(12) **PATENT**

(19) NO (11) **319292** (13) **B1**

NORGE (51) Int Cl[7] G 01 N 33/26

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19974261	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	
(22)	Inng.dag	1997.09.15	(85)	Videreføringsdag	
(24)	Løpedag	1997.09.15	(30)	Prioritet	1996.09.16, FR, 9611537
(41)	Alm.tilgj	1998.03.17			
(45)	Meddelt	2005.07.11			

(73) Innehaver Institut Francais du Petrole, 1 & 4, avenue de Bois-Préau, 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX, FR

(72) Oppfinner Emmanuel Behar, 2, rue de la Fontaine Bénite, F-95000 Jouy-le-Moutier, FR
Sandra Calagne, Saint-Germain-en-Laye, FR
Véronique Ruffier-Meray, Poissy, FR

(74) Fullmektig Asbjørn Bendiksen - Bryn & Aarflot AS, Postboks 449 Sentrum, 0104 Oslo, NO

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for modellering av krystallisasjonen av paraffiner i petroleumsfluider**

(56) Anførte publikasjoner
Fluid Phase Eq. 30:265; K. W. Won; 1996
Fuel Vol. 65 N.12, s. 1647-52; S. R. Reddy; des. 1986
US 5, 691, 809 A
US 5, 770, 805 A

(57) Sammendrag

Den termodynamiske modellen som er oppnådd gjør det mulig å bestemme temperaturen hvor voks eller paraffiner opptrer i petroleumsfluider og spesielt i råoljer, så vel som fraksjonen av fast stoff som utskilles når temperaturen derav faller til under denne kritiske verdien. Det etableres et skille mellom n-paraffiner, iso-paraffiner, naftener og aromater. Modellen foreslår en analytisk representasjon av væskene med pseudo-komponenter, idet de fysisk-kjemiske parametrene for de fleste av dem bestemmes ved en kombinasjon av de tilhørende parametrene for et antall N av rene hydrokarboner, og som er samlet i en database. Den tar hensyn til at faststoff-, væske- og gassfasene ikke er ideelle. To av pseudo-bestanddelene som omfatter de tyngste fraksjonene er representert ved to fiktive molekyler, som hver er bestemt ved en mol-sammensetning av forskjellige grupper som utgjør dem, og det anvendes en gruppebidragsmetode for å beregne de termodynamiske egenskapene derav. Fremgangsmåten kan anvendes for optimering av fremstilling og transport av petroleumsfluider i rør.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for å oppnå en modell for krystallisasjon av paraffiner i et petroleumsfluid som funksjon av sammensetningen derav.

De fleste råoljer omfatter tunge hydrokarboner som inkluderer en voksaktig faststoff-fase ved tilstrekkelig lave temperaturer. Voksen som dannes avsettes på vegger i brønner og rørledninger, hvilket spesielt fører til et økt trykkfall. Dette er spesielt tilfelle i rørledninger som er nedsenket i kaldt vann hvor temperaturen ofte er lavere enn fluidets duggpunkt. Under ekstreme forhold kan voksavsetninger over tid tette produksjons- og transportrør fullstendig.

Det er velkjent teknikk å tilsette fluider som skal transporteres kjemiske tilsetningsstoffer eller løsemidler som vil hemme avsetning av voks, men disse prosessene er kostbare.

For å bekjempe disse fenomenene som kan ha betydelige økonomiske konsekvenser, er det viktig å ha kontroll på forholdene for dannelse av avsetninger for bedre å motarbeide dem, og spesielt for å kunne beregne temperaturen hvor paraffinene dukker opp, så vel som utviklingen av avsetninger som funksjon av temperaturen.

Målet med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er å danne en termodynamisk sammensetningsmodell som for en blanding av hydrokarboner med en gitt sammensetning gjør det mulig å bestemme :

- de termodynamiske forholdene (temperaturen T og trykket P) hvor krystallisering opptrer og spesielt, for et gitt trykk, temperaturen hvor krystallisering inntrer, dvs. den hvor de første faste krystallene dannes ved avkjøling av blandingen, og
- mengden og sammensetningen av avsetningene som dannes for gitte T- og P-forhold.

Utvikling av denne termodynamiske sammensetningsmodellen som er ment å beskrive oppførselen til en paraffinisk råolje involverer :

1) analytisk representasjon av råoljen ved pseudo-bestanddeler;
2) bestemmelse av de fysisk-kjemiske størrelsene som inngår i de forskjellige likningene i modellen og som er karakteristiske for hver av pseudobestanddelene i fluidet som betraktes;
3) valg av de termodynamiske modellene som representerer den ikke-ideelle oppførselen til fluid-, gass- og faststoff-fasen.

Der er da mulig, dersom måledata fra laboratoriet er tilgjengelige, ved hjelp av disse å tilpasse den binære interaksjonsparameteren i faststoff-fasen A. Kjennskap til denne parameteren etter dette gjør det mulig å beregne avsetningskurvene for fast stoff når sammensetningen av blandingen som studeres varieres, spesielt ved tilsetning av et tynnemiddel.

Det finnes mange publikasjoner som angår dannelse av paraffinavsetninger i hydrokarbonblandinger. Som eksempler kan nevnes følgende :
- Narayanan L. et al : "Model for Predicting Wax Deposition from Crude Oils", artikkel 55a, 1993, AIChE Spring National Convention, 28. mars - 1. April;
- Pedersen K.S. : "Prediction of Cloud Point Temperatures and Amount of Wax Precipitation", artikkel SPE 27629, Soc. of Pet. Engrs., Richardson, TX (1993);
- Won K. W. : "Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria : Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures", i Fluid Phase Eq. (1986) 30/625.

Kjent teknikk beskrevet i US 5,691,809 A og Fuel Vol. 65 N.12, s. 1647-52; "A thermodynamic model for predicting n-paraffin crystallization in diesel fuels"; S.R. Reddy; des. 1986 er innarbeidet heri ved referanse.

Mange velkjente modelleringsmetoder omfatter å anvende en spesifikk database hvor de termodynamiske egenskapene beregnes fra.

Fremgangsmåtene som er beskrevet i disse tidligere publikasjonene overestimerer alle størrelsesordenen på avsetningene av fast stoff som måles eksperimentelt med råoljer.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gjør det mulig å sette opp en modell som tar hensyn til krystallisasjonen av paraffiner i et petroleumsfluid som funksjon av sammensetningen derav på en nøyaktig måte, hvor petroleumsfluidet analyseres for å bestemme de respektive massefraksjonene av et visst antall pseudo-bestanddeler i begrenset antall, idet hver av disse omfatter visse hydrokarbonklasser.

Oppfinnelsen er karakterisert ved at petroleumsfluidet analyseres for å bestemme de respektive masse-fraksjonene av et antall pseudo-bestanddeler (P1-P9) i begrenset antall som hver omfatter visse hydrokarbonklasser, idet nevnte fremgangsmåte omfatter å opprette en database som inneholder verdier for beregnede fysisk-kjemiske parametre som angår et antall N rene hydrokarbon-bestanddeler og bestemme de fysisk-kjemiske parametrene for minst deler

av nevnte pseudo-bestanddeler ved kombinasjon av de tilhørende fysisk-kjemiske parametrene for nevnte hydrokarboner.

De fysisk-kjemiske parametrene for minst en del av pseudo-komponentene bestemmes for eksempel ved lineær vekting av verdiene til et antall k av tilhørende fysisk-kjemiske parametre $G_d(i,j)$ for de rene hydrokarboner som funksjon av mol-sammensetningene x_i ifølge relasjonen :

$$G_d(P,j) = \frac{\sum_{i=1}^{\tau} x_i * G_d(i,j)}{\sum_{i=1}^{\tau} x_i}$$

- hvor τ betegner antallet hydrokarboner representert ved pseudo-bestanddel P;
- x_i, molprosenten av det i-te hydrokarbon i råoljen ($i=1, \ldots, \tau$) representert ved pseudo-bestanddel P,
- $G_d(i,,j)$, den j-te parameter blant de k parametrene for det i-te hydrokarbonet;
- $G_d(P,j)$, den j-te parameter blant de k parametrene for pseudo-bestanddel P.

Fremgangsmåten omfatter for eksempel beskrivelse av petroleumsfluidet ved 9 pseudo-bestanddeler.

En velger å bestemme to pseudo-bestanddeler som omfatter de tyngste fraksjonene som er representert ved to fiktive molekyler som hver bestemmes ved en molfordeling blant forskjellige grupper som utgjør dem, og en gruppebidragsmetode (group contribution method) anvendes for å beregne de termodynamiske egenskapene derav.

De fiktive molkylene bestemmes for eksempel for pseudo-bestanddelene som inkluderer alle hydrokarbonene i C_{20^+}-fraksjonen av råolje, bortsett fra n-alkanene i denne fraksjonen.

Fremgangsmåten omfatter for eksempel å betrakte paraffinavsetningene som dannes som en enkelt ikke-ideell faststoff-fase som kan modelleres med én parameter som representerer binær-interaksjonene i faststoff-fasen.

Som spesifisert i den følgende beskrivelsen fører valgene som gjøres i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen til en beregning av mengden av paraffin-

avsetninger i fast form som er i perfekt overensstemmelse med den som måles eksperimentelt.

Andre trekk og fordeler ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen vil bli klare ved å lese den følgende beskrivelse av en utførelsesform, med henvisning til de vedføyde tegningene, idet :

- Figur 1 er et diagram over de analytiske operasjonene som skal utføres på en råolje;
- figur 2 er en tabell som viser et eksempel på beregning av masseprosenten av pseudo-bestanddelene P1 til P9 i en råolje, idet masseprosentene derav i C_{20^-} - eller C_{20^+} -fraksjonene er kjent, og resultatene som er oppnådd ved råolje-destilleringen;
- figur 3 viser en sammenlikning av de beregnede avsetningskurvene av fast stoff og de som ble oppnådd eksperimentelt ved hjelp av en NMR-teknikk;
- figur 4 viser en sammenlikning av de beregnede avsetningskurvene av fast stoff og de som ble oppnådd eksperimentelt ved hjelp av en teknikk som betegnes DTA;
- figur 5 viser en sammenlikning av de beregnede avsetningskurvene og de som ble oppnådd eksperimentelt ved hjelp av DTA-teknikken i tilfellet med en råolje som er fortynnet ved å tilsette et lett kondensat;
- figur 6 er en tabell som viser naturen til og antallet grupper som utgjør det fiktive molekylet i pseudo-bestanddel P8, og
- figur 7 er en tabell som viser naturen til og antallet grupper som utgjør det fiktive molekylet i pseudo-bestanddel P9.

Modellering av krystallisasjonen av paraffiner ifølge oppfinnelsen utføres i henhold til et system av fysiske lover som er velkjent for spesialister, og som vil bli oppsummert i det følgende.

For å beregne likevektslikningene i gass-, væske- og faststoff-fasen må det velges en termodynamisk modell for representasjon av hver fase. Med en gitt temperatur og et gitt trykk, søkes molforholdet mellom de forskjellige faststoff- (S), væske- (L) og gass- (G) fasene for en råolje med en gitt sammensetning.

Det søkes etter likevektsbetingelsene for væske (L)/gass (G) og faststoff (S)/væske (L) i et system som består av n bestanddeler ved likevekt, hvilket er kjernen i beregningen av avsetningen av fast stoff for paraffiniske råoljer.

Ved termodynamisk likevekt må flyktigheten f_i av komponent i være lik i de tre fasene :

$$f_i^S = f_i^L = f_i^G.$$

Flyktighetene for væsken og gassen i komponent i uttrykkes ved følgende:

$$f_i^L\left(T,P,x_i^L\right) = P * x_i^L * \varphi_i^L\left(T,P,x_i^L\right) \qquad (A3)$$

$$f_i^G\left(T,P,x_i^G\right) = P * x_i^G * \varphi_i^G\left(T,P,x_i^G\right) \qquad (A4)$$

hvor x_i^L, x_i^G, x_i^S hhv. representerer molfraksjonene av "i" i væske-, gass- og faststoff-fasene.

Flyktighetskoeffisientene i gass- og væskefasen beregnes ved hjelp av Abdoul og Péneloux's gruppebidragsmetode som for eksempel er beskrevet i :

- Abdoul W., Rauzy E., Péneloux A. (1991) : "Group-Contribution Equation of State for Correlating and Predicting Thermodynamic Properties of Weakly Polar and Non-Associating Mixtures. Binary and Multi-Component Systems", Fluid Phase Equilibria, 69, s. 47 - 102.

Flyktigheter i faststoff-fasen uttrykkes som funksjon av aktivitetskoeffisientene γ_i^S :

$$f_i^S\left(T,P,x_i^S\right) = x_i^S * f_i^S\left(T,P_{ref}\right) * \gamma_i^S\left(T,P_{ref},x_i^S\right) * \exp \int_{P_{ref}}^{P} \frac{\overline{v_i^S}}{RT} * dP \qquad (A5)$$

P_{ref} er et referansetrykk. $\overline{v_i}$ er partial-molarvolumet definert som følger (V er volumet til systemet som betraktes og n_i er antallet mol av bestanddel "i") :

$$\overline{v_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j\neq i}} \qquad (A6)$$

Uttrykkene K_i^{LG} og K_i^{SL} for inndelingskonstantene for hhv. væske/gass og faststoff/væske, er avledet av dette :

$$K_i^{LG} = \frac{x_i^L}{x_i^G} = \frac{\varphi_i^G\left(T,P,x_i^G\right)}{\varphi_i^L\left(T,P,x_i^L\right)} \qquad (A7)$$

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{P * \varphi_i^L\left(T, P, x_i^L\right)}{f_i^S\left(T, P_{ref}\right)} * \frac{\exp \int_{P_{ref}}^{P} \frac{\overline{-v_i^S}}{RT} * dP}{\gamma_i^S\left(T, P_{ref}, x_i^S\right)} \qquad (A8)$$

Dersom en antar at det er en overgang fra en faststoff-fase S1 til en faststoff-fase S2 uttrykkes likning A8 på den velkjente formen :

$$\ln \frac{f_i^{L_S}\left(T, P_{ref}\right)}{f_i^S\left(T, P_{ref}\right)} = \frac{\Delta g_i^{S \to L_S}}{RT} = \frac{\Delta h_i^{smelte}}{RT} * \left(1 - \frac{T}{T_i^{smelte}}\right) + \frac{\Delta h_i^{S \to S}}{RT} * \left(1 - \frac{T}{T_i^{S-S}}\right) +$$

$$\frac{C_{p_i}^{L_S} - C_{p_i}^{S_1}}{R} * \left(\ln \frac{T_i^{smelte}}{T_i^{S-S}} + \frac{T_i^{S-S} - T_i^{smelte}}{T}\right) + \qquad (A9)$$

$$\frac{C_{p_i}^{L_S} - C_{p_i}^{S_2}}{R} * \left(\ln \frac{T_i^{S-S}}{T} + \frac{T - T_i^{S-S}}{T}\right), \text{ og}$$

$$f_i^{L_S}\left(T, P_{ref}\right) = P * \varphi_i^{L_S}\left(T, P_{ref}\right) \qquad (A10)$$

hvor T_i^{smelte}, T_i^{S-S} og Δh_i^{S-S} er smelte og faststoff-faststoff overgangstemperaturer og entalpier. $C_{p_i}^{L_S}$, $C_{p_i}^{S_1}$ og $C_{p_i}^{S_2}$ er varmekapasitetsratene for en bestanddel "i" hhv. i den "underkjølte" væskefasen og i faststoff-fasen i de krystallinske formene S_1 og S_2 derav.

Følgende uttrykk oppnås således for faststoff/væske inndelingskonstanten K_i^{SL} :

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\varphi_i^L\left(T, P, x_i^L\right)}{f_i^{L_S}\left(T, P_{ref}\right)} * \frac{\exp \int_{P_{ref}}^{P} \frac{\overline{-v_i^S}}{RT} * dP}{\gamma_i^S\left(T, P_{ref}, x_i^S\right)} * \exp\left(\frac{\Delta g_i^{S \to L_S}}{RT}\right) \qquad (A11).$$

Pseudo-bestanddeler

Modellen som oppnås ifølge oppfinnelsen er av molekylsammensetningstypen, den krever kjennskap til råoljenes mol-sammensetning og derfor til en betydelig mengde data siden opp til ca. 500 forskjellige hydrokarboner kan finnes i en råolje. Det viser seg at det i praksis er umulig å ta hensyn til alle disse dataene på grunn av at :

1) de fysisk-kjemiske størrelsene (Tc, Pc, ω, smeltetemperaturer og entalpi, etc.) som spesielt angår de ikke "n-paraffiniske" forbindelsene ikke er kjent dersom deres innhold av karbonatomer overstiger 10, og

2) beregningstiden som kreves ville være for lang for de industrielle anvendelsene av den oppnådde modellen.

Alle hydrokarbonene, både bestanddelene som identifiseres eksakt ved gasskromatografi og de hvor antallet karbonatomer og den kjemiske familien alene er kjent, har således blitt samlet i et antall grupper eller pseudo-bestanddeler.

Det er valgt å representere væskene fortrinnsvis ved 9 pseudo-bestanddeler, 5 for C_{20^-} -fraksjonen og 4 for C_{20^+} -fraksjonen.

For å bestemme utgangstemperaturen for krystallisasjon og mengden av avsetninger av råoljen, er det nødvendig å kjenne et antall k av passende fysisk-kjemiske størrelser eller parametre for hver av pseudo-bestanddelene som representerer væsken som betraktes, for eksempel ni stykker :

1. molar masse MM;
2. smeltetemperatur, T_{smelte};
3. faststoff-faststoff overgangstemperaturen, T_{SS};
4. smelte-entalpien, Δh_{smelte};
5. faststoff-faststoff overgangsentalpien, Δh_{SS};
6. kritisk temperatur, T_C;
7. kritisk trykk, P_C;
8. asentrifaktor, ω;
9. molekylkonformasjonsparameter l_i.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter å opprette en database hvor de fysisk-kjemiske størrelsene eller parametrene definert ovenfor, i forhold til et antall N av rene hydrokarboner (for eksempel er N=75), er lagret. Det er fra disse rene hydrokarbonene at de tilhørene fysisk-kjemiske parametrene som tilordnes minst deler av pseudo-bestanddelene beregnes.

For hver av pseudo-bestanddelene i C_{20^-} -fraksjonen, beregnes de k størrelsene $G_d(P,j)$ etter følgende formel :

$$G_d(P,j) = \frac{\sum_{i=1}^{\tau} x_i * G_d(i,j)}{\sum_{i=1}^{\tau} x_i} \qquad \text{(3), hvor}$$

- τ betegner antallet hydrokarboner representert ved pseudo-bestanddelen P;
- x_i, molprosenten av det i-te hydrokarbon i råoljen (i=1, . . . , τ) representert ved pseudo-bestanddel P,
- $G_d(i,,j)$, den j-te egenskap blant de 9 parametrene for det i-te hydrokarbonet;
- $G_d(P,j)$, den j-te egenskap blant de 9 parametrene for pseudo-bestanddel P.

Når mol-massene for hver av pseudo-bestanddelene er beregnet, oppnås molprosenten deres i råoljen fra masseprosentene.

Fraksjonering av en råolje som skal modelleres

Som vist i figur 1 fraksjoneres først en råolje som skal modelleres ved hjelp av C_{20} destillasjon som gjør det mulig å separere de to C_{20^+} - og C_{20^-}-fraksjonene og vite masseforholdet derav. Hver av fraksjonene som således er oppnådd analyseres på forskjellig vis.

C_{20^-}-fraksjonen analyseres ved gasskromatografi (GC), fortrinnsvis i henhold til fremgangsmåten kjent som "Carburane" beskrevet i :

- DURAND J.P. et al : "Direct and Automatic Capillary GC Analysis for Molecular Weight Determination and Distribution in Crude Oils and Condensates up to C_{20}", J. of High Resolution Chromatography, 12, 1989, s. 230.

Denne typen analyse er en nødvendig del av petroleumsfluidanalysen som er utviklet innen rammeverket i ARTEP, og den har ført til komplett identifikasjon av alle hydrokarbonene opp til nC_{11}, av alle n-alkaner opp til nC_{20}, til fordelingen av iso-alkanene, naftenene og aromatene pr. fraksjon av et karbonatom mellom nC_{11} og nC_{15}, og til en fordeling blant de mettede hydrokarbonene og aromatene pr. fraksjon av et karbonatom mellom nC_{15} og nC_{20}.

Denne C_{20^-}-fraksjonen er representert ved 5 pseudo-bestanddeler P1, P2, P3, P4 og P5 :

- P1 og P2 representerer n-alkanene hvor antallet karbonatomer er mindre enn eller lik 20;
- P3 er pseudo-bestanddelen som representerer iso-alkanene i C_{20^-}-fraksjonen;
- P4 er pseudo-bestanddelen som representerer naftenene i C_{20^-}-fraksjonen;
- P5 er pseudo-bestanddelen som representerer aromatene i C_{20^-}-fraksjonen;

De analytiske størrelsene som skal bestemmes for C_{20^+}-fraksjonen er : fordelingen av n-alkanene opp til nC_{40} eller mer, fraksjonens mol-masse, og fordelingen av mettede hydrokarboner, aromater, harpikser og asfaltener. Asfaltenenes påvirkning på paraffiniske avsetninger antas å være neglisjerbar.

For å utvikle den termodynamiske modellen er det bestemt å måle :

1) fordelingen av n-paraffinene ved gasskromatografi (GC) opp til nC_{40};
2) den molare masse for C_{20^+}-fraksjonen ved tonometri;
3) fordelingen av mettede hydrokarboner, aromater og harpikser ved væskekromatografi av C_{20^+}-fraksjonen. SAR-en, dvs. fordelingen, i vektprosent, av hver av disse kjemiske familiene, oppnås da for denne fraksjonen.

Denne C_{20^+}-fraksjonen er representert ved 4 pseudo-bestanddeler P6, P7, P8 og P9 :

- P6 og P7 representerer n-alkanene hvor antallet karbonatomer er større enn 20;
- P8 er pseudo-bestanddelen som representerer de ikke n-paraffiniske mettede hydrokarbonene (alle iso-alkanene og naftenene) i C_{20^+} - fraksjonen;
- P9 er pseudo-bestanddelen som representerer de ikke-mettede molekylene (aromater, harpikser, asfaltener) i C_{20^+} - fraksjonen.

Følgende analytiske data er tilgjengelig for pseudo-bestanddelene P8 og P9 :

- massefordelingen av de forskjellige kjemiske familiene : mettede hydrokarboner og aromater + harpikser;
- strukturelle enheter ved NMR av ^{13}C i hver av disse familiene.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen omfatter også å opprette, for hver av pseudo-bestanddelene P8 og P9, et fiktivt molekyl karakterisert ved molekylfordelingen derav av de forskjellige gruppene som utgjør det (se figurene 6 og 7).

Denne fordelingen gjør det mulig å bestemme pseudo-bestanddelene P8 og P9 og å beregne de fysisk-kjemiske egenskapene derav (Tc, Pc, ω,etc), betinget av at mol-massene (hhv. MM_{P8} og MM_{P9}) og antallet karbonatomer derav (C_{P8} og C_{P9}) er kjent.

I tillegg til bestemmelse av de to fiktive molekylene, har analyseresultatene av råoljene som er samlet i databasen også gjort det mulig å etablere en relasjon mellom mol-massene av P8 og P9 :

$$MM_{P8} = 1{,}33 * MM_{P9} \qquad (5).$$

Når C_{20^+}-fraksjonens mol-masse er kjent : MMC_{20+}, vektprosenten i råoljen av de "ikke-paraffiniske mettede hydrokarbonene" pseudo-bestanddel P8 og av de "umettede hydrokarbonene" pseudo-bestanddel P9, er mol-massene MM_{P8} og MM_{P9} hhv. bestemt av likning (5) og (6) :

$$MM_{C20^+} = \frac{p(P6) + p(P7) + p(P8) + p(P9)}{\frac{p(P6)}{MM_{P6}} + \frac{p(P7)}{MM_{P7}} + \frac{p(P8)}{MM_{P8}} + \frac{p(P9)}{MM_{P9}}} \qquad (6)$$

Pi : pseudo-bestanddel Nr. i (1=1,...,9);

p(Pi) : vektprosent i råoljen av pseudo-bestanddel Pi;

MM_{Pi} : mol-massen til pseudo-bestanddel Pi.

Idet dataene vedrørende pseudo-bestanddelene som representerer n-alkanene i C_{20^+}-fraksjonen er kjent (P6 og P7), kan de ukjente MM_{P8} og MM_{P9} beregnes av formlene (5) og (6).

Følgende forhold kan oppnås fra den empiriske formelen for de fiktive molekylene P8 og P9 :

$$RPi = \frac{antall\ hydrogenatomer\ av\ pseudo-bestanddel\ Pi}{antall\ karbonatomer\ av\ pseudo-bestanddel\ Pi}$$

Vi oppnår således : RP8 = 1,88 og RP9 = 1,2332.

Antallet karbonatomer C_{P8} og C_{P9} er bestemt av likningene (7) og (8) :

$$C_{P8} = \frac{MM_{P8}}{MM_C + RP8 * MM_H} \qquad (7), \text{ og}$$

$$C_{P9} = \frac{MM_{P9}}{MM_C + RP9 * MM_H} \qquad (8)$$

hvor : MM_C er atommassen for karbon (ca. 12g), og

MM_H er atommassen for hydrogen (ca. 1g).

Bestemmelse av de fysisk-kjemiske mengder av pseudo-bestanddeler P8 og P9

For pseudo-bestanddelene P8 og P9, som ikke er dannet av identifiserte hydrokarboner, er det nødvendig å beregne de ni fysisk-kjemiske egenskapene og lagre dem i datafilen. For å beregne alle de fysisk-kjemiske størrelsene i disse pseudo-bestanddelene ved hjelp av gruppebidragsmetoder, er det nødvendig å først beregne størrelse nr. 9, dvs. parametrene i Abdoul og Péneloux's modell (1987) som er gitt ovenfor.

Antallet N(Pi) av grupper som utgjør hver av pseudo-bestanddelene beregnes ved hjelp av følgende relasjon mellom antallet grupper av fiktive molekyler og de respektive antallene av karbonatomer C_{Pi} (i = 8 eller 9) i pseudo-bestanddelene Pi :

N(Pi) = C_{Pi} /100*antallet grupper i det fiktive molekylet til Pi.

Fordeling av pseudo-bestanddelene i råoljen

Vektprosenten av pseudo-bestanddelene P1 til P5 i C_{20^-}-fraksjonen og vektprosenten av pseudo-bestanddelene P6 til P9 i C_{20^+}-fraksjonen beregnes. Vektprosenten av alle de 9 pseudo-bestanddelene i råoljen beregnes ved vekting, ved hjelp av resultatene fra destilleringen av råoljen.

Tabellen i figur 2 viser et eksempel hvor vektprosenten av pseudo-bestanddelene P1 til P9 i råoljen ble beregnet fra følgende resultater :

- P_{C20^-} = 45%
- P_{C20+} = 55%

Tilpasning av binær-interaksjonsparameteren i den faste fase

For å gjennomføre fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er det valgt å betrakte avsetningene som dannes som en enkelt ikke-ideell faststoff-fase og å uttrykke den overstigende Gibbsenergien i denne fasen ved hjelp av en empirisk relasjon hvis parameter(parametre) kan tilpasses de empiriske resultatene (spesielt avsetningskurven for fast stoff). Til dette er enparameterlikningen foreslått

av Margules, som er velkjent for spesialister, blitt valgt. Den har fordelen at den gir det enklest mulige uttrykket blant de som gir den overskytende molar-Gibbs-energien.

$$g^E = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=i+1}^{n} A_{ij}(T) * x_i^S * x_j^S \qquad (A12)$$

hvor A_{ij} er binær-interaksjonsparameteren i faststoff-fasen mellom bestanddelene i og j. Kjennskap til g^E gjør det mulig å beregne aktivitetskoeffisientene i faststoff-fasen :

$$RT \ln \gamma_i^S = \left(\frac{\partial n g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = -g^E + \sum_{j=1, j \neq i}^{n} A_{ij}(T) * x_j^S \qquad (A13).$$

Det er antatt at binær-interaksjonsparametrene i faststoff-fasen i identiske og lik parameteren A, dvs.

$$\begin{cases} A_{ij} = A_{ji} = A \; for \; i \neq j \\ og \\ A_{ii} = 0 \end{cases} \qquad (A14)$$

Av dette resulterer følgende uttrykk for inndelingskonstantene for faststoff/væske :

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\varphi_i^L\left(T, P, x_i^L\right)}{\varphi_i^{L_S}\left(T, P_{ref}\right)} * \frac{\exp\left(\Delta g_i^{S \to L_S} / RT\right)}{\gamma_i^S\left(T, P_{ref}, x_i^S\right)} \qquad (A15)$$

$$\frac{\Delta g_i^{S \to L_S}}{RT} = \frac{\Delta h_i^{smelte}}{RT} * \left(1 - \frac{T}{T_i^{smelte}}\right) + \frac{\Delta h_i^{S \to S}}{RT} * \left(1 - \frac{T}{T_i^{S-S}}\right) \qquad (A16)$$

og hvor γ_i^S er bestemt ved likningene (A12) til (A14).

Inndelingskonstantene K_i^{LG} (likning A7) og K_i^{SL} (likning A15) gir molsammensetningene x_i i hver av bestanddelene i hver av fasene ved likevekt og derfor det søkte forholdet (dvs. forholdet, i antall mol, mellom mengden av avsetninger i fast form S, og det totale antall mol av råoljen F).

Modellikningen med den ene parameteren A som anvendes krever kun tilpasning av denne parameteren A som representerer binær-interaksjonene i faststoff-fasen. Det er sjekket at resultatene som beregnes med denne likningen for å representere faststoff-fasen stemmer overens med de eksperimentelle resultatene (figurene 3 og 4). Denne parameteren er den samme for alle bi-

nærene som er involvert i faststoff-blandingen. Kjennskap til parameteren A gjør det mulig å beregne avsetningskurvene for fast stoff for fluidene hvis sammensetning er svakt endret (for eksempel gjennom tilsetting av et tynningsmiddel, som vist i figur 5).

Tilpasning av A utføres ved hjelp av avsetningskurven for fast stoff som måles i laboratoriet med den originale råoljen. Den utføres ved hjelp av minste kvadraters metode for alle punktene på kurven.

Eksperimentell validering

Den analytiske representasjonen ved ni pseudo-bestanddeler i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er anvendt på en råolje, og for hver av dem er de fysisk-kjemiske størrelsene (karakteristisk triplett, smeltetemperatur og entalpi, etc.) blitt bestemt.

De beregnede resultatene er sammenliknet med de som fremkommer fra to eksperimentelle teknikker : NMR- og DTA (differensialtermisk analyse)-teknikkene, og de sammenliknende resultatene er vist i figurene 3 og 4.

Det oppnås et godt bilde av den temperaturen hvor krystallisasjonen starter (Tcc) når beregningene utføres med en ideell faststoff-fase (dvs. i prediksjonsmodus). Resultatene fra beregningen av mengden av avsetninger av fast stoff ligger veldig nær de eksperimentelle resultatene. De beregnede mengdene ligger mellom resultatene som ble oppnådd med de to eksperimentelle teknikkene.

Et lett kondensat av 5 n-alkaner mellom nC_5 til nC_9 ble fremstilt. Deretter ble følgende fremstilt :

80 vekt% råolje + 20 vekt% lett kondensat

Avsetningskurven for fast stoff av råoljen således fortynnet ble deretter målt med DTA og målingene ble sammenliknet med de beregnede resultatene når :

1) a = 0, dvs. i prediksjonsmodus (idell faststoff-fase)
2) a = parameteren i den ikke ideelle faststoff-fasen, som tidligere er bestemt, idet den sistnevnte ble tilpasset de eksperimentelle resultatene oppnådd med DTA på råoljen som ble analysert.

Alle disse kurvene er vist i figur 5.

Med tanke på en eksperimentell feilmargin av størrelsesorden 15%, er det sjekket at resultatene som er beregnet for avsetningsmengdene med en ikke-ideell faststoff-fase er inneholdt i usikkerhetsintervallet til de eksperimentelle målingene.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for å modellere krystallisasjon av paraffiner i et petroleumsfluid som funksjon av sammensetningen derav,
karakterisert ved at petroleumsfluidet analyseres for å bestemme de respektive masse-fraksjonene av et antall pseudo-bestanddeler (P1-P9) i begrenset antall som hver omfatter visse hydrokarbonklasser, idet nevnte fremgangsmåte omfatter å opprette en database som inneholder verdier for beregnede fysisk-kjemiske parametre som angår et antall N rene hydrokarbon-bestanddeler og bestemme de fysisk-kjemiske parametrene for minst deler av nevnte pseudo-bestanddeler ved kombinasjon av de tilhørende fysisk-kjemiske parametrene for nevnte hydrokarboner.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at de fysisk-kjemiske parametrene for minst deler av pseudo-bestanddelene bestemmes ved lineær vekting av verdiene til et antall k av de tilhørende fysisk-kjemiske parametre $G_d(i,j)$ for noen rene hydrokarboner som funksjon av mol-sammensetningene x_i, i henhold til relasjonen :

$$G_d(P,j) = \frac{\sum_{i=1}^{\tau} x_i * G_d(i,j)}{\sum_{i=1}^{\tau} x_i}$$

hvor :

- τ er antallet hydrokarboner representert ved pseudo-bestanddel P;
- x_i er molprosenten av det i-te hydrokarbon i fluidet (i=1, . . . , τ) representert ved pseudo-bestanddel P,
- $G_d(i,j)$ er den j-te parameter blant de k parametrene for det i-te hydrokarbonet, og
- $G_d(P,j)$ er den j-te parameter blant de k parametrene for pseudo-bestanddel P.

3. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 1 eller 2,
karakterisert ved at den omfatter å beskrive fluidet ved 9 pseudo-bestanddeler.

4. Fremgangsmåte ifølge det foregående krav,

k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å bestemme to pseudo-bestanddeler (P8 og P9) som omfatter de tyngste fraksjonene, og som er representert ved to fiktive molekyler som hver er definert ved en molfordeling av forskjellige grupper som utgjør dem, og at det anvendes en gruppebidragsmetode for å beregne de termodynamiske egenskapene derav.

5. Fremgangsmåte ifølge foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å bestemme fiktive molkyler for pseudo-bestanddeler som inkluderer alle hydrokarbonene i C_{20+}-fraksjonen av råoljen, bortsett fra n-alkanene i denne fraksjonen.

6. Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter å klassifisere paraffinavsetninger som dannes som en enkelt ikke-ideell faststoff-fase som kan modelleres med én parameter som representerer binær-interaksjonene i faststoff-fasen.

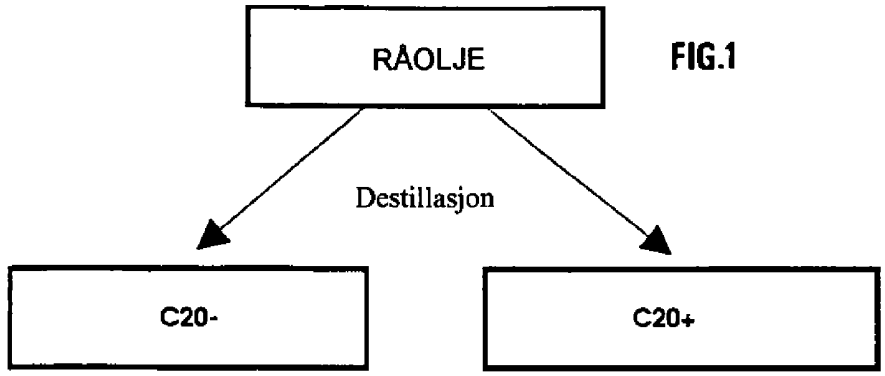


FIG.1

Gassfase-kromotografi (GPC)
(Carburan)

Gassfase-kromotografi (GPC)
av n-alkaner inntil nC40 eller mer

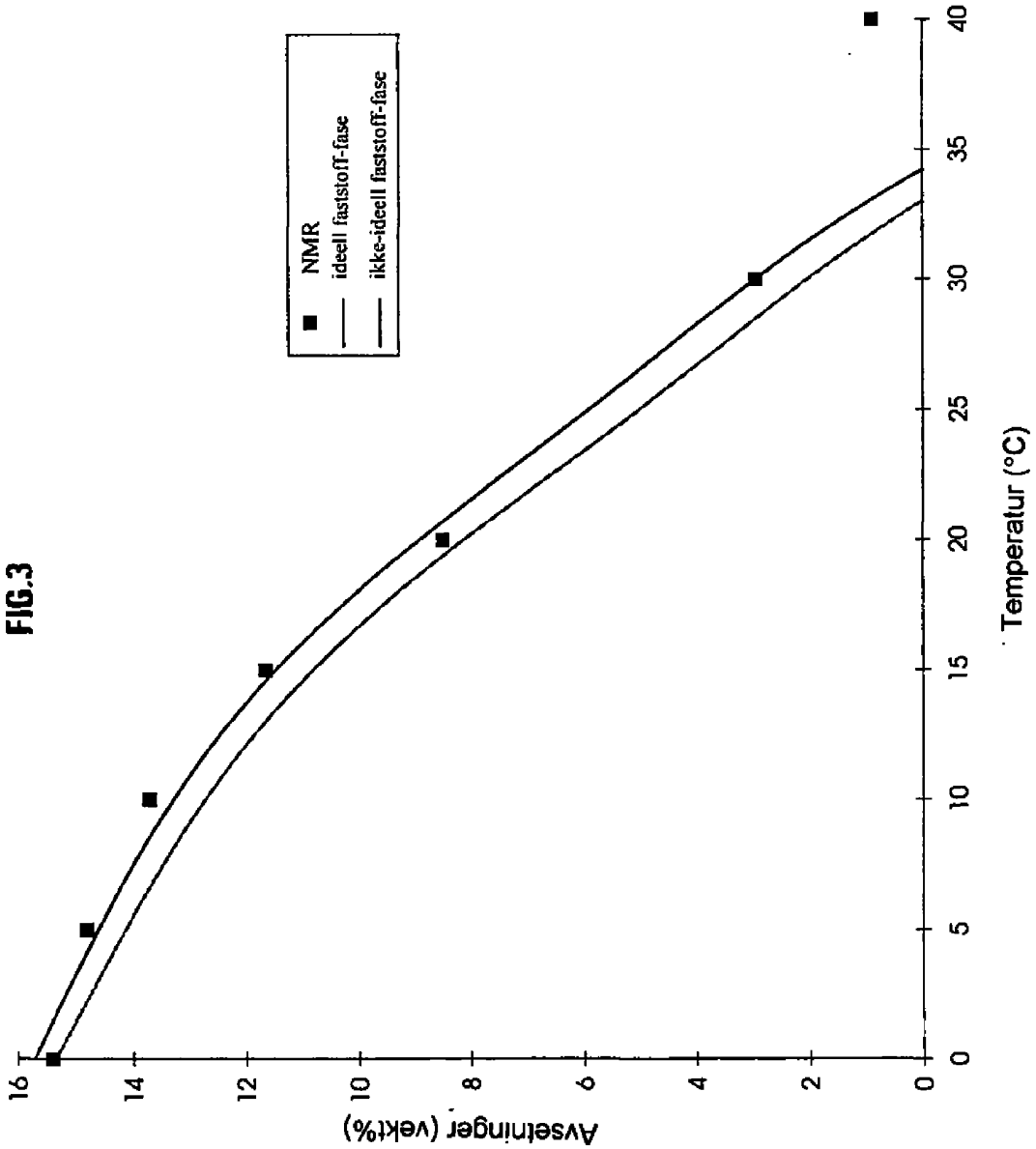
Molar masse

Skille mellom mettede, aromater,
harpikser og asfaltener

FIG.2

Pseudo-komponenter	vekt-prosent i fraksjon C_{20}-	vekt-prosent i råoljen
P1	18 %	8 %
P2	33 %	15 %
P3	22 %	10 %
P4	11 %	5 %
P5	16 %	7 %
Totalt	100 %	45 %
Pseudo-komponent	vekt-prosent i fraksjon C_{20}+	vekt-prosent i råoljen
P6	27 %	15 %
P7	6 %	3 %
P8	27 %	15 %
P9	40 %	22%
Totalt	100 %	55 %

FIG.3


NMR
ideell faststoff-fase
ikke-ideell faststoff-fase
Avsetninger (vekt%)
Temperatur (°C)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
5
10
15
20
25
30
35
40

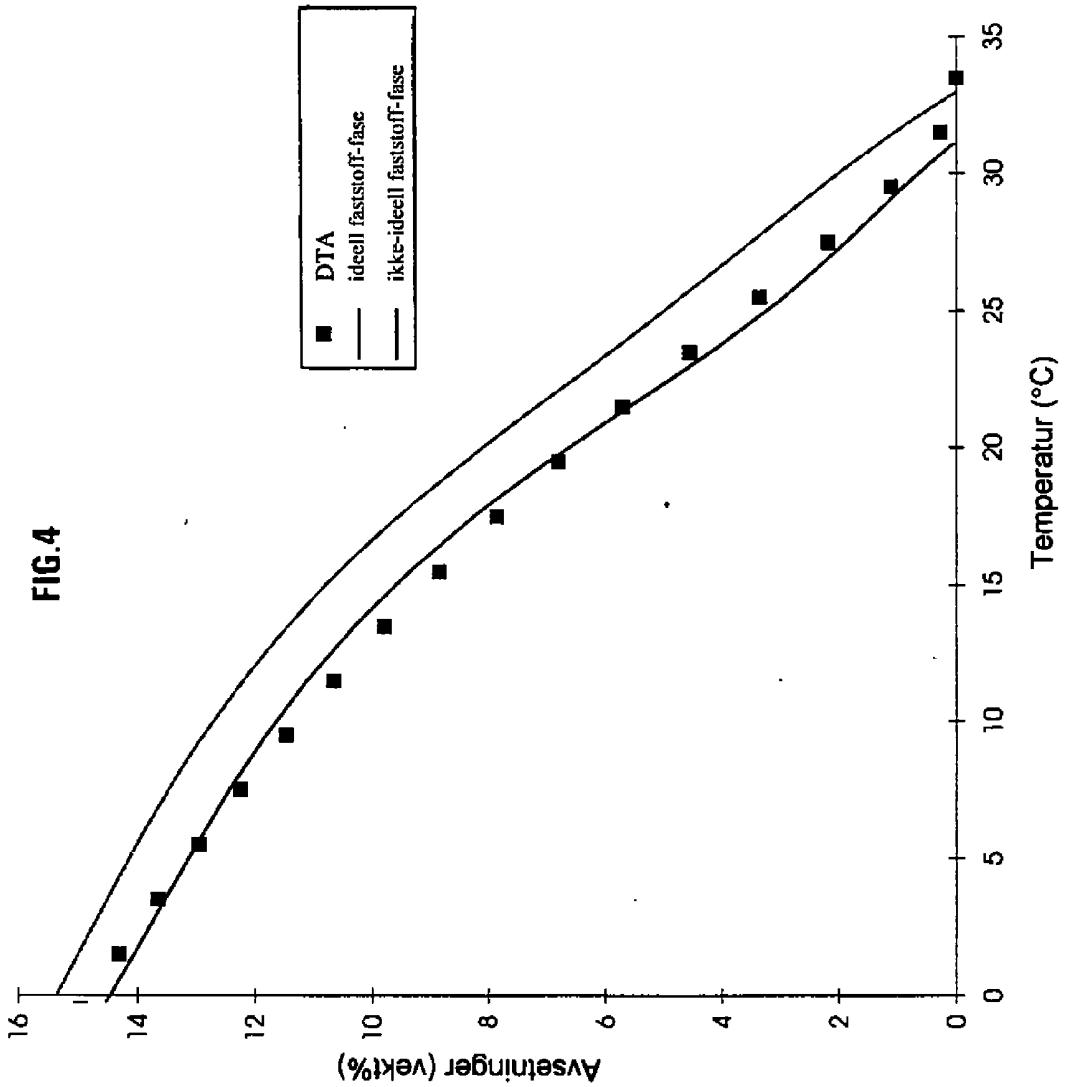

DTA
ideell faststoff-fase
ikke-ideell faststoff-fase
Avsetninger (vekt%)
Temperatur (°C)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
5
10
15
20
25
30
35

FIG.4

FIG.5

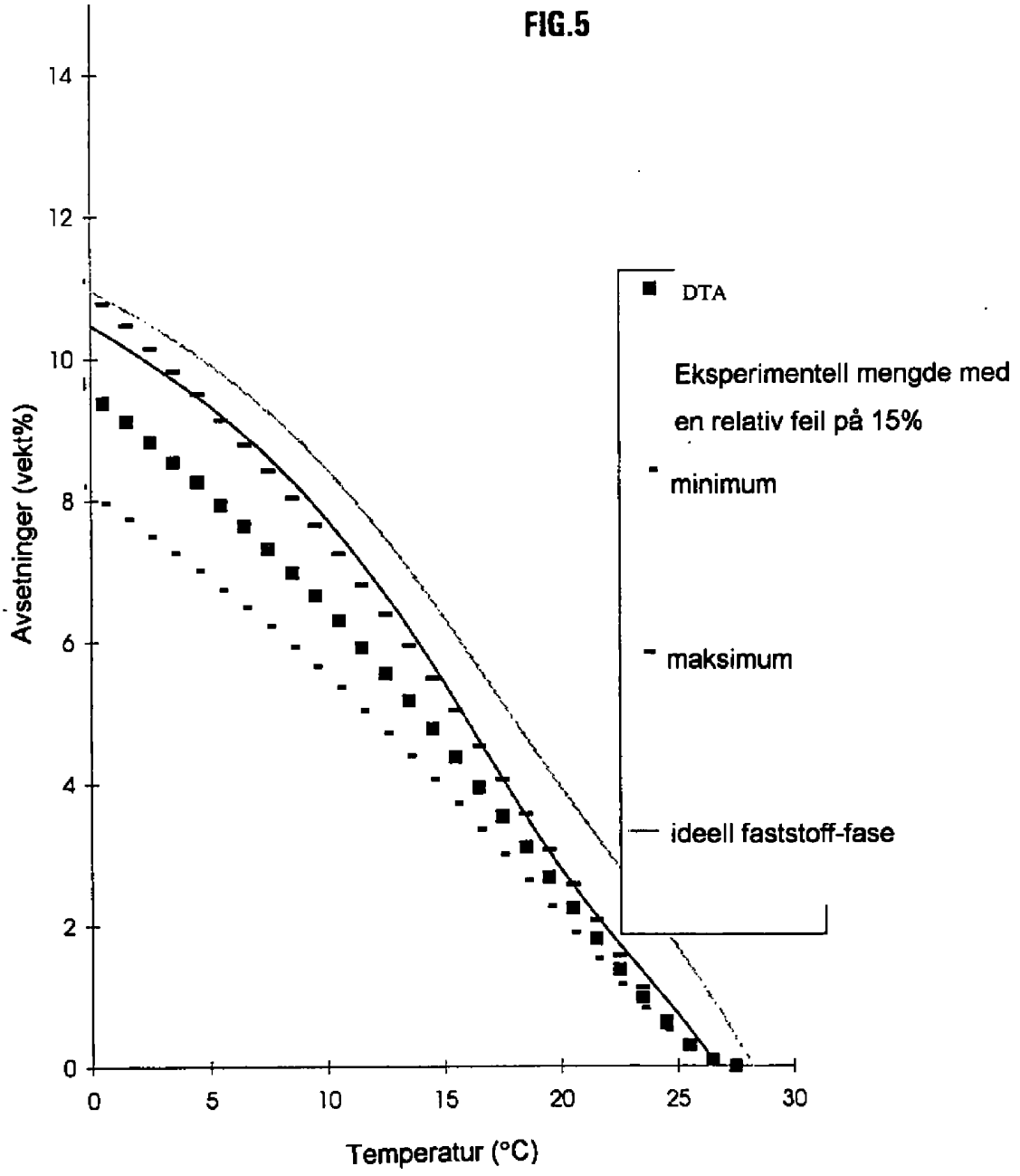

14
12
10
8
6
4
2
0
0
5
10
15
20
25
30
Avsetninger (vekt%)
Temperatur (°C)
DTA
Eksperimentell mengde med en relativ feil på 15%
minimum
maksimum
ideell faststoff-fase

FIG.6

Gruppenes natur	Antall grupper
kvaternært karbon: C	2,09
tertiært karbon: CH	23,32
sekundært karbon: CH_2	58,75
primært karbon: CH_3	15,84
totalt	100

FIG.7

Gruppenes natur	Antall grupper
kondensert aromatisk karbon: Ccon.	10,83
forgrenet aromatisk karbon: Cbran.	17,92
sekundært aromatisk karbon: CaroH	16,04
kvaternært karbon: C	1,12
tertiært karbon: CH	9,85
sekundært karbon: CH_2	35,29
primært karbon: CH_3	8,95
totalt	100