

海底混输管道水合物生成对析蜡的影响

寇杰¹, 王巍², 杨文¹

(1. 中国石油大学 储运与建筑工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 中国石油集团工程技术研究院, 天津 300451)

摘要:采用蜡热力学模型和水合物热力学模型,考察水合物的生成对析蜡的影响。结果表明:对于多相流体系,在较低环境温度下,水合物和蜡固相可能同时生成,一固相的生成会对另一固相的热力学以及动力学行为产生影响;从热力学方面考虑,水合物的生成将会带走体系中的轻组分,从而导致重组分的溶解度降低,且同时会使得重组分的摩尔分数增加,从而影响蜡的相平衡;水合物的生成对析蜡的影响主要取决于轻组分含量,轻组分含量越多,影响则越大。

关键词:管道;析蜡;水合物;热力学相平衡

中图分类号:TE 832 **文献标志码:**A

Influence of hydrate formation on wax precipitation in subsea multiphase pipeline

KOU Jie¹, WANG Wei², YANG Wen¹

(1. College of Pipeline and Civil Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. CNPC Research Institute of Engineering Technology, Tianjin 300451, China)

Abstract: Wax thermodynamic model and hydrate thermodynamic model were selected to study the influence of hydrate formation on wax precipitation. The results show that wax and hydrate may form in the subsea multi-phase pipeline at the lower environmental temperature. The formation of hydrate or wax will affect the thermodynamics and kinetics behavior of the other. On the thermodynamic side consideration, the hydrate formation will take away the light component in the system, which leads to the solubility of heavy component reduction, and makes the mole fraction of heavy component increase, and affects wax phase equilibrium. The influence of hydrate formation on wax precipitation depends on light component content, and the more the light component content, the greater the influence.

Key words: pipeline; wax precipitation; hydrate; thermodynamic phase equilibrium

海底油气水混输管道中蜡和水合物可能同时生成,造成管道的严重堵塞。目前研究多没有考虑二者之间的相互影响。实际上,水合物或蜡的形成会改变流体的组成,影响另一方的热力学行为^[1-4]。笔者从热力学角度对水合物存在的体系析蜡情况进行研究。

1 热力学模型

根据热力学相平衡原理,当体系达到气液固三相平衡时,各组分*i*在三相中的逸度相等,即^[5-6]

$$f_i^V = f_i^L = f_i^S \quad (1)$$

其中,*f*为逸度,下标为组分,上标为相(V为气相,L

为液相,S为固相)。

采用SRK和改进的PR方程^[7-8]。对于固相,有

$$f_i^S = x_i^S \gamma_i^S f_i^{OS} \quad (2)$$

$$f_i^S(p) = x_i^S \gamma_i^S f_i^{OS}(p_0) \exp\left(\int_{p_0}^p \frac{V_i^S}{RT} dp\right) \quad (3)$$

$$f_i^{OS} =$$

$$f_i^{OL} \exp\left[\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(\frac{T}{T_i^f} - 1\right) - \frac{\Delta C_{p,i}^{LS}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_i^f} - 1 + \frac{T_i^f}{T}\right)\right] \quad (4)$$

式中, x_i^S 和 γ_i^S 为组分*i*在固相中的摩尔分数和活度

系数; f_i^{OS} 为纯固相逸度, f_i^{OL} 为纯液相逸度; $\int_{p_0}^p \frac{V_i^S}{RT} dp$ 为由于操作压力 p 与参考压力 p_0 的不同而引入的 Poynting 修正项; T_i^S 为组分 i 的溶解温度; ΔH_i^S 为溶解焓; $\Delta C_{p,i}^{LS}$ 为液固热容量之差; T 为温度; R 为通用气体常数。

为简化固相逸度的计算,把参考压力设定为操作压力,即 $p_0 = p$,因而式(3)变为

$$f_i^S(p) = x_i^S \gamma_i^S f_i^{OS}(p) \quad (5)$$

计算式(4)中 $f_i^{OS}(p)$ 时,需要计算操作压力下纯组分的溶解特性。操作压力 p 下的溶解温度采用 Ji^[2] 根据纯正构烷烃的实验数据提出的相关式:

$$T^i(p) = T^i(p = 0.1) + 0.2 \times (p - 0.1) \quad (6)$$

以上是选取的蜡热力学模型。水合物相平衡采用的是 Waals 和 Platteeuw 根据经典吸附理论和统计热力学理论提出的模型^[9-10]。

2 水合物的生成对析蜡的影响

对一定的体系,研究水合物的生成对蜡的影响时,在确定了合适的蜡热力学模型的基础上,首先对体系进行单独的析蜡和水合物研究。其次在水合物先生成的情况下,计算水合物生成后体系组成的变化,重新进行蜡的相平衡研究,并与单独的析蜡研究作对比,从而得出水合物的生成对蜡的影响。

2.1 未考虑水合物的析蜡模拟

选取体系 M,分别添加 45%、69% (摩尔分数) 的轻组分得到体系 M1、M2。

采用蜡热力学模型进行析蜡计算,得到析蜡压力(p)-温度(T)曲线(图 1)。

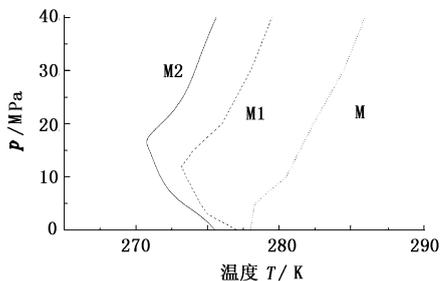


图 1 轻组分摩尔分数对析蜡温度的影响

Fig.1 Effect of mole fraction of light hydrocarbon component on wax appearance temperature

可以看出,随着轻组分含量减少,曲线向右移动,析蜡温度升高。当体系的轻组分摩尔分数从 69% 降到 45%,析蜡温度最大增幅为 5 K;轻组分摩尔分数从 45% 降到 0%,析蜡温度升高约为 2~8 K。

这表明轻组分含量降低对析蜡温度的影响很大。

2.2 考虑水合物的析蜡模拟

2.2.1 水合物相平衡

为研究水合物的生成对蜡的影响,把 M1 和 M2 分别以 1:1 和 1:5 的摩尔比与水混合得到体系 N1、N2 和 N3、N4。

混输管道中普遍有水的存在,Floter 等^[11]研究了水对二元混合物 $C_1 \sim nC_{16}$ 气液相平衡的影响,结果表明饱和水的存在对泡点和露点压力的影响非常微弱。李汉勇等^[12]进行了压力对含水原油析蜡过程影响的实验研究,结果表明相同的压力下,含水率不同,析蜡点平均的偏差在 0.2 K 以内,这意味着含水对含蜡原油的析蜡点影响不大。因此,水的存在对析蜡影响很小,可以忽略。

对体系 N1、N2、N3、N4 进行析蜡相平衡计算时,模拟结果与 M1、M2 相同。由于体系 N1、N2、N3、N4 中有水的存在,在一定条件下,会有水合物的生成,因而需要进行水合物的模拟。对水合物进行模拟时,采用改进的 PR 方程对四组体系进行计算,结果如图 2 所示。可以看出,体系 N1、N3 的水合物生成曲线重合,体系 N2、N4 的水合物生成曲线重合,这表明含水量对水合物生成温度没有影响。

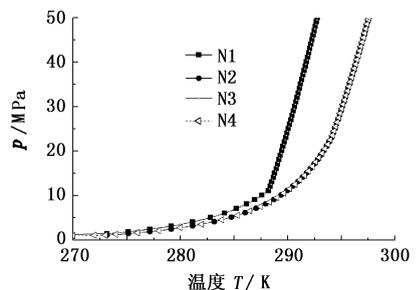


图 2 PR 状态方程下水合物压力与温度曲线

Fig.2 Curves of pressure and temperature at PR-function

2.2.2 水合物的生成对析蜡的影响

四组体系的析蜡曲线与水合物生成曲线见图 3。可以看出:对于体系 N1、N3,当压力大于 2.5 MPa 时,水合物先生成;对于体系 N2、N4,当压力大于 1.9 MPa,水合物先生成;当压力较大时,水合物生成温度要远远大于蜡析出温度。

利用水合物计算模块,在一定的压力和温度下,对四组体系进行闪蒸计算,得到水合物生成后体系的变化。表 1 列出了四组体系在水合物移除后体系轻组分含量。平衡温度均选取 273.15 K。

移除水合物相,得到了新的轻组分含量,由表 1 看出,N1、N2、N3、N4 体系轻组分含量降低约 11%、

6%、31%、55%。体系 N1、N2 的变化量很小, N3、N4 的变化量较大,区别就在于水含量的不同。对于 N1、N2 体系,体系中的水不足,导致只有部分轻组分参与水合物生成,因而轻组分含量的变化很小。

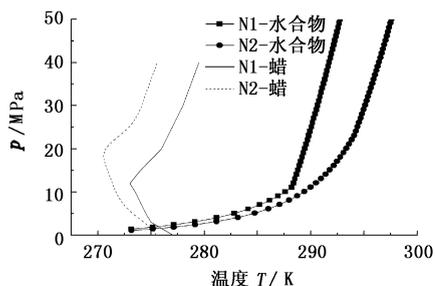


图3 蜡与水合物的相界线

Fig.3 Phase boundaries of wax and hydrate

表1 平衡时水合物移除后体系轻组分摩尔分数

Table 1 Molefraction of light hydrocarbon component of fluid with removal of hydrate %

体系	2.0 MPa	3.0 MPa	5.0 MPa	10.0 MPa	15.0 MPa	20.0 MPa
N1	—	34.78	34.39	34.120	—	—
N2	63.69	—	62.78	62.830	62.53	62.570
N3	—	14.85	14.585	13.955	—	12.883
N4	—	—	14.751	14.116	13.546	13.028

由图1可知,随着轻组分含量的减少,曲线右移,析蜡温度升高。因而对于 N1、N2、N3、N4 四组体系,移走水合物后,析蜡曲线应该在轻组分含量为69%和0%的曲线之间。

对于四组体系,在固定的压力下,移除水合物以后对体系析蜡温度的影响见表2和表3。

表2 体系 N1、N3 的水合物生成温度以及析蜡温度

Table 2 Hydrate appearance temperature and wax precipitation temperature for N1 and N3

压力 p/ MPa	水合物 生成 温度/K	析蜡温度 (未考虑水 合物)/K	N1 析蜡温 度(考虑水 合物)/K	N3 析蜡温 度(考虑水 合物)/K
3.0	278.86	275.0	275.5	276.5
5.0	282.73	274.5	275.1	275.8
10.0	287.59	273.5	275.7	278.3
20.0	289.45	276.0	277.5	280.7

表3 体系 N2、N4 的水合物生成温度以及析蜡温度

Table 3 Hydrate appearance temperature and wax precipitation temperature for N2 and N4

压力 p/ MPa	水合物 生成 温度/K	析蜡温度 (未考虑水 合物)/K	N2 析蜡温 度(考虑水 合物)/K	N4 析蜡温 度(考虑水 合物)/K
20	277.66	274.2	274.9	274.9
50	284.59	273.2	274.1	275.5
100	289.32	271.3	272.5	278.3
150	291.74	271.0	272.2	280.7
200	293.32	271.8	273.0	281.0

对于 N1、N2 体系,水合物的生成对析蜡温度的影响比较微弱;而对于 N3、N4 体系,影响较大。表明水越充足,影响越大。对比 N3、N4 体系,N4 的变化量较大,这表明轻组分含量越多,水合物的生成对析蜡温度的影响越大。

3 结论

(1)对于包含油、气、水的多相流体系,当体系处于低温的情况下,蜡和水合物可能在体系里同时出现。对两种固体沉积来说,其中一方的生成会对另一方的热力学和动力学行为产生影响。

(2)在多相体系里,水合物的生成会带走体系里的生成水合物的轻组分,导致大分子重烃的溶解度降低,而且由于轻的析出会使重组分的摩尔分数增加,从而会影响蜡的相界线。

参考文献:

- [1] EDMONDS B, MOORWOOD R A S. A unified framework for calculating solid deposition from petroleum fluids including waxes, asphaltenes, hydrates and scales [J]. Fluid Phase Equilibria, 1999, 158-160: 481-489.
- [2] JI H. Thermodynamic modelling of wax and integrate wax-hydrate [D]. Scotland: United Kingdom, Heriot-Watt University, 2004.
- [3] MOHAMMADI A H, BURGASS H J R W, BASHIR A, et al. Gas hydrate in oil systems [R]. SPE 99437, 2006.
- [4] TABATABAEI A R, DANESH A, TOHIDI B, et al. A consistent thermodynamic model for predicting combined wax-hydrate in petroleum reservoir fluids [J]. Annals New York Academy of Sciences, 2000, 912(1): 392-402.
- [5] 梅海燕, 张茂林. 气-液-固三相相平衡热力学模型预测石蜡沉积 [J]. 石油学报, 2002, 23(2): 82-86. MEI Hai-yan, ZHANG Mao-lin. Wax deposition prediction by thermodynamic model of gas-liquid-solid three phase equilibrium [J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 23(2): 82-86.
- [6] 张茂林, 梅海燕, 李闽, 等. 油气体系气-液-固三相相态模拟 [J]. 石油学报, 2002, 18(5): 80-85. ZHANG Mao-lin, MEI Hai-yan, LI Min, et al. Modeling of three phase equilibrium of gas-liquid-solid for an oil and gas system [J]. Acta Petrolei Sinica, 2002, 18(5): 80-85.
- [7] 郭天民. 多元气-液平衡和精馏 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2002.
- [8] 冯叔初, 郭揆常. 油气集输与矿场加工 [M]. 东营: 中国石油大学出版社, 2006.