

Termodynamiske modeller for produktionskemikaliers egenskaber

Ny teknologi til beregning af faseligevægte for associerende systemer i olieindustrien

Af **Samer O. Derawji, Michael L. Michelsen, Georgios M. Kontogeorgis, og Erling H. Stenby, Institut for Kemiteknik, DTU**

Ved produktion og efterfølgende behandling af råolie og naturgas anvendes et antal kemikalier såsom polymerer, overfladeaktive stoffer, emulsionsbrydere og hydratinhibitorer mhp. at sikre optimale driftsbetingelser og at undgå produktionsstop. Af hensyn til bl.a. miljøbelastninger er det ønskeligt at begrænse den anvendte mængde så meget som muligt.

Kemikalietsætningen bruges hovedsageligt inden for boring, produktion, og injektion. Her ses på forbruget til produktion, specielt til inhibering af gashydratdannelse.

Gashydrater er sne- eller islignende forbindelser, der indeholder vand og lette kulbrinter, som under ugunstige forhold kan udfældes i rørledninger og tilstoppe dem. Det stopper produktionen, hvilket giver store økonomiske tab. Ved transport over kortere afstande kan opvarmning af rørledningen forhindre udfældning, men ved transport over længere afstande er kemikalietsætningen nødvendig.

Ved tilsætning af inhibitorer opnås samme effekt som ved brug af kølervæske i en bil: frysepunktet for vand og dermed temperatur, hvor hydratudfældning finder sted, reduceres. De mest brugte hydratinhibitorer er methanol og ethylenglycol (MEG).

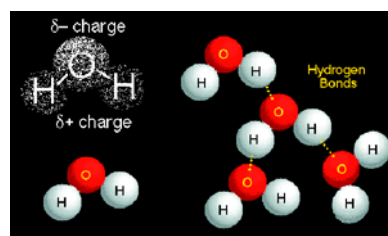
Begge forbindelser (især methanol) er skadelige for miljøet, og man ønsker ikke at tilsætte mere end nødvendigt. Man skal derfor kunne beregne den tilsætning, der under givne temperatur- og trykforhold kræves for at sikre mod hydratudfældning. I princippet kan - og skal - dette fastlægges eksperimentelt, og i praksis ønsker man ved modellering på basis af relativt få (kostbare og tidskrævende) eksperimenter at beregne forholdene under ændrede betingelser.

Det er grunden til, at Center for Faseligevægte og Separationsprocesser (IVC-SEP) ved Institut for Kemiteknik, DTU, i 1999 iværksatte et ph.d.-projekt i samarbejde med Statoils forskningscenter i Trondheim. Formålet var at udvikle en termodynamisk model for fordelingen af produktionskemikalier mellem vand-, gas- og oliefasen.

Problemstillingen

Traditionelt bruges der inden for olie-gasområdet kubiske tilstandsligninger til at beskrive, hvordan blandingens komponenter fordeler sig mellem de forskellige faser. Kubiske tilstandsligninger er simple, kan let parameteriseres til olie-blandinger og giver fremragende resultater for gas-væskeligevægt, hvis blot blandingen ikke indeholder polære forbindelser som vand, methanol og ethylenglycol. Sådanne komponenter giver anledning til dannelse af en tredje, vandrig fase og nødvendiggør, at tilstandsligningen modificeres, hvis den skal give en korrekt beskrivelse af fordelingen af de forskellige komponenter mellem de tre faser.

Den termodynamiske opførsel af f.eks. vand, methanol og



Figur 1. Hydrogenbinding for vand. Det hvide H er hydrogen og det røde O er ilt.

ethylenglycol, som f.eks. i form af et kogepunkt, der er langt højere end forventeligt (på basis af stoffernes molekylvægt), kan forklares med hydrogenbindinger. En illustration af hydrogenbindingsfænomenet er vist for vand i figur 1.

Hydrogenbindingen dannes mellem det elektronegative iltatom og det elektropositive hydrogenatom. Hydrogenbindinger forekommer normalt i de molekyler, hvor elektronerne er delvis forskudt (polariseret) til det mest elektronegative atom såsom ilt, kvælstof eller fluor, som bindes med hydrogenatomet. Hydrogenbindinger kan både forekomme mellem to identiske molekyler (association, figur 1) eller to forskellige molekyler (solvation). Typiske værdier for energien i en hydrogenbinding kan variere mellem 15-60 kJ/mol [1]. Hydrogenbindinger er sædvanligvis stærkere end van der Waals binding (5-7 kJ/mol [2]) og radikalt svagere end den kovalente binding (~400 kJ/mol [2]).

Det er derfor naturligt at forsøge at udvide den kubiske tilstandsligning på en måde, der eksplicit tager højde for tilstedeværelsen af hydrogenbindinger. Det er gjort i den såkaldte CPA-model (Cubic Plus Association) [3], der har adapteret et associationsled fra den teoretisk velfunderede, men komplicerede SAFT-model (Statistical Association Fluid Theory) [4].

CPA tilstandsligningen er givet ved

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a_0(1+c_1(1-\sqrt{T_r})^2)}{V(V+b)} - \frac{RT}{2V} \left(1 - \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i})$$

hvor P er trykket, R er gaskonstanten, T er temperaturen, T_r er den reducerede temperatur, V er den molære volumen, ρ er den molære densitet, x_i er molbrøken for molekyle i , X_{A_i} er molbrøken for molekyle i som ikke er bundet til site A og g givet ved

$$g = \frac{1}{1 - 0.475bp}$$

X_{A_i} kan beregnes ved at løse følgende ligningssystem

$$X_{A_i} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j} \Delta_{A_i B_j}^{A_i B_j}}$$

hvor B_j indikerer summation over alle sites. $\Delta_{A_i B_j}^{A_i B_j}$, associationsstyrken mellem site A på molekyle i og site B på molekyle j er givet ved

$$\Delta_{A_i B_j} = g \left[\exp \left(\frac{\epsilon_{A_i B_j}}{RT} \right) - 1 \right] \frac{b_i + b_j}{2} \beta_{A_i B_j}$$

hvor $\epsilon_{A_i B_j}$ og $\beta_{A_i B_j}$ er henholdsvis associationsenergien og associationsvolumenet.

Ud over de tre renkomponentparametre (a_0 , c_1 , b), der indgår i den konventionelle kubiske tilstandsligning, kræves yderligere to parametre til at beskrive den kemiske binding, et »associationsvolumen«, der er et mål for bindingens styrke og en »associationsenergi«, der er et mål for dens temperaturafhængighed.

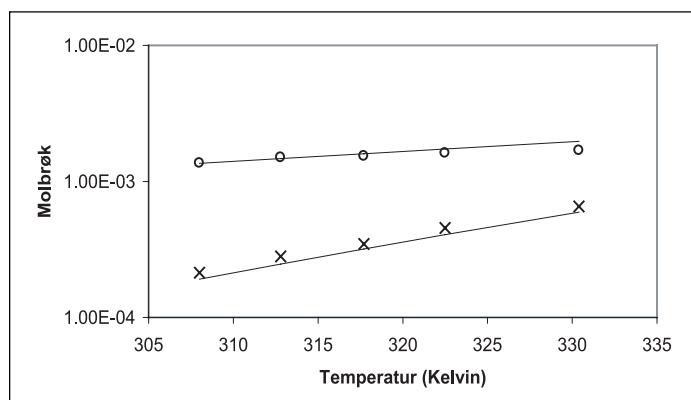
CPA's udvikling

Udfordringen i CPA-modellen er at kunne beskrive hydrogenbindingens natur for det betragtede associerende molekyle. Lad os tage ethylenglycol (MEG), der er vist i figur 2.



Figur 2. MEGs ($C_2H_6O_2$) molekylstruktur.

Det ses på MEG's molekylstruktur, at der er seks »sites«, hvor hydrogenbindingen kan finde sted, fire steder på iltatomerne (fire »lone pairs«) og to steder på hydrogenatomerne. MEG er modelleret som et 4-sites molekyle, da det kan anskues som to alkoholmolekyler, der indeholder to hydroxylgrupper. Alkohol er med stor succes blevet modelleret som et 2-sites [5]. Man har eksperimentelt fundet ud af, at en hydroxylgruppe kan danne 1.8 hydrogenbindinger [6], hvad der stemmer rimeligt overens med denne antagelse.

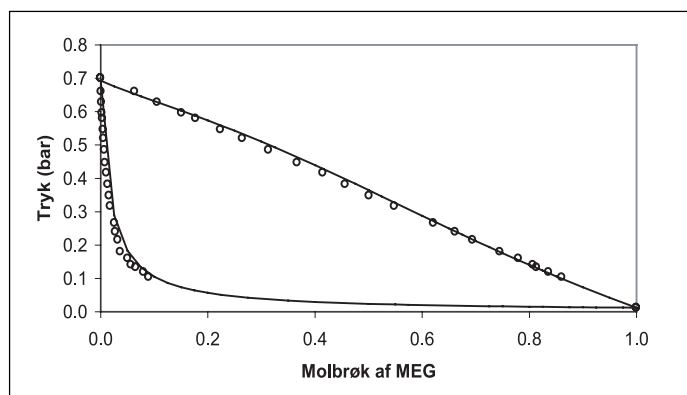


Figur 3. Korrelation af væske-væske-ligevægt for ethylenglycol (I) + hexan (II) med CPA: $\times$ angiver χ_1^I , eksperimentelt; $\circ$ angiver χ_2^I , eksperimentelt; fuldt optrukne og stiplede linjer angiver de tilsvarende molbrøker beregnet med CPA. I = glycolrig fase og II = kulbrinterig fase.

CPA-modellen valideres i realiteten på basis af en forudsigelse af sammensætningen af alle involverede stoffer i alle faser. Figur 3 viser en korrelation af den gensidige opløselighed af MEG (gashydratinhibitor) og hexan, som vha. CPA modelleres med stor nøjagtighed [7].

Figur 4 viser en korrelation af et tryk-sammensætningsdiagram for MEG-vand-blandingen, hvor der, i modsætning til MEG-hexan-systemet, er to associerende stoffer. Det nødvendiggør en beskrivelse af krydsassociation (solvation) mellem MEG og vand.

Derawi *et al.* [8] har foretaget en omfattende undersøgelse af krydsassociationens natur for glycoler, alkoholer og vand, og det ses, at de optimale kombinationsregler for »association-energien« er den aritmetiske regel og den geometriske regel for »associationsvolumen« parametrene. Figur 4 viser en



Figur 4. Korrelation af damp-væske ligevægt for MEG-vand blandingen ved $T = 363.15$ K. $\circ$, eksperimentelt; linje, CPA.

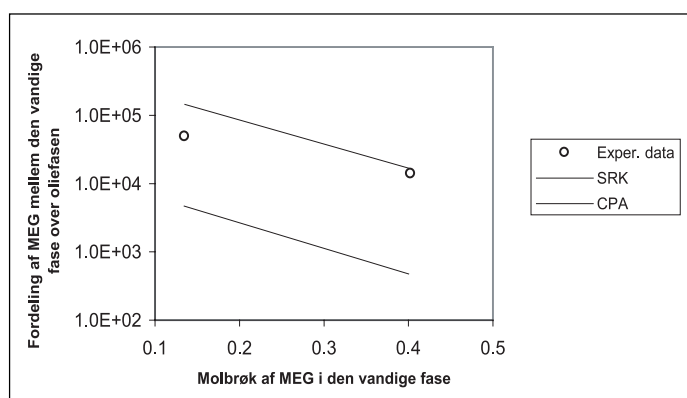
særdeles god overensstemmelse mellem de beregnede og eksperimentelle data med brug af disse kombinationsregler.

Korrelationerne for de binære systemer, som blev vist i figurerne 3 og 4, er ikke altid tilstrækkelige til at validere antagelserne om antal »sites« samt krydsassociationens natur for CPA. Spektroskopiske data (f.eks. FTIR) er i denne sammenhæng vigtige, da de kan bruges til at beregne hydrogenbindingens styrke og den associerende komponents monomerfraktion. Det er en del af projektets videreførelse.

Den traditionelle fremgangsmåde til at bekræfte antagelserne på, er at bruge CPA-modellen til at forudsige fasevægt for en multikomponentblanding. I figur 5 vises ethylenglycols fordeling mellem den vandige fase og kulbrintefasen (methylcyclohexan).

Figur 5 viser, at CPA-tilstandsligningen forudsiger fordelingskoefficienten for MEG mere nøjagtigt end den kubiske tilstandsligning, SRK, med samme antal parametre. Det fine resultat beror på associationsleddet i CPA-modellen, som eksplicit tager højde for hydrogenbindingens vekselvirkning i blandingen.

Med denne nyudviklede teknologi er der et højt potentiale for, at olieindustrien kan optimere forbruget af gashydratinhibitorer (besparelse af penge) samt reducere udslippet af kemikalierne til miljøet.



Figur 5. Forudsigelse af fordelingskoefficienten af MEG mellem den vandige fase og den organiske fase for systemet MEG/vand/methan/methylcyclohexan med CPA- og SRK-modellerne ved 323 K og 70 bar.

Industrien har behov for at udvide CPA-modellen til andre associerende systemer såsom organiske syrer og alkanolaminer. CPA-modellen har vist sig at være velegnet til at modellere disse associerende systemer, og den kan være velegnet til andre associerende systemer.

På nuværende tidspunkt har både Statoil og BP givet tilsagn om støtte til IVC-SEP til videreudvikling af CPA til modelle-

Den aritmetiske regel for associationsenergien:

$$\varepsilon^{A B_j} = \frac{\varepsilon^{A B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}}{2}$$

Den geometriske regel for associationsvolumenet:

$$\beta^{A B_j} = \sqrt{\beta^{A B_i} \beta^{A_j B_j}}$$

ring af relevante systemer. CPA er også implementeret i softwaren SPECS, som IVC-SEP's 26 industrielle sponsorer får stillet til rådighed.

Forfatterne ønsker at takke Statoil R&D i Trondheim for et konstruktivt samarbejde og støtte til dette projekt.

E-mail-adresser:

Samer O. Derawi: sd@kt.dtu.dk

Michael L. Michelsen: mml@kt.dtu.dk,

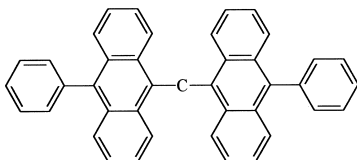
Georgios M. Kontogeorgis: gk@kt.dtu.dk og

Erling H. Stenby: ehs@kt.dtu.dk,

Referencer

1. Jeffrey, G. A. *An introduction to hydrogen bonding*; Oxford University Press (1997).
2. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and surface forces*; Academic Press (1985).
3. Kontogeorgis, G. M. et al. An equation of state for associating fluids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 4310-4318.
4. Huang, S. H. et al. Equation of state for small, large, polydisperse, and associating molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 2284-2294.
5. Kontogeorgis, G. M. et al. Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 1999, 158-160, 201-209.
6. Dixit, S. et al. *Molecular segregation observed in a concentrated alcohol-water solution*. Nature Vol. 416, 25 April 2002.
7. Derawi, S. O. et al. Application of the CPA equation of state to glycol/hydrocarbons liquid-liquid equilibria. (under trykning i *Fluid Phase Equilibria*)
8. Derawi, S. O. et al. Extension of the CPA equation of state to glycol-water cross-associating systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42(7), 1440-1477.

Nyt om...



Tripletcarben

Hideo Tomioka og kolleger ved Mie University har fremstillet det stof, hvis molekyler er afbildet i figuren.

Læg mærke til det centrale C-atom. Fra det udgår 2 enkeltbindinger til de 2 aromatiske systemer. På C-atomet er der 2 uparrede elektroner, og molekylet er derfor i en triplettilstand.

Stoffet er overraskende stabilt. Det henfalder med halveringstid 19 min.

I de kommende år vil vi sikkert høre meget om det og dets analoge. Freemantle forudsiger, at det vil indgå i jagten på organiske ferromagnetiske stoffer.

Bos

FREEMANTLE, M. 2001: Triplet carbene has long life. Serendipitous discovery may lead to organic ferromagnetic materials. *Chemical & Engineering News*. 13. august: 11.

Elektronisk datalogger

- fuld compliant med 21CFR part 11



Eurotherm udvider funktionaliteten i sin serie af elektroniske loggere. Alle loggere er fuld compliant med 21 CFR part 11, inklusiv den skæmløse enhed. Herudover kan vi levere GAMP (niveau 2) dokumentation på vores logger serie.

1 21CFR part 11 compliant

1 Batch styring

- 1 Remote opkøbling via PC samt stor software pakke
- 1 Max. 48 individuelle kanaler med egen konverter
- 1 Loghastighed ned til 125 ms (Også ved 48 kanaler)
- 1 Sanitær Touch SVGA TFT skærm 5,5" el. 12,1"
- 1 13,25 Mbyte intern flashram over skriv eller stop ved udløb
- 1 Max. 27 change over relæer
- 1 Max. 24 event indgange
- 1 Max. 36 beregningskanaler
- 1 Standard med Ethernet
- 1 3 1/2" diskette eller flashkort (Op til 1 gigabyte)
- 1 Tidssynkronisering af loggere via SNTP
- 1 Client og server file transfer som standard
- 1 RS 232/485 som option
- 1 Mulighed for kommunikation med PDA

Nyhed: Master kommunikation

- 1 Master kommunikation som muliggør tilslutning af andre instrumenter. Kommunikation sker via Ethernet Modbus TCP/IP og/eller via RS232/485.
- 1 Op til 16 instrumenter
- 1 Data fra eksterne instrumenter logges ligeledes i henhold til 21CFR part 11
- 1 Mulighed for at sende data til slave enhedene



invensys
EUROTHERM

EUROTHERM DANMARK A/S • Østmarken 7 • 2860 Søborg
Tlf.: 70234670 • Fax 70234660 • www.eurotherm.se