

文章编号: 1000-8241(2014)10-1071-05

天然气水合物形成条件相关式的比较

涂多运^{1,2} 董勇¹ 邓道明² 宫敬²

1. 中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司, 四川成都 610041;

2. 中国石油大学(北京)油气管道输送安全国家工程实验室/城市油气输配技术北京市重点实验室, 北京 102249

摘要: 水合物形成条件的预测方法有多种, 采用数值方法拟合实验数据回归而来的相关式方法简单易行, 方便工程应用。列举了 Østergaard 法、Towler-Mokhatab 法、Ameripour 法、Bahadori-Vuthaluru 法和 Zahedi-Karami-Yaghoobi 法 5 种新型天然气水合物形成条件相关式, 这些方法扩展了相关式法的预测范围, 但适用条件各不相同。为考查这些公式对烃类流体的预测性能, 将 5 种相关式编制成计算机程序, 比较程序计算结果后推荐较优的水合物预测方法。比较预测结果和实验数据的结果表明: 对于烃类流体, Towler-Mokhatab 法和 Bahadori-Vuthaluru 法的预测性能相当, 且均优于其他 3 种方法。(表 2, 参 15)

关键词: 天然气水合物; 形成条件; 烃组分; 气体相对密度; 修正因子; 相关式

中图分类号: TE89

文献标识码: A

doi: 10.6047/j.issn.1000-8241.2014.10.010

Comparison of the correlations of natural gas hydrate formation conditions

TU Duoyun^{1,2}, DONG Yong¹, DENG Daoming², GONG Jing²

1. Southwest Sub-company, China National Petroleum Group Engineering Design Co. Ltd., Chengdu, Sichuan, 610041;

2. National Engineering Laboratory for Pipeline Safety/Beijing Key Laboratory of Urban Oil and Gas Distribution Technology, China University of Petroleum (Beijing), Beijing, 102249

Abstract: There are a variety of methods to predict the hydrate formation conditions. The correlation regressed by fitting the experimental data with numerical method is simple, practicable and convenient for engineering application. Five kinds of new correlations of natural gas hydrate formation conditions are cited in this paper, namely, Østergaard, Towler-Mokhatab, Ameripour, Bahadori-Vuthaluru and Zahedi-Karami-Yaghoobi. These methods extend the predicted range of the correlations, and can be applied in different conditions. To investigate the prediction performances of these five correlations for hydrocarbon fluid, they are compiled into computer programs. The optimal method is selected after comparing the results predicted with such programs. For hydrocarbon fluid, the comparative results of the predicted results and experimental data show that the prediction performance of Towler-Mokhatab is similar to that of Bahadori-Vuthaluru, and these two methods are better than other three methods. (2 Tables, 15 References)

Key words: natural gas hydrate, formation conditions, hydrocarbon components, gas relative density, correction factor, correlations

天然气水合物^[1]与油气生产息息相关, 其被认定为导致管道堵塞的主要原因之一。随着油气开发向深海和高寒等极端环境延伸, 更广压力、温度及组分下的天然气水合物形成条件预测成为研究热点。最准确方法是在一定温度、压力和天然气组成下通过实验测量水合物的形成条件, 但实验研究费时、昂贵, 且不可能测量无限的工况点, 故实际中常采用理论方法预测。

目前, 水合物预测方法^[2-5]有相对密度法、平衡常数 K 值法, Baillie 和 Wichert 查图法、热力学模型法^[6]、人工神经网络法^[7]。其中, 热力学模型法精度高但复杂, 需借助专业软件计算, 公式法因使用方便且精度高而备受青睐, 文献 [8] 辨析了 4 种天然气水合物形成条件计算公式的预测性能。以下介绍几种新型的天然气形成条件预测公式, 并根据实验数据比较其预测精度。

1 天然气水合物形成条件相关式

1.1 Østergaard 法

在 273.15~293.15 K 范围内, Østergaard 等^[9]给出了烃类流体水合物生成压力关联式, 该式涵盖了等温输送条件下天然气水合物形成的温度范围。

$$\ln p = [c_1(\gamma_g + c_2)^{-3} + c_3 F_m + c_4 F_m^2 + c_5] T + c_6(\gamma_g + c_7)^{-3} + c_8 F_m + c_9 F_m^2 + c_{10} \quad (1)$$

式中: p 为水合物形成压力, kPa; T 为水合物形成温度, K; γ_g 为能形成水合物烃的相对密度; c_i ($i=1\sim 10$) 为常数; F_m 为不能形成水合物的烃 (nh) 与能形成水合物的烃 (h) 的物质的量之比, $F_m = f_{nh}/f_h$, 下标 h 代表甲烷、乙烷、丙烷和丁烷, 而 nh 代表戊烷及其以上的重组分。

对于含氮气和二氧化碳的天然气, 当氮气体积分数不超过 15%、二氧化碳体积分数不超过 10% 时, 采用非烃组分 k 的修正因子 B_k 修正其对水合物形成压力的影响。

$$B_k = (\alpha_{0,k} F_m + \alpha_{1,k}) f_k + 1.000 \quad (2)$$

$$\alpha_{i,k} = d_1 (T - 273.15)^3 + d_2 (T - 273.15)^2 + d_3 (T - 273.15) + d_4 \quad (3)$$

式中: f_k 为非烃组分 k 的摩尔分数; $\alpha_{i,k}$ ($i=0, 1$) 为常数; d_i ($i=1\sim 4$) 为与 $\alpha_{i,k}$ 相对应的常数^[9]; 下标 k 代表 N_2 或者 CO_2 。

1.2 Towler-Mokhatab 法

Towler 和 Mokhatab^[10]通过回归分析 Katz/GPSA 图中的曲线, 给出了天然气水合物形成温度的计算相关式, 该公式采用 4 个相关式系数将水合物形成温度、压力和相对密度进行关联。

$$T = 13.47 \ln p + 34.27 \ln \gamma - 1.675 \ln p \cdot \ln \gamma - 20.35 \quad (4)$$

1.3 Ameripour 法

基于文献公开的天然气水合物形成压力、温度数据, Ameripour^[11]采用统计分析软件将似对比温度、似对比压力、天然气相对密度、水蒸汽压、液相水黏度、电解质浓度和热力学抑制剂浓度等变量进行关联, 给出了一定温度下水合物形成压力相关式和一定压力下水合物形成温度相关式。其适用范围如下: ①最高温度约为 305.37 K、最高压力约为 82 758 kPa 体系; ②含钠、钾、钙的氯化物的质量分数小于 20% 的电解质溶液体系; ③含甲醇、乙二醇、三甘醇和甘油的质量分数小于 40% 的抑制剂体系。

$$T = T_{pr} \cdot T_{pc} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \ln T_{pr} = & b_0 + b_1 \ln^2 p + b_2 \frac{\sum_i \frac{x_i}{M_i}}{\gamma^2} + b_3 \frac{\sum_j \frac{x_j}{M_j}}{\gamma^2} \\ & + b_4 \gamma^2 + b_5 \left(100 - \sum_i x_i \right) \gamma^3 + b_6 (x_{CO_2} + x_{H_2S} + x_{N_2}) \\ & + b_7 \sum_j \frac{x_j}{M_j} (x_{CO_2} + x_{H_2S} + x_{N_2}) + b_8 \frac{x_{C_3} + x_{C_4}}{\gamma^6} \\ & + b_9 \ln \gamma \cdot \ln p + b_{10} \ln \gamma \cdot \ln^4 p + b_{11} \frac{\ln p}{\gamma} + b_{12} \frac{\ln^2 p}{\gamma} \\ & + b_{13} \frac{\ln^3 p}{\gamma} + b_{14} \frac{\ln^4 p}{\gamma} + b_{15} \ln p_{pr} + b_{16} \ln^2 p_{pr} \quad (6) \end{aligned}$$

式中: p 、 p_{pc} 、 p_{pr} 分别为水合物形成压力、似临界压力和似对比压力, kPa; T 、 T_{pc} 、 T_{pr} 分别为水合物形成温度、似临界温度和似对比温度, K; x_i 为电解质 (如氯化钠、氯化钾) 的质量分数; x_j 为热力学抑制剂 (如甲醇、乙二醇、三甘醇和甘油) 的质量分数; M_i 为电解质 i 的相对分子质量; M_j 为热力学抑制剂 j 的相对分子质量; γ 为天然气相对密度; x_{CO_2} 、 x_{H_2S} 、 x_{N_2} 、 x_{C_3} 、 x_{C_4} 分别为 CO_2 、 H_2S 、 N_2 、 C_3 、 C_4 的摩尔分数; b_j ($j=1\sim 17$) 为常数^[11]。

1.4 Bahadori-Vuthaluru 法

基于 Katz 气体相对密度图中的数据, Bahadori 和 Vuthaluru^[12]建立了一组用于快速估算基本不含硫天然气的水合物形成条件的新型相关式, 适用于 265~298 K、1 200~40 000 kPa 和相对分子质量为 16~29 的体系。

$$\ln T = a + \frac{b}{p} + \frac{c}{p^2} + \frac{d}{p^3} \quad (7)$$

$$\ln p = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3} \quad (8)$$

$$a = A_1 + B_1 M + C_1 M^2 + D_1 M^3 \quad (9)$$

$$b = A_2 + B_2 M + C_2 M^2 + D_2 M^3 \quad (10)$$

$$c = A_3 + B_3 M + C_3 M^2 + D_3 M^3 \quad (11)$$

$$d = A_4 + B_4 M + C_4 M^2 + D_4 M^3 \quad (12)$$

式中: a 、 b 、 c 、 d 为常量^[12]; M 为相对分子质量; A_i 、 B_i 、 C_i 、 D_i ($i=1\sim 4$) 为常数^[12]。

1.5 Zahedi-Karami-Yaghoobi 法

Zahedi 等^[13]建立了以压力、相对密度为独立变量, 温度为依变量的水合物形成温度的计算相关式。压力和相对密度在相关式中以对数形式出现。基于在气体相对密度曲线上搜集的 204 个数据点, Zahedi 等选用

其中的 136 个数据点,采用非线性最小二乘曲线拟合法计算相关式中的未知参数,并使用剩余的 68 个数据点验证相关式的可靠性。通过对比分析文献中的计算公式,优选出以下两个公式:

$$T=A_0+A_1p+A_2p^2+A_3p^3+A_4\gamma+A_5\gamma^2+A_6\gamma^3+A_7p\gamma+A_8p\gamma^2+A_9p^2\gamma+A_{10}p^2\gamma^2 \quad (13)$$

$$T=A_0+A_1p+A_2p^2+A_3p^3+A_4p^4+A_5\gamma+A_6\gamma^2+A_7\gamma^3+A_8\gamma^4+A_9p\gamma+A_{10}p\gamma^2+A_{11}p\gamma^3+A_{12}p^2\gamma+A_{13}p^2\gamma^2+A_{14}p^2\gamma^3+A_{15}p^3\gamma+A_{16}p^3\gamma^3 \quad (14)$$

式中: $A_i(i=1\sim 17)$ 为常数,式(13)、式(14)中各不相同,参见文献[13]。

此外, Nasab 等^[14]针对 Kobayashi、Berge、Motiee 和 Hammerschmidt 相关式的缺点(不适用于温度高于 288.71 K、压力高于 10 344.83 kPa 和含非烃气体的体系),声称开发了精度更高、形式更简单的预测天然气

水合物形成条件的新型相关式,但本文的计算结果未显示其优势。而文献[15]给出了公式化预测纯组分水合物形成条件的相关式。

2 计算对比分析

使用 Visual C++ 6.0 将上述 5 种方法编制成预测程序。因各方法的适用条件不同,故仅考查其对烃类气体的预测性能(表 1,同时列出文献[8]的实验值,其中“—”表示该处压力超出预测范围)。Zahedi I 和 Zahedi II 分别代指式(13)和式(14)。比较 5 种方法水合物形成温度预测值的最大、最小绝对误差和平均绝对误差(表 2)可知, Bahadori-Vuthaluru 法预测性能最佳, Ameripour 法预测性能最差,其余方法的预测性能则在同一层次。

表 1 水合物形成温度实验值与 5 种相关式预测结果的比较

相对密度	压力/MPa	水合物形成温度/K						
		实验值	Østergaard	Towler	Ameripour	Bahadori	Zahedi I	Zahedi II
0.555	3.16	274.817	275.888	282.063	274.846	275.881	276.67	276.056
	4.14	277.594	277.906	284.232	278.497	277.996	279.183	278.568
	5.52	280.372	280.056	286.542	282.068	280.268	282.109	281.236
0.6	1.72	277.594	278.621	278.285	267.876	277.559	276.192	276.749
	3.31	283.150	283.514	283.476	278.477	282.906	281.016	282.199
	6.76	288.706	288.868	289.157	287.114	288.91	288.126	288.76
	18.1	294.261	296.258	296.999	296.304	295.098	292.411	294.383
0.65	0.758 45	272.039	274.637	272.925	250.017	—	275.556	275.12
	2.69	283.150	284.164	282.903	277.462	284.423	282.137	283.237
	14.1	294.261	296.655	295.987	295.174	295.723	295.407	294.546
0.7	0.827 4	274.817	276.454	274.691	253.256	—	277.426	276.324
	2.34	283.150	284.317	282.831	276.375	283.574	282.721	283.015
	4.76	288.706	289.66	288.362	286.126	288.624	289.067	289.707
	2.34	297.039	301.701	300.826	298.43	297.61	295.842	297.511
0.8	0.496 44	272.039	274.065	272.71	237.025	273.228	276.891	274.878
	1.93	283.150	284.367	283.155	273.536	283.879	282.241	281.991
	11.7	294.261	298.048	297.027	294.022	295.188	296.989	293.497
0.9	0.758 45	277.594	278.28	277.697	249.708	277.449	277.726	277.967
	1.59	283.150	283.894	283.289	268.167	282.567	280.903	282.299
	11.0	297.039	298.658	297.994	291.589	295.48	296.17	294.012
1.0	0.413 7	274.817	274.386	274.706	227.286	275.701	277.685	276.059
	1.34	283.150	283.381	283.526	262.066	282.66	281.521	281.762
	3.03	288.706	289.59	289.616	276.329	289.664	287.253	288.81

由此,进一步分析可知:① Bahadori-Vuthaluru 法的适用压力范围不如其他方法广泛, Ameripour 法对低压情况的预测性能不佳导致其整体性能不佳;② Østergaard法和 Ameripour 法均考虑了组分的影响,

Ameripour 法考虑的组分和压力变化范围较大,其他方法则只适用于烃类水合物;③ Zahedi-Karami-Yaghoobi 法的预测性能优于 Towler-Mokhatab 法,但是整体差别不大。

表 2 5种相关式对水合物形成温度预测结果的绝对误差

相对密度	压力/MPa	不同相关式预测水合物形成温度的绝对误差/K					
		Østergaard	Towler	Ameripour	Bahadori	Zahedi I	Zahedi II
0.555	3.16	1.07	7.25	0.03	1.06	1.85	1.24
	4.14	0.31	6.64	0.90	0.40	1.59	0.97
	5.52	-0.32	6.17	1.70	-0.10	1.74	0.86
0.6	1.72	1.03	0.69	-9.72	-0.04	-1.40	-0.85
	3.31	0.36	0.33	-4.67	-0.24	-2.13	-0.95
	6.76	0.16	0.45	-1.59	0.20	-0.58	0.05
	18.1	2.00	2.74	2.04	0.84	-1.85	0.12
0.65	0.758 45	2.60	0.89	-22.02	-	3.52	3.08
	2.69	1.01	-0.25	-5.69	1.27	-1.01	0.09
	14.1	2.39	1.73	0.91	1.46	1.15	0.29
0.7	0.827 4	1.64	-0.13	-21.56	-	2.61	1.51
	2.34	1.17	-0.32	-6.78	0.42	-0.43	-0.14
	4.76	0.95	-0.34	-2.58	-0.08	0.36	1.00
	2.34	4.66	3.79	1.39	0.57	-1.20	0.47
0.8	0.496 44	2.03	0.67	-35.01	1.19	4.85	2.84
	1.93	1.22	0.01	-9.61	0.73	-0.91	-1.16
	11.7	3.79	2.77	-0.24	0.93	2.73	-0.76
0.9	0.758 45	0.69	0.10	-27.89	-0.15	0.13	0.37
	1.59	0.74	0.14	-14.98	-0.58	-2.25	-0.85
	11.0	1.62	0.96	-5.45	-1.56	-0.87	-3.03
1	0.413 7	-0.43	-0.11	-47.53	0.88	2.87	1.24
	1.34	0.23	0.38	-21.08	-0.49	-1.63	-1.39
	3.03	0.88	0.91	-12.38	0.96	-1.45	0.10
最大绝对误差		4.66	4.66	7.25	2.04	1.46	4.85
最小绝对误差		-0.43	-0.43	-0.34	-47.53	-1.56	-2.25
平均绝对误差		1.30	1.30	1.54	-10.51	0.37	0.33

3 结论

(1)对于烃类流体的水合物预测,当相对密度大于0.6、压力小于1 MPa时,推荐使用 Towler-Mokhatab

法;其他情况下,推荐使用 Bahadori-Vuthaluru 法。

(2)对于含非烃类组分流体的水合物预测,根据具体情况,建议采用 Østergaard 法或 Ameripour 法。

(3)不支持新近 Ameripour 法声称的优势。

参考文献:

- [1] SLOAN E D. Introductory overview: hydrate knowledge development[J]. *American Mineralogist*, 2004(89): 1155-1161.
- [2] 李允, 诸林, 穆曙光, 等. 天然气地面工程[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001.
- [3] 李玉星, 邹德永, 冯叔初. 高压下预测天然气水合物形成方法研究[J]. *天然气工业*, 2002, 22(2): 91-94.
- [4] 胡顺渠. 天然气水合物预测综合模型及其应用[D]. 成都: 西南石油大学, 2003.
- [5] 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [6] 喻西崇, 赵金洲, 郭建春, 等. 天然气水合物生成条件预测模型比较[J]. *油气储运*, 2002, 21(1): 20-24.
- [7] 彭远进, 刘建仪, 张烈辉. 天然气水合物生成条件的神经网络方法预测[J]. *天然气工业*, 2006, 26(7): 85-87.
- [8] KHALED Ahmed Abdel F. Evaluation of empirical correlations for natural gas hydrate predictions[J]. *Oil and Gas Business*, 2004, 55(11): 467-472.
- [9] ØSTERGAARD K K, TOHIDI B, DANESH A, et al. A general correlation for predicting the hydrate-free zone of reservoir fluids[J]. *SPE Prod & Facilities*, 2000, 15(4): 228-233.
- [10] TOWLER B F, MOKJATAB S. Quickly estimate hydrate formation conditions in natural gases[J]. *Hydrocarbon Processing (International edition)*, 2005, 84(4): 61-62.
- [11] AMERIPOUR S, BARRUFET M. Improved correlations predict hydrate formation pressures or temperatures for systems with or without inhibitors[J]. *J Can Pet Technol*, 2009, 48(5): 45-50.
- [12] BAHADORI A, VUTHALURU H B. A novel correlation for estimation of hydrate forming condition of natural gases[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, 18(4): 453-457.
- [13] ZAHEDI G, KARAMI Z, YAGHOUBI H. Prediction of hydrate formation temperature by both statistical models and artificial neural network approaches[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009(50): 2052-2050.
- [14] NASAB H M S, VAFAEI M, MOHAMMADI A, et al. Development of new empirical correlation for predicting hydrate formation conditions[C]. *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, 2011.
- [15] CARROL J J, 杜建芬. 天然气各组分水合物形成条件关联式[J]. *天然气工业*, 2002, 22(2): 66-71.

(收稿日期: 2013-12-15; 修回日期: 2014-07-05; 编辑: 关中原)



基金项目: 国家科技重大专项“煤层气田集输系统优化技术”, 2011ZX05039-002; 国家科技重大专项“深水流动安全设计与流动管理技术”, 2011ZX05026-004-003; 国家自然科学基金重点项目“深水环境下易凝高黏原油-天然气输送系统流动保障基础问题研究”, 51134006.

作者简介: 涂多运, 助理工程师, 1988年生, 2013年硕士毕业于中国石油大学(北京)油气储运工程专业, 现主要从事油气田地面集输设计工作。

TU Duoyun, MS.D, assistant engineer, born in 1988, graduated from China University of Petroleum (Beijing), oil & gas storage and transportation engineering, in 2013, engaged in the design of surface gathering in oil-gas fields.

Tel: 028-82978732, Email: tuduoyun@163.com