

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی
۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما
مجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱
www.Reservoir.ir

بررسی آزمایشگاهی تشکیل رسوب آسفالتین طی فرآیند تزریق گاز دی‌اکسید کربن و جلوگیری از ایجاد رسوب با استفاده از بازدارنده مناسب در یکی از مخازن نفتی ایران

کریم حمید^۱ و سجاد ربانی فرد^۲

^۱ کارشناس ارشد مطالعات مخازن، شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب hamid.k@nisoc.ir
^۲ مهندس مطالعات مخازن، شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب ایمیل Rabbanifard.s@nisoc.ir
اهواز، شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب، مهندسی نفت، اداره مطالعات مخازن -

چکیده

فرآیندهای ازدیاد برداشت پیشرفته مانند تزریق گاز دی‌اکسید کربن می‌تواند باعث تشکیل رسوبات آسفالتین و ایجاد مشکلات عملیاتی از جمله تخریب سازند و مسدود شدن لوله‌ها شود. طی این تحقیق یک مطالعه آزمایشگاهی در مورد تشکیل رسوب آسفالتین در اثر تزریق گاز دی‌اکسید کربن در یکی از مخازن نفتی ایران، انجام گرفته شده است. در ابتدا آزمایشات دما بالا فشار بالا به منظور آنالیز رفتار رسوب آسفالتین بر اثر تزریق گاز دی‌اکسید کربن در شرایط مخزن انجام شد. در مرحله ی بعد، اسید سالیسیلیک و نونیل فنول به عنوان بازدارنده رسوب آسفالتین به نفت تزریق شد تا اثر آنها در جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین طی پروسه تزریق گاز دی‌اکسید کربن بررسی شود. نتایج به دست آمده نشان داد که آسفالتین در نسبت مولی ۲۶٪ دی‌اکسید کربن به مخلوط نفت و گاز، شروع به رسوب کردن می‌نماید. با افزایش غلظت گاز، مقدار رسوب نیز افزایش یافت. استفاده از اسید سالیسیلیک و نونیل فنول به طور متوسط توانست به ترتیب ۵۲٪ و ۴۴٪ از تشکیل رسوب آسفالتین در پروسه تزریق گاز دی‌اکسید کربن جلوگیری کند.

کلمات کلیدی: آسفالتین، دی‌اکسید کربن، بازدارنده، نتایج آزمایشگاهی

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

مقدمه

تزریق گاز دی اکسید کربن امروزه یکی از متداول‌ترین روش‌های ازدیاد برداشت پیشرفته به شمار می‌آید. بعد از سیلاب زنی اولیه، بسیاری از مخازن نفت سبک و معمولی تحت عملیات سیلاب زنی با گاز دی اکسید کربن قرار می‌گیرند. هنگامی که گاز تزریقی با نفت مخزن تماس پیدا می‌کند، موجب تغییر در تعادل ترمودینامیکی و رفتار فازی سیال شده که منجر به رسوب مواد آلی به خصوص آسفالتین‌ها می‌شود [۱].

آسفالتین‌ها موادی هستند آلی، پلی‌آروماتیک با وزن مولکولی زیاد که در نرمال پنتان و نرمال هپتان حل نمی‌شوند. اعتقاد بر این است که آسفالتین‌ها به صورت حل شده یا کلوئیدی در نفت وجود دارند [۲]. رسوب آسفالتین می‌تواند خاصیت ترشوندگی سازند را تغییر دهد و بر کارایی فرآیند تزریق گاز دی اکسید کربن تاثیر بگذارد [۳].

رسوب آسفالتین می‌تواند به وسیله‌ی روش‌های پیش‌بینی‌کننده، اصلاحی، و جلوگیری‌کننده کنترل شود. در روش‌های پیش‌بینی‌کننده، از ترکیبی از مدل‌های ترمودینامیکی و جنبشی جهت پیش‌بینی نقطه‌ی شروع رسوب آسفالتین استفاده می‌شود. مدل‌های ترمودینامیکی به تنهایی برای پیش‌بینی رفتار واقعی سیال مخزن کافی نیستند. در روش‌های اصلاحی عملیات برداشتن آسفالتین رسوب شده با استفاده از روش‌های مکانیکی و شیمیایی (افزودن حلال) انجام می‌شود. این‌گونه عملیات‌ها معمولاً زمانی انجام می‌شود که آسفالتین رسوب کرده و کاهش تولید اتفاق افتاده است [۴]. کاهش تولید و هزینه این‌گونه عملیات‌ها می‌تواند جنبه‌ی اقتصادی پروژه‌ی تزریق را تحت تاثیر قرار دهد. بنابراین، توسعه‌ی یک روش جلوگیری‌کننده به منظور کنترل رسوب آسفالتین و افزایش کارایی فرآیند ازدیاد برداشت از اهمیت خاصی برخوردار است. در سال‌های اخیر جلوگیری از رسوب آسفالتین با استفاده از بازدارنده‌های شیمیایی به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است. در بعضی از موارد نتایج قابل توجهی در حل مشکل رسوب آسفالتین در چاه و لوله‌ها به دست آمده است [۵،۶]. به هر حال تعداد کمی از محققان استفاده از بازدارنده‌ها را در شرایط مخزن مورد بررسی قرار داده‌اند. در این مطالعه، ابتدا آزمایشات رسوب آسفالتین بر اثر تزریق گاز دی اکسید کربن در یکی از مخازن نفتی ایران انجام می‌شود. در مرحله‌ی بعد، اسید سالیسیلیک و نونیل فنول به عنوان بازدارنده رسوب آسفالتین به نفت تزریق شده تا اثر آن در جلوگیری از تشکیل رسوب آسفالتین طی فرآیند تزریق گاز دی اکسید کربن بررسی شود.

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

۱- خواص سیال مخزن

جدول ۱ و جدول ۲ خلاصه خواص شیمیایی و ترکیب شیمیایی نفت مورد مطالعه را نشان می‌دهد.

جدول (۱): خلاصه خصوصیات PVT نفت خام.

Initial Reservoir Pressure (psi)	5750
Reservoir Static Pressure at sampling Time (psi)	4500
Temperature (°F)	241.7
Bubble Point at 241.7 (°F)	3904
Reservoir Oil Density at P_r (lbm/ft ³)	43
GOR (ft ³ /bbl)	1187
Oil Volume Factor at P_r	1.647
Compressibility (1/psia)	1.37×10^{-5}

جدول (۲): ترکیب سیال مخزن.

Component	Mole %	Component	Mole %
N2	0.18	C9	2.56
CO2	3.86	C10	2.2
H2S	4.83	C11	1.73
C1	42.86	C12	1.52
C2	7	C13	1.3
C3	4.39	C14	1.1
iC4	1.02	C15	1.03
nC4	2.77	C16	0.88
iC5	1.26	C17	0.73
nC5	1.73	C18	0.67
C6	2.55	C19	0.64
C7	2.53	C20+	7.96
C8	2.71	Total	100.00
Measured MW (gr/gmole):	90.55	C20+ MW (gr/gmole):	500.75
		C20+ Density (Kg/m ³):	962

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

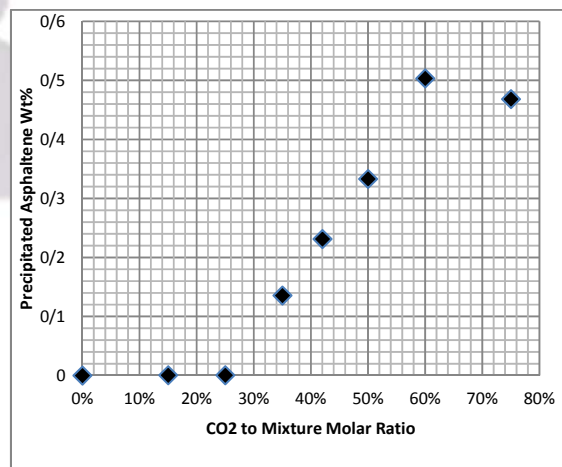
۲- شرح آزمایشات

آزمایشات تزریق دی اکسید کربن به منظور مطالعه تاثیر گاز دی اکسید کربن بر رسوب آسفالتین طراحی شده اند. در این آزمایشات نسبت های مختلف مولی گاز دی اکسید کربن در فشار ۴۵۰۰ psig و دمای $241/7^{\circ}\text{F}$ به نفت مخزن و نفتی که حاوی بازدارنده است، تزریق می شود. بعد از اتمام فرآیند تزریق، PVT Cell به مدت ۲۴ ساعت در دما و فشار مشخص شده، تکان داده می شود. سپس به صورت ساکن به مدت یک روز دیگر نگهداری می شود تا اطمینان حاصل شود که آسفالتین به نقطه ی پایدارش رسیده است. نفت از طریق فیلتر ۰/۵ میکرومتری به داخل ظرف نمونه گیری هدایت می شود. آسفالتین های رسوب شده نمی توانند از فیلتر عبور کنند و فقط آسفالتین های محلول در نفت از فیلتر عبور می کنند. در پایان مقدار آسفالتین اندازه گیری شده در ظرف نمونه گیری از مقدار آسفالتین اولیه کسر شده تا مقدار آسفالتین رسوب شده بدست آید.

۳- نتایج آزمایشگاهی

۳-۱- تزریق گاز دی اکسید کربن

آزمایشات تزریق گاز دی اکسید کربن در دمای $241/7^{\circ}\text{F}$ برای هفت نسبت مولی گاز به مخلوط طراحی شده است. نتایج بدست آمده (شکل ۱) نشان می دهد که با افزایش کسر مولی گاز در مخلوط تا نسبت مولی ۲۶٪ CO_2 ، مقدار رسوب تغییر نمی کند. در غلظت های بیشتر از این غلظت که نقطه ی شروع رسوب آسفالتین نامیده می شود، مقدار رسوب با افزایش بیشتر مقدار گاز CO_2 به نفت، افزایش می یابد. این رفتار گاز دی اکسید کربن تا نسبت مولی ۶۰٪ گاز به نفت ادامه می یابد. اما در نسبت مولی ۷۵٪ گاز دی اکسید کربن به مخلوط، مقدار رسوب آسفالتین نسبت به غلظت ۶۰٪ کاهش می یابد، که نشان دهنده ی ناحیه ی دوفازی می باشد.



شکل ۱: نتایج آزمایشات تزریق گاز دی اکسید کربن.

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

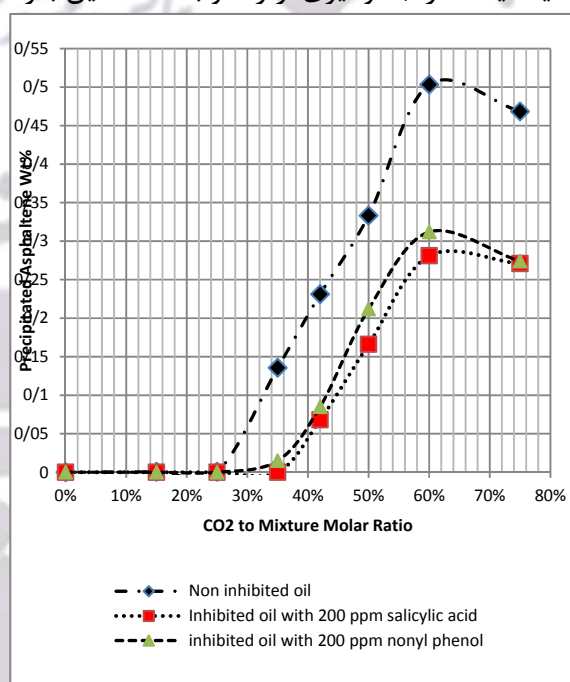
۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

۳-۲- بررسی اثر بازدارنده‌ها

به منظور انتخاب یک بازدارنده مناسب، ابتدا اثر ۶ بازدارنده مختلف بر نفت مرده مورد بررسی قرار گرفت. این بازدارنده‌ها عبارت بودند از: نونیل فنول، اسید سالیسیلیک، فنانترن، اسید فتالیک، اسید بنزوییک و تولوئن. نتایج به دست آمده نشان داد که اسید سالیسیلیک و نونیل فنول بیشترین کارایی را در بازدارندگی از رسوب آسفالتین داشته‌اند. بنابراین این دو بازدارنده جهت بررسی اثر بازدارنده بر رسوب آسفالتین در شرایط مخزن انتخاب شدند. استفاده از غلظت‌های بالاتر از ۲۰۰ ppm تنها ۳٪ کارایی این بازدارنده‌ها را افزایش داد، بنابراین از غلظت ۲۰۰ ppm در تست‌های اثر بازدارنده در شرایط مخزن استفاده شد. شکل ۲ تاثیر نونیل فنول و اسید سالیسیلیک در جلوگیری از رسوب آسفالتین بر اثر تزریق گاز دی‌اکسید کربن را نشان می‌دهد.



شکل ۲: کارایی اسید سالیسیلیک و نونیل فنول در ممانعت از رسوب آسفالتین.

نقطه‌ی شروع رسوب آسفالتین برای نفتی که حاوی نونیل فنول است، ۳۴٪ اندازه‌گیری شد که نسبت به نفت بدون بازدارنده ۳۰/۷۵٪ بهبود یافته است. این در حالی است که نقطه‌ی شروع رسوب آسفالتین برای نفتی که حاوی اسید سالیسیلیک است، ۳۶٪ اندازه‌گیری شد که نسبت به نفت بدون بازدارنده ۳۸/۵٪ بهبود یافته است.

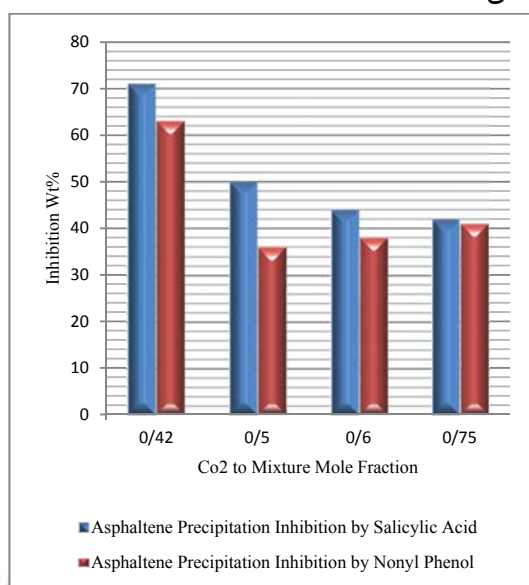
مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

همان گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، اسید سالیسیلیک کارایی بهتری را در ممانعت از رسوب آسفالتین نسبت به نونیل فنول نشان داده است.



شکل ۳: مقایسه کارایی اسید سالیسیلیک و نونیل فنول در ممانعت از رسوب آسفالتین.

نتایج در شرایط مخزن نشان می‌دهد که ۲۰۰ ppm نونیل فنول توانسته است به طور متوسط ۴۴٪ از تشکیل رسوب آسفالتین جلوگیری کند، در حالی که ۲۰۰ ppm اسید سالیسیلیک ۵۲٪ از تشکیل رسوب آسفالتین جلوگیری کند. همچنین نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت گاز دی‌اکسید کربن کارایی نونیل فنول در ممانعت از رسوب آسفالتین افزایش می‌یابد، این در حالی است که با افزایش غلظت گاز دی‌اکسید کربن کارایی اسید سالیسیلیک کاهش می‌یابد.

نتیجه گیری

- ۱- نقطه ی شروع رسوب آسفالتین در تست های تزریق گاز دی‌اکسید کربن در نسبت مولی ۲۶٪ درصد گاز دی‌اکسید کربن به نفت مشاهده شد. در نسبت های مولی پایین تر رسوب آسفالتین مشاهده نشد.
- ۲- برای نسبت های مولی بیشتر از نقطه ی شروع رسوب، با افزایش غلظت گاز دی‌اکسید کربن مقدار رسوب آسفالتین افزایش یافت. این رویه تا نسبت مولی ۶۰٪ ادامه یافت اما هنگامی که نسبت مولی گاز به نفت به ۷۵٪ رسید رسوب آسفالتین کاهش یافت که نشان دهنده ی ناحیه دو فازی است.

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

۳- با توجه به غلظت‌های مختلف مورد استفاده اسید سالیسیلیک و نونیل فنول در آزمایشات ابتدایی بر نفت مرده، و با توجه به کارایی این بازدارنده‌ها و همچنین جنبه‌ی اقتصادی بودن پروژه تزریق بازدارنده، از غلظت ۲۰۰ ppm در تست‌های تزریق گاز دی‌اکسید کربن استفاده شد.

۴- استفاده از اسید سالیسیلیک به عنوان بازدارنده‌ی رسوب آسفالتین، نقطه‌ی شروع رسوب از نسبت مولی ۲۶٪ درصد گاز تزریقی به نفت، به ۳۶٪ درصد ارتقا داده شد. نونیل فنول نقطه‌ی شروع رسوب از نسبت مولی ۲۶٪ درصد گاز تزریقی به نفت، به ۳۴٪ درصد ارتقا داد.

۵- نتایج مربوط به تزریق بازدارنده نشان داد که اسید سالیسیلیک توانسته است به طور متوسط ۵۲٪ درصد، و نونیل فنول ۴۴٪ از رسوب آسفالتین طی فرآیند تزریق گاز دی‌اکسید کربن جلوگیری نماید.

پیشنهادها

۱- مطالعه تاثیر بازدارنده بر نفت‌های متفاوت. بسته به نفت مورد بررسی (ترکیب شیمیایی، PH، ...)، هر بازدارنده می‌تواند تاثیر متفاوتی را بر میزان رسوب آسفالتین در نفت خام داشته باشد.

۲- بدست آوردن غلظت بهینه تزریق بازدارنده. بدست آوردن غلظت بهینه در شرایط واقعی، می‌تواند به جنبه‌ی اقتصادی پروژه تزریق بازدارنده کمک کند.

۳- مطالعه تاثیر تزریق گاز CO₂ بر رسوب آسفالتین در شرایط امتزاجی و غیر امتزاجی.

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از شرکت ملی نفت و همچنین شرکت ملی مناطق نفتخیز جنوب جهت حمایت‌های مربوطه سپاسگذاری می‌گردد.

منابع

1. Speight, J. G. (1999). The chemistry and technology of petroleum. New York, Marcel Dekker.
2. Buckley, J.S. "Asphaltene Precipitation and Crude Oil Wetting," SPE Advanced Technology Series (March 1995) 53.
3. Barker, K. M.; Germer, J. W.; Lesile, M. P. Removal and Inhibition of Asphaltene Deposition on Formation Minerals. Presented at the SPE International Petroleum Conference and Exhibition of Mexico, Villahermosa, Tabasco, Mexico, March 5-7, 1996, Paper No. SPE 35342.
4. PTAC Oil Production Technical Subcommittee. Potential Solutions for Top Four Problems/Opportunities. In Petroleum Technology Alliance Canada (PTAC) Workshop Notes; PTAC: Calgary, Alberta, Canada, April 21, 1997; pp 10-13.
5. Bouts, M.N., Wiersma, R.J., and Muljls, H.M.: "An Evaluation o New Asphaltene Inhibitors: Laboratory Study and Field-Testing," SPE paper No. 28991, presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry in San Antonio, TX, Feb. 14-17, 1995.

مجموعه مقالات چهارمین کنفرانس ملی مهندسی مخازن هیدروکربوری و صنایع بالادستی

۷ خرداد ۱۳۹۴، ایران، تهران، مرکز همایش‌های صدا و سیما

مجری: هم‌اندیشان انرژی کیمیا ۸۸۶۷۱۶۷۶ - ۰۲۱

www.Reservoir.ir

6. Ibrahim, H.H. and Idem, R.O.: "CO₂-miscible Flooding for Three Saskatchewan Crude Oils: Interrelationships between Asphaltene Precipitation Inhibitor Effectiveness, Asphaltenes Characteristics, and Precipitation Behavior," *Energy & Fuels* (2004) 18, 743-754.

