INHIBITION OF SILICATE PRECIPITATION DURING ANALCIME DISSOLUTION

Pornchai Sae-Lim

A Thesis Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
Case Western Reserve University and Institut Français du Pétrole
2006

ISBN 974-9937-69-4

Thesis Title:	Inhibition of Silicate Precipitation during Analcime Dissolution
By:	Pornchai Sae-Lim
Program:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors:	Asst. Prof. Pomthong Malakul
	Prof. H. Scott Fogler

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfilment of the requirements for the Degree of Master of Science.

Nantaya Yanumet. .... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

....

(Asst. Prof. Pomthong Malakul)

H. Scott Fogler ....

(Prof. H. Scott Fogler)

Kitipat Siemanond ....

(Asst. Prof. Kitipat Siemanond)

T. Sreethawong ....

(Dr.Thammanoon Sreethawong)

ABSTRACT

4771016063 : Petrochemical Technology Program

Pornchai Sae-Lim: Inhibition of Silicate Precipitation during Analcime Dissolution

Thesis Advisors: Asst. Prof. Pomthong Malakul, Prof. H. Scott Fogler, 60 pp. ISBN 974-9937-69-4

Keywords : Analcime/ Dissolution/ Precipitation/ Inhibition/ Citric Acid

Acidization is a common technique for increasing well productivity by injecting acid into the formation at low pressure to achieve radial penetration into formation. However, the presence of zeolite could result in silicate precipitation and hence decrease the productivity. This study investigates the dissolution of analcime in HCl and in citric acid and subsequent silicate precipitation. The results showed that the dissolution of analcime in HCl was through aluminum selective removal from the framework and followed Michaelis-Menten model. The activation energy of the reaction was also calculated. Increasing the amount of analcime, citric acid concentration or temperature resulted in an increase of silicate precipitation rate. Citric acid was found to increase analcime dissolution rate compared to HCl at the same initial pH. The induction time of silicate precipitation in citric acid was found to be longer than in HCl at the same pH. A hypothesis for these phenomena also presented.

บทคัดย่อ

พรชัย แซ่ลิ้ม : การชะลอการตกตะกอนของซิลิเกตระหว่างการละลายของอะนัลซีม (Inhibition of Silicate Precipitation during Analcime dissolution) อ. ที่ปรึกษา : ผศ. ดร. ปมทอง มาลากุล ณ อยุธยา, ศ. เอช สกอตต์ ฟอกเลอร์ (Prof. H. Scott Fogler) เอกสารจำนวน 60 หน้า ISBN 974-9937-69-4

การบำบัดด้วยกรดเป็นวิธีการหนึ่งในการเพิ่มผลผลิตของหลุ่มน้ำมัน โดยการฉีดกรดลงไปในหลุมผลิตด้วยความดันต่ำเพื่อเพิ่มการซึมซาบของน้ำมันในแนวรัศมี อย่างไรก็ตามในระหว่างการบำบัด หากมีซีโอไลต์อยู่ในหลุ่มผลิตจะก่อให้เกิดการตกตะกอนของซิลิเกต ซึ่งจะลดความสามารถในการผลิตลง งานวิจัยนี้ศึกษาการละลายของอะนัลซีมในกรดไฮโดรคลอริกและกรดซิตริกและการตกตะกอนของซิลิเกตภายหลังการละลายของอะนัลซีม การละลายของอะนัลซีมเป็นผลมาจากปฏิกิริยาที่เฉพาะเจาะจงของการละลายอลูมิเนียม ออกจากโครงสร้างผลึกของอะนัลซีม และเป็นไปตามโมเดลของ Michaelis-Menten ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการละลายของอะนัลซีนในกรดไฮโดรคลอริกได้ถูกคำนวณไว้ หากเปรียบเทียบอัตราเร็วของปฏิกิริยาการละลายของอะนัลซีมในกรดไฮโดรคลอริก และกรดซิตริกที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของไฮโดรเจนไอออนเท่ากันพบว่า อัตราการละลายในกรดซิตริกสูงกว่าในกรดไฮโดรคลอริก จากการศึกษาการตกตะกอนของซิลิเกตในกรดซิตริกพบว่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาการตกตะกอนจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ, ปริมาณของอะนัลซีม หรือความเข้มข้นของกรด เมื่อเปรียบเทียบระหว่างกรดซิตริกและกรดไฮโดรคลอริกพบว่า กรดซิตริกใช้เวลาเหนี่ยวนำในการตกตะกอนของซิเกตนานกว่าที่ความเป็นกรด-ด่างเดียวกัน สมมติฐานของปรากฏการณ์ ต่าง ๆ ที่ได้กล่าวมาได้ถูกแสดงไว้ในงานวิจัยนี้

ACKNOWLEDGEMENTS

First and foremost, I would like to thank Professor H. Scott Fogler, my US advisor, for giving me the opportunity to complete this challenging work. I thank you for all of your kindness, guidance and encouragement during the thesis work. I wish to express my appreciation and sincere gratitude to Assistant Professor Pomthong Malakul, for their invaluable suggestions and time spent discussing on various aspects.

I would like to express my special thanks to all of my teachers who guided me through their courses, establishing the knowledge needed for this thesis. I also would like to thank Assistant Professor Kitipat Siemanond and Dr.Thammanoon Sreethawong for serving on my thesis committee.

My gratefulness is absolutely extended to all members in the Porous Media Research Group, Dr. Ryan Hartman, Dr. Kristofer Paso, Dr. Yongzhong Liu, Elizabeth Wang, Michael Senra, Hyun Su Lee, Prashant Singh, Kriang and Tabish Maqbool for their help and valuable comments.

My thankfulness is also offered to Thai students at the University of Michigan, for generously providing my great welcome and warm-heartedness during one year of my stay there.

Furthermore, I would like to take this important opportunity to thank all of my graduate friends for their unforgettable friendship and hospitality.

Finally, very special thanks are forwarded to my beloved family whose endless love, support, motivation, and understanding play the greatest role in my success.

This thesis work is also partially funded by Postgraduate Education and Research Programs in Petroleum and Petrochemical Technology (PPT consortium).

TABLE OF CONTENTS

LIST OF TABLES

LIST OF FIGURES

FIGURE **PAGE**

LIST OF FIGURES

ABBREVIATIONS

EDTA	Ethylene Diamine Tetra Acetic acid
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis
HCl	Hydrochloric acid
HF	Hydrofluoric acid
ICP	Inductive Couple plasma
KCl	Potassium Chloride
RLS	Rate Limiting Step
SEM	Secondary Electron Microscope
XRD	X-ray Diffraction

LIST OF SYMBOLS

A	frequency factor or pre-exponential factor
CA	molecular citric acid
$C_{H+\bullet S}$	the concentration of the sites occupied by adsorbed hydrogen ion
C_T	the total concentration of sites that can be occupied
C_{wp}	The Weisz-Prater Criterion
D	diffusivity
D_{AC}	degree of acid catalysis
D_p	particle diameter
E_a	activation energy
ΔG	active free energy
ΔG^*	critical active free energy
H^+	bulk concentration of hydrogen ion
J	nucleation rate for homogeneous nucleation
K_0	kinetic coefficient
K_A	equilibrium adsorption constant for hydrogen ion
K_a	equilibrium dissociation constant
K_B	equilibrium adsorption constant for citric acid
K_m	Michaelis-Menten constant
k	specific reaction rate constant
k_b	Boltzmann constant
k_c	mass transfer coefficient
N_{H+}	molar flux of hydrogen ion
R	gas constant
Re	The Reynolds number
-r	overall rate of dissolution
$-r_0$	un-catalyzed reference rate

LIST OF SYMBOLS

r^*	initial dissolution rate
Sc	The Schmidt number
Sh	The Sherwood number
S_T	total site
V_{max}	maximum rate of dissolution
ρ_c	particle density
β	supersaturation ratio
Ω	volume of a molecule inside the crystal
γ	interfacial free energy between nucleus and solution
α	fraction of ionic species
η	effectiveness factor
ϕ	Thiele modulus