واحد بین الملل

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد در رشته‌ی مهندسی شیمی- پیشرفته

مطالعه آزمایشگاهی آماده سازی ماده پلیمری فعال سطحی به روش سل- ژل و اثر آن در کاهش پدیده انسداد میعانی در مخازن گاز میعانی

به وسیله‌ی

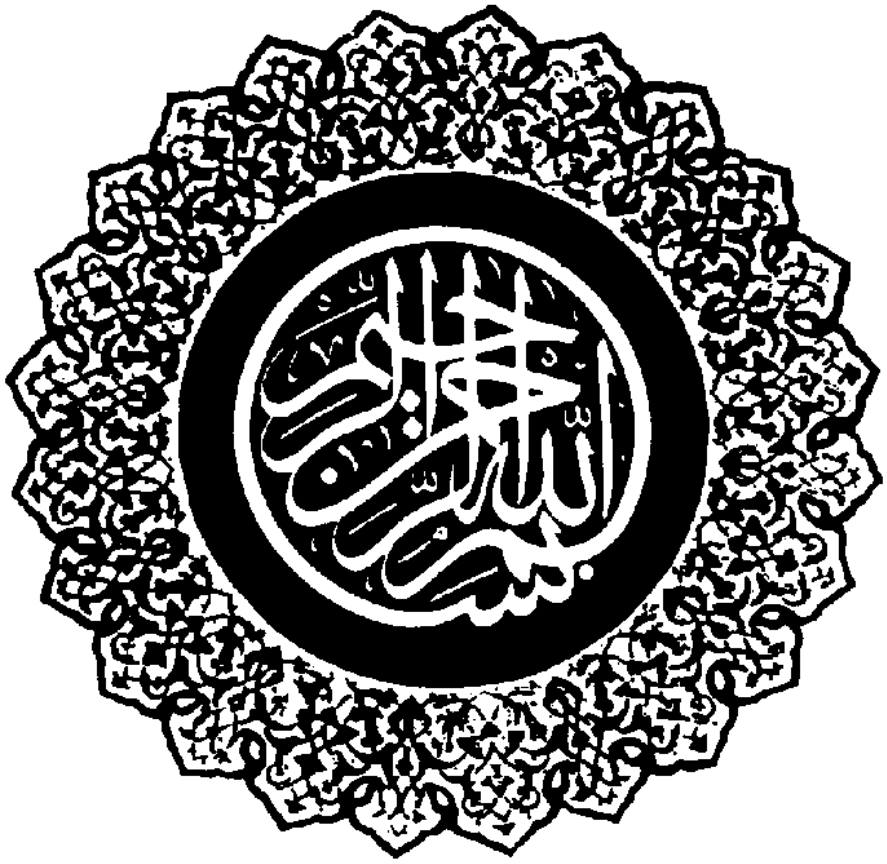
سرور شریف زاده

استادان راهنما

دکتر شادی حسن آجیلی

دکتر محمد رضا رحیم پور

بهمن ماه ۱۳۹۰


بسم الله الرحمن الرحيم

به نام خدا

اظهارنامه

اینجانب سرور شریف زاده (۸۸۸۸۵۸) دانشجوی رشته مهندسی شیمی گرایش مهندسی شیمی واحد بین الملل دانشگاه شیراز اظهار می کنم که این پایان نامه حاصل پژوهش خودم بوده و در جاهایی که از منابع دیگران استفاده کرده ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته ام. همچنین اظهار می کنم که تحقیق و موضوع پایان نامه ام تکراری نیست و تعهد می نمایم که بدون مجوز دانشگاه دستاوردهای آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه حقوق این اثر مطابق با آیین نامه مالکیت فکری و معنوی متعلق به دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی: سرور شریف ز اده

تاریخ و امضا: ۱۳۹۱/۱/۱۲

به نام خدا

مطالعه آزمایشگاهی آماده سازی ماده پلیمری فعال سطحی به روش سل- ژل و اثر آن در کاهش پدیده انسداد میعانی در مخازن گاز میعانی

به کوشش

سرور شریف زاده

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه شیراز به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته :

مهندسی شیمی

از دانشگاه شیراز

شیراز

جمهوری اسلامی ایران

ارزیابی کمیته ی پایان نامه، با درجه:

دکتر شادی حسن آجیلی، استادیار دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز (رئیس کمیته).....

دکتر محمد رضا رحیم پور، استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز .....

دکتر داریوش مولا، استاد دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز.....

دکتر محمد هادی قطعی، استاد دانشکده شیمی.....

اسفند ماه ۱۳۹۰

این پایان نامه را تقدیم می کنم به پدر و مادر برای ارج نهادن

به لطف بی پایان آنها.

سپاسگزاری

در آغاز پس از سپاس از خداوند بزرگ، سپاس خود را با فروتنی نثار پدر و مادر مهربانم می کنم که به واقع در طول زندگی همیشه یار و یاورم بوده اند. از اساتید مهربانم استاد دکتر شادی حسن آجیلی و جناب آقای دکتر محمدرضا رحیم پور که نه تنها در طول این پژوهش که در تمام سال های تحصیل در این دانشگاه مرا از راهنمایی های ارزنده خود بهره مند نموده اند تشکر می کنم. از استاد گرامی جناب آقای دکتر محمد هادی قطعی که در تمامی مراحل این پژوهش صبورانه و با راهنمایی هایشان مرا یاری کردند، کمال تشکر را دارم. از آقای دکتر داریوش مولا جهت مشاوره و همکاری نیز سپاسگزارم.

چکیده

مطالعه آزمایشگاهی آماده سازی ماده پلیمری فعال سطحی به روش سل- ژل و اثر آن در کاهش پدیده انسداد میعانی

به کوشش
سرور شریف زاده

در حین تولید از مخازن گاز میعانی به علت افت فشار به زیر فشار نقطه شبنمِ سیال هیدروکربنی و تشکیل میعانات و ایجاد ممانعت در جریان گاز، در نزدیکی دهانه چاه تولید، کاهش قابل توجهی در تولید اتفاق می افتد.

در این تحقیق سعی بر آن شده است که با استفاده از آماده سازی یک ماده فعال در سطح به صورت پلیمری و تزریق آن در سنگ های مخزن گاز میعانی پدیده انسداد میعانی را هر چه بیشتر کاهش دهیم. آماده سازی ماده فعال در سطح مونومری به حالت پلیمری از طریق پروسه سل ژل انجام گرفته است. این پروسه شامل واکنش های هیدرولیز و پلی کاندنسیشن بر روی یک ماده سیلانی فلوئوردار به همراه تترا اتوکسی سیلان است که در نهایت منجر به تشکیل ژل می شود. سپس این ژل به سنگ های کربناته مخزنی تزریق می گردد تا از طریق واکنشی که با یون های سنگ می دهد روی آن بچسبد. گروه های فلوئوردار در ادامه این لایه چسبیده شده قرار گرفته و سبب آب گریزی/ نفت گریزی سنگ می گردند.

آزمایش هایی که در این پروژه انجام شده است شامل یک سری آزمایش های شناسایی مانند SEM, EDX, FTIR و آزمایش های تغییر ترشوندگی مانند آشام خودبه خودی، زاویه تماس و در نهایت آزمایش های سیلاب زنی است. در پایان نتایج حاصل از این روش در تغییر ترشوندگی و بهبود میزان تراوایی نسبی مورد بررسی قرار داده می شود.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه

۱-۱- پیشگفتار ۲

۱-۲- تعاریف ۴

۱-۲-۱- مخازن گاز میعانی ۴

۱-۲-۲- پدیده انسداد میعانی ۴

۱-۲-۳- بررسی تراوایی نسبی ۱۰

۱-۳- روش های جلوگیری یا کاهش پدیده انسداد میعانی ۱۱

۱-۳-۱- استفاده از مواد فعال سطحی ۱۴

۱-۳-۱-۱- شیمی مواد فعال در سطح غیر یونی ۱۵

۱-۳-۱-۲- انتخاب ماده ی فعال سطحی و حلال مناسب ۱۷

۱-۴- فرآیند سل- ژل ۱۸

۱-۴-۱- مقدار آب در فرآیند سل- ژل ۲۱

۱-۴-۲- کاتالیست ها ۲۱

عنوان **صفحه**

فصل دوم: مروری بر تحقیقات انجام شده

۲-۱- مقدمه ۲۳

فصل سوم: آزمایشات

۳-۱- مواد اولیه و مراحل آماده سازی ماده فعال سطحی پلیمری
به صورت سل ژل ۳۱
۳-۱-۱- تری اتوکسی پرفلوئورو دسیل سیلان ۳۲
۳-۱-۲- تترا اتیل ارتو سیلیکات ۳۲
۳-۱-۳- اتانول ۳۳
۳-۱-۴- اسید هیدروکلریدریک ۳۳
۳-۲- آماده سازی محلول ها ۳۳
۳-۳- آزمایش های شناسایی ۳۴
۳-۳-۱- آنالیز FTIR ۳۴
۳-۳-۲-آنالیز SEM ۳۵
۳-۳-۳-EDX ۳۵
۳-۴ -آزمایش های تغییر ترشوندگی ۳۶
۳-۴-۱- اندازه گیری آزمایش زاویه تماس Contact Angle ۳۶
۳-۵- آزمایش های سیلاب زنی ۳۸
۳-۵-۲- مغزه نگهدار ۴۰
۳-۵-۳- پمپ دستگاه سیلاب زنی ۴۱
۳-۵-۵- آون ۴۳
۳-۵-۶- سیستم نمایشگر اختلاف فشار و دما ۴۴

عنوان **صفحه**

۳-۶- آماده سازی دستگاه ۴۶

۳-۷- سناریوی آزمایش ۵۱

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱- واکنش های انجام شده در پروسه سل ژل ۵۳

۴-۲- FT-IR ۵۵

۴-۳- SEM ۵۶

۴-۴- EDX ۵۹

۴-۵- زاویه تماس ۶۰

۴-۶- آشام خود به خودی ۶۱

۴-۷- سیلاب زنی ۶۳

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۵-۱- نتیجه گیری ۶۶

۵-۲- پیشنهادات ۶۷

فهرست منابع و مأخذ ۶۸

فهرست جدول ها

عنوان صفحه

جدول ۲-۱ : پیشرفت در نفوذپذیری نسبی در ماسه سنگ BEREA..... ۲۷
جدول۲ -۲: پیشرفت در نفوذپذیری نسبی روی مغزه های مخازن ماسه سنگ..... ۲۸
جدول ۳-۱: انواع مواد اولیه استفاده شده ۳۱
جدول ۳-۲: خواص مربوط به TRIETHOXY-1H,1H,2H,2H-
PERFLUORODECYLSILANE..... ۳۲
جدول ۳-۳: جرم لازم از هپتان نرمال برای رسیدن به غلطت معلوم در دما
و فشار تعیین شده..... ۴۹
جدول ۳-۴: تجزیه سیال چاه..... ۵۰
جدول ۴-۱: نتایج درصد عناصر سنگ سل ژل شده به وسیله EDX ۵۹
جدول۴-۲- نتایج آزمایش های انجام شده..... ۶۱

فهرست شکل ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- تجمع میعانات در نزدیکی چاه..... ۵

شکل ۱-۲- منحنی P-T نمونه ای از گاز میعانی ۷

شکل ۱-۳- منحنی اشباع میعانات گازی بر حسب فاصله از چاه برداشت..... ۸

شکل ۱-۴- شماتیکی از جذب مواد فعال در سطح فلوئوری روی

سطح سیلیکا و کلسیت ۱۴

شکل ۱-۵- ساختار یک ماده فعال در سطح غیر یونی ۱۵

شکل ۱-۶- مکانیسم واکنش ماده فعال در سطح غیریونی پلیمری ۱۶

شکل ۱-۷- مکانیسم واکنش ماده مونومر غیریونی ۱۶

شکل ۱-۸- فلوچارت ساده ای از فرایند سل- ژل ۱۹

شکل ۲- ۱- عبور افقی جریان از میکرومدل..... ۲۴

شکل ۲-۲- عبور عمودی جریان از میکرومدل..... ۲۵

شکل ۲-۳- شماتیکی از دستگاه عبور جریان از مغزه ۲۷

شکل ۲-۴- تاثیر غلظت ماده فعال در سطح روی پیشرفت نفوذ پذیری نسبی گاز..... ۲۹

شکل ۳-۱- ساختار شیمیایی TRIETHOXY-1H,1H,2H,2H

PERFLUORODECYLSILANE..... ۳۲

شکل ۳-۲- دستگاه FTIR ۳۵

عنوان **صفحه**

شکل ۳-۳- دستگاهEDX ۳۶

شکل ۳-۴- دستگاه CONTACT ANGLE ۳۷

شکل ۳-۵- شمای کلی از دستگاه سیلاب زنی ۳۸

شکل ۳-۶– نمای کلی ظروف نگهدارنده سیالات ۳۹

شکل ۳-۷- مغزه نگهدار دستگاه سیلاب زنی ۴۱

شکل ۳-۸- پمپ تزریق مورد استفاده در دستگاه سیلاب زنی ۴۲

شکل ۳-۹- رگلاتور استفاده شده در دستگاه سیلاب زنی ۴۳

شکل ۳-۱۰- نمای کلی آون مورد استفاده شده ۴۴

شکل ۳-۱۱- نمایشگر اختلاف فشار برای ثبت داده ها ۴۵

شکل۳-۱۲- سنسورهای فشاری مورد استفاده ۴۶

شکل ۳-۱۳- منحنی در صد مایع تشکیل شده با آزمایش کاهش فشار

در غلظت ثابت (۹۵ ٪ متان) برای دمای ۹۰ °C و مخلوط متان و هپتان نرمال ۴۷

شکل ۳-۱۴- منحنی رفتار فازی مخلوط متان وهپتان نرمال (۹۵٪ متان) ۴۷

شکل ۳-۱۵- منحنی رفتار فازی مخلوط متان وهپتان نرمال (۸۵٪ متان) ۴۸

شکل ۳-۱۶- منحنی در صد مایع تشکیل شده با آزمایش کاهش فشار

در غلظت ثابت (۸۵ ٪ متان) برای دمای ۹۰ °C و مخلوط متان و هپتان نرمال ۴۸

شکل ۴-۱- شماتیکی از سنگ سل ژل شده با TEOS و PFDS ۵۵

شکل ۴-۲- نتایج FTIR بر روی پودر سل ژل به روش KBR ۵۶

شکل ۴-۳- SEM از سطح بالایی سنگ (A) قبل و (B) بعد از عملیات ۵۷

شکل ۴-۴- SEM از سطح مقطع سنگ (A) قبل و (B) بعد از عملیات ۵۸

شکل ۴-۵- آنالیز EDX از سطح مقطع سنگ بعد از عملیات ۵۹

شکل ۴-۶- زاویه تماس با آب قبل از عملیات ۶۰

شکل ۴-۷- زاویه تماس با آب بعد از عملیات ۶۰

عنوان **صفحه**

شکل ۴-۸- زاویه تماس با نرمال دکان بعد از عملیات.....۶۱
شکل ۴-۹- آشام خودبه خودی آب قبل و بعد از عملیات.....۶۲
شکل ۴-۱۰- آشام خودبه خودی نرمال دکان قبل و بعد از عملیات ۶۲
شکل ۴-۱۱-نفوذ پذیری موثر قبل و بعد از تزریق سل ژل بر روی نمونه
سنگ مخزن دالان ۶۴
شکل ۴-۱۲-نفوذ پذیری موثر قبل و بعد از تزریق سل ژل بر روی نمونه
سنگ مخزن دالان ۶۴

فهرست نشانه های اختصاری

کسر مولی کلی	z	تراوایی	k
گاز	g	طول مغزه	L
مایع	l	جرم مولی	Mw
چاه تولید	w	تعداد اجزای مخلوط	nc
ضخامت	h	فشار	P
گرانروی	μ	فشار بحرانی	Pc
چگالی	ρ	ثابت جهانی گازها	R
تخلخل سنگ	φ	شعاع	r
دبی گاز	q_g	اشباع	S
دبی مایع	q_L	دما	T
کسر حجمی جریان عبوری	f	دمای بحرانی	Tc
اشباع	S	زمان	t
میعانات	C	حجم مولی	v
نفوذ پذیری نسبی گاز	K_{rg}	کسر مولی مایع	x
نفوذ پذیری نسبی مایع	K_{rL}	کسر مولی گاز	y
زاویه	θ	ضریب تراکم پذیری	Z

فصل اول

مقدمه

۱-۱- پیشگفتار

یکی از مشکلات اساسی که جهان با آن روبرو است مسئله تامین انرژی می باشد. از جمله منابع ارزان و موثر انرژی، که امروزه اهمیت زیادی را به خود اختصاص داده است گاز طبیعی است. این سوخت پاک ترین سوخت فسیلی محسوب می شود، لذا نرخ تقاضا در جهان برای این محصول دائما در حال افزایش است. گاز به عنوان سوخت در کشور ما جایگاه بسیار مهمی دارد، لذا تلاش برای افزایش برداشت این ماده ارزشمند از مخازن گازی و گاز میعانی[1] مورد توجه زیادی است. تنها اتکای به توان طبیعی مخزن برای این کار عملی نیست ، بنابراین راه های مصنوعی تحریک چاه تولید را باید مورد توجه قرار داد.

بسیاری از منابع گاز طبیعی موجود در شرایط مخازن گاز میعانی قرار دارند که شاید از لحاظ بهره برداری پیچیده ترین هستند چرا که یک مخزن گاز میعانی می تواند توسط ارزشمندترین اجزای خود (اجزای نیمه سنگین و سنگین) منسدد گردد. اشباع میعانات درون چاه، به خاطر افتادن فشار چاه به زیر نقطه شبنم است و در نهایت باعث کاهش بهره دهی چاه با ضریب دو یا حتی بیشتر شود. بنابراین بدیهی است در صورت مشابه دانستن مخازن گاز میعانی با مخازن گازی خشک یا حتی مرطوب، ضرر مضاعف بسیار بالایی به دلیل جا ماندن این میعانات ارزشمند درمخزن گردد و همزمان افت بهره‌دهی چاه گازی متوجه صنعت شود که حتی با صرف هزینه های هنگفت برای برطرف کردن تجمع میعانات، به طورکامل برگشت پذیر نمی‌باشد. تشکیل میعانات ارزشمند درون مخزن به دهانه چاه گاز میعانی و کاهش هم زمان

[1] Gas-Condensate

شاخص بهره‌دهی[1] و با توجه به پراکندگی وسیع مخازن گاز میعانی آغار، دالان، قشم، سرخون و چند ده مورد دیگر و همچنین وجود بزرگ ترین مخزن گاز میعانی دنیا، پارس جنوبی، در کشور و همچنین جایگزینی قرن طلای سیاه، نفت، با قرن گاز از دیدگاه صاحب نظران، لزوم بهره مندی از یک استراتژی جامع برای تولید بهینه از این مخازن ارزشمند را صد چندان می‌نماید

روشهای متعددی برای بازگرداندن تولید گاز بعد از انباشتگی میعانات پیشنهاد شده است. تزریق گاز، تزریق آب و گاز (WAG)، تزریق حلال از این روش ها هستند. تمام روش های بیان شده دارای محدودیت هایی (تکنیکی یا اقتصادی) هستند و همچنین برای بازده کوتاه زمانی موثر می باشند. اما استفاده از مواد فعال کننده سطحی روشی است برای جلوگیری از پدیده انسداد میعانی پایداری و بازده زمانیِ موثرِ زیادتری دارد.

این پژوهش روی یکی از میادین گازی ایران به نام میدان گازی سرخون که در ۲۰ کیلومتری شمال شرقی بندرعباس واقع شده انجام گرفته است. این میدان با حفر اولین حلقه چاه در سال ۱۳۵۱ وجود گاز در آن به اثبات رسید. میدان سرخون دارای دو مخزن به نام های گوری بازده و جهرم / رازک می‌باشد و تاکنون ۱۴ حلقه چاه در آن حفاری شده که از ۱۳ حلقه آن تولید صورت می‌گیرد. تولید از میدان سرخون از اواخر سال ۱۳۶۵ آغاز شده و گاز تولیدی چاه ها جهت فرآورش به پالایشگاه گاز سرخون جهت مصارف شهری، صنعتی و نیروگاه های گازی ارسال می‌گردد. توان تولید روزانه گاز و مایعات گازی این میدان به ترتیب برابر با ۱۴/۱۵ میلیون متر مکعب و۱۲۹۹۰ بشکه می باشد. میزان گاز در مخزن این میدان ۳۱۸/۴۲ میلیارد متر مکعب و حجم گاز قابل استحصال آن ۲۶۷/۱۵۶ میلیارد متر مکعب می باشد . در سال ۱۳۸۴ با حفر اولین حلقه چاه مخزن رازک در مدار تولید قرار گرفت و اخیراً سه حلقه چاه در مخزن رازک و یک حلقه چاه در مخزن جهرم حفر شده اند.

[1]Productivity Index

۱-۲- تعاریف

۱-۲-۱- مخازن گاز میعانی

مخازن هیدروکربنی در قالب دو گروه کلی تقسیم بندی می شوند، یکی مخازن نفتی و دیگری مخازن گازی. مخازن گازی بسته به استحصال میعانات از آن ها در سطح و یا در مخزن و یا هر دو حالت به ترتیب به سه دسته گاز خشک[۱]، گاز مرطوب[۲] و گاز میعانی تقسیم بندی می‌شوند که البته آنچه مطلوب است استحصال میعانات در سطح می باشد نه در مخزن. برحسب تعریف، مخازن گاز میعانی عبارت از مخازنی می باشند که در تقسیم بندی انواع مخازن در حد فاصل بین مخازن نفت فرار[۳] و مخازن گاز تر قرار داشته باشند و یا به عبارت دیگر دمای مخزن بین دمای بحرانی و حداکثر دمای دو فاز (حداکثر دمای چگالش) قرار گیرد که عموماً در عمق بیشتر و در دما و فشاری بالاتر از مخازن نفتی یافت می شوند. مخازن گاز میعانی را عموماً در قالب مخازن غیر معمول[۴] دسته بندی می کنند. دلیل نام گذاری این مخازن رفتار غیرمنتظره[۵] سیالات هیدروکربوری موجود در آن ها است.

۱-۲-۲- پدیده انسداد میعانی[۶]

در حین بهره وری از چاه های گاز میعانی، بعد از اینکه فشار در نزدیک چاه تولید به زیر نقطه شبنم سیال هیدروکربنی کاهش یابد، افت عمده ای در تولید اتفاق می افتد. بعضی از این مخازن گاز انباشتگی آب در نزدیک چاه دارند که به انسداد میعانی نیز می افزایند. انسداد میعانی باعث کاهش ۵۰ تا ۸۰٪ بهره وری چاه می شود. در این قبیل از مخازن، سیالات موجود در مخزن تحت تأثیر کاهش فشار مخزن، از خود پدیده ای به نام میعان «معکوس»[۷] نشان می دهند که طی آن به محض رسیدن فشار مخزن به فشار نقطه اشباع، مقادیری از هیدروکربورهای قابل مایع شدن شروع به چگالش از فاز بخار نموده و به صورت غشایی جداره های سنگ مخزن را می پوشانند. اگر چه انتظار این است که با کاهش فشار گاز، گاز حالت خود

[1] Dry Gas
[2] Wet Gas
[3] Volatile Oil
[4] Reservoir Unconventional
[5] Retrograde Behavior
[6] Gas Condensate Blockage
[7] Retrograde Condensate