

УДК 665.6.035.6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ОСАЖДЕНИЯ ПАРАФИНОВ В ТРУБОПРОВОДАХ, ОСНОВАННОЕ НА АНАЛИЗЕ СОДЕРЖАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ В НЕФТИ

© 2021 г. Reza Salehi¹, Mohammad Reza Ehsani¹, Taraneh Jafari Behbahani^{2*}

¹ Кафедра химической и механической инженерии, химической инженерии,
Исфаханский технологический университет, Исфахан, Иран

² Научно-исследовательский институт нефтяной промышленности, п/я 14665-1998, Тегеран, Иран

* E-mail: jafari@ripi.ir

Поступила в редакцию 14.05.2017 г.

После доработки 09.11.2017 г.

Принята к публикации 11.05.2020 г.

Предлагается новая модель осаждения парафинов. Летучесть твердой фазы была рассчитана косвенным путем, исходя из летучести беспримесной жидкой фазы. С использованием результатов SARA-анализа сырую нефть разделили на пять псевдокомпонентов. Показатели растворимости были рассчитаны по уравнению Редлиха–Квонга с поправками Соаве, состав компонентов — по уравнению Рэшфорда Райса. Также был использован генетический алгоритм для большей точности определения температуры начала кристаллизации парафинов и массы парафинов. Среднее отклонение температуры начала кристаллизации парафинов составило 0.11% и 0.15% для моделей многокомпонентного твердого раствора и твердого раствора соответственно. Среднее отклонение массы парафинов составило 10.32% и 5.8% в моделях растворов соответственно. Результаты показали, что более точно спрогнозировать осаждение парафинов в трубопроводах можно в модели твердого раствора, чем в модели многокомпонентного твердого раствора. Оптимизированные параметры модели твердого раствора были более эффективными и оказывали динамическое воздействие. Модели многокомпонентного твердого раствора и твердого раствора совпали с экспериментальными данными. Не было логического объяснения влиянию асфальтенов на парафиновые осадки и температуру начала кристаллизации парафинов. В результате в процессе изучения пяти образцов сырой нефти асфальтены удалили, чтобы исследовать влияние на процентное содержание парафинов и температуру начала кристаллизации парафинов. Результаты показывают, что после удаления асфальтенов уменьшились температура начала кристаллизации парафинов и процентное содержание парафинов.

Ключевые слова: масса парафинов; асфальтены; температура начала кристаллизации парафинов; генетический алгоритм

DOI: 10.1134/S2782385721010119

Нефть представляет собой смесь легких и чрезвычайно вязких тяжелых углеводородов (УВ), включая ароматические УВ, смолы, асфальтены, парафины. Температура, давление и состав жидкой нефти в пласте могут способствовать осаждению тяжелых УВ. Растворимость парафинов снижается с повышением температуры сырой нефти. Из-за разности растворимости парафинов и нефтей и градиента температуры нефти возникает градиент температуры растворимости парафинов [1, 2]. Осаждение парафинов — серьезная проблема, которая может вызвать снижение производства, увеличение денежных затрат, падение давления, повышение вязкости

и изменение поведения жидкости с ньютоновского характера на неньютоновский [3, 4]. Педерсон и др. предложили модель диагностики осаждения парафинов с применением преобразованной модели Вона; они использовали преобразованную теорию регулярных растворов для описания неидеальности твердых и жидких фаз, в их модели были рассмотрены парафины, нафтены и ароматические нефтепродукты. Педерсон использовал кубическое уравнение состояния для систематичного описания жидкой фазы в расчетах равновесия твердое вещество–жидкость и равновесия жидкость–пар [4, 5]. Коутинхо и др. использовали теорию Флори–Хаггинса, их

модель соответствовала экспериментальным данным, полученным при низком давлении. Затем они предложили модель, которая использовала параметр характеристической энергии для большей точности результатов и использовали модель Уилсона для расчета коэффициента активности [6, 7]. Паули и др. усовершенствовали модель Коутинхо, применив уравнение состояния Соаве–Редлиха–Квонга, GE, и параметр характеристической энергии для определения летучести жидкости; данная модель проявила высокую точность при проведении испытаний при высоком давлении [8]. Табатабай-Неджад и Ходапана рассмотрели параметры, подходящие для описания поведения твердой фазы. Они использовали теорию регулярных растворов и кубическое уравнение состояния для описания поведения системы жидкость–пар. Полученные ими результаты проявили высокую точность соответствия экспериментальным данным, полученным в результате исследований легких УВ [9]. Хаксар и др. применили генетический алгоритм и нейронные сети для прогнозирования осаждения парафинов. Если сравнить модель многокомпонентного твердого раствора с их моделью, то видно, что полученные ими результаты соответствуют экспериментальным данным [10]. Ремолина и Мартин, рассмотрели новый подход, объединяющий идеальный раствор и многокомпонентную твердую фазу. Результаты показали небольшое расхождение с полученными экспериментальными данными [1]. Ф. Эсмаилзаде и др. [11] описали жидкую и твердую фазы, применив коэффициент активности. Были использованы следующие модели коэффициентов активности: модели UNIQUAC, UNIFAC, Уилсона, идеального раствора и теория регулярных растворов. Результаты показали, что более подходящей, чем модели [11], является модель Уилсона. Авторы Жи и др. [12] рассчитали летучесть жидкой фазы при помощи уравнений Соаве–Редлиха–Квонга и Пенга–Робинсона и определили коэффициент активности твердой фазы по универсальной квазихимической модели коэффициента активности UNIQUAC. Янг и др. использовали регулярный раствор для расчета коэффициента активности жидкой фазы и регулярного раствора; для расчета коэффициента активности твердой фазы они использовали преобразованный регулярный раствор и модель Уилсона. Точка парафинообразования и образование твердого осадка свидетельствуют о том, что результаты исследования регулярного раствора и преобразованного регулярного раствора соответствуют экспериментальным данным [13]. Мегани и др. использовали статистическую теорию ассоциированных жидкостей и PC-SAFT-уравнение

состояния, а свойства нефти определили с помощью SARA-анализа. Они отрегулировали результаты при помощи искусственной нейронной сети и показали, что асфальтены в сырой нефти оказывают влияние на парафинообразование. Полученные ими результаты согласуются с экспериментальными данными [14]. Далирсефат и Фейзи построили свое исследование на теории многокомпонентного твердого раствора. Они описали жидкую и газовую фазы, применив преобразованное уравнение состояния Пенга–Робинсона [15]. Свойства фракций определили по анализу содержания полициклических ароматических УВ. Полученные результаты показали сниженное процентное содержание парафинов [15]. Одной из подходящих термодинамических моделей является модель многокомпонентного твердого раствора; эта модель предполагает, что каждый осажденный компонент находится в несмешиваемой твердой фазе. Лира-Галеана и др. предложили термодинамическую модель, предполагающую, что каждая твердая фаза является беспримесной, и описали жидкую и паровую фазы с использованием уравнения состояния [16]. В последних работах изучались характеристики таких тяжелых фракций нефти, как парафины [17–19].

В данной статье предложен новый подход к определению температуры начала кристаллизации парафинов и массы парафинов с помощью модели многокомпонентного твердого раствора и модели твердого раствора. В статье представлен метод характеристики, основанный на методе разделения дегазированной нефти на насыщенные УВ, ароматические соединения, смолы и асфальтены; согласно методу Педерсона, парафины рассматривали как псевдокомпоненты, причем часть парафинов способна осаждаться. Экспериментальные данные по исследованию парафинов были получены с использованием иранской сырой нефти [5].

Реактивы и методика эксперимента

В лаборатории Научно-исследовательского института нефтяной промышленности были проанализированы девять образцов иранской сырой нефти. В табл. 1 представлены экспериментальные результаты по составу сырой нефти, в табл. 2 показано общее количество осажденных парафинов, в табл. 3 приводится состав осажденных парафинов, а в табл. 4 — результаты разделения дегазированной нефти на насыщенные УВ, ароматические соединения, смолы и асфальтены. Данные в табл. 1, 2 и 3 были получены по стандартам ASTM D5432 и ASTM D2549.

Таблица 1. Экспериментальные данные по распределению числа атомов углерода и молекулярной массы иранской сырой нефти

Число атомов углерода	Молекулярная масса	Нефть 1, мол. %	Нефть 2, мол. %	Нефть 3, мол. %	Нефть 4, мол. %	Нефть 5, мол. %	Нефть 6, мол. %	Нефть 7, мол. %	Нефть 8, мол. %	Нефть 9, мол. %
C1		0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.03	0.00
C2		0.13	0.13	0.18	0.02	0.80	1.10	0.92	0.87	1.12
C3		2.12	1.98	2.52	1.18	2.41	1.65	2.56	2.59	2.56
C4		1.00	1.00	1.00	0.91	0.85	2.35	3.26	3.14	3.48
C5		3.01	3.01	2.96	2.54	2.95	2.41	2.38	3.69	1.87
C6		3.26	3.26	3.47	2.87	3.12	1.56	4.57	4.15	2.59
C7	94	2.96	2.96	2.96	2.14	3.59	4.58	5.65	5.26	3.47
C8	117	8.24	8.24	7.16	9.25	7.54	5.63	5.89	4.12	10.20
C9	126	13.25	13.25	13.25	12.35	11.32	4.25	6.35	3.89	7.89
C10	140	10.21	10.21	10.21	11.28	8.59	8.32	4.27	3.94	4.36
C11	153	8.22	8.21	8.22	7.85	8.56	9.25	3.98	4.87	4.18
C12	165	6.26	6.26	6.26	5.62	6.58	7.54	3.58	4.36	6.39
C13	180	4.88	4.88	4.56	3.12	4.18	6.12	3.69	3.58	7.15
C14	197	3.15	3.15	3.15	2.95	3.65	2.35	4.57	3.98	6.58
C15	209	3.49	3.49	3.49	4.12	2.32	4.19	5.67	4.58	3.26
C16	222	2.96	2.96	2.96	1.95	2.69	3.69	6.12	5.47	1.18
C17	237	2.15	3.20	2.10	1.58	3.58	4.58	7.15	5.63	4.59
C18	251	2.14	2.14	2.23	3.26	4.78	3.69	4.12	3.25	5.69
C19	263	3.50	2.10	4.10	4.12	6.36	5.68	2.58	3.89	3.69
Удельный вес C20 ₊		19.09	19.58	19.63	22.89	16.12	21.06	22.68	28.71	19.75
Молекулярная масса C20 ₊		395	412	362	459	343	441	451	460	372
Плотность C20, кг/м ³		0.884	0.874	0.882	0.881	0.871	0.876	0.879	0.885	0.874

Таблица 2. Экспериментальные результаты по общей кристаллизации парафинов

Температура, К	Нефть 1	Нефть 2	Нефть 3	Нефть 4	Нефть 5	Нефть 6	Нефть 7	Нефть 8	Нефть 9
273	0.64	0.85	2.26	3.12	2.47	0.89	1.27	2.21	1.98
285	0.58	0.72	1.58	2.52	2.16	0.61	1.02	1.84	1.41
290	0.52	0.63	1.12	1.85	1.85	0.45	0.85	1.41	1.23
295	0.32	0.35	0.98	1.56	1.26	0.21	0.61	1.02	0.84
300	0.18	0.28	0.74	1.12	0.98	0.18	0.42	0.98	0.49

Таблица 3. Экспериментальный состав осажденных парафинов из иранской сырой нефти

Число атомов углерода в парафинах	Содержание парафина в нефти, отн. %								
	нефть 1	нефть 2	нефть 3	нефть 4	нефть 5	нефть 6	нефть 7	нефть 8	нефть 9
C18	—	—	—	—	—	—	0.69	—	—
C19	—	—	0.44	0.4	—	—	0.74	—	—
C20	—	—	1.01	1.4	—	—	0.86	—	0.78
C21	—	—	2.53	3.4	0.76	0.72	1.23	—	0.92
C22	0.8	—	4.52	4.01	0.81	1.98	1.96	—	1.41
C23	0.6	—	7.37	7.6	0.88	2.26	2.84	1.18	2.36
C24	1.8	1.24	8.1	10.1	0.91	3.58	3.96	1.95	3.69
C25	2.6	1.56	9.8	10.6	1.54	4.19	5.84	2.54	4.58
C26	5	2.8	10.4	10.1	1.98	4.87	6.52	3.16	6.16
C27	7	3.98	9.6	8.2	2.56	5.17	7.59	3.93	7.48
C28	8	6.52	9.5	7.2	3.96	5.74	8.47	4.52	8.54
C29	9	5.89	9.4	8.3	4.25	6.36	8.89	5.36	8.96
C30	10	4.87	8.2	7.4	5.26	6.91	9.63	5.96	9.54
C31	6	5.12	7.1	6.1	6.36	7.17	10.26	6.47	10.61
C32	9	6.17	4.6	5.3	6.98	7.56	6.32	7.12	8.47
C33	8	7.58	3.1	4.25	7.58	8.18	4.25	7.61	6.22
C34	8	7.58	2.3	3.21	8.87	6.98	3.81	8.45	4.21
C35	7	8.14	1.33	1.34	9.85	5.19	2.96	9.85	3.27
C36	6	6.98	0.7	1.09	7.45	3.89	3.26	8.26	2.91
C37	5	7.23	—	—	6.58	3.54	4.59	7.57	2.56
C38	2.9	5.16	—	—	6.98	3.19	2.02	4.52	2.01
C39	3	4.58	—	—	4.23	3.02	1.85	3.15	1.84
C40	0.3	6.58	—	—	3.84	2.87	1.46	2.96	1.52
C41	—	6.98	—	—	3.69	2.51	—	2.57	1.12
C42	—	0.56	—	—	2.56	2.14	—	1.21	0.84
C43	—	0.1	—	—	2.12	1.98	—	0.91	—
C44	—	0.12	—	—	—	—	—	0.54	—
C45	—	0.08	—	—	—	—	—	0.21	—
C46	—	0.18	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 4. Экспериментальные данные по SARA-анализу для образцов иранской сырой нефти

SARA-анализ	Нефть 1	Нефть 2	Нефть 3	Нефть 4	Нефть 5	Нефть 6	Нефть 7	Нефть 8	Нефть 9
Насыщенные углеводороды	35.8	41.6	39.4	33.4	42.3	41.8	38.2	43.5	45.1
Ароматические нефтепродукты	48.5	39.1	42.1	31.2	39.5	35.5	40.7	39.1	41.3
Асфальтены	2.5	1.4	0.3	0.2	0.5	0.2	0.4	1.5	1.2
Смолы	13.2	17.9	18.2	35.2	17.7	25.5	20.7	15.9	1.6

Теория

Предполагается, что в модели многокомпонентного твердого раствора каждый твердый компонент является беспримесным и не смешивается с другими твердыми компонентами. Если летучесть жидкой фазы компонента выше, чем у твердой фазы при постоянных значениях давления и температуры, этот компонент является более стабильным в твердой фазе. Летучесть каждой фазы должна быть эквивалентной в газовой, жидкой и твердой фазах, как показано в следующих уравнениях.

$$f_i^V = f_i^L = f_i^S, \quad i = N - (N_S - 1), \dots, N, \quad (1)$$

$$f_i^V = f_i^L, \quad i = 1, 2, \dots, N_S. \quad (2)$$

где N , N_S и f — общее число компонентов системы, число твердых компонентов и летучесть, соответственно [15]. Предполагается, что в модели твердого раствора твердая фаза представляет собой твердое тело, которое является смесью твердых компонентов. Равновесие в системе выражается уравнением:

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L f_{i,Pure}^L}{\gamma_i^S f_{i,Pure}^S}. \quad (3)$$

Характеризация парафинов. Распределение числа атомов углерода парафинов приведено в экспериментальных результатах, в табл. 3. Таким образом, молекулярная масса и молярная доля парафинов были получены по формулам 4 и 5. Ронингсон и др. преобразовали модель Педерсона, предположив, что только некоторые тяжелые углеводороды могут присутствовать в парафиновой фазе. Парафиновая фаза может образоваться в первую очередь при взаимодействиях с нормальными парафиновыми компонентами [20]. Педерсон и др. предложили соотношение для молярной доли парафиновой фазы, которая связана с молекулярным весом и плотностью нормальных парафинов и средней плотностью [5].

$$Z_i^S = Z_i \left[1 - (A + BMw_i) \left(\frac{\rho_i - \rho_i^P}{\rho_i^P} \right)^C \right] \quad (4)$$

$$\rho_i^P = 0.3915 + 0.0675 \ln(Mw_i), \quad (5)$$

где Z_i^S — часть молярной фракции, которая появляется в парафиновой фазе и Z_i — нормальная парафиновая фракция сырой нефти; ρ_i^P и ρ_i — плотность нормальных парафинов и средняя плотность соответственно. A , B и C рассчитаны из экспериментальных данных по кристаллизации парафинов [5]. Из уравнения (5) видно, что при увеличении молекулярной массы снижается кристаллизация парафинов. Когда в результате решения уравнения (4)

получается отрицательное значение Z_i^S , считается, что равно нулю.

Характеризация асфальтенов. Леи и др. охарактеризовали агрегацию асфальтенов как центры нуклеации молекул парафинов. Таким образом, из-за образования агрегатов асфальтенов увеличивается вязкость и уменьшается образование кристаллических решеток при температуре ниже, чем температура кристаллизации, вследствие чего идет активнее осаждение парафинов. Андерсон и Криз, пришли к выводу, что соотношение концентраций между высокомолекулярными псевдокомпонентами (парафинами, смолами и асфальтенами) в сырой нефти оказывает значительное влияние на стабильность сырой нефти; кроме того, на кристаллизацию парафинов дисперсность асфальтенов оказывает большее влияние, чем принадлежность асфальтенов к определенному виду. Некоторые исследования показали, что из-за присутствия асфальтенов может повыситься температура застывания парафинов, в то время как в результате некоторых других исследований выяснилось, что при наличии асфальтенов температура застывания парафинов может понижаться. Таким образом, псевдокомпонент «асфальтены» должен быть учтен при изучении процесса осаждения парафинов и температуры начала кристаллизации парафинов [22, 23].

На основе SARA-анализа, в результате которого сырую нефть разделяют на четыре псевдокомпонента, образцы сырой нефти были разделены на пять псевдокомпонентов с различными массовыми фракциями. Таким образом, псевдокомпоненты нефти — это легкие фракции (до C_6), а остальные УВ — ароматические углеводороды, смолы, тяжелые насыщенные УВ и асфальтены. Псевдокомпонент насыщенные УВ — парафины и насыщенные компоненты, поэтому с помощью уравнения (5) была рассчитана молярная фракция парафинов. В результате была быстро определена молекулярная масса парафинов. Поэтому парафины и насыщенные компоненты были разделены на два псевдокомпонента. В этой работе смолы и ароматические нефтепродукты были объединены, потому что содержание ароматических УВ у них одинаковое. Была рассчитана молекулярная масса легких фракций и псевдокомпонентов парафинов, экспериментальные результаты по исследованию других псевдокомпонентов представлены в табл. 5. Исходя из молекулярной массы и массовых долей, которые вычислили при помощи SARA-анализа, посчитали молярные фракции псевдокомпонентов. Последовательность вычислений была следующей:

1. Вычислили молекулярную массу и моли фракций C_1 – C_6 .

Таблица 5. Молекулярные массы классов соединений в образцах иранской сырой нефти, вычисленные в результате эксперимента

Псевдокомпонент	Молекулярная масса								
	Нефть 1	Нефть 2	Нефть 3	Нефть 4	Нефть 5	Нефть 6	Нефть 7	Нефть 8	Нефть 9
Легкие фракции (C ₁ –C ₆)	67	68	67	70	64	60	64	64	60
Ароматические нефтепродукты и смолы	212	250	219	222	206	289	278	281	177
Насыщенные углеводороды	177	176	172	154	163	210	197	213	167
Парафины	378	420	331	396	434	431	384	424	394
Асфальтены	1600	1800	1600	1600	1600	1500	1600	1700	1700

2. Рассчитали мольные фракции и молекулярную массу парафинов на основе характеристики парафинов. На основе данных SARA-анализа и вычисленной массовой фракции парафинов рассчитали массовую фракцию насыщенного псевдокомпонента без парафинов. В свою очередь на основании полученных экспериментальных данных, в результате которых была вычислена молекулярная масса, определили молярную долю насыщенного псевдокомпонента.

3. Вычислили мольные фракции других псевдокомпонентов.

Для определения температуры парафина нормального строения и энтальпии плавления применили соотношение Вона [16, 23]:

Лири-Галена и др. вычислили температуру плавления ароматических нефтепродуктов, нафтенов и изопарафинов [15]. Далирсефат и Фейзи оптимизировали уравнение энтальпии плавления Вона, чтобы спрогнозировать температуру начала кристаллизации парафинов с большей точностью. Ничита и др. предложили соотношение для температуры первого перехода в твердое состояние. Педерсон и др. также предложили соотношение для параметра ΔCP_i для ароматических углеводородов, нафтенов и парафинов [26]. Генетический алгоритм основан на эволюции и естественном отборе. Гены и хромосомы являются основными факторами, ответственными за передачу информации от родителей детям, лучшие гены и хромосомы остаются, а те, что хуже, уничтожаются [27]. Каждая популяция в генетическом алгоритме пытается измениться с помощью некоторой команды. В генетическом алгоритме применяются селекция, рекомбинация и мутация [28]. Каждый объект существует синхронно с окружающей средой, поэтому у него больше шансов вырастить ребенка и передать гены следующему поколению [29]. Метод рулетки — метод выбора, который позволяет лучшему решению иметь больше шансов быть вы-

бранным в качестве нового решения. Рекомбинация (кроссовер); это процесс, при котором родители делятся генами, образуя совершенно новую хромосому [30]. Для более точного прогнозирования температуры начала кристаллизации парафинов и количества парафиновых осадков при разной температуре использовали генетический алгоритм. Метод рулетки и одноточечный кроссовер были применены для нахождения наилучшего решения. Этапы генетического алгоритма были следующими:

— вычислили K^{SL} , исходя из соотношения, приближительных значений T_C , P_C и ацентрического фактора для псевдокомпонентов парафинов и асфальтенов в модели многокомпонентного твердого раствора, который, в свою очередь, вычислили при помощи коэффициента равновесия системы жидкость–твердое вещество;

— сгенерировали исходную популяцию;

— вычислили целевую функцию: если целевая функция меньше величины ошибки, алгоритм завершается; если целевая функция больше величины ошибки, метод рулетки выбирает двух родителей. Одноточечный кроссовер позволяет родителям делиться своими генами, чтобы сформировать новую хромосому.

Мутация: эта функция описывает существующую популяцию, видоизменяет каждый элемент с заданной вероятностью и возвращает получившуюся популяцию. Следующее поколение вычисляет целевую функцию, если она меньше, чем величина ошибки: алгоритм завершается, если он не возвращается методу рулетки, а следующие этапы продолжаются. В рамках этого подхода было исследовано девять образцов сырой нефти с различным составом, согласно SARA-анализу, и различным содержанием асфальтенов, из которых шесть образцов сырых нефтей использовались для определения модельных параметров и три образца сырых нефтей использовались для проверки пригодности модели.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные, выбранные для данного исследования, представлены в табл. 1. Коли-

$$\text{Отклонение массы парафинов}\% = \frac{\text{общая масса осажденных парафинов}}{\text{масса исходной нефти}} \times 100 \quad (6)$$

Для девяти образцов Иранских нефтей константы А, В и С были получены путем проведения кривой по точкам. В работе был использован подход, основанный на оптимизации (T_C , P_C , ω) для асфальтенов и парафинов при помощи генетического алгоритма, чтобы минимизировать расхождение с экспериментальными данными, которые помогли определить смесь моделей многокомпонентного твердого раствора и твердого раствора. Также в работе использовали модель твердого раствора и применили оптимизированный коэффициент равновесия системы твердое тело–жидкость с целью

число осажденных парафинов было рассчитано по следующему уравнению

минимизации отклонения от экспериментальных данных. Целевая функция была выбрана таким образом, чтобы она повлияла на эквивалент температуры начала кристаллизации парафинов и их процентное содержание.

Схема вычисления представлена ниже.

Целевая функция генетического алгоритма должна быть сведена к минимуму, чтобы можно было лучше спрогнозировать температуру начала кристаллизации парафинов и их процентное содержание, как показано ниже.

$$\text{Целевая функция} = (\text{WAT}^{\text{exp}} - \text{WAT}^{\text{calc}})^2 + \frac{1}{n} \left[\sum_{i=1}^n (\text{Wt}^{\text{exp}} - \text{Wt}^{\text{calc}})^2 \right] \quad (7)$$

В этой работе был использован SARA-анализ и ниже приведена температура начала кристаллизации

парафинов, была осаждена одна твердая фаза. Температура начала кристаллизации парафинов в этих

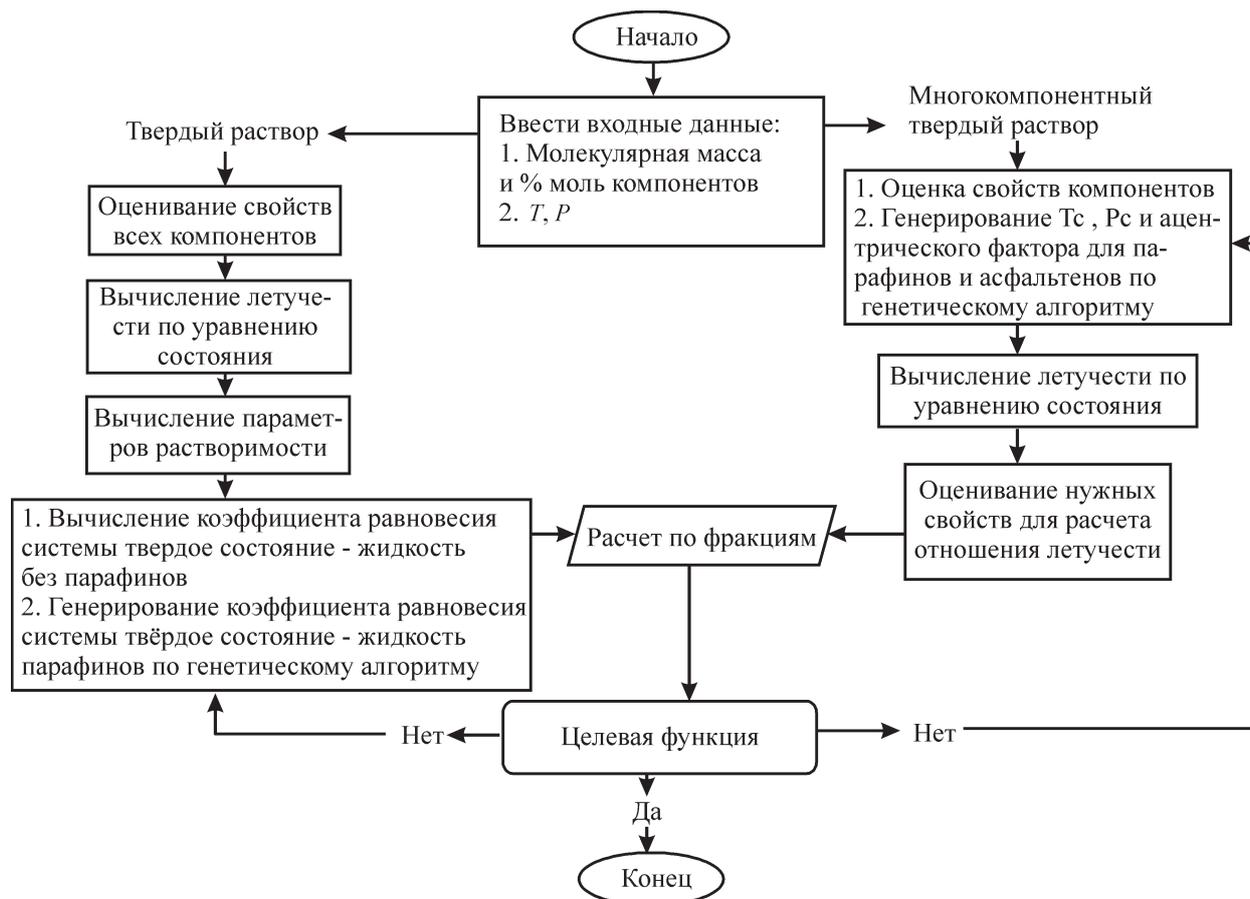


Рис. 1. Схема вычислений.

двух подходах рассматривались для сравнения. Все параметры были рассчитаны по преобразованной формуле состояния Пенга–Робинсона, а вес парафинов исследовали при нескольких температурах. В этой работе расчеты были упрощены с использованием пяти псевдокомпонентов, которые всегда существуют при вычислениях. Для оценки отклонения экспериментальных данных было использовано среднее отклонение:

$$AD = \sum_{i=1}^n \frac{|W_{t^{calc}} - W_{t^{exp}}|}{W_{t^{calc}}} \quad (8)$$

На рис. 2 представлены модель многокомпонентного твердого раствора и модель твердого раствора образца иранской сырой нефти. Как видно из рис. 2, диагностика осаждения парафинов в модели многокомпонентного твердого раствора и в модели твердого раствора соответствует экспериментальным данным. Таким образом, эти результаты показали, что модели можно использовать на практике для диагностики осаждения парафинов. Для измерения воздействия асфальтенов на температуру начала кристаллизации парафинов и на осажденные парафины, асфальтены в некоторых образцах сырых нефтей не учитывали. На рис. 2 показано, что из-за того, что асфальтены не учитывали, понизилась температура начала кристаллизации парафинов и процентное содержание парафинов. Поэтому изучение асфальтенов при характеристике псевдокомпонентов может быть очень важным. Температура начала кристаллизации парафинов представлена в табл. 6 для модели многокомпонентного твердого раствора и модели твердого раствора. Как видно, при помощи кубического уравнения состояний достаточно точно спрогнозировали температуру начала кристаллизации парафинов.

Наибольшее отклонение температуры начала кристаллизации парафинов от результатов экспериментов в многокомпонентном твердом растворе

и твердом растворе было в образцах нефтей № 6 и 4 соответственно. Среднее отклонение температуры начала кристаллизации парафинов составило 0.11% и 0.15% для модели многокомпонентного твердого раствора и модели твердого раствора соответственно. В табл. 7 показано процентное содержание парафинов. Наибольшее отклонение от экспериментальных результатов было в образце нефти № 6, оно составило 32.4%. Причиной может быть разобщение результатов этого подхода. Но в твердом растворе результат был лучше. Создалось впечатление, что оптимизированные параметры для твердого раствора могут быть более эффективными, чем для модельного многокомпонентного твердого раствора, поскольку эти параметры могут оказывать непосредственное влияние на осаждение парафинов.

Наибольшее отклонение экспериментальных данных было у сырой нефти № 6 в модели многокомпонентного твердого раствора. Молекулярный вес парафинов менялся при разных температурах. Исходя из экспериментальных данных, отклонение стало результатом увеличения молекулярного веса парафинов при различных температурах. Кроме того, образец сырой нефти № 5 проявил минимальное отклонение; в этом случае наблюдалось небольшое различие в молекулярном весе парафинов при разных температурах. Удалось с большей точностью спрогнозировать поведение модели твердого раствора сырых нефтей, чем модели многокомпонентного твердого раствора, это доказывает, что генетический алгоритм может оказать значительное влияние на результаты и минимизировать отклонение модели. Среднее отклонение процентного содержания парафинов составило 10.32% и 5.8% для модели многокомпонентного твердого раствора и модели твердого раствора соответственно. В табл. 8 и 9 представлены оптимизированные параметры для моделей твердого раствора и многокомпонентного твердого раствора.

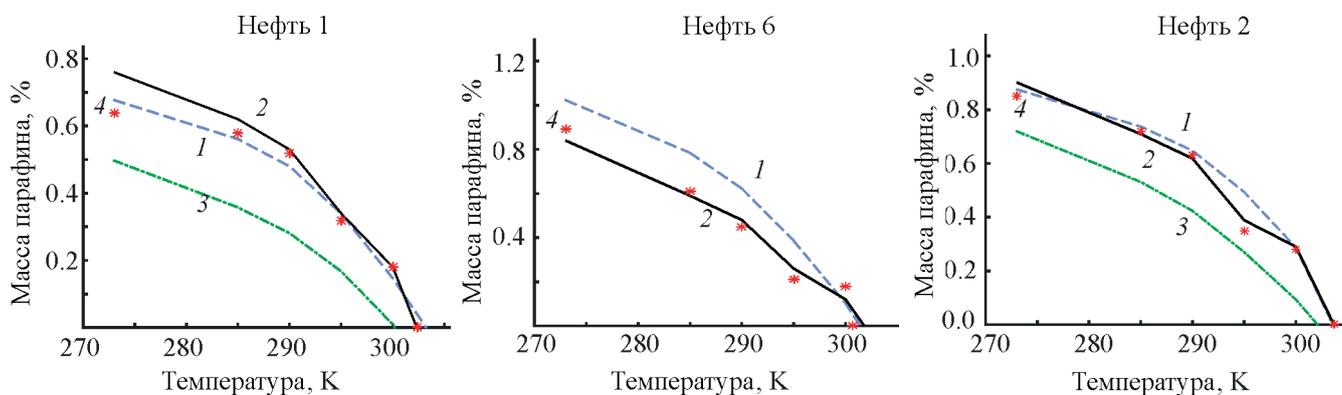


Рис. 2. Экспериментальные и прогнозируемые результаты осаждения парафинов.

Таблица 6. Экспериментальные результаты: температура начала кристаллизации парафинов и отклонения для каждой модели (модель твердого раствора TP, модель многокомпонентного твердого раствора MTP)

Нефть №	Exp. (K)	CC (K)	MC (K)	SS AD%	MC AD%
1	302.4	302.5	0.03	302.7	0.09
2	303.7	304	0.1	303.6	0.033
3	308.2	308.3	0.032	308.2	0
4	313	314.9	0.6	312.8	0.064
5	310	310	0	309.8	0.065
6	300.7	301.8	0.36	301.6	0.3
7	304.1	304.4	0.09	304.3	0.06
8	307.3	306.7	0.19	307.1	0.07
9	305.9	305.9	0	305	0.29

Таблица 7. Отклонение процентного содержания парафинов в моделях растворов (модель твердого раствора: TP, модель многокомпонентного твердого раствора: MTP)

Нефть, №	WWD (SS)	WWD (MC)
1	8.36	6.2
2	6.57	7.45
3	6.25	9.12
4	6.03	5.64
5	3.84	4.5
6	8.9	32.4
7	2.34	11.21
8	4.1	9.76
9	5.73	6.6

Диапазон оптимизированных чисел в соответствии с корреляциями, предложенными в работах для модели многокомпонентного твердого раствора,

и диапазон коэффициентов равновесия системы твердое состояние-жидкость выбран по параметрам растворимости, рассчитанным по уравнению состояния для модели твердого раствора.

Согласно табл. 10, для сырой нефти без асфальтенов рассчитанный вес парафинов и температура начала кристаллизации парафинов были меньше, чем экспериментальные результаты, наибольшее отклонение веса парафинов и температуры начала кристаллизации парафинов было у сырой нефти номер один, что связано с наличием псевдокомпонента асфальтены. Криз и Андерсон изучили влияние асфальтенов на температуру насыщения нефти парафинами, показав, что при очень низкой концентрации асфальтенов температура насыщения нефти парафинами значительно повысилась на 10°C по сравнению с сырой нефтью, не содержащей асфальтены. После критических концентраций асфальтенов температура насыщения нефти парафинами может понизиться, и было установлено, что при высокой концентрации асфальтенов температура

Таблица 8. Оптимизированный коэффициент равновесия системы жидкость-твердое вещество для модели твердого раствора в зависимости от температуры

Нефть №	273 (K)	285 (K)	290 (K)	295 (K)	300 (K)
1	39.27	37.51	36.82	36.13	35.25
2	42.10	40.33	39.58	38.17	36.28
3	44.61	42.89	41.75	40.96	40.03
4	31.73	29.48	28.72	27.61	26.87
5	47.59	45.83	44.98	43.26	42.12
6	40.02	38.75	37.31	36.42	35.39
7	48.33	47.1	46.27	45.38	44.61
8	35.41	34.27	33.54	32.35	31.4
9	34.63	333	32.62	31.85	31.07

Таблица 9. Оптимизированные параметры для модели многокомпонентного твердого раствора

Нефть, №	Парафины			Асфальтены		
	T_C	P_C	w	T_C	P_C	w
1	903	1.3	1.37	3151	0.53	1.59
2	947	1.21	1.38	2819	0.4	1.61
3	912	1.19	1.43	3465	0.38	1.67
4	950	1.3	1.41	3357	0.59	1.57
5	942	0.87	1.1	3495	0.49	1.63
6	1023	0.78	1.34	3772	0.31	1.53
7	900	0.8	1.37	3056	0.37	1.69
8	1048	0.93	1.42	3261	0.32	1.52
9	891	1.2	1.14	2583	0.51	1.7

Таблица 10. Результаты для сырой нефти, не содержащей асфальтены, и асфальтеновой сырой нефти

Нефть, №	Асфальтеновая		Не содержащая асфальтены		
	мас. %	температура начала кристаллизации парафинов	температура начала кристаллизации парафинов	WWD %	AD%
1	2.5	302.4	300.3	41.4	0.7
2	1.4	303.7	302.1	28	0.5
4	0.2	313	312.2	54	0.28
5	0.5	310	308.9	10.2	0.35
8	1.5	307.3	305.6	29.2	0.55

насыщения нефти парафинами снова увеличивается. Леи и др. показали, что асфальтеновая агрегация служит центром нуклеации для молекул парафинов, что приводит к осаждению парафинов [19, 20]. В результате нашего исследования стало известно, что асфальтены могут оказывать динамическое влияние на осаждение парафинов и температуру насыщения нефти парафинами. Вес парафинов и температура насыщения нефти парафинами уменьшились в среднем на 19% и 0,4% по сравнению с экспериментальными данными соответственно.

Выводы

В работе было использовано уравнение состояния для прогнозирования веса парафинов и точки парафинообразования. В связи с этим генетический алгоритм настроил 6 параметров для лучшего прогнозирования веса парафинов и температуры насыщения нефти парафинами. В этой работе модель многокомпонентного твердого раствора сравнивали с моделью твердого раствора и сырую нефть разделили на 5 псевдокомпонентов, асфальтены также рассматривались. Параметры асфальтенов

и парафинов были отрегулированы в модели многокомпонентного твердого раствора. Параметры коэффициента равновесия были отрегулированы при различных температурах в модели твердого раствора. Среднее отклонение температуры насыщения нефти парафинами в модели многокомпонентного твердого раствора было меньше, чем в модели твердого раствора, а среднее отклонение процентного содержания парафинов в модели твердого раствора было меньше, чем в модели многокомпонентного твердого раствора. Данные для твердого раствора были спрогнозированы в разрозненных данных. Полученные результаты по изучению температуры насыщения нефти парафинами и процентного содержания соответствуют экспериментальным данным. Асфальтены повлияли на прогнозирование температуры насыщения нефти парафинами и веса парафинов, удаление асфальтенов из сырой нефти вызвало сложность в прогнозировании температуры насыщения нефти парафинами и веса осажденных парафинов. Таким образом, эти псевдокомпоненты следует рассматривать как параметр, который может влиять на осаждение и температуру насыщения нефти парафинами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия информации в этой статье.

Информация об авторах

Mohammad Reza Ehsani,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5291-7142>

Taraneh Jafari Behbahani,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3412-5923>

Список литературы

1. *Escobar-Remolina, J. C. M.* // Fluid. Phase. Equilib. 2006. V. 240. P. 197. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.12.033>
2. *Jafari Behbahani T.* // Pet. Sci. 2016. V. 13. P. 155. <https://doi.org/10.1007/s12182-015-0071-4>
3. *Chen, W., Zhao, Z., Zhang, X., and Wang, L.* // Fluid. Phase. Equilib. 2007. V. 255. P. 31. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2007.03.015>
4. *Firoozabadi A.* Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs, New York: McGraw-Hill, 1999.
5. *Pedersen K. S.* // SPE. 1995. V. 10. P. 46. <https://doi.org/10.2118/27629-PA>
6. *Coutinho J. A., Andersen S. I., Stenby E. H.* // Fluid. Phase. Equilib. 1995. V. 103. P. 23. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(94\)02600-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(94)02600-6)
7. *Coutinho J. A., Andersen S. I., Stenby E. H.* // Fluid. Phase. Equilib. 1996. V. 117. P. 138. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02946-X](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02946-X)
8. *Pauly J., Dauphin C., Daridon J.* // Fluid. Phase. Equilib. 1998. V. 149. P. 191. [https://doi.org/10.1016/s0378-3812\(98\)00366-5](https://doi.org/10.1016/s0378-3812(98)00366-5)
9. *Tabatabaei-Nejad S. A., Khodapanah E. J.* // Pet. Sci. Eng. 2009. V. 68. P. 89. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.06.009>
10. *Khaksar Manshad A., Ashoori S., Khaksar Manshad M., Omidvar P.* // Pet. Sci. Technol. 2012. V. 30. P. 1369. <https://doi.org/10.1080/10916466.2010.499403>
11. *Esmailzadeh F., Kaljahi J. F., Ghanaei E.* // Fluid. Phase. Equilib. 2006. V. 248. P. 7. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.07.012>
12. *Ji H.-Y., Tohidi B., Danesh A., Todd A. C.* // Fluid. Phase. Equilib. 2004. V. 216. P. 201. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2003.05.011>
13. *Yanga J., Wang W., Shi B., Ma Q., Song P., Gong J.* // Fluid. Phase. Equilib. 2016. V. 423. P. 128. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.04.015>
14. *Meighani H. M., Ghotbi C., Jafari Behbahani T.* // Fluid. Phase. Equilib. 2016. V. 429. P. 313. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.09.010>
15. *Dalirsefat R., Feyzi F.* // Fuel. 2007. V. 86. P. 1402. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.11.034>
16. *Lira-Galeana C., Firoozabadi A., Prausnitz J. M.* // AIChE. 1996. V. 42. P. 239.
17. *Meighania H. M., Ghotbi C., Jafari Behbahani T., Sharifi Kh.* // Fluid. Phase. Equilib. 2018. V. 456. P. 171. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.10.022>
18. *Meighania H. M., Ghotbi C., Jafari Behbahani T., Sharifi, Kh.* // J. Mol. Liquid. 2018. V. 249. P. 970. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.110>
19. *Rønningsen H. P., Sømme B. F., Pedersen K. S.* // Abstract of Papers, 8 Int. Conf. on Multiphase 97, France, Cannes, June 18–20, 1997.
20. *Pedersen K. S., Christensen P. L., Shaikh J. A.* // Phase-Behavior of Petroleum Reservoir Fluids, New York: CRC Press, 2014.
21. *Lei Y., Jinjun Zhang S., Bao Y., Yao Z., Xu Y.* // Energy. Fuels. 2014. V. 28. P. 2314. <https://doi.org/10.1021/ef4022619>
22. *Kriz P., Andersen S. I.* // Energy. Fuels. 2005. V. 19. P. 948. <https://doi.org/10.1021/ef049819e>
23. *Won K.* // Fluid. Phase. Equilib. 1989. V. 53. P. 377. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(89\)80104-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(89)80104-9)
24. *Nichita D. V., Goual L., Firoozabadi A.* // SPE Produc. 2001. V. 16. P. 250. <https://doi.org/10.2118/74686-PA>
25. *Pedersen K. S., Skovborg P., Rønningsen H. P.* // Energy Fuels. 1991. V. 5. P. 924. <https://doi.org/10.1021/ef00030a022>
26. *Haupt R. L., Haupt S. E.* // Practical Genetic Algorithms, Hoboken: John Wiley and Sons, 2004.
27. *Deb K., Pratap A., Agarwal S., Meyarivan T. A. M. T.* // IEEE Trans. Evolut. Comput. 2002. V. 6. P. 182. <https://doi.org/10.1109/4235.996017>
28. *Roberge V., Tarbouchi M., Labonté G.* // IEEE Trans. Ind Inform. 2013. V. 9. P. 132. <https://doi.org/10.1109/TII.2012.2198665>