاز تولید خواهد شد.

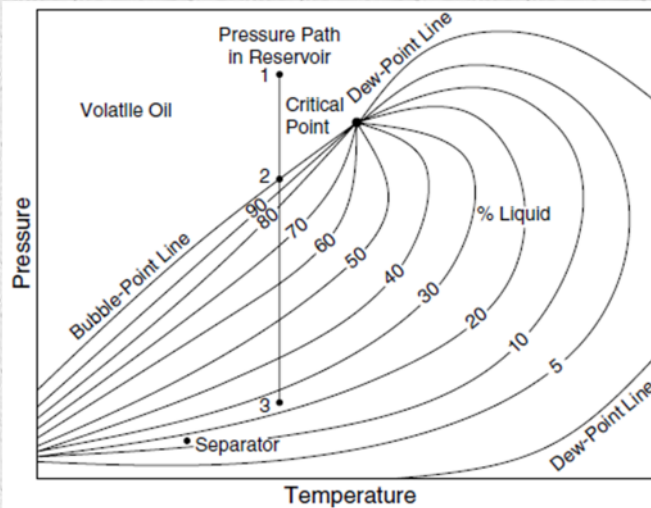
$$2000 < R_s < 3300 \frac{Scf}{STB}$$

$$API > 40$$

$$B_o > 2 \frac{bbl}{STB}$$

$$12.5\% < C_{7+} < 30\%$$

Color = Orange  
to greenish brown



## Black Oil

نکات:

- دمای مخزن کمتر از دمای نقطه بحرانی
- نقطه ی دما و فشار جداسازهای سطحی داخل پوش فازی و بسیار نزدیک به منحنی حباب
- همراه نفت مقدار کمی گاز و مقداری آب تولید خواهد شد.

$$R_s < 2000 \frac{Scf}{STB}$$

$$API < 45$$

$$B_o < 2 \frac{bbl}{STB}$$

$$C_{7+} > 30\%$$

Color = Very Dark  
to greenish brown

