

# بررسی عملکرد مدل‌های نفوذ مولکولی فیک تعمیم یافته و ماکسول - استیفان در شبیه‌سازی بازیافت نفت از مخازن شکاف‌دار در فرآیند تزریق گاز دی‌اکسید کربن و متان

مرتضی سیستان، محمد حسین غضنفری\* و سعید جمشیدی  
دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۱۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۸/۲۳

## چکیده

مکانیزم نفوذ مولکولی مکانیزم کنترل‌کننده در ازدیاد برداشت از مخازن شکاف‌دار با تراوایی و ارتفاع ماتریس پایین در شرایط تزریق گاز است و این در حالی است که مدل‌های مرسوم برای شبیه‌سازی عملکرد نفوذ مولکولی با محدودیت‌هایی مواجه است. هدف اصلی این مطالعه، ارزیابی مدل‌های مختلف نفوذ مولکولی در بازیافت نفت از مخازن شکاف‌دار حین فرآیند تزریق گاز و همچنین مقایسه با نتایج حاصل از یک نرم‌افزار تجاری است. بدین منظور مطابق مدل‌های موجود یک شبیه‌ساز پیاده‌سازی و با نتایج آزمایشگاهی معتبر اعتبارسنجی می‌گردد. سپس از شبیه‌ساز توسعه داده شده برای بررسی عملکرد دو گاز امتزاجی دی‌اکسید کربن و متان جهت تزریق به یک بلوک ماتریس استفاده می‌شود. دلیل تفاوت میان نتایج حاصل از مدل‌ها، استفاده از مدل ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر در محاسبه غلظت اجزا در سطح تماس دو فاز نفت و گاز در کنار به‌کارگیری ضرایب نفوذ تنسوری و همچنین استفاده از گرادیان پتانسیل شیمیایی به‌عنوان نیروی محرکه انتقال جرم در مدل‌های فیک تعمیم یافته و ماکسول - استیفان است که در مدل فیک کلاسیک این‌گونه عمل نمی‌شود. همچنین نتایج حاصل از نرم‌افزار تجاری، به سبب فرمولاسیون مشابه، نزدیک به نتایج مدل کلاسیک فیک است. علاوه بر این نتایج تغییرات جزء مولی متان و دی‌اکسید کربن و همچنین گرانیوی نفت برحسب زمان در شرایط تزریق گاز مقایسه شده است. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از قانون فیک کلاسیک و یا نرم‌افزارهای تجاری برای پیش‌بینی میزان تولید نفت از مخازن شکاف‌دار در شرایطی که مکانیزم نفوذ مولکولی کنترل‌کننده است کافی نیست لذا لازم است از مدل‌های نفوذ فیک تعمیم یافته یا ماکسول - استیفان در مدل‌سازی استفاده شود.

**کلمات کلیدی:** نفوذ مولکولی، مخازن شکاف‌دار، تزریق گاز، فیک تعمیم یافته، ماکسول - استیفان

## مقدمه

طبق آمار منتشره، مخازن شکافدار حدود ۶۰٪ از ذخایر باقی‌مانده نفت دنیا را در خود جای داده‌اند که این بیانگر اهمیت بالای این‌گونه مخازن است [۱]. از مخازن شکافدار شناخته شده دنیا می‌توان به مخازن نواحی خاورمیانه، دریای شمال و آمریکا اشاره کرد. در ایران نیز بخش اعظمی از ذخایر نفتی جنوب غرب کشور، در مخازن کربناته شکافدار نهفته است. از طرف دیگر یکی از روش‌های مرسوم برای حفظ فشار در مخازن شکافدار و افزایش بازیافت نفت، تزریق گاز است. در واقع حدود نیمی از پروژه‌های تزریق گاز در جهان در مخازن شکافدار انجام می‌گردد [۲].

معمولاً در مخازن شکافدار مکانیزم عمده تولید، ریزش ثقلی است و در بیشتر موارد نقش نفوذ مولکولی ناچیز است. در شرایطی که تراوایی ماتریس کم، اندازه ماتریس بلوک‌ها کوچک و فشار موئینگی زیاد باشد، مکانیزم ریزش ثقلی عمدتاً اهمیت خود را از دست می‌دهد و تاثیر جابه‌جایی همرفتی نیز ناچیز خواهد بود. در این صورت مکانیزم عمده تولید نفت تحت کنترل پدیده نفوذ مولکولی است و در صورتی که مساحت موجود برای نفوذ مولکولی زیاد باشد، این مکانیزم موثرتر عمل خواهد کرد [۳]. در واقع، نفوذ مولکولی زمانی که تراوایی ماتریس پایین و تعداد شکاف‌ها بسیار بالا باشد مکانیزم تولید غالب خواهد بود [۴].

علی‌رغم مطالعات گسترده در زمینه ریزش ثقلی در گذشته، تحقیقات کمی برروی مکانیزم و چگونگی انتقال جرم بین گاز موجود در شکاف و نفت درون ماتریس با توجه به وضعیت تماس دو فاز در شرایط تعادلی یا غیر تعادلی صورت گرفته است [۵]. بنابراین، در این تحقیق یکی از اهداف، تمرکز برروی چگونگی مدل‌سازی نفوذ مولکولی گاز از شکاف به ماتریس در سطح تماس آنها است. جزئیات مربوط به سایر مکانیزم‌های تولیدی در سایر تحقیقات

قبلاً گزارش شده است [۶]. سه مدل رایج برای توصیف نفوذ مولکولی مخلوط‌های چند جزئی وجود دارد: مدل کلاسیک فیک، مدل تعمیم یافته فیک، مدل ماکسول - استیفان. در شبیه‌سازی‌های متداول معمولاً اثرات نفوذ مولکولی را از طریق مدل کلاسیک فیک منظور می‌نمایند. چرا که پیاده‌سازی و مدل‌سازی با این روش به مراتب ساده‌تر است [۷]. اما این مدل محدودیت‌های عمده‌ای دارد. طبق تحقیقات دانکان و تور سه پدیده نفوذ اسمتیک<sup>۱</sup> (فلاکس نفوذ مولکولی غیر صفر برای یک جزء هنگامی که گرادیان غلظت آن صفر است)، نفوذ مانع<sup>۲</sup> (فلاکس نفوذ مولکولی صفر هنگامی که گرادیان غلظت جزء غیر صفر است) و نفوذ معکوس<sup>۳</sup> (فلاکس نفوذ مولکولی جزء در خلاف جهت گرادیان غلظت آن جزء است) توسط این قانون توجیه نمی‌شود [۸]. به این ترتیب در سال‌های اخیر همواره هدف استفاده از دو مدل فیک تعمیم یافته و ماکسول - استیفان جهت شبیه‌سازی پدیده نفوذ مولکولی بوده است که البته محدودیت‌های پیاده‌سازی و پیچیدگی‌های مربوط به خود را دارد [۹]. خلاصه محدودیت‌ها و قابلیت‌های سه مدل نفوذ مولکولی در جدول ۱ آمده است. نظر به اینکه سه مدل معرفی شده، تنها برای توصیف فلاکس نفوذ مولکولی مخلوط‌های چند جزئی تک فاز کاربرد دارند، بنابراین برای نفوذ مولکولی اجزا میان دو فاز نفت و گاز، لازم است از یک مدل دیگر استفاده شود. مدل ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر برای گریدهای شکاف پر شده با گاز که در همسایگی گریدهای ماتریس پر شده با نفت قرار می‌گیرند، به کار گرفته خواهد شد. این مدل براساس ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر است و از گرادیان پتانسیل شیمیایی به جای گرادیان غلظت به‌عنوان نیروی محرکه استفاده می‌نماید [۱۰].

1. Osmotic Diffusion

2. Diffusion Barrier

3. Reverse or Uphill Diffusion

جدول ۱ محدودیت‌ها و قابلیت‌های سه مدل نفوذ مولکولی

مدل	محدودیت	قابلیت
کلاسیک فیک	عدم توجه نفوذ اسمتیک، نفوذ مانع و نفوذ معکوس	سادگی پیاده‌سازی
فیک تعمیم یافته	پیچیدگی پیاده‌سازی	توجه نفوذ اسمتیک، نفوذ مانع و نفوذ معکوس
ماکسول-استیفان	پیچیدگی پیاده‌سازی	توجه نفوذ اسمتیک، نفوذ مانع و نفوذ معکوس

تأثیر پدیده نفوذ مولکولی، از مدل هندسی استفاده شده که اثر حضور سایر مکانیزم‌های تولیدی را خنثی کند. از طرف دیگر، سیال انتخاب شده در این مطالعه نمونه نفت واقعی یکی از میداین نفتی ایران است که شامل چندین جزء است و به این ترتیب اثرات به مراتب بیشتری از اجزاء روی یکدیگر قابل مشاهده است. در نهایت نتایج مربوطه ارائه و ارزیابی میان مدل‌های مختلف پدیده نفوذ مولکولی انجام می‌گردد. همچنین جهت ارزیابی بهتر، نتایج حاصل از یک نرم‌افزار تجاری نیز برای مقایسه ارائه شده است.

### مدل‌سازی مدل‌های نفوذ مولکولی فیک تعمیم یافته و ماکسول-استیفان

برای هر ترکیب مشخص، در هر دما و فشاری، برای حالت تک فاز می‌توان به تعیین ضرایب نفوذ پرداخت. قدم اول تعیین مشخصات اجزای موجود در سیستم است. دما و فشار بحرانی، وزن مولکولی، گرانتروی و چگالی از اطلاعات مورد نیاز برای ورود به شبیه‌ساز هستند. پس از تعیین ضرایب نفوذ مولکولی، نوبت به مدل نمودن این پدیده می‌رسد. سه مدل رایج برای توصیف نفوذ مولکولی در مخلوط‌های چند جزئی وجود دارد: مدل فیک کلاسیک، مدل ماکسول-استیفان و مدل فیک تعمیم یافته. هدف از این تحقیق مدل‌سازی با استفاده از این روش‌ها و مقایسه نتایج حاصله است. از مدل فیک کلاسیک به‌عنوان مدل نفوذ موثر<sup>۱</sup> یاد شده و به‌صورت ذیل تعریف می‌گردد:

$$J_i = -c_i D_i \nabla x_i \quad c = 1, 2, \dots, n_c \quad (1)$$

به این ترتیب زمانی که دو سیال در تعادل شیمیایی قرار می‌گیرند، نفوذ مولکولی متوقف می‌گردد. نظر به اهمیت مخازن شکافدار در ایران و پتانسیل تزریق گاز جهت ازدیاد برداشت و یادآوری این نکته که ایران دارنده دومین ذخایر گازی جهان است، بررسی تزریق گاز در مخازن شکافدار ارزشمند خواهد بود. از طرفی ماتریس‌های مخازن ایران دارای نفوذپذیری پایین بوده و به این ترتیب نقش نفوذ مولکولی در تولید نفت تأثیرگذار است. علی‌رغم مقالات محدودی که در زمینه شبیه‌سازی نفوذ مولکولی منتشر شده، همواره به اهمیت حضور پدیده نفوذ مولکولی حین تزریق گاز و انتقال اجزا میان ماتریس و شکاف پرداخته شده است [۱۱]. اهمیت این امر در زمان تزریق گاز دی اکسید کربن در فرآیند ازدیاد برداشت نفت پررنگ‌تر خواهد شد [۱۲]. در این بین تعیین ضرایب نفوذ مولکولی حین تماس دو فاز نفت و گاز از موضوعات چالشی بوده [۱۳] و اهمیت آن برای ترکیبات چند جزئی در حالت غیر ایده آل و نزدیک به ناحیه بحرانی قبلا بررسی شده است [۱۴]. بیان جزئیات ریاضی و فرمولاسیون مناسب در زمینه نفوذ مولکولی نیز از پژوهش‌های مورد نیاز در این زمینه است [۷]. در این مقاله پس از معرفی مدل‌های به‌کار گرفته شده در شبیه‌ساز، به اعتبارسنجی مدل می‌پردازیم. به این ترتیب که یک نمونه آزمایش معتبر در زمینه نفوذ مولکولی جهت ارزیابی عملکرد شبیه‌ساز توسعه یافته مورد بررسی قرار می‌گیرد. سپس به شبیه‌سازی تزریق دو نمونه گاز امتزاجی دی اکسید کربن و متان جهت برداشت نفت خواهیم پرداخت. در این مطالعه برای ایجاد شرایط تولید نفت صرفاً تحت

$$(cD)_{ij}^0 = 1.01 \times 10^{-2} T^{0.75} \frac{\left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}\right)^{0.5}}{R \left[ (\sum v_i)^{1/3} + (\sum v_j)^{1/3} \right]^2} \quad (19)$$

پارامتر  $\sum v$  در معادله ۱۹ مطابق جدول ۲ با توجه به نوع اجزای موجود در سیستم به دست می آید [۲۰]. با پیاده سازی این معادلات می توان به ماتریس ضرایب نفوذ مدل ماکسول - استیفان دست یافت. برای محاسبه ضرایب نفوذ مطابق مدل فیک تعمیم یافته، می توان به شیوه ای ماتریس ضرایب نفوذ مدل ماکسول - استیفان را به ضرایب نفوذ مدل فیک تعمیم یافته تبدیل نمود. معادله ۲۰ در این بخش به کار گرفته می شود [۷]:

$$D = B^{-1} \Gamma \quad (20)$$

$$B = [B_{ij}]_{i,j=1,2,\dots,n_c-1}, B_{ij} = \begin{cases} \frac{x_i}{D_{inc}} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{n_c} \frac{x_k}{D_{ik}} & i = j \\ -x_i \left[ \frac{1}{D_{ij}} - \frac{1}{D_{inc}} \right] & i \neq j \end{cases} \quad (21)$$

$\Gamma$  با استفاده از معادله حالت پنگ - رایبسون محاسبه می گردد و برای مخلوط های ایده آل ماتریسی واحد خواهد بود.  $D$  ماتریس ضرایب نفوذ فیکی نام دارد. المان های قطر اصلی آن را ضرایب نفوذ اصلی و سایر المان ها را ضرایب نفوذ غیر اصلی گویند. ضرایب نفوذ غیر اصلی تاثیر سایر اجزاء را بر نفوذ مولکولی جزء مورد نظر بیان کرده و در حالت کلی غیر صفر و نامتقارن هستند. در نهایت پس از محاسبه ضرایب نفوذ، برای تعیین نرخ نفوذ مولکولی، معادله ۲۳ به کار گرفته می شود:

$$\begin{cases} J_i = -c \sum_{j=1}^{n_c-1} D_{ij} \nabla x_j, & i = 1, \dots, n_c - 1 \\ \sum_{j=1}^{n_c} J_j = 0, & i = n_c \end{cases} \quad (23)$$

**مدل ترمودینامیک برگشت ناپذیر**

پدیده نفوذ مولکولی می تواند در یک فاز ۲ و یا بین دو فاز مختلف ۳ صورت بگیرد. برای دو گرید که مجاور یکدیگر قرار گرفته اند و حاوی فازهای نفت و گاز هستند، انتقال جرم ترکیبی از هر دو خواهد بود.

1. Sigmund
2. Intra-phase
3. Cross-phase

ضریب نفوذ اجزا در این مدل را می توان از رابطه تجربی توسعه داده شده نظیر سیگموند<sup>۱</sup> [۱۶ و ۱۵] محاسبه نمود. اگرچه این مدل محدودیت های عمده ای دارد، با این حال شبیه سازهای مخزن و نرم افزارهای تجاری از این مدل استفاده می کنند. در شبیه سازی براساس مدل ماکسول - استیفان، با استفاده از رابطه ۲ به تعیین ماتریس ضرایب نفوذ پرداخته می شود [۱۷]:

$$D_{ij} = (D_{ij}^\infty)^{x_j} (D_{ji}^\infty)^{x_i} \prod_{k=1, k \neq i,j}^{n_c} (D_{ik}^\infty D_{jk}^\infty)^{\frac{x_k}{2}} \quad (2)$$

$$i, j = 1, \dots, n_c; i \neq j$$

$D_{ij}^\infty$  ها با استفاده از معادله تجربی ۳ قابل محاسبه هستند [۱۴]:

$$\frac{c_j D_{ij}^\infty}{(cD)_{ij}^0} = A_0 \left( \frac{T_{r,j} P_{r,i}}{T_{r,i} P_{r,j}} \right)^{A_1} \left( \frac{\mu_j}{\mu_j^0} \right)^{[A_2(\omega_1, \omega_2) + A_3(P_r, T_r)]} \quad (3)$$

که پارامترهای موجود در این معادله تجربی مطابق رابطه های ۴ تا ۱۹ به دست خواهند آمد [۱۸ و ۱۹]:

$$A_0 = e^{a_1} \quad (4)$$

$$A_1 = 10a_2 \quad (5)$$

$$A_2 = a_3(1 + 10\omega_i - \omega_j + 10\omega_i \omega_j) \quad (6)$$

$$A_3 = a_4 \left( P_{r,j}^{3a_5} - 6P_{r,i}^{a_5} + 6T_{r,j}^{10a_6} \right) + a_7 T_{r,i}^{-a_6} + a_2 \left( \frac{T_{r,j} P_{r,i}}{T_{r,i} P_{r,j}} \right) \quad (7)$$

$$a_1 = -0.0472 \quad (8)$$

$$a_2 = 0.0103 \quad (9)$$

$$a_3 = -0.0147 \quad (10)$$

$$a_4 = -0.0053 \quad (11)$$

$$a_5 = -0.3370 \quad (12)$$

$$a_6 = -0.1852 \quad (13)$$

$$a_7 = -0.1914 \quad (14)$$

$$\xi_i = \frac{T_{c,i}^{1/6}}{M_i^{1/2} (0.987 \times 10^{-5} P_{c,i})^{2/3}} \quad (15)$$

$$T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}} \quad (16)$$

$$\begin{cases} \mu_i^0 \xi_i = 34 \times 10^{-8} (T_{r,i})^{0.94}, & (T_{r,i} < 1.5) \\ \mu_i^0 \xi_i = 17.78 \times 10^{-8} (4.58 T_{r,i} - 1.67)^{5/8}, & (T_{r,i} > 1.5) \end{cases} \quad (17)$$

$$\mu_{ij}^0 = \frac{\mu_i^0 M_i^{1/2} + \mu_j^0 M_j^{1/2}}{M_i^{1/2} + M_j^{1/2}} \quad (18)$$

جدول ۲ تعیین پارامتر  $\sum^v$  [۲۰]

افزایش نفوذ ساختاری و اتمی <sup>۲</sup>			
C	۱۵/۹	F	۱۴/۷
H	۲/۳۱	Cl	۲۱/۰
O	۶/۱۱	Br	۲۱/۹
N	۴/۵۴	I	۲۹/۸
حلقه آروماتیک	-۱۸/۳	S	۲۲/۹
حلقه هتروسیکلیک	-۱۸/۳		
حجم نفوذی مولکول‌های ساده <sup>۳</sup>			
He	۲/۶۷	CO	۱۸/۰
Ne	۵/۹۸	CO <sub>2</sub>	۲۶/۹
Ar	۱۶/۲	N <sub>2</sub> O	۳۵/۹
Kr	۲۴/۵	NH <sub>3</sub>	۲۰/۷
Xe	۳۲/۷	H <sub>2</sub> O	۱۳/۱
H <sub>2</sub>	۶/۱۲	SF <sub>6</sub>	۷۱/۳
D <sub>2</sub>	۶/۸۴	Cl <sub>2</sub>	۳۸/۴
N <sub>2</sub>	۱۸/۵	Br <sub>2</sub>	۶۹/۰
O <sub>2</sub>	۱۶/۳	SO <sub>2</sub>	۴۱/۸
Air	۱۹/۷		

$$J_i^f = J_i^m \rightarrow J = \left( Q^m - \frac{Q^m Q^m}{Q^f + Q^m} \right) \psi^m - \left( \frac{Q^m Q^f}{Q^f + Q^m} \right) \psi^f \quad (24)$$

$$Q^f = - \left( \frac{c^f}{V^f} \right) D^f \quad (25)$$

$$\psi = \ln(f) \quad (26)$$

که در این معادله D همان ماتریس ضرایب نفوذ در حالت تک فاز نفت و گاز است.

#### اعتبارسنجی مدل‌سازی

مطابق فرمولاسیون بررسی شده در بخش مدل‌سازی، مدل‌های نفوذ مولکولی فیک کلاسیک، فیک تعمیم یافته و ماکسول-استیفا از طریق کدنویسی پیاده‌سازی می‌گردند. این کدنویسی در قالب یک شبیه‌ساز در نرم‌افزار MATLAB توسعه یافته است.

در بسیاری مطالعات پیشین برای این انتقال جرم میان دو فاز گاز و نفت، مدل‌هایی مشابه فیک برای نفوذ مولکولی در حالت تک فاز پیشنهاد شده است. اما مدل‌های جدید براساس ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر تعریف شده‌اند. این مدل‌ها برای گریدهای شکاف پر شده با گاز که در همسایگی گریدهای ماتریس پر شده با نفت قرار می‌گیرند، به‌کار گرفته خواهند شد. در مدلی که در این مطالعه به‌کار گرفته خواهد شد، گرادیان پتانسیل شیمیایی به‌عنوان نیروی محرکه و ضرایب انتقال تابعی از ضرایب نفوذ در حالت تک فاز خواهند بود [۷]. به این ترتیب زمانی که دو سیال در تعادل شیمیایی قرار می‌گیرند، نفوذ مولکولی متوقف می‌شود. در شرایط هم‌دما و هم‌فشار، تعداد (n-1) فلاکس نفوذ مولکولی مستقل به‌صورت معادلات ذیل بیان می‌گردد:

1. Atomic Diffusion Volumes
2. Atomic and Structural Diffusion Increments
3. Diffusion Volumes of Simple Molecules

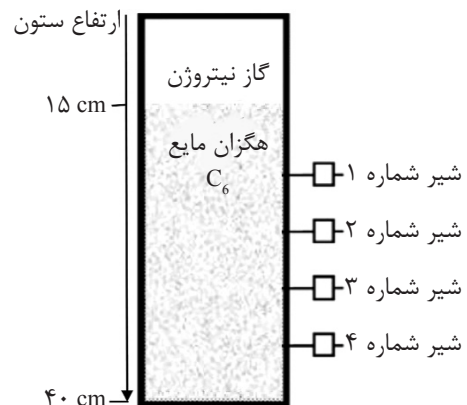
مختلف می‌توان میزان نفوذ مولکولی گاز در مایع را بررسی نمود. نتایج آزمایشگاهی تغییر غلظت نیتروژن در هگزان مایع بعد از گذشت ۱۶ روز در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول ۳ نتایج آزمایشگاهی مربوط به شکل ۱ [۲۱]

شیر	ارتفاع (cm)	غلظت مولی نیتروژن (%)
شماره ۱	۱۹/۱	۰/۰۹۱۷
شماره ۲	۲۴/۱	۰/۰۷۶۵
شماره ۳	۲۹/۱	۰/۰۶۱۳
شماره ۴	۳۴/۱	۰/۰۵۲۱

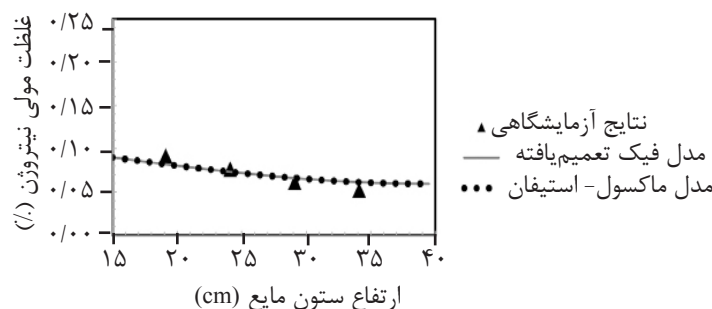
به این ترتیب نتایج آزمایشگاهی لازم جهت انطباق بر نتایج حاصل از شبیه‌ساز در دسترس خواهد بود. در شکل ۲ نتایج شبیه‌سازی با استفاده از مدل فیک-تعمیم یافته و ماکسول-استیفان برای این پدیده به تصویر کشیده شده و به دلیل محدودیت‌های مربوط به مدل کلاسیک فیک، که در بخش نتایج به آن اشاره می‌گردد، در این بخش از آن صرف نظر می‌گردد. همان‌طور که مشخص است، نتایج حاصله از شبیه‌ساز کاملاً منطبق بر نتایج آزمایشگاهی به دست می‌آید. این عملکرد مهر تاییدی بر صحت شبیه‌سازی بوده و نتایج حاصله از شبیه‌ساز را قابل اعتماد می‌نماید. علاوه بر این کارایی مدل فیک-تعمیم یافته و ماکسول-استیفان به جهت تطبیق کامل بر نتایج آزمایشگاهی به تایید می‌رسد.

برای ارزیابی عملکرد این شبیه‌ساز و تطبیق نتایج، لازم است مدل انتقال اجزا میان فاز نفت و گاز با استفاده از نتایج آزمایشگاهی معتبر بررسی گردد. به همین منظور از یک نتیجه آزمایشگاهی معتبر در این زمینه بهره گرفته شده است [۲۱]. در این آزمایش یک ترکیب دو تایی از نیتروژن و هگزان در یک محفظه مطابق شکل ۱ در مجاورت یکدیگر قرار گرفته‌اند. به طوری که فاز گاز در بالای محفظه قرار گرفته و ۱۵ cm از ارتفاع را اشغال نموده و از طرفی فاز مایع در پایین محفظه بوده و ۲۵ cm باقی‌مانده را پر کرده است.



شکل ۱ شماتیک محفظه حاوی نیتروژن و هگزان، شامل چهار عدد شیر جهت تعیین غلظت نیتروژن [۲۱]

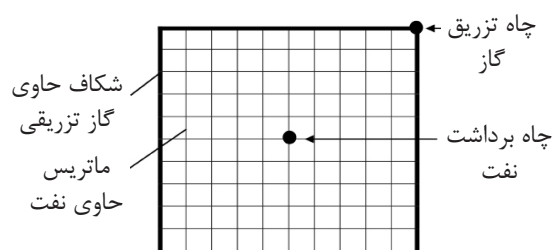
با شروع آزمایش و گذشت زمان، فاز گاز شروع به نفوذ مولکولی در فاز مایع می‌نماید. با نمونه‌گیری از چهار شیر در ارتفاع‌های مختلف، غلظت نیتروژن در هگزان مایع با گذشت زمان ثبت می‌گردد. در واقع با استفاده از نمونه‌برداری از سیال در ارتفاع‌های



شکل ۲ میزان غلظت مولی نیتروژن در هگزان مایع بعد از ۱۶ روز تماس سیالات

## توصیف مدل

برای ارزیابی مدل‌های نفوذ مولکولی یک بلوک مکعبی با ابعاد  $10 \times 10 \times 10 \text{ m}^3$  انتخاب گردیده است. این ماتریس بلوک با شکاف‌هایی با بازشدگی  $100 \text{ mm}$  در اطراف آن احاطه شده است. لازم به ذکر است این فضا غیرمتخلخل بوده و کل حجم با سیال پر شده است. از آنجاکه مدل کاملاً متقارن است، می‌توان مدل را به صورت دو بعدی تصویر نمود. شماتیک دو بعدی و گردبندی شده این مدل در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳ سطح مقطع بلوک شامل ماتریس و شکاف برای مدل‌سازی پدیده نفوذ مولکولی

با تزریق گاز از محل چاه تزریقی بر روی شکاف، کل حجم شکاف‌ها با گاز تزریقی به صورت یکنواخت پر می‌شود. در واقع شکاف‌های اطراف همواره با گاز تزریقی پر نگه داشته شده و تولید نفت به واسطه مکانیزم نفوذ مولکولی از مرکز بلوک صورت می‌پذیرد. شرایط مرزی برای دو چاه تزریقی و تولیدی، فشار ثابت ته‌چاهی در نظر گرفته می‌شود. به این ترتیب تنها اثر نفوذ مولکولی در تولید مشاهده خواهد شد. در واقع میزان تزریق گاز به نحوی است که فشار گاز اطراف بلوک همواره ثابت باقی بماند و به این ترتیب میزان تزریق متناسب با تولید نفت خواهد بود.

نفت موجود در بلوک، مشابه نمونه گرفته شده از یکی از میادین نفتی ایران بوده که ترکیب آن در جدول ۴ نشان داده شده است. انتخاب این نمونه نفت به جهت چند جزئی بودن، برای بررسی عملکرد مدل‌های نفوذ مولکولی بسیار مناسب است. همچنین شبیه‌سازی برای دو نمونه گاز تزریقی دی اکسید کربن و متان به صورت جداگانه در دمای برابر  $380/8 \text{ K}$  و فشار  $38/23 \text{ MPa}$  که شرایط مخزنی این میدان نفتی است، صورت می‌پذیرد. به این ترتیب امکان مقایسه نتایج حاصل از تزریق دو گاز دی اکسید کربن و متان نیز فراهم گشته و میزان اثر آنها در فرآیند ازدیاد برداشت مورد بررسی قرار می‌گیرد.

لازم به ذکر است که تنها مکانیزم تولید نفت از ماتریس، نفوذ مولکولی است. در واقع به همان میزانی که نفوذ مولکولی گاز در نفت رخ می‌دهد، از چاه تولیدی نفت استخراج می‌گردد. به این ترتیب اثر دیگر مکانیزم‌های تولیدی از بین رفته و روش مقایسه‌ای مناسبی برای پدیده نفوذ مولکولی فراهم می‌گردد.

## نتایج و بحث

## تزریق گاز متان به ماتریس جهت ازدیاد برداشت

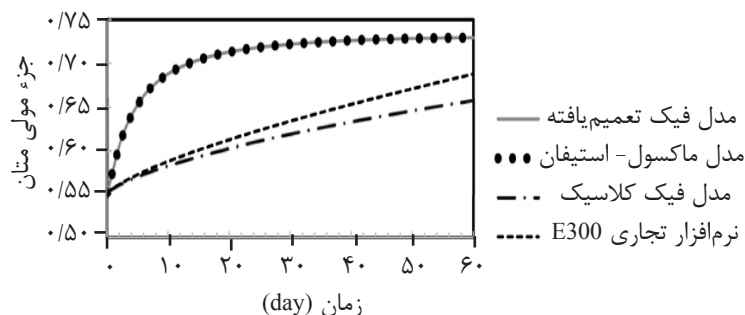
مطابق مدل توصیف شده، از طریق شکاف‌های اطراف بلوک ماتریس منفرد شروع به تزریق گاز متان جهت برداشت نفت می‌نماییم. به این ترتیب گاز وارده به واسطه پدیده نفوذ مولکولی وارد نفت شده و به همان میزان نفت از طریق چاه حفر شده در مرکز ماتریس تولید می‌گردد.

جدول ۴ ترکیب مولی نفت موجود در ماتریس

اجزا	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$iC_4$	$nC_4$	$iC_5$	$nC_5$	$C_6$	$C_{7+}$
ترکیب مولی	۰/۵۵۱۱	۰/۰۸۰۷	۰/۰۴۹۸	۰/۰۰۸۸	۰/۰۲۳۵	۰/۰۱۱۹	۰/۰۱۴۳	۰/۰۱۸۸	۰/۲۴۱۱

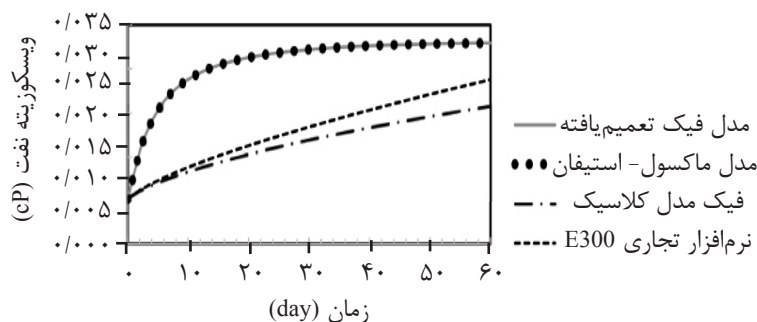
و دو مدل دیگر وجود دارد. این تفاوت به سبب دو مورد از محدودیت‌های مدل فیک کلاسیک است. مورد اول اینکه نفوذ مولکولی اجزاء مختلف، مستقل از یکدیگر در نظر گرفته می‌شوند. در واقع هر جز بدون در نظر گرفتن حضور سایر اجزا در سیستم، در حال نفوذ مولکولی است. کاملاً واضح است که این مورد از محدودیت‌های مدل فیک کلاسیک برای شبیه‌سازی پدیده نفوذ مولکولی در سیستم‌های چند جزئی است. استفاده از ضرایب نفوذ مولکولی به شکل تنسوری در مدل‌های فیک تعمیم یافته و ماکسول-استیفان، جهت رفع این محدودیت بوده چرا که با تنسوری در نظر گرفتن ضرایب نفوذ اثر حضور هر جزء بر روی سایر اجزا در مدل‌سازی وارد می‌گردد. مورد دوم از محدودیت‌های مدل فیک کلاسیک ناشی از در نظر گرفتن نیروی محرکه نفوذ مولکولی هر جزء به صورت گرادیان جزء مولی در ضریب نفوذ موثر آن جزء است. در مدل‌های فیک تعمیم یافته و ماکسول-استیفان، به جای گرادیان جزء مولی از گرادیان پتانسیل شیمیایی برای انتقال جرم استفاده شده که نتایجی به مراتب نزدیک‌تر به واقعیت را نشان می‌دهد. استفاده از مدل ترمودینامیک برگشت‌پذیر نیز سبب تصحیح عملکرد انتقال جرم بر روی سطح تماس دو فاز گاز و نفت گشته است. مطابق شکل ۵ می‌توان به مقایسه نتایج حاصل از سه مدل در تغییر گرانیروی نفت حین پدیده نفوذ مولکولی پرداخت. یکی از اثرات مهم تزریق امتزاجی، کاهش گرانیروی است که این اثر مستقیماً بر سرعت بازیافت از طریق پدیده ریزش ثقلی وارد می‌گردد.

شکل ۴ میانگین جزء مولی متان در ماتریس را با گذشت زمان نشان می‌دهد. نقطه ابتدایی منحنی، همان جزء مولی متان موجود در نفت پیش از تزریق گاز بوده که معادل ۰/۵۵۱۱ است که با گذشت زمان روند افزایشی برای آن مشاهده می‌گردد. مطابق مدل فیک کلاسیک، این روند تقریباً خطی بوده و با گذشت ۶۰ روز، ۰/۱۱ افزایش جزء مولی دیده می‌شود. از طرفی مدل‌های فیک تعمیم یافته و ماکسول-استیفان، در ابتدا با شیب زیادی روند افزایشی را طی نموده و در نهایت ۰/۱۸ افزایش جزء مولی را نشان می‌دهند. نتیجه شبیه‌سازی با استفاده از نرم‌افزار تجاری Eclipse 300 نیز نتایجی نزدیک به نتایج مدل فیک کلاسیک ارائه داده و افزایش ۰/۱۳ جزء مولی متان را نتیجه می‌دهد. اگرچه اساس مدل‌سازی این نرم‌افزار تجاری همان مدل کلاسیک فیک است، اختلاف مشاهده شده ناشی از انتخاب رابطه تجربی متفاوت برای محاسبه ضرایب نفوذ و نحوه پیاده‌سازی آن باشد. تطبیق کامل نتایج حاصل از مدل فیک تعمیم یافته و مدل ماکسول-استیفان، بیانگر این موضوع است که اگرچه ماتریس ضرایب نفوذ مولکولی که از این دو مدل به دست می‌آیند متفاوت است، اما در نهایت فلاکس نفوذ مولکولی برای هر دو برابر خواهد بود. در نتیجه، برای شبیه‌سازی مدل‌های مخزنی، تنها اولویت موجود برای انتخاب میان این دو مدل، پیاده‌سازی عددی است چرا که نتیجه کار یکسان است [۷]. همان‌طور که مشهود است، اختلاف چشم‌گیری میان پیش‌بینی مدل فیک کلاسیک



شکل ۴ تغییرات میانگین جزء مولی متان در نفت حین تزریق گاز متان





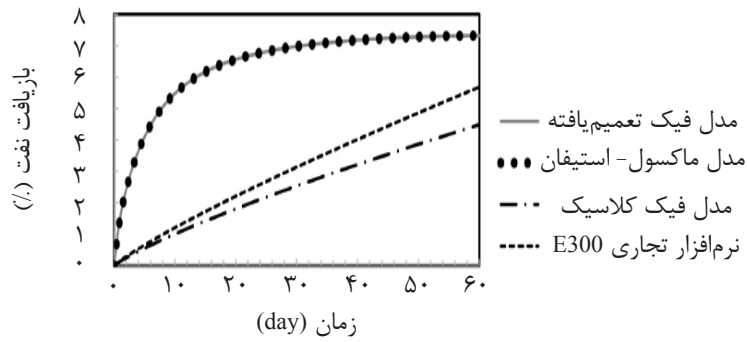
شکل ۵ تغییرات گرانیوی نفت حین تزریق گاز متان

### تزریق گاز دی اکسید کربن به ماتریس جهت ازدیاد برداشت

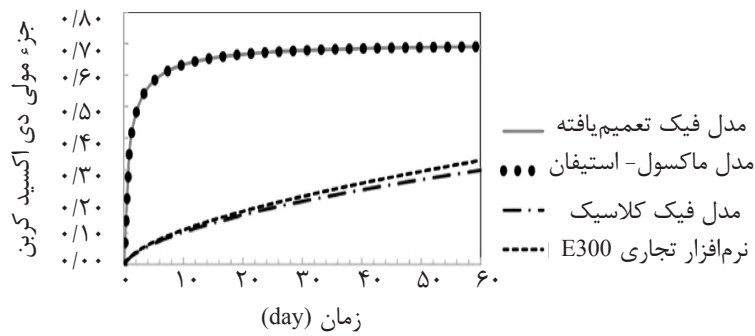
برای بررسی اثر تغییر گاز تزریقی بر میزان بازیافت نفت، این بار به جای متان از گاز خالص دی اکسید کربن استفاده شده است. گاز دی اکسید کربن همواره به عنوان یک نمونه از گازهای امتزاجی برای بررسی پدیده نفوذ مولکولی به کار گرفته می شود. تزریق این گاز در نفت، نسبت به گاز متان، نتایجی به مراتب بهتر ارائه می دهد. مطابق شکل ۷، تغییر جزء دی اکسید کربن در نفت با گذشت زمان نشان داده شده است که تا مرز ۰/۷ در طی ۶۰ روز پیش می رود. امتزاج پذیری شدید این گاز در شرایط مخزنی، سبب افزایش ناگهانی جزء دی اکسید کربن در نفت می شود. همچنین ضعف مدل فیک کلاسیک در این شبیه سازی و تشابه آن با نتایج حاصل از نرم افزار تجاری نیز مشهود است. استفاده از گاز امتزاجی دی اکسید کربن برای تزریق به نفت، سبب بازیافت بسیار خوبی از ماتریس بلوک می گردد. چرا که این گاز سبب خروج سریع اجزای سنگین و میانی نفت می شود. مطابق شکل ۸، این گاز توانایی بازیافت ۵۶٪ نفت موجود در ماتریس را تنها در مدت زمان ۶۰ روز مطابق مدل فیک تعمیم یافته و مدل ماکسول-استیفان و با مکانیزم نفوذ مولکولی دارد. تغییرات گرانیوی نفت طی این تزریق نیز در شکل ۹ نشان داده شده است. برای مقایسه نتایج حاصل از تزریق گاز متان و دی اکسید کربن می توان به شکل های ۱۰ و ۱۱ مراجعه نمود.

از آنجا که استفاده از مدل های فیک تعمیم یافته و ماکسول-استیفان، نتایج متفاوتی را نسبت به مدل کلاسیک فیک حاصل می نمایند، می توان نتیجه گرفت که استفاده از مدل کلاسیک فیک سبب پیش بینی نادرست از گرانیوی نفت و در نتیجه عدم دقت در پیش بینی های مربوط به بازیافت حین پدیده ریزش ثقلی نیز می گردد. این وضعیت زمانی اهمیت پیدا خواهد کرد که هر دو پدیده نفوذ مولکولی و ریزش ثقلی، مکانیزم های موثر در بازیافت نفت باشند. تشابه روند پیش بینی حاصل از نرم افزار تجاری و مدل کلاسیک فیک در این شکل نیز کاملاً مشهود است.

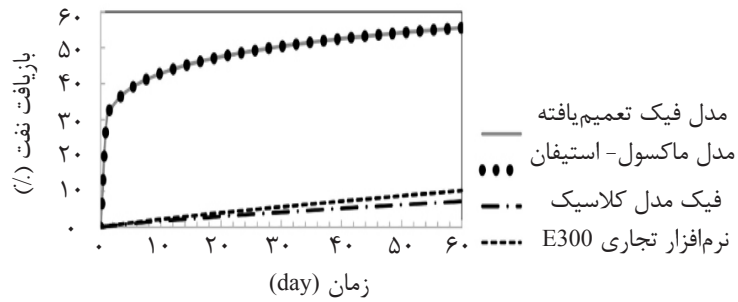
در نهایت می توان در شکل ۶ میزان بازیافت نفت را مشاهده نمود. بازیافت نفت طی تزریق امتزاجی گاز متان مطابق مدل فیک تعمیم یافته و مدل ماکسول-استیفان در طی ۶۰ روز برابر ۷/۲٪ است. پدیده نفوذ مولکولی، در ابتدا که ترکیب درصد جز متان در نفت پایین است، سریع تر عمل کرده و موجب برداشت بیشتری از نفت می گردد. با گذشت زمان و ایجاد توازن میان پتانسیل شیمیایی اجزا موجود در سیستم، سرعت برداشت نفت کاهش خواهد یافت. به این ترتیب پیش بینی حاصل از مدل های فیک تعمیم یافته و ماکسول-استیفان، بسیار منطقی تر از پیش بینی مدل فیک کلاسیک و نرم افزار تجاری است. چرا که در مدل فیک کلاسیک و نرم افزار تجاری روند خطی برای بازیافت نفت حاصل گردیده است.



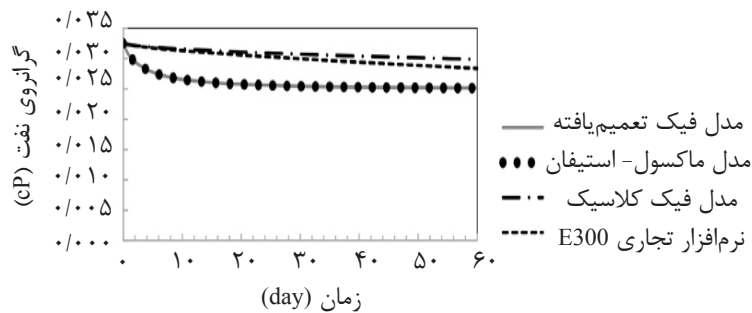
شکل ۶ بازیافت نفت موجود در ماتریس حین تزریق گاز متان به واسطه مکانیزم نفوذ مولکولی



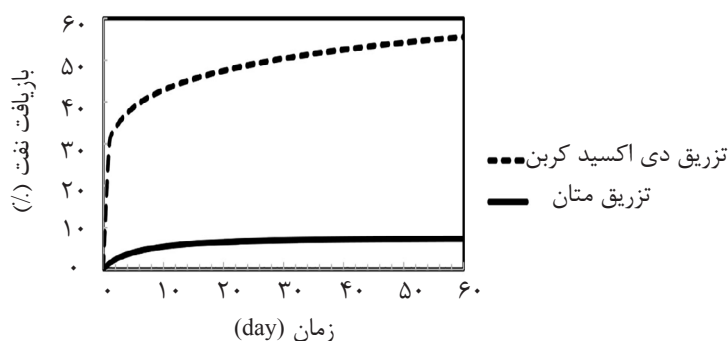
شکل ۷ تغییرات میانگین جزء مولی دی اکسید کربن در نفت حین تزریق گاز دی اکسید کربن



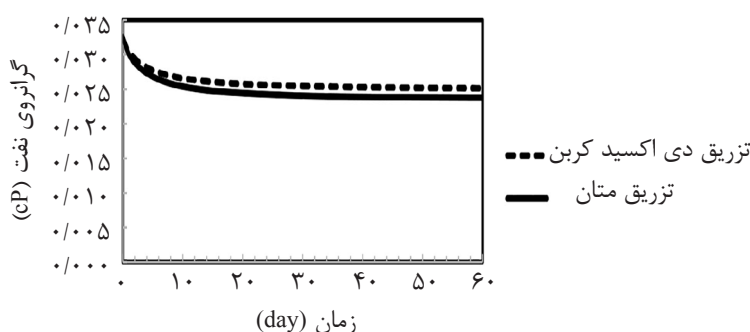
شکل ۸ بازیافت نفت موجود در ماتریس حین تزریق گاز دی اکسید کربن به واسطه مکانیزم نفوذ مولکولی



شکل ۹ تغییرات گرانیوی نفت حین تزریق گاز دی اکسید کربن



شکل ۱۰ باز یافت نفت حین تزریق گاز دی اکسید کربن و متان با مدل فیک تعمیم یافته



شکل ۱۱ تغییرات گرانیوی نفت موجود در ماتریس حین تزریق گاز دی اکسید کربن و متان با مدل فیک تعمیم یافته

### نتیجه گیری

در این تحقیق استفاده از مدل های نفوذ مولکولی فیک کلاسیک، فیک تعمیم یافته و ماکسول-استیفان در پیش بینی عملکرد فرآیند تزریق گاز دی اکسید کربن و متان مورد بررسی قرار گرفته و با نتایج حاصل از یک نرم افزار تجاری مقایسه شده است. بدین منظور مدل شبیه سازی تهیه شده است که در ابتدا با توجه به نتایج آزمایشگاهی اعتبارسنجی آن انجام گردیده است. مدل شبیه ساز توسعه داده شده بر این مبنای، برای پیش بینی میزان تولید نفت در شرایط تزریق گاز، گرانیوی نفت و همچنین تغییرات جزء مولی متان و دی اکسید کربن در نفت با به کارگیری مدل های مختلف نفوذ مولکولی استفاده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از این مطالعه می توان نتیجه گیری های زیر را ارائه نمود:

- مدل مرسوم فیک کلاسیک برای شبیه سازی عملکرد نفوذ مولکولی در سیستم های چند جزئی

با توجه به عملکرد به مراتب بهتر مدل های فیک تعمیم یافته و ماکسول-استیفان نسبت به مدل فیک کلاسیک، تنها نتایج مربوط به یکی از آنها جهت مقایسه ارائه می گردد. بر این اساس، اگرچه تغییر گرانیوی نفت که ناشی از تغییر گاز تزریقی است چندان محسوس نیست اما تغییر شدیدی در میزان باز یافت نفت رخ می دهد. با تزریق گاز دی اکسید کربن در مقابل گاز متان بعد از ۶۰ روز، ۴۹٪ افزایش باز یافت نفت رخ می دهد. این اختلاف به این دلیل است که ۵۵٪ ترکیب مولی نفت اولیه موجود در ماتریس را متان تشکیل می دهد در حالی که این نفت فاقد دی اکسید کربن است. بنابراین گاز متان تمایل کمتری برای نفوذ مولکولی در این نفت در مقابل گاز دی اکسید کربن خواهد داشت. در نتیجه تزریق گاز دی اکسید کربن جهت ازدیاد برداشت در این مورد گزینه موثرتری خواهد بود.

مدل فیک تعمیم یافته در مقایسه با مدل ماکسول-استیفان آن را برای استفاده در شبیه‌سازهای تجاری جذاب‌تر می‌نماید.

### علائم و نشانه‌ها

$B$ : تابع معکوس ضرایب ماکسول-استیفان

$D$ : ماتریس ضرایب نفوذ ( $m^2/s$ )

$J$ : فلاکس نفوذ ( $mol/(m.s)$ )

$M$ : وزن مولکولی ( $kg/kgmol$ )

$P$ : فشار ( $MPa$ )

$P_c$ : فشار بحرانی ( $MPa$ )

$R$ : ثابت جهانی گازها ( $cm^3.MPa/(kmol.k)$ )

$T$ : دما ( $K$ )

$T_c$ : دمای بحرانی ( $K$ )

$c$ : دانسیته مولی ( $mol/m^3$ )

$f$ : فوگاسیته

$l$ : طول ( $m$ )

$n_c$ : تعداد اجزا

$x$ : جزء مولی

$\mu$ : گرانیوی ( $Pa.s$ )

$\omega$ : ضریب بی مرکزی

$T$ : تابع تصحیح مخلوط غیرایده آل ترمودینامیکی

با محدودیت‌هایی موثر از اینکه نفوذ مولکولی اجزاء مستقل از یکدیگر هستند و همچنین گرادیان جزء مولی نیروی محرکه نفوذ مولکولی است، مواجهه است لذا برای پیش‌بینی ازدیاد برداشت نفت در مخازن شکافدار در شرایط تزریق گاز کافی نیست. این محدودیت‌ها که کمابیش با اهمیت هستند با در نظر گرفتن ضرایب نفوذ مولکولی به صورت تنسوری، استفاده از مدل ترمودینامیک برگشت‌ناپذیر در محاسبه غلظت اجزا در سطح تماس دو فاز نفت و گاز و همچنین استفاده از گرادیان پتانسیل شیمیایی گرادیان جزء مولی به‌عنوان نیروی محرکه انتقال جرم بر طرف می‌شود.

- تفاوت قابل توجه نتایج شبیه‌سازی تولید نفت در شرایط تزریق گاز با به‌کارگیری مدل‌های متفاوت نفوذ مولکولی نشان می‌دهد که فرآیند نفوذ مولکولی درحالی‌که اثرگذاری اجزا روی یکدیگر در نظر گرفته شود برای بررسی تزریق گاز لازم است. - با توجه به نتایج یکسان تولید نفت با به‌کارگیری مدل‌های نفوذ فیک تعمیم یافته و ماکسول-استیفان می‌توان گفت به‌کارگیری هر یک از این دو مدل برای شبیه‌سازی فرآیند تزریق گازهای دی اکسید کربن و متان مناسب است. پیاده‌سازی ساده‌تر

### مراجع

- [1]. Kathel P. and Mohanty K. K., "EOR in fractured Reservoirs," SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, New Orleans, Louisiana, USA, 2013.
- [2]. Bakyani A. E., Namdarpoor A., Nematollahi A., Daili A., Raji B. and Esmaeilzadeh F., "A Simulation approach for screening of EOR scenarios in naturally fractured reservoirs," International Journal of Geosciences, Vol. 9, pp.19-43, 2018.
- [3]. Wan T., Sheng J. J. and Watson M., "Compositional modeling of the diffusion effect on EOR process in fractured shale oil reservoirs by gas flooding," Unconventional Resources Technology Conference, Denver, Colorado, 2014
- [4]. Jamili A., Willhite G. P., and Green D., "Modeling gas-phase mass transfer between fracture and matrix in naturally fractured reservoirs," SPE Journal, Vol. 16, pp. 795-811, 2011.
- [5]. Hoteit H. and Firoozabadi A., "Numerical modeling of diffusion in fractured media for gas-injection and recycling schemes," SPE Journal, Vol. 14, pp. 323-337, 2009.

- [6]. Al-Mudhafar J., Watheq Rao, Dandina K. and Al-Maliki A., "Gas-assisted gravity drainage GAGD process for enhanced oil recovery: a comprehensive review and field applications," SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 2017
- [7]. Hoteit H., "Modeling diffusion and gas-oil mass transfer in fractured reservoirs," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 105, pp. 1-17, 2013.
- [8]. Duncan J.B. and Toor H. L., "An experimental study of three component gas diffusion," AIChE Journal, Vol. 8, PP. 38-41, 1962.
- [9]. Mutoru J.W. and Firoozabadi A., "Form of multicomponent Fickian diffusion coefficients matrix," J. Chem. Thermodynamics, Vol. 43, pp. 1192–1203, 2011.
- [10]. Haugen K. and Firoozabadi A., "Composition at the interface between multicomponent non-equilibrium phases," J. Chem. Phys., Vol. 130, pp. 61-77, 2009.
- [11]. Ghasemi M., Astutik W., Alavian A., Whitson C. H., Sigalas L., Olsen D. and Suicmez V. S., "Laboratory Tests and Modeling of Carbon Dioxide Injection in Chalk With Fracture/Matrix-Transport Mechanisms," SPE Reservoir Evaluation & Engineering, Vol. 21, pp.1-15, 2018
- [12]. Eide O., Ferno M.A. and Graue A., "Visualization of CO<sub>2</sub> EOR by Diffusion in Fractured Chalk," SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 27-29 October, Amsterdam, The Netherlands, 2014.
- [13]. Ye A., Shen X., Guo P., Wang Sh. and Zhongzhao Cheng Zh., "Research on Molecular Diffusion Coefficient of Gas-Oil System," Journal of Chemical Engineering and Technology, Vol. 3, No. 2, 2016.
- [14]. Leahy-Dios A. and Firoozabadi A., "Unified model for non-ideal multicomponent molecular diffusion coefficients," AIChE J., Vol. 53, pp. 2932-2939, 2007.
- [15]. Da Silva F. V. and Belery P., "Molecular diffusion in naturally fractured reservoirs: a decisive recovery mechanism," Presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas, 1989.
- [16]. Sigmund P., "Prediction of molecular diffusion at reservoir conditions, part i – measurements and prediction of binary dense gas diffusion coefficients," Can. J. Pet. Technol., pp. 48–57, 1976.
- [17]. Kooijman H. and Taylor R., "Estimation of diffusion coefficients in multicomponent liquid systems," Ind. Eng. Chem. Res. Vol. 30, pp. 1217–1222, 1991.
- [18]. Fuller E., Schettler P. and Giddings J., "A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients," Ind. Eng. Chem., Vol. 58, pp. 18–27, 1966.
- [19]. Fuller E., Ensley K. and Giddings J., "Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections," J. Phys. Chem., Vol. 73, pp. 3678–3685, 1966.
- [20]. Poling B., "The properties of gases and liquids," 5<sup>th</sup> ed., Prausnitz JM, O'Connell JP, McGraw-Hill, New York, 2001.
- [21]. Islas-Juarez R., Samanego-V F., Luna E., Perez-Rosales C. and Cruz J., "Experimental study of effective diffusion in porous media," Paper SPE 92196 Presented at the 2004 SPE International Petroleum Conference in Mexico, 8-9 November, 2004.