

УДК 541.123.01+661.721+622.276.8

О расчетах растворимости метанола в газовых конденсатах

А.Г. Касперович^{1*}, Д.В. Моторин², О.А. Омельченко², Д.Е. Украинцева²

¹ ООО «Газпром переработка», Российская Федерация, 194044, г. Санкт-Петербург, ул. Смольячкова, д. 6, к. 1, стр. 1

² Тюменский филиал ООО «Газпром проектирование», Российская Федерация, 625019, г. Тюмень, ул. Воровского, д. 2

* E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru

Ключевые слова: углеводородное сырье, жидкие углеводородные смеси, газовый конденсат, метанол, водометанольный раствор, растворимость метанола в жидких углеводородах, содержание метанола в водометанольном растворе.

Тезисы. Метанол, массово используемый в качестве ингибитора гидратообразования на промыслах, хорошо растворяется в жидких углеводородах, следствием чего являются его высокие потери, а также ухудшение качества некоторых продуктов переработки конденсатов, в частности широких фракций легких углеводородов (ШФЛУ) и сжиженных углеводородных газов (СУГ). Современные требования к подготовке углеводородного сырья на промыслах предусматривают обязательный учет потерь метанола, и особенно это актуально при высоких конденсатных факторах подготавливаемого флюида. Ужесточаются требования к содержанию метанола в ШФЛУ и СУГ. Поэтому выполнение достоверных балансовых расчетов потребления метанола на промыслах, поступления его в составе газового конденсата на переработку и распределения по ее продуктам является весьма актуальной задачей.

В статье проанализированы различные методики расчета растворимости метанола в жидких углеводородах (в том числе включенная в СТО Газпром 3.1-3-010-2008), выявлены расхождения между ними и вероятные причины появления таких расхождений. На основе проведенного анализа и расчетных исследований авторами предложена модификация уравнений, зафиксированных в СТО Газпром 3.1-3-010-2008, более строго соответствующая имеющимся экспериментальным данным.

Расчет растворимости метанола в жидких углеводородных смесях (газовых конденсатах и продуктах их промышленной подготовки и переработки) необходим для решения ряда производственных и аналитических задач:

- планирования и оптимизации потребления метанола на промыслах;
- прогноза объемов поступления метанола на мощности по переработке конденсата;
- планирования и проектирования выделения из углеводородных потоков и утилизации (переработки) водометанольных растворов (ВМР);
- прогноза содержания метанола в вырабатываемых из нестабильного газового конденсата широких фракциях легких углеводородов (ШФЛУ) и сжиженных углеводородных газах (СУГ), обеспечения нормативных требований.

Моделирование технологических процессов промышленной подготовки и переработки углеводородного сырья (УВС) широко используется в практике проектных, аналитических и производственных задач. При этом результаты расчетов фазовых равновесий «газ – жидкость» для чисто углеводородных смесей, выполняемых с использованием различных программных продуктов, достаточно хорошо совпадают друг с другом и с экспериментальными данными. Однако при расчетах различными программными средствами трехфазных равновесий смесей углеводородов, воды и метанола по данным, опубликованным в научной литературе, выявлены значительные расхождения содержания (растворимости) метанола в жидких углеводородных смесях (ЖУ).

Для расчетов равновесия многокомпонентных углеводородных фаз (пара и жидкости) и жидкой водометанольной фазы известны «классические» термодинамические методы на базе решения уравнений состояния (УС). Эти методы используют модификации ранее разработанных УС Хьюрона и Видаля [1] и новых УС Харви

и Праусница [2]. Хьюрон и Видаль скомбинировали методы моделирования фазового равновесия, основанные на применении УС и коэффициентов активности компонентов согласно неслучайной двухжидкостной модели NRTL (*англ.* non-random two liquids). По сути, они ввели новые параметры смешивания, учитывающие поведение водной фазы. Педерсен [3] и другие [4] модифицировали эти параметры, введя линейную зависимость от температуры, и предложили их значения для взаимодействия углеводородов с водой, метанолом, солями и другими веществами (данные параметры были получены методом адаптации результатов моделирования к экспериментальным данным).

Необходимо отметить, что такого рода методики весьма сложны в реализации для многокомпонентных смесей, к которым относятся УВС газоконденсатных (ГКМ) и нефтегазоконденсатных (НГКМ) месторождений и выделенные из него продукты промышленной подготовки и переработки, а достичь по ним высокой точности весьма проблематично, в том числе из-за отсутствия надежных, статистически достоверных экспериментальных данных о растворимости метанола в ЖУ, необходимых для настройки уравнений.

Наиболее доступными для реализации на текущем этапе представляются полуэмпирические методики, в частности изложенная в СТО Газпром 3.1-3-010-2008 методика расчета норм расхода химреагентов по добывающим предприятиям ПАО «Газпром». Аналогичная методика разработана в Управлении научно-исследовательских и производственных работ ООО «Газпром добыча Ямбург» в 2009 г. (далее – ямбургская методика).

Согласно и СТО Газпром 3.1-3-010-2008, и ямбургской методике, растворимость метанола в ЖУ (в газовом конденсате или его жидкой фазе) R , % масс., выражается зависимостью от температуры и содержания метанола в ВМР, равновесном с ЖУ:

$$R = K_{100} \cdot R_{100}, \quad (1)$$

где K_{100} – поправочный коэффициент для пересчета растворимости метанола в зависимости от молярной массы ЖУ; R_{100} – растворимость метанола в ЖУ с молярной массой 100 кг/кмоль, % масс.

Согласно СТО Газпром 3.1-3-010-2008

$$R_{100} = \exp \left[12,2257 - \frac{3903,6}{273,15 + t} - \ln \left(-1,34 + \frac{187,2}{g_m} \right) \right]; \quad (2)$$

$$K_{100} = 2,6 - 0,016M_{\text{ЖУ}}, \quad (3)$$

где t – температура, °C; g_m – содержание метанола в ВМР, равновесном с ЖУ; $M_{\text{ЖУ}}$ – молярная масса ЖУ.

Ямбургская методика предлагает другие формулы:

$$R_{100} = \exp[0,0489t + \ln(0,000143g_m^2 + 0,00486g_m)]; \quad (4)$$

$$K_{100} = 0,000143M_{\text{ЖУ}}^2 - 0,0414M_{\text{ЖУ}} + 3,714. \quad (5)$$

По уравнениям (2) – (5) выполнены расчеты растворимости метанола в ЖУ с молярной массой 100 кг/кмоль. Для сравнения проведены аналогичные расчеты в системах технологического моделирования (СТМ) «ГазКондНефть» (ГКН), Gibbs и Aspen HYSYS: содержание метанола вычислялось при тех же условиях в стабильном валланжинском газовом конденсате северных месторождений Западной Сибири, состав которого с помощью расчетной сепарации приведен к молярной массе 100 кг/кмоль. Выявлены очень большие расхождения результатов расчетов, причем максимальные

и минимальные значения растворимости метанола получены по ябургской методике и СТО Газпром 3.1-3-010-2008 (рис. 1).

С целью выяснения причин расхождения результатов авторами проанализированы единственные оказавшиеся в их распоряжении систематизированные данные, представленные в диссертационной работе И.В. Лебенковой [5]. Далее было проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений прежде всего растворимости метанола в нормальном гексане

(рис. 2). Очевидно, что ябургская методика соответствует экспериментальным данным И.В. Лебенковой при высоких концентрациях метанола в равновесном ВМР, а методика СТО Газпром 3.1-3-010-2008 – экспериментальным данным из других открытых источников при низких концентрациях метанола в равновесном н-гексану ВМР. СТМ дают промежуточные результаты.

По представленным на рис. 2 экспериментальным данным скорректированы

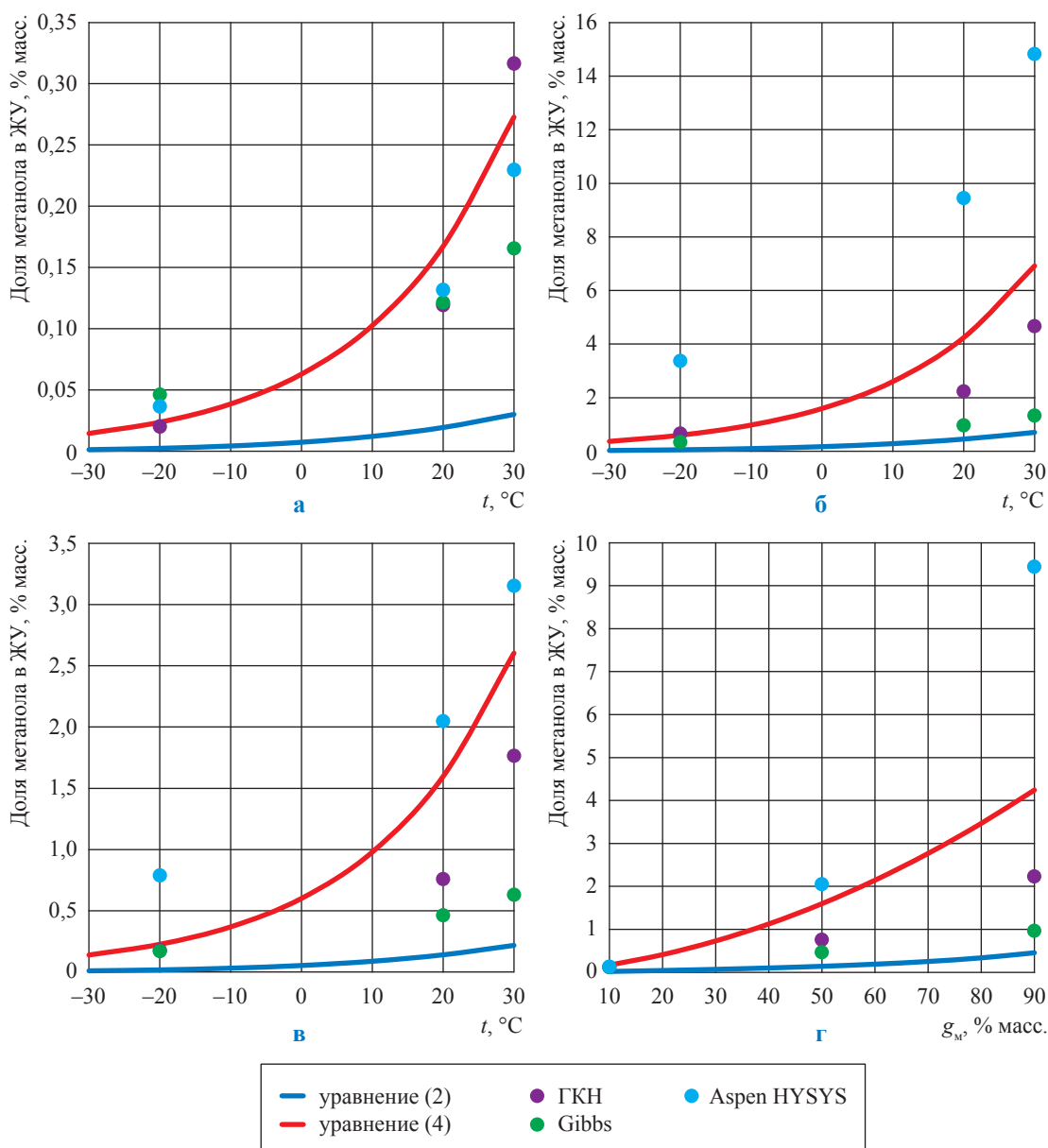


Рис. 1. Расчетные доли метанола в ЖУ молярной массой 100 кг/кмоль: $g_m = 10$ % масс. (а); $g_m = 90$ % масс. (б); $g_m = 50$ % масс. (в); $t = 20$ °C (г)

коэффициенты уравнения (2) без изменения его формы, в результате чего получено следующее модифицированное уравнение:

$$R_{100} = \exp \left[12,07899 - \frac{3864,56}{273,15 + t} - \ln \left(-1,9832 + \frac{204,4786}{g_M} \right) \right]. \quad (6)$$

Результаты расчетов по уравнению (6) свидетельствуют о его наилучшем соответствии экспериментальным данным во всем диапазоне концентраций равновесного ВМР (см. рис. 2).

Сопоставление расчетных данных о растворимости метанола в н-гексане при различных температурах с экспериментальными данными И.В. Лебенковой (рис. 3) свидетельствует об их приемлемом соответствии при высоких температурах и о прогрессирующем занижении расчета относительно эксперимента с понижением температуры. Этот факт коррелирует с заключением И.В. Лебенковой об образовании

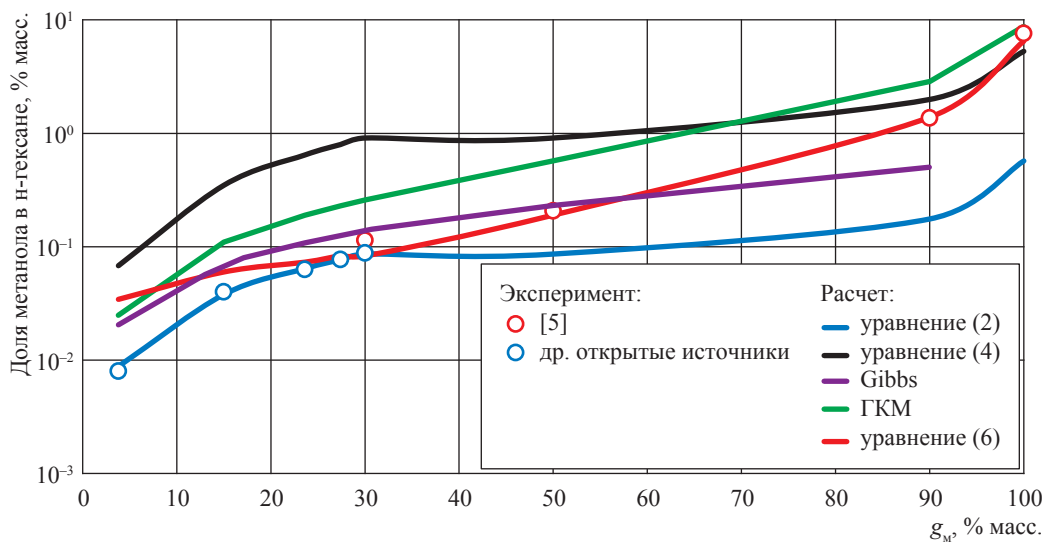


Рис. 2. Сравнение экспериментальных и расчетных данных о растворимости метанола в н-гексане при различных концентрациях ВМР

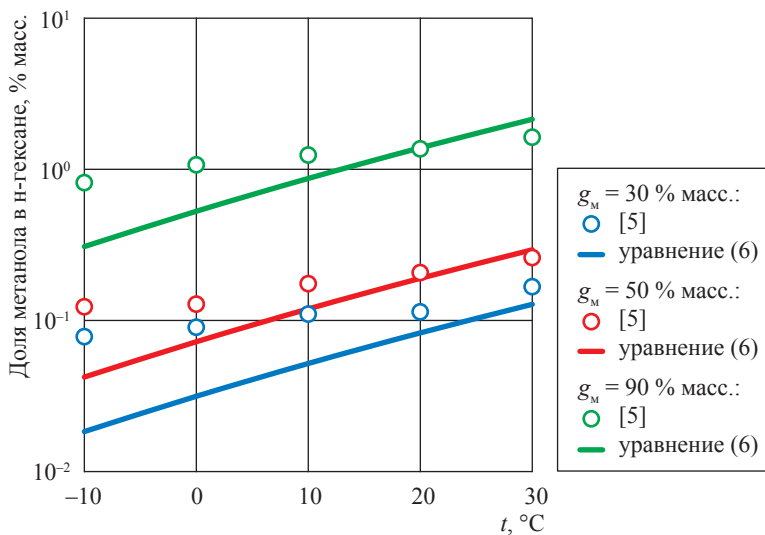


Рис. 3. Сравнение экспериментальных данных о растворимости метанола в н-гексане с расчетами по уравнению (6) при различных температурах в зависимости от концентрации метанола в равновесном ВМР

достаточно стойкой эмульсии ВМР в углеводородах, в результате чего экспериментальная растворимость метанола в углеводородах завышается относительно «истинной» – равновесной, поскольку содержит «эмульсионную» составляющую.

Еще более наглядно данный факт выявляется при сопоставлении расчетов с экспериментальными данными И.В. Лебенковой о растворимости метанола в конденсате Ямбургского ГКМ в широком диапазоне температур и при различных концентрациях равновесного ВМР (рис. 4). Очевидны резкий немонотонный прирост экспериментальной растворимости с понижением температуры и хорошее схождение с экспериментом методики СТО Газпром 3.1-3-010-2008 (см. уравнение (2)) и ее авторской модификации (см. уравнение (6)) при высоких температурах, а ямбургской методики (см. уравнение (4)) и расчетов по СТМ – при низких температурах (см. рис. 4). Аналогичные тенденции прослеживаются и для остальных концентраций метанола в ВМР (от 30 до 100 % масс.), в отношении которых И.В. Лебенковой выполнены экспериментальные исследования.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что уравнения (2) и (6) удовлетворительно аппроксимируют «истинную», равновесную, растворимость метанола

в углеводородах, а уравнение (4) и расчеты по СТМ ГКН – «реальную» растворимость, включающую «эмульсионную» составляющую. Вероятно, заложенная в ГКН модель растворимости метанола в углеводородах адаптирована по подобным экспериментальным данным, содержащим «эмульсионную» составляющую. Расчеты по СТМ Gibbs занимают промежуточное положение. Однако необходимо отметить, что в системе Gibbs существует возможность пользовательской настройки параметров (бинарных коэффициентов взаимодействия и т.п.) на расчет растворимости метанола в жидких углеводородах по экспериментальным данным, но при выполнении представленных выше расчетов она не проводилась.

Кроме того, в ходе исследований обнаружены также значительные расхождения между расчетными (по СТМ) растворимостями метанола в нормальных алканах и углеводородных фракциях с аналогичной молярной массой. Это может свидетельствовать о существенном влиянии на растворимость метанола структуры молекул углеводородов (группового состава). Однако вопрос о степени такого влияния остается открытым и требует специальных исследований, хотя в ряде публикаций говорится о наличии такого влияния.

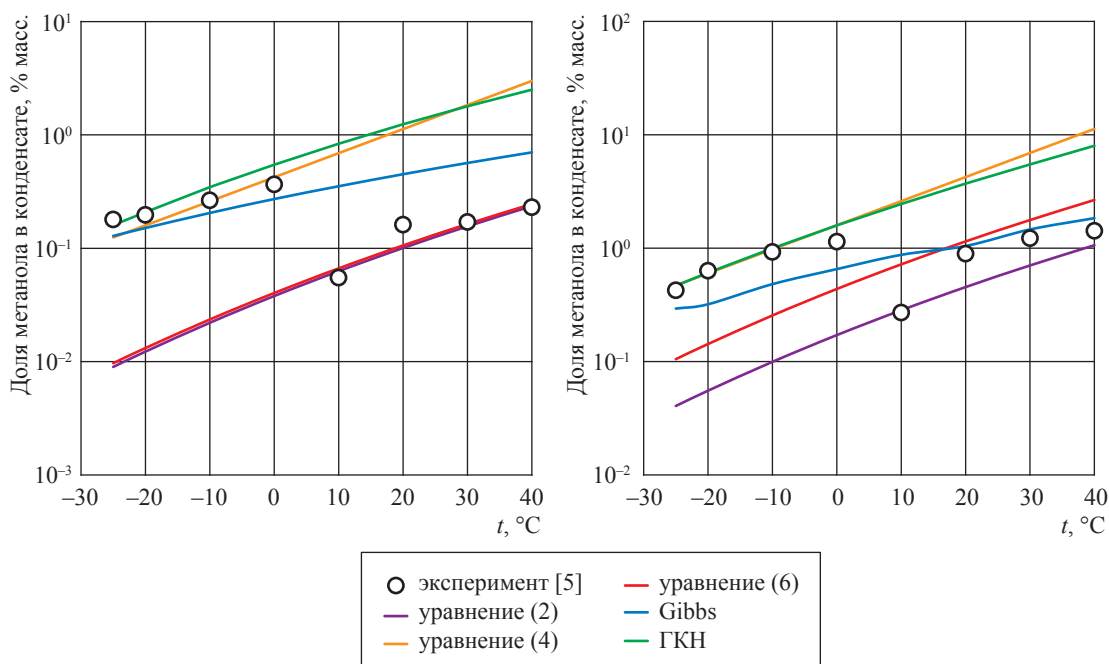


Рис. 4. Данные о растворимости метанола в конденсате Ямбургского ГКМ молярной массой 100 кг/кмоль, равновесном с 40%-ным (а) и 90%-ным (б) ВМР

Для расчета поправки на молярную массу ЖУ, как показано выше, в СТО Газпром 3.1-3-010-2008 и ябургскую методику включены уравнения (3) и (5) соответственно. Однако при их анализе выявился следующий недостаток. Рассчитанные по уравнению (3) значения K_{100} резко снижаются и переходят в отрицательную область при высоких молярных массах конденсата, а рассчитанные по уравнению (5) – сначала снижаются, а затем начинают возрастать. Таким образом, уравнения (3), (5) имеют существенные ограничения сверху по молярной массе конденсата. Вследствие этого для тяжелых конденсатов, например, ачимовских отложений, применение уравнений (3) и (5) может привести к значительным ошибкам.

С целью уменьшения ошибок при вычислениях вместо линейного (3) и полиномиального (5) трендов авторами предлагается степенная зависимость K_{100} от молярной массы конденсата, которая является монотонной с постепенным выполаживанием и, по логике, охватывает значительно больший диапазон составов ЖУ:

$$K_{100} = 144,5M_{ЖУ}^{-1,08} \tag{7}$$

Значения K_{100} , вычисленные по уравнениям (3), (5) и (7), сравниваются на рис. 5. Очевидна достаточно хорошая сходимость скорректированного уравнения (7) с уравнениями (3) и (5) в области средних молярных масс ЖУ и более логичная тенденция изменения в области высоких молярных масс, т.е. рекомендуемая авторами формула (7) не противоречит СТО Газпром 3.1-3-010-2008 и ябургской методике.

Объединением модифицированных уравнений (6) и (7) получено обобщенное уравнение для расчета растворимости метанола в ЖУ разной молярной массы:

$$R = 144,5M_{ЖУ}^{-1,08} - 1,08 \exp \left[12,07899 - \frac{3864,56}{273,15 + t} - \ln \left(-1,9832 + \frac{204,4786}{g_m} \right) \right] \tag{8}$$

Для дополнительной проверки полученного вида степенной зависимости K_{100} (см. уравнение (7)) с использованием СТМ ГКН выполнена серия расчетов растворимости метанола во фракциях с различными значениями $M_{ЖУ}$ при различных температурах и концентрациях равновесного ВМР. Полученные зависимости эквидистантны (см., например, рис. 5), что свидетельствует о корректности выбранной для уравнения (7) степенной зависимости.

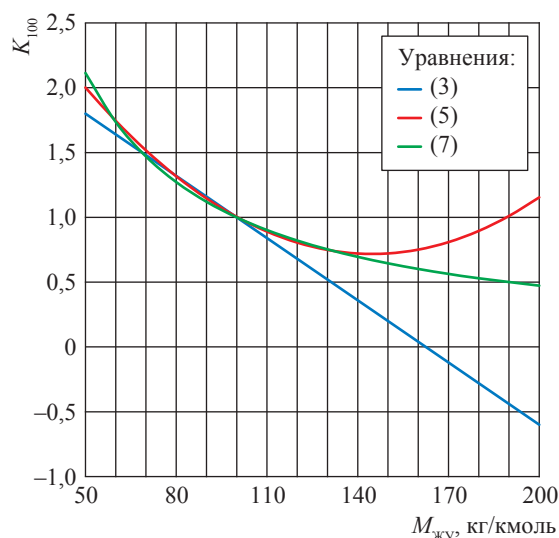


Рис. 5. Сравнение расчетных коэффициентов K_{100} применительно к ЖУ различной молярной массы

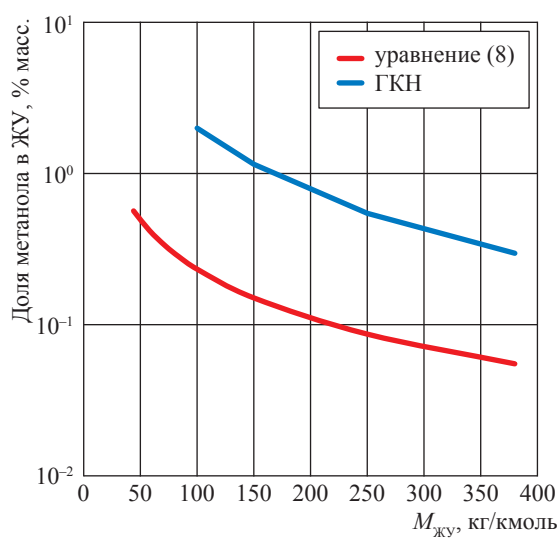


Рис. 6. Сравнение расчетных данных о растворимости метанола в ЖУ различной молярной массы при $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ и $g_m = 60 \text{ \% масс.}$

Необходимо отметить, что предложенная модифицированная методика может относительно надежно использоваться лишь для конденсатов и фракций северных ГКМ и НГКМ Западной Сибири. Для других углеводородных смесей необходима ее экспериментальная проверка и, вероятно, коррекция.

Уравнение (8) может также использоваться и для вычисления парциальной растворимости метанола в индивидуальных углеводородах и фракциях с последующим аддитивным расчетом растворимости метанола в общем потоке ЖУ: расчетная проверка показала неплохую сходимость получаемых результатов. На современном этапе в детализации расчетов растворимости метанола по компонентам нет необходимости, однако в случае установления закономерностей влияния группового состава углеводородов на растворимость в них метанола данный подход сможет, вероятно, повысить точность расчетов.

Таким образом, выявлено, что наиболее вероятной причиной значительных расхождений СТО Газпром 3.1-3-010-2008 и ябургской методики является выбор экспериментальных данных для их адаптации: первая методика базировалась на данных об «истинной», равновесной, растворимости метанола в углеводородах, вторая (вероятно) – о его «реальной» растворимости с учетом «эмульсионной» составляющей. Однако СТО Газпром 3.1-3-010-2008 занижает растворимость метанола в ЖУ при контакте с наиболее концентрированными ВМР. Авторское уравнение (8) в максимальной степени соответствует экспериментальным данным об «истинной», равновесной, растворимости метанола в ЖУ во всем исследованном диапазоне концентраций ВМР и температур.

По итогам выполненного анализа модифицированная методика в виде уравнения (8) рекомендуется для практического использования при расчетах растворимости метанола в ЖУ вместо уравнений (2), (3) либо (4), (5). Предлагается также разработчикам СТО Газпром 3.1-3-010-2008 рассмотреть возможность внесения соответствующего

изменения в данный документ в части расчета растворимости метанола в ЖУ (газовом конденсате и его фракциях) путем замены уравнений (2) и (3) на (6) и (7).

Что касается учета эмульсионной составляющей, представляется более приемлемым моделировать ее в качестве механического уноса ВМР с потоком ЖУ дополнительно к «истинной» растворимости, рассчитанной по уравнению (8).

Также можно сделать обобщающий вывод, что проблема расчета растворимости метанола в жидких углеводородах связана с нехваткой экспериментальных данных, а также их большим разбросом вследствие, в том числе, образования стойких эмульсий. Для решения этой проблемы в целом и создания адекватной расчетной методики и достоверных моделей процессов фазового разделения ВМР и углеводородных смесей в частности необходимы достаточно объемные и трудоемкие экспериментальные исследования.

Список литературы

1. Huron M.J. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non ideal mixtures/ M.J. Huron, J. Vidal // Fluid Phase Equilibria. – 1979. – Т. 3. – С. 255.
2. Harvey A.H. Thermodynamics of high-pressure aqueous systems containing gases and salts / A.H. Harvey, J.M. Prausnitz // AIChE J. – 1989. – Т. 4. – С. 635.
3. Pedersen K.S. Phase behavior of petroleum reservoir fluids / K.S. Pedersen, P.L. Christensen. – N.Y.: CRC Press, 2007. – 407 с.
4. Zaghoul J.S. Multiphase analysis of three-phase (gas-condensate-water) flow in pipes: Phd thesis in petroleum and natural gas engineering / J.S. Zaghoul; The Pennsylvania State University. – 2006. – 344 с. – https://etda.libraries.psu.edu/files/final_submissions/3233
5. Лебенкова И.В. Исследования составов и свойств углеводородных конденсатов Ябургского и Заполярного месторождений для совершенствования технологии промышленной подготовки: дис. ... канд. тех. наук по специальности 25.00.17 «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений» / И.В. Лебенкова. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2005.

On calculations of methanol solubility in gas condensates

A.G. Kasperovich^{1*}, D.V. Motorin², O.A. Omelchenko², D.Ye. Ukraintseva²

¹ Gazprom Pererabotka LLC, Est. 6, Bld. 1, Structure 1, Smolyachkova street, St. Petersburg, 194044, Russian Federation

² Tumen subsidiary of the Gazprom Projektirovaniye LLC, Bld. 2, Vorovskogo street, Tumen, 625019, Russian Federation

* E-mail: KasperovichAG@gpp.gazprom.ru

Тезисы. Methanol, which is widely applied in fields as a hydrate inhibitor, dissolves well in the liquid hydrocarbons. This brings high wastes of methanol, and degradation of quality of some condensate products, in particular natural gas liquids (ngls) and liquefied hydrocarbon gases (LHG). Modern requirements to field treatment of raw hydrocarbons mean the necessary account of methanol losses. This is especially topical in case of high condensate factors of a treated fluid. Nowadays, the requirements to content of methanol in ngls and LHGs become stricter. So, valid balance calculations of field methanol consumption, its concentrations in a gas condensate prepared for processing, and its distribution in the products are quite necessary.

The article reviews different procedures for calculation of methanol solubility in liquid hydrocarbons (including the Gazprom Standard no. 3.1-3-010-2008). The authors demonstrate few disagreements of these procedures and suppose some possible reasons for them. Basing on the results of analytical studies and calculations they suggest to modify the equations from the Gazprom Standard no. 3.1-3-010-2008. The modified model corresponds to the experimental data more exactly.

Keywords: raw hydrocarbons, liquid hydrocarbon mixtures, gas condensate, methanol, aqueous methanol solution, solubility of methanol in liquid hydrocarbons, растворимость метанола в жидких углеводородах, assay of methanol in an aqueous methanol solution.

References

1. HURON, M.J., J. VIDAL. New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid equilibria of strongly non ideal mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. 1979, vol. 3, p. 255. ISSN 0378-3812.
2. HARVEY, A.H., J.M. PRAUSNITZ. Thermodynamics of high-pressure aqueous systems containing gases and salts. *AIChE J.* 1989, vol. 4, p. 635. ISSN 0001-1341.
3. PEDERSEN, K.S., P.L. CHRISTENSEN. *Phase behavior of petroleum reservoir fluids*. N.Y.: CRC Press, 2007.
4. ZAGHLOUL, J.S. *Multiphase analysis of three-phase (gas-condensate-water) flow in pipes*: PhD thesis in petroleum and natural gas engineering [online]. The Pennsylvania State University, 2006. Available from: https://etda.libraries.psu.edu/files/final_submissions/3233
5. LEBENKOVA, I.V. *Studying compositions and properties of hydrocarbon condensates from Yamburg and Zapolyarnoye fields for perfection of the treatment technology* [Issledovaniya sostavov i svoystv uglevodorodnykh kondensatov Yamburgskogo i Zapolyarnogo mestorozhdeniy dlya severshenstvovaniya tekhnologii promyslovoy podgotovki]: candidate thesis (engineering). Gazprom VNIIGAZ LLC. Moscow, 2005. (Russ.).