



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **176156**

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> G 01 N 25/02

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	922469	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	22.06.92	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	22.06.92	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	23.12.93		
(44) Utlegningsdato	31.10.94		

(71) Patentsøker Norsk Hydro AS, 0240 Oslo, NO  
(72) Oppfinner Per Fotland, Bergen, NO  
Knut Erik Grung, Mathopen, NO  
(74) Fullmektig Rita Lillegraven, Norsk Hydro AS, Oslo

(54) Benevnelse **Frengangsmåte for bestemmelse av voksutfellingstemperatur og mengde voks i råolje e.l.**

(56) Anførte publikasjoner GB A 2046167, GB A 2164160, US 4602870  
Izvestija Vysshikh Uchebnykh Zavedenji, vol. 20, nr. 6, 1977, E.A. Aleksandrova, Lobachev, side 52-56  
T. Hagemann, "UNDERSØKELSE AV TEMPERATURENE FOR PARAFINERS FASEOMVANDLING VED DILATOMETRISKE OG TERMOGRAFISKE METODER", s. 1-4  
Industrial and Engineering Chemistry, vol. 59, nr. 10, okt. 1967, R.H. Jacoby og L. Yarborough, sidene 48-62

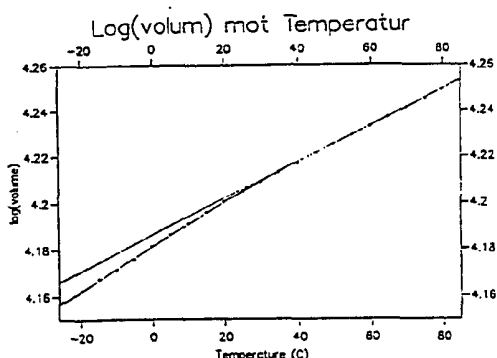
(57) Sammendrag

Oppfinnelsen vedrører en metode for bestemmelse av voksutfellingstemperatur ("wax apperance point") og mengde voks i petroleumsprodukter, samt utstyr dertil.

Voksutfellingstemperaturen bestemmes ved å måle volumendringen som funksjon av temperaturen, idet utfellingspunktet fremkommer som et avvik i dette kurveforløpet.

Mengde utfelt voks bestemmes ved å sammenlikne det målte volumforløp som funksjon av temperaturen, med det beregnede.

Utstyret som anvendes hertil omfatter en trykkcelle som er plassert i et termostatbad, til hvilken det er koblet en styringsenhet for lesing og setting av trykk, temperatur og volum.



Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for bestemmelse av voksutfellingstemperatur ("wax appearance point") og mengde voks i råolje e.l.

Olje eller hydrokarbonfluid har en kompleks sammensetning og antall enkeltkomponenter er så stort at det i praksis er vanskelig å anslå. Det skilles mellom rettkjedede parafiner (n-parafiner), forgrenede parafiner (iso-parafiner) naftener (sykloparafiner) og aromater. Videre finnes det mindre mengder av forbindelser som asfaltener og resiner. Dette er forbindelser som inneholder heteroatomer (oksygen, nitrogen og svovel) samt tungmetaller. Det er også viktig å skille mellom stabilisert olje (uten gass) og reelle fluid (med gass, slik det forekommer i reservoaret). I reelle fluid er innholdet av lette hydrokarboner ( $C_1$  til  $C_6$ ) i størrelsesorden 20 mol% høyere enn for stabilisert olje.

For de rettkjedede parafiner er endringen i fysikalske egenskaper proporsjonal med økende kjedelengde. De forgrenede parafiner har mindre forutsigbare egenskaper. Økende grad av forgrening vil i de fleste tilfeller føre til reduksjon av kokepunkt og smeltepunkt. Innholdet av de forskjellige parafin-isomerene i en "vanlig" Nordsjø-olje vil være fordelt slik at det er høyest innhold av rettkjedede parafiner og kun små mengder av hver enkelt isomer. Dette har sin årsak både i den geologiske opprinnelsen til olje, forholdene i kildebergartene og reservoaret, samt det store antall mulige isomerer med samme karbonkjedelengde.

For voksutfelling betyr dette at en god karakterisering av det utfelte materialet blir meget vanskelig. Utfellingene vil være anriket på normal-parafiner grunnet det høyere innhold av disse komponentene, samt at smeltepunktene for n-parafiner er vesentlig høyere enn for de fleste andre komponenter i oljen. Modeller som tar utgangspunkt i en voksfraksjon som er oppløst i resten av oljen må derfor ha en god analytisk beskrivelse av sammensetningen av hele fluidet, både fast og flytende fase. Med de analytiske teknikker som finnes i dag er dette ikke et realistisk krav.

Innholdet av lette komponenter i fluidet vil påvirke løseligheten til de mer langkjedede komponentene ved en gitt temperatur. I tillegg vil trykkøkningen, som funksjon av økt innhold av lette komponenter, ha effekt på egenskapene til komponentene i olje og derfor også løselighet. Nettoeffekten av øket trykk og øket innhold av lette komponenter, vil derfor være avhengig av totalkomposisjonen.

Tradisjonelle metoder for bestemmelse av voksinnhold i olje er "wax appearance point" ved polarisasjonsmikroskopi, "pour point" og UOP-voxsinhold.

Mikroskopi. En dråpe olje (varmet til 80°C) legges mellom to objektivglass. Oljen betraktes igjennom et mikroskop (125x forstørrelse). Polarisert lys sendes gjennom oljefilmen og videre gjennom et polarisasjonsfilter som da slukker ut alt lys. Ved krystalldannelse i oljen, vil det polariserte lyset dreies og ikke bli utslukket av filteret. Dette observeres gjennom mikroskopet som lysende flekker, svarende til vokskrystaller. Metoden er avhengig av tykkelsen på voksfilmen, nedkjølingshastigheten (underkjøling, likevekt) og den er operatøravhengig. Videre er det sannsynlig å anta at oljens komposisjonelle sammensetning vil påvirke graden av underkjøling og likevektstiden for dannelse av vokskrystaller. Det er også generelt å foretrekke et system som måler "wax appearance point",

WAP, ved likevekt og ikke ved kjøling med en gitt rate slik som

denne metoden beskriver. Denne metoden kan bare anvendes på stabiliserte oljer.

Pour Point. Denne metoden utføres i henhold til ASTM D97-66 (1980 part 23). Pour point er definert som den temperatur hvor det ikke er bevegelse i prøven når prøveflasken blir holdt horisontalt i 5 sekunder. Prøven blir kjølt fra 80 grader med en rate på 12 grader/time, og pour point blir sjekket hver 2°C. Metoden gir et mål for flytegenskapene til stabilisert olje.

UOP-voksinnhold. Denne metoden er beskrevet av Burger, E.D. et.al J.Pet. Tech., 1981 (june), 1075-1086. Metoden går ut på å bestemme de bestanddelene av oljen som er uløselig i aceton ved -18 °C. Dette er en definisjon på voks som er vanskelig å relatere til det reelle voksinnhold. Videre er den ikke anvendbar for reelle fluid.

Fra Izvestija Vysshikh Uchebnykh Zavedenij, Vol. 20, nr. 6, (1977), E.A. Aleksandrova et al., s. 52-56 er det rapportert en undersøkelse av temperaturer for parafiners faseomvandling ved dilatometriske og termografiske metoder. Parafinene i henhold til denne publikasjonen består stort sett av én eller et begrenset antall kjente forbindelser som det derved ikke er vanskelig å karakterisere hverken i flytende eller fast fase. Metoden for bestemmelse av krystallisasjonstemperatur ifølge denne publikasjonen bygger på at den temperatur ved hvilken man kan iaktta både en skarp endring i kontraksjonens størrelse og temperatureffekter sammenfaller med krystallisasjonsstruktur-dannelsen. Dette prinsippet benyttes også ved "polarisasjonsmikroskopi" og "pour point".

Ved design av utbyggingsløsninger for marginale oljefelt (sub-sea løsninger etc.) kan det være av avgjørende betydning om effekten av lette komponenter og øket trykk er positiv eller negativ på "wax apperance point", "pour point" og mengde voks som funksjon av temperatur. Dette på bakgrunn av kostnadene som er forbundet med inhibering av voks, pig'ingsfaciliteter på rørledningssystemer, isolering og eventuell injeksjon av

løsemidler og varm olje. Videre vil det være av interesse å ha kjennskap til temperatur for geldannelse ved innstenging av rørledningen og eventuelle problemer med oppstart etter en slik geldannelse. Voksavsetning kan også føre til problemer ved inspeksjon av rørledninger for korrosjon etc.

Det finnes i dag ingen akseptert metode for bestemmelse av "wax apperance point" og mengde voks i reelle fluid.

På bakgrunn av dette var det derfor ønskelig å utvikle en fremgangsmåte for å bestemme "wax apperance point" og mengde voks ved reelt trykk og gassmetning. Fremgangsmåten som utgjør foreliggende oppfinnelse tar utgangspunkt i faseendringer i fluidet ved endring av temperaturen. Dette har den fordel at det måles på en endring i fluidets egenskaper som direkte kan forklares med overgang fra flytende til fast fase.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan anvendes på fluid med den metningsgrad og trykk som er aktuell for de forskjellige felt-løsninger. Effekten av endringer på fluidet ved f.eks. tilsats av inhibitor eller blanding av forskjellige fluider i transportrørledninger etc. kan enkelt studeres.

Fremgangsmåten for å bestemme voksutfellingstemperaturen i petroleumsprodukter ifølge oppfinnelsen, er karakterisert ved at utfellingspunktet fremkommer som et avvik fra et rettlinjert kurveforløp når logaritmen til volumet ( $\ln V$ ) plottes mot temperaturen ( $T$ ), slik det er angitt i krav 1. Videre er metoden for å bestemme mengde utfelt voks karakterisert ved at tettheten til fast og flytende voks estimeres, samt at volumendringen som skyldes utfelling, bestemmes ved å sammenlikne det målte volumforløpet med et beregnet, hvoretter mengden utfelt voks kan bestemmes, slik det er angitt i krav 2.

Oppfinnelsen skal i det etterfølgende beskrives nærmere ved hjelp av eksempel med henvisning til vedføyde figurer, der:

- Fig. 1 viser en skjematisk fremstilling av utstyret i henhold til oppfinnelsen,
- Fig. 2 viser et diagram av et målt volumforløp av en olje som funksjon av temperaturen,
- Fig. 3 viser et diagram av logaritmen til volumet som funksjon av temperaturen ved bruk av data fra Fig. 2, og
- Fig. 4 viser et diagram for bestemmelse av mengde utfelt voks ved bruk av data fra Fig. 2.

Utstyret er visuelt fremstilt i Fig. 1, hvor symbolene 1-7 står for:

1. Termostatbad, luft.
2. Trykkcelle med prøve.
3. Pumpe med motor for å regulere trykket.
4. Trykksensor.
5. Temperatursensor.
6. Volumavlesning.
7. Styringsenhet for lesing og setting av trykk, temperatur og volum.

Ved nedkjøling av olje uten utfelling av faste faser, vil oljen følge en normal eksponentiell volumavhengighet til temperaturen. Hvis ikke temperaturintervallet er for stort kan man anta at den termiske ekspansiviteten,  $\alpha$ , er konstant og definert som vanlig;

$$\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha \quad (1)$$

der  $V$  er prøvens volum,  $T$  temperaturen og  $p$  angir konstant trykk ved deriveringen. Denne kan integreres på vanlig måte og man kommer frem til følgende ligning;

$$V = V_0 e^{\alpha(T-T_0)} \quad (2).$$

Integrasjonen er foretatt fra  $T_0$  til  $T$  som gir volumene  $V$  og  $V_0$ .

Ved å overføre en oljeprøve til en volumetrisk kalibrert trykkcelle, sette trykket til en gitt verdi og foreta avlesninger ved likevekt, kan volumet  $V$  følges som en funksjon av temperaturen  $T$ .

Utfelling av en fast fase vil føre til at ovenstående ligninger ikke lengre gjelder for totalsystemet (fast + flytende). Systemet er nå heterogent og de enkelte faser skal ideelt behandles hver for seg.

Faste krystallinske faser har som regel større massetetthet enn de korresponderende flytende faser. Ved faseoverganger av rene komponenter fremkommer derfor et sprang i volum målt mot temperatur. Olje er, som beskrevet, en blanding av mange komponenter og forholdene blir derfor mer komplekse. Når frysepunktet for en del av voksen nås, vil disse komponentene felle ut. Dette medfører en tetthetsforandring som igjen kan observeres som volumendring utover det som er beskrevet i ligningene ovenfor.

Med andre ord, fra voksutfellingstemperatur og ned vil endringen i volum inneholde to bidrag; 1) ekspansiviteten til den flytende fasen og 2) volumdifferansen mellom fast og flytende voks.

Målinger viser at utfelling av voks kan detekteres ved å måle volum som en funksjon av temperatur ved konstant trykk. Volumendringen kan, som nevnt ovenfor deles inn i to bidrag. Størrelsen på bidraget fra faseovergangen er avhengig av mengde voks som feller ut pr. grad. Fig. 2 viser et målt volumforløp av en olje. Som man ser er volumendringen som skyldes faseovergangen

liten, men detekterbar.

Alle målingene ble foretatt i en optisk celle 2 som vist i Fig. 1, det vil si at hele prøvevolumet var synlig. Det visuelt observerte voksutfellingspunkt var i meget god overensstemmelse med volumobservasjonene. Denne råoljen var gjennomskinnelig både med laserlys og vanlig lys. Voksutfellingen kunne observeres som en sterk økning i lysspredningen fra laserstrålen samt at utfellingen var synlig ved bruk av vanlig lys.

Voksutfellingen er således bestemt ved to uavhengige metoder og resultatene er overensstemmende.

Den enkleste metode for å bestemme utfellingstemperatur er å linearisere ligning 2. Ved å ta logaritmer på begge sider av ligningen fremkommer en rett linje;

$$\ln V = \ln V_0 + \alpha(T - T_0) \quad (3).$$

De målte størrelser er  $V$  og  $T$ . Grafisk lager man da et plott av  $\ln V$  mot  $T$ . Hvis oljen ikke inneholder utfelt voks, vil punktene ligge på en rett linje. Ved voksutfelling vil man observere signifikante og systematiske avvik fra denne linjen. Denne teknikken forutsetter ikke at man bestemmer  $V_0$  og  $T_0$ . Ligning 3 kan også skrives;

$$\ln V = \ln V_0 - \alpha T_0 + \alpha T = \text{Const.} + \alpha T \quad (4)$$

der  $V_0$  og  $T_0$  er samlet i konstanten. Fig. 3 viser resultatet av denne prosedyren på data fra Fig. 2. Vi ser at utfellingspunktet er lettere å observere i Fig. 3 enn i Fig. 2.

Ved å estimere tettheten til fast og flytende voks, samt måle volumendringen som skyldes faseovergangen, kan mengde voks utfelt bestemmes. Volumet måles som funksjon av temperaturen, og trykket holdes konstant. Tettheten til fast og flytende voks estimeres. Volumendringen som skyldes utfelling, bestemmes ved å sammenlikne



det målte volumforløpet med et beregnet. Mengden utfelt voks bestemmes således ved hjelp av formelen for masse;  $m = \rho * V$ , der  $m$  = masse,  $\rho$  = tetthet og  $V$  = volum. Fig. 4 viser et resultat av denne prosedyren. Tettheten til flytende voks i blanding er vanskelig å estimere. Resultatene må derfor brukes med forsiktighet.

#### PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte for bestemmelse av voksutfellingstemperatur i råolje e.l. ved å måle volumet ( $V$ ) som funksjon av temperaturen ( $T$ ), idet trykket holdes konstant, k a r a k t e r i s e r t ved at utfellingspunktet fremkommer som et avvik fra et rettlinjert kurveforløp når logaritmen til volumet ( $\ln V$ ) plottes mot temperaturen ( $T$ ).
2. Fremgangsmåte for bestemmelse av mengde utfelt voks i råolje e.l. ved å måle volumet ( $V$ ) som funksjon av temperaturen ( $T$ ), idet trykket holdes konstant, k a r a k t e r i s e r t ved at tettheten til fast og flytende voks estimeres, samt at volumendringen som skyldes utfelling, bestemmes ved å sammenlikne det målte volumforløpet med et beregnet, hvorefter mengden utfelt voks kan bestemmes.

176156

Fig. 1

UTSTYR FOR VOLUMMÅLING AV  
PETROLEUMSPRODUKTER

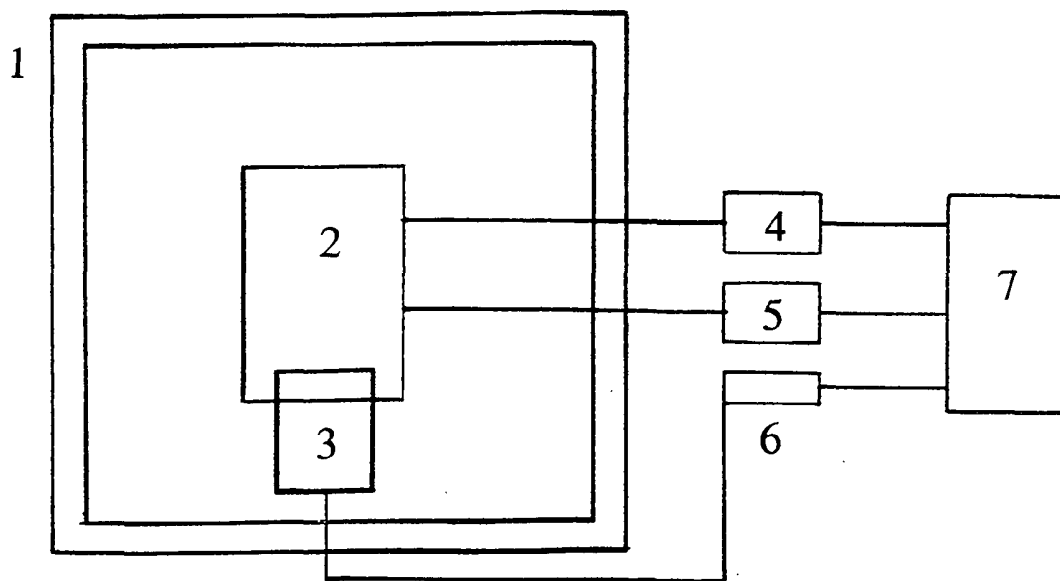


Fig. 2

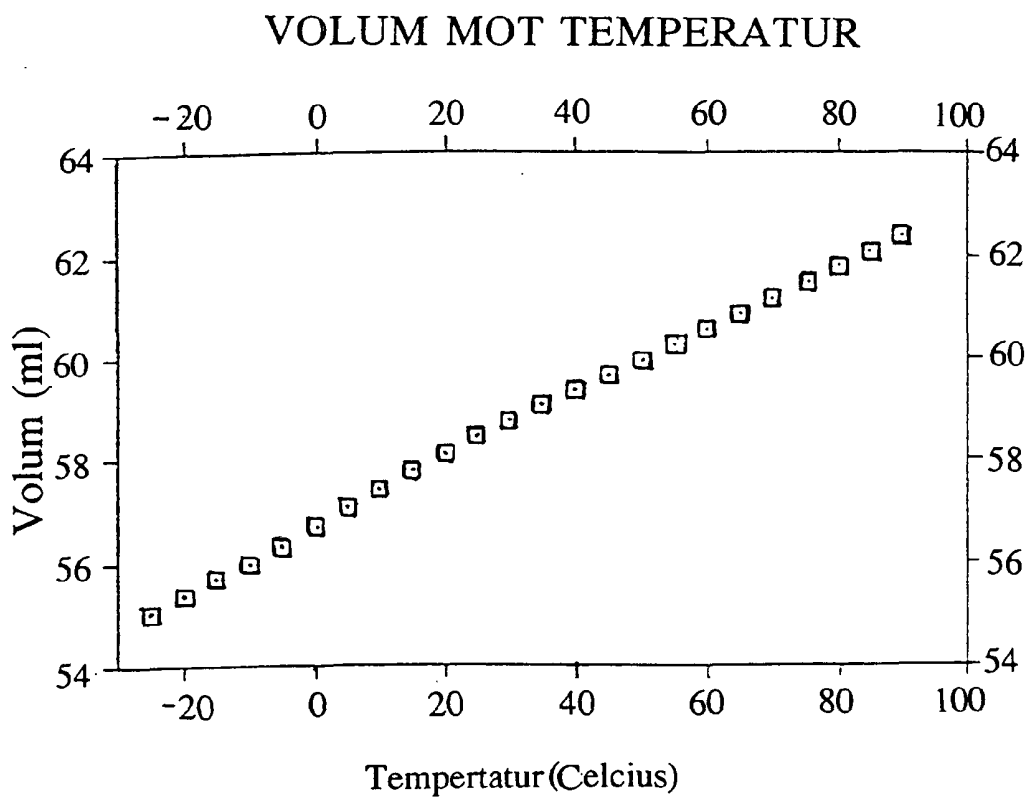


Fig. 3

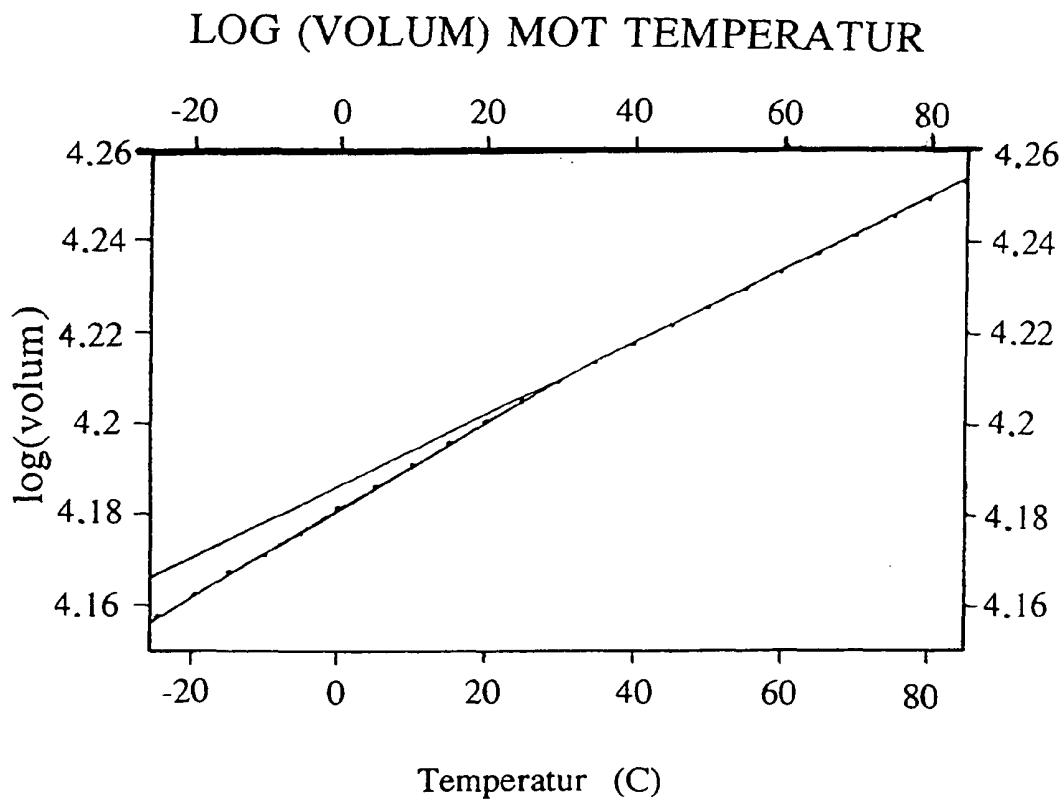


Fig. 4

