

天然气水合物生成条件预测模型及适用性评价

皮艳慧¹ 廖柯熹¹ 孙欧阳²

1.西南石油大学,四川 成都 610500

2.中国石油西气东输管道分公司,河南 郑州 450016

摘要:

水合物的生成给天然气的开采和集输等过程带来诸多困难。为了准确预测天然气水合物生成条件,选取Parrish-Prausnitz、Du-Guo和Chen-Guo三种模型,采用C++语言编制程序对不含抑制剂时天然气水合物的生成条件进行求解,通过模型预测值与实验值比较,评价各模型预测精度,确定各模型的适用范围。当天然气中不含C₃重烃组分及酸气时,推荐采用Du-Guo模型预测;当天然气有重烃组分,但酸性气体总体积含量低于1%时,推荐采用Parrish-Prausnitz模型预测;当天然气酸性气体总体积含量高于1%时,推荐采用Chen-Guo模型预测。

关键词:

天然气水合物;模型;评价;计算

文献标志码:A

文章编号:1006-5539(2012)06-0016-03

0 前言

在天然气开采和集输过程中,井筒、管道中会形成水合物,造成气井停产、管道停输等严重事故和巨大经济损失。准确预测天然气水合物的生成条件,能为防止水合物产生提供技术依据。

经验或半经验模型计算方便、简单,在现场经常使用但计算精度不高,只能进行初步估算;水合物理论预测模型建立在理论模型的基础上,计算精度较高但比较复杂。目前,缺少对天然气水合物的预测模型归类和比较,不能为选取天然气水合物形成条件提供依据。本文选取Parrish-Prausnitz、Du-Guo和Chen-Guo三种模型对不含抑制剂时天然气水合物的生成条件进行预测,通过模型预测值与实验值的比较,得出各模型的适用范围。

1 天然气水合物生成条件预测模型

在天然气管道输送过程中形成的气体水合物存在两种结构:I型和II型结构,两种结构都存在水相(冰、液态水或水蒸气之一)。水合物状态与纯水态(冰、液态或汽态中的水)相比在能量上更为有利时就会形成。一般认为纯水状态转变为水合物状态包含两步:纯水(α 相)至空水合物晶格(β 相),空水合物晶格(β 相)到填充了气体的水合物晶体格(H相),其中 α 、 β 和H表示所考虑的三种状态,何种状态在能量上处于有利地位取决于该状态具有最低的化学位。

对有水合物生成的相平衡体系,水在水合物相(H相)与在富水相(W相)中的化学位 μ 应当相等,即:

$$\mu^H = \mu^W \quad (1)$$

如果以水在 β 相的化学位 μ^β 为基准,则:

收稿日期:

2012-06-01

基金项目:

国家自然科学基金资助项目(51174172)

作者简介:

皮艳慧(1986-),女,山东菏泽人,硕士研究生,主要从事储运系统完整性管理与安全评价工作。

$$\mu^{\beta}-\mu^{\text{H}}=\mu^{\beta}-\mu^{\text{W}} \quad (2)$$

或

$$\Delta \mu^{\text{H}}=\Delta \mu^{\text{W}} \quad (3)$$

根据 $\Delta \mu^{\text{H}}$ 和 $\Delta \mu^{\text{W}}$ 不同计算方法, 可以分成不同的热力学相平衡模型。

1.1 Parrish-Prausnitz模型

1959年, Van der Waals和Platteeuw提出了简单气体吸附模型, 计算空水合物晶格和填充晶格相态的化学位差 $\Delta \mu^{\text{H}[1]}$:

$$\Delta \mu^{\text{H}}=\mu^{\beta}-\mu^{\text{H}}=-RT \sum_{m=1}^2 \gamma_m \ln \left(1-\sum_j Y_{jm}\right) \quad (4)$$

式中 μ^{β} ——完全空的水合物晶格中水的化学位, J/mol;

μ^{H} ——完全填充的水合物晶格中水的化学位, J/mol;

γ_m ——水合物结构的特性常数。

R ——气体常数, 8.314 34 J/(mol·K);

T ——温度, K;

Y_{jm} —— m 型孔穴被 j 组分所占据的分率;

$$Y_{jm}=\frac{C_{jm} f_j}{1+\sum_j C_{jm} f_j} \quad (5)$$

式中 f_j —— j 组分在气相中的逸度 (按BWRS状态方程计算), MPa;

C_{jm} —— j 组分在 m 型孔穴中的 Langmuir 常数, MPa⁻¹。

Parrish-Prausnitz模型^[2-3]采用经验关系式简化了Van der Waals模型。对于 I 型水合物常数 C_{jm} 表示为:

$$C_{jm}=\frac{A_{jm}}{T} \exp \left(\frac{B_{jm}}{T}\right) \quad (6)$$

式中 A_{jm} 、 B_{jm} ——其值由实验确定^[4]。

对于 II 型水合物 C_{jm} 表示为:

$$C_{jm}=\frac{A_{jm}}{T} \exp \left[\frac{B_{jm}}{T} \left(1-\frac{T}{T_0}\right)\right] \quad (7)$$

1.2 Du-Guo模型

杜亚和、郭天民将Parrish-Prausnitz模型扩展到含醇类抑制剂体系的水合物生成压力计算, 其计算过程同上所述, 但Langmuir常数 C_{jm} 按式(8)计算:

$$C_{jm}=\frac{A_{jm}}{T} \exp \left(\frac{B_{jm}}{T}+\frac{D_{jm}}{T^2}\right) \quad (8)$$

式中 A_{jm} 、 B_{jm} 、 D_{jm} ——其值由实验确定^[4]。

1.3 Chen-Guo模型

陈光进、郭天民基于水合物生成动力学机理^[5-6],

提出了一个不同于vdW-P模型的新热力学模型, 即:

$$\begin{cases} f_i=x_i f_i^0 \left(1-\sum_j \theta_j\right)^{\alpha} \\ \sum_j \theta_j=\frac{\sum_j f_j C_j}{1+\sum_j f_j C_j} \\ \sum_j x_i=1.0 \end{cases} \quad (9)$$

式中 f_i ——气体组分 i 的逸度, MPa;

θ_j —— j 组分气体分子在连接孔中的填充率;

x_i ——由气体组分 i 形成的基础水合物在混合基础水合物中所占的摩尔分率;

f_j^0 ——纯基础水合物组分 i 的逸度。

2 计算结果与实验数据比较

采用C++语言编制程序对Parrish-Prausnitz、Du-Guo、Chen-Guo三种模型进行求解, 预测给定压力下天然气中不含抑制剂时水合物的生成温度。通过水合物预测温度与实际生成温度的比较, 评价各模型的预测精度, 平均相对误差大于0.3%认为模型的预测误差大。平均相对误差的计算公式为:

$$ADDT(\%)=\frac{1}{N} \sum_j \left| \left(T_{\text{EXP}}-T_{\text{CAL}}\right) / T_{\text{EXP}} \right| \times 100 \quad (10)$$

式中 T_{EXP} ——水合物生成温度的实验值, K;

T_{CAL} ——水合物生成温度的预测值, K。

采用三组数据对各模型进行比较:

a) 91.96 %CH₄+5.13 %C₂H₆+2.91 %C₃H₈体系;

b) 91.0 %CH₄+3.2 %C₂H₆+2.0 %C₃H₈+1.8 %*n*-C₄H₁₀+1.3 %*i*-C₄H₁₀+0.4 %CO₂+0.3 %N₂体系;

c) 87.65 %CH₄+7.4 %CO₂+4.95 %H₂S体系。

体系a) 和体系b) 的水合物生成温度数据来自广州天然气水合物研究中心相平衡数据库, 体系c) 的水合物生成温度数据来自中国石油大学(北京)^[7]。各体系中水合物生成温度的预测值与实验值比较结果见表1~3, 各体系中水合物生成温度-压力关系曲线见图1~3。

由表1和图1可看出, 对于不含C₃重烃组分及酸性气体的天然气, 三种模型的预测误差不大, 预测曲线与实验曲线基本吻合。平均相对误差: Chen-Guo模型>Parrish-Prausnitz模型>Du-Guo模型。

由表2和图2可看出, 对于含有重烃组分, 但酸性气体总体积含量低于1%的天然气, Parrish-Prausnitz模

表1 体系a)中水合物生成温度预测值与实验值比较

压力/MPa	Parrish-Prausnitz 模型 T_{CAL}/K	Du-Guo 模型 T_{CAL}/K	Chen-Guo 模型 T_{CAL}/K	实验值 T_{EXP}/K
0.91	273.86	274.27	274.63	273.58
1.14	275.80	276.15	276.41	275.86
1.43	277.76	278.07	278.24	277.91
1.71	279.29	279.59	279.69	279.95
2.29	281.79	282.06	282.08	282.05
3.64	285.62	285.91	285.82	286.04
5.37	288.61	288.96	288.81	288.96
ADDT/(%)	0.11	0.09	0.12	0.0

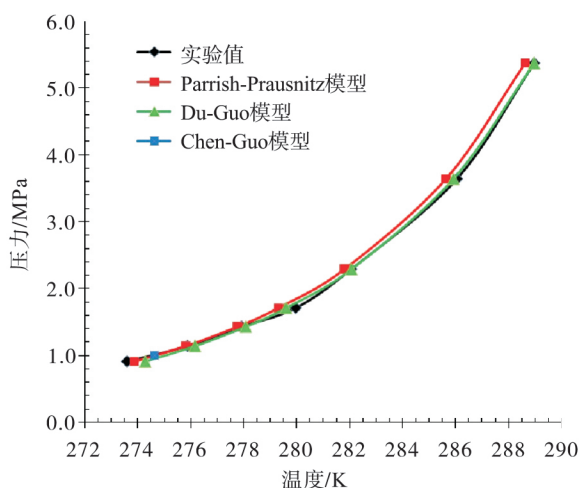


图1 体系a) 中水合物生成温度-压力关系曲线

表2 体系b)中水合物生成温度预测值与实验值比较

压力 /MPa	Parrish-Prausnitz 模型 T_{CAL}/K	Du-Guo 模型 T_{CAL}/K	Chen-Guo 模型 T_{CAL}/K	实验值 T_{EXP}/K
0.765	273.54	273.58	274.83	273.7
1.241	277.70	277.38	278.62	277.6
1.731	280.55	280.04	281.28	280.4
3.461	286.28	285.50	286.78	285.9
4.895	288.88	288.06	289.35	288.7
4.909	288.90	288.08	289.37	288.7
8.653	292.46	291.76	292.98	292.1
9.391	292.89	292.22	293.42	292.7
ADDT/(%)	0.07	0.14	0.30	0.0

型和Du-Guo模型的预测误差并不大,预测曲线与实验曲线较吻合;Chen-Guo模型的平均相对误差达到0.3%,预测误差大,预测曲线与实验曲线偏差大。平均相对误差:Chen-Guo模型>Du-Guo模型>Parrish-Prausnitz模型。

由表3和图3可以看出,对于酸性气体总体积含量高于1%的天然气,Chen-Guo模型的预测误差并不大,预测曲线与实验曲线较吻合;Parrish-Prausnitz模型和Du-

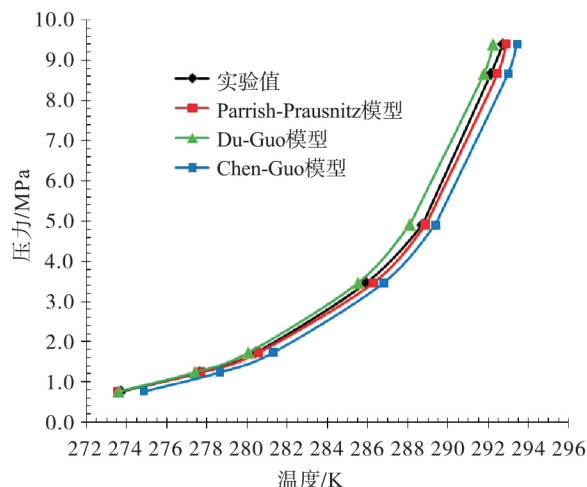


图2 体系b)中水合物生成温度-压力关系曲线

表3 体系c)中水合物生成温度预测值与实验值比较

压力 /MPa	Parrish-Prausnitz 模型 T_{CAL}/K	Du-Guo 模型 T_{CAL}/K	Chen-Guo 模型 T_{CAL}/K	实验值 T_{EXP}/K
1.044	282.74	273.07	273.10	274.2
1.58	287.22	276.91	276.73	277.2
2.352	291.47	280.74	280.23	280.2
3.126	294.45	283.41	282.71	282.2
3.964	296.88	285.56	284.73	284.2
5.121	299.40	287.79	286.84	286.2
6.358	301.43	289.56	288.53	288.2
7.212	302.56	290.54	289.47	289.2
8.22	303.68	291.51	290.40	290.2
ADDT/(%)	4.23	0.39	0.16	0.0

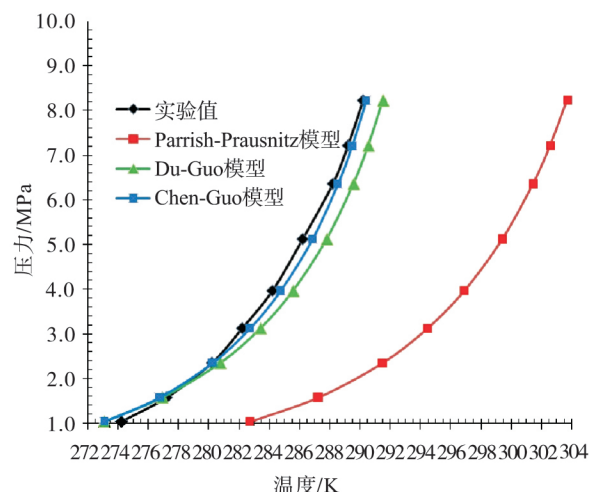


图3 体系c) 中水合物生成温度-压力关系曲线

Guo模型的平均相对误差分别为4.23%和0.39%,预测误差大,预测曲线与实验曲线偏差大,尤其是Parrish-Prausnitz模型,远远偏离实验曲线。平均相对误差:Parrish-Prausnitz模型>Du-Guo模型>Chen-Guo模型。

(下转第21页)

(上接第18页)

3 结论

在0~10 MPa压力范围内,天然气中不存在抑制剂:

a) 当天然气中不含C₃重烃组分及酸性气体时,预测精度:Du-Guo模型>Parrish-Prausnitz模型,推荐采用Du-Guo模型预测。

b) 当天然气中含有重烃组分,但酸性气体总体积含量低于1%时,预测精度:Parrish-Prausnitz模型>Du-Guo模型>Chen-Guo模型,推荐采用Parrish-Prausnitz模型预测。

c) 当天然气中酸性气体总体积含量高于1%时,预测精度:Chen-Guo模型>Du-Guo模型>Parrish-Prausnitz模型,推荐采用Chen-Guo模型预测。

参考文献:

- [1] Van der Waals J H, Platteeuw J C. Clathrate solutions[J]. Advances in Chemical Physics, 1959, 2(1): 1-57.
- [2] 梁裕如, 张书勤. 气田采气管线天然气水合物生成条件预测[J]. 天然气与石油, 2011, 29(3): 11-13.
- [3] 喻西崇, 赵金洲, 郭建春, 等. 天然气水合物生成条件预测模型的比较[J]. 油气储运, 2002, 21(1): 20-24.
- [4] 杜亚和, 郭天民. 天然气水合物生成条件的预测 I. 不含抑制剂体系[J]. 石油学报(石油加工), 1988, 4(3): 82-91.
- [5] Guo Tianmin, Chen Guangjin. Thermodynamic Modeling of Hydrate Formation Based on New Concepts[J]. Fluid Phase Equilibria, 1996, 122(1): 43-65.
- [6] 吴华丽, 汪玉春, 陈坤明, 等. 简易水合物生成条件预测模型[J]. 天然气与石油, 2008, 26(1): 9-11.
- [7] 刘志安. 天然气水合物生成机理和热力学模型研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2007.

苏里格气田总产量突破 $500 \times 10^8 \text{ m}^3$

截至2012年9月13日,苏里格气田累计生产天然气突破 $500 \times 10^8 \text{ m}^3$,达到 $506.14 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。其中,2012年累计产气量达到 $111.78 \times 10^8 \text{ m}^3$,各项工作安全平稳运行。

围绕“发展大油田,建设大气田”总体目标,长庆油田坚持解放思想,推进管理创新和技术创新,不断破解苏里格气田开发难题,推动气田生产建设高效快速运行。在苏里格气田开发分公司统一协调下,西部钻探、长城钻探、川庆钻探、渤海钻探、华北油田和玉门油田六个单位密切合作,统一步调,优势互补,齐心协力推进开发建设。截至目前,全气田共建气井5 032口,集气站93座,骨架干线25条,建成天然气处理厂5座,年集输处理能力达到 $230 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

(曾妍 供稿)