

凝析气管道内水合物的生成预测及抑制

魏立新¹ 许艳春¹ 吴迪² 文江波¹ 倪学志³

(东北石油大学提高油气采收率教育部重点实验室¹,大庆 163318;大庆油田康泰实业公司²,大庆 163514;

天津蓝海工程检测技术服务有限公司³,天津 300452)

摘要 预测和抑制水合物的生成对凝析气管道的安全运行具有重要作用。借助于流程模拟软件 UniSim 模拟分析了国外某凝析气管内水合物的生成温度和形成的初始位置。并给出了抑制水合物形成的有效措施。

关键词 凝析气 管道 水合物 流程模拟 UniSim 温度 抑制

中图法分类号 TE832.31; **文献标志码** A

水合物的研究是近几年业内界人士普遍比较关注的问题。当用管道输送凝析气时,在管道内有可能形成水合物,这些水合物可能会堵塞管线、阀门和设备等。因此,预测管线中水合物的生成温度、确定水合物在管线中的初始生成位置,进而采取有效的措施抑制水合物的形成,对凝析气管线安全运行十分重要。本文拟对国外某凝析气管道进行水合物生成温度和水合物初始形成位置的预测,并给出抑制措施。

1 凝析气管道内水合物生成条件的预测

1.1 水合物生成条件

天然气水合物(hydrate)是轻的碳氢化合物和水所形成的疏松结晶化合物,是一种天然气中的小分子与水分子形成的类冰状固态化合物,是气体分子与水分子非化学计量的包藏络合物^[1],即是水分子与气体分子以物理结合体所形成的一种固体。当天然气的含水量处于饱和状态,并且其压力足够高或者温度足够低时有可能形成水合物。另外,天然气压力的波动,气体因流向的突变而产生的搅

动,以及晶种的存在等会加速或者助长水合物的形成^[2]。

1.2 水合物生成预测模型

预测气体水合物的分子热力学模型是以相平衡理论为基础的。在可生成水合物的多元气体混合物体系中,可能出现的共存平衡相包括:气相、冰相、富水液相、富烃液相、以及三种结构的固态气体水合物相。根据存在的相态,水合物的生成条件的预测模型可分为四类:气相水合物模型,自由水模型(又称对称模型),假想自由水模型和液相水合物模型。

1.2.1 气相水合物模型

气相水合物模型指的是物流经过一次平衡闪蒸后没有水相,即体系中为单独气相,气相-富烃液相,气相-富烃液相-富烃液相。此模型是在 Ng&Robinson^[3]模型研究的基础上,通过数据回归得到了在空晶格中水的逸度和压力及温度的函数关系。

1.2.2 自由水模型

自由水模型应用于经过一次平衡闪蒸后系统内有自由水的情形,即此时系统中为单独的富水液相,气相-富水液相,富烃液相-富水液相或气相-富烃液相-富水液相。自由水模型也是在 Ng&Robinson^[4]模型研究的基础上,将 Parrish-Prausnitz 模型改进后使其适用于含水体系。

1.2.3 假想自由水模型

假想自由水模型适用于物流中不含水或者含水量为零的情形,当用此模型预测水合物形成时,将按含有饱和水的形式进行预测。因此,此时该预测模型的预测方法和自由水模型一样。

1.2.4 液相水合物模型

液相水合物模型是指经过一次平衡闪蒸后,系统中没有自由水相或者气相,即系统中为单独富烃液相或者富烃液相-富烃液相共存,因此气相水合物模型同样适用于此种情况。

1.3 凝析气管道内水合物生成的预测

国外某凝析气管道全长为 1 550 m,管径为 88.9 mm(3.5 in),埋深为 1 m,所处环境温度为 5℃,采用聚氨酯泡沫保温,保温层厚度为 10 mm。进入该管道的物流成分如表 1 所示。其温度为 20℃,压力为 6 000 kPa,质量流量为 3 500 kg/h。

表 1 主要成分(摩尔分数 %)

组成	含量
C ₁	62.640
C ₂	28.000
C ₃	1.630
i-C ₄	0.433
n-C ₄	0.821
i-C ₅	0.416
n-C ₅	0.405
n-C ₆	0.659
C ₇ +	0.992
N ₂	0.554
CO ₂	2.250
H ₂ S	1.200

利用 UniSim 软件模拟,分别得到了这条管道沿程的压力和温度变化走势图,如图 1 和图 2 所示。

从图中可以看出,该管道沿管长的压力变化范围约为 6 000 kPa ~ 5 870 kPa,温度变化范围约为 20℃ ~ 17℃。

由于进料物流经过一次闪蒸后为气相-富烃液相共存,因此采用气相水合物预测模型,并通过分析进入管道的凝析气组分,得到进入管道物流相包

络图和水合物生成曲线,如图 3 所示。

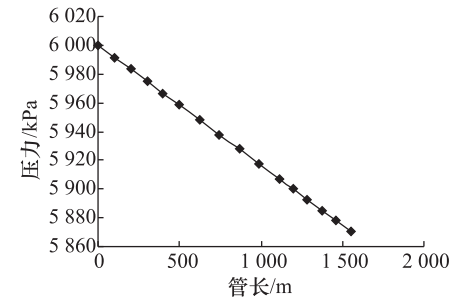


图 1 管道沿程压力变化

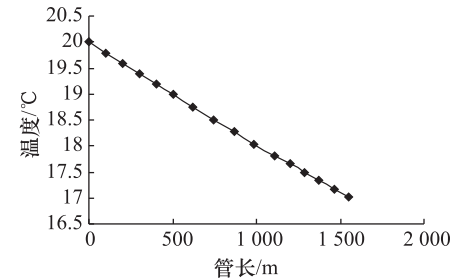


图 2 管道沿程温度变化

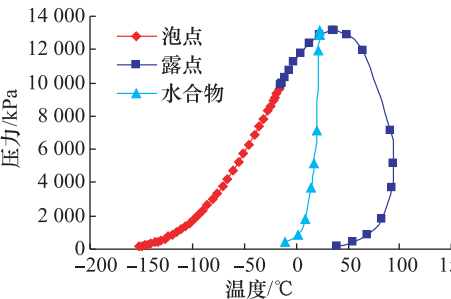


图 3 进料流相包络图和水合物曲线

从图 3 中看出,当进料流的压力为 6 000 kPa 时,其水合物生成温度约为 18.3℃,而该管道沿管长温度范围为 20℃ ~ 17℃,因此,该凝析气管道内将有水合物形成,水合物初始形成位置大约距管道起点 850 m 处。

2 凝析气管道内水合物生成的抑制

抑制管道内水合物生成主要有以下四种方法^[5]:加热(保温)法、降低压力法、脱水、脱轻烃法和加热的热力学抑制剂法。

加热(保温)法即通过加热(保温),使流体的温度保持在水合物形成的平衡温度以上。此法一般适合在采气站使用,而且耗能比较大;降低压力法即采用放空管线的放空将管道内已形成的水合物堵塞分解。要注意的是,当用放空降压来分解输气管道中形成的水合物时,必须在环境温度高于 0℃ 以上的条件下进行。否则,水合物分解了,但又立即转化为冰塞。此法局限性比较大;脱水、脱轻烃法一般适用于进入管道之前物流的处理。加热的热力学抑制剂法即通过改变水合物形成的热力学条件、结晶速率或聚集形态,来达到保持流体流动的目的,降低水合物形成的温度。广泛使用的天然气水合物抑制剂有甲醇和甘醇类化合物,如甲醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇。此技术现在正日趋成熟,具有用量少、效率高等优点,因此广泛应用于各大气田。

抑制剂的抑制效果取决于醇的注入速率、注入时间、注入量等参数。因此正确确定抑制剂的浓度,可保证所需的水合物形成温度降,这对实际生产有重要意义。本文采用 Hammerschmidt 公式^[6]确定防止气体形成水合物所需注入的抑制剂浓度,该公式为

$$\Delta T = \frac{KX}{(1-X)M} \quad (1)$$

式(1)中, ΔT 为水合物生成温度降, K ; M 为抑制剂的分子量,kg/kmol; K 为抑制剂种类常数,甲醇、乙二醇、异丙醇、氨为 1 228;氯化钙为 1 220;乙二醇为 2 195; X 为抑制剂质量分率。

从式(1)中可以看出,抑制剂分子量越小,水合物的温度降越大,因此采用甲醇作为抑制剂。因水合物形成温度为 18.3℃,而管道运行最低温度为 17℃,为保证安全,水合物形成温度降可取为 5℃,即水合物形成温度约为 13.3℃。经计算,抑制剂浓度约为 12%。当向此凝析气管线内注入 12% 甲醇抑制剂后,其水合物生成曲线趋势发生了明显变化。如图 4 所示。

从图 4 中可以看出,加入甲醇抑制剂后,在相同压力下,水合物生成的温度明显下降。由此可见,加入 12% 的甲醇后,甲醇与水分子作用力增强,改变了水和烃分子之间的热力学平衡条件,使温度、压力平衡条件处在实际操作条件之外,这样管道的

温度压力曲线与水合物生成曲线无交点,即管道中流体温度高于水合物形成温度,有效抑制了该凝析气管道中水合物的生成。

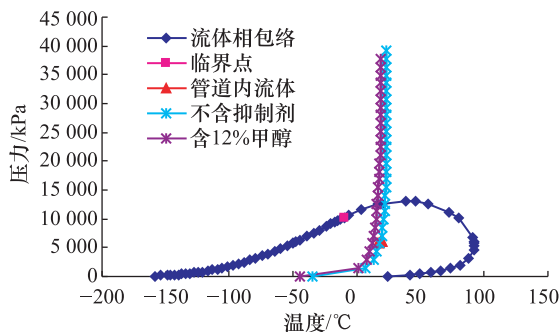


图 4 注入甲醇前后水合物生成曲线

3 结论

(1) 采用流程模拟软件 UniSim 模拟了某凝析气管道内水合物的生成情况。结果表明:该管道内水合物形成温度为 18.3℃,管道沿程温度变化范围为 20℃~17℃,管道内会有水合物形成,且初始形成位置大约距离管道入口 850 m 处。

(2) 针对该管道采用甲醇抑制剂来抑制管道内水合物的形成,并得到了所需注入的甲醇抑制剂浓度为 12%。

参 考 文 献

- 1 李栋梁,唐翠萍,梁德青,等.天然气水合物抑制过程中甲醇用量的影响.石油化工,2009;38(12):1292—1295
- 2 王海霞,陈保东,陈树军.输气管线中水合物的形成及预防.天然气与石油,2006;24(1):29—32
- 3 Ng H J, Robinson D B. A method for predicting the equilibrium gas phase water content in gas-hydrate equilibrium. Ind Eng Chem Fund, 1980;19:33—36
- 4 Ng H J, Robinson D B. The measurement and prediction of hydrate formation in liquid hydrocarbon-water systems. Ind Eng Chem Fund, 1976;15(4):293—298
- 5 李长俊,杨宇.天然气水合物形成条件预测及防止技术(续).管道技术与设备,2002;(1):9—11
- 6 王树立,赵会军.输气管道设计与管理.北京:化学工业出版社,2005

(下转第 1806 页)

Design of Broadband Phase Measuring System Based on ADuC7128 Microprocessor

DUAN Zhi-wei¹, TONG Zi-quan²

(College of Electronics and Information Engineering, Northeast Petroleum University¹, Daqing 163318, P. R. China;

College of Test-Measurement Technology and Instrument, Harbin University of Science and Technology², Harbin 150040, P. R. China)

[Abstract] A aimed at the problem of broadband signal phase measuring is hard to accomplish. According to theory of signal transformation, a method is introduced to accomplish broadband phase measuring by the principle of frequency conversion. In the part of hardware design, the microprocessor of ADuC7128 is selected as the control core, combined with frequency control circuit and trigger-comparative circuit, accomplish to phase measuring, which input signal band within 0 Hz ~ 10 MHz. At last, it's validated by experiment that the system works steadily and reliably, and achieves the desired results.

[Key words] broadband phase measuring frequency conversion ADuC7128

(上接第 1797 页)

Prediction and Inhibition of Hydrate Formation in Condensate Gas Pipeline

WEI Li-xin¹, XU Yan-chun¹, WU Di², WEN Jiang-bo¹, NI Xue-zhi³

(Key Laboratory of Enhanced Oil and Gas Recovery under Ministry of Education, Northeast Petroleum University¹, Daqing 163318, P. R. China;

Daqing Oilfield Kangtai Industrial Company², Daqing 163514, P. R. China; Tianjin Blueocean Technology Inspection Co., Ltd³, Tianjin 300452, P. R. China)

[Abstract] The prediction and inhibition of hydrate formation plays an important role in the safe operation of condensate gas pipeline. The temperature and initial position of hydrate formation in an abroad condensate gas pipeline by the process simulation software UniSim are simulated and analyzed, and then presented effective measures for inhibiting hydrate formation.

[Key words] condensate gas pipeline hydrate process simulation UniSim temperature inhibition