



К определению температуры гидратообразования во влажном природном газе

Калашиников О.В.

Институт газа НАН Украины, Киев

Предложена уточненная модификация модели Макогона - Схаляхо для условий гидратообразования в природном газе при давлениях до 35 МПа. Результаты расчетов температуры гидратообразования сравниваются с экспериментальными данными и с расчетными значениями, полученными по другим методикам.

Ключевые слова: природный газ, температура гидратообразования, расчетная модель.

Запропонована уточнена модифікація моделі Макогона - Схаляхо для умов гідратуотворювання в природному газі при тиску до 35 МПа. Результати розрахунку температури гідратуотворювання порівнюються з експериментальними даними і з розрахунковими значеннями, отриманими по іншим методикам.

Ключові слова: природний газ, температура гідратуотворювання, розрахункова модель.

Для надежного и экономичного обеспечения безгидратных режимов работы газопромыслового оборудования и трубопроводов необходимы достоверные знания условий гидратообразования в среде влажного природного газа. Предложены различные подходы, графические и аналитические корреляции для определения параметров гидратообразования. Критический обзор их и термодинамические модели фазовых равновесий в системах природный газ – лед – газовые гидраты – водные растворы ингибиторов даны в работах [1,2]. В них приводятся новые зависимости для равновесного давления образования гидратов I и II структур при 0 °С. Переход к другим температурам предлагается осуществлять с помощью “кривых гидратообразования эталонных газовых смесей”.

Для гидратов структуры I

$$(1 + (4.8 y_{\text{CH}_4} + 150 y_{\text{H}_2\text{S}} + 1.5 y_{\text{N}_2}) p_{\text{cm}}^0)^{1/3} = 1/p_{\text{cm}}^0 (y_{\text{CH}_4} / 6.16 + y_{\text{H}_2\text{S}} / 0.236 + y_{\text{N}_2} / 55 + y_{\text{CO}_2} / 1.25 + y_{\text{C}_2\text{H}_6} / 0.526), \quad (1)$$

где y – мольная доля компонента в газовой фазе; p_{cm}^0 – давление гидратообразования при 0 °С.

Для гидратов структуры II

$$(1 + (2.4 y_{\text{CH}_4} + 45 y_{\text{H}_2\text{S}} + 0.96 y_{\text{N}_2} + 1.4 y_{\text{CO}_2}) p_{\text{cm}}^0)^2 = 1 / p_{\text{cm}}^0 (y_{\text{CH}_4} / 200 + y_{\text{H}_2\text{S}} / 10 + y_{\text{N}_2} / 3217 + y_{\text{CO}_2} / 10 + y_{\text{C}_2\text{H}_6} / 2.5 + y_{\text{C}_3\text{H}_8} / 0.176 + y_{\text{C}_4\text{H}_{10}} / 0.113 + y_{\text{nC}_4\text{H}_{10}} / 1.6), \quad (2)$$

Формула (1) рекомендуется для природных газов с содержанием пропана до 0.2 % (мол.). При большем содержании пропана используется формула (2).

Данному подходу присущи два недостатка:

1. Нестыковка формул (1) и (2) по температуре составляет существенную величину – до 3 °С.

2. Выбор «эталонной газовой смеси» не формализован, что затрудняет автоматизацию расчетов.

С целью создания простой и надежной аналитической методики определения условий гидратообразования нами проанализированы известные формулы Пономарева и Макогона-Схальяхо (МС) [1]. В табл. 1 сравниваются экспериментальные и расчетные температуры гидратообразования t_r двух газовых смесей, составы которых приведены в [3]. Видно, что метод Пономарева приводит к существенному завышению t_r при высоких давлениях. Меньшие отклонения от экспериментальных данных дает корреляция МС, однако при низких давлениях они больше, чем при расчете по формуле Пономарева.

Таблица 1

Экспериментальные [3] и рассчитанные температуры образования гидратов

Газ	Р, МПа	$t_{\text{эксп}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{расч}}, ^\circ\text{C}$				
			Katz [3]	Поно- марев [1]	МС	МС-ИК	МС-К
А	1.37	6.7	6.6	5.0	4.2	8.2	7.1
	2.74	12.8	12.2	10.6	9.8	13.4	12.5
	5.49	17.5	16.4	16.4	15.1	17.9	17.1
	10.29	21.1	20.3	21.1	19.7	21.4	20.7
	27.44	25.0	24.3	29.0	26.5	26.4	25.8
Б	1.71	5.0	4.8	3.8	2.8	6.4	4.8
	3.43	10.8	10.8	9.4	8.6	12.1	10.7
	6.86	15.8	15.4	15.0	14.3	16.7	15.6
	17.15	21.1	21.2	22.3	21.6	22.1	21.1
	27.44	23.0	23.2	26.1	25.1	24.6	23.7

Примечание:

МС-формула Макогона и Схальяхо;

МС-К – формула МС, скорректированная автором настоящей статьи;

МС-ИК – формула МС-К при $\beta = \lg p_{\text{см}}^0$ из соотношений (1) и (2).

Состав газа, % мол.

	А	Б
Азот	0.64	0.43
Диоксид углерода	-	0.51
Метан	86.41	93.20
Этан	6.47	4.25
Пропан	3.57	1.61
Изо-бутан	0.99	-
Н-бутан	1.14	-
Пентан	0.78	-

Корреляция МС имеет вид:

$$\lg P = \beta + \alpha(t_r + kt_r^2), \quad (3)$$

где P – давление, бар; t_r – температура гидратообразования, $^\circ\text{C}$; $\alpha = 0.0497$.

Коэффициенты β и k зависят от относительной плотности газовой смеси (см. табл. 2).

Таблица 2

ρ	k	β
0.6	0.005	1.00
0.65	0.006	0.90
0.7	0.0075	0.82
0.75	0.0087	0.76
0.8	0.0100	0.70
0.85	0.0114	0.66
0.9	0.0128	0.61
0.95	0.0144	0.57
1.00	0.016	0.54

Улучшение описания условий гидратообразования формулой МС получено нами при следующем изменении коэффициентов уравнения (3): $\alpha = 0.035$, k – см. ниже. При этом для расчета относительной плотности газовой смеси следует использовать «эквивалентные» значения для индивидуальных компонентов:

Таблица 3

Компонент	$\rho_{\text{экв}}$
Азот	0
Метан	0.55
Диоксид углерода	0.61
Этан	0.8
Пропан	2.8
Изо-бутан	4.8
Н-бутан	1.4

Для сероводорода $\rho_{\text{экв}} = 2 + 0.01 P$. Значения β и k выбираются (интерполируются) в соответствии с табл. 2 со следующими дополнениями: при $\rho = 0.55$ $\beta = 1.42$ и $k = 0.0193$; для $\rho \geq 0.6$ $k = 0.03$. Как видно из табл. 1, эти изменения (методика МС-К) дают существенное улучшение результатов расчета температуры появления гидратов. В табл. 1 приводятся и расчетные температуры $t_{\text{г}}$, полученные по формуле (3) с новыми коэффициентами, если величину β (равную $\lg p_{\text{см}}^0$) находить по соотношению (2) (метод МС-ИК).

В табл. 4 сравниваются экспериментальные и рассчитанные по корреляциям МС, МС-ИК и МС-К температуры гидратообразования смесей метана с этаном, пропаном, изо-бутаном и н-бутаном [1,4], в табл. 5 и 6 – смесей метан – диоксид углерода – сероводород, метан – диоксид углерода – пропан [1], в табл.7 - газа Оренбургского месторождения [1]. Как видно из таблиц, предложенная модификация корреляции Макогона – Схальяхо существенно повышает его точность. Средние абсолютно отклонения расчетных температур гидратообразования от экспериментальных (табл. 1, 4 - 7) снижены с 3.1 до 0.9 К. При использовании формулы 2 для расчета величины β средние абсолютные отклонения составляют 1.2 К.

Таблица 4

**Экспериментальные и рассчитанные температуры гидратообразования
смесей метана с углеводородами C₂ – C₄**

Смесь	Содержание метана, % (мол.)	P, МПа	T _{эксп} , К	T _{расч} , К		
				МС	МС-ИК	МС-К
C ₁ – C ₂ [4]	94.6	7.23	284.8	286.3	287.1	285.5
		10.43	287.7	289.4	289.8	288.4
		13.88	289.6	291.9	291.8	290.4
		24.20	293.5	296.6	295.4	294.1
		34.50	296.5	299.5	297.5	296.3
	80.9	6.99	288.7	290.2	288.5	289.2
		10.44	291.6	293.0	290.9	291.6
		13.90	293.2	295.1	292.7	293.3
		35.60	298.9	301.8	297.7	298.3
		C ₁ – C ₃ [4]	96.5	7.13	290.5	287.2
8.24	292.5			288.4	292.5	291.2
10.44	293.2			290.3	293.8	292.6
13.90	294.5			292.6	295.3	294.2
34.50	299.1			299.9	299.9	288.8
94.5	7.40		293.0	289.4	292.9	291.7
	13.88		296.1	294.1	296.3	295.2
	24.40		300.5	298.0	299.2	298.1
C ₁ – C ₃ [1]	90.3	0.672	275.2	271.4	277.4	275.5
	95.6	1.306	278.2	274.2	280.4	278.4
	94.7	1.144	278.2	274.3	279.9	277.9
	89.4	0.848	278.2	273.8	280.0	278.4
C ₁ – iC ₄ [4]	98.6	6.79	288.5	284.9	290.2	289.5
		20.97	295.1	294.9	296.5	295.9
		33.6	297.5	299.1	298.9	298.3
	95.4	6.72	293.7	289.1	293.1	292.4
		13.88	296.5	294.4	297.0	296.3
		20.2	298.1	298.0	299.5	298.9
		34.65	300.4	300.7	301.4	300.8
C ₁ – iC ₄ [1]	99.18	1.27	275.4	268.8	275.4	272.5
		2.19	280.0	273.6	280.7	278.5
		3.34	283.5	277.3	284.2	282.3
		5.90	287.4	282.4	288.4	286.7
		10.04	290.9	287.2	291.8	290.3
	97.5	0.703	274.4	267.7	273.7	271.9
		1.08	277.0	271.5	278.3	276.8
		2.15	283.3	277.5	284.0	282.9
		3.45	287.2	281.5	287.4	286.4
		10.07	293.6	290.3	293.9	293.1
		C ₁ – nC ₄ [4]	98.36	2.48	276.0	276.7
3.82	279.4			280.4	280.1	280.1
6.65	283.3			285.2	284.9	284.9
10.08	286.1			288.8	288.2	288.1
13.72	288.5			291.5	290.4	290.4
97.52	2.30		276.4	278.0	276.0	276.3
	3.59		279.7	281.8	280.4	280.7

5.13	282.4	284.7	283.6	283.8
10.40	286.4	290.5	289.0	289.2

Таблица 5

Температура гидратообразования в системе $\text{CH}_4 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$

Газовая смесь	P, МПа	T _{эсп} , К	T _{расч} , К			
			МС	МС-ИК ур-е (1)	МС-ИК ур-е (2)	МС-К
А	1.24	277.6	280.5	277.5	275.6	278.1
	5.41	288.7	290.8	288.9	287.7	289.8
	11.93	293.7	295.7	293.6	292.6	294.9
Б	0.758	277.6	275.9	278.3	274.9	277.7
	4.39	293.3	289.0	291.2	289.1	291.4
	8.31	297.6	293.2	294.8	292.9	295.7

Состав газа, % мол.

	А	Б
Метан	72.0	72.0
Диоксид углерода	22.3	12.0
Сероводород	5.7	16.0

Таблица 6

**Температуры гидратообразования смеси (% мол.):
 CH_4 (88.654) – C_3H_8 (7.172) – H_2S (4.174)**

P, МПа	T _{эсп} , К	T _{расч} , К		
		МС	МС-ИК	МС-К
0.561	276.0	264.2	277.5	273.7
1.42	284.2	277.9	285.2	282.6
3.37	291.2	284.8	290.9	288.9

Таблица 7

**Экспериментальные [1] и рассчитанные температуры гидратообразования природного газа Оренбургского месторождения. Состав газа, % (мол.):
 $\text{N}_2 - 3.2$; $\text{CO}_2 - 0.62$; $\text{H}_2\text{S} - 2.5$; $\text{CH}_4 - 87.64$; $\text{C}_2\text{H}_6 - 3.75$; $\text{C}_3\text{H}_8 - 1.51$;
 $i\text{C}_4\text{H}_{10} - 0.41$; $n\text{C}_4\text{H}_{10} - 0.2$; $\text{C}_5 - 0.17$.**

P, МПа	T _{эсп} , К	T _{расч} , К		
		МС	МС-ИК	МС-К
0.91	276.0	271.4	276.6	273.8
1.75	280.0	277.1	282.4	280.5
2.75	283.0	280.8	285.8	284.2

Снижение температуры гидратообразования под влиянием ингибиторов описывается уравнением:

$$\Delta T = -A \ln a_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (4)$$

где $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активность воды в растворе; А – коэффициент, учитывающий природу ингибитора.

В табл. 8 – 11 сравниваются экспериментальные и рассчитанные температуры образования газогидратов в присутствии метанола, этиленгликоля и хлорида натрия. Активность воды вычислялась по уравнению состояния Пенга-Робинсона (ПР) [5],

распространенного в [6] на воду и водные растворы метанола, гликолей и солей. При $P < p_{см}^0$ формула (3) линейно экстраполировалась в область $-20\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$t_r = (\lg P - \beta) / 0.035. \quad (5)$$

Следование существующим зависимостям $t_r = f(P)$ при $t_r < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к занижению t_r с ингибитором на $8 - 10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Таблица 8

Условия образования гидратов в среде метан – метанол – вода.

$X_{\text{СНЗОН}}$, % масс.	P , МПа	$t_{\text{эксп}}$ $^{\circ}\text{C}$ [7]	$t_{\text{расч}}$ $^{\circ}\text{C}$
35	2.38	-22.3	-22.7
	6.81	-12.9	-11.6
	13.68	-5.4	-5.8
	20.51	-3.1	-2.8
50	1.47	-40.1	-39.8
	2.95	-33.1	-34.3
	7.24	-25.8	-24.0
	10.54	-22.8	-20.8
	16.98	-17.9	-17.1

Таблица 9

Условия образования гидратов в среде газовая смесь – метанол – вода. Состав смеси, % мол.: азот (5.26), диоксид углерода (13.37), метан (73.9), этан (3.85), пропан (2.02), изобутан (0.8), н-бутан (0.8).

$X_{\text{СНЗОН}}$, % масс.	P , МПа	$t_{\text{эксп}}$ $^{\circ}\text{C}$ [7]	$t_{\text{расч}}$ $^{\circ}\text{C}$
35	0.362	-28.3	-32.6
	0.60	-25.0	-26.3
	1.39	-17.1	-16.6
	3.61	-10.6	-8.8
	7.29	-6.4	-4.2
	13.82	-3.3	0.5
	20.35	-0.1	1.6
	50	1.41	-31.7
3.45		-23.1	-21.7
7.25		-18.7	-16.7
14.25		-16.4	-12.8
20.28		-14.7	-10.9

Таблица 10

Условия образования гидратов в среде метан – этиленгликоль – вода.

XЭГ, % масс.	P, МПа	t _{эксп} °С [7]	t _{расч} °С
10	2.42	-2.9	-3.9
	3.40	0.3	0.1
	6.53	7.0	6.5
	15.61	14.0	13.5
30	3.77	-5.6	-6.3
	4.93	-3.4	-3.6
	7.90	1.2	0.7
	16.38	6.7	6.4
50	9.90	-9.7	-9.8
	15.24	-6.7	-6.4

Таблица 11

Условия образования гидратов в среде метан – хлорид натрия – вода.

X _{NaCl} , % масс.	P, МПа	T _{эксп} К [1]	T _{расч} К
8.909	5	263.5	263.1
	10	269.0	269.3
7.785	3	262.3	260.3
	5	266.7	265.7
	10	272.5	271.9
3.936	3	269.5	268.7
	5	274.0	274.1
	10	280.0	280.3
0	3	274.5	274.6
	5	279.0	280.0
	10	285.5	286.0

Литература

1. Истомин В.А. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах сбора и промышленной обработки газа и нефти. – М.: ВНИИГАЗ, 1990. – 214 с.
2. Гриценко А.И., Истомин В.А., Кульков А.Н., Сулейманов Р.С. Сбор и промышленная подготовка газа на Северных месторождениях России. – М.: Недра, 1999. – 474 с.
3. Катц Д.Л., Корнелл Д., Кобаяши Р. и др. Руководство по добыче, транспорту и переработке природного газа. – М.: Недра, 1965. – 676 с.
4. Бык С.Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В.И. Газовые гидраты – М.: Химия, 1980. – 296 с.
5. Peng D. – Y., Robinson D.B. A new two – constant equation of state // Ind. Eng. Chem. Fundam. – 1976. Vol. 15, № 1. – P. 59-64.
6. Калашников О.В., Иванов Ю.В., Будняк С.В. Инженерные расчетные модели технологических сред нефтяных и газовых промыслов. 1-5 // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1995, 1996.
7. Robinson D.B., NG H.J. Hydrate formation and inhibition in gas or gas condensate streams // The Journal of Canadian Petroleum Technology. – 1976. – Vol. 25, №4. – P. 26 –30.

To determination of hydrating temperature in humid natural gas

Kalashnikov O.V.

The Gas Institute of National Academy of Science of Ukraine, Kiev

The corrected modification of a model Makogon - Skhalyaho for hydrating conditions in natural gas for pressure up to 35 MPa is offered. The results of hydrating temperature calculations are compared to experimental data and with calculation significances obtained on other techniques.

Key words: natural gas, hydrating temperature, calculation model.