



Hydratdannelse og metanproduksjon fra gasshydrat

-

produksjonsmetoder og resistivitetsutvikling

Masteroppgave i reservoarfysikk

av

Jonas Odland

Institutt for fysikk og teknologi

Universitetet i Bergen

Norge

November 2009

Sammendrag

Ved høye trykk og lave temperaturer kan vannmolekyler danne strukturelle bur rundt et gjestemolekyl. Denne substansen er da i fast form og kalles hydrat. I naturlig forekomst av gasshydrat er metan det vanligste gjestemolekylet. Energi lagret i gasshydrat er estimert til det dobbelte av all energi lagret i fossilt brennstoff. Det er nylig vist at injeksjon av CO₂ i metanhydrat kan føre til produksjon av metan, lagring av CO₂ og unngå nedsmelting av hydrater med assosiert vannproduksjon.

Eksperimentene ble utført ved bruk av fire eksperimentelle oppsett, hvorav to ble installert som del av oppgaven. Resistivitetsutvikling som følge av hydratdannelse ble målt og vurdert som indikator på hydratdannelse. Basert på spontanutvekslingen mellom CO₂ og CH₄ ble metan produsert ved injeksjon av CO₂ i oppsprukket kjerneprøve og kjerneprøve inneholdende fritt vann etter endt hydratdannelse. Denne produksjonsmetoden ble verifisert ved MRI-avbildning og ved gaskromatografi av produsert gass fra kjerneprøve uten fritt vann. Produksjon fra gasshydrat gjennom trykkavlastning er hittil den eneste metoden forsøkt i stor skala. Det ble derfor utført et eksperiment basert på reduksjon av poretrykket til dissosiasjon av hydrat ble observert for å sammenligne med metoden å injisere CO₂.

Før massiv hydratdannelse startet ble reduksjon i resistivitet observert. Foruten reduksjon i temperatur skyldtes dette økt saltinnhold i fritt porevann. Ved økt hydratmetning ble det målt økt resistivitet, hvorav et eksperiment viste stabilitet i resistivitet ved endt hydratdannelse. Alle tre resultatene viste sammenheng mellom resistivitetsutvikling og hydratdannelse.

Gasspermeabiliteten ved ulike hydratmetninger ble målt. Resultatene i denne oppgaven tilsier svært lav permeabilitet ved hydratmetning over 60 %. Basert på materialbalanse og sammenligning av MRI-intensiteter ble metanproduksjon bestemt for samtlige produksjonseksperiment. Injeksjon av CO₂ i kjerneprøve med metanhydrat gav utvinningsgrad på 42 og 62 %. CO₂-hydrat ble også dannet med fritt vann under denne produksjonsmetoden.

Anerkjennelse

Jeg vil gjerne takke Arne Graue og Geir Ersland for veiledning, tilgjengelighet, motivasjon og støtte gjennom denne oppgaven.

Takk til James Howard og Jim Stevens ved Conoco Phillips i Bartlesville for eksperimentelle råd, instruksjoner og for å la meg komme over og benytte meg av deres laboratorium.

Tusen takk til Knut Arne Birkedal for gode råd og motivasjon. Det har vært en glede å jobbe med deg på laboratoriet. Tusen takk for omvisning og godt selskap i Bartlesville.

Tusen takk til mine foreldre og søsken som har bistått med støtte og motivasjon. Jeg er heldig som har dem.

Tusen takk til Reidar Grønsdal for gode samtaler og motivasjon.

Tusen takk til alle sammen!

Bergen, november 2009

Jonas Odland

Innholdsfortegnelse

Sammendrag	iii
Anerkjennelse	iv
Innholdsfortegnelse	v
Introduksjon	vii
DEL 1 - TEORI	1
Kapittel 1 - Fundamentale prinsipper	2
1.1 Gasshydrat	2
1.1.1 Vannmolekylet	2
1.1.2 Vannets egenskaper	4
1.1.3 Likheter mellom is og hydrat	6
1.1.4 Hydratstrukturer	6
1.1.5 Kinetikk ved hydratdannelse	9
1.1.6 Termodynamikk	13
1.1.7 Teorier rundt hydratdannelse	16
1.1.8 Variabler og effekter med signifikant eksperimentell betydning	18
1.1.9 Hydratdannelse i fritt volum	20
1.2 Hydratdannelse i porøse medier	21
1.2.1 Porøsitet	21
1.2.2 Permeabilitet	22
1.3 Hydrat – en levedyktig energikilde	25
1.3.1 Hydratreservoar	26
1.3.2 Produksjonsscenarioer	26
1.3.3 Mulige problemer ved produksjon fra hydratreservoarer	28
Kapittel 2 – Avbildningsteknikker	29
2.1 NMR	29
2.2 Resistivitet	33
DEL 2 – EKSPERIMENTELL BESKRIVELSE	36
Kapittel 3 - Eksperimentelt	37
3.1 Det porøse mediets egenskaper	37
3.2 POM-distansestykke og montering	38
3.3 Eksperimentelt forløp og oppsettsbeskrivelse	39
3.3.1 Omslutningstrykk	39
3.3.2 Nedkjøling	40
3.3.3 Eksperimentelt oppsett for permeabilitetsmålinger og metanproduksjon ved trykkavlastning (oppsett 1)	40
3.3.4 Eksperimentelt oppsett for metanproduksjon ved CO ₂ -injeksjon (oppsett 2)	42
3.3.5 Eksperimentelt oppsett for måling av resistivitetsutvikling under hydratdannelse (oppsett 3)	43
3.3.6 Eksperimentelt oppsett ved bruk av MRI	45
3.4 Eksperimentelle prosedyrer	48
3.4.1 Prosedyre for permeabilitetsmålinger	48
3.4.2 Prosedyre for resistivitetsmålinger	49
3.4.3 Prosedyre for metanproduksjon ved trykkavlastning	49
3.4.4 Prosedyre for metanproduksjon ved injeksjon av CO ₂ , hel kjerne uten fritt vann	49

3.4.5 Prosedyre for eksperimentelle forsøk utført ved ConocoPhillips Technology Center i Bartlesville, Oklahoma, USA	50
Kapittel 4 - Resultat og diskusjon	51
4.1 Hydratdannelse i porøse medier	51
4.1.1 Metankonsum ved hydratdannelse	51
4.1.2 Fyllfraksjon	52
4.2 Resistivitetsutvikling under hydratdannelse	53
4.3 Naturgassproduksjon fra CH ₄ -hydrat ved trykkavlastning	60
4.3.1 Dannelse av CH ₄ -hydrat, DP1	60
4.3.2 Metanproduksjon ved trykkavlastning	61
4.4 Metanproduksjon ved CO ₂ -injeksjon, hel kjerne	62
4.4.1 Metning og hydratdannelse, C1	63
4.4.2 Metanproduksjon	63
4.5 Metanproduksjon fra hydrat i kjerneprøve inneholdende fritt vann	64
4.5.1 Dannelse av CH ₄ -hydrat, C2	64
4.5.2 MRI-intensitet som følge av N ₂ -flømning	66
4.5.3 Metanproduksjon ved CO ₂ -injeksjon	67
4.5.4 Permeabilitetsmålinger	68
4.5.5 Dissosiasjon av hydrat ved injeksjon av Fluorinert	70
4.6 CO ₂ -injeksjon i kjerneprøve med POM distansestykke	71
4.6.1 Hydratdannelse, C3	71
4.6.2 Metanproduksjon ved CO ₂ -injeksjon	73
4.7 Usikkerheter	74
4.7.1 Usikkerheter gjeldende for alle eksperimentelle oppsett	75
Konklusjoner	77
Oppsummering av konkrete konklusjoner	78
Referanser	80
DEL 3 – VEDLEGG	83
Appendiks A – Kjerneinformasjon og eksperimentelle resultat	86
A1 - Oversikt over kjerneparametre og fluidtilstander før og etter hydratdannelse.	86
A2 – Injeksjon av CO ₂ i hel kjerne.	87
Forhold CH ₄ /CO ₂ funnet ved gasskromatografi	87
Produsert metan fra hydratformasjon	89
A3 – Tettheter for CH ₄ og CO ₂ ved ulike trykk og temperaturer	90
A4 – Målte permeabiliteter	91
A5 – Resistivitetsmålinger	92
A6 – Produksjonsberegning ved sammenligning av MRI-intensitet	94
Appendiks B – Eksperimentelle oppsett	95
B1 – Oppsett 1	95
B2 – Oppsett 2	96
B3 – Oppsett 3	97
B4 – Oppsett 4	98

Introduksjon

Naturlig gasshydrat er ved høye trykk og lave temperaturer fast fase bestående av vann og gass. Denne substansen har mange likheter til vanlig is, men avviker noe i fysiske egenskaper. Grunnen til denne forskjellen er hydratets oppbygning, hvor vannmolekyl omringer og fanger et gassmolekyl. Egenskapen å danne bur rundt et annet hydrofobisk molekyl ved lave temperaturer og høye trykk, gjør at hydrater faller inn under gruppen klatrat. Typiske gjestemolekyl i gasshydrat er metan, etan, propan eller karbondioksid, hvor metan er den vanligste hydraterdannende gassen med tanke på naturlig forekomst. I denne oppgaven blir derfor metan benyttet som hydraterdanner hvor på den siden ble forsøkt produsert gjennom trykkavlastning eller injeksjon av CO₂.

Lenge har dannelse av hydraterplugg i rørledninger vært et problem innen petroleumsindustrien (Hammerschmidt, 1934). Plugging av transport- og produksjonsrør tar tid å reparere, og involverer en viss risiko. For å komme utenfor betingelsene for hydraterstabilitet kan trykket reduseres. Hydrater vil da dissosiere, og da først langs rørveggen. Dersom det er et trykkfall over hydraterpluggen, kan en slik operasjon føre til at pluggen blir et høyhastighetsprosjektil og gjøre alvorlig skade på utstyr og mennesker. En annen måte å fjerne slike plugg på er å injisere inhibitorer som metanol. På denne måten kan man unngå det farlige trykkfallet. Grunnet plugging av rørledninger har hydrater vært i fokus i industrien i en årrekke. Men gasshydrat representerer også en enorm potensiell energikilde, hvor de naturlige forekomstene er lokalisert i områder med permafrost eller i submarine omgivelser. Energi lagret i gasshydrat er estimert til å være det dobbelte av all energi lagret i fossilt brennstoff - olje, konvensjonell gass og kull (Kvenvolden, 1988). Dette tilsvarer en gassmengde på $1-120 \times 10^{15} \text{ m}^3$ (Sloan & Koh, 2008). Usikkerheten til disse estimatene er derimot ganske signifikante, men selv et restriktivt estimat tilsier at hydrater representerer en betydelig energikilde. Forbrenning av gassen lagret i hydrater utgjør også en renere form for energi enn hva forbrenning av olje utgjør. Dagens bekymring rundt jordens klimaforandring som følge av CO₂-utslipp, resulterer i økt interesse for hydrater som energikilde.

Et foreslått produksjonsscenario for naturgassproduksjon fra gasshydrater er å injisere CO₂ inn i formasjonen av metanhydrater. CO₂-molekyl bytter da plass med de opprinnelige fangede metanmolekylene og danner ny hydraterstruktur med CO₂ som gjestemolekyl (Ebinuma, 1993). Dette produksjonsscenarioet er ikke bare mer miljøvennlig, men etterlater også en mer

termodynamisk stabil hydratformasjon. Den økte stabiliteten av hydrater kan redusere dissosiasjon av naturlige hydrat og dermed også forhindre gass i å lekke opp til overflaten. Hansen (2004) mener en reduksjon i lekkasje fra metanhydrat og metanutslipp kan veie opp for den negative klimapåvirkningen fra CO₂-utslipp. FNs klimapanel rapporterer om alvorlige konsekvenser for klimaet grunnet antropogener forstyrrelser (IPCC, 2007) med økende CO₂-utslipp. En produksjonsmetode basert på et vinn-vinn prinsipp; hvor CO₂ injiseres og lagres i hydratresevoaret samtidig som naturgassen blir produsert, er derfor svært attraktivt. En produksjonsmetode basert på spontanutveksling av CO₂ og CH₄, uten tilført energi og smelting av hydrater er eksperimentelt demonstrert av Graue et al. (2006). Teoretiske beregninger (Kvamme, 1996) har tidligere indikert at en slik utveksling ville være mulig

Ekspirimeter basert på spontanvekslingen mellom CO₂ og CH₄ er i denne oppgaven sammenlignet med gassproduksjon ved trykkavlastning. Ved MRI-avbildning ble gassproduksjon fra dissosiert metanhydrat, samt dannelse av CO₂-hydrat detektert. Produksjon ved injeksjon av CO₂ har vist fordelsmessige funksjoner, lagring av CO₂, unngå nedsmelting av hydrater med assosiert vannproduksjon – og produksjon av metan. Denne masteroppgaven hadde som målsetting å reprodusere disse målingene, sammenligne med trykkavlastning, måle gasspermeabilitet i hydrat og spesielt undersøke muligheten for bruk av resistivitet for måling av hydratmetninger.

DEL 1 - TEORI

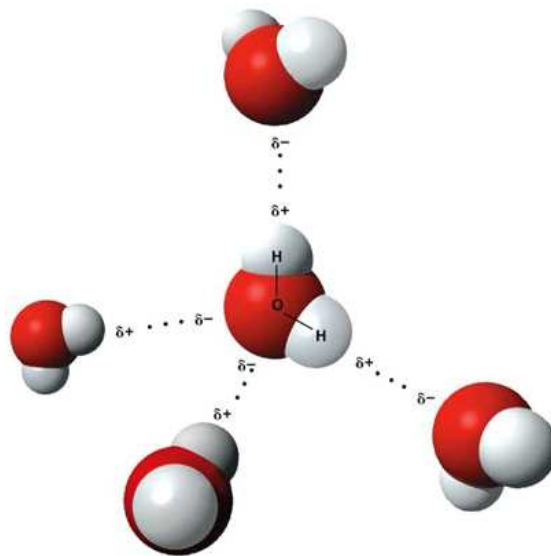
Kapittel 1 - Fundamentale prinsipper

1.1 Gasshydrat

Hydrat er et fast stoff sammensatt av vann og gass. Makroskopisk ligner hydrat på vanlig is og har også mange av de samme egenskapene. Strukturmessig har denne substansen klatrategenskaper. Ordet klatrat kommer fra det latinske ordet "clatratus" som betyr gitter. Vannmolekylene i hydrat er bundet sammen i et åpent strukturelt gitter, som innkapsler et hydrofobisk gjestemolekyl for å opprettholde klatratstrukturens stabilitet. Vannmolekyl er hovedkomponenten i gasshydrater, og det er dermed essensielt å ha litt grunnleggende kunnskap rundt vannmolekylet.

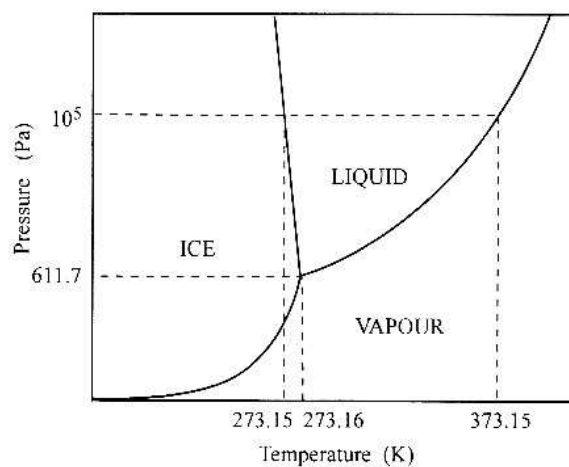
1.1.1 Vannmolekylet

Vannmolekylet, H_2O , består av to hydrogenatom og ett oksygenatom. Måten oksygenet trekker på hydrogenatomene blir forklart gjennom antall valenselektroner. Hydrogen har elektronkonfigurasjon $1s^1$ og mangler ett elektron for å få et komplett valensskall. Oksygen har elektronkonfigurasjon $1s^2 2s^2 2p^4$ og mangler to valenselektron. Oksygenatomet og hydrogenatomene binder seg da sammen ved deling av elektroner. Dette kalles for et kovalent bånd. Siden oksygenatomet har en elektronegativitet på 3.44, og hydrogenatomene har en elektronegativitet på 2.20, vil de delte elektronene bli trukket litt vekk fra hydrogenkjernene og etterlate dem noe mer positivt ladet. De to gjenværende elektronene på motsatt side av oksygenatomet er sterkt negativt ladet og vil prøve å øke avstanden fra hverandre til det maksimale. På grunn av disse repulsive kreftene vil de delte elektronene bli presset tettere sammen og stabiliseres med en vinkel rundt 104,5 grader. Resultatet er et vannmolekyl med to poler og fire ladninger (figur 1.1). Denne typen bånd mellom atomer, hvor elektroner forflytter seg og hvor det skjer en forandring i ladning, kalles et polart kovalent bånd.



Figur 1.1 – Vannmolekyl som tiltrekkes hverandre og kobles sammen ved hydrogenbindinger (Mañas, 2007).

På grunn av vannmolekylets polaritet kan det koble seg sammen med fire andre vannmolekyl gjennom hydrogenbånd. Resultatet er et nettverk av vannmolekyl som danner substansen vann. Hydrogenbindinger er elektrostatiske tiltrekninger mellom positive og negative ladninger, og bindingene blir betraktet som veldig svake. Slike bånd er et resultat av van der Waals-Keesom-kraften, og de er sterke nok til å holde molekylene sammen. Van der Waals-Keesom-kraften påvirker noen av de viktigste egenskapene til vann, og kraften er en av grunnene til den relativt høye entalpien for fusjon og fordampning siden det kreves mer energi for å kunne bryte hydrogenbåndene mellom molekylene.



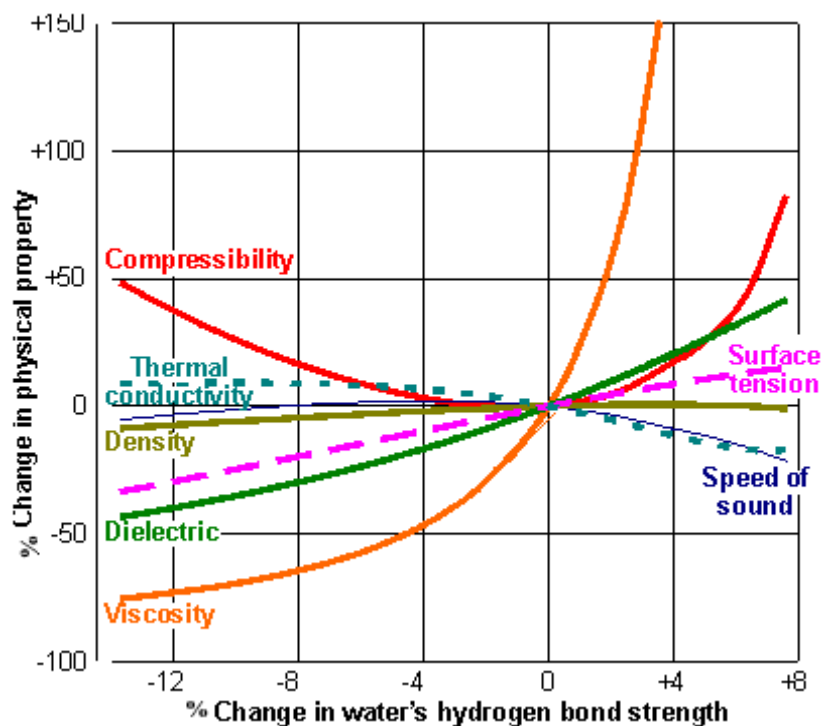
Figur 1.2 – Fasediagram for is, vann og damp (Travesset, 2008).

Siden temperaturen for solidifisering og fordampning av vann er innenfor de temperaturer som er aktuelle på jordens overflate, er vann den eneste substansen som oppstår naturlig i tre faser - is, vann og damp, som vist på figur 1.2. Hver kontinuerlige linje representerer en fasegrense, og en liten variasjon i temperatur eller trykk kan føre til en rask overgang mellom to fysiske tilstander. De tre fasegrensene konvergerer mot et samlet trippelpunkt hvor en liten forandring i trykk eller temperatur resulterer i en av disse tre fasene. Grunnet det faktum at is minner mye om hydrat og dets strukturer, vil kapittel 1.1.3 omhandle vann i denne tilstanden og dets likheter med hydrat.

1.1.2 Vannets egenskaper

På grunn av vannmolekylets naturlige polaritet vil molekylene i flytende og fast fase virke sterkt på hverandre. Ioneparet og de to hydrogenatomene gjør det mulig for et vannmolekyl å binde seg til fire andre, som vist i figur 1.1. Vannmolekylet blir da sentrert i et tetraeder omringet av fire andre. Ved 25°C er avstanden mellom disse 2.82 Å, og molekylene er plassert med en vinkel på 109.47° i forhold til hverandre (Chaplin, 2008). Lengden på slike bånd varierer med temperatur og trykk (Eisenberg & Kauzmann, 1969). Ved høye temperaturer vil orienteringen av vannmolekylene avvike fra å være helt tetraedrisk. Grunnet vannets retningsbestemte hydrogenbånd vil antall nabomolekyl være begrenset.

Vann har mange anormale egenskaper, hvor mange direkte eller indirekte er et resultat av hydrogenbindingene. Fra figur 1.3 ser vi at dersom hydrogenbåndets styrke hadde avveket med bare få prosent, ville det følge store forandringer i vannets fysiske egenskaper. Dette ville igjen fått store følger for livet på Jorden. Blant noen av de anormale egenskapene er vannets store varmekapasitet og høye termiske konduktivitet som kombinert med den relativt høye entalpien for fusjon og fordampning, gjør det mulig å beherske klimaet ved å være en buffer for store temperaturvariasjoner. Vannmolekylets naturlige polaritet er også en av grunnene til hvorfor vann er et godt løsemiddel. Hydrofile substanser blir omringet av relativt små vannmolekyl hvor de positive dipolene trekker på de negativt ladede komponentene i løsningen. Et typisk eksempel funnet i naturen er NaCl, som består av et Na⁺ kation og et Cl⁻ anion. Disse ionene blir lett transportert vekk fra sin opprinnelige krystallinske struktur og innløst i vann



Figur 1.3 – Små prosents forandring i hydrogenbåndets styrke gir opphav til store forandringer i fysiske egenskaper som smeltepunkt, boblepunkt, tetthet, og viskositet (Chaplin, 2008).

En annen kuriositet ved vann er at i gassform er det en av de letteste gassene man kjenner til. Som væske har den høyere tetthet enn forventet, mens i fastform er den lettere enn forventet. Som alle andre væsker øker tettheten til vann ved nedkjøling fra romtemperatur, men ved 3.98°C når vannets tetthet et maksimum hvor videre nedkjøling fører til en reduksjon i tetthet. Dette er et resultat av at atomene nyorienteres til en bestemt stilling hvor formen av et vannmolekyl og dets hydrogenbånd opptar mer plass i fast form enn i flytende form (Carrol, 2003). Selv om denne egenskapen ikke er unik for vann, har den stor betydning i naturen. Eksempelvis vil denne egenskapen hindre innsjøer og elver fra å bunnfryse, ved at varmførende strømmer av vann med høyest tetthet synker til bunn. Denne prosessen foregår til hele innsjøen holder 3.98°C. Videre nedkjøling fører til isdannelse på overflaten. Isdannelse på overflaten forekommer normalt ved 0°C. Likevel kan underkjøling opprettholde flytende fase helt ned til -42°C (Chaplin, 2008).

1.1.3 Likheter mellom is og hydrat

- Hydratets hydrogenbindinger er 1 % lengre enn i vann (0,9584 Å) (Davidson, 1973).
- Vinklene mellom oksygenmolekylene i is I_h^1 er bortimot det samme som for et perfekt tetraeder (109,5°). De samme vinklene i hydratet avviker med 3,7° og 3° respektivt for sI og sII (Sloan & Koh, 2008, s. 92).
- Den dielektriske konstanten for sI og sII (~58 ved 0°C) indikerer en hurtig nyorientering av molekyl relativt til andre faste stoffer. Men på grunn av høyere konsentrasjon av hydrogenbindinger, er dette likevel bare halvparten av hastigheten til molekylen i is (Sloan & Koh, 2008, s. 95).
- Krystallinske defekter er avhengig av diffusjonshastigheten til vannmolekylene. Slike defekter er grunnen til isens evne til å bevege seg. Vannmolekyl diffunderer med en størrelsesorden på to raskere i is enn i hydrat, og is kan dermed bevege seg raskere enn hydrat som har mer enn 20 ganger større mekanisk styrke (Durham, Kirby, Stern, & Zhang, 2003).
- Seismiske målinger har vist høyere kompresjonshastigheter (P-bølger) i is enn i hydrat. Noe som indikerer høyere kompressibilitet for hydrat (Sloan & Koh, 2008, s. 96-98).
- Gjestemolekylet i hydratburet beveger seg innharmonisk om et bestemt punkt. Slike bevegelser fører til en spredning av kolliderende fononer². Et resultat av dette er lavere termisk konduktivitet for hydrat (Sloan & Koh, 2008, s. 100).
- Termisk ekspansjon er høyere for hydrat enn is. Dette skyldes at gjestemolekylet kolliderer med veggene i buret og svekker dermed vekselvirkningene mellom vannmolekylens hydrogenbindinger, og danner en innharmonisk oppførsel i molekylgitteret (Sloan & Koh, 2008).

1.1.4 Hydratstrukturer

Hydrat består av spesifikke kombinasjoner av små og store bur med innfangede hydratdannende molekyl. Hvilke bur som dannes, er til dels avhengig av geometrien og

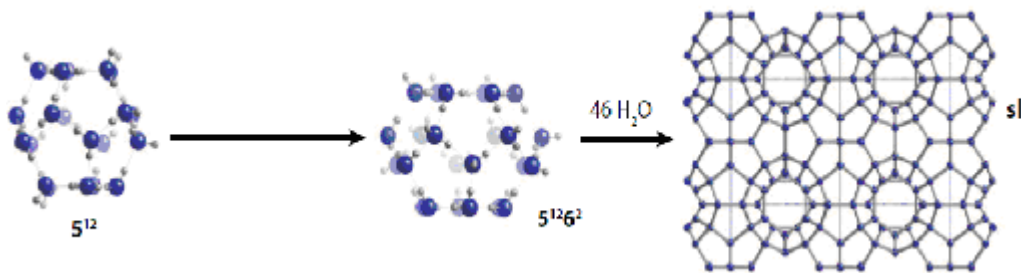
¹ Vanlig is med heksagonal krystallstruktur

² Kollektiv eksitasjon i krystall.

størrelsen til det fangede molekylet, og hver kombinasjon av bur krever et visst antall vannmolekyl liggende rundt for å holde disse på plass.

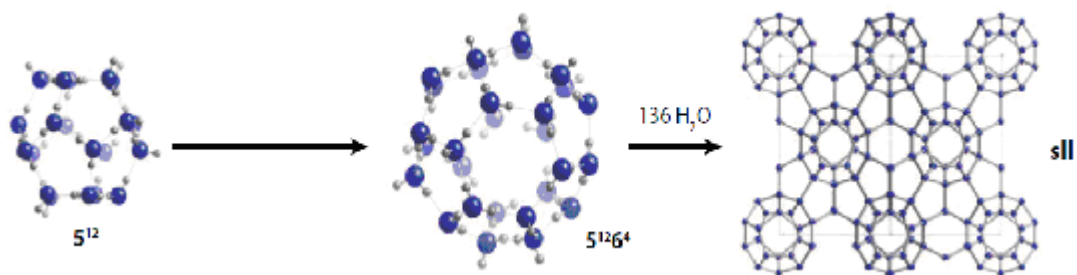
Det er mange forskjellige hydrattstrukturer, men kun tre er rådende grunnet at de er kjent for å dannes med hydrokarbongass: de kubiske strukturene I og II og den heksagonale strukturen H (Makogon, 1997). Siden struktur H har til gode å bli funnet utenfor laboratoriet (Liu & Flemings, 2007), vil teorien videre konsentrere seg om sI og sII.

Hydrattstrukturer består av flere polyederformede bur. Derfor vil sammensetning av burene bli presentert ved nomenklaturen $n_i^{m_i}$ (Jeffrey, 1984), hvor n_i representerer antall kanter på polyederet i , og m_i er antall polyeder i . Eksempelvis vil beskrivelsen av en kube være 4^4 .



Figur 1.4 - Oppbygning av krystallstruktur I (redigert illustrasjon fra Hester & Brewer (2009))

Krystallstruktur I består av et kubisk gitter med dimensjon 12,03 Å per krystallcelle. Hver krystallcelle består av to pentagonale dodekaedre (5¹²) og seks tetrakaidekaedre (5¹²6²), hvor 46 vannmolekyl holder polyedrene sammen gjennom hydrogenbindinger. I 3D kobles polyedrene sammen gjennom sine kanter. Struktur I kan stabiliseres av gjestemolekyl med diameter mellom 4,2 og 6 Å. For små bur inkluderer dette metan (CH₄), hydrogensulfid (H₂S), og karbondioksid (CO₂). For store bur inkluderes også etan (C₂H₆). Dette er den eneste krystallstrukturen som kan dannes som ren metanhydrat.



Figur 1.5 - Oppbygning av krystallstruktur II (redigert illustrasjon fra Hester & Brewer (2009))

Krystallstruktur II består også av et kubisk gitter hvor en krystallcelle har en dimensjon på 17,3 Å. Hver krystallcelle består av 16 pentagonale dodekaedre (5^{12}) og åtte heksakaidekaedre ($5^{12}6^4$). Disse holdes sammen ved sine 136 vannmolekyl som inngår i strukturen. I 3D dannes struktur II gjennom koblinger mellom sideflatene til 5^{12} -burene. I motsetning til struktur I er struktur II avhengig av et større gjestemolekyl, med diameter mellom 6 og 7 Å, for å stabilisere $5^{12}6^4$ -burene. Det minste molekylet som er i stand til dette, er propan (C_3H_8) (Sloan, 2003). For stabilisering av de små burene må gjestemolekylets diameter være mindre enn 4,2 Å.

Et polyeder holdes stabilt av gjestemolekylets svake disperse van der Waals-krefter. For at disse kreftene skal hindre kollaps, er forholdet mellom gjestemolekylets og burets størrelse estimert til å måtte være mellom 0,76 (Sloan & Koh, 2008).

Selv om et gjestemolekyl vil kunne passe inn og stabilisere et lite bur, viser NMR³ og røntgen at store bur nesten alltid blir foretrukket, uavhengig av gjestemolekylets størrelse. Med andre ord vil de store burene $5^{12}6^2$ og $5^{12}6^4$ i hydratstrukturene, sI og sII, dominere hydratdannelsesprosessen (Yousif, 1994). Tabell 1.1 gir oversikt over de viktigste geometriske egenskapene til struktur I og struktur II.

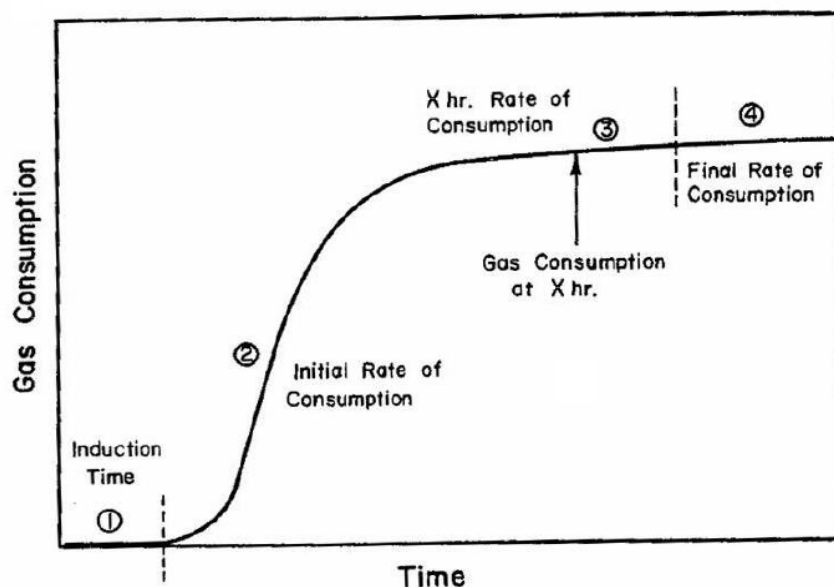
³ Nuclear Magnetic Resonance

Tabell 1.1 - *Strukturgeometri (Sloan & Koh, 2008).*

Hydratets krystallstruktur	I		II	
	Lite	Stort	Lite	Stort
Bur				
Beskrivelse	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$
Antall bur per celle	2	6	16	8
Gjennomsnittlig burradius ^a (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73
Variasjon i radius ^b (%)	3,4	14,4	5,5	1,73
Antall vanmolekyl per bur ^c	20	24	20	28

1.1.5 Kinetikk ved hydratdannelse

Kinetikk ved hydratdannelse eller dissosiasjon blir betraktet som det mest interessante og utfordrende emnet rundt hydrater. Kunnskap rundt hydratdannelse er spesielt viktig for å unngå plugging av transport og produksjonsrør. Til tross for den store mengden data som er blitt tilgjengelig gjennom eksperimentelt arbeid, er det vanskelig å finne en sammenheng som gir informasjon rundt hydratdannelsens begynnelse. Eksperimenter har vist at den metastabile perioden (induksjonstiden) er avhengig av det eksperimentelle oppsettet, tilstedeværelsen av substratmaterial, vannets historie, vann- og gasskomposisjon, trykk og temperatur, nedkjølingsrate, og om det er en statisk eller dynamisk tilstand (Makogon, 1997). Selv om variablene i systemet holdes konstant, vil induksjonstiden variere. Denne perioden blir derfor betraktet som en stokastisk prosess.



Figur 1.6 - Gasskonsum ved hydratdannelse. Etter hvert som induksjonstiden går mot slutt og hydratvekst starter vil konsumet av CH_4 følge et eksponentielt mønster (Sloan, 1998).

Induksjonstiden starter når et hydratkrystall blir dannet (til venstre på figur 1.6). Dette er en tilfeldig mikroskopisk prosess og kan ikke bli detektert makroskopisk. Med det samme en labil klase med vann og gassmolekyl er blitt dannet, vil de begynne å agglomerere ved å dele overflater, men før en kritisk størrelse er nådd vil dannelse og dissosiasjon skje tilfeldig. Det er ikke før etter denne kritiske størrelsen at hydratet vil vokse jevnt. Denne forsinkelsen skyldes:

- Nyorientering av hydratets kontaktflater
- Nyorientering gjennom hele hydratet
- Påvirkninger fra den solide overflaten
- Ved heterogen hydratdannelse (HEN) vil tilstedeværelsen av en hydratfilm på grenseflaten mellom to faser øke den makroskopiske induksjonstiden.

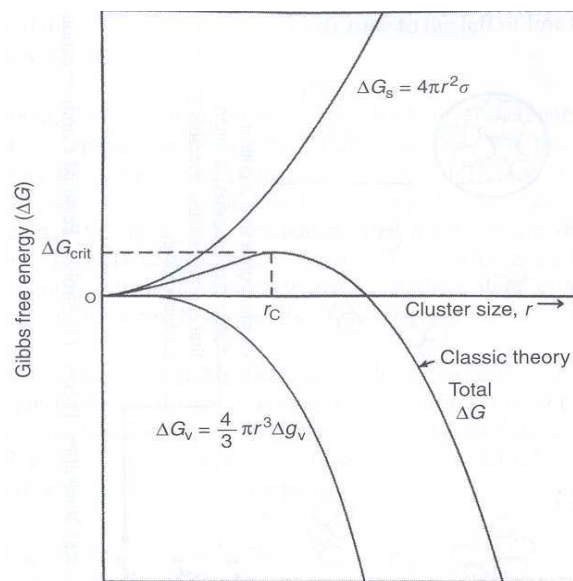
Veksten av klaser blir påvirket av to motstridende prosesser - den ene fører til lavere energitilstand mens den andre fører til mer fri energi. Klassisk kjernedannelsesteori beskriver Gibbs frie energi som summen av bidraget fra arbeidet påført omgivelsene gjennom dannelse av ny fase og fra arbeidet relatert til selve faseovergangen. De konkurrerende prosessene blir framstilt gjennom følgende formler:

Bidraget fra omgivelsene: $\Delta G_s = 4\pi r^2 \sigma$ 1.1

Bidraget fra bulkfasen: $\Delta G_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g_v$ 1.2

Hvor Δg_v er forandring i fri energi per volumenhet, σ er grenseflatespenning, og r er klases radius. Fra klassisk kjernedannelsesteori får vi da den totale forandringen i Gibbs frie energi:

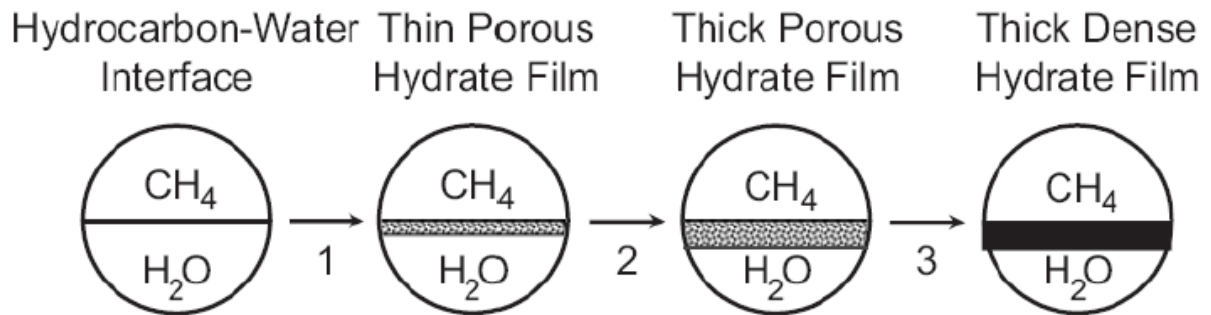
Total energiforandring: $\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v$ 1.3



Figur 1.7 – Gibbs frie energi som funksjon av klases størrelse

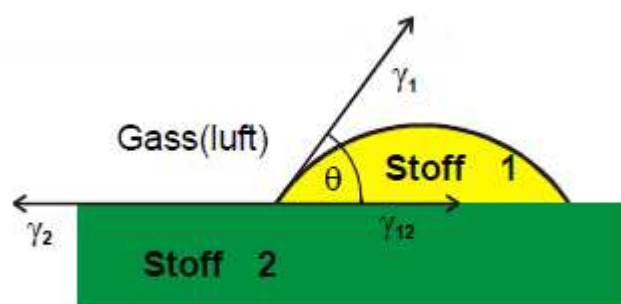
I litteraturen refereres det til to ulike typer hydratdannelse, avhengig av fasene tilstedet. Homogen hydratdannelse (HON) er et sjeldent fenomen, og forekommer ved systemer fraværende for urenheter. For at slike prosesser skal oppstå må store mengder gass være innløst i vann, noe som er uvanlig for upolare gasser som CH_4 . Dette ville resulterte i en positiv Gibbs frie energi og er derfor ikke en spontan prosess. Heterogen hydratdannelse (HEN)

forekommer derimot på grenseflaten mellom to ulike faser hvor urenheter som støv og andre overflater mest sannsynlig er tilstedet (se figur 1.8)



Figur 1.8 – Vekst av hydrat oppstår mest sannsynlig på grenseflaten mellom vann og gass, hvor begge komponentene er lett tilgjengelig. Først vil en tynn porøs hydratfilm dannes og vokse inn i vannfasen, for så å resultere i en tykk isolerende hydratfilm (Taylor, Miller, Koh, & Sloan Jr, 2007).

Med tilstedeværelsen av mikropartikler eller en overflate øker sannsynligheten for hydratdannelse. Et fluid har en viss fuktpreferanse til en annen fase. Resultatet er en kontaktvinkel θ mellom de to respektive substansene (se figur 1.9),



Figur 1.9 – Værningsvinkel θ mellom stoff 1 og stoff 2. Stoff 1 er da mer fuktende på overflaten til stoff 2 enn hva gass(luft) er (F. K. Hansen).

For HON tilfellet hvor det ikke er overflate eller substrat tilgjengelig er det en kritisk Gibbs fri energi for hydratdannelse, gitt som

$$\Delta G_{kritisk} = 4\pi\sigma r_c^3/3 \quad 1.4$$

Dersom tilfellet er HEN, må kontaktvinkelen inkluderes i formelen over, og vi får da

$$\Delta G'_{kritisk,HEN} = \phi\Delta G_{kritisk} \quad 1.5$$

Hvor

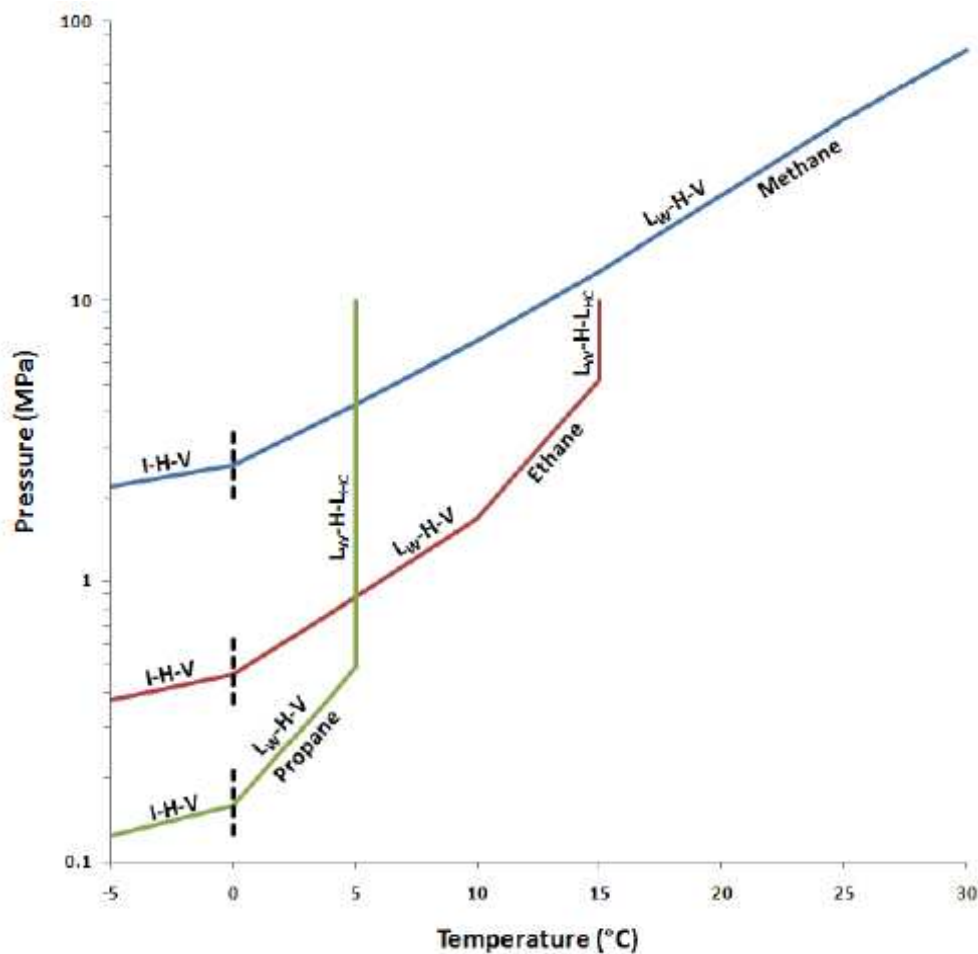
$$\phi = \left[(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \right] / 4 \quad 1.6$$

Dersom kontaktvinkelen er $\theta = 180^\circ$, har substratet ingen fuktpreferanse til fasen, og kritisk Gibbs fri energi blir den samme for tilfellet HEN som for HON. Dersom vætningsvinkelen derimot er 0° , noe som korresponderer til fullstendig vætende, nærmer $\Delta G_{kritisk}$ seg null, og den kritiske radiusen som trengs for vekst, er drastisk redusert. I dette studiet blir hydrat dannet i Bentheim sandstein – en stein som har en sterkt vannfuktende preferanse. Ved bruk av denne bergarten vil den kritiske radiusen være svært lav og induksjonstiden vil bli kortere. Eksperimenter gjort av Long og Sloan (1996), viser at hydratdannelse oppstår oftest på grenseflaten mellom gass og vann, vist på figur 1.8. Dette er i logisk samsvar med at konsentrasjonene av hver fase er høyere i dette området enn noe annet sted. Ifølge Chaplin (2008) vil klaser av vannmolekyl holde seg innenfor 250 nanometers avstand fra grenseflaten, hvor så gassmolekyl vil bindes til klasene gjennom van der Waals interaksjoner. I et system med CH₄ og vann vil hydratdannelsen vanligvis forekomme på gassiden på grunn av den store mengden gass som er nødvendig for dannelse (15 %). Så høye gasskonsentrasjoner er vanligvis ikke å finne innløst i vann. I tillegg er Gibbs fri energi for dannelse lavere her.

1.1.6 Termodynamikk

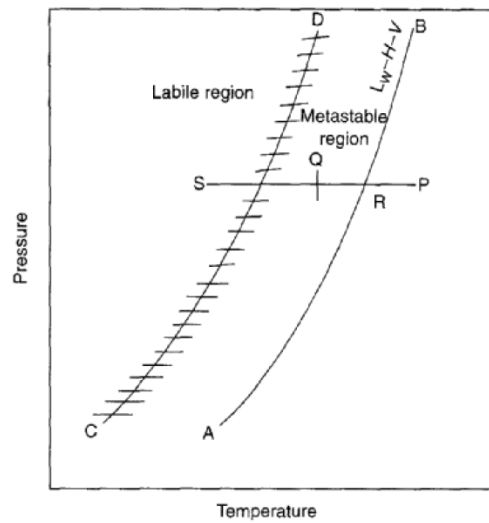
Naturlig gasshydrat dannes i omgivelser med høye trykk og lave temperaturer. Typiske områder med slike betingelser er marine kontinentalsokler eller områder med permafrost. Gjestemolekylet influerer ikke bare krystallstrukturen, men det definerer også PT-betingelsene (trykk og temperatur) for når hydratdannelse finner sted. Lette hydrokarboner,

eksempelvis metan, trenger signifikant høyere trykk for å danne hydrat enn tyngre komponenter, som propan og etan. Hovedgrunnen til dette er at mindre molekyler trenger systemer med mer energi for at polyedrene i hydratstrukturen skal holdes stabil. Figur 1.10 viser hvordan ulike gasser danner hydrat ved ulike energitilstander. Dette gjelder også for blandinger av hydrokarbongass, hvor mindre tilsetninger av etan i metangass vil redusere temperaturen og trykket som trengs for hydratdannelse (Sloan, 1998).

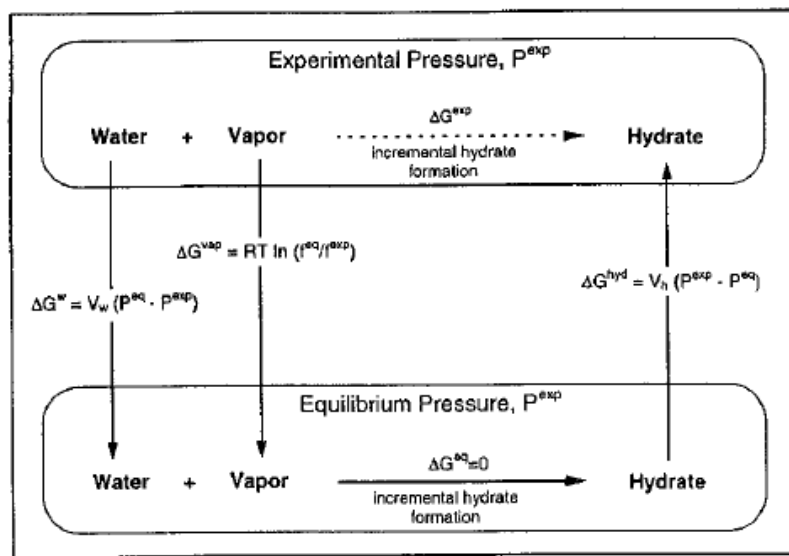


Figur 1.10 - PT-diagram for hydratdannelse ved ulike hydratdannende gjestemolekyl (J. Husebø, 2008).

Gasshydratets stabilitetsregion er avgrenset til venstre for CD kurven (figur 1.11), hvor drivkreftene for dannelse er veldig høye og dannelse lett kan forekomme. I den metastabile regionen kan også hydratdannelse forekomme, men induksjonstiden vil mest sannsynlig være lengre relativt til i stabil region. Drivkreftene er, som i de fleste andre prosesser i termodynamikken, relatert til Gibbs frie energi.



Figur 1.11 – Stabilitetsområdet for hydratdannelse (Sloan & Koh, 2008).



Figur 1.12 – Isotermisk metode for å kalkulere ΔG for hydratdannelse fra vann og gass (Sloan, 1998).

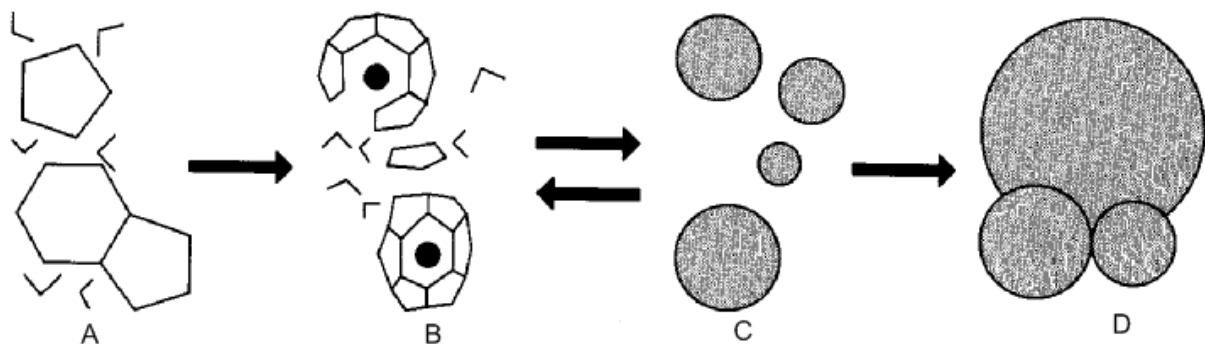
Figur 1.12 viser hvilke forandringer i fri energi som foreløper under hydratdannelsesprosessen ved antagelse om et isotermisk system av rent vann og gass uten innløst vann. Forandringen i fri energi avhenger av kjemisk potensial, flyktighet, trykk og temperatur. Ved å variere disse parametrene kan man kontrollere hydratdannelsen eller dissosiasjonen. Makagon (1999) oppsummerte følgende fundamentale kriterier for hydratdannelse:

- Det må være termodynamisk fordelsmessig ($\Delta G < 0$)
- Hydratkomponentene (vann og gass) må være tilgjengelig
- Varmer skapt ved fusjon må transporteres vekk under dannelsen

1.1.7 Teorier rundt hydratdannelse

Det er flere ulike hypoteser rundt hvordan hydrat dannes, hvor to blir presentert i denne oppgaven. Eneste måten å verifisere de ulike teoriene på er gjennom eksperimentelt arbeid. Dette er meget utfordrende med tanke på hydratdannelsens mikroskopiske og stokastiske natur.

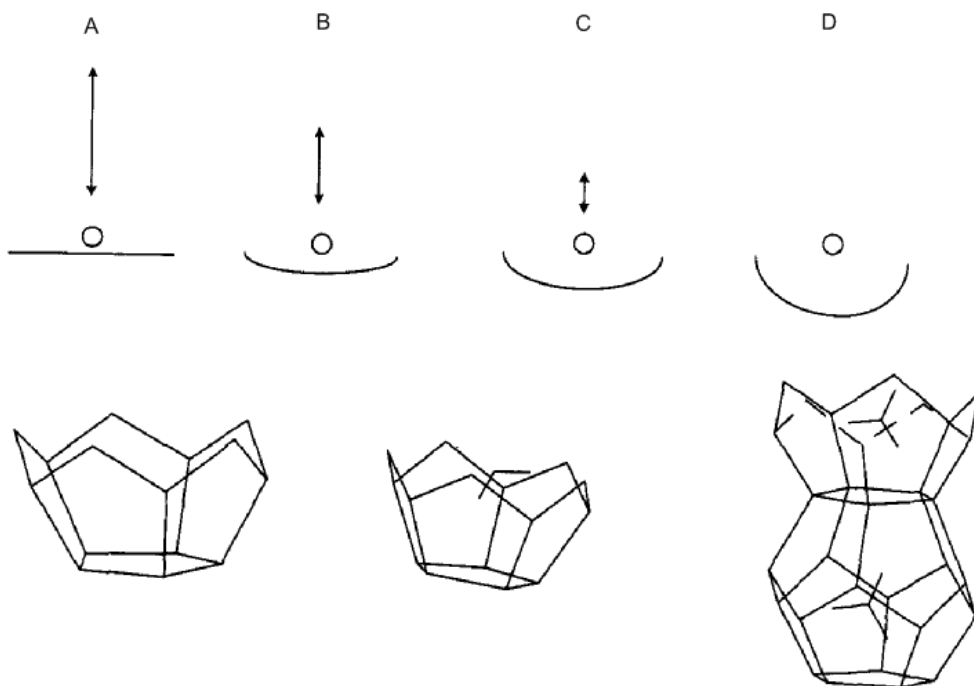
Ifølge teorien om labile klaser (Sloan & Koh, 2008), illustrert i figur 1.13, vil vannmolekyl samles i klasestrukturer, men uten et gjestemolekyl til å okkupere burene (A). Innløst gassmolekyl blir så omringet av labile klaser som dermed sammen danner ulike enhetsceller av et hydratkrystall (B). Mengde tilgjengelig vannmolekyl avgjør hvilke polyeder som vil dannes. Noen labile klaser vil så agglomerere ved å dele overflater og for dermed å gjøre systemet mindre ordnet (C). Ettersom klasene når den kritiske radiusen vil jevn vekst etterfølge (D).



Figur 1.13 – Hypotesen om labil klasedannelse. A) Klasestrukturer av vann uten gjestemolekyl tilstede. B) Gjestemolekyl blir omringet av labile klaser med vannmolekyl for så å danne grunnlaget for ulike enhetsceller. C) Klasene agglomererer og vokser i størrelse. D) Klasene når kritisk størrelse og jevn hydratvekst starter.

En annen teori foreslått av både Long (1994) og Kvamme (2002a) omhandler hydratdannelse på grenseflaten. Denne teorien har blitt modifisert i seinere publikasjoner (Kvamme, 2002b),

og blir illustrert i figur 1.14. I følge denne teorien blir gassmolekyl transportert til grenseflaten mellom gass og vann (A), hvor gassen adsorberer på vannets overflate. Gassen vil så migrere til et passende område for adsorpsjon (B). Vannmolekyl starter da å strukturere seg som bur rundt det adsorberte gassmolekylet (C). Labile klaser vil så agglomerere og vokse på gassiden av grenseflaten (D) til en kritisk størrelse er nådd. Hydratveksten på gassiden er estimert til å være to størrelsesordener større enn på vannsiden (Kvamme, 2002a), og gassiden av grenseflaten vil derfor dominere hydratveksten.



Figur 1.14 – Visualisering av hypotesen rundt hydratdannelse på grenseflaten (Long, 1994).

A) Gassmolekylet blir transportert til grenseflaten mellom gass og vann. B) Gassmolekylet migrerer så til et passende område for adsorpsjon. C) Gjestemolekylet blir så fanget i et halvferdig bur av vannmolekyler. D) Labile klaser agglomererer og begynner å vokse på gassiden.

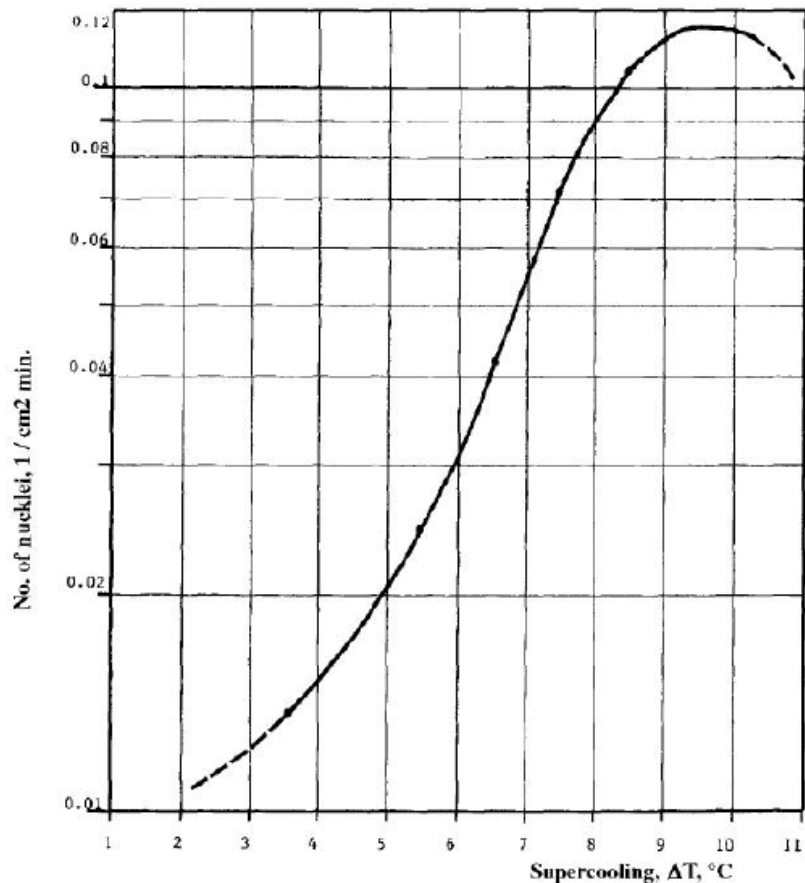
Hydratdannelse er en stokastisk prosess og blir betraktet som uforutsigbar. Under dannelsen forløper det mange ukjente mekanismer, og uten eksperimentelt arbeid er validering av hypoteser rundt hydratdannelse veldig vanskelig.

1.1.8 Variabler og effekter med signifikant eksperimentell betydning

Det er flere variabler og faktorer som utgjør kompleksiteten ved å benytte teori rundt kinetikk ved hydratdannelse eksperimentelt. Noen av disse parametrene vil bli beskrevet i dette avsnittet. Eksperimentelt dannes hydrat generelt under to ulike omgivelser - fritt volum overvåket av kamera (Makogon, 1997) eller i et porøst medium overvåket av NMR/MRI (Skjetne, Habetinova, Larsen, Reitan, & van der Zwaag, 2005). Hvilket av disse omgivelsene hydratdannelsen skal forekomme under avhenger av hensikten med eksperimentet. Eksperimentene under begge disse omgivelsene er avhengig av drivkreftene i systemet.

Systemets grad av underkjøling og/eller overtrykk kan i denne sammenhengen bli referert til som noen av systemets drivkrefter. Disse drivkreftene har stor innvirkning på induksjonstiden og initiell vekstrate. Med større drivkrefter tilstedet vil hydratdannelsen bli mer forutsigbar (Sloan, 1998). Initiell vekstrate vil også øke med økende drivkrefter, som illustrert i figur 1.15.

Vannets historie er en annen parameter med betydning for estimering av induksjonstid. Ved lav temperatur består vannets struktur, i likhet med is Ih, for det meste av tetraedriske klaser. Mengden klaser avtar med økende temperatur (Chaplin, 2008). Dette indikerer en ventetid i strukturell omforming mellom solid og flytende vann etter hvert som temperaturen øker. Denne ventetiden betyr at vann ved 0°C generert fra smeltet is har et høyere antall symmetriske tetraederklaser enn vann ved 0°C generert ved nedkjøling av varmere vann. Antallet av slike strukturelle klaser i flytende vann vil ha en innvirkning på både induksjonstiden og initiell vekstrate.



Figur 1.15 - Dannelsesrate av metanhydrat på den frie gass-vann overflaten som funksjon av underkjøling (Makogon, 1997).

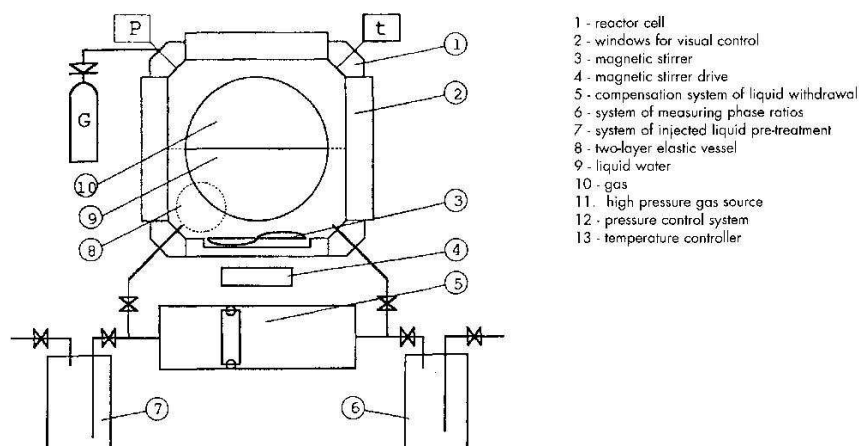
Eksperimenters forutsigbarhet er også avhengig av om systemet er statisk eller dynamisk. I det eksperimentelle oppsettet til Makogon (se figur 1.16) ble det benyttet en magnetisk visp. Denne mekaniske stresspåførselen fører til bølger og gassbobler på vannoverflaten, som vil øke sannsynligheten for dannelse av gasshydrat. Sannsynligheten for en forseglende hydratfilm vil også reduseres. Når eksperimenter blir utført under dynamiske tilstander, vil induksjonstiden bli kortere og mer forutsigbar, som er det samme som resultatet av økte drivkrefter. I kontrast til et dynamisk system vil induksjonstiden ved statiske system være veldig stokastisk (Skjetne et al., 2005). En av årsakene til dette er at dersom den hydratdannende komponenten er i gassform, vil molekylenes bevegelser være uforutsigbare samt ha lavere molekyltetthet. En annen grunn er at ved statiske eksperimenter med fritt volum vil sjansen for dannelse av forseglende hydratfilmer bli større. Tilstedeværelsen av et porøst medium vil derimot hjelpe til med å initiere heterogen kjernedannelse ved å gi den nødvendige grenseflaten som trengs for krystalldannelse, og for dermed å redusere

induksjonsperioden (Franks, 1972). Den begrensede mengden av eksperimentelt arbeid rundt hydratdannelse i porøse medium, kombinert med de eksperimentelle ulikhetene, gjør det vanskelig å trekke noen konklusjon rundt porennettverkets påvirkning på hydratdannelsens kinetikk.

1.1.9 Hydratdannelse i fritt volum

En av fordelene ved å gjøre eksperimenter i fritt volum er muligheten til å foreta direkte observasjon av hydratdannelsen. På denne måten unngår man å kun stole på måleapparater som kan være unøyaktige. Bestemmelse av hvor initiell hydratdannelse finner sted blir dermed lettere å gjennomføre. Målinger av hydratdannelse i fritt volum kan relateres direkte til hydratplugging av rørledninger, noe er et reelt industrielt problem (Hammerschmidt, 1934). Den eksperimentelle framgangsmåten med fritt volum er en av de mest vanlige oppsettene ved forskning på hydratdannelse og dissosiasjon. Makogon har utført flere eksperimenter ved å benytte et batyskopkammer som består av fem vinduer med mulighet for direkte observasjon (se figur 1.16).

Selv om slike eksperimenter er ideelle i forhold til stedsbestemmelse av initiell hydratdannelse og forekomst av jevn hydratvekst, kommer slike oppsett til kort ved kvantitative beregninger av konsumeringsrater og volum. Dette skyldes at systemet regulerer og overvåker trykk og temperatur, og ikke mengde gass og vann som konsumeres under hydratvekst.



Figur 1.16 - Skjematisk oppsett for studie av forhold mellom vann- og gassfase, samt kinetikk ved hydratdannelse (Makogon, 1997).

Fokuset rundt hydrat som energikilde, er forgrenet ut fra plugging av rør (tilsvarende fritt volum) som er et reelt industrielt problem. Teori rundt dette fenomenet er derfor inkludert i denne oppgaven, selv om eksperiment rundt hydrattdannelse i fritt volum ikke er blitt utført.

1.2 Hydratdannelse i porøse medier

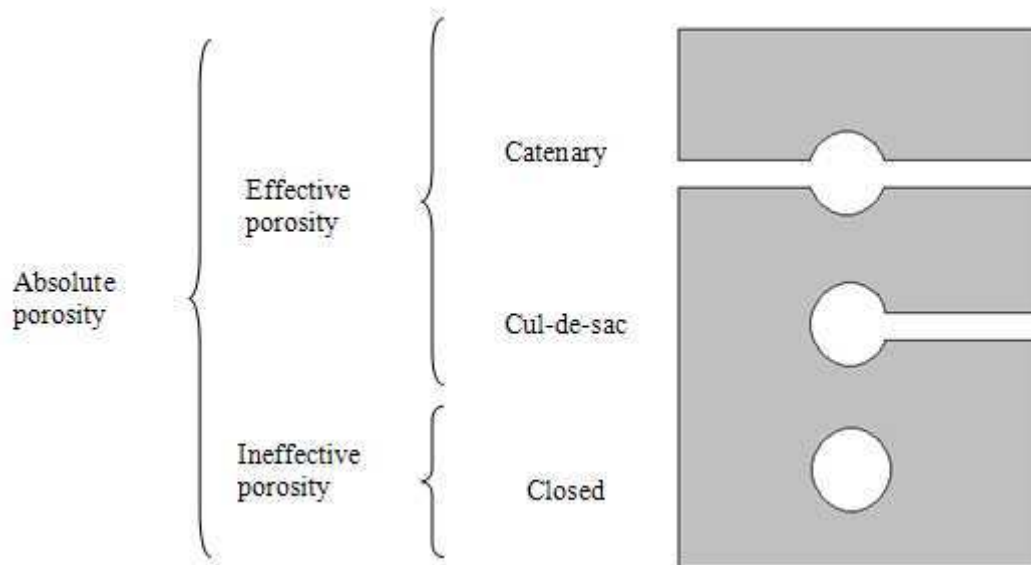
Forskning på hydrattdannelse og dissosiasjon av hydrater i porøse medier er av ytterst viktighet når dette blir satt i sammenheng med metanhydrat som en levedyktig energikilde. Typisk blir gasshydrat dannet i porøse reservoarer, og for å gjenskape et slikt miljø blir eksperimentene i denne oppgaven utført på porøse bergarter under tilsvarende trykk og temperatur som i et reservoar. I dette kapittelet vil grunnleggende terminologi brukt i kjerneanalyse, bli introdusert.

1.2.1 Porøsitet

Sedimentære bergarter består av korn med ulike størrelse og form. Kornene er blitt konsolidert for så å danne stein. Til tross for sementeringen vil det fortsatt være hulrom i bergarten uten sedimenter, og det er dette rommet som utgjør porevolumet. Porøsitet er et forholdstall mellom porevolum og bulkvolum

$$\phi = \frac{V_p}{V_b} \quad 1.7$$

hvor ϕ er porøsiteten, V_p er porevolumet, og V_b er bulkvolumet. Siden porøsiteten relateres direkte til potensial av hydrokarboner tilstedet i et reservoar, er det en essensiell parameter ved vurdering av reservoarkvalitet. Litteratur skiller mellom effektiv og ineffektiv porøsitet. Kjede og blindgateporer (figur 1.17) er tilknyttet et nettverk av porer og utgjør dermed den effektive porøsiteten, mens lukkede porer er isolert fra nettverket og er dermed ineffektive.



Figur 1.17 – Illustrasjon av de ulike porestrukturene tilstede i en porøs bergart (Selley, 1998).

1.2.2 Permeabilitet

Absolutt permeabilitet

Permeabilitet er et mål på et porøst medies evne til å lede fluider. Denne parameteren er avhenging av nettverkets sammenhengende porer, og er dermed også direkte relatert til porøsiteten til mediet. I fleste reservoarbergarter vil det være god sammenheng mellom porøsitet og permeabilitet, men det er da også et faktum at porøse medier uten kontakt mellom porene, ikke klarer å lede fluider. Den lokale permeabiliteten varierer med retning og er dermed en tensor. Vanligvis er det snakk om to retninger - horisontal og vertikal. Normalt vil den horisontale permeabiliteten være signifikant høyere enn den vertikale, avhenging av avsetningsmiljø.

Denne fysiske egenskapen er ytterst viktig å ha kjennskap til ved karakterisering av fluidstrømning og evaluering av hydrokarbonproduksjon. Med kun ett fluid tilstede, kan permeabiliteten bli sett på som en konstant bergartsegenskap. Denne absolutte permeabiliteten, K , er uavhengig av fluidtype, men er konstant for det gjeldende mediet. For å beskrive fluidstrømmen gjennom et porøst medie, utledet Henry Darcy følgende ligning

$$Q = \frac{KA\Delta P}{\mu L} \quad 1.8$$

hvor Q [cm³/s] er den totale strømningsraten, K [D] er den absolute permeabiliteten, A [cm²] er tverrsnittet av strømningsområdet, ΔP [atm] er det totale trykkfallet over prøven, μ [cP] er viskositeten til det injiserte fluidet, og L [cm] er lengden av prøven.

Kriterier ved anvending av Darcys lov:

- Horisontal posisjonering av kjerneprøve.
- Inkompressible fluider.
- Kjerneprøve mettet 100 % med fluider.
- Stasjonær væskestrøm (et fast sett strømlinjer som ikke varierer med tiden)
- Laminær væskestrøm (kontrast til turbulent strømning).
- Ingen kjemiske reaksjoner, eller utbytting av ioner, mellom fluider og bergartsmatriks.

Effektiv og relativ permeabilitet

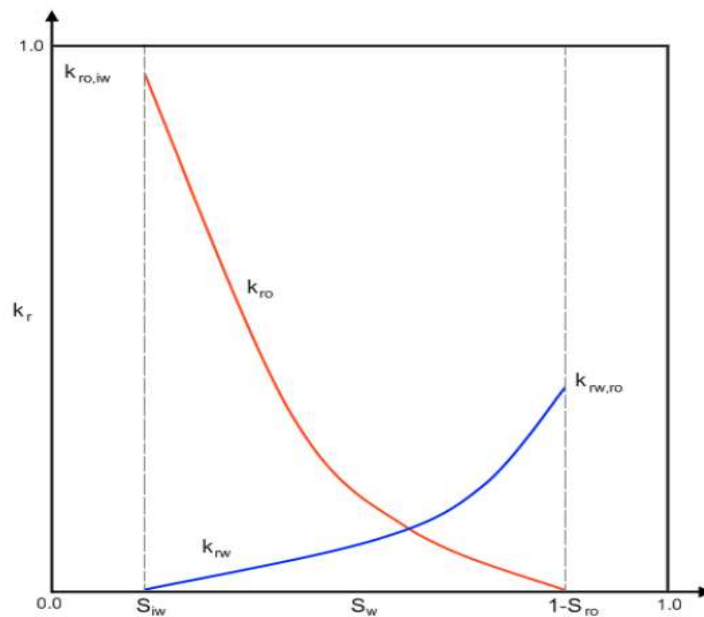
Når flere faser introduseres, vil strømningsveiene for fluidene bli hindret av hverandres tilstedeværelse. Permeabiliteten for et fluid i et flerfasesystem vil være avhenging av bergartens fuktgenskaper og porestørrelsesdistribusjonen, men kanskje mest av alt dets relative metning. Denne parameteren kalles effektiv permeabilitet, k_{eff} , og kan bli beregnet som følgende:

$$k_{eff,i} = \frac{q_i \mu_i L}{A \Delta P}, \quad i \text{ indikerer vann, gass eller olje} \quad 1.9$$

Forholdet mellom k_{eff} og K kalles for den relative permeabiliteten, k_{rel} . Denne parameteren er dimensjonløs og alltid mellom null og en.

$$k_{r,i} = \frac{k_{eff,i}}{K} \quad 1.10$$

Den relative permeabiliteten blir ofte presentert som en funksjon av metning til den vætende fasen (figur 1.18). De resulterende kurvene beskriver fluidenes evne til å bevege seg over et intervall av metninger. Fra slike diagrammer får man viktig informasjon om fluidenes oppførsel og egenskaper.



Figur 1.18 – Eksempel på relativ permeabilitetskurver for et porøst medium mettet med både olje og vann hvor vann er det vætende fluidet. S_{iw} representerer ureduserbar vannmetning, mens S_{or} er den gjenværende oljemetningen.

Gasspermeabilitet

Darcys lov kan bare benyttes ved sakte viskøse strømmer som resulterer i et lineært forhold mellom strømningsrate og trykkfall. Når gass blir benyttet til permeabilitetsmålinger, kan gasstrømningen komme utenfor kriteriene for Darcys ligning. Strømninger av gass faller ofte under Forchheimerregimet, som omhandler ikke-laminær strømning med inerte effekter. Reynolds tall er forholdet mellom inerte og viskøse krefter (formel 1.16), og blir brukt til å bestemme hvorvidt strømningen er laminær eller ikke.

$$R_e = \frac{\rho v d_p}{\mu} \quad 1.11$$

ρ er fluidets tetthet, v er den spesifikke hastigheten, d_p er en variabel representert gjennom diameteren til kornene i det porøse mediet, og μ er viskositeten. Så lenge Reynolds tall er lavere enn 10 faller strømmingen under Darcyregimet. Dersom strømningsraten er høy nok, passerer Reynolds tall 10 og man må benytte Dupuit og Forchheimers modifikasjon for å kunne beskrive den ikke-laminære strømmingen. Forchheimers ligning er som følgende

$$-\nabla P = \frac{\mu}{\kappa} V + \beta \rho V^2, \quad 1.12$$

hvor V er strømningshastigheten, og β er den inerte resistansfaktoren som må bestemmes eksperimentelt fra Forchheimers grafe (Huang & Ayoub, 2008). Denne kurven er gitt som forholdet mellom $1/k_{app}$ og $\rho V/\mu$, og den tilsynelatende permeabiliteten er gitt som

$$\frac{1}{k_{app}} = -\frac{\nabla p}{\mu V} = \frac{1}{\kappa} + \beta \frac{\rho V}{\mu} \quad 1.13$$

Den tillagte motstanden oppstår som en kombinasjon av gasskompressibilitet og varierende porestørrelser, hvor gass blir komprimert og øker motstanden for strømming av gass til mindre porer og porehalsar.

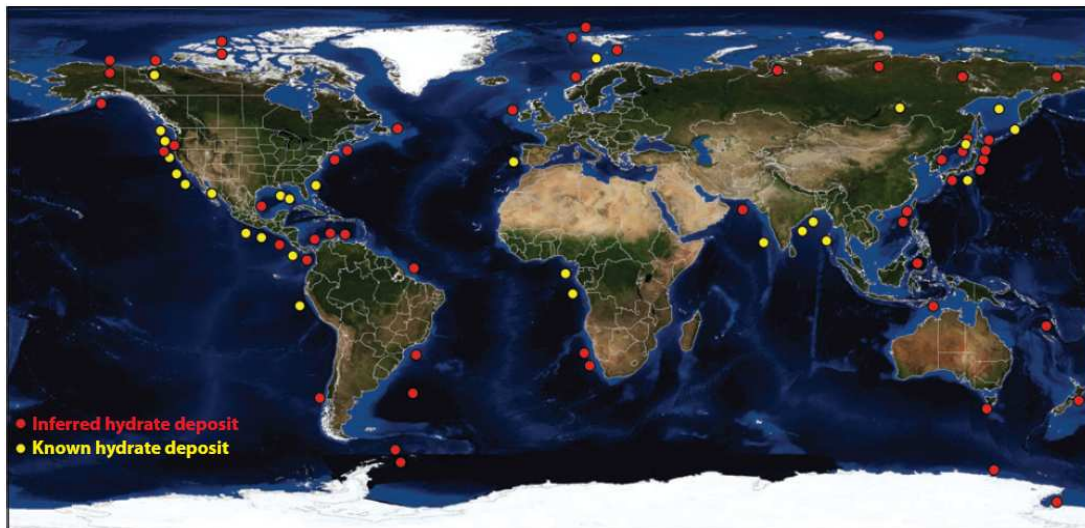
1.3 Hydrat – en levedyktig energikilde

Den begrensede mengden fossilt brensel, samt jordens stadig økende energiforbruk, skaper et sterkt behov for nye energiressurser. Det er stadig forbedringer innenfor EOR/EGR⁴, men denne utviklingen er mest sannsynlig ikke nok alene til å dekke jordens energibehov ut dette århundre. For framtiden er metanhydrat foreslått til å bli en av flere nye energikilder. Hydrater har evne til å binde enorme mengder naturgass. In-situ vil en kubikk hydrat inneholde opptil 164 standard kubikk metan (Thomas, 2001).

⁴ Enhanced Oil/Gas Recovery

1.3.1 Hydratreservoar

Estimatene rundt mengde naturgasshydrater i sedimentære avsetninger på jorden er enorme. På verdensbasis er det estimert til å være 700 000Tcf (10^{12} kubikkfot) metangass fanget i hydrat (Thomas, 2001). Dette estimatet er rundt det dobbelte av mengden karbon fra kull, olje, og gass til sammen. På grunnlag av de termodynamiske stabilitetskriteriene for hydrat vet vi at områdene med potensiell hydratforekomst må ha relativt lave temperaturer og høyt trykk (se figur 1.10). Hydratreservoarer er dermed forventet å forekomme på to typer geologiske miljø: permafrostområder hvor de lave temperaturene er dominerende, og på de kontinentale marginene hvor de høye trykkene dominerer (Jadhawar, Yang, Jadhawar, & Tohidi, 2005).(se figur 1.19).



Figur 1.19 - Kart over kjente og mulige hydratforekomster. Mulige hydratforekomster er funnet ved indirekte metoder, som seismikk. Mens kjente forekomster har blitt tatt direkte prøver av (Hester & Brewer, 2009).

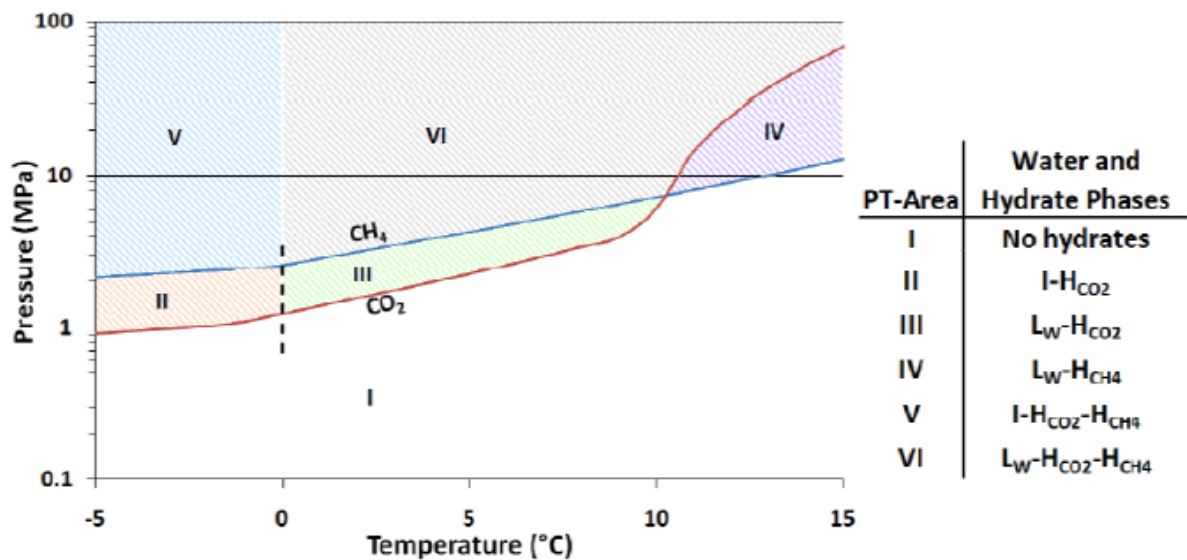
1.3.2 Produksjonsscenarioer

For å kunne produsere metangassen fra reservoarene, må gassmolekylene frigjøres fra sine strukturelle bur. Det er generelt to metoder for denne prosessen:

- Hydratdissosiasjon, hvor systemet kommer utenfor betingelsene for hydratstabilitet og går fra å være et trefasesystem (hydrat, gass, og vann) til et tofasesystem (vann og gass).

- Dersom hydratstrukturen blir utsatt for et nytt gjestemolekyl som fører til lavere Gibbs frie energi (mer stabilitet, se figur 1.20), vil en utbytningsprosess sørge for frigjøring av naturgassen og en fanging av injisert gass.

Metodene som er foreslått for hydratdissosiasjon, er trykkavlastning, termisk stimulering, injeksjon av en hydratinhibitor eller en kombinasjon av disse (Kurihara, 2005). Trykkavlastning blir betraktet av mange som den mest økonomiske produksjonsmetoden siden den ikke krever særlig tilførsel av energi. Mallik-feltet (Mackenzie deltaet, Canada) og Mesoyaka-feltet i Øst-Sibir er eksempler på hydratreservoar produsert ved trykkavlastning (Makogon, 1997; Yamamoto & Dallimore, 2008). Når det kommer til utbytningsprosessen, er CO₂ sannsynligvis den mest økonomiske gassen. Det er to fordeler med injeksjon av CO₂. Med tanke på klima og miljøforhold, får man lagret en drivhusgass. For det andre har injeksjon av CO₂ den ønskelige effekten ved at metangassens bur okkuperes slik at metan skilles ut og kan produseres. Til hvilken grad denne utskiftingen av molekyler forekommer, er avhengig av tilstanden av CO₂. CO₂ i gassform er mer effektiv enn i flytende form (Hester & Brewer, 2009).



Figur 1.20 – Termodynamisk stabilitet for CH₄ og CO₂ (J. Husebø, 2008). Fra denne figuren kan man observere at stabilitetsområdet for CO₂ er større ved lavere temperaturer enn for CH₄. I = is, L_w = flytende vann, H_{CO2} = CO₂-hydrat, H_{CH4} = CH₄-hydrat.

1.3.3 Mulige problemer ved produksjon fra hydratreservoarer

Det er viktig å ha i tankene at eksperimentelle resultater rundt hydrater ikke nødvendigvis kan relateres direkte til reservoarene i naturen. En av de største forskjellene mellom et eksperimentelt oppsett og et reservoar er at de fleste eksperimenter har vann som den begrensende komponenten, mens gassen holder hydratet i likevekt. Hydratreservoarer, og da kanskje spesielt de under havet, har gass som sin begrensende komponent, og vann som sørger for likevekt. Eksperimentell hydrat blir også dannet ved kun metan, som da danner hydratstruktur I. Naturgassen i hydratreservoarer inneholder ofte en mengde propan i tillegg til metan. Dette danner da struktur II.

Det er spesifikke problemer som gjør gassproduksjon fra hydratreservoarer mer utfordrende enn metodene brukt for gassutvinning i petroleumsindustrien. Eksempelvis er dissosiasjonen av hydrat, som må forekomme for å få gassutvinning. Dette alene er en stor utfordring med tanke på formasjonsstrukturens stabilitet. Hydrat kan virke som en bindende faktor mellom ukonsoliderte sedimenter, og dissosiasjon vil dermed gjøre den ellers stabile formasjonen ustabil (Kleinberg, 2005). Et annet problem er at når hydrat dissosierer, øker også poretrykket. Denne økningen kan alene, eller kombinert med ustabil formasjon, føre til frigjøring av gass fanget under hydratlaget (Kleinberg, 2005). Bortsett fra å være en trussel mot naturen, kan denne frigjørelsen av fanget gass være ødeleggende for plattformer og annet utstyr som befinner seg over reservoaret. Den største fordelen med CO₂-injeksjon er utskiftingen av metanmolekyl med CO₂-molekyl, hvor da strukturen forblir uforandret og dermed en konstant opprettholdelse av stabilitet. En annen fordel med utbygningen er at hydratstrukturen er mer stabil med CO₂ som gjestemolekyl og vil dermed gjøre hydratformasjonen mer tolerang ovenfor temperatur og trykkvariasjoner. Resultatet er en redusert sannsynlighet for landskred og andre katastrofer som kan oppstå ved redusert formasjonsstabilitet.

Noen hydratakkumulasjoner funnet offshore, har ikke en takbergart eller andre typer feller som holder naturgassen på plass. Hydratet fungerer her selv som en felle. Hydratforekomster som er ved stabil fase likevekt ved havbunnen og ikke har en takbergart, er veldig sårbar for ytre krefter som vanntemperatur, havnivå og jordskjelv (Kennett, Hill, & Behl, 2005). En forandring i disse parametrene kan føre til en spontan utskillelse av metangass. Det er mange teorier rundt hvilke konsekvenser et slikt scenario vil ha for miljøet. Den kanskje mest radikale er "The clathrate gun hypothesis" foreslått av Kennett et al. (2005). Denne hypotesen innebærer plutselige klimaforandringer som et resultat av hydratdissosiasjon. Dette skal ha forekommet gjentatte ganger i løpet av de siste 60 tusen år, hvor nyligste episode var på

slutten av sist istid (10-11 tusen år siden). Dette er ikke en godt dokumentert hypotese, og heller ikke bredt akseptert.

Fokuserer man på termodynamikken ved produksjon av naturgass fra hydratresevoir, må det nevnes at Joule-Thomson effekten⁵ kan føre til ny hydratdannelse i nærbrønnsområdet dersom produksjonshastigheten er for høy (Shchebetov, 2005). Denne nye dannelsen kan oppstå i reservoaret og redusere permeabiliteten. Hydrat kan også dannes i selve brønnen, og dette kan være potensielt svært ødeleggende for utstyr. Dersom et trykkfall over en hydratplugg i et rør skulle være tilfelle og dissosiasjon langs rørveggen forekom, kan denne hydratblokken bli et farlig prosjektil med potensial for enda større ødeleggelser, både på mennesker og utstyr.

Kapittel 2 – Avbildningsteknikker

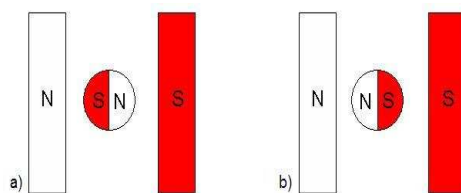
For å kunne overvåke hydratdannelse og dissosiasjon *in-situ* i et porøst medium, kan man benytte MRI (Magnetic Resonance Imaging). Ved å bruke MRI på *in-situ* hydratdannelse kan både initiell dannelse av hydrat og vekstrate bli detektert. Denne informasjonen er uvurderlig i forskningen på denne substansen. NMR (Nuclear Magnetic Resonance) er en kjemisk analytisk teknikk som benytter magnetisk resonans for å identifisere ulike isotoper i en prøve. Dette er også grunnlaget for avbildningsteknikken MRI.

En annen måte å kartlegge viktige bergartsparametre, samt tilegne seg informasjon om formasjonsvæske, er å utnytte de elektriske egenskapene til ulike fluider og bergarter. Generelt er resistiviteten i følge Archies lover (kapittel 2.2) en funksjon av turtuositeten og metning av porevann. Hydratdannelse øker turtuositeten og reduserer vannmetningen i et medium, og gjennom denne relasjonen er det mulig å tilegne seg informasjon rundt gasshydratkonsentrasjoner gjennom resistivitetsdata.

2.1 NMR

Nuclear Magnetic Resonance (NMR) ble oppdaget av Felix Bloch (1946) og Edward Mills Purcell (1946) og har i dag en rekke bruksområder, både i industri og i forskningsmiljøer. NMR er et fenomen som oppstår når en atomkjerne befinner seg i et magnetfelt for så å bli påført et andre oscillerende magnetfelt. Noen kjerner blir påvirket av disse magnetfeltene mens andre ikke, avhengig av spinn og egenskapene til kjernen. Et proton har kjernespinnet og magnetisk dipol og kan dermed betraktes som en liten magnet.

⁵ En adiabatisk ekspansjon av gass får gassens temperatur til å synke (Atkins & de Paula, 2002).



Figur 2.1 – Magnetisk orienteringer. A) lav energitilstand, β -tilstand. B) Høy energitilstand, α -tilstand (Jarle Husebø, 2005).

Skallmodellen for en kjerne synliggjør at nukleoner, på samme måte som elektroner, fyller orbitaler. Når antall protoner og nøytroner er lik 2, 8, 20, 28, 50, 82, og 126, er orbitalene fylt. Siden nukleoner har spinn på samme måte som elektroner, kan spinnene deres pares og fylle orbitaler for dermed å bli nøytralisert. Nesten alle elementer i periodesystemet har en isotop med kjernespin ulik null. NMR kan bli benyttet på isotoper av høyt nok antall til å bli detektert. For å forstå hvordan en partikkel med spinn oppfører seg i et magnetisk felt, kan man betrakte partikkelen som en liten magnet med nord- og sørpol. Ved å utsette denne partikkelen for et eksternt magnetisk felt, B_0 , vil den orientere seg deretter, slik en magnet ville gjort. Figur 2.1 illustrerer de to mulige energitilstandene; høy (N-N-S-S) eller lav (N-S-N-S) (Hornak, 2005). Partikkelen kan gå fra den ene energitilstanden til den andre ved adsorpsjon av et foton. Fotonets energi må tilsvare den eksakte mengden energi som skiller de to tilstandene. Fra formel 2.1 ser vi at denne energien er relatert til frekvensen, og når energien er lik energiforskjellen mellom de to ulike spintilstandene, vil den tilførte energien bli adsorbent. For å oppnå et slikt foton må enda et magnetfelt settes perpendikulært på B_0 og protonets angulære moment, for så å rotere med riktig frekvens. Denne blir ofte kalt resonansfrekvens eller Larmorfrekvens. Det andre eksterne magnetfeltet kalles ofte for et RF-felt (Lien, 2004). I NMR-spektroskopi er f mellom 60 og 800 MHz for hydrogenkjerner. Energien, E_β , til fotonet er i følge Plancks lov gitt ved

$$E_p = hf = \gamma \hbar B_0 \quad 2.1$$

som gir for fotonets frekvens

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \quad 2.2$$

Hvor h er Plancks konstant, f er fotonets frekvens, γ er det gyromagnetiske forholdet, \hbar er Plancks konstant dividert med 2π , og B_0 er styrken på det eksterne magnetfeltet.

Ved likevekt vil netto magnetiseringsvektor ligge langs retningen til det påførte magnetfeltet B_0 og blir kalt likevektsmagnetisering, M_0 . Dersom man påfører systemet for en 90° puls blir $M_z = 0$. Tiden det tar for M_z å returnere til likevekter karakteriseres med "spin lattice"-relaksasjonstiden (T_1).

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1}) \quad 2.3$$

Der M_0 er den longitudunelle magnetiseringen ved likevekt.

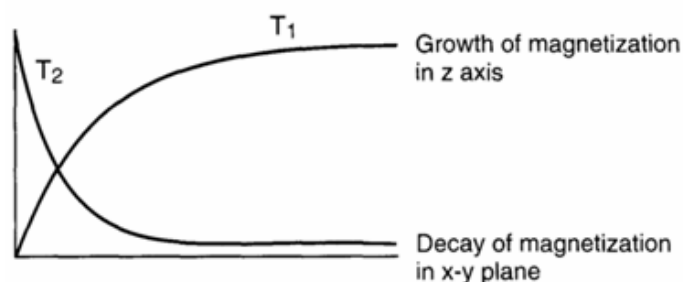
Dersom magnetiseringen skjer langs aksene $-z$ (ved 180° puls), vil den gradvis returnere til langs $+z$ -aksen og oppnå likevekt i M_0 . Formelen blir da som følger (Hornak, 2005)

$$M_z = M_0 (1 - 2e^{-t/T_1}) \quad 2.4$$

Dersom netto magnetisering befinner seg i xy -planet, vil den rotere rundt z -aksen med en frekvens lik Larmorfrekvensen. I tillegg til denne rotasjonen vil magnetiseringen etter hvert bli mindre fokusert på grunn av hver spinnende partikkel opplever det pålagte magnetfeltet på en litt forskjellig måte og roterer dermed med hver sin Larmorfrekvens. Magnetiseringsvektoren består av mange mindre vektorer fra hver spinnende partikkel. Tiden til partiklene igjen er i likevekt med den transverse magnetiseringen, M_{xy} , kalles spinn-spinn relaksasjonstid, T_2 .

$$M_{xy} = M_{xy_0} e^{-t/T_2} \quad 2.5$$

Siden M_z ikke kan gå helt tilbake til likevektstillingen M_0 så lenge M_x og M_y er forskjellig fra null, må T_2 alltid være mindre eller lik T_1 (Lien, 2004). Begge prosessene forløper simultant, hvor netto magnetisering i xy -planet går mot null, og langsgående magnetiseringen øker til M_0 er returnert langs z -aksen.



Figur 2.2 – Relaksasjon av magnetisk signal, hvor z -komponenten av magnetfeltet øker med reduksjon av xy -komponentene (Hashemi & Bradley, 1997).

Den spesifikke frekvensen som trengs for å eksitere isotoper for så å kunne bli detektert av en MRI er varierende. Dette gjør det mulig å skille de ulike isotopene fra hverandre. Frekvensen som trengs for å eksitere hydrogen (^1H) er svært høy sammenlignet med andre isotoper (Lien, 2004). Det er derfor mulig å detektere vann og metan ved MRI, som da er viktig for hydrateksperimentene i som skal beskrives i kommende kapittel.

NMR-signalets styrke, S , kan kalkuleres ved følgende formel (Lien, 2004).

$$S = \frac{a\gamma^4 NB_0^2 B_1 g(f)}{T} \quad 2.6$$

Hvor a er en proporsjonalkoeffisient, N er mengden kjerner i prøven, T er temperaturen, og $g(f)$ er en signal-formfaktor (Lorentz g -faktor).

Fra formel 2.6 kommer det fram at signalets styrke er proporsjonal med antall relevante isotoper i prøven. Signalstyrken er også sterkt avhengig av det gyromagnetiske forholdet. På grunnlag av dette kan NMR-signalet gi kvantitative analyser. Fra ligning 2.6 ser vi også at for å oppnå sterkest mulig signal, bør det magnetiske feltet B_0 være sterkt mens temperaturen bør være lav. Eksperimentene rapportert i denne oppgaven ble utført i en supraledeende magnet med feltstyrke rundt 2 tesla.

Hovedgrunnen til å bruke MRI-avbildning i forbindelse med eksperimentene utført i kapittel 4, er å detektere hydratdannelse. For at hydratdannelse skal forekomme, må vann og hydratdannende gass være tilstede under hydratstabile betingelser. I forsøkene er det i all hovedsak metan som blir brukt som gjestemolekyl. Både vann og metan inneholder hydrogen,

og induksjonstiden burde derfor kunne måles. Ved overgang fra opprinnelig tilstand til hydrattstruktur, vil solidifiseringen av vann og gass føre med seg mye kortere relaksasjonstid for NMR-signalet. Ved konvensjonell "spin-echo"-deteksjon, som er brukt i denne oppgaven, vil signal fra hydratt ikke kunne detekteres, dermed kan hydrattdannelsen observeres som tap av signal.

2.2 Resistivitet

Utenom de faste bergartsmineralene (matriks), består bergarten av porer og porehalser. Selve matriksen er ikke elektrisk ledende, med unntak av en del leirmineraler. Dermed er de elektriske egenskapene til en bergart avhengig av poregeometri og inneholdende væsker. Fluidet som olje og gass er ikke elektrisk ledende, men det er derimot vann med oppløste salter. Resistiviteten av en substans med lengde l og tverrsnitt A , er definert som

$$R = r \frac{A}{l} \quad 2.7$$

der r er den målte resistansen med benevnelse Ω , og benevnelsen for resistiviteten, R , blir da Ωm .

$$I = \frac{R_t}{R_o} \quad 2.8$$

Formel 2.8 gir resistivitetsindeksen, som er en nøkkelkomponent ved bruk av Archies lover (formel 2.10 og 2.11). Denne parameteren er altså forholdet mellom resistiviteten i bergartsprøven ved aktuell metning av hydrokarboner og vann, og en 100 % vannmettet prøve. En annen parameter, som er fundamental ved beskrivelse av de elektriske egenskapene til porøse bergarter, er formasjonsfaktoren. Denne er gitt ved forholdet mellom R_o og formasjonsvannets resistivitet, R_w .

$$F = \frac{R_o}{R_w} \quad 2.9$$

Gjennom Archies første lov uttrykkes sammenhengen mellom formasjonsfaktoren og porøsiteten.

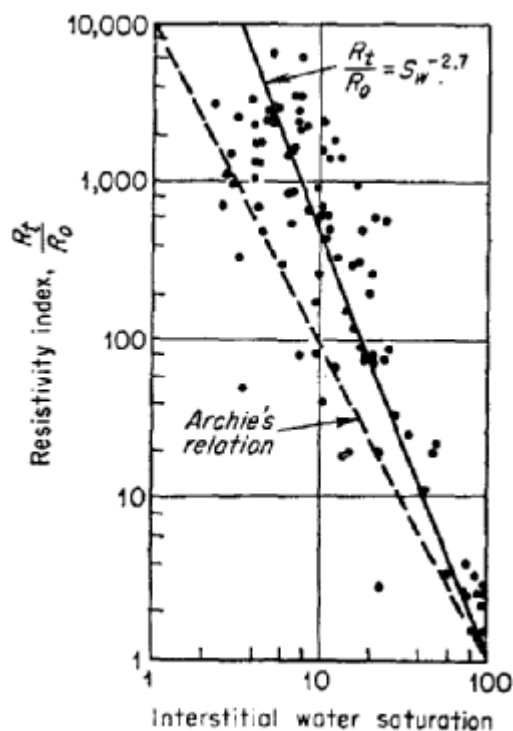
$$F = a\phi^{-m} \quad 2.10$$

Der a er en funksjon av turtuositeten, og m er sementeringsfaktoren som reflekterer forholdet mellom porene og porehalsene, samt antall lukkede kanaler (Lien, 2004).

Archies andre relasjon benytter seg av vannmetningen for dermed å finne resistivitetsindeksen for prøven.

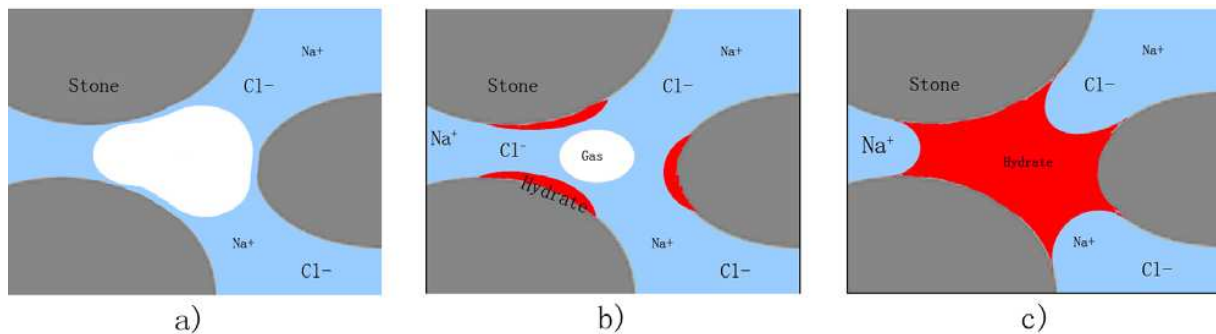
$$I = bS_w^{-n} \quad 2.11$$

Hvor b er en funksjon av turtuositeten og n kalles metningsindeksen. I Archies andre relasjon settes $n = 2$. Fra figur 2.3, som tar for seg en rekke resistivitetsindeksmålinger, ser man at den beste tilpasningen for tilhørende data er $n = 2.7$.



Figur 2.3 – Resistivitetsindeks I som funksjon av vannmetning S_w (Lien, 2004).

For et sedimentært medium med tilstedeværelse av hydrat er resistiviteten hovedsakelig avhengig av metning og porevannets konduktivitet, samt metningen av gass og hydrat. Hydratdannelse fører til økt saltinnhold i det resterende frie porevannet og øker dermed ledningsevne gjennom vannet på grunn av økt konsentrasjon av ioner. I kontrast til dette vil tilstedeværelsen av gass og hydrat føre til en reduksjon i ledningsevnen ved å blokkere eller isolere det ledende vannet (se figur 2.5).



Figur 2.4 – Skjematisk illustrasjon av hydrat som blokkerende element, og hvordan dette påvirker resistiviteten til et porøst medium inneholdende saltvann (Yongjun, Weidong, Yixin, & Shaoran, 2008).

Før hydrat er dannet (figur 2.4a) vil store bobler med fri gass okkupere porene. Dette kan til en viss grad føre til reduksjon i ledningsevne. Men for vannvåte bergarter, slik som benyttet i eksperimentene som seinere vil bli beskrevet, vil en tynn vannfilm være adsorbert på mineraloverflaten og dermed knytte saltvannet i de ulike porene sammen. Under hydratdannelse vil gassboblene bli mindre, mens hydratkrystaller dannes og akkumuleres på sandoverflaten (figur 2.4b). Etter fullendt hydratdannelse kan porer og porehalser være fullstendig blokkert av hydrat (figur 2.4c). Resultatet blir en økning i resistivitet over den initielle verdien. Hvor høy resistiviteten er etter endt hydratdannelse avhenger da av hydratmetningen.

DEL 2 – EKSPERIMENTELL BESKRIVELSE

Kapittel 3 - Eksperimentelt

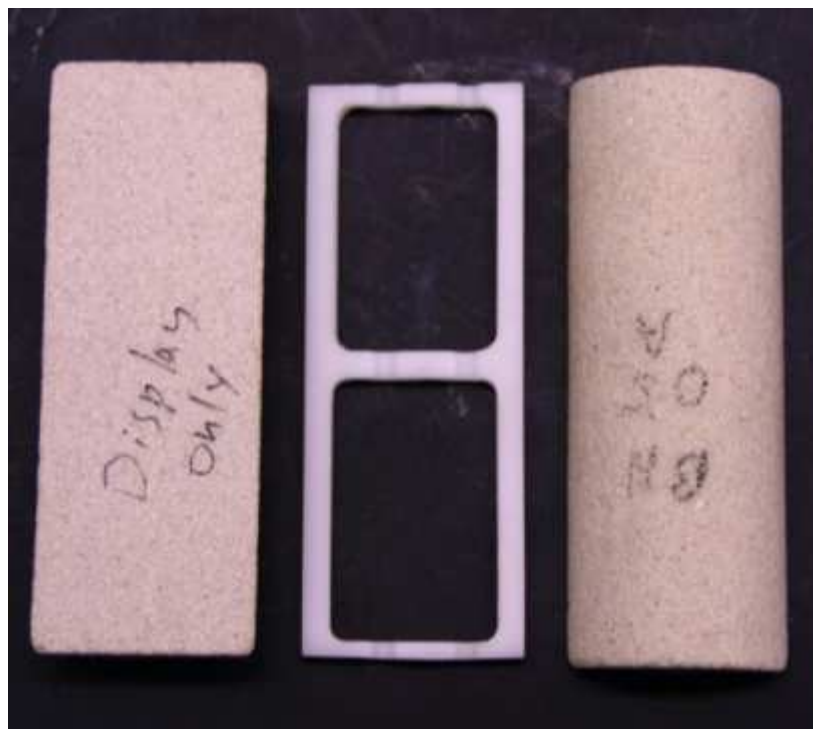
Dette kapittelet tar for seg de ulike oppsettene og de eksperimentelle prosedyrene utført i denne oppgaven. Eksperimentene innebærer resistivitets- og permeabilitetsmålinger, samt metanproduksjon ved CO₂-injeksjon og trykkavlastning. Ved UiB var tre oppsett tilgjengelig. Oppsett 1 var, utenom få modifikasjoner, ferdig installert. Dette ble brukt til trykkavlastningseksperiment og permeabilitetsmålinger. Ved oppsett 2 ble metanproduksjon fra hydrat ved injeksjon av CO₂ utført. Resistivitetsutvikling under hydrattdannelse ble målt ved oppsett 3. Oppsett 2 og 3 ble montert som del av denne oppgaven. To eksperimentelle forsøk ble utført ved Conoco Phillips, Bartlesville, OK, USA, hvor MRI ble benyttet for overvåkning (oppsett 4).

3.1 Det porøse mediets egenskaper

Kjerneprøver hentet fra hydratreseervoarer er sjeldne og blir ofte skadet under uthenting som følge av manglende opprettholdelse av trykk under transport til overflaten. Slike kjerneprøver er svært dyre og vanskelig å anskaffe. Et godt alternativ er å benytte en kjerneplugg analog til reservoarets bergart. Sandstein er en klastisk sedimentær bergart og en typisk reservoarbergart. Sandstein har generelt en høy porøsitet og permeabilitet (se kapittel 1.2) og består av kvarts og feltspat. Sandstein hentet fra steinbruddet Bentheim i Lower Saxony, Tyskland, ble benyttet i alle eksperimentene utført i denne oppgaven. Bentheimsandstein gir et ideelt utgangspunkt for eksperimentering i forbindelse med produksjonsscenarioer av hydrat. Denne sandsteinen har en korntetthet på 0,00265 kg/m³, og en mineralogi bestående av 99 % kvarts, med små mengder av leiremineralet kaolinit (Graue et al., 2006). Bentheimsandstein er ganske homogent og konsolidert og har en porøsitet på 22-23%, en permeabilitet på 1.1 D og en sterkt vannvåt fuktpreferanse. Poregeometrien er relativt uniform, med en porediameter på 125 mikrometer. Typiske størrelser på kjernene brukt i eksperimentene presentert i denne oppgaven er ca. 5cm i diameter, og mellom 10 til 14cm i lengde. Detaljer om bergartsprøvene, som vekt, lengde, og diameter blir oppsummert i Appendix A1

3.2 POM-distansestykke og montering

Kjerneprøven med sprekk bestod av to halvkjerner Bentheim sandstein, hvor et distansestykke av polyoksymetylen (POM) ble plassert imellom (se figur 3.1). En slik sprekk tillater mer av bergartens matriks å bli eksponert for injiserte fluider, samtidig som den fungerer som et akkumuleringsvolum for produsert metan. Volum av distansestykket som ble brukt i denne oppgaven var $9,78 \text{ cm}^3$. POM-distanseringer ble også plassert mellom kjernen og kjerneholderens endestykker med samme hensikt som en sprekk (dette gjelder for begge eksperimenter utført hos Conoco Phillips, samt CO₂-forsøket og trykkavlastningeksperimentet utført i Bergen). Ved Conoco Phillips ble også kjerneprøven isolert fra omgivelsene med en krympehylse av teflon (se figur 3.2) før installert i en høytrykksbeholder av fiberglass.



Figur 3.1 - POM-distansestykke benyttet mellom kjernedelene.



Figur 3.2 – Installering av kjerne med krympehylse.

3.3 Eksperimentelt forløp og oppsettsbeskrivelse

3.3.1 Omslutningstrykk

For å tvinge all strømming av fluider til å foregå i bergartens porennettverk, må kjerneprøven omslutes av et trykk høyere enn poretrykket. Dette kalles for omslutningstrykk. For å oppnå et slikt omslutningstrykk, ble pumper av typen Haskel MS-188 bestilt inn og montert på oppsettene ved UiB. Haskel MS-188 er en hydraulisk pumpe som ble koblet til laboratoriets luftuttak (0,1 MPa). Hvordan kjerneholderen ble fylt og tømt med omslutningsfluid varierte fra oppsett til oppsett, avhengig av design. Høyviskøs olje ble benyttet som omslutningsfluid, dette for å unngå lekkasje inn til kjerneprøven grunnet trykkforskjeller. Omslutningstrykket som ble brukt ved alle eksperimentene, var 10,44 MPa. Med en trykkdifferanse på 2,17 MPa mellom omsluttende væske og fluider i porennettverket, ble kjerneprøven utsatt for et

poretrykk på 8,37 MPa. Ved montering av Haskel-pumpene var de ute av stand til å holde konstant trykk. Dette ble oppdaget å skyldes lekkasje i innsug, hvor da luft istedenfor olje ble tatt opp av pumpen. Ved Conoco Phillips ble Fluorinert FC-40 benyttet som omslutningsfluid. Dette fluidet inneholder ikke hydrogen og vil derfor heller ikke bli detektert ved MRI.

3.3.2 Nedkjøling

Ved 8,37 MPa poretrykk ble systemet kjølt ned til 4°C. Systemet kommer da innenfor de termodynamiske betingelsene for dannelse av metanhydrat (se kapittel 1.1.6). For nedkjøling av systemene ved UiB, var to kjølebad av typen Thermo Neslab RTE-17 tilgjengelig. Disse to badene ble benyttet på tre oppsett. Oppsett 2 og 3 ble derfor koblet til samme kjølebad. To ”Hozelock Dual Tap Connector” ble benyttet til å styre vannstrømmene. Ved disse oppsettene strømmet nedkjølt vann mellom kjerneholderen og en ”kjølejakke” (Appendiks B2 og B3). For nedkjøling i oppsett 1 ble kjerneholderen senket ned i vannbad (Appendiks B1). Ved Conoco Phillips ble omslutningsfluidet også brukt til nedkjøling av bergarten. Nedkjølt væske sirkulerte rundt linjen for omslutningsfluidet og kjølte denne ned (figur 3.3). Sirkulasjon i omslutningsfluidet førte til nedkjøling av bergarten (se kapittel 3.3.6). Temperaturen på overflaten av kjernepluggen ble manuelt kontrollert ved termokoblinger og Multilogger termometre. Dette gjaldt for samtlige oppsett.

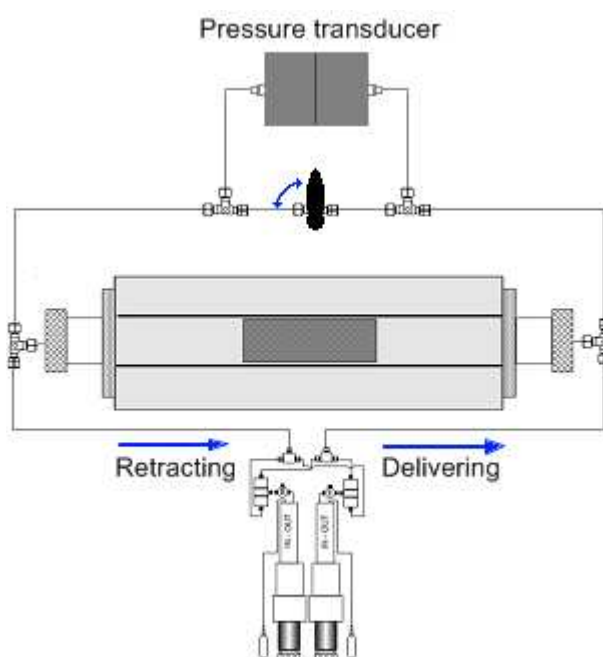


Figur 3.3 – Linje for nedkjølt væske og omslutningsfluid.

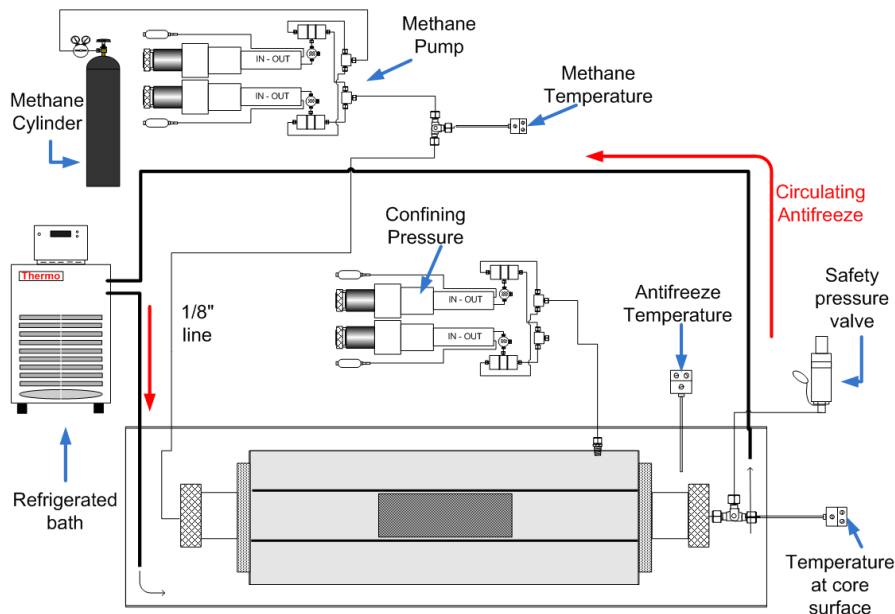
3.3.3 Eksperimentelt oppsett for permeabilitetsmålinger og metanproduksjon ved trykkavlastning (oppsett 1)

Oppsett 1 ble benyttet til permeabilitetsmålinger og metanproduksjon ved trykkavlastning (se figur 3.5). Noen modifikasjoner ble utført på dette oppsettet - nye ventiler, ny

omslutningspumpe, og en trykktransducer av typen Validyne DP 303. Trykkmåleren ble installert mellom kjerneholderens to injeksjonspunkt. Ved hjelp av ventiler ble strømningsbanen for gass forandret fra å injiseres på begge sider av kjerneprøven, til å strømme med en gitt rate gjennom prøven (se figur 3.4). Metangass ble injisert ved en Quizix Q5200-pumpe. Trykkfallet ved en gitt injeksjonsrate ble loggført gjennom manuell avlesning fra en Validyne CD23. Hensikten med å injisere metangass på begge sider av kjerneprøven var for å best mulig ivareta metningsfordelingen til kjernepluggen og for å unngå porevann i rør. Dersom vann likevel ble fortrent ut i rørene kunne dette føre til plugging ved hydratdannelse og avbrytelse av eksperimenter (se kapittel 1.1.9).



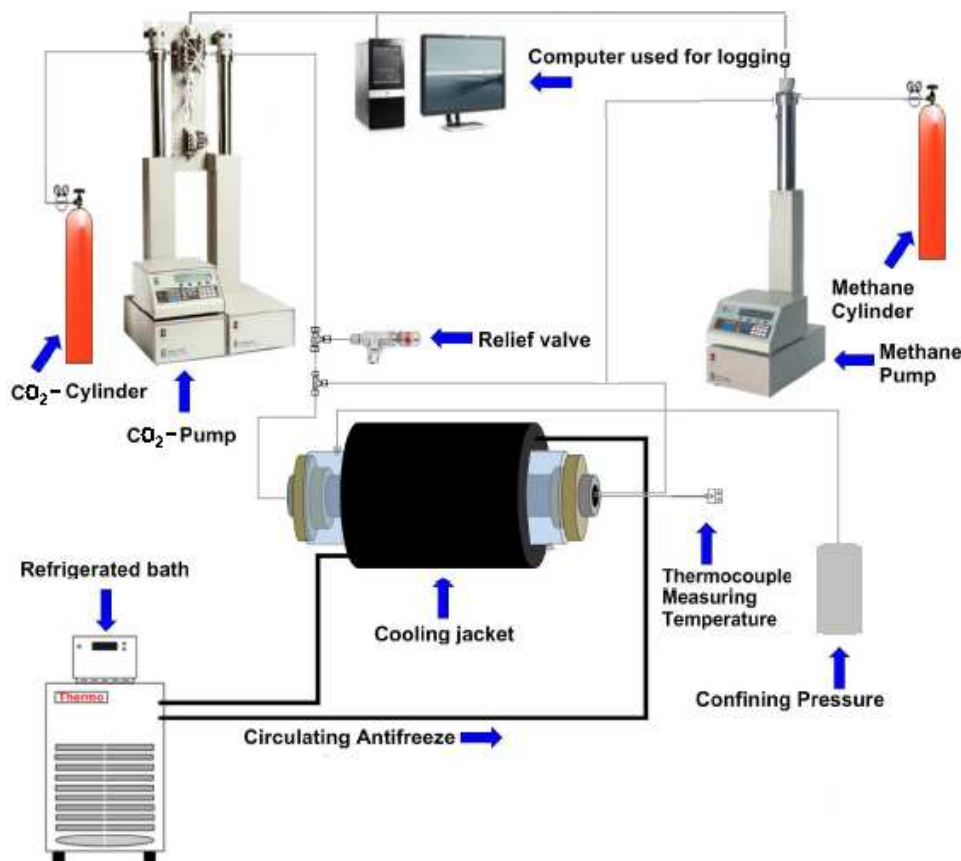
Figur 3.4 - Illustrasjon av prosedyre for å oppnå trykkfall ved gitt injeksjonsrate.



Figur 3.5 – Illustrasjon av oppsett 1 for måling av permeabilitet og metanproduksjon ved trykkavlastning (J. Husebø, 2008). Trykktransducer og ventiler er ikke inkludert.

3.3.4 Eksperimentelt oppsett for metanproduksjon ved CO₂-injeksjon (oppsett 2)

Pumpene brukt til injeksjon av metangass ble også brukt til injeksjon av CO₂, og måtte derfor bli utrustet med CO₂-tolerante pakninger. Injeksjonspumpen var av typen Isco 260 D, og bestod av to ”tårn”. Det ble oppdaget store lekkasjer i tårn A, og systemet trengte derfor en overhaling i form av nye koblinger og rør. Disse koblingene var ikke tilgjengelige og måtte bestilles inn. Kjerneholderen var av typen Hassler, hvor hylsen var av typen Buna N og CO₂-resistent. Kjerneholderen ble pakket inn i isolasjon for å redusere varmetilførsel fra omgivelsene. Før egen gasskromatograf (GC) ble anskaffet ble gassprøver analysert i en gasskromatograf av typen Hewlett Packard 6890 GC ved Kjemisk institutt, UiB. Gassprøvene ble transportert i 60 ml beholdere fra Swagelok. Etter hvert ble egen GC installert på systemet slik at gassanalyser kunne bli tatt kontinuerlig.

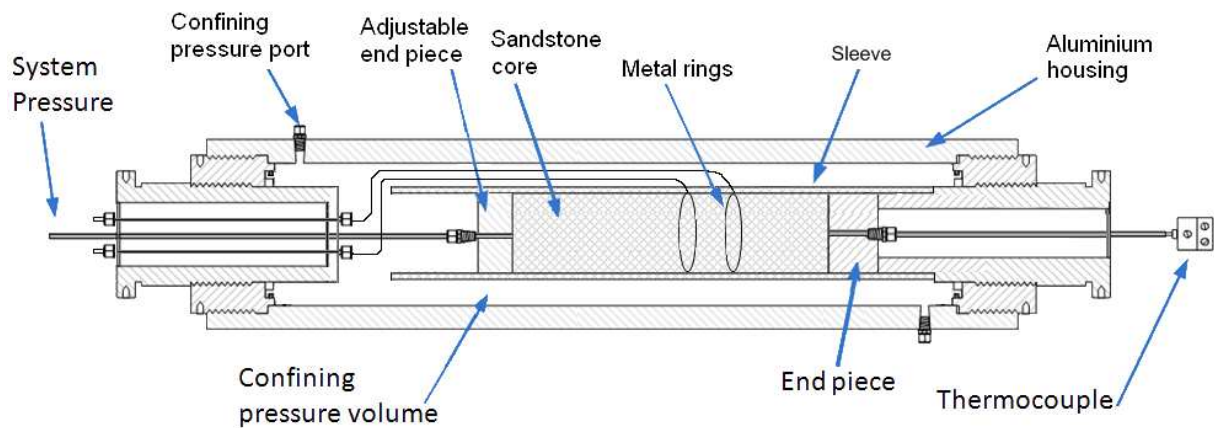


Figur 3.6 – Eksperimentelt oppsett ved CO₂-injeksjon, hvor kjølevæske sirkulerer i en sylindrisk kjølejakke. Avviker til en viss grad fra reelt oppsett med tanke på antall pumper og fraværende gasskromatograf og trykkregulator.

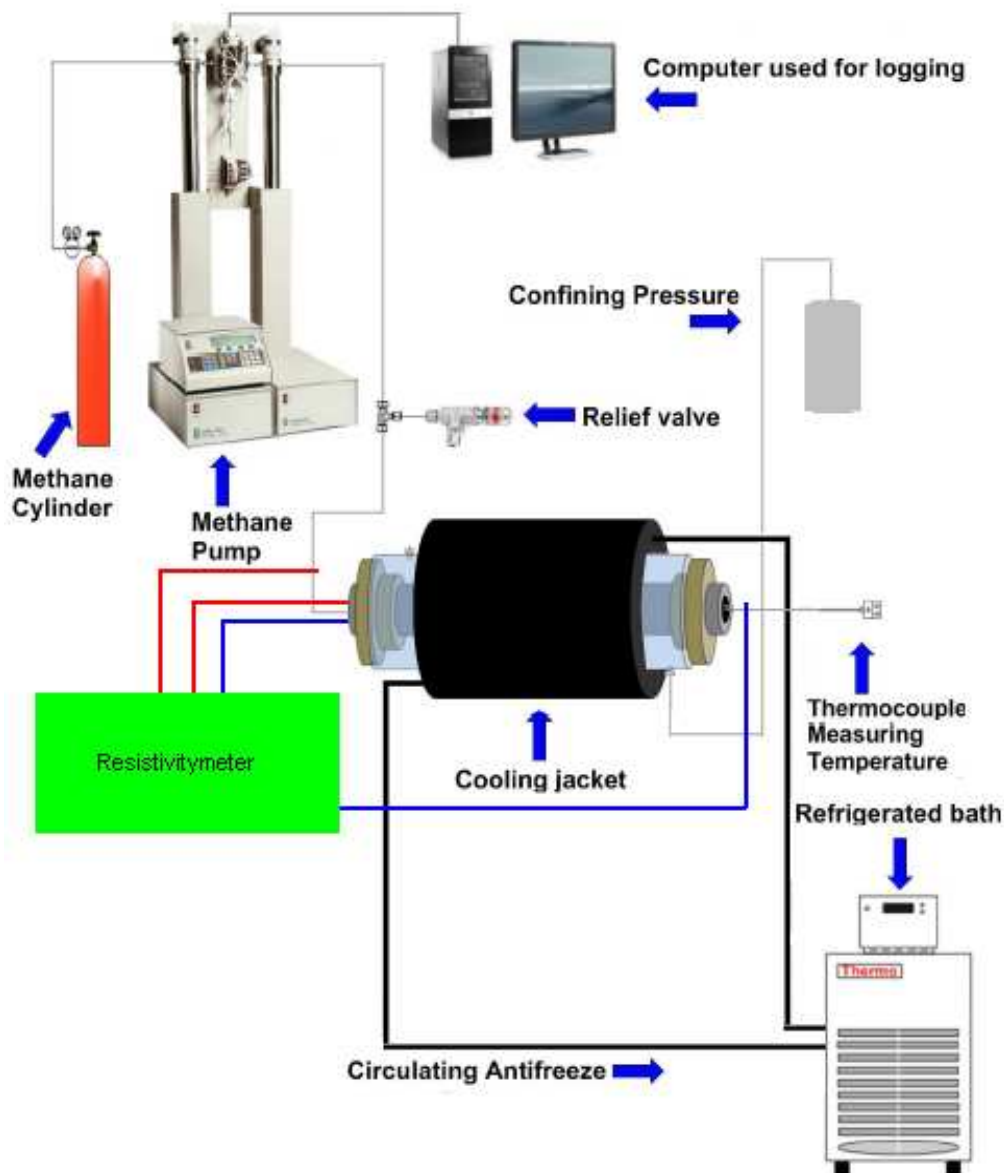
3.3.5 Eksperimentelt oppsett for måling av resistivitetsutvikling under hydratdannelse (oppsett 3)

Installering av kjerneholderen innebar enkelte utfordringer, hvor da noen modifikasjoner på design ble utført. Det justerbare endestykket var tilkoblet et rør med en lengde for kort (se figur 3.7). Røret ble derfor byttet ut med et lengre. Ledningene fra hylsen til måleuttakene i kjerneholderen ble også forlenget. Fra måleuttakene ble et LCR-meter koblet til. Dette måleapparatet var av typen Hewlett Packard 4262A. På grunn av at dette var en eldre modell, var ikke programvare for loggføring tilgjengelig. Loggføring ble derfor gjort manuelt. Kjerneholderen var spesialdesignet for fireelektroders resistivitetsmålinger og av modell ECH-2.0 konstruert av Temco. Denne ble pakket inn i isolerende stoff for å redusere tilførsel av varme til systemet. På grunn av strømføring ble ikke gass injisert på begge sider av kjernepluggen, slik som i oppsett 1 og 2. Dette ville i så fall ført til kontakt mellom pluss- og minuspolene gjennom rørledningene, og resistivitetsmålinger ville ikke vært mulig. Ved å

sende strøm gjennom endestykkene, for så å måle resistiviteten over metallringene, kunne resistivitetsutviklingen som følge av hydratdannelse bli loggført. For å hindre strømming mellom ringene og kjernen, var ringene designet med en gummimatriks som isolerte den ytre diameteren av kjernen. For å bedre konduktiviteten, bestod flatene på endestykkene av sølv. Se figur 3.7 for illustrasjon av kjerneholderen, og figur 3.8 for oversikt over komponentene benyttet i oppsettet.



Figur 3.7 - Illustrasjon av kjerneholderen benyttet i resistivitetseksperimentet.

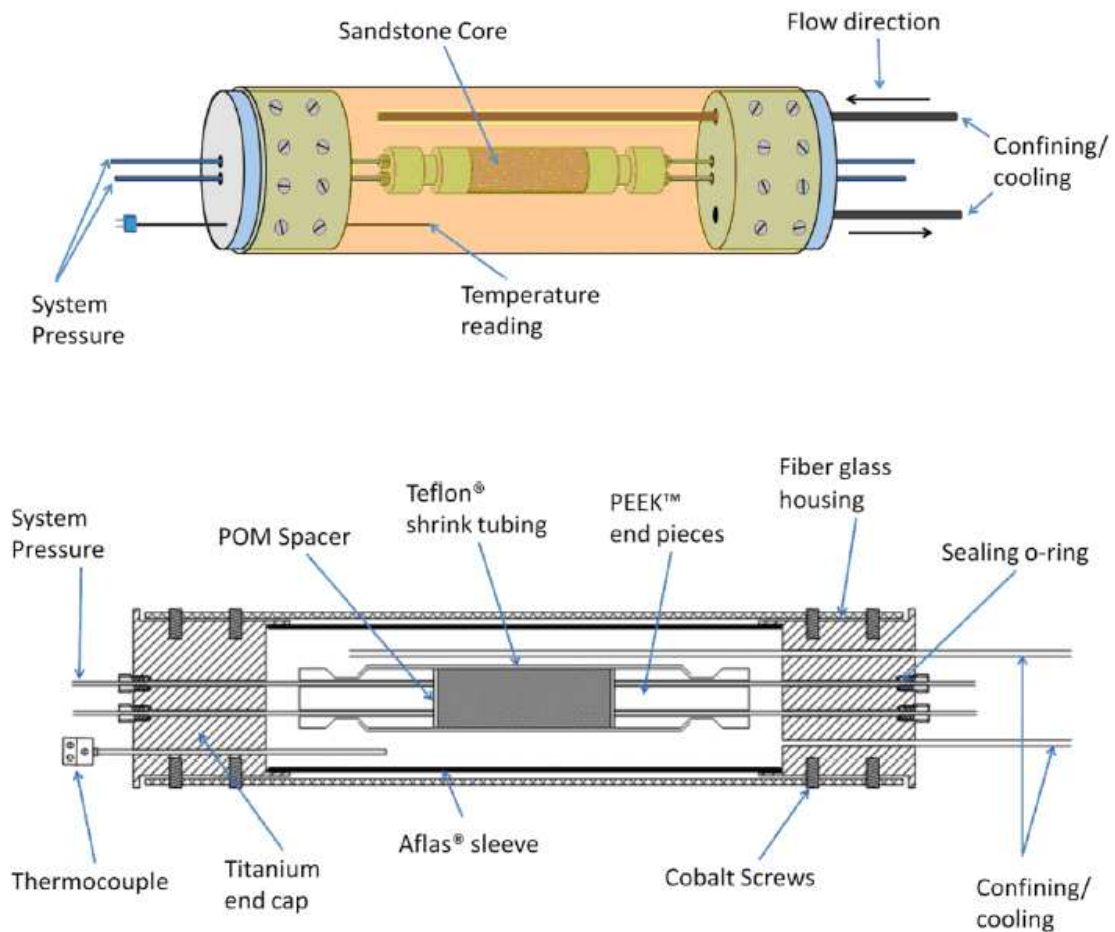


Figur 3.8 – Illustrasjon av eksperimentelt oppsett for resistivitetsmålinger.

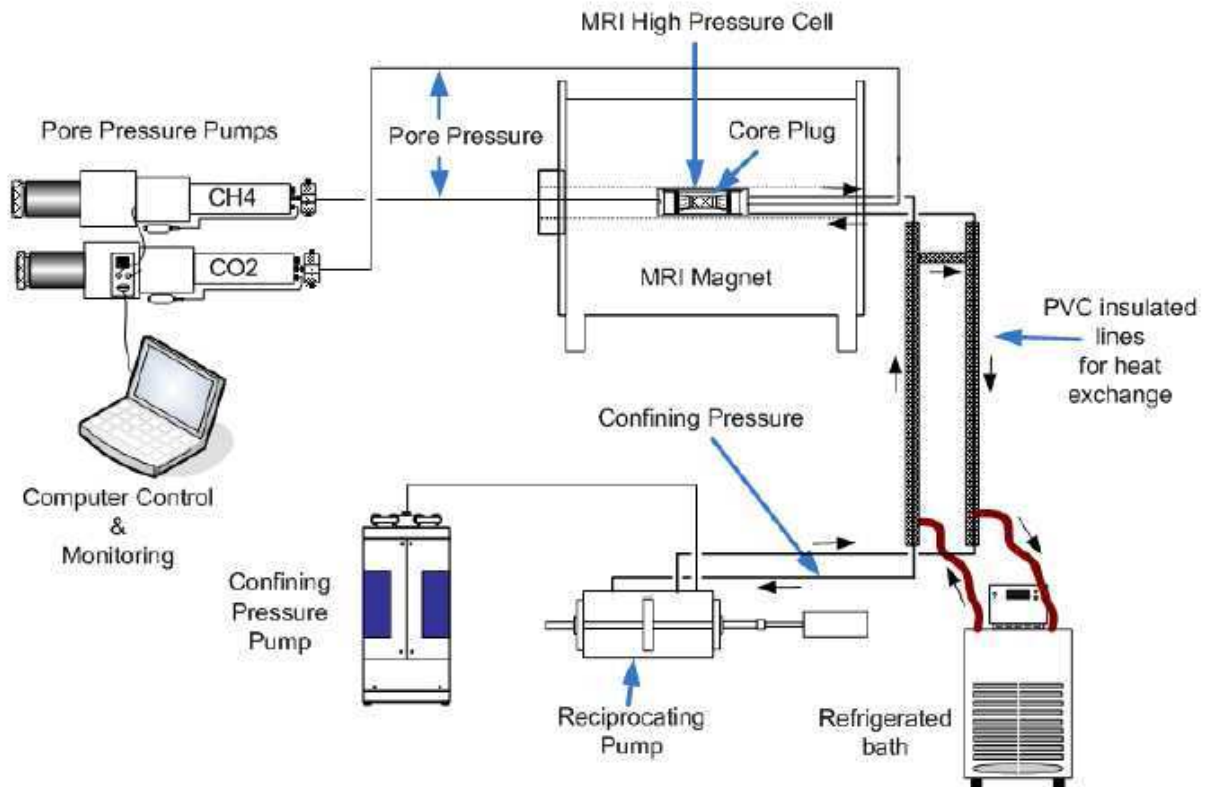
3.3.6 Eksperimentelt oppsett ved bruk av MRI

Ved bruk av MRI kan metningsutviklingen *in situ* bli dynamisk observert. Eksperimenter ved bruk av MRI ble utført ved ConocoPhillips Technology Center i Bartlesville, Oklahoma, USA (Appendiks B4). På grunn av det sterke magnetfeltet til MRI-instrumentet, kunne bare ikke-magnetiske komponenter benyttes, og grunnet de høye trykkene som trengs for hydratdannelse var dette en utfordring. En Hassler kjerneholder med hus av fiberglass er derfor blitt designet og bygd av Temco Inc ©, Tulsa, OK. Figur 3.10 viser poretrykkssystemet og MRI-maskinen, samt en forenklet illustrasjon av omslutnings/nedkjølingsystemet.

Poretrykksystemet bestod av en CO₂-pumpe og en CH₄-pumpe av typen Quizix C-6000-10K-HC-HT. Disse pumpene var tilkoblet kjerneholderen gjennom to separate inntak. For å få pumpene utenfor magnetfeltets rekkevidde, måtte tilkoblingen skje gjennom lange rørledninger. Denne sikkerhetsavstanden mellom MRI-maskinen og annet eksperimentelt utstyr, resulterte i økt usikkerhet ved beregning av massebalanse og mulige lekkasjer.



Figur 3.9 – Detaljert illustrasjon av spesialdesignet Hassler kjerneholder (J. Husebø, 2008). Kjerneholderens hus består av glassfiber og harpiks. På grunn av husets mikroporøsitet, må en AflasTM-hylse også bli benyttet. Endestykker av titan blir festet til huset ved ikke-magnetiske koboltskruer.



Figur 3.10 – Eksperimentelt oppsett benyttet ved ConocoPhillips i Bartlesville (J. Husebø, 2008). All magnetisk utstyr har trygg avstand fra MRI-maskinen. Fluorinert FC-40 blir brukt til omslutning og nedkjøling.

Grunnet sin mangel på hydrogenatomer, ble Fluorinert FC-40 brukt som omslutningsvæske. Uten hydrogenatomer gir ikke denne væsken noe utslag på MRI-signalet. I tillegg har dette fluidet en lav dielektrisk konstant som dermed minimaliserer tapet av radiofrekvens. Ved bruk av Thermo Neslab TRE-17 nedkjølningsbad, ble systemets temperatur holdt konstant på $4 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Antifrysvæsken strømmet gjennom et ytre PVC-rør, mens Fluorinert sirkulerte i et indre rør (se figur 3.3). En Quizix QX-6000 pumpe ble brukt til å levere Fluorinert med et trykk på 10.44 MPa, hvor en annen pumpe ble brukt til å sirkulere dette fluidet. For prosessering av MRI-data ble et internt dataprogram, kalt ROI v.2.01, benyttet (J. Husebø, Kvamme, & Graue, 2007). Dette programmet benytter flere algoritmer for å identifisere gjennomsnittligheter i intensitet, og filtrerer ønsket signal fra støy. For videre visualisering av MRI-data, ble programmet T3D v.1.1.3. Dette programmet gjør det mulig å se en dynamisk illustrasjon av prosessene som forløper inne i kjerneholderen.

3.4 Eksperimentelle prosedyrer

Bergartsprøvene var sylindrerformede med diameter rundt 5 cm og ble kuttet til ønsket lengde mellom 10 til 14 cm. For å unngå å ødelegge metallringene i hylsen på oppsett 3, ble radiusen redusert med en halv millimeter. Prøvene ble plassert i varmeskap over tid for å unngå fuktigheter. Ut i fra ønsket vannmetning, saltinnhold og kjerneprøvens bulkvolum ble vekt av porevannet beregnet. Ved bruk av vektskål ble vann spontanimbibert i bergartsprøven til ønsket vekt ble nådd. Et problem med denne metoden er at vannet ikke når fram til sentrum av bergartsprøven og luft blir dermed fanget i kjernen. Effekten av tilstedeværende luft antas å være neglisjerbar grunnet liten mengde relativt til injisert metan ved komprimering. For å oppnå best mulig metningsfordeling ble vakuumeringsmetoden forsøkt. Kjerneprøven ble da mettet 100 % med porevann med ønsket saltinnhold. Ved utvakuering av porevann ble ønsket metning nådd. Problemet med denne metoden er at vann fordampes ut og det resterende porevannet etterlates med høyere salinitet enn opprinnelig. Dannelsesprosessen av hydrat er lik for alle eksperimenter utført ved UiB. Etter at kjerneprøven var blitt mettet med vann, ble den plassert inn i kjerneholderen. Omslutningstrykket ble holdt 2,17 MPa over poretrykket for å hindre gass i å strømme på utsiden av pluggen. Måltrykket var 8,37 MPa i poretrykk, og 10,44 MPa i omslutningstrykk. Ved Conoco Phillips ble først et vakuum dannet i kjernen for evakuering av luft. Ønsket mengde vann ble så injisert før metantrykket ble satt til 8,37 MPa. For å komme innenfor betingelsene for hydratdannelse i forhold til trykk og temperatur, ble systemene kjølt ned til rundt 4 °C. Under denne prosessen ble forbruk av metangass kontinuerlig loggført som funksjon av tid. Initiell hydratdannelse indikeres gjennom plutselig konsum av metangass. Etter at hydratdannelse ble vurdert til å være fullført ved at konsum av metan stoppet, kunne videre eksperimentelt arbeid utføres.

3.4.1 Prosedyre for permeabilitetsmålinger

Permeabilitetsmålinger kunne bli utført på oppsett 1 og 2, men ble i all hovedsak utført på oppsett 1. Grunnen til dette var å prøve å begrense antall hensyn som nødvendigvis måtte tas ved montering av oppsettene. Under hydratdannelse ble metan injisert på begge sider av kjerneprøven for å opprettholde trykkstøtte. Under permeabilitetsmålingene ble gasstrømmen tvunget til å gå gjennom den hydratbærende kjernepluggen ved bestemt rate. Det ble antatt at strømmen av metangass gjennom kjernepluggen var jevn og at den ikke hadde mulighet til å danne hydrat grunnet manglende vann i flytende form. Trykkfallet over kjerneprøven ble målt av trykktransduceren. Dermed ble nødvendige parametre i Darcys ligning funnet, og permeabiliteten ble beregnet (se kapittel 1.2.2). De beregnede verdiene er nokså grove med

tanke på variasjon i gasstetthet som følge av eventuell temperaturgradient over kjerneprøven, og avvik fra Darcy-regimet.

3.4.2 Prosedyre for resistivitetsmålinger

I motsetning til oppsett 1 og 2 var hylsen i oppsett 3 ikke fastmontert i kjerneholderen. Kjerneprøven ble først plassert i hylsteret. Det justerbare endestykket ble trukket gjennom kjerneholderen og inn i hylsen. Endestykkene berørte da kjerneprøven på begge sider, og hylsen ble presset inn i kjerneholderen, før endestykkene ble montert. Systemet kunne deretter settes under trykk og kjøles ned. På grunn av manglende dataprogram måtte alle resistivitetsmålinger bli gjort manuelt. Dette krevde personlig tilstedeværelse gjennom hele eksperimentet. Spesielt under hydratdannelse, hvor trenden på resistivitetsutvikling er særegen, var loggføring viktig. Etter resistansen var blitt loggført, ble resistiviteten beregnet (se kapittel 2.2 for teori rundt trend og beregning).

3.4.3 Prosedyre for metanproduksjon ved trykkavlastning

Etter at hydratdannelsen var fullført og systemet var blitt stabilisert, ble poretrykket gradvis redusert. For å få en indikasjon på hvilke trykk dissosiasjon av hydrat ville oppstå under, ble programmet CSMGem (Sloan & Koh, 2008) benyttet. Etter hvert som trykket nærmet seg grensen for hydratdissosiasjon, ble trykkreduksjonen redusert. Systemet var stabilisert ved de nye betingelsene før neste trykkreduksjon ble utført. Pumpene ble synkronisert for å ta imot utløst gass. Akkumulert metangass ble loggført og var resultatet av metanproduksjon ved trykkavlastning.

3.4.4 Prosedyre for metanproduksjon ved injeksjon av CO₂, hel kjerne uten fritt vann

Hydrat ble dannet til 100 % metning var oppnådd relativt til vannmetning. En antok da at vannet var den begrensende komponenten for videre hydratdannelse, og ikke lenger representativ som flytende fase i systemet. Injeksjonspumpene ble så fylt med CO₂. Ved første flømning med CO₂ ble fri metangass produsert fra systemet. Ved videre flømning ble produsert metan antatt å komme fra dissociert hydrat. 60 milliliters prøver produsert gass ble analysert ved gaskromatografi. Mengdeforhold mellom CO₂ og CH₄ ble da kjent og produsert metanmengde ble beregnet. Hver flømning foregikk med en ukes tidsintervall. Utskiftningen av gjestemolekyl var da antatt å være fullført og systemet tilbake i stabil tilstand.

3.4.5 Prosedyre for eksperimentelle forsøk utført ved ConocoPhillips Technology Center i Bartlesville, Oklahoma, USA

To ulike eksperiment ble utført ved Conoco Phillips sitt laboratorium. Ved det ene var hensikten å se på metanproduksjon ved CO₂-injeksjon i hel kjerne inneholdende fritt vann. Injeksjon av metangass ble da avsluttet før 100 % hydratmetning relativt til vannmetning ble nådd. Nitrogen ble injisert for å fjerne fri metangass. Under denne prosessen ble også permeabilitetsmålinger utført. Systemet ble deretter kontinuerlig flømmet med CO₂ med hensikt å produsere metan fra metanhydratet, og for å undersøke til hvilke grad det frie vannet ble konvertert til CO₂-hydrat. Ved det andre eksperimentet ble metanproduksjon ved injeksjon av CO₂ i oppsprukket kjerneprøve med lav hydratmetning undersøkt. Sprekken ble dannet ved å dele kjerneprøven på langs, hvor da et distansestykket ble plassert mellom bergartsprøvens to deler (se kapittel 3.2). Hver del av den sprukne bergarten ble nedsenket i kvikksølv hvor da fortrenget masse gav bulkvolum. Kjerneprøven ble deretter plassert i kjerneholderen hvor vann ble injisert ved relativt høy rate (20 cc/min). Grunnen til denne raten var å få fylt opp distansestykket og eksponere hele lengdesnittet av prøven før vannet spontant imbiberte inn i porene. Etter hydratdannelsen var fullført ble systemet utsatt for to flømninger med CO₂. Begge eksperimentene ble kontinuerlig overvåket ved MRI-avbildning.

Kapittel 4 - Resultat og diskusjon

Eksperimentene i denne oppgaven har hatt fokus på deteksjon av hydratdannelse gjennom resistivitetsmålinger, og produksjon av metan fra metanhydrat ved trykkavlastning og CO₂-injeksjon. Resistivitetseksperimentene samt eksperimentet rundt produksjon ved CO₂-injeksjon utført ved Universitetet i Bergen var første av sitt slag, og vil derfor ha forbedringspotensial. Ved Conoco Phillips sitt forskningscenter i Bartlesville, Oklahoma, ble også eksperimenter med injeksjon av CO₂ utført, men hvor da fordelene med MRI-avbildning bidro med informasjon.

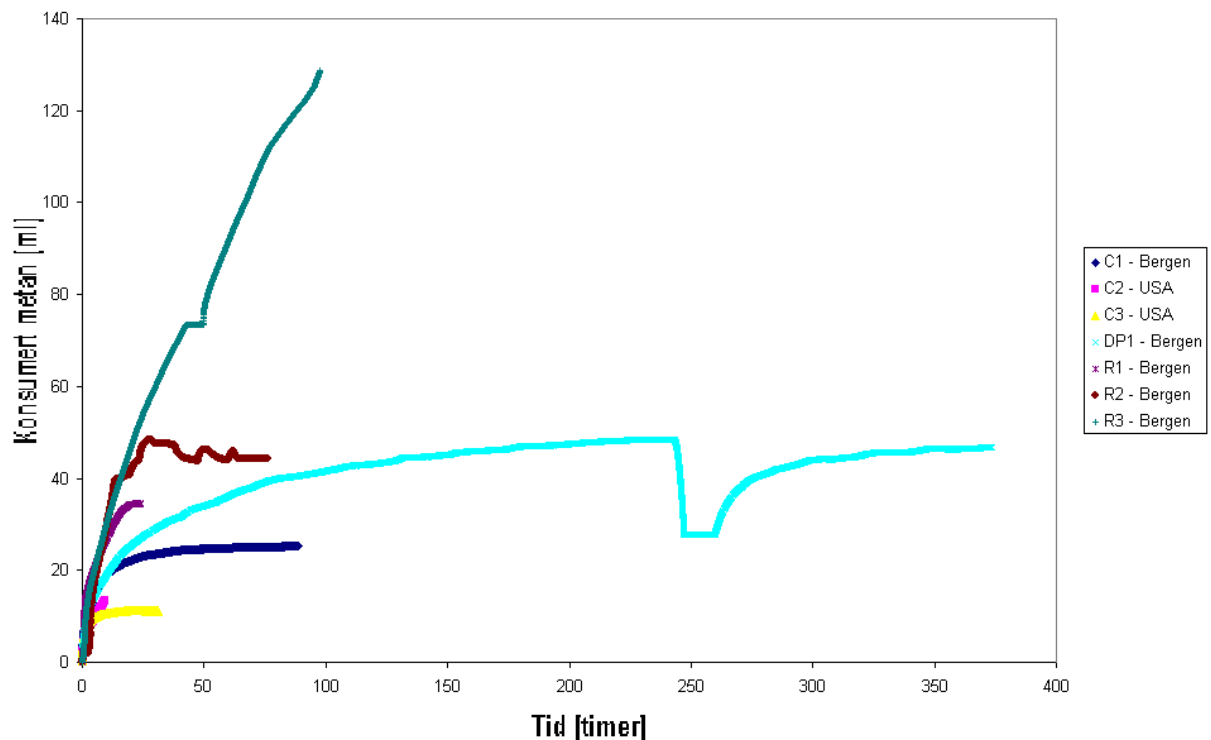
4.1 Hydratdannelse i porøse medier

De beste forutsetningene for å produsere naturgass fra et hydratreservoar, er ved moderate hydratmetninger og tilstrekkelig permeabilitet gjennom formasjonen (Ersland, 2009). For å oppnå dette må man ha en begrenset mengde av enten vann eller hydratdannende gass. Siden gass blir benyttet til å opprettholde poretrykk, vil vannmengde være den begrensende faktoren i samtlige eksperiment presentert i denne oppgaven. For å sikre et mobilt porevolum gass og dermed tilgjengelighet til immobil hydrate i porene benyttes vannmetninger mellom 30-50 %.

4.1.1 Metankonsum ved hydratdannelse

Den mest brukte metoden for overvåking av hydratdannelsesprosesser er å se på akkumulert metan injisert over tid. Dette er informasjon man henter direkte fra loggføring av pumpeoppførsel, og gir gode forutsetninger for videre analyse i form av konkrete volum. Ved 8,37 MPa poretrykk ble systemet nedkjølt til $4 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Systemet kom da inn under de termodynamiske betingelsene for hydratstabilitet (kapittel 1.1.6). Figur 4.1 viser en oversikt over metankonsumkurvene for de respektive eksperimentene.

Sett at kurvene fulgte den teoretiske trenden (kapittel 1.1.5), ville forskjellene kunne forklares med metningsforskjeller og variasjon i salinitet. Dette er parametre som er varierende i alle eksperimentene utført i denne oppgaven. Se Appendix A1 for beskrivelse av kjerneprøve og porevannets salinitet. Ved videre diskusjon av resultater blir kjerneprøver og eksperiment referert tilbake til serienavnet presentert i figur 4.1.



Figur 4.1 – Oversikt over de ulike metankonsumprofilene under hydratdannelse. C-seriene viser metankonsumet for eksperimentene som omhandler metanproduksjon ved CO₂-injeksjon. DP-serien viser profilen for trykkavlastningseksperimentet og permeabilitetsforsøket da dette var to eksperiment utført simultant på samme oppsett. R-seriene er resultatet hentet fra resistivitetseksperimentene.

4.1.2 Fyllfraksjon

Ideelt sett er forholdet mellom de hydratdannende komponentene i struktur I (se kapittel 1.1.4) 8 metanmolekyl per 46 vannmolekyl. Dette tilsvarer 5,75 vannmolekyl per metanmolekyl. Ved naturlig forekomst av gasshydrater vil vannmolekyl danne bur hvor gjestemolekyl ikke er blitt fanget. Med andre ord vil dette forholdet variere og resultere i en fyllfraksjon lavere enn 1 som betyr fylling av alle burene. Tidligere eksperimentelle resultat ved samme betingelser som i denne oppgaven, har vist en fyllfraksjon på ca. 90 %, Tabell 4.1 viser fyllfraksjonene for noen av eksperimentene i denne oppgaven.

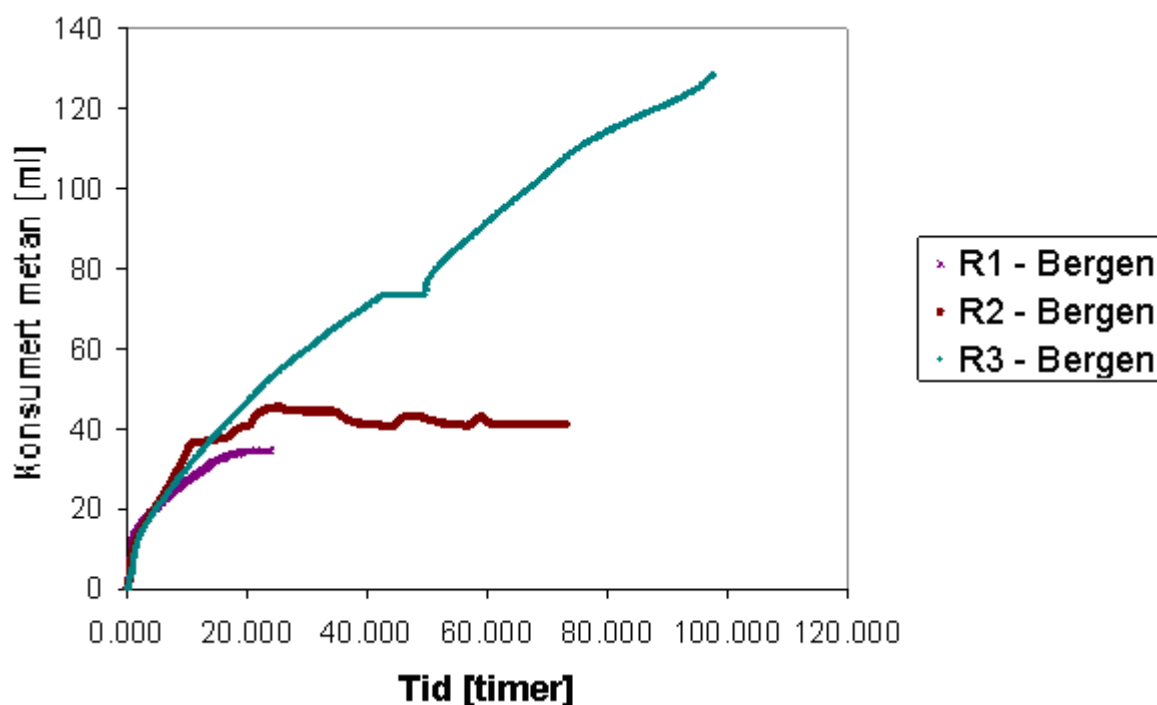
Tabell 4.1 – Fyllfraksjon for eksperimentene utført ved UiB.

	Metan i hydrat (mol)	Vann i hydrat (mol)	Estimert Fyllfraksjon
R1 NaCl 1 wt%	0,17	1,84	0,52
R2 NaCl 3 wt%	0,21	1,54	0,78
DP1 NaCl 5 wt%	0,23	1,81	0,73
C1 NaCl 5 wt%	0,13	0,87	0,83

Beregning av fyllfraksjon baseres på gasstettheter (Se Appendiks A3 for gasstetthet ved ulike trykk og temperatur) funnet ved UniSim Design R380 (Honeywell), antatt porøsitet i kjernen (~23 %) og en hydratekspansjon på 26 % (Sloan & Koh, 2008). Saltinnhold er ekskludert fra antall mol vann i hydrat. Fyllfraksjonene tilsier residuell vannmetning etter hydratdannelse, da spesielt i forsøk R1.

4.2 Resistivitetsutvikling under hydratdannelse

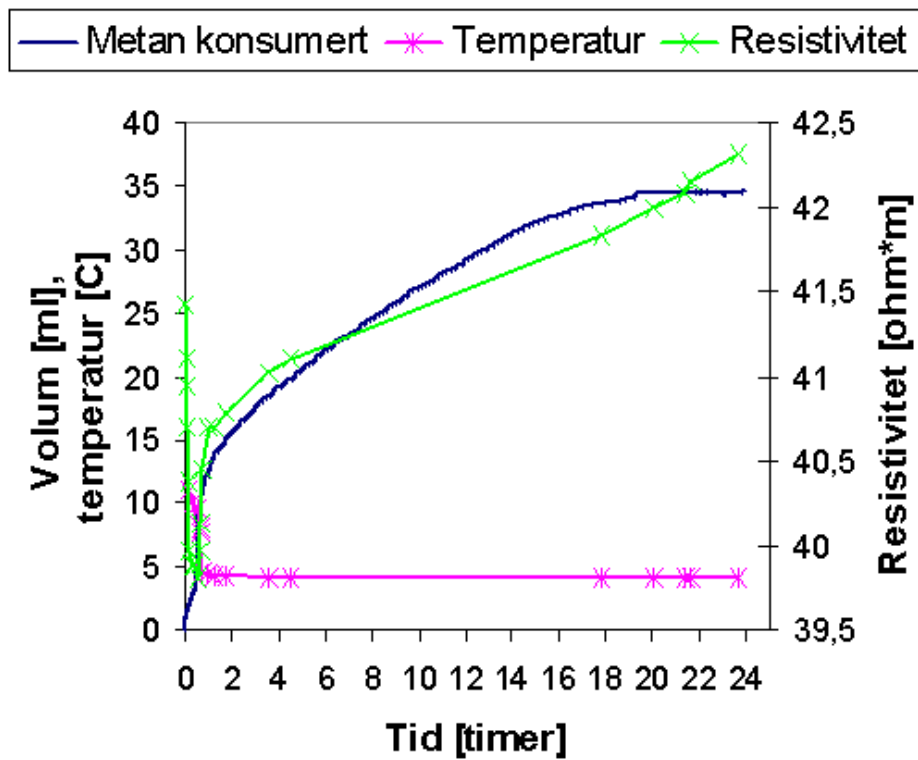
Ved Universitetet i Bergen indikeres hydratdannelse gjennom loggføring av injeksjonspumpenes oppførsel. Oppsett 3 (kapittel 3.3.5) ble installert som del av denne oppgaven og har innebåret utfordringer i form av lekkasjer og manglende utstyr. Figur 4.2 viser metankonsumet under hydratdannelse. Disse kurvene indikerer enkelte svakheter med oppsettet, blant annet lekkasje. Kjerneholderen er levert med justerbart endestykke (se kapittel 3.3.5). Dette har vist seg å være et svakt ledd hvor lekkasje lett kan forekomme. Differensialtrykket mellom omslutning og kjerneprøve ble økt fra 2,17 MPa til 3,54 MPa i forsøk på hindre lekkasje. Det er da store forbedringspotensial i oppsettets mekaniske egenskaper, da med lekkasjerater og bedre isolering fra temperaturvariasjoner i tankene. Det ble observert forandring av målt verdi etter LCR-meteret og elektriske komponenter i pumpen ble koblet til samme jord. Denne sammenkoblingen ble gjort etter eksperimentene presentert her var utført. Resistivitetsverdiene er derfor vurdert prelinimære med begrenset verdi.



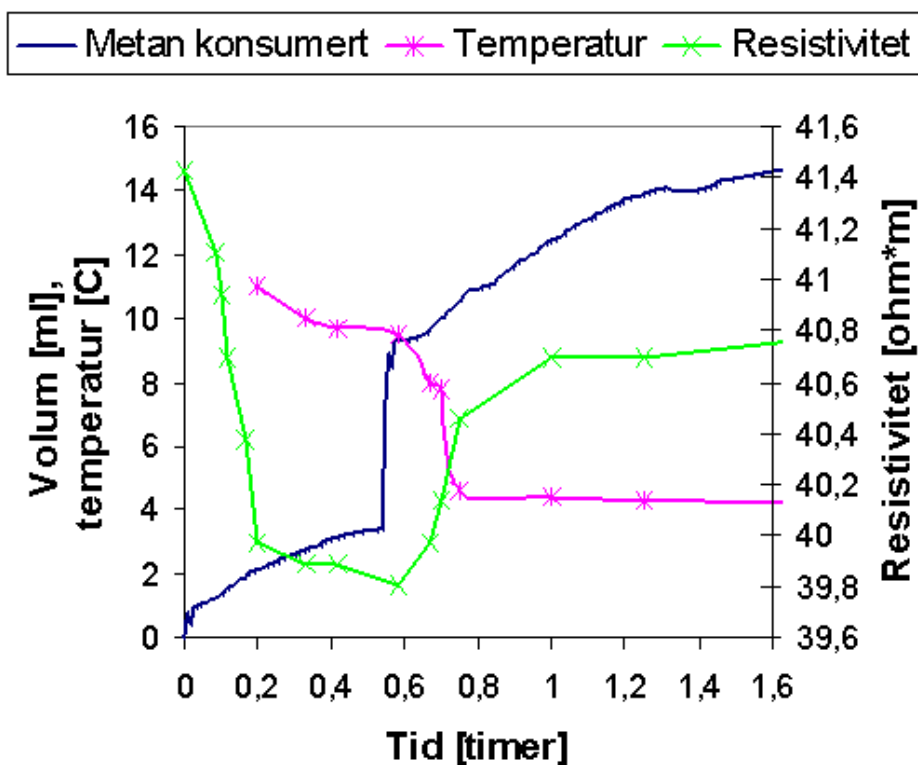
Figur 4.2 – Hydratdannelsesprofilene for de respektive resistiviteteksperimentene.

Kjerneprøvene ble mettet ved spontanimbibering (metode beskrevet under kapittel 3.4), hvor metningene ble forsøkt holdt rundt 50 %. Lengder og diametre på prøvene ble holdt konstant og saltinnhold i porevannet var da den eneste varierende parameteren. Fra tidligere publikasjoner vil salinitet påvirke hydratdannelse i form av redusert hydratmetning relativt til initiell vannmetning, samt økt induksjonstid (Birkedal, 2009b). R1, R2 og R3 hadde et saltinnhold på henholdsvis 1, 3, og 5 wt% NaCl. Grafene på figur 4.2 følger ikke det forventede mønsteret i henhold til teori og tidligere arbeid, der lavere salinitet gir økt hydratdannelse og lavere residuell vannmetning. Variasjon i konsumert metan etter endt hydratdannelse i kjerneprøve R2 antas å være et resultat av systemets temperaturfølsomhet og variasjon i omslutningstrykk (se kapittel 3.3.1). På figur 4.1 og 4.2 er induksjonstid ekskludert. Ved å ta for seg utviklingen rundt denne perioden for alle tre resistiviteteksperimentene blir initiering av hydratdannelse verifisert (se figur 4.3 – 4.5).

a)

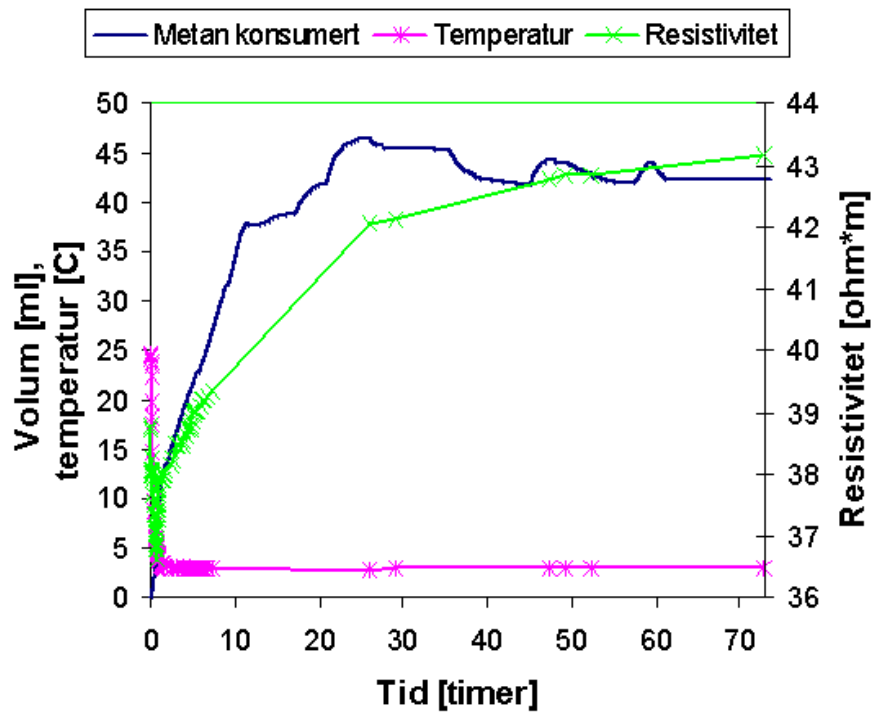


b)

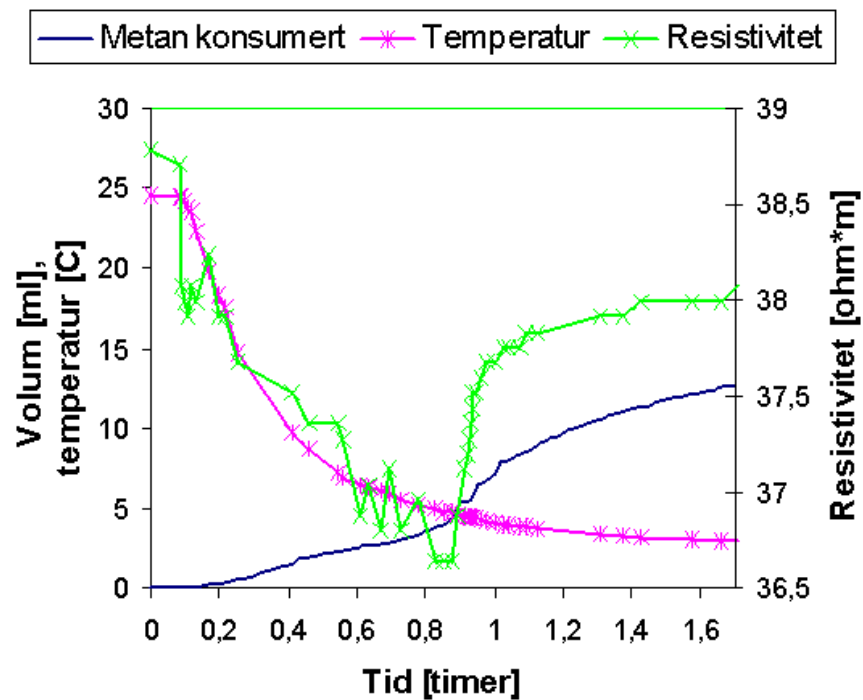


Figur 4.3 – RI ved 57,8 % vannmetning, og 1 wt% NaCl. **a)** Resistivitetsutvikling under hele hydratdannelsesperioden. **b)** Utvikling av resistivitet under nedkjøling, induksjonstid, og hydratvekst.

a)

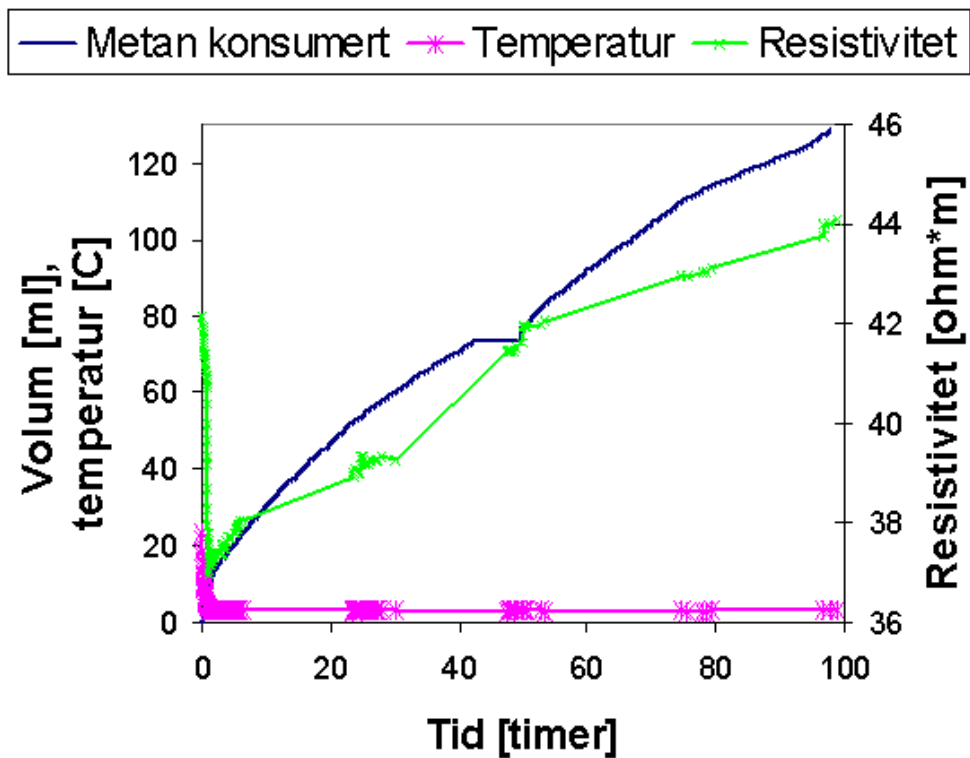


b)

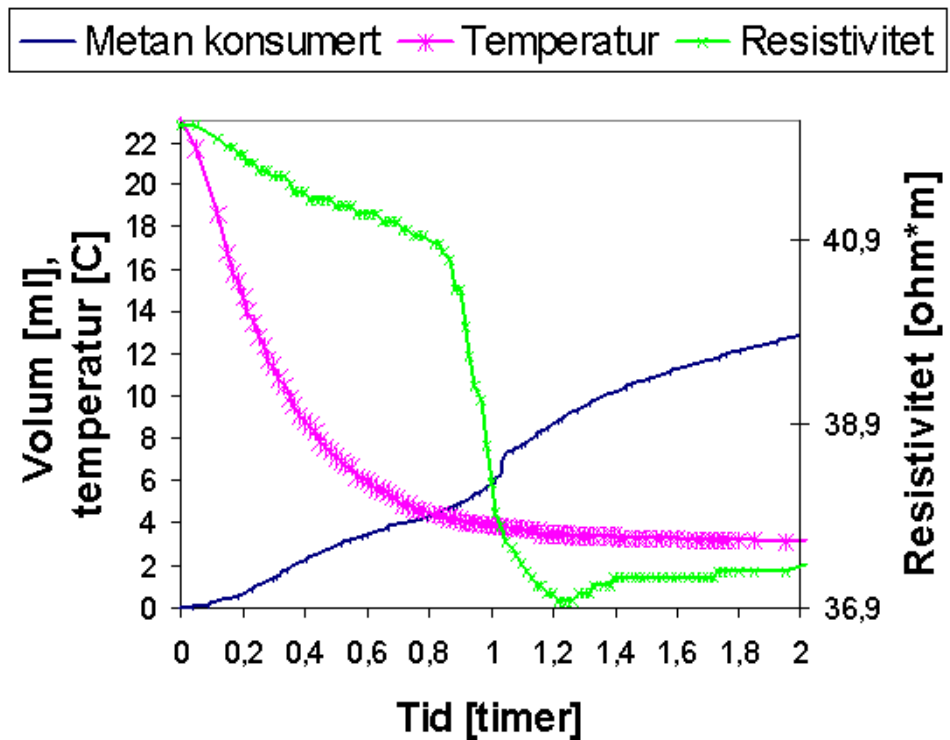


Figur 4.4 – R2 ved 48,7 % vannmetning, og 3 wt% NaCl. **a)** Resistivitetsutvikling under hele hydratdannelsesperioden. **b)** Utvikling av resistivitet under nedkjøling, induksjonstid, og hydratvekst.

a)



b)



Figur 4.5 – R3 ved 49,9 % vannmetning, og 5 wt% NaCl. **a)** Resistivitetsutvikling under hele hydratdannelsesperioden. **b)** Utvikling av resistivitet under nedkjøling, induksjonstid, og hydratvekst.

Temperatur i forsøk R1 ble først loggført ved 11°C og hydratdannelse ble observert ved 10 °C (se figur 4.3b). Fra CSMGem (Sloan & Koh, 2008) er metanhydrat stabilt ved temperaturer under 10,8 °C. Sannsynligvis var systemet da nær eller i den metastabile sonen for hydratvekst (se kapittel 1.1.6), hvor drivkreftene er små. Kort tid etter massiv hydratdannelse ble spontant igangsatt, økte resistiviteten. Hydrat var da i store nok mengder til å blokkere veier for strømmen, og resistansen økte. Tidspunktet for hvor hydratvekst begynte er ikke like tydelig i forsøk R2 som i R1. Ut fra grafen konsumert metan kombinert med resistivitetsutviklingen, kan likevel vekst av hydrat antas å være i gang etter 0,7 timer. Forskjellig fra R1 og R2, økte ikke resistiviteten like markant ved hydratdannelse i R3. Porevannet hadde i dette forsøket et saltinnhold på 5 wt%, og ville derfor være mer strømlerende.

R2 er det eneste forsøket hvor resistiviteten ser ut til å stabiliseres ved avsluttende hydratdannelsen. Sammenlignet med R2 kan forsøk R1 ha blitt avsluttet før eventuell stabilitet var blitt nådd. Fra beregnet fyllfraksjon (kapittel 4.1.2) blir det indikert ufullstendig hydratdannelse i forsøk R1. Dette bygger oppunder vurderingen om for tidlig avsluttet eksperiment. Temperatur- og resistivitetsutviklingen i R2 reduserte simultant og kombinert gir de en indikasjon på induksjonstid. Metankonsumet økte som følge av nedkjøling. Etter 54 minutter ble vekst av hydrat initiert og resistiviteten økte som følge av økt hydratmetning (se figur 4.4b). Dersom fyllfraksjonen i forsøk R3 var ideell (8 metanmolekyl/46 vannmolekyl) ville 68,77 ml metan bli konsumert under hydratdannelsen. Konsumkurven i figur 4.5 a) viser et opphør av metankonsum etter 45 timer grunnet påfyll av metan i pumpevolumet. 74 ml (ved 8,37 MPa og 20 °C) metan var da tatt opp i systemet. Fyllfraksjonen er aldri ideell (se kapittel 4.1.2) og mengde metan konsumert ved endt eksperiment burde derfor vært stabilisert. Som grafen (figur 4.5a) viser er ikke dette tilfelle. Resistivitetsutviklingen var også fortsatt økende selv etter hydratdannelse var vurdert til å måtte være fullendt. En mulig årsak for det høye metankonsumet er da en uoppdaget lekkasje i rørsystemet eller i injeksjonspumpen. Dersom lekkasjeraten var tilstrekkelig stor ville større mengder metan være nødvendig for trykkopprettholdelse enn faktisk konsumert metan ved hydratdannelse. Økningen i resistivitet er avtagende og maksimal resistivitet faller innenfor samme område som R1 og R2 (se tabell 4.2). Dette underbygger teorien om lekkasje i rør- og/eller pumpesystem.

Lengden på induksjonsperioden har som tidligere beskrevet en tilsynelatende stokastisk natur (kapittel 1.1.5). Når denne perioden startet i disse tre forsøkene, er vanskelig å fastslå. Men initiering av hydratdannelse inntraff etter bare en time i alle resistivitetseksperimentene. Dette er noe urealistisk for et system inneholdende kun komponentene vann og gass. Teori tilsier at tilstedeværelsen av alternative hydrokarbonkomponenter vil akselerere hydratdannelse (Sloan & Koh, 2008). Lekkasje av omslutningsvæske inn til kjerneprøven gjennom det justerbare endestykket ble derfor antatt. Dersom induksjonstiden var lengre ville resistivitetens grad av temperaturavhengighet og påvirkning av økt saltinnhold i porevann blitt kjent. Resultatene presentert her gir derfor ingen informasjon rundt reduksjon i resistivitet under induksjonstiden som følge av økt saltinnhold i porevann.

Tabell 4.2 – Resistivitetsverdier for utvalgte tidspunkt i dannelsesprosessen. Målinger er blitt gjort ved 1 kHz.

Resistivitet $\pm 0,2 [\Omega \cdot m]$	R1	R2	R3
Initiell	41.4	38.8	42.2
Minimum	39.9	36.6	37.0
Maksimum	42.3	43.2	44.1

Sammenlignes verdiene i tabell 4.2 med verdier hentet fra arbeidet til Yongjun Liu et. al (2008), hvor resistiviteten varierte fra 1.21 – 3.82 $\Omega \cdot m$, er det en klar forskjell i størrelsesorden (se Appendiks A5 for målt resistivitet). Maksimal resistivitet var varierende grunnet eksperimentets varighet, da stabilitet i resistans ikke ble oppnådd. Initiell resistivitet var høyere ved 5 wt% saltinnhold, enn ved lavere. Dette vil ikke være tilfellet i teori (kapittel 2.2). Årsaker til dette kan være mange. Sett vekk fra lekkasjer og andre mekaniske bidrag til usikkerhet kan variasjon i metningsfordeling være en forklaring. Selv om hydratdannelse teoretisk sett fører til økt resistivitet, vil dette være sterkt avhengig av hvor i porene hydratet blir dannet og om det er kontinuitet i det residuelle vannet.

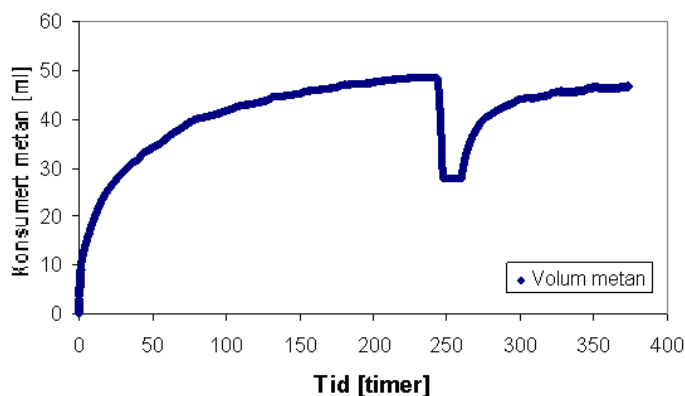
Basert på resistivitet har hydratmetning til gode å bli kalkulert grunnet manglende parametre i Archies ligninger. Fra teori beskrevet under kapittel 2.2 er trenden på resistivitetsutvikling særegen, og denne er gjentakende for alle tre eksperimentene. På grunnlag av dette antas økt resistivitet å skyldes hydratdannelse.

4.3 Naturgassproduksjon fra CH₄-hydrat ved trykkavlastning

Produksjon fra gasshydrat gjennom trykkavlastning blir av mange betraktet som den mest sannsynlige produksjonsmetoden både av praktiske og økonomiske hensyn. Per dags dato er dette også den eneste metoden, kombinert med termisk stimulans og injeksjon av inhibitorer, benyttet på feltskala (kapittel 1.3.2). Eksperimentets formål var å produsere metangass fra hydrat ved denne produksjonsmetoden. Trykket ble redusert til å undergå terskelen for hydratdissosiasjon ved den aktuelle temperatur. Kjerneprøven ble antatt å inneholde kun hydrat og fri gass. Dette utgjør et ideelt produksjonsscenario hvor fri gass vil bidra til ekstra utvinning i tillegg til metangassen frigitt fra hydrat. Trykkavlastningen ble utført stegvis, hvor systemstabilisering ble nådd før videre trykkreduksjon ble foretatt.

4.3.1 Dannelse av CH₄-hydrat, DP1

Hydratet ble dannet i en 14 cm lang Bentheim sandstein. Saltvann med 5 wt% NaCl, spontanimbiberte i kjerneprøven til den holdt en metning på 50 %. Etter 250 timer viser figur 4.6 en reduksjon i injisert metanvolum. Dette var et resultat av oversvømmelse i kjølebadet hvor kjerneholderen var nedsenket i (se kapittel 3.1.2), med påfølgende økning i temperatur og hydratdissosiasjon. Ved videre nedkjøling kom systemet på nytt inn under hydratstabile betingelser og hydrat ble dannet. Ved 370 timer ble ikke mer metan konsumert, og alt vann ble derfor antatt å ha konvertert til hydrat. Initielt inneholdt kjerneprøven 50 % vann og 50 % metangass. Når vann konverteres til hydrat ekspanderes vannvolumet med 26 % (Sloan & Koh, 2008). Dette tilsvarer en hydratmetning på 0,63. Ved trykk på 8,37 MPa og temperatur på 4 °C har metangass en tetthet på 72,8 kg/m³. 47 ml metan (0,19 mol) ble injisert under dannelsesprosessen.

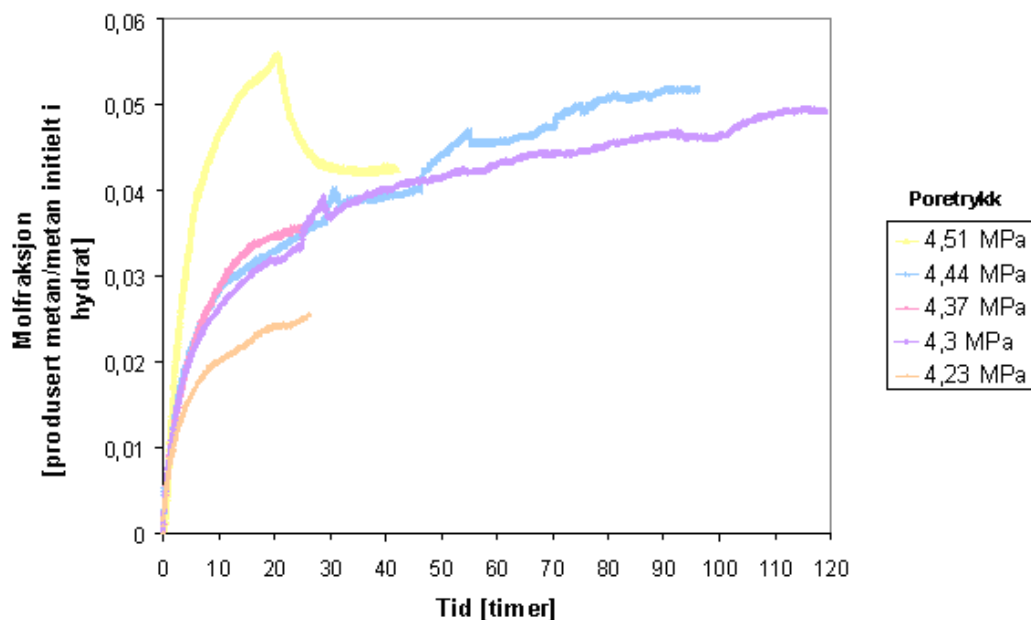


Figur 4.6 – Metankonsum som følge av hydratdannelse. Reduksjon av akkumulert injisert metan ved 250 timer, skyldes økning i temperatur og dermed hydratdissosiasjon.

4.3.2 Metanproduksjon ved trykkavlastning

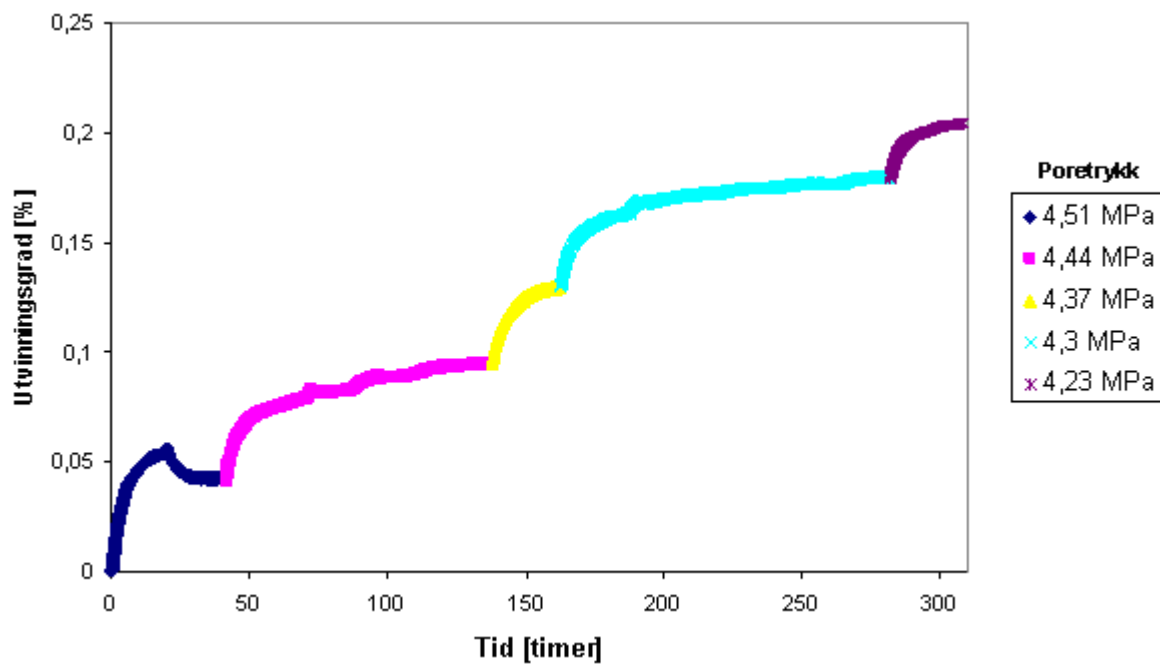
Det stabile systemet ved 8,37 MPa og 4 °C før hydratdannelse inneholdt 0,14 mol metan. Etter hydratdannelsen befant 0,33 mol metan seg i systemet. Dette inkluderte volum av fri metan, samt mengden fanget i hydrattilstand. Antall mol metan fanget i hydrat ble beregnet til 0,23. Ved subtraksjon blir da 0,11 mol metan mobilt i resterende porevolum. Ved 8,37 MPa ble trykket redusert til 6,99 MPa. Systemet var da fortsatt inne i hydratstabil sone, og man forventet ingen produksjon. Videre ble trykket redusert i gradvis mindre intervaller fra 6,99 MPa til 5,4 MPa. Ved bruk av dataprogrammet CSMGem (Sloan & Koh, 2008), ble estimert trykk for dissosiasjon av hydrat 4,92 MPa. Trykket ble redusert til 5,06 MPa, og videre derfra med 0,17 MPa per intervall. Forsøket ble avsluttet ved 4,23 MPa.

Ved trykkreduksjon ned til 4,92 MPa brukte systemet lengre tid på stabilisering. Dette skyldtes antageligvis lav permeabilitet som følge av høy hydratmetning. Den initielle permeabiliteten ble målt til $0,5328 \pm 0,0005 \text{ mD}$ (se Appendiks A4). Grunnet lav gjennomstrømmingsevne i formasjonen var tiden før oppnådd systemstabilitet lang. Tilsig av fri metangass fra bergarten til pumpen gjorde det vanskelig å skille periodene hvor gass ekspanderte og hvor hydrat dissosierte.



Figur 4.7 - Produsert molmengde relativt til initiell mengde fanget i hydrat, som følge av trykkavlastning. Seriene starter ved stabiliserte trykk etter trykkreduksjon.

Produksjon av metan fanget i hydrat ble fastslått til å starte 6 timer etter trykket ble redusert til 4,51 MPa. Indikasjonen på hydratdissosiasjon var en økning i produsert metan utenom metan produsert ved ekspansjon av fri gass. Etter 27 timer, ved 4,51 MPa, ble hydrat igjen dannet. Dissosiasjon av hydrat er en endotermisk prosess, og temperaturen i hydratformasjonen ble ytterligere redusert. Dette medførte at systemet igjen kom inn under hydratstabile betingelser. Ved hydratdissosiasjon øker også permeabiliteten i formasjonen. Dette underbygger antagelsen om at metanproduksjon ved påfølgende trykkreduksjon er produsert fra hydrater.



Figur 4.8 – Utvinningsgrad relativt til metan fanget i hydrat.

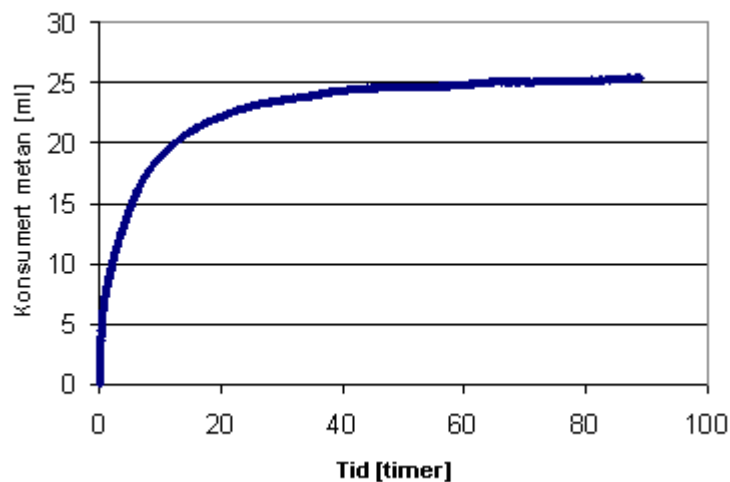
0,23 mol metan ble beregnet til å være fanget i hydratet. Av dette ble 0,05 mol produsert ved trykkavlastning. Forbeholdt at antagelser er korrekt, ble utvinningsgraden i dette eksperimentet på 20 %. Dette er en forholdsvis lav utvinningsgrad med tanke på at alt hydrat ville bli dissosiert dersom trykket ble ytterligere redusert, eller om man lot systemet stå utenfor stabilitetsbetingelsene for metanhydrat over lengre tid. Fordelen ved å redusere trykket ytterligere er økte drivkrefter for metanproduksjon.

4.4 Metanproduksjon ved CO₂-injeksjon, hel kjerne

Uten MRI til å overvåke hydratdannelse og produksjon, baserte dette eksperimentet seg utelukkende på materialbalanse. Målet var å påvise produksjon av metanhydrat ved injeksjon av CO₂.

4.4.1 Metning og hydratdannelse, C1

Kjerneprøven i dette eksperimentet ble mettet til 34 % ved nedsenkning i vann med saltinnhold på 5 wt%. På denne måten ville god permeabilitet etter hydratdannelse bli opprettholdt. Dette er gunstig for å kunne eksponere større områder av hydratformasjonen med CO₂. 26,5 ml metan (0,11 mol) ble injisert under dannelsesprosessen. I systemet befant det seg da totalt 0,24 mol metan medregnet initiell metanmetning før dannelse (0,13 mol).



Figur 4.9 – Metan injisert som følge av hydratdannelse.

4.4.2 Metanproduksjon

Kjerneprøven inneholdt initielt 0,24 mol produserbar metan. Etter hydratdannelse var 0,13 mol metan blitt fanget i hydrat. Med en rate på 60 ml/min ble CO₂ introdusert for systemet og fri metan ble fortrent fra kjernen og inn i en sylinder. Prøver av den produserte gassen kunne dermed bli tatt ut for analyse. Ved gaskromatografi (GC) ble forholdet mellom mengde CH₄ og CO₂ målt og basert på dette ble produsert mengde metan beregnet. Ved første flømning ble 0,05 mol, tilsvarende 45 % av initiell fri metanmengde (0,11 mol), produsert. Videre beregninger ble utført med antagelsen at resterende fritt metan var immobil og dermed ikke produserbart ved påfølgende flømninger. Resterende produserbar metanmengde befant seg da fanget i hydratformasjonen og var fortsatt 0,13 mol. Andre flømning gav en produksjon på 33 %, tredje gav produksjon på 30,8 %, og fjerde 0,8 %. Etter siste flømning var totalt 0,08 av 0,13 mol metan blitt produsert. Med antagelsen at resterende fri metan ikke ble produsert, ble resultatet en utvinningsgrad på 62 % av den initielle metanmengden fanget i hydrat. Metanproduksjon ved injeksjon av CO₂ på dette oppsettet, ble med dette eksperimentet

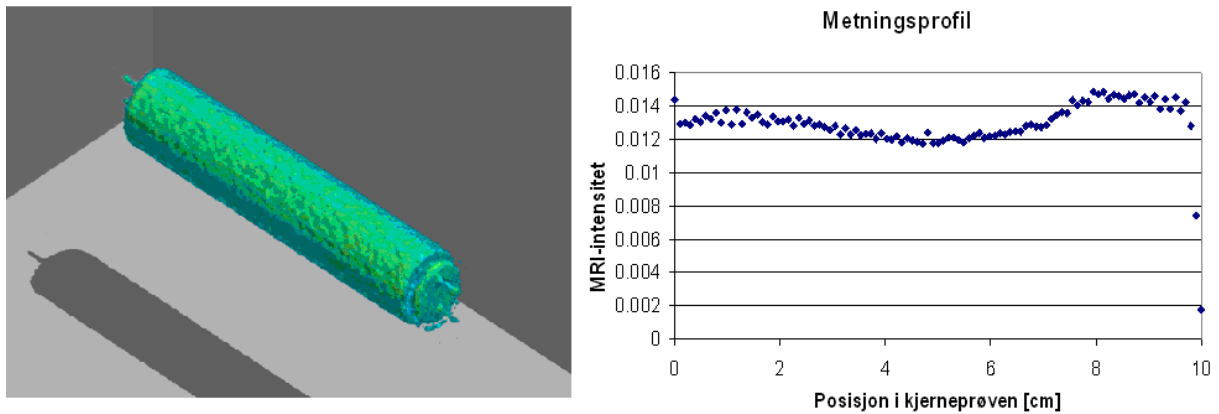
verifisert. Forhold mellom produsert CH₄ og CO₂ hentet fra gasskromatografi samt beregninger blir presentert i Appendiks A2.

4.5 Metanproduksjon fra hydrat i kjerneprøve inneholdende fritt vann

I et hydrateservoar vil poresystemet aldri være fullstendig mettet med gasshydrat. Forekomst av hydrat blir ofte delt inn i fire forskjellige grupper; 1) fint impregnert hydrat som raskt dissosierer, 2) nodulært hydrat med opp til 5 cm bulkvolum, 3) lagdelt hydrater separert med tynne sedimentære lag, og 4) massiv hydratformasjon med tykkelser opp til 3-4 meter med 95 % hydratmetning (Sloan & Koh, 2008). Den mest vanlige varianten av hydratforekomst er hydrat fint impregnert med lav metning som i tilfeller bare tilsvarer noen få prosent. Andre fluider som vann og gassblandinger opptar da resten av porevolumet. Under hydratdannelse i reservoarsammenheng, vil som oftest tilgang av gjestemolekyl være den begrensende faktor. I et produksjonsscenario basert på CO₂-injeksjon, er det eksempelvis essensielt å vite hva som vil skje med det frie vannet som omringer brønnhullet ved injeksjon av CO₂, og hvordan dette påvirker permeabiliteten i nærbrønnsområdet. Dette eksperimentet retter seg derfor mot å undersøke hvilke påvirkning tilstedeværelsen av CO₂ har på et porøst medium mettet med både metanhydrat og fritt vann.

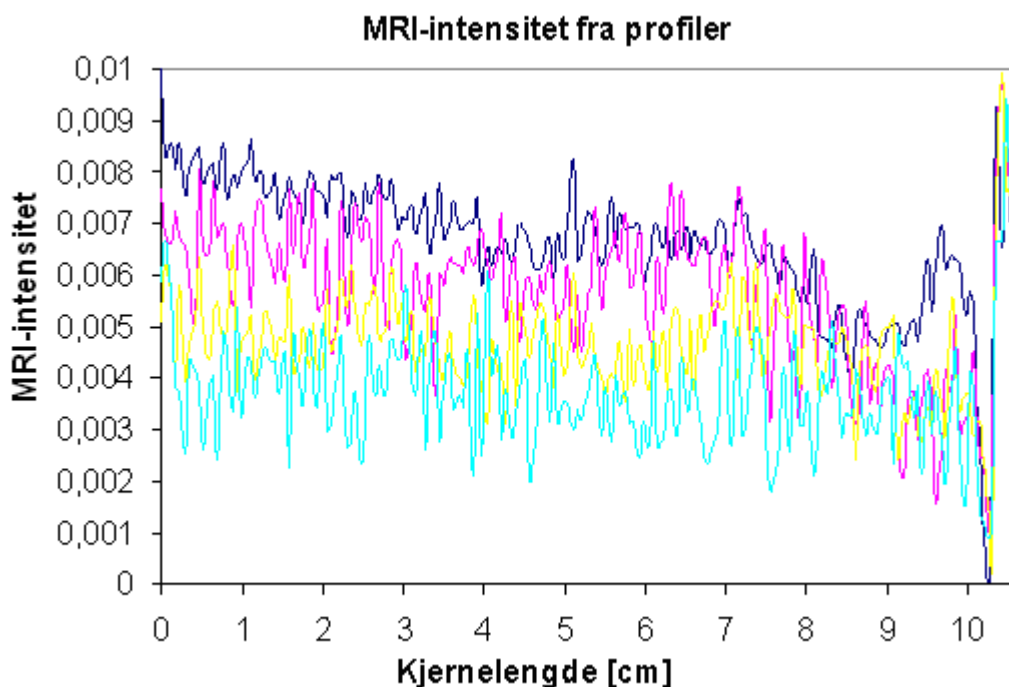
4.5.1 Dannelse av CH₄-hydrat, C2

Kjernen ble mettet til 50,9 % ved å vakuere prøven og deretter injisere 13,56 ml vann med saltinnhold på 0,1 wt% NaCl. MRI-avbildninger ble utført for å avdekke metningsfordelingens uniformitet. Til venstre på figur 4.10 vises en 3D-avbildning av kjerneprøven mettet med vann og metangass. Fra profilen til høyre kommer det fram at kjerneprøven i dette forsøket fikk en uniform metningsfordeling.



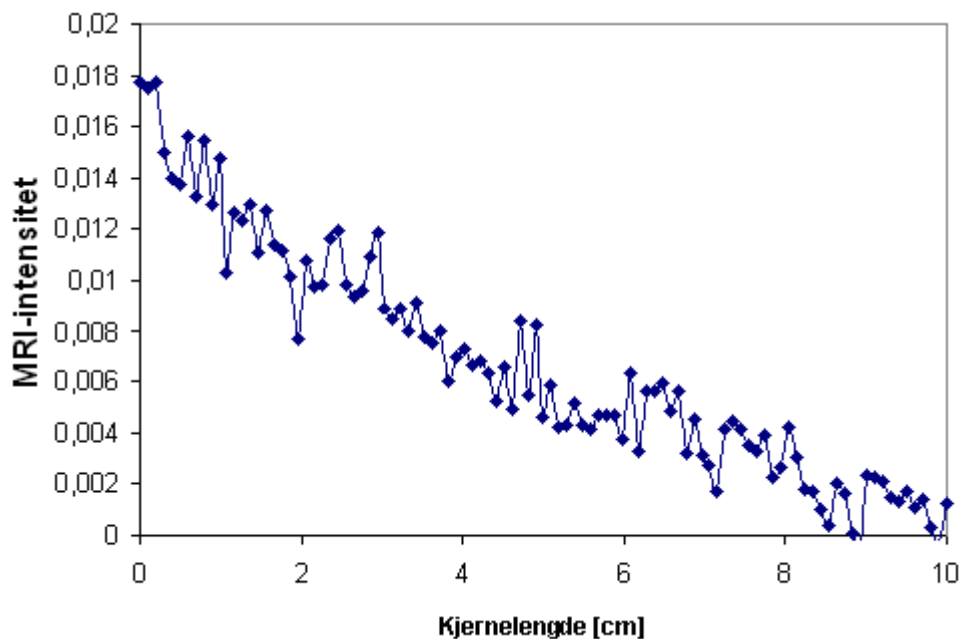
Figur 4.10 – Metningsfordeling over kjerneprøven med poretrykk på 8,37 MPa og vannmetning 50.9 %. For bedre å eksponere injisert gass for kjerneprøven, ble et distansestykke plassert på enden.

Kjerneprøven inneholdt initielt 0,75 mol vann. Resterende volum tilgjengelig ble da okkupert av 0,06 mol fri metan. Systemet ble nedkjølt til 4 °C og hydratdannelse ble igangsatt spontant. Fra figur 4.11 vises den stadig reduserende MRI-intensiteten som følge av hydratdannelse.



Figur 4.11 – Utvikling i MRI-intensitet over kjernen som følge av hydratdannelse. (blå kurve representerer initiell metning, og turkis etter endt dannelse). Distansestykket på enden blir indikert med høy intensitet grunnet høy konsentrasjon av metangass.

Kvaliteten på MRI-avbildninger kan varieres etter formål. Figur 4.11 er en samling av 30-sekunders profiler. Dette er raske avbildninger som er passende å benytte ved observasjon av hurtige variasjoner i systemets tilstand. Hurtige avbildninger går derimot på bekostning av kvaliteten på bildene. Alternativt er 2-, 4-, og 9-timers avbildning. Dette gir bedre kvalitet men færre avbildninger over en gitt tid. Figur 4.12 viser en 4-timers avbildning av metning fritt vann etter endt hydratdannelse. Denne metningsfordelingen avviker fra profilene i figur 4.11, men vil være mer representativ grunnet bedre kvalitet.



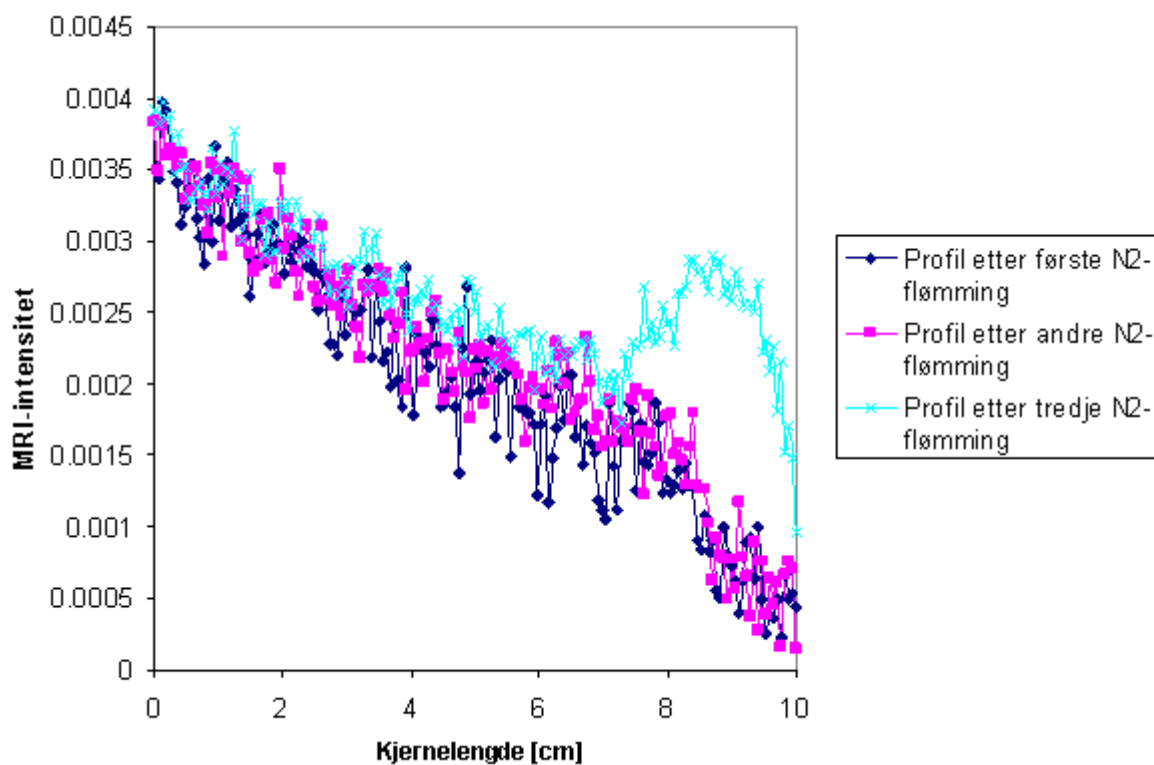
Figur 4.12 – 4-timers avbildning som viser metning fritt vann over kjernen etter endt hydratdannelse.

For å få eksperimentet til å etterfølge kravet om fritt vann, ble tilførsel av metangass avsluttet etter 9 timer og 26 minutt. 0,055 mol metan ble injisert under denne prosessen. Med et konsum på 0,00958 mol per ml vann (Birkedal, 2009a), ble mengde fritt vann etter avsluttet hydratdannelse 7,86 ml ($S_{w,fritt} = 29,5\%$).

4.5.2 MRI-intensitet som følge av N₂-flømning

For videre trykkoppretholdelse og for å avslutte eksponering av metangass mot fritt vann, ble nitrogen injisert. Nitrogen er en gass som trenger høyere trykk for å danne hydrat, og man regnet derfor med å få et stabilt system med konstant metning av N₂-gass og CH₄-hydrat. Den første N₂-flømningen fjernet metangass i linjene og i distansestykket på enden (se figur 4.11).

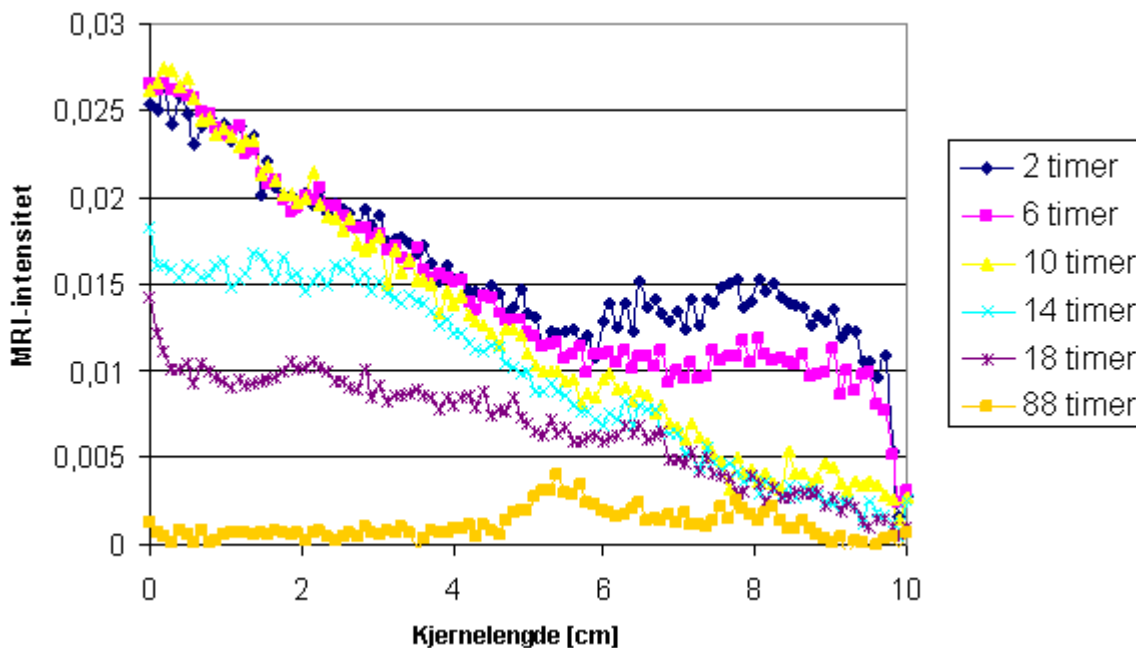
Under videre N₂-flømning ble permeabilitetsmålinger på hydratformasjonen inneholdende fritt vann foretatt (se kapittel 4.5.4). Figur 4.13 viser MRI-intensitetens utvikling som følge av nitrogenflømning. Etter tredje flømning ble en økning i MRI-intensitet ved injeksjonspunktet observert. På samme måte som tilstedeværelsen av CO₂ fører til dissosiasjon av metanhydrat og reformasjon av CO₂-hydrat, vil også hydratstrukturen bli dissosiert ved tilstedeværelse av nitrogen (Zumdaahl, 2005). Forskjellen er at systemet er innenfor stabilitetsbetingelsene for CO₂-hydrat men utenfor betingelsene for stabilitet for nitrogenhydrat (Sloan & Koh, 2008).



Figur 4.13 – Variasjon i MRI-intensitet ved eksponering av nitrogen. Etter første og andre nitrogenflømning er hydrogenmetningen heterogen over kjernen, hvor da ved enden (lengst til høyre) hydratmetningen er størst.

4.5.3 Metanproduksjon ved CO₂-injeksjon

CO₂ ble injisert for å fortrenge nitrogen, for så å produsere metangass fra tilstedeværende hydrater. Dannelse av CO₂-hydrat med det frie vannet ble også studert.



Figur 4.14 – Intensitetsutvikling under CO₂-flømning.

CO₂ ble injisert kontinuerlig ved en konstant rate på 0,00833 ml/min. To timer etter initiering av CO₂-flømning virket systemet uforandret i forhold til MRI-intensiteten vist på figur 4.13. Etter ti timer ble metning fritt vann i enden av kjerneprøven konvertert til CO₂-hydrat. Denne konverteringen inntraff før hydratdannelse ble observert i kjernelengde 0-4, hvor metning fritt vann var høyest. Ut fra teori kunne dette skyldtes vannets historie (kapittel 1.1.5), men grunnet at CO₂ er i flytende fase ved 8,37 MPa og ble injisert med rate på 0,5 ml per time fra samme injeksjonspunkt som nitrogen, er det mest trolig at CO₂ etter 10 timer enda ikke var blitt eksponert over hele kjerneprøven. Videre i prosessen økte metning CO₂-hydrat til alt fritt vann var konvertert. Produksjon av CH₄ ble fastslått ved intensitetsøkning i distansestykket på enden. For å få et konkret tall på produsert metanmengde burde en GC vært installert mellom kjerneholder og mottakende pumpevolum. Kontinuerlig analyse av produsert gassblanding kunne da blitt utført. Målet med eksperimentet var å se hva som skjedde med det frie vannet i kjerneprøven ved injeksjon av CO₂. Vannet ble fastslått til å konvertere til hydrat og effekter av dette blir forklart i kommende kapittel.

4.5.4 Permeabilitetsmålinger

For å fastslå muligheten for gassproduksjon fra hydratreservoarer ved CO₂-injeksjon, må strømningskapasiteten gjennom det porøse hydratholdige mediet bli kartlagt. Et av målene

ved dette eksperimentet var å undersøke progresjonen av permeabilitet under hydratdannelsen. Det ble derfor utført permeabilitetsmåling med fritt vann og etter alt målbart vann var konvertert til hydratform. Ideelt sett burde en GC vært montert ved utgangen av kjerneprøven slik at en kunne være sikker på at produsert gass tilsvarte den injiserte. Dette ble ikke utført i eksperimentet, og det var da heller ingen garanti for at injisert gass ikke ble blandet med andre komponenter som forandret den antatte gassviskositeten. CO₂ ble benyttet til permeabilitetsmålinger etter at fritt vann var konvertert til CO₂-hydrat. Man unngikk dermed variasjon i trykk som følge av videre hydratdannelse, eller dissosiasjon dersom injisert gass var N₂. Resultatet fra permeabilitetsmålingene blir presentert i tabell 4.3.

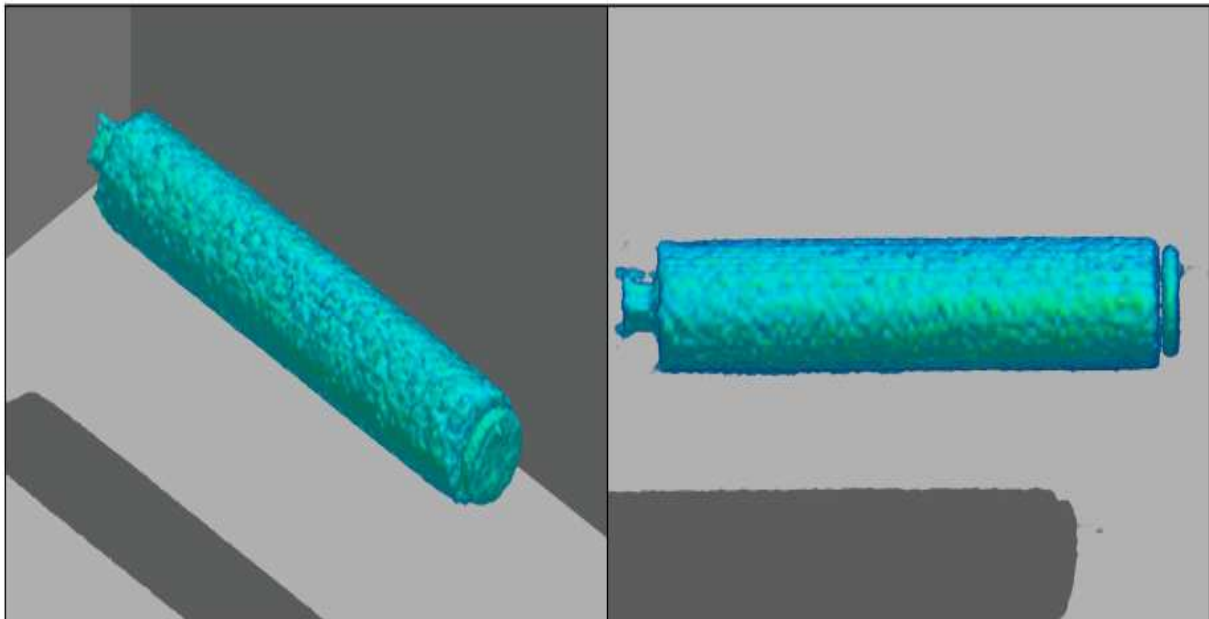
Tabell 4.3 – Permeabilitetsmålinger ved injeksjon av N₂ (med fritt vann) og CO₂ (uten fritt vann) ved ulike rater (se Appendiks A4).

	Permeabilitetsmålinger			
	Med fritt vann		Uten fritt vann	
Rate [m ³ /s]	3,33E-07	8,33E-07	1,67E-09	1,33E-09
Trykkfall [Pa]	6,27E+04	1,25E+05	8,08E+04	4,83E+04
Hydratmetning	~0,346	~0,346	0,641	0,641
Vannmetning	~0,295	~0,295	0	0
Permeabilitet [mD]	2,294 ± 0,006	2,867 ± 0,004	0,0495 ± 0,0001	0,0662 ± 0,0003

To publikasjoner samsvarer i at kornstørrelsen for Bentheim sandstein ligger mellom 50 og 500-550 µm (Klein & Reuschlé, 2003; Schutjens, Hausenblas, Dijkshoorn, & Van Munster, 1995), og ved injeksjonsratene presentert i tabell 4.3 overskred ikke Reynolds tall 10 ved de største kornstørrelsene. Inert resistansfaktor ble derfor ikke tatt med i betraktning, og Darcys lov ble benyttet (kapittel 1.2.2). Ved beregning av permeabilitet er det vanligvis nødvendig med høye strømningsrater for å oppnå trykkdifferanse over kjernen. Men grunnet dårlig gjennomstrømningsevne ble injeksjonsraten begrenset. Tidligere arbeid av Geir Ersland (2008) og Jim Stevens et al. (2007) viser til permeabiliteter mellom 4 og 25 mD, og at permeabiliteten er lavest ved hydratmetninger over 60 % (Ersland, 2009). Fra MRI-avbildning ble porevann funnet i linjene som et resultat av gassflømningene. Dette kunne bety hydratforekomst og plugging av rør. Den målte permeabilitet vil dermed være lavere enn den faktiske for kjernepluggen, noe som kan forklare lavere verdier enn tidligere publisert. Likevel vil høye hydratkonsentrasjoner og lave metninger mobilt vann, resultere i lav permeabilitet og om de målte verdiene presentert i denne oppgaven er riktige, ville det definitivt begrense muligheten for produksjon.

4.5.5 Dissosiasjon av hydrat ved injeksjon av Fluorinert

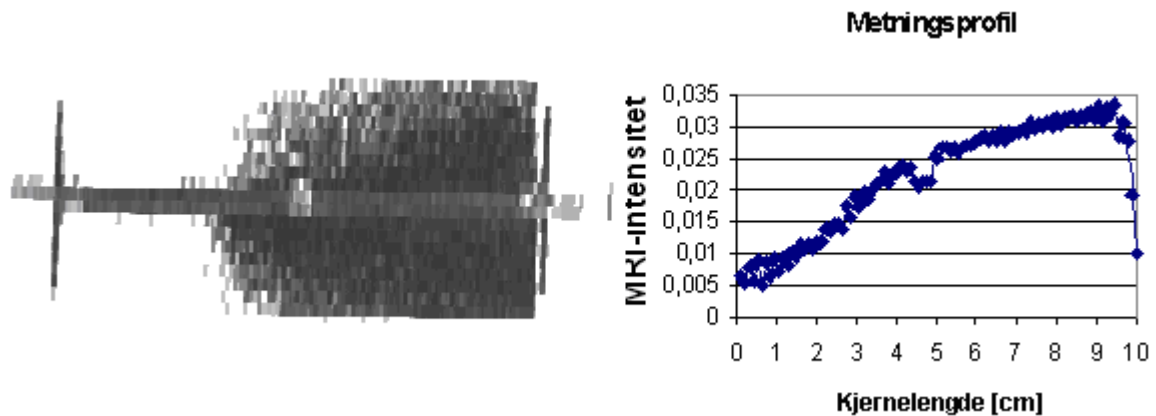
To eksperiment med fritt vann ble utført ved Conoco Phillips. Det første eksperimentet gikk tapt grunnet massiv lekkasje av omslutningsfluid inn til kjerneprøve. Da kjernen ble preparert og montert i kjerneholderen var sannsynligvis ikke krympehylsen tilstrekkelig oppvarmet (se figur 3.2). Dette resulterte i forskyvning av endestykket og lekkasje av omslutningsvæske (Fluorinert FC-40) gjennom hylsen (se figur 4.15). Resultatet av dette ble en massiv dissosiasjon av hydratformasjonen. Konklusjonen ble på den tid, siden temperatur og trykk ikke beveget seg utenfor hydratstabile betingelser, at dissosiasjonen skyldes kontakt med Fluorinert. På slutten av eksperimentet beskrevet under kapittel 4.5, ble Fluorinert injisert for å verifisere denne teorien. Ingen hydratdissosiasjon oppstod og årsaken for dissosiasjonen er fortsatt ukjent. Dersom Fluorinert FC-40 skulle vært årsaken til dissosiasjon av hydratformasjonen vil dette, grunnet fluidets egenskap til ikke å reagere med andre stoffer og at fluidet er ugiftig, være en kuriositet som hydratinhibitor.



Figur 4.15 – 3D-avbildning av kjerneprøven som viser årsak til ukontrollerbar dissosiasjon av hydrat. Ekstra volum er tilgjengelig i krympehylsen, hvor vann og gass akkumuleres (til venstre på kjerneprøve).

4.6 CO₂-injeksjon i kjerneprøve med POM distansestykke

Formålet med dette eksperimentet var å se på produksjon av CH₄ fra lav hydratmetning i oppsprukket kjerneprøve ved injeksjon av CO₂. Kjerneprøven ble mettet til 30 % ved injeksjon av 8,75 ml vann, hvorav 2,75 ml kompenserte for volum i rørledninger.

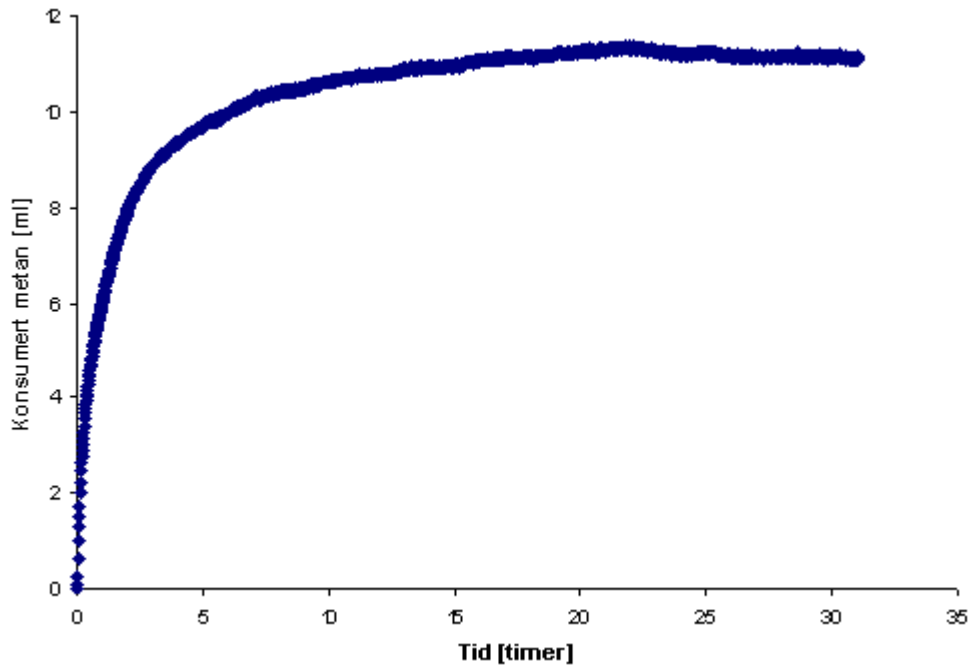


Figur 4.16 – Metningsfordeling over kjerneprøven med poretrykk på 8,37 MPa og vannmetning på 30 %. Kjerneprøven ble delt på langs av et distansestykke, for å kunne eksponere hele lengdesnittet for injisert gass. Øverste bilde viser metning i kjerne med POM-distansestykke sett ovenfra.

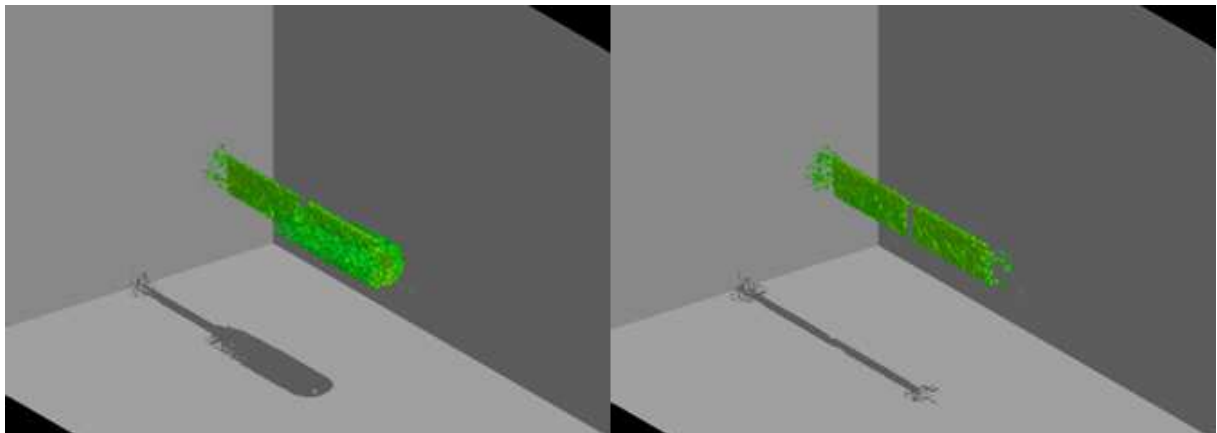
Metningsprofilen viser en nokså heterogen fordeling av vann, med høyere vannmetning der vannet ble injisert. Dette skyldes muligens en for lav injeksjonsrate av vann under metningsprosessen (15 ml/min), hvor da vann imbiberte spontant inn i bergarten ved injeksjonspunktet før hele sprekken rakk å bli fylt.

4.6.1 Hydratdannelse, C3

Systemet ble kjølt ned til 4°C, og kom dermed innenfor hydratstabile betingelser. 0,106 mol metan befant seg initielt i porevolum og sprekke. 0,047 mol metan ble injisert under hydratdannelsen.



Figur 4.17 – Konsumert metanvolum som følge av hydratdannelse. Korrigert for lekkasjerate (0,02 ml/time).

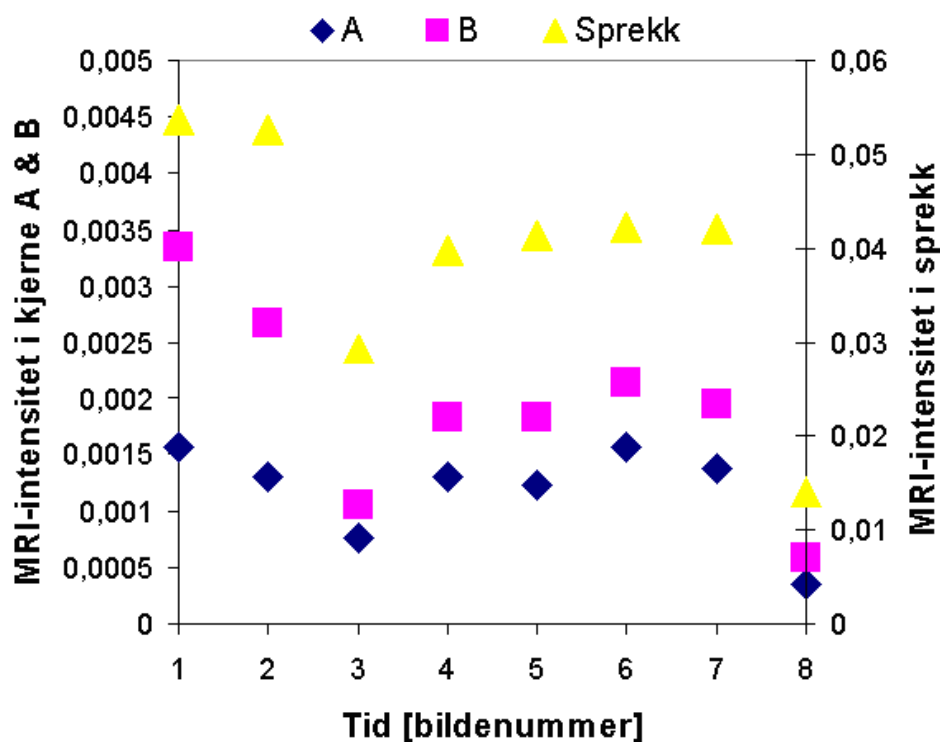


Figur 4.18 – 4-timers 3D-avbildning av kjerneprøve før og etter endt hydratdannelse.

Etter endt hydratdannelse var metangass i distansestykket eneste signalkilde ved MRI-avbildning (figur 4.18). Totalt ble 0,153 mol metan injisert før og under hydratdannelse. Basert på tetthet av metangass ved 4 °C og volum tilgjengelig i sprekk (9,78 cm³), ble 0,044 mol metan beregnet til å befinne seg i distansestykket. Resterende 0,109 mol metan befant seg dermed i bergartens to deler, enten fanget i hydratform eller mobilt i porennettverket.

4.6.2 Metanproduksjon ved CO₂-injeksjon

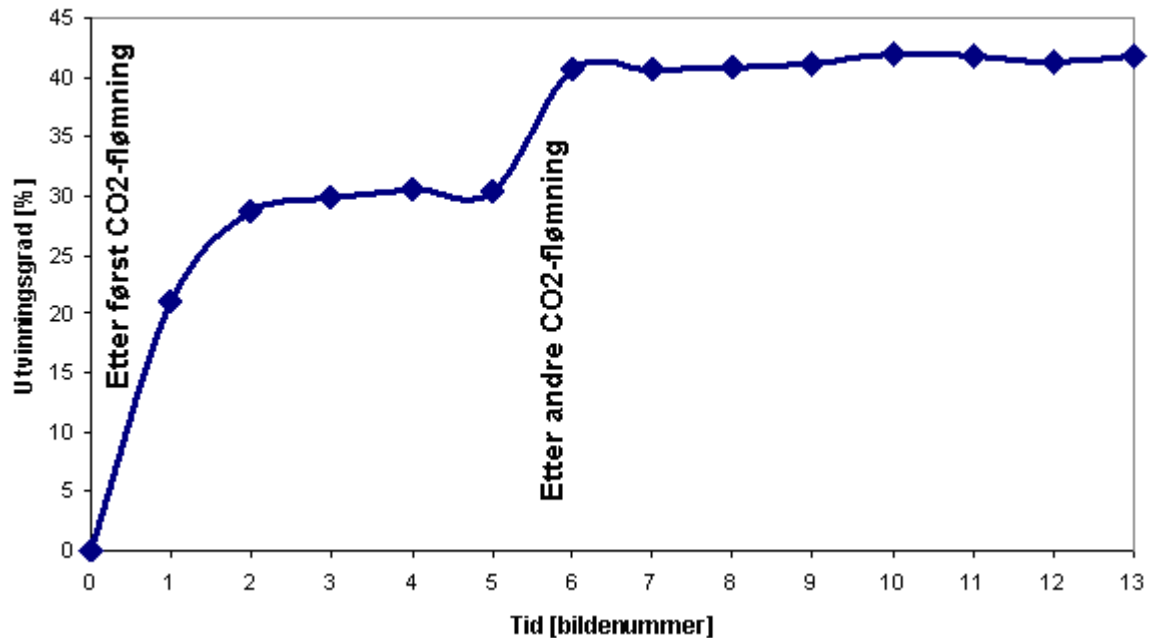
Før systemet ble introdusert for CO₂ ble gjennomsnittlig MRI-intensitet i sprekk notert for senere referanse (mol metan/intensitet) da distansestykket var fylt 100 % med metan. Systemet ble så flømmet med CO₂ ved en rate på 10 ml/min. Metangass i distansestykket ble da fortrent og MRI-signalet fra kjerneprøven redusert grunnet reduksjon av målbart hydrogen i systemet. To CO₂-flømninger ble utført med lik rate.



Figur 4.19 – Utvikling i gjennomsnittlig MRI-intensitet i de ulike sonene av kjerneprøven. Bildenummer 1 og 2 representerer intensiteten ved slutten av hydratdannelsen. Ved bilde 3 var første CO₂-flømning blitt utført og økning av intensitet mot bildenummer 7 skyldtes utskilling av metangass. Andre CO₂-flømning var blitt utført ved bilde 8.

I kjerneprøvens to deler, A og B, var intensiteten en størrelsesorden lavere enn i sprekk grunnet lavere konsentrasjon av metangass. Etter første CO₂-injeksjon ble intensitet over hele systemet redusert som følge av fortrent metangass. Over tid økte intensiteten som funksjon av utveksling av CH₄ med CO₂. Neste CO₂-flømning fortrente produsert CH₄ og etterlatte systemet for videre utveksling. Total utvinning i forhold til initiell mengde CH₄ i porenettverk og metan fanget i hydrat blir presenter i figur 4.20. Injeksjon av CO₂ i et metanhydratholdig

porøst medium gav i dette eksperimentet en utvinningsgrad på 42 %. For detaljert beregning se Appendiks A6.



Figur 4.20 – Utvinningsgrad som følge av eksponering av CO₂ mot hydratformasjon.

4.7 Usikkerheter

Eksperimentene utført i denne oppgaven har mange usikkerheter som må tas med i betraktning. Feilmarginer varierte med flere størrelsesordener, som medfører at noen er ubetydelige mens andre er vesentlig viktigere. Noen har eksakt verdi, mens andre er varierende. Dermed blir estimering av feilverdi etter best mulig approksimasjon. For å fastslå faktisk utvinning er en derfor avhengig av god statistikk, med gjentatte eksperimenter og reproduserte resultat. De eksakte usikkerhetene omhandler vekt og lengdemålinger, hvor da dette er oppgitt av produsent. Eksempelvis er usikkerheten til et skyvelære ± 0.01 mm, $\pm 0,01$ g for vektskål, og $\pm 0,5$ % av full skala for trykkdifferanse. Men likevel er uregelmessighetene av kjernens form en mye større feilkilde. Dermed blir ofte usikkerhetene oppgitt av produsent ubetydelige i sammenligning med de eksperimentelle usikkerhetene. Usikkerheter oppgitt fra produsent blir inkludert i følgende formel:

$$\Delta f(x_1, x_2, x_3) = \sqrt{\left(\frac{\delta f}{\delta x_1}\right)^2 (\Delta x_1)^2 + \left(\frac{\delta f}{\delta x_2}\right)^2 (\Delta x_2)^2 + \left(\frac{\delta f}{\delta x_3}\right)^2 (\Delta x_3)^2} \quad 4.1$$

4.7.1 Usikkerheter gjeldende for alle eksperimentelle oppsett

De eksperimentelle oppsettene brukt i dette studiet arbeider under høye trykk. Med gassens lave viskositet tatt i betraktning, vil dermed lekkasje være den største kilden for usikkerhet. Dette gjør det vanskelig å beregne den eksakte mengden CH₄ som har bidratt til hydratvekst.

Selv om Bentheimsandstein blir betraktet som homogen, vil variasjon fra kjerneprøve til kjerneprøve være uunngåelig. Initiell vannmetning og hydratmetning blir påvirket av porestruktur og porehalser. Metangradientene gjennom hydratformasjonen kan også bli påvirket av forskjeller i metning, som videre vil påvirke vekstmønsteret. Ideelt sett burde samme kjerneprøve bli benyttet i alle eksperimenter etter grundig rengjøring. Med reduserte variabler ville resultater enklere blitt sammenlignet.

Grunnet PVT-sensitiviteten til gass vil temperaturvariasjon være en annen faktor som bidrar til usikkerhet. Ved ConocoPhillips' forskningscenter i Bartlesville, holdt en Thermo Scientific NESLAB HX romtemperaturen konstant døgnet rundt, mens ved UiB var denne kjøleren ikke tilgjengelig. Laboratoriet ved UiB har mange vinduer, noe som gjør oppsettene mer eksponert for temperaturvariasjoner. Tettheten til gass er sterkt påvirket av temperaturforandring, hvor da redusert temperatur øker tettheten. Injeksjonspumpene blir satt til å holde et bestemt trykk. Dersom en temperaturøkning skulle inntreffe, resulterer dette i reduksjon i gasstetthet som videre fører til underestimering av gassmengde i kjernen. Dette er ikke blitt tatt hensyn til i denne oppgaven siden dette da ville medført konstant loggføring av temperatur og omfattende arbeid rundt korrigering av gasstettheter.

En annen begrensning ved oppsettene i Bergen er manglende avbildningsmuligheter. PVT-data er blitt korrelert til MRI-data, og konklusjoner er blitt trukket for at PVT-data er brukbare for bestemmelse av hydratvekst. Kombinert med resistivitetsmålinger kan hydratdannelsen bli bedre dokumentert. Dersom vesentlige parametre i Archies ligninger (*a*, *b*, *m* og *n*) var tilegnet, kunne hydratmetning blitt kalkulert på to måter og dermed også blitt sammenlignet med metning beregnet fra injisert metanmengde.

Små usikkerheter relatert til MRI-avbildning kan forekomme, men dette utstyret blir kalibrert ved hvert forsøk. Slike usikkerheter ville eventuelt skyldes temperatursvingninger da polariseringen av proton i det statiske magnetfeltet er avhengig av temperatur. Men som nevnt ovenfor ble systemtemperaturen holdt konstant av en kjøler. Ved oppsettet for trykkavlastning ble en Quizix-pumpe benyttet. Slike pumper har høy presisjon og pumpevolumene blir betraktet som eksakte. Det vil derfor ikke bli gjort noe estimat av usikkerhet av volumet i injeksjonspumpen. MRI-intensitetene er tidligere kalibrert mot hydrogenmengde i metangass ved ulike trykk, og vann ved ulike trykk (Baldwin, Moradi-Araghi, & Stevens, 2003). Hydrogenmengde i vann og metangass i fritt volum (som i distansestykket) er funnet å ha lineær natur innenfor få prosents avvik. Usikkerhetene som følge av prosedyrer, temperatursvingninger lekkasjer etc. har derfor overveiende betydning. Det er derfor nødvendig å repetere eksperimentene og reprodusere resultatene for å kunne tallfeste utvinning med større sikkerhet.

Konklusjoner

Det er blitt utført måling av resistivitetsutvikling under hydratdannelse, bestemt mengde av fritt vann konvertert til CO₂-hydrat, sammenlignet ulike metoder for metanproduksjon og målt gasspermeabilitet i hydrat ved ulike hydratmetninger. Det eksperimentelle arbeidet i denne oppgaven ble utført ved bruk av fire ulike eksperimentelle oppsett, hvorav to av disse ble designet, konstruert og satt i drift som en del av masteroppgaven. Følgende tematiske konklusjoner ble trukket:

Dannelse av CH₄-hydrat:

Ved samme S_{wi} ble det eksperimentelt ikke overensstemmelse med at mest metan blir konsumert ved lavest initiell saltkonsentrasjon. Fyllfraksjon ble funnet til å redusere ved økt S_{wi} ; ved vannmetning 0,58 ble fyllfraksjonen 0,52 (R1), og ved vannmetning 0,34 ble fyllfraksjonen 0,85 (C1). På tross av lavest saltinnhold vil R1 inneholde mest fritt vann etter tilsynelatende endt hydratdannelse.

Resistivitetsutvikling:

Eksperimentelt oppsett ble installert og hydratdannelse ble påvist gjennom loggføring av konsumert metan over tid sammen med utvikling i resistivitet. Under nedkjøling av system avtok resistiviteten som følge av økning i porevannets salinitet kombinert med økning i vanntetthet. Økende hydratdannelse målt ved konsumert metan resulterte i konsekvent økt resistivitet. Resistivitetsutvikling kan benyttes som indikasjon på hydratdannelse.

Permeabilitetsmålinger:

Gasspermeabilitet i hydrat ble målt for to ulike metningsscenario; med og uten fritt vann tilstedet. Målingene viste at permeabiliteten ble redusert ved økende hydratmetning. Grunnet den høye hydratmetningen ($S_h = 0,63$) i trykkavlastningseksperimentet ble permeabiliteten målt til 0,53 mD og det ble derfor utfordrende å skille mellom volum produsert ved gassekspansjon og metan produsert ved hydratdissosiasjon. Ved fritt porevann og lav hydratmetning i kjerneprøven ble permeabiliteten målt til 2,58 mD. Etter konvertering av fritt vann til CO₂-hydrat økte hydratmetningen til 0,64 og permeabiliteten ble da målt til 0,06 mD. Permeabilitetsmålingene bekreftes av tidligere arbeid (Ersland et al., 2008) hvor permeabiliteten blir kraftig redusert ved hydratmetninger over 60 %.

Metanproduksjon ved trykkavlastning:

Fra initielt poretrykk på 8,37 MPa ble trykket redusert og eksperimentet avsluttet ved 4,23 MPa. Dissosiasjon av hydrat ble vurdert til å inntreffe ved 4,51 MPa. Et trykkfall på 0,28 MPa etter initiell hydratdissosiasjon gav 20 % utvinning.. Dersom systemet hadde stått over lengre tid utenfor de hydratstabile betingelsene eller ytterligere trykkreduksjon ble utført, kunne ifølge teori all hydrat bli dissosiert. Eksperimentet ble avsluttet for tidlig og total utvinningsgrad ble ikke bestemt. Målingene gir høyest produksjonsrate de første 20 timene etter reduksjon i trykk.

Metanproduksjon ved injeksjon av CO₂:

Denne produksjonsmetoden ble utført ved tre ulike scenario; hel kjerneprøve inneholdende mobilt porevann etter fullendt dannelse av metanhydrat (C2), og hel (C1) og oppsprukket kjerneprøve (C3) uten fritt porevann tilstede. Ved gaskromatografi og materialbalanse ble utvinningsgraden i forsøk C1 beregnet til 62 %. Med utvinningsgraden i forsøk C3 (42 %), samt observert dannelse av CO₂-hydrat med det frie porevannet i forsøk C2, blir denne produksjonsmetoden verifisert til å ha de fordelsmessige funksjonene beskrevet innledningsvis i oppgaven.

Dannelse av CO₂-hydrat:

For å oppnå fritt vann etter hydratdannelse i eksperiment C2 ble nitrogen injisert før hydratdannelsen var ferdig og fri metan ble fortrent. Det ble målt at metanhydrat ble dissosiert under måling av permeabilitet som følge av eksponering mot nitrogen. CO₂ ble så introdusert i systemet og dannelse av CO₂-hydrat og metanproduksjon ble observert. Under CO₂-injeksjon ble det målt en reduksjon i gasspermeabilitet, og sammen med MRI-avbildning indikerer dette at CO₂-hydrat ble dannet.

Oppsummering av konkrete konklusjoner

- Resistiviteten økte simultant med hydratdannelse og ble målt til en konstant verdi ved endt hydratdannelse.
- Før massiv hydratdannelse ble initiert avtok resistiviteten, dette tolkes som en følge av økt saltinnhold i porevann og reduksjon i temperatur.
- Det ble målt avtagende permeabilitet ved økende hydratmetning. Det ble konstatert svært lave permeabiliteter ved $S_h > 60\%$.

- Under trykkreduksjon inntraff dissosiasjon av CH₄-hydrat ved 4,5 MPa.
- Suksessiv trykkreduksjon produserte stadig mer metan fra hydrat, men total utvinningsgrad ble ikke funnet grunnet for tidlig avsluttet eksperiment.
- Metan produsert ved CO₂-injeksjon fra hel kjerneprøve gav en utvinning på 62 % ved $S_w = 0,34$ og salinitet = 5 wt% NaCl.
- CO₂-injeksjon i oppsprukket kjerneprøve gav utvinning på 42 % ved $S_w = 0,30$ og salinitet = 0,1 wt% NaCl.
- Påvist dissosiasjon av hydrat ved injeksjon av nitrogen.
- Injeksjon av CO₂ i kjerneprøve med 30 % fritt porevann og 26 % metning metanhydrat resulterte i metanproduksjon og konvertering av fritt vann til CO₂-hydrat.
- Fyllfraksjon ble målt til å avta ved økende S_w .
- Produksjon av metan ved injeksjon av CO₂ ble påvist ved gasskromatografi av produsert gass.

Referanser

- Atkins, P., & de Paula, J. (2002). *Atkins' Physical Chemistry* (7th utg.). Oxford, New York.
- Baldwin, B. A., Moradi-Araghi, A., & Stevens, J. C. (2003). Monitoring hydrate formation and dissociation in sandstone and bulk with magnetic resonance imaging. *Magnetic Resonance Imaging*, 21(9), 1061-1069.
- Birkedal, K. A. (2009a).
- Birkedal, K. A. (2009b). *Hydrate Formation and CH₄ Production from Natural Gas Hydrates*. University of Bergen, Bergen.
- Bloch, F. (1946). Nuclear Induction. *Physical Review*, 70(7-8), 460-474.
- Carrol, J. (2003). *Natural Gas Hydrates*. Burlington: Elsevier Science.
- Chaplin, M. (2008). Water structure and science. Lastet ned October, 2008, fra <http://www.lsbu.ac.uk/water/index2.html>
- Davidson, D. W. (1973). *Water - A Comprehensive Treatise: Clathrate Hydrates* (Vol. Volume 2 - Water in Crystalline Hydrate - Aqueous Solutions of Simple Nonelectrolytes). New York: Plenum Press.
- Durham, W. B., Kirby, S. H., Stern, L. A., & Zhang, W. (2003). The strength and rheology of methane clathrate hydrate. *Journal of geophysical research*, 108(B4).
- Ebinuma, T. (1993). Japan Patent Nr.
- Eisenberg, D., & Kauzmann, W. (1969). *The Structure and Properties of Water*. Oxford: Oxford University Press.
- Ersland, G. (2009). Personal communication. Bergen.
- Ersland, G., Husebø, J., Graue, A., Kvamme, B., Baldwin, B. A., Howard, J. J., m.fl. (2008, July 6-10). *Measurements of Gas Permeability and Non-Darcy Flow in Gas-Water-Hydrate Systems*. Paper presentert på 6th International Conference on Gas Hydrates, Vancouver, BC, Canada.
- Franks, F. (1972). *Water: A Comprehensive Treatise* (Vol. Volume 1: The Physics and Physical Chemistry of Water). New York: Plenum Press.
- Graue, A., Kvamme, B., Baldwin, B. A., Stevens, J., Howard, J. J., Aspenes, E., m.fl. (2006, May 1-4). *Environmentally Friendly CO₂ Storage in Hydrate Reservoirs Benefits from Associated Spontaneous Methane Production*. Paper presentert på Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA.
- Hammerschmidt, G. G. (1934). Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines. *Industrial & Engineering Chemistry*, 26(8), 851-855.
- Hansen, F. K. Hvorfor og hvordan ting henger sammen. Lastet, fra http://folk.uio.no/fhansen/adhesjon_uio.pdf
- Hansen, J. (2004, March). Defusing the global warming time bomb. *Scientific American*, pp. 68-77.
- Hashemi, R. H., & Bradley, j. W. R. (1997). *MRI the basics*. Baltimore: Williams & Wilkins.
- Hester, K., & Brewer, P. G. (2009). Clathrate Hydrates in Nature. *Annual Reviews of Marine Science*, 1, 303-327.
- Honeywell. UniSim. Lastet, fra <http://hpsweb.honeywell.com/Cultures/en-US/Products/ControlApplications/simulation/default.htm>
- Hornak, J. P. (2005). Lastet, fra <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm>
- Huang, H., & Ayoub, J. (2008). Applicability of Forchheimer Equation for Non-Darcy Flow in Porous Media. *SPE Journal*, 13(1), 112-122.
- Husebø, J. (2005). *Methane Production from Hydrates in Porous Rock during CO₂ Sequestration*. University of Bergen, Bergen.

- Husebø, J. (2008). *Monitoring depressurization and CO₂-CH₄ exchange production scenarios for natural gas hydrates*. University of Bergen, Bergen.
- Husebø, J., Kvamme, B., & Graue, A. (2007). In-Situ Hydrate Formation and Reformation Kinetics Measured by Magnetic Resonance Imaging. *WSEAS Transactions on Systems and Control*, 2(1), 59-66.
- IPCC. (2007). IPCC FOURTH ASSESSMENT REPORT: CLIMATE CHANGE 2007. Lastet ned January 14, 2009, fra <http://www.ipcc.ch/ipccreports/assessments-reports.htm>
- Jadhawar, P., Yang, J., Jadhawar, J., & Tohidi, B. (2005). *Preliminary Experimental Investigation on Replacing Methane in Hydrate Structure with Carbon Dioxide in Porous Media*. Paper presentert på Fifth International conference on Gas Hydrates.
- Jeffrey, G. A. (1984). Hydrate Inclusion Compounds. *Journal of Inclusion Phenomena*, 1, 211-222.
- Kennett, J. P., Hill, T. M., & Behl, R. J. (2005, June 12-16). *Methane Hydrates in Quaternary Climate Change*. Paper presentert på 5th International Conference on Gas Hydrates, Trondheim, Norway.
- Klein, E., & Reuschlé, T. (2003). A Model for the Mechanical Behaviour of Bentheim Sandstone in the Brittle Regime. *Pure and Applied Geophysics*, 160(5), 833-849.
- Kleinberg, R. L. (red.). (2005). *Mechanical Stability of Seafloor Sediments With Application to Gas Hydrate Deposits*.
- Kurihara, M., Funatsu, K., Ouchi, H., Masuda, Y., Narita, H. (2005). Investigation on Applicability of Methane Hydrate Production Methods to Reservoirs with Diverse Characteristics. *ICGH5, Paper ref: 3003*.
- Kvamme, B. (1996, June 2-6). *A new theory for kinetics of hydrate formation*. Paper presentert på 2nd International Conference on Natural Gas Hydrates, Toulouse, France.
- Kvamme, B. (2002a). *Initiation and growth of hydrate*. Paper presentert på 4th International Conference on Natural Gas Hydrate.
- Kvamme, B. (2002b). Kinetics of Hydrate Formation from Nucleation Theory. *International Journal of Offshore and Polar Engineering*, 12(4).
- Kvenvolden, K. A. (1988). Methane Hydrate - a major reservoir of carbon in the shallow geosphere? *Chemical Geology*, 71, 41-51.
- Lien, J. R. (2004). *PTEK211 Grunnleggende reservoarfyssk (Kjeneranalyse og logging)*. Bergen: Universitetet i Bergen - Institutt for fysikk og teknologi.
- Liu, X., & Flemings, P. B. (2007). Dynamic multiphase flow model of hydrate formation in marine sediments. *Journal of Geophysical Research*, 112(B03101).
- Long, J. P. (1994). *Gas Hydrate Formation Mechanism and Its Kinetic Inhibition*. Colorado School of Mines, Golden, CO.
- Long, J. P., & Sloan, E. D. (1996). Hydrates in the ocean and evidence for the location of hydrate formation. *International Journal of Thermophysics*, 17(1), 1-13.
- Makogon, Y. F. (1997). *Hydrates of Hydrocarbons*. Tulsa, Oklahoma: PennWell Books.
- Makogon, Y. F., Makogon, T. Y., & Holditch, S. A. (1999, October 3-6). *Gas Hydrate Formation and Dissociation with Thermodynamic and Kinetic Inhibitors*. Paper presentert på SPE annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, USA.
- Mañas, M. (2007). Model of hydrogen bonds in water. Lastet, fra http://en.wikipedia.org/wiki/File:3D_model_hydrogen_bonds_in_water.jpg
- Purcell, E. M. (1946). Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. *Physical Review*, 69(1-2), 37-38.
- Schutjens, P. M. T. M., Hausenblas, M., Dijkshoorn, M., & Van Munster, J. G. (1995, September 12-14). *The Influence of Intergranular Microcracks on the Petrophysical*

- Properties of Sandstone — Experiments to Quantify effects of core damage*. Paper presentert på International Symposium of the Society of Core Analysts, San Fransisco.
- Selley, R. C. (1998). *Elements of Petroleum Geology* (Second utg.). London: Academic Press.
- Shchebetov, A. V. (2005). *Gas Production From a Single Well in An infinite Hydrate Reservoir*. Paper presentert på ICGH5.
- Skjetne, A. V., Habetinova, E., Larsen, R., Reitan, A. C., & van der Zwaag, C. (2005). Gas Hydrate Distribution Monitored By Nuclear Magnetic Resonance Imaging *ICGH5, Paper ref: 2019*.
- Sloan, E. D. (1998). *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (Second Edition utg.). New York: Marcel Dekker.
- Sloan, E. D. (2003). Fundamental principles and applications of natural gas hydrates. *Nature*, 426, 353-363.
- Sloan, E. D., & Koh, C. A. (2008). *Clathrate Hydrates of Natural Gases* (3rd edition utg.). Boca Raton: CRC Press.
- Stevens, J. C., Baldwin, B. A., Graue, A., Ersland, G., Husebø, J., & Howard, J. J. (2007). *Measurements of Hydrate Formation in Sandstone*. Paper presentert på International Symposium of the Society of Core Analysts, Calgary, Canada.
- Taylor, C. J., Miller, K. T., Koh, C. A., & Sloan Jr, E. D. (2007). Macroscopic investigation of hydrate film growth at the hydrocarbon/water interface. *Chemical Engineering Science*, 62(23), 6524-6533.
- Thomas, C. P. (2001). *Methane Hydrate: Major Energy Source for the Future or Wishful Thinking*. Paper presentert på SPE Annual Technical Conference and Exhibiton.
- Travesset, A. (2008). The Many Phases of Ice. Lecture note. Lastet ned October 19, 2008, fra <http://www.physics.iastate.edu/staff/travesset/phasesofice.doc>
- Yamamoto, K., & Dallimore, S. R. (2008). Aurora-JOGMEC-MRCan Mallik 2006-2008 Gas Hydrate Research Project Progress. *National Energy Technology Laboratory*, pp. 1-5.
- Yongjun, L., Weidong, Z., Yixin, L., & Shaoran, R. (2008). *Experimental Characterisation and Modelling of Acoustic Velocity and Electrical Resistance in Hydrate Bearing Sediments* Paper presentert på 6th International Conference on Gas Hydrates.
- Yousif, M. H. (1994, September 25-28). *The Kinetics of Hydrate Formation*. Paper presentert på SPE 69th Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, LA, USA.
- Zumdahl, S. S. (2005). *Chemical principles* (5td edition utg.). Boston: Houghton Mifflin Company.

DEL 3 – VEDLEGG

Nomenklatur

ΔG = Gibbs fri energi

σ = overflate/grenseflatespenning

r_c = kritisk radius

x = molfraksjon

μ = kjemisk potensial

v_m = molart volum

R = ideell gasskonstant

T = temperatur

f = flyktighet

P_{eq} = trykk ved likevekt

ϕ = porøsitet

V_p = porevolum

V_b = bulkvolum

Q = total strømming

K = absolutt permeabilitet

A = areal

μ = viskositet

ΔP = differensialtrykk

L = lengde

k_{eff} = effektiv permeabilitet

k_{app} = tilsynelatende permeabilitet

k_r = relativ permeabilitet

Re = Reynolds tall

ρ = tetthet

d_p = korndiameter i det porøse mediet

∇P = trykkgradient

β = inert resistansfaktor

γ = gyromagnetisk forhold

B = magnetfelt

M = magnetisering

E = energi

h = Plancks konstant

\hbar = Plancks konstant dividert på 2π

f = Larmorfrekvensen

$g(f)$ = Lorentz' g-faktor

N = antall kjerner

S = signalstyrke

T_1 = relaksasjonstid (spinn-lattice)

T_2 = relaksasjonstid (spinn-spinn)

t = tid

R = resistivitet

r = resistans

F = formasjonsfaktor

I = resistivitetsindeks

S = metning

Appendiks A – Kjerneinformasjon og eksperimentelle resultat

A1 - Oversikt over kjerneparametre og fluidtilstander før og etter hydratdannelse.

Kjerne	R1	R2	R3	DP1	C1 - Bergen	C2 - USA (fritt vann)	C3 - USA (sprekk)
Vekt [g]	532,58	530,46	527,67	587,88	420,70	-	-
Lengde [cm]	12,75	12,73	12,73	13,72	9,81	10,00	-
Diameter [cm]	5,08	5,07	5,07	5,16	5,16	3,73	-
Porevolum [cm ³]	57,45	56,83	58,49	65,07	46,39	26,64	29,46
Vann med salt injisert [ml]	33,52	28,54	30,75	34,26	16,52	13,56	5,90
Vann uten salt injisert [ml]	33,19	27,68	29,21	32,55	15,69	13,55	5,89
Vann uten salt injisert [mol]	1,84	1,54	1,62	1,81	0,87	0,75	0,33
Vannmetning	0,58	0,49	0,50	0,50	0,34	0,51	0,30
Saltinnhold i porevann [wt%]	1	3	5	5	5	0,1	0,1
Metan i kjerne før hydratdannelse [mol]	0,11	0,13	0,13	0,14	0,14	0,06	0,11
Metan injisert under hydratdannelse [mol]	0,13	0,18	-	0,19	0,11	0,06	0,05
Total metan i system [mol]	0,24	0,30	-	0,33	0,25	0,12	0,15
Ekspansjon av hydrat [cm ³]	8,63	7,20	-	8,46	4,08	3,52	1,53
Tilgjengelig porevolum etter hydratdannelse [cm ³]	15,30	21,09	-	22,35	25,79	9,56	22,03
Fri metan etter hydratdannelse [mol]	0,07	0,10	-	0,10	0,12	0,60	-
Metan fanget i hydrat [mol]	0,17	0,21	-	0,23	0,13	-	-
Fyllfraksjon	0,52	0,78	-	0,73	0,85	-	-
Antall mol CH ₄ per mol vann	0,09052507	0,13595176	-	0,1263943	0,14754726	-	-
Antall mol CH ₄ per 46 mol vann	4,2	6,3	-	5,8	6,8	-	-

A2 – Injeksjon av CO₂ i hel kjerne.

Forhold CH₄/CO₂ funnet ved gasskromatografi

Flømning 1							
No.	Peakname	Ret.Time	Area	Amount	Type	Height	Rel.Area
Test 1		min	mV*min			mV	%
1	Metan	3,268	19,5906	12,8492	BMb*	312,019	30,54
2	CO2	4,29	32,0079	4,811	BMB*	210,285	49,9
Forhold				2,670796092			
Test 2							
1	Metan	3,279	20,5887	13,5038	BM *	327,422	36,1
2	CO2	4,299	33,5135	5,0372	M *	216,043	58,77
Forhold				2,680814738			
Test 3							
1	Metan	3,278	18,6496	12,232	BM *	295,168	37,3
2	CO2	4,301	29,9011	4,4943	M *	199,091	59,8
Forhold				2,72166967			
Gjennomsnittlig forhold (metan/CO2)				2,6910935			

Flømning 2							
No.	Peakname	Ret.Time	Area	Amount	Type	Height	Rel.Area
test 1		min	mV*min			mV	%
1	Metan	3,296	4,5336	2,9735	Ru	77,562	3,71
2	CO2	4,214	111,6353	16,7794	Mb*	436,667	91,3
Forhold				0,177211342			
test 2							
1	Metan	3,308	4,6437	3,0457	BMb	79,237	3,53
2	CO2	4,222	114,7899	17,2535	bM *	436,748	87,34
Forhold				0,176526502			
test 3							
1	Metan	3,297	4,8033	3,1504	BMb	81,185	3,89
2	CO2	4,208	117,0001	17,5857	bM *	436,136	94,8
Forhold				0,179145556			
Gjennomsnittlig forhold (metan/CO2)				0,1776278			

Flømning 3							
No.	Peakname	Ret.Time	Area	Amount	Type	Height	Rel.Area
Test 1		min	mV*min			mV	%
1	Metan	3,305	2,8075	1,8414	MB	48,628	2,47
2	CO2	4,214	109,4661	16,4533	BMB	422,025	96,26
Forhold				0,111916758			
Test 2							
1	Metan	3,305	2,593	1,7007	BMB	43,48	2,22
2	CO2	4,223	112,5404	16,9154	BMB	442,769	96,47
Forhold				0,100541518			
Test 3							
1	Metan	3,291	2,2725	1,4905	BM	37,837	2,02
2	CO2	4,223	99,0645	14,8899	BM	408,293	88,21
Forhold				0,100101411			
Gjennomsnittlig forhold (metan/CO2)				0,104186563			

Flømning 4	Channel	# Records		
Area Percent	TCD - Channel B	27	Methane	CO2
Date	Time	Sample Id	0,606	98,805
06.02.2009	09:56:03	4th_flush_sample4_001	0,038	99,526
06.02.2009	09:58:37	4th_flush_sample4_001	0,028	99,445
06.02.2009	10:01:14	4th_flush_sample4_001	0,025	99,211
06.02.2009	10:03:51	4th_flush_sample4_001	0,032	99,263
06.02.2009	10:06:28	4th_flush_sample4_001	0,035	99,508
06.02.2009	10:09:05	4th_flush_sample4_001	0,662	98,813
06.02.2009	10:28:08	4th_flush_sample4_002	0,035	99,53
			1,461	794,101
Gjennomsnittlig forhold (CH4/CO2)			0,001839816	

Produsert metan fra hydratformasjon

	CH4 injisert under	CH4 i kjerne før dannelse	CH4 totalt i system	Fri CH4 [g]	Mol fri CH4	Mol CH4 i hydrat	Volum vann [ml]	Residuell Vp [cm3]
Fløring 1	26,072	29,87	0,242	1,861	0,116	0,126	16,52	25,575
Fløring 2			0,126			0,126		
Fløring 3			0,085			0,085		
Fløring 4			0,047			0,047		
Volum av prøve [ml]	Molfraksjon	Tetthet [kg/m3]	Masse av gass [g]	Mol gass	Mol CO2	Mol CH4		
Fløring 1	60	2,691	103,4	0,071	0,019	0,052		
Fløring 2	60	0,178	396,1	0,273	0,231	0,041		
Fløring 3	60	0,104	591	0,407	0,368	0,038		
Fløring 4	60	0,002	823,1	0,566	0,565	0,001		
Utvinning	Gjenstående mol CH4 i hydrat	Utvinning av fri metan	Gjenstående mol fri CH4					
Fløring 1		44,7 %	0,064					
Fløring 2	32,6 %	0,065						
Fløring 3	30,4 %	0,047						
Fløring 4	0,8 %	0,046						
Total recovery	63,77 %							

	Volum [ml]	Molforhold	Tetthet [kg/ml]	Vekt av gass [g]
Fløring 1	60	2,6910935	103,4	6,204
Fløring 2	60	0,1776278	396,1	23,766
Fløring 3	60	0,10418656	591	35,46
Fløring 4	60	0,00184	823,1	49,386
Vekt av 1 mol blandingsgass				87,18052193
			Total mol:	0,071162885
Fløring 1			CO2:	0,019279567
			CH4:	0,051883118
Vekt av 1 mol blandingsgass				46,85950517
			Total mol:	0,272606764
Fløring 2			CO2:	0,231488051
			CH4:	0,041118713
Vekt av 1 mol blandingsgass				45,6813608
			Total mol:	0,406742231
Fløring 3			CO2:	0,368363886
			CH4:	0,038378545
Vekt av 1 mol blandingsgass				44,03951728
			Total mol:	0,566479747
Fløring 4			CO2:	0,565439339
			CH4:	0,001040408

A3 – Tettheter for CH₄ og CO₂ ved ulike trykk og temperaturer

CH4 Trykk [psig]	Temperatur = 4 °C		Temperatur = 20 °C	
	kg/m ³	g/cm ³	kg/m ³	g/cm ³
1200	72,78533457	0,072785335	65,71159274	0,065711593
1000	58,91191533	0,058911915	53,59081827	0,053590818
900	52,20738105	0,052207381	47,68266309	0,047682663
800	45,68216352	0,045682164	41,89335367	0,041893354
770	43,76158107	0,043761581	40,18133178	0,040181332
720	40,5997927	0,040599793	37,35446375	0,037354464
710	39,97338851	0,039973389	36,79313827	0,036793138
690	38,72659261	0,038726593	35,6745955	0,035674595
680	38,10621392	0,038106214	35,11739227	0,035117392
670	37,48785614	0,037487856	34,56157683	0,034561577
660	36,87152485	0,036871525	34,0071557	0,034007156
650	36,25722529	0,036257225	33,45413519	0,033454135
640	35,64496234	0,035644962	32,90252139	0,032902521
630	35,03474053	0,035034741	32,35232021	0,03235232
620	34,42656404	0,034426564	31,80353735	0,031803537
610	33,82043674	0,033820437	31,25617831	0,031256178
600	33,21636214	0,033216362	30,7102484	0,030710248
CO2				
1200	942,44	0,94244	828,7	0,8287

Molekylvekt CH4 [g/mol]	16,04
Molekylvekt CH2 [g/mol]	44,01

A4 – Målte permeabiliteter

DP1

C2

Med fritt vann Uten fritt vann

Areal [m ²]	0,00209	0,00438	0,00438
Lengde [m]	0,1372	0,1	0,1
Viskositet [Pa*s]	4,32E-05	1,87E-05	1,04E-04
Q [m ³ /s]	8,33E-08	3,33E-07	1,67E-09
Trykkfall [Pa]	5,80E+05	6,27E+04	8,08E+04
K [m ²]	4,08E-16	2,26E-15	4,88E-17
Q [cm ³ /s]	5,00E-08	8,33E-07	1,33E-09
Trykkfall [Pa]	2,29E+05	1,25E+05	4,83E+04
K [m ²]	6,19E-16	2,83E-15	6,54E-17
Q [cm ³ /s]	6,67E-08		
Trykkfall [Pa]	3,44E+05		
K [m ²]	5,51E-16		
Gjennomsnittlig permeabilitet [m ²]	5,2585E-16	2,54655E-15	5,70855E-17
Gjennomsnittlig permeabilitet [mD]	0,5328 ± 0,0005	2,580 ± 0,005	0,0578 ± 0,0002

A5 – Resistivetsmålinger

R1			R2					
Tid [timer]	Temperatur [°C]	Resistivitet [ohm*m]	Tid [timer]	Temperatur [°C]	Resistivitet [ohm*m]	Tid [timer]	Temperatur [°C]	Resistivitet [ohm*m]
0,000	-	41,428	0,000	24,6	38,788	1,092	3,8	37,834
0,083	-	41,104	0,083	24,5	38,708	1,125	3,7	37,834
0,100	-	40,942	0,092	24,4	38,072	1,308	3,4	37,913
0,117	-	40,699	0,100	24,2	37,993	1,375	3,3	37,913
0,167	-	40,374	0,108	23,8	37,913	1,425	3,2	37,993
0,200	11	39,969	0,117	23,5	38,072	1,575	3,1	37,993
0,333	10	39,888	0,133	22,3	37,993	1,658	3	37,993
0,417	9,7	39,888	0,167	19,8	38,231	1,708	3	38,072
0,583	9,5	39,807	0,200	18,3	37,913	2,458	2,9	38,152
0,667	8	39,969	0,217	17,5	37,913	2,658	2,9	38,231
0,700	7,8	40,131	0,253	14,7	37,675	3,142	2,9	38,470
0,750	4,6	40,456	0,411	9,7	37,516	3,292	2,9	38,470
1,000	4,4	40,699	0,461	8,7	37,357	3,825	2,9	38,470
1,250	4,3	40,699	0,544	7,2	37,357	3,958	3,2	38,549
1,750	4,2	40,780	0,561	6,9	37,277	4,358	2,9	38,629
3,583	4,1	41,023	0,611	6,4	36,880	4,458	2,9	38,708
4,483	4,1	41,104	0,636	6,3	37,039	4,558	3	38,708
17,817	4,1	41,834	0,669	6,1	36,800	4,658	2,9	38,708
20,083	4,1	41,996	0,694	5,9	37,118	4,725	3	38,788
21,417	4,1	42,077	0,728	5,6	36,800	4,792	2,9	38,788
21,667	4,1	42,158	0,778	5,2	36,959	5,008	2,9	38,867
23,667	4,1	42,320	0,828	5	36,641	5,075	2,9	38,946
			0,853	4,8	36,641	5,192	2,9	39,026
			0,878	4,7	36,641	5,342	2,9	39,026
			0,894	4,6	36,880	5,442	2,9	39,026
			0,911	4,5	37,118	5,625	2,9	39,026
			0,919	4,5	37,198	5,942	2,9	39,105
			0,928	4,5	37,277	6,158	2,9	39,185
			0,931	4,4	37,357	6,308	2,9	39,185
			0,936	4,4	37,436	6,342	2,9	39,185
			0,938	4,4	37,516	6,842	2,9	39,264
			0,944	4,4	37,516	7,342	2,9	39,344
			0,961	4,3	37,595	25,942	2,80	42,046
			0,975	4,2	37,675	29,075	2,9	42,126
			1,000	4,1	37,675	47,408	2,9	42,762
			1,025	4	37,754	49,275	2,9	42,841
			1,042	4	37,754	52,302	3	42,841
			1,075	3,9	37,754	72,736	2,9	43,159

R3								
Tid [timer]	Temperatur [°C]	Resistivitet [ohm*m]	Tid [timer]	Temperatur [°C]	Resistivitet [ohm*m]	Tid [timer]	Temperatur [°C]	Resistivitet [ohm*m]
0,000	23,1	42,158	0,767	4,6	40,942	1,483	3,3	37,213
0,050	21,7	42,158	0,783	4,6	40,942	1,500	3,3	37,213
0,117	18,6	41,996	0,817	4,4	40,861	1,533	3,3	37,213
0,150	16,7	41,915	0,833	4,4	40,861	1,550	3,3	37,213
0,167	15,8	41,915	0,850	4,3	40,780	1,583	3,3	37,213
0,183	15,4	41,834	0,867	4,2	40,699	1,600	3,3	37,213
0,200	14,7	41,834	0,883	4,2	40,374	1,633	3,2	37,213
0,217	14	41,753	0,900	4,1	40,374	1,667	3,2	37,213
0,233	13,5	41,753	0,917	4	39,969	1,683	3,2	37,213
0,250	12,8	41,672	0,933	4	39,645	1,700	3,2	37,213
0,267	12,3	41,672	0,950	4	39,321	1,717	3,2	37,213
0,283	11,7	41,672	0,967	3,9	39,158	1,733	3,2	37,294
0,300	11,4	41,591	0,983	3,9	38,672	1,750	3,2	37,294
0,317	10,8	41,591	1,000	3,9	38,267	1,767	3,2	37,294
0,333	10,5	41,591	1,017	3,8	37,942	1,800	3,2	37,294
0,350	9,9	41,509	1,033	3,8	37,780	1,850	3,2	37,294
0,367	9,5	41,428	1,050	3,8	37,618	1,950	3,1	37,294
0,383	9,1	41,428	1,067	3,7	37,537	2,017	3,2	37,375
0,400	8,8	41,428	1,083	3,7	37,456	2,167	3,2	37,375
0,417	8,6	41,347	1,100	3,7	37,375	2,333	3,1	37,375
0,433	8,3	41,347	1,117	3,6	37,294	2,400	3,2	37,375
0,450	7,9	41,347	1,133	3,6	37,213	2,600	3,2	37,375
0,467	7,6	41,347	1,150	3,6	37,132	2,817	3,1	37,375
0,483	7,4	41,347	1,167	3,5	37,132	3,117	3,1	37,375
0,500	7,1	41,266	1,183	3,5	37,050	3,233	3,1	37,456
0,517	6,9	41,266	1,200	3,5	37,050	3,350	3,1	37,537
0,533	6,7	41,266	1,217	3,5	36,969	3,433	3,1	37,456
0,550	6,6	41,266	1,233	3,5	36,969	3,483	3,1	37,456
0,567	6,2	41,185	1,250	3,5	36,969	3,517	3,1	37,537
0,583	6,1	41,185	1,267	3,4	36,969			
0,600	6	41,185	1,283	3,4	37,050			
0,617	5,8	41,185	1,300	3,4	37,050			
0,633	5,6	41,185	1,317	3,4	37,050			
0,650	5,5	41,104	1,333	3,4	37,132			
0,667	5,4	41,104	1,367	3,4	37,132			
0,683	5,2	41,104	1,383	3,4	37,132			
0,700	5,1	41,104	1,400	3,4	37,213			
0,717	4,9	41,023	1,417	3,3	37,213			
0,733	4,9	41,023	1,433	3,3	37,213			
0,750	4,7	40,942	1,467	3,3	37,213			

A6 – Produksjonsberegning ved sammenligning av MRI-intensitet

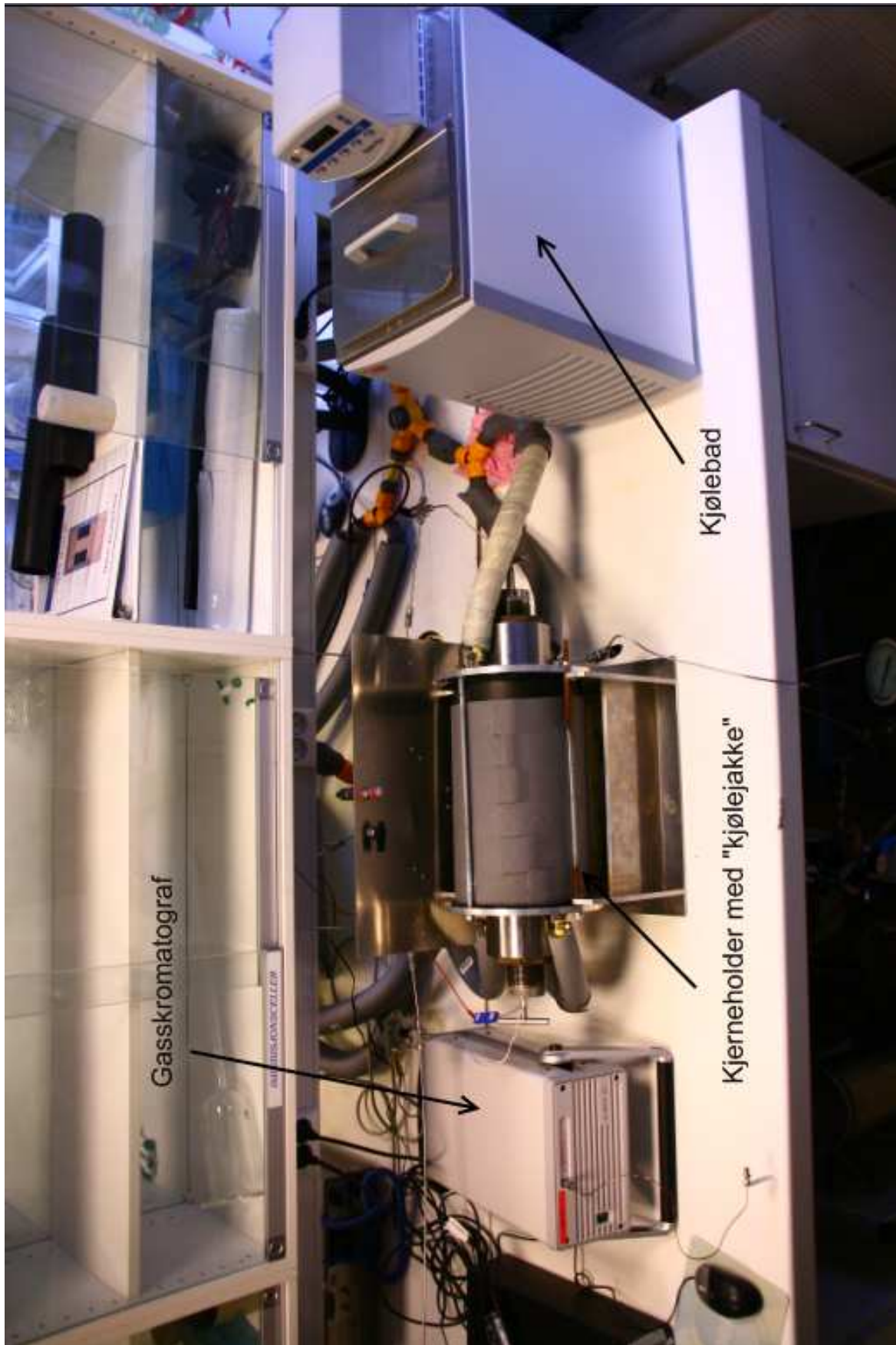
		Intensitet		Produksjonsberegning				
	Image	A	B	Sprekk	Molfraksjon	Mol metan i sprekk	Mol produsert til sprekk	Utvinningsgrad fra porer og hydrat
100 % metan i sprekk	41-03.fdf	0,023406	0,033402	0,05634	1	0,04439		
Nedkjøling	41a-02.fdf	0,002426	0,004804	0,05353	0,950	0,04218		
	41a-03.fdf	0,001940	0,003959	0,05391	0,957	0,04248		
Hydratdannelse	41b-01.fdf	0,001568	0,003349	0,05366	0,952	0,04228		
	41b-02.fdf	0,001308	0,002680	0,05265	0,934	0,04148		
Etter første CO2-flush	41c-01.fdf	0,000757	0,001056	0,02933	0,521	0,02311	0,023114	21,13234225
	41c-02.fdf	0,001305	0,001825	0,03981	0,707	0,03137	0,031372	28,68229856
	41c-03.fdf	0,001231	0,001822	0,04141	0,735	0,03263	0,032631	29,83393309
	41c-04.fdf	0,001568	0,002135	0,04225	0,750	0,03329	0,033291	30,43669338
	41c-05.fdf	0,001379	0,001945	0,04219	0,749	0,03325	0,033246	30,39563047
Etter andre flush	42a-01.fdf	0,000345	0,000592	0,01411	0,250	0,01112	0,044366	40,56259087
	42a-02.fdf	0,000225	0,000354	0,01424	0,253	0,01122	0,044463	40,65084011
	42a-03.fdf			0,01448	0,257	0,01141	0,044655	40,82654614
	42a-04.fdf			0,01479	0,263	0,01165	0,044899	41,04979869
	42a-05.fdf			0,01608	0,285	0,01267	0,045913	41,97702802
	42a-06.fdf			0,01574	0,279	0,01240	0,045644	41,731443
	42a-07.fdf			0,01513	0,268	0,01192	0,045164	41,2921419
	42a-08.fdf			0,01582	0,281	0,01247	0,045712	41,79361369
	42b-01.fdf			0,00692	0,123	0,00546		
	42b-02.fdf			0,01748	0,310	0,01377		
	42b-03.fdf			0,01541	0,274	0,01214		
	42b-04.fdf			0,01230	0,218	0,00969		
	42b-05.fdf			0,00872	0,155	0,00687		
	42b-06.fdf			0,00771	0,137	0,00608		
	42b-07.fdf			0,00603	0,107	0,00475		

Appendiks B – Eksperimentelle oppsett

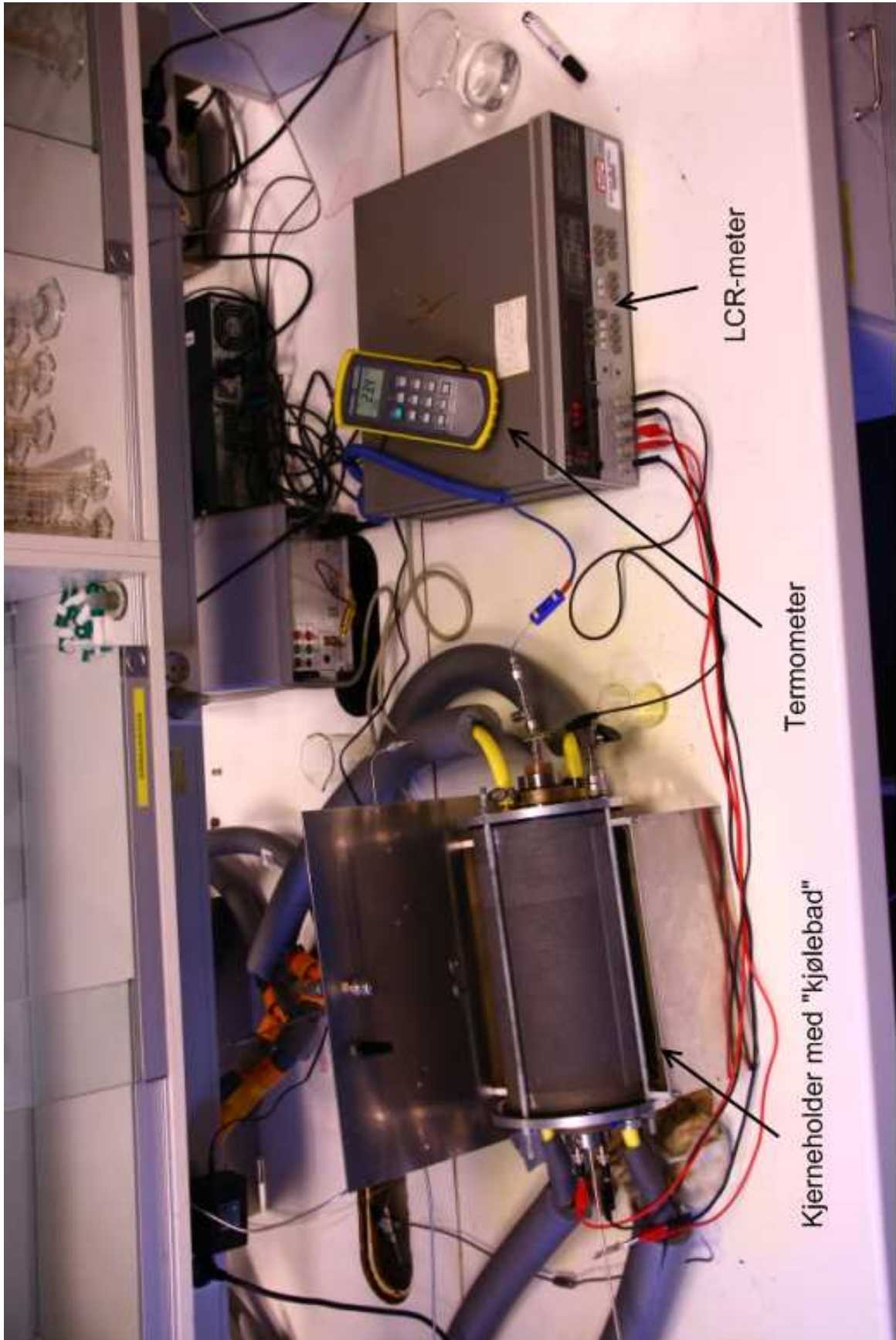
B1 – Oppsett 1



B2 – Oppsett 2



B3 – Oppsett 3



B4 – Oppsett 4

