

基于Multiflash预测天然气水合物形成条件

蒋志, 唐诗, 杜涓, 马蠡, 沈武冬, 周清

中国石油西南油气田分公司川中油气矿工艺研究所, 四川 遂宁

收稿日期: 2022年7月11日; 录用日期: 2022年9月2日; 发布日期: 2022年9月9日

摘要

天然气水合物形成后会造堵等危害, 严重影响安全生产, 因此准确预测天然气水合物形成条件至关重要。目前, 常见预测方法中, 公式法计算较为繁琐; 图像法针对性不强, 误差较大; 而软件模拟法操作较为简便且准确度高。通过使用多相流稳态模拟软件PIPESIM中集成的Multiflash软件, 通过已知压力计算温度和已知温度计算压力两种方式对天然气进行了水合物模拟计算。结果表明, 定压计算温度时误差较小, 定温计算压力时相对公式法误差较小, 能基本满足工程实践的需要。

关键词

Multiflash, 天然气, 水合物, 预测, 评价

Prediction and Evaluation of Gas Hydrate Formation Conditions Based on Multiflash

Zhi Jiang, Shi Tang, Juan Du, Li Ma, Wudong Shen, Qing Zhou

Technology Research Institute of Central Sichuan Oil And Gas District, Petro China Southwest Oil and Gas field Company, Suining Sichuan

Received: Jul. 11th, 2022; accepted: Sep. 2nd, 2022; published: Sep. 9th, 2022

Abstract

The formation of natural gas hydrate will cause harm to natural gas exploitation, such as blocking gathering and transportation system, seriously affecting the safety of production. Therefore, it is very important to predict the formation conditions of gas hydrate. At present, the common prediction methods are formula method and image method. The calculation using formula method is more complicated, and the image method cannot be mapped according to the specific components because of the diversity of gas components, so it is not targeted and has a large error. The Multiflash software attached to the multiphase flow steady-state simulation software PIPESIM can con-

duct hydrate simulation calculations according to the specific temperament components. In this paper, the temperature is calculated by known pressure and the pressure is calculated by known temperature. The results show that the error is small and can well meet the needs of engineering practice.

Keywords

Multiflash, Gas, Hydrate, Prediction and Evaluation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

天然气在开采过程中在一定的温度和压力等外界条件下易形成天然气水合物[1]。天然气水合物是由碳氢化合物和水组成的白色结晶体，外观像雪或松散的冰。天然气水合物的形成会对天然气的生产和输送产生危害，比如堵塞井筒和地面集输管道，损坏器材结构[2]，严重影响天然气的安全高效的生产和输送进程[3]。预测天然气水合物形成条件并采取针对性的措施有利于防止天然气水合物的形成。保证天然气生产和输送工作的顺利进行。

目前，常见的预测方法主要有公式法及图像法[4]。公式法计算较为繁琐，工作量大。图像法受人为因素干扰较大，另外由于气体成分复杂，各气体成分性质不同，难以根据具体成分进行作图分析，因此针对性不强，误差较大。利用模拟软件对天然气水合物进行预测的研究方法已经取得了一定的进展。李鹏飞等[5]采用 CSMHYD 程序计算了气体组分、孔隙水成分、孔隙半径、微波及表面活性剂等对水合物相平衡的影响；苏欣等[6]利用 HYSYS 软件计算了标况和工况条件下水合物的生成温度；以上成果对于水合物形成条件的研究具有重要意义。但要准确预测天然气水合物形成的具体温度和压力条件需要采用多相流稳态模拟软件 PIPESIM 集成的 Multiflash 软件。Multiflash 软件能根据具体的气质组分，进行水合物模拟计算[7]，被公认是精度较高的软件。通过已知压力计算温度和已知温度计算压力两种方式对非酸性天然气、高含 CO₂ 的酸性天然气和高含 H₂S 的酸性天然气水合物形成条件的计算值与实验值进行对比，以期望 Multiflash 软件对天然气水合物形成条件的模拟计算值误差更小。

2. 计算原理

Multiflash 是由英国 KBC 公司开发的多功能 PVT 模拟分析软件，是一款强大和灵活的 PVT 分析和 EOS 模拟软件包，可以研究流体的综合流体特征、热力学属性、规定条件下存在的相及其类型、组成和数量、相位边界点和临界点；以及模拟固体形成，包括纯固体、卤化物结垢、水合物、蜡和沥青质等等。

Multiflash 水合物模块包括 CPA-infochem 模型、CPA-electrolyte 模型以及 RKSA-infochem 模型。CPA-infochem 用于常规不含电解质和离子的混合体系水合物条件预测；CPA-electrolyte 模型用于含有电解质和离子的混合体系水合物预测，包括 Cl⁻、Na⁺、K⁺和 Ca²⁺等。RKSA-infochem 除预测 I 和 II 型水合物外，还可预测 H 型水合物。

为验证 Multiflash 预测水合物产生条件的准确度，根据参考文献[8][9][10]获取了 6 组不同气体样本，其中气样 1 和气样 2 是非酸性天然气样本，气样 3 和气样 4 是高含 CO₂ 的酸性天然气，气样 5 和气样 6

是高含 H₂S 的酸性天然气。将不同温度压力下形成水合物的实验数据作为参考，同时与参考文献[4]所采用公式法计算结果进行对比(表 1)。

Table 1. Components of each group of gas samples
表 1. 各组气体样品组分

组分	1 [3]	2 [3]	3 [4]	4 [4]	5 [5]	6 [5]
y (C1)	98.60	90.04	86.0236	67.7289	75.48	66.38
y (C2)	0.59	3.69	1.6670	1.5867	—	—
y (C3)	0.09	0.93	0.3093	0.4229	—	—
y (iC4)	0.02	0.2	0.0439	0.0574	—	—
y (nC4)	0.04	0.29	0.0466	0.0658	—	—
y (iC5)	0.02	0.14	0.0142	0.0278	—	—
y (nC5)	0.02	0.08	0.0041	0.0086	—	—
y (C6 ⁺)	0.07	0.14	—	0.0006	—	—
y (N ₂)	0.56	4.48	2.0536	1.2381	—	—
y (CO ₂)	—	—	9.8387	28.8632	6.81	7.00
y (H ₂ S)	—	—	—	—	17.71	26.62

3. 计算结果对比分析

3.1. 已知压力计算温度

3.1.1. 非酸性天然气

根据参考文献[4]，对非酸性天然气，公式法中较为准确的是 Bahadori 法，因此将 Multiflash 模拟计算出的结果与 Bahadori 公式法得出的结果进行对比，对气样 1 的测算结果如表 2 所示。由表 2 可知，通过已知压力计算温度时，Bahadori 法平均误差为 0.13%，Multiflash 的平均误差为-0.02%。由图 1 可知，随着压力的增大，Multiflash 误差由负值逐渐转为正值，而 Bahadori 法误差呈增大趋势。两种方法均能满足预测天然气水合物条件的精度要求，但 Multiflash 的平均误差更小。

Table 2. Calculation results and errors of hydrate formation temperature of gas sample 1

表 2. 气样 1 的水合物形成温度计算结果与误差

压力/kPa	相对密度	实验值/K	Multiflash 模拟计算值/K	Multiflash 误差/%	Bahadori 计算值/K	Bahadori 法误差/%
3447	0.5631	277.9	277.261	-0.23	278.09	0.07
3786	0.5631	278.7	278.098	-0.22	278.82	0.04
4143	0.5631	279.3	278.895	-0.15	279.42	0.04
4482	0.5631	279.9	279.585	-0.11	279.87	-0.01
4821	0.5631	280.2	280.219	0.01	280.24	0.01
5159	0.5631	280.5	280.803	0.11	280.89	0.14
6213	0.5631	281.2	282.376	0.42	282.88	0.60
平均	—	—	—	-0.02	—	0.13

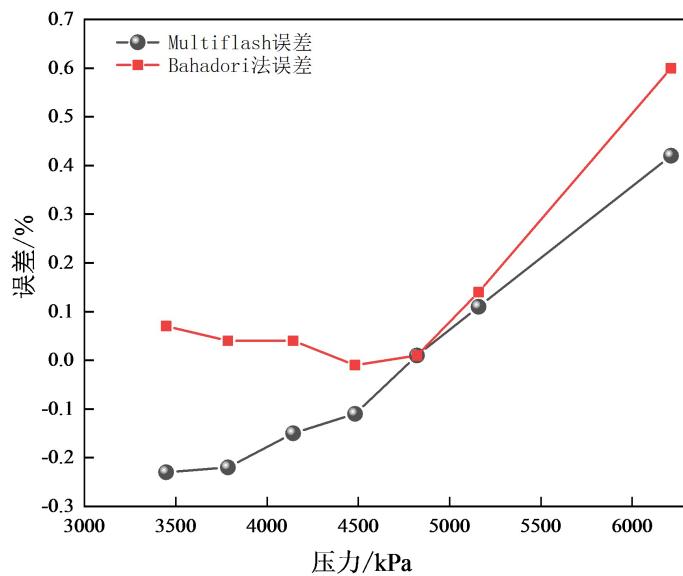
**Figure 1.** Calculation error of gas 1 hydrate formation temperature**图 1.** 气样 1 水合物形成温度计算误差

表 3 为气样 2 的水合物形成温度计算结果与误差。根据表 3 可知, 对非酸性天然气样本 2, Bahaduri 法平均误差为-0.11%, 最大误差为 0.44%; Multiflash 平均误差为-0.76%, 最大误差为-1.31%。两种方法的得出的结果误差都很小, 误差可以满足精度要求。由图 2 可知, 二者误差随压力的变化趋势较为一致。

Table 3. Calculation results and errors of gas sample dihydrate formation temperature**表 3.** 气样 2 水合物形成温度计算结果与误差

压力/kPa	相对密度	实验值/K	Multiflash 模拟计算值/K	Multiflash 误差/%	Bahaduri 计算值/K	Bahaduri 法误差/%
2413	0.614	281.68	279.599	-0.74	281.74	0.02
3109	0.614	285.45	281.717	-1.31	283.6	-0.65
3786	0.614	286.16	283.326	-0.99	285.12	-0.36
4482	0.614	286.80	284.667	-0.74	286.14	-0.23
4821	0.614	287.08	285.233	-0.64	286.94	-0.05
5159	0.614	287.36	285.751	-0.56	287.53	0.06
6213	0.614	288.12	287.128	-0.34	289.38	0.44
平均	—	—	—	-0.76	—	-0.11

3.1.2. 高含 CO₂的酸性天然气

根据参考文献[4], 对高含 CO₂的酸性天然气, 公式法中较为准确的是 Hammer 法, 因此将 Multiflash 与 Hammer 公式法得出的结果进行对比, 测算结果如表 4 所示。由表 4 可知, 对于气样 3, Multiflash 平均误差为-0.60%, Hammer 法平均误差为 2.72%。相对 Hammer 公式法, Multiflash 平均误差更小, 但 Multiflash 在低压下误差较大, 最大为-8.19%, 在高压下误差较小。由图 3 可知, 两种方法在压力升至 4000 kPa 之后, 误差变化幅度并不明显。

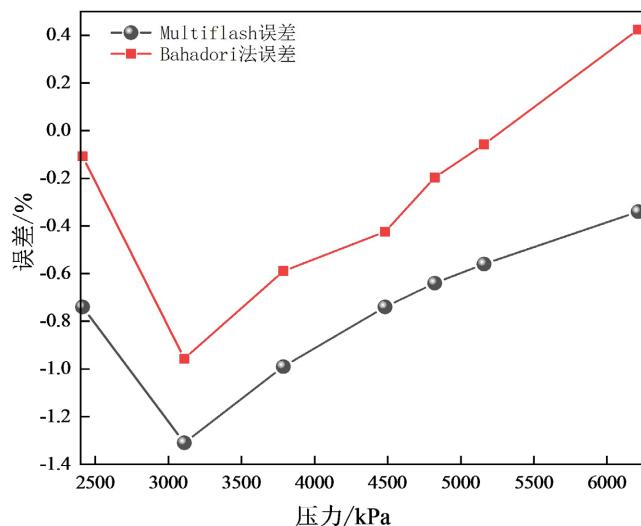


Figure 2. Calculation error of gas sample dihydrate formation temperature
图 2. 气样 2 水合物形成温度计算误差

Table 4. Calculation results and errors of trihydrate formation temperature in gas samples
表 4. 气样 3 水合物形成温度计算结果与误差

压力/kPa	相对密度	实验值/K	Multiflash 模拟计算值/K	Multiflash 误差/%	Hammer 计算值/K	Hammer 法误差/%
546	0.668	270.56	248.398	-8.19	280.64	3.73
4027	0.668	278.60	280.903	0.83	286.39	2.80
7986	0.668	282.73	286.155	1.21	289.24	2.30
12014	0.668	284.23	288.842	1.62	291.23	2.46
14949	0.668	285.74	290.178	1.55	292.39	2.33
平均	—	—	—	-0.60	—	2.72

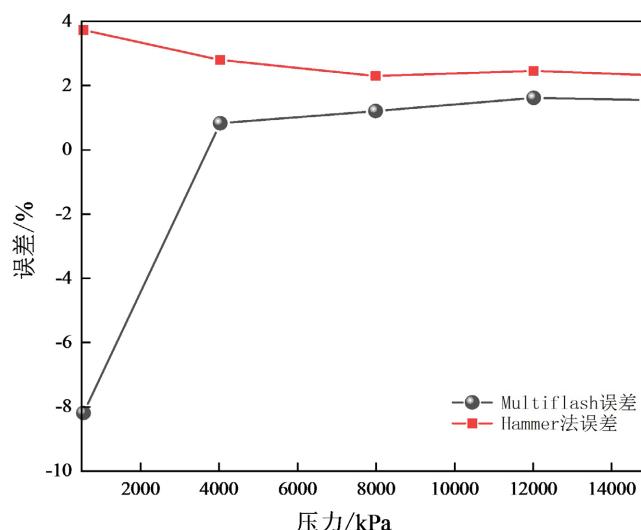


Figure 3. Calculation error of gas sample trihydrate formation temperature
图 3. 气样 3 水合物形成温度计算误差

对于气样 4, 由表 5 可知, Multiflash 平均误差为 -0.89%, Hammer 法平均误差为 2.28%。和气样 3 一样, Multiflash 在低压下误差明显较大, 最大为 -7.79%, 在高压下误差较小。由图 4 可知, 对于高含 CO₂ 的酸性天然气, 两种方法的误差随压力变化的趋势相同, 均能满足精度要求。

Table 5. Calculation results and errors of gas tetrahydrate formation temperature
表 5. 气样 4 水合物形成温度计算结果与误差

压力/kPa	相对密度	实验值/K	Multiflash 模拟计算值/K	Multiflash 误差/%	Hammer 计算值/K	Hammer 法误差/%
546	0.852	271.17	250.039	-7.79	280.64	3.49
4027	0.852	280.06	280.899	0.30	286.39	2.26
7986	0.852	284.40	286.132	0.61	289.24	1.70
12014	0.852	285.18	288.977	1.33	291.23	2.12
14949	0.852	287.20	290.368	1.10	292.39	1.81
平均	—	—	—	-0.89	—	2.28

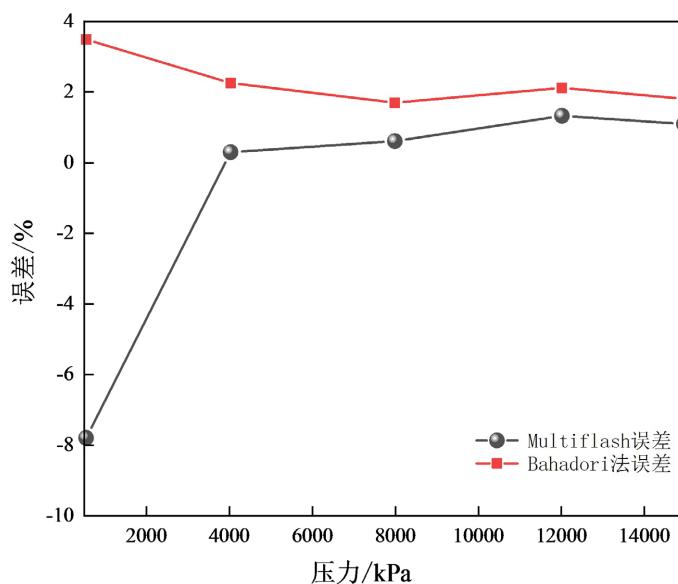


Figure 4. Calculation error of gas sample 4 hydrate formation temperature
图 4. 气样 4 水合物形成温度计算误差

3.1.3. 高含 H₂S 的酸性天然气

根据参考文献[4], 对高含 H₂S 的酸性天然气, 公式法中最准的 Zahedi I 法, 因此将 Multiflash 与 Zahedi I 公式法得出的结果进行对比。由表 6 可知, 对气样 5, Multiflash 平均误差为 -0.07%, Zahedi I 法平均误差为 -1.34%, 相对来说 Multiflash 误差更小, 两者均能满足精度要求。由图 5 可知, 随着压力增大, 两种测算方法的误差逐渐减小。

对气样 6, 由表 7 可知, Multiflash 平均误差为 -0.12%, Zahedi I 法平均误差为 -3.23%。无论是高压还是低压, Multiflash 软件模拟结果更为精准。由图 6 可知, 随着压力增大而增大, Zahedi I 法的误差趋向绝对值更大的负值, 而 Multiflash 趋向正值。

Table 6. Calculation results and errors of gas sample pentahydrate formation temperature
表 6. 气样 5 水合物形成温度计算结果与误差

压力/kPa	相对密度	实验值/K	Multiflash 模拟计算值/K	Multiflash 误差/%	Zahedi I 计算值/K	Zahedi I 法误差/%
950	0.730	282.2	279.971	-0.79	278.4	-1.35
1244	0.730	284.2	282.547	-0.58	279.5	-1.65
1670	0.730	286.2	285.314	-0.31	281.02	-1.81
2368	0.730	288.2	288.492	0.10	283.32	-1.69
3080	0.730	290.2	290.773	0.20	285.45	-1.64
5314	0.730	294.2	295.027	0.28	290.75	-1.17
6880	0.730	295.8	296.713	0.31	293.36	-0.82
8680	0.730	297.2	296.713	0.26	295.4	-0.61
平均	—	—	—	-0.07	—	-1.34

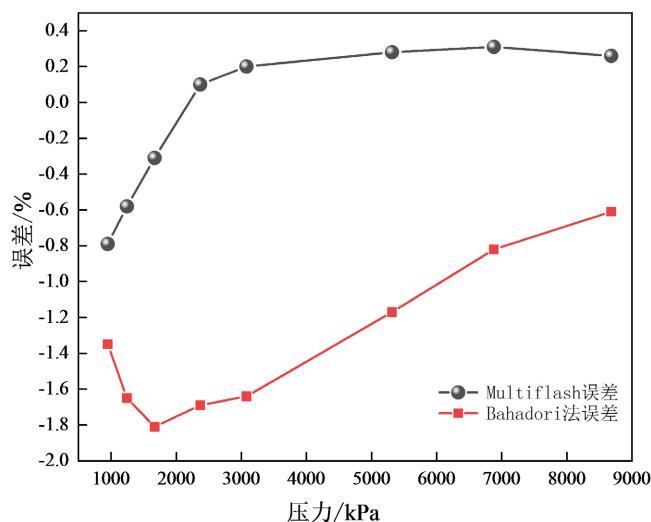


Figure 5. Calculation error of gas 5 hydrate formation temperature
图 5. 气样 5 水合物形成温度计算误差

Table 7. Calculation results and errors of gas sample hexahydrate formation temperature
表 7. 气样 6 水合物形成温度计算结果与误差

压力/kPa	相对密度	实验值	Multiflash 模拟计算值/K	Multiflash 误差	Zahedi I 法计算值/K	Zahedi I 法误差
786	0.787	284.2	281.506	-0.95	280.41	-1.33
1160	0.787	287.2	285.231	-0.69	281.44	-2.01
1788	0.787	290.2	289.256	-0.33	282.36	-2.70
2688	0.787	293.2	292.843	-0.12	283.24	-3.40
3910	0.787	295.2	295.854	0.22	284.11	-3.76
5030	0.787	296.7	297.651	0.32	284.89	-3.98
6562	0.787	298.2	299.278	0.36	285.63	-4.22
8080	0.787	299.7	300.307	0.20	286.33	-4.46
平均	—	—	—	-0.12	—	-3.23

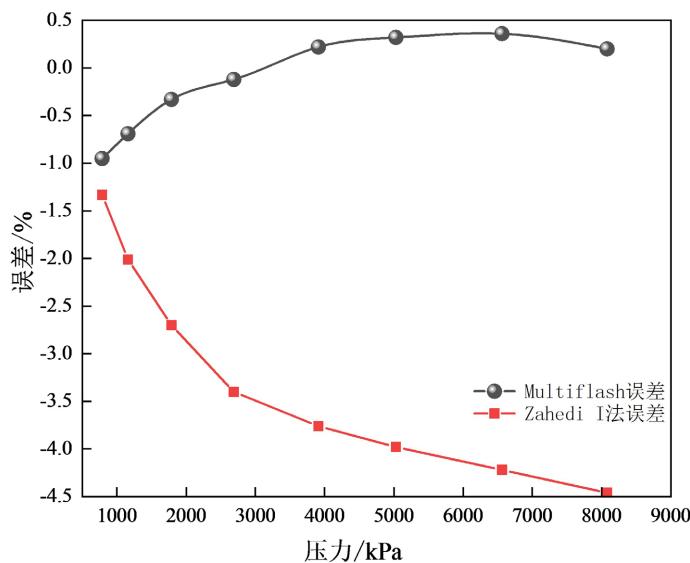


Figure 6. Calculation error of gas sample hexahydrate formation temperature
图 6. 气样 6 水合物形成温度计算误差

3.2. 已知温度计算压力

3.2.1. 非酸性天然气

根据参考文献[4], 对非酸性天然气气样 2, 公式法中较准的是 Towler 法, 因此将 Multiflash 与 Towler 公式法得出的结果进行对比。如表 8 和图 7 所示, Multiflash 平均误差为 22.45%, Towler 法平均误差为 -1.38%。Multiflash 误差较大, 都在 20% 以上, 因此公式法更为精确。

Table 8. Calculation results and errors of gas sample dihydrate formation pressure
表 8. 气样 2 水合物形成压力计算结果与误差

温度/K	相对密度	实验值/kPa	Multiflash 模拟计算值/kPa	Multiflash 误差/%	Towler 计算值/kPa	Towler 法误差/%
286.81	0.6142	4821	5946.566	23.35	4841.91	0.43
287.27	0.6142	5159	6336.719	22.83	5126.05	-0.64
288.47	0.6142	6213	7527.71	21.16	5967.91	-3.94
平均	—	—	—	22.45	—	-1.38

3.2.2. 高含 CO₂酸性天然气

根据参考文献[4], 对高含 CO₂ 天然气气样 4, 公式法中相对较准的是 Zahedi I 法, 因此将 Multiflash 与 Zahedi I 公式法得出的结果进行对比。由表 9 可知, Multiflash 平均误差为 27.44%, Zahedi I 法平均误差为 71.36%。两种方法的误差都比较大, 相对来说, Zahedi I 法误差更大。由图 8 可知, 随着温度升高, 两种方法的误差总体趋向增大。

3.2.3. 高含 H₂S 天然气

根据参考文献[4], 对高含 H₂S 天然气气样 5, 公式法中相对较准的是 Izadmehr 法, 因此将 Multiflash 与 Izadmehr 公式法得出的结果进行对比。由表 10 可知, Multiflash 平均误差为 9.15%, Izadmehr 法平均误差为 -40.31%。相对来说, Multiflash 误差更小。由图 9 可知, 随着温度升高, Multiflash 误差逐渐减小, 而 Izadmehr 法误差逐渐增大。

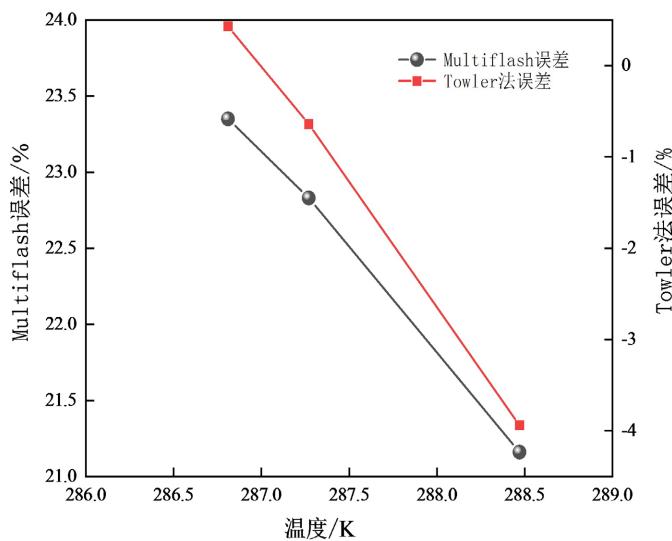


Figure 7. Calculation error of gas sample 2 hydrate formation pressure
图 7. 气样 2 水合物形成压力计算误差

Table 9. Calculation results and errors of gas sample tetrahydrate formation pressure
表 9. 气样 4 水合物形成压力计算结果与误差

温度/K	相对密度	实验值/kPa	Multiflash 模拟计算值/kPa	Multiflash 误差/%	ZahediI 计算值/kPa	ZahediI 法误差/%
280.06	0.8520	4027	3615.167	-10.23	1346.50	-66.56
284.4	0.8520	7986	6384.884	-20.05	2629.44	-67.07
285.18	0.8520	12014	7048.233	-41.33	2888.19	-75.96
287.2	0.8520	14949	9248.716	-38.13	3612.47	-75.83
平均	—	—	—	-27.44	—	-71.36

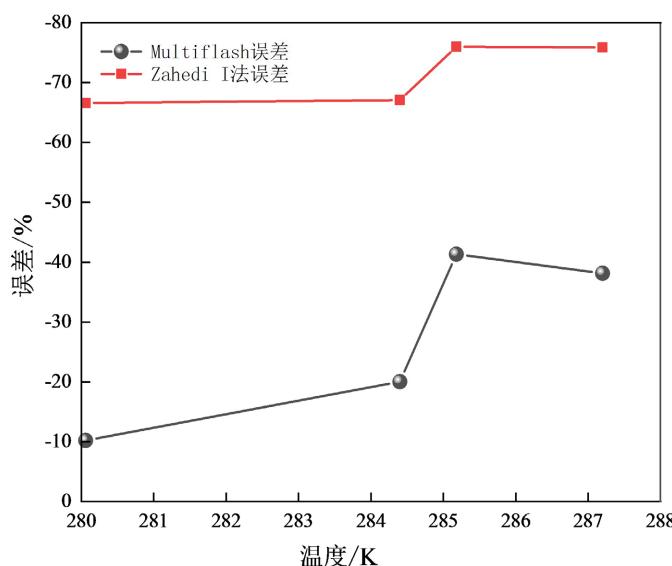


Figure 8. Calculation error of gas 4-hydrate formation pressure
图 8. 气样 4 水合物形成压力计算误差

Table 10. Calculation results and errors of gas 5 hydrate formation pressure
表 10. 气样 5 水合物形成压力计算结果与误差

温度/K	相对密度	实验值/kPa	Multiflash 模拟计算值/kPa	Multiflash 误差/%	Izadmehr 计算值/kPa	Izadmehr 法误差/%
282.2	0.7301	950	1199.379	26.25	737.99	-22.32
284.2	0.7301	1244	1482.119	19.14	856.81	-31.12
286.2	0.7301	1670	1838.147	10.07	994.76	-40.43
288.2	0.7301	2368	2291.767	-3.22	1154.90	-51.23
290.2	0.7301	3080	2879.469	-6.51	1340.88	-56.46
平均	—	—	—	9.15	—	-40.31

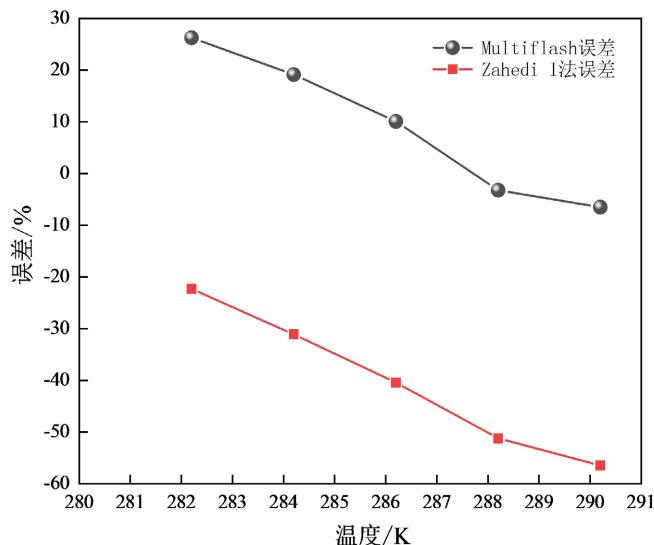


Figure 9. Calculation error of gas 5 hydrate formation pressure
图 9. 气样 5 水合物形成压力计算误差

4. 结论

- 对于非酸性天然气来说，已知压力计算温度时，Bahadori 公式法和 Multiflash 法两种方法均能满足精度要求，已知温度计算压力时，Multiflash 较 Towler 公式法误差偏大。
- 对于高含 CO₂ 的酸性天然气来说，已知压力计算温度时，Multiflash 平均误差较小，可以满足精度要求。但 Multiflash 在低压下，误差明显较大；已知温度计算压力时，Multiflash 平均误差较小，优于公式法。
- 对于高含 H₂S 的天然气来说，已知压力计算温度和已知温度计算压力时，Multiflash 法的精度均较公式法高。

参考文献

- [1] 史斗, 郑军卫. 世界天然气水合物研究开发现状和前景[J]. 地球科学进展, 1999, 14(4): 17-26.
- [2] 吴锡合, 张德庆, 张争伟. 天然气长输管道冰堵的防治与应急处理[J]. 油气储运, 2012, 31(4): 292-293+327.
- [3] 刘晓兰. 深水钻井井筒内天然气水合物形成机理及预防研究[D]: [博士学位论文]. 青岛: 中国石油大学, 2008.
- [4] 邵聪, 诸林, 何阳东, 何京玲, 李璐伶. 公式法预测天然气水合物形成条件及其评价[J]. 石油与天然气化工,

- 2018, 47(4): 50-56.
- [5] 李鹏飞, 雷新华, 徐浩, 向虹. 天然气水合物相平衡影响因素研究[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2012, 37(6): 12-17.
- [6] 苏欣, 李瑜, 高雷, 张琳. 天然气组分对水合物形成温度的影响研究[J]. 天然气勘探与开发, 2008, 31(1): 64-66+80.
- [7] 周静, 古江涛, 徐海萍, 王增涛, 王庆华, 马一歌. 天然气水合物相平衡影响因素分析及数值模拟研究[J]. 石油工程建设, 2021, 47(4): 48-54.
- [8] Farzaneh-Gord, M., Rahbari, H.R., Bajelan, M., et al. (2013) Investigation of Hydrate Formation in Natural Gas Flow Through Underground Transmission Pipeline. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, **15**, 27-37.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2013.09.001>
- [9] Guo, P., Shen, X.Y., Du, J.F., et al. (2013) Hydrate Formation Conditions of Natural Gas with Different Content of Carbon Dioxide and Inhibitors Screening Studies. *Advanced Materials Research*, **781-784**, 141-146.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.781-784.141>
- [10] Sun, C.Y., Chen, G.J., Lin, A.W., et al. (2003) Hydrate Formation Conditions of Sour Natural Gases. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **48**, 600-602. <https://doi.org/10.1021/je020155h>