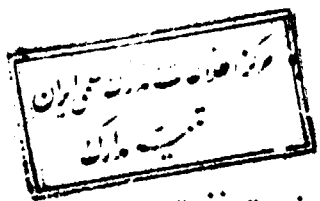


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تهران

پژوهشگاه صنعت نفت

دانشکده فنی

۱۰ / ۱۲ / ۱۳۷۸

**پایان نامه کارشناسی ارشد
مهندسی شیمی (گرایش مهندسی نفت)**

ارائه مدلی برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی گازها در مایعات
هیدروکربوری در فشارهای بالا

استاد راهنما

دکتر علی دانش

۵۲۴۸

استاد مشاور

مهندس محمد علی عمادی

تحقیق توسط

پهروز اسلامی



دی ماه ۱۳۷۸

۲۷۶۴۴

تقدیم به:

مادر عزیزم که هرچه دارم از اوست،

روح پدر بزرگوارم،

خواهرم فرشته،

برادرم بهزاد

و تمام عزیزانیکه در دوران زندگی به من آموختند.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

چکیده ۱

فصل اول: مقدمه

مقدمه ۳

فصل دوم: تئوری نفوذ مولکولی

۱-۲- نفوذ مولکولی در سیالات ۸

۲-۲- بررسی تئوری مکانیزم انتقال جرم ۹

۳-۲- معادله شار مولی ۱۰

۴-۲- معادله پیوستگی ۱۳

۵-۲- ضریب نفوذ مولکولی در گازها ۱۶

۶-۲- ضریب نفوذ مولکولی در مایعات ۱۶

فصل سوم: نقش نفوذ مولکولی در مکانیسمهای مختلف بازیافت

۱-۳- بازیافت ثانوی در مخازن عادی ۲۰

۲-۳- بازیافت ثالثه در مخازن عادی ۲۰

۳-۳- بازیافت ثانوی در مخازن شکافدار ۲۴

۴-۳- نتیجه گیری ۲۸

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل چهارم بررسی روابط موجود برای محاسبه ضریب

نفوذ مولکولی

- ۴-۱- ضریب نفوذ مولکولی ۳۰
- ۴-۲- اقدامات تجربی ۳۳
- ۴-۳- شرح دستگاه لوشمیت ۳۳
- ۴-۴- نتایج تجربی لوشمیت ۳۵
- ۴-۵- همبستگی عمومی پیشنهادی توسط سیگموند برحسب چگالی کاهشی برای پیش‌بینی ضریب نفوذ ۳۷
- ۴-۶- منحنی عمومی Slattery - Bird برای محاسبه ضریب نفوذ ۴۱
- ۴-۷- ضریب نفوذ مولکولی در محیط متخلخل ۴۴
- ۴-۸- اندازه‌گیری ضریب نفوذ مولکولی مؤثر (De) ۴۵

فصل پنجم آزمایشات و حل تحلیلی معادلات مربوط به آزمایشات

- ۵-۱- مقدمه ۴۹
- ۵-۲- روش آزمایشگاهی بررسی انتقال جرم ۵۰
- ۵-۳- آزمایش با محفظه PVT ۶۰
- ۵-۴- حل قانون دوم فیک برای محفظه PVT ۶۱

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل هشتم نتایج

- ۶-۱- جمع آوری داده‌ها ۶۹
- ۶-۲- رابط پیشنهادی ۷۰
- ۶-۳- بررسی فرضهای اساسی مورد استفاده در حل معادله پیوستگی ۸۰
- ۶-۴- بررسی نتایج ۸۲

فصل نهم نتیجه گیری و پیشنهادات

- ۷-۱- نتیجه گیری ۹۶
- ۷-۲- پیشنهادات ۹۸

منابع و مآلات

چکیده

نفوذ مولکولی یکی از عوامل موثر در تزریق گاز به مخازن نفتی جهت ازدیاد برداشت می باشد. گرادیان غلظت بین گاز تزریقی و نفت مخزن باعث انتقال جرم بین دو فاز می گردد و در نهایت بر اثر گذشت زمان، می تواند یک جبهه امتزاج پذیر در داخل مخزن بوجود آورد. این حلالیت باعث بهتر جاروب کردن نفت مخزن بخصوص نفت چسبیده به جداره های محیط متخلخل سنگ مخزن می گردد. تعیین دقیق ضریب نفوذ مولکولی گاز در نفت اهمیت فوق العاده ای در تعیین پارامترهای تزریق گاز دارد. ضریب نفوذ مولکولی گاز در نفت با دما و اختلاف غلظت جسم نفوذ کننده نسبت مستقیم و با گرانیوی سیال، فشار و کشش سطحی نسبت عکس دارد. روابط ارائه شده برای تعیین ضریب نفوذ مولکولی با افزایش فشار و افزایش غلظت جسم نفوذ کننده دارای خطای قابل ملاحظه ای می باشند.

در این مطالعه روشی برای تخمین ضریب نفوذ مولکولی در شرایط مخزن ارائه شده است. در این تحقیق نفوذ مولکولی سیستمهای دو جزئی متان - پتان، متان - هپتان و متان - دودکان بررسی گردید. برای اندازه گیری ضریب نفوذ مولکولی گاز در نفت، متان و مایع هیدروکربوری در یک سل آزمایشگاهی (PVT Cell) در تماس با هم قرار داده می شوند. سیستم بعد از گذشت زمانی به حالت تعادل می رسد. زمان لازم برای رسیدن به تعادل نهایی وابسته به ضریب نفوذ مولکولی اجزاء در شرایط سیستم می باشد.

افت فشار و افزایش سطح مایع ناشی از نفوذ مولکولی گاز در نفت ثبت می شود. سپس با استفاده از اطلاعات ثبت شده با محاسبه مقدار انتقال جرم گاز به داخل مایع و حل معادلات پیوستگی مقدار ضریب نفوذ مولکولی محاسبه می شود. در روشی که در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفته است از نمونه برداری و اندازه گیری غلظت استفاده نمی شود، از این رو نسبت به روشهای موجود به زمان و هزینه بسیار کمتری احتیاج است. ضرایب نفوذ بدست آمده بوسیله این روش، یک مقدار متوسط برای توده (بالک) مایع می باشد.

در این مطالعه همچنین به ارزیابی روابط مختلف و اعتبار آنها در فشارهای بالا پرداخته و در نهایت نیز یک رابطه جدید برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی متان در هیدروکربورها ارائه می شود.

فصل اول

مقدمه

مقدمه

در سالهای اخیر مسأله میزان انتقال جرم بخصوص در مخازن شکافدار (Fracture Reservoir) به هنگامیکه یک گاز به مخزن نفت جهت بازیافت تزریق می‌گردد مورد توجه و اهمیت فراوان قرار گرفته است. مخازن نفتی در آغاز استخراج بر اثر گذشت میلیونها سال به حالت تعادل کامل رسیده‌اند و سیال داخل آنها هم بصورت همگن و یکنواخت درآمده است. بر اثر استخراج از این گونه مخازن حالت تعادل بهم خورده و سیال داخل مخزن از حالت یکنواخت در می‌آید و مواد از نقطه‌ای با غلظت زیاد به محلی با غلظت کمتر حرکت می‌کنند. میزان سرعتی که مواد تحت آن حرکت می‌کنند، در هر نقطه و هر جهتی به گرادیان غلظت در آن نقطه و جهت، بستگی دارد. در مخازن نفتی بدست آوردن نرخ انتقال جرم بوسیله نفوذ مولکولی در محاسبه مقدار گاز نفوذی بداخل نفت در پروژه‌های تزریق گاز ضروریست. تزریق گاز به داخل مخازن نفتی جهت ازدیاد برداشت از طریق مکانیسمهای مختلفی نقش پیدا می‌کند که در این باره به تفصیل در فصل سه بحث خواهد شد.

با توجه به موارد فوق و موارد دیگری از کاربرد ضریب نفوذ مولکولی در مخازن نفتی به اهمیت تعیین دقیق ضریب نفوذ مولکولی پی می‌بریم. اما با توجه به این اهمیت هنوز هم رابطه‌ای که بتواند مقدار قابل قبولی برای ضریب نفوذ مولکولی در شرایط مخزن به ما بدهد وجود ندارد.

در ادامه این بخش تاریخچه‌ای از تلاشهای انجام شده در این زمینه را در سالهای گذشته بیان می‌کنیم. اولین اندازه‌گیری ضریب نفوذ مولکولی در سیستمهای هیدروکربنی توسط هیل [۱۲] در سال ۱۹۳۴ و بعداً توسط ریمر [۱۸] در سال ۱۹۵۶ انجام شد. بدنبال آن ووسنرو همکارانش [۲۹] در سال ۱۹۶۹، مکیب در سال ۱۹۷۱، لو [۱۳] در سال ۱۹۷۴، سیگموند [۲۵] در سال ۱۹۷۶، رنر [۱۹] در سال ۱۹۸۸ و ریاضی [۲۲] در سال ۱۹۹۵، تکنیکهایی برای محاسبه ضریب نفوذ مولکولی برای سیستمهای هیدروکربنی در فشارهای بالا گزارش کردند. بیشتر این کارها بخاطر محدودیتهای دستگاهی در محدوده فشارهای پایین‌تر از فشار مخازن نفتی انجام شده است.

علاوه بر اینها برای محاسبه ضریب نفوذ از داده‌های آزمایشگاهی، تقریبهایی زیاد و مختلفی برای مدل کردن داده‌ها، در نظر گرفته می‌شد، که این دلیل اصلی برای اختلاف در ضریب نفوذ مولکولی اندازه‌گیری شده در شرایط یکسان برای یک سیستم یکسان توسط افراد مختلف می‌باشد. برای مثال سیگموند در سال ۱۹۷۶ در فشار $7/73 \text{ bar}$ و درجه حرارت 311 K مقدار $3.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ را برای ضریب نفوذ سیستم متان - پروپان گزارش داد. در حالیکه گراو (Grave) در همین شرایط و سیستم مقدار $7 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ را گزارش داده بود. این اختلاف در فشارهای بالا در سیستمهای مایع بیشتر نیز می‌شود [۲۲].

همچنین برون یابی داده‌ها در فشارهای بالاتر با توجه به روابط تجربی موجود نمی‌تواند درست باشد، چون بیشتر این روابط براساس داده‌های موجود روی سیستمهای دو جزئی سبک در فشارهای نه‌چندان بالا توسعه داده شده‌اند. خلاصه‌ای از داده‌های آزمایشگاهی و روشهای مختلف پیشگوئی ضریب نفوذ برای سیالات مخزن بوسیله ریاضی و ویتسون [۲۰] در سال ۱۹۹۳ ارائه شده است.

بطور کلی روشهای مختلفی برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ در سیستمهای هیدروکربوری مورد استفاده قرار گرفته است. در یکسری از روشها در طول آزمایش از فازهای تحت نفوذ نمونه‌برداری

شده و نمونه را توسط کروماتوگرافی گازی^(۱) آنالیز می‌کنند، سپس با استفاده از روابطی [۲۵] ضریب نفوذ را محاسبه می‌کنند. بعنوان مثال سیگموند برای اندازه‌گیری ضریب نفوذ سیستمهای دو جزئی و همچنین آزمایشاتی که آزمایشگاه Winfrith در انگلستان برای تعیین ضریب نفوذ نیتروژن در مخلوطهای نفت و گاز در شرایط مخزن انجام دادند، از این روش استفاده کردند [۲۲].

روشهایی نیز وجود دارد که در آنها از آنالیز نمونه‌ها استفاده نمی‌کنند. بعنوان مثال تعدادی از محققین از دستگاه NMR جهت اندازه‌گیری ضریب خود نفوذی (Self Diffusion Coeff) استفاده می‌نمایند [۱۷]. این محققین سپس با استفاده از ضرایب خود نفوذی، ضریب نفوذ مولکولی را برای سیستمهای دو جزئی با استفاده از روابطی محاسبه کردند. البته خود این روابط نیز تقریبی هستند.

روشهای دیگری هم مخصوصاً جهت اندازه‌گیری ضریب نفوذ گاز در نفت تحت شرایط مخزن توسط بعضی از محققین بکار رفته است، که با تعیین میزان حجم گاز حل شده نسبت به زمان در فشار ثابت و با افزایش سطح مایع و کاهش فشار در اثر نفوذ گاز در مایع مقدار ضریب نفوذ را تعیین کردند [۹، ۱۰، ۱۸، ۱۹، ۲۲].

لازم به ذکر است که مقادیر گزارش شده توسط باردن بعثت تأثیر پدیده همرفت^(۲) که وی در محاسباتش در نظر نگرفت دارای خطای زیادی بود. این مقادیر توسط رنر در سال ۱۹۸۸ با در نظر گرفتن پدیده همرفت تصحیح شد [۱۹].

در اینجا لازم است به یک نکته دیگر اشاره کرد. اغلب ضرایب نفوذ بدست آمده توسط محققین به روشهای گفته شده برای سیستم های دو جزئی (Binary) می‌باشند و چون نفت، مخلوط تعداد زیادی از هیدروکربورها می‌باشد، مقادیر دو جزئی بایستی به مقادیر چند جزئی (Multi Component Diffusion Coeff) تبدیل گردند، که در این زمینه نیز هنوز رابطه صحیحی وجود ندارد. همچنین اغلب ضرایب بدست آمده توسط محققین در توده سیال می‌باشد. وجود محیط متخلخل ضریب نفوذ را کاهش می‌دهد، که مقدار کاهش تابع درجه تخلخل و ساختمان داخلی محیط متخلخل می‌باشد. در این باره نیز در فصل چهار بحث خواهد شد. مسئله دیگر کمبود یک همبستگی عمومی

جامع برای محاسبه ضریب نفوذ در شرایط مخزن با دقت بالا می‌باشد، که در مدل‌های شبیه‌سازی مخازن به آن نیاز است. هر چند برای ضریب نفوذ در شرایط فشار پایین روابط نسبتاً خوبی جهت محاسبه و پیش‌بینی وجود دارد ولی در فشارهای بالا این روابط دارای خطای زیادی می‌باشند.

ناکاشی رابطه‌ای برای گازها پیشنهاد کرد که بصورت منحنی می‌باشد [۳]. سیگموند یک رابطه برحسب دانستیه نقصانی (Reduced Density) پیشنهاد کرد که برای گازها در فشارهای بالا هم دارای دقت بسیار خوبی است ولی این رابطه که فعلاً در اکثر برنامه‌های شبیه‌سازی مخازن از آن استفاده می‌شود، برای مایعات در فشارهای بالا دارای خطای زیادی می‌باشد. در این باره به تفصیل در فصل چهار بحث خواهد شد.

در فصل پنجم هم با استفاده از نتایج دما و فشار و ارتفاع مایع ثبت شده در آزمایشگاه و همچنین استفاده از معادلات پیوستگی به محاسبه ضریب نفوذ پرداخته می‌شود.

در فصل ششم هم به بحث و بررسی راجع به نتایج بدست آمده و ارزیابی اعتبار و درستی آنها پرداخته می‌شود.

در پایان ذکر این نکته لازم است که محاسبه ضریب نفوذ در مخلوط‌های چند جزئی و همچنین تأثیر مخزن (Porous Media) بر روی ضریب نفوذ، هنوز در مرحله شناسائی و توسعه می‌باشد.

فصل دوم

تئوری نفوذ مولکولی

۲-۱- نفوذ مولکولی در سیالات

نفوذ مولکولی در اثر حرکت مولکولهای یک جسم و به علت وجود انرژی حرارتی انجام می‌پذیرد. با مطالعه تئوری جنبشی گازها ممکنست به چگونگی آن پی‌برد و به کمک همین تئوری می‌توان پدیده‌های نفوذی را از نظر کمی مطالعه کرد. در تئوری جنبشی گازها فرض بر این است که هر مولکول در مسیر مستقیم و با سرعت ثابت حرکت نموده و پس از طی مسافتی به مولکول دیگر برخورد می‌کند و لذا جهت و سرعت حرکت آن تغییر می‌کند. مقدار متوسط مسافتی که یک مولکول طی می‌کند تا با مولکول دیگر برخورد نماید، مسیر آزاد متوسط مولکول^(۱) نامیده می‌شود.

بدیهی است که سرعت متوسط حرکت مولکول بستگی به درجه حرارت خواهد داشت. بدلیل برخوردهای متعدد، مولکول یک مسیر پر پیچ و خم را طی می‌کند. مسافت خالصی را که مولکول در زمان معین و در جهت معین طی می‌نماید، شدت نفوذ آن می‌نامند. البته این مسافت فقط جزئی از کل

1- Mean Free Path

مسیر واقعی طی شده توسط مولکول می‌باشد. بنابر این نتیجه می‌گیریم که نفوذ مولکولی پدیده بسیار کندی است. البته می‌توان با کاهش فشار که سبب کاهش تعداد برخوردها می‌شود و افزایش درجه حرارت که سرعت مولکولی را زیادتر می‌کند، سرعت عمل نفوذ را افزایش داد.

برخوردهای مولکولی دلیل کند بودن نفوذ مولکولی را توجیه می‌کند. مثلاً بر طبق محاسبات تئوری جنبشی، شدت تبخیر آب در 25°C به درون خلأ کامل در حدود $3/3\text{kg/sec}$ به ازای هر مترمربع از سطح آب می‌باشد. با قرار دادن یک لایه ساکن هوا به ضخامت $0/1$ میلیمتر روی سطح آب و در تحت فشار یک اتمسفر، شدت تبخیر حدود 600 مرتبه کمتر می‌شود [۱].

همین مسئله در مورد مایعات نیز صدق می‌کند، با این تفاوت که به علت تراکم بیشتر محیطهای مایع، شدت نفوذ در مایعات حتی از گازها نیز خیلی کمتر است.

ضریب نفوذ در جامدات در حدود $10^{-7}\text{cm}^2/\text{sec}$ تا 10^{-9} و در مایعات در حدود $10^{-4}\text{cm}^2/\text{sec}$ تا 10^{-6} و برای گازها نیز از $10^{-1}\text{cm}^2/\text{sec}$ الی $10^{-2}\text{cm}^2/\text{sec}$ می‌باشد. چون ضریب نفوذ یک خاصیت است، لذا تابعی از متغیرهای ترمودینامیکی بطور اعم دما، غلظت و فشار می‌باشد [۱].

۲-۲- بررسی تئوری مکانیزم انتقال جرم

بنابر اصل دوم ترمودینامیک، سیستمهایی که بحالت تعادل نیستند، با گذشت زمان به سمت تعادل پیش می‌روند، اگر چه ممکن است این عمل بکندی صورت گیرد. هرگاه در مخلوطی غلظت سازندها یکنواخت نباشند، نفوذ مولکولی سبب رساندن آن به وضع یکنواخت خواهد شد و مواد از محلی که دارای غلظت بالاتری است به مکانی که غلظت آن کمتر است حرکت خواهند نمود. در انتها غلظت هر یک از سازندها در سراسر هر فاز به مقدار ثابتی رسیده، ولی مقدار آن در دو فاز متفاوت خواهد بود. در این زمان پتانسیل شیمیایی با ضریب فعالیت گونه‌ها در فازهای مختلف برابر خواهد بود. برابری پتانسیل شیمیایی باعث توقف عمل نفوذ خواهد شد. بنابر این نیروی محرکه واقعی برای نفوذ، ضریب فعالیت یا پتانسیل شیمیایی می‌باشد و نه غلظت.