УДК 622.279.72

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСЛОВИЙ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ

ANALYSIS OF THE EFFICIENCY OF APPLYING VARIOUS CORRELATION METHODS FOR DETERMINING THE CONDITIONS OF HYDRATE FORMATION

Ишмеева Индира Азаматовна
магистрант,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
ischmeeva@mail.ru

Малышев Виктор Леонидович
кандидат физико-математических наук, доцент
кафедры разработка и эксплуатация газовых
и нефтегазоконденсатных месторождений,
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
victor.l.malyshev@mail.ru

Ishmeeva Indira Azamatovna
Graduate Student,
Ufa State Petroleum Technological University
ischmeeva@mail.ru

Malyshev Victor Leonidovich
Candidate of Physicaland Mathematical
Sciences, Associate professor
of Development and Exploitation
of Gasand Oil and Gas Condensate Fields,
Ufa State Petroleum Technological University
victor.l.malyshev@mail.ru

Аннотация. В данной научной статье представлен анализ эффективности применения различных корреляционных методовдля определения условий гидратообразования.

Ключевые слова: газовые гидраты, природный газ, температура гидратообразования.

Annotation. This article presents an analysis of the use of various correlation methods to determine the conditions for hydrate formation.

Keywords: gas hydrates, natural gas, temperature of hydrate formation.

Образование гидратов стало серьезной проблемой, которая создает трудности для газовой промышленности, занимающейся переработкой и добычей газа, поскольку это может привести к закупориванию скважинного пространства, трубопроводов, оборудования и снижению устьевого давления. Кроме того, появление новых применений гидратов – например, рекуперация энергии, разделение, хранение и транспортировка газа – побудили ученых провести новые и более подробные исследования различных аспектов этого процесса [1].За последнее десятилетие были проведены исследования гидрата не только по его предотвращению, но и по изучению наиболее эффективных методов его использования в качестве хранилища газа и метода транспортировки, или даже в качестве технологии разделения [2, 3].Для того чтобы исследовать каждую из вышеупомянутых областей применения, сначала необходимо решить одну проблему: определитьзначения температуры и давления, при которых образуется газовый гидрат. Чтобы решить эту проблему, несколько авторов разработали множество корреляций с использованием гравитационного метода и математических моделей с использованием термодинамического метода для прогнозирования температуры образования гидратов [4–9]. В данной работе рассмотрен вопрос о применимости различных методик расчета температуры гидратообразования, а также определена погрешность методов в зависимости от плотности и давления газа. Из предложенных методик выбрана самая точная, которая дает наиболее близкие к экспериментальным данным значения.

Гидрат был впервые обнаружен HumphryDavy в 1810 году, а затем подтвержден экспериментами JohnFaraday в начале 1820 года [10]. Однако, это оставалось только лабораторным вопросом, пока Hammerschmidt [4] в 1934 году не упомянул гидраты как компонент, отвечающий за блокировку линий транспортировки нефти и газа. С тех пор условия возникновения гидратов и методы их предотвращения постоянно исследуются учеными и на сегодняшний день существуют различные методики определения условий гидратообразования [4–8].

Hammerschmidt обнаружил явление гидратообразования в газопроводах и получил следующую простую формулу [4]:

$$T = 4{,}944 \cdot P^{0{,}285} - 17{,}778, \quad (1)$$

где P – давление в системе, атм; T – температура системы, °C.

Berge в 1986 году разработал корреляции, в которых температура рассчитывается непосредственно для заданного давления и плотностигаза [5]. Ниже представлены уравнения для прогнозирования температуры гидратообразования:

Для плотности газа 0,555 ≤ γ < 0,58:

$$T = -71{,}128 + 14{,}094 \cdot \ln P - 0{,}356 \cdot (\ln P)^2 + 22{,}222 \cdot \frac{(\gamma - 0{,}555)}{0{,}025} \cdot$$

$$\cdot \left[80{,}61 \cdot P + 1{,}16 \cdot \frac{10^4}{(P+596{,}16)} - (-96{,}03 + 2{,}37 \cdot \ln P - 0{,}64 \cdot (\ln P)^2)\right]. \quad (2)$$

Для плотности газа 0,58 ≤ γ < 1:

$$T = \frac{\left\{44{,}78 \cdot P - 1{,}85 \cdot 10^4 - 0{,}678 \cdot \frac{10^3}{(\gamma - 0{,}535)} - \left[0{,}95 \cdot \frac{10^3}{(\gamma - 0{,}509)}\right]\right\}}{\left[P + 260{,}42 + \frac{15{,}18}{(\gamma - 0{,}535)}\right]} - 17{,}778, \quad (3)$$

где γ – удельнаяплотность газа; P – давление в системе, атм; T – температура системы, °C.

В 1991 году Mottie разработал следующее математическое выражение для прогнозирования температуры гидратообразования в зависимости от силы тяжести газа и давления [6]:

$$T = b_1 + b_2 \log(P) + b_3 (\log(P))^2 + b_4 \gamma + b_5 \gamma^2 + b_6 \gamma \log(P), \quad (4)$$

где b – константа корреляции Моти для температуры; P – давление в системе, атм; T – температура системы, °C; γ – удельнаяплотность газа.

Bahadori и Vuthaluru в 2009 году разработали надежные корреляции для прогнозирования температуры гидратообразования [7]. Каждая корреляция, включающая 16 коэффициентов, была представлена для определенного диапазона давлений и плотностей газа.

$$\ln T = a + b\left(\frac{1}{P}\right) + c\left(\frac{1}{P^2}\right) + d\left(\frac{1}{P^3}\right); \quad (5)$$

$$a = A_1 + B_1(\gamma) + C_1 \cdot (\gamma)^2 + D_1 \cdot (\gamma)^3; \quad (6)$$

$$b = A_2 + B_2(\gamma) + C_2 \cdot (\gamma)^2 + D_2 \cdot (\gamma)^3; \quad (7)$$

$$c = A_3 + B_3(\gamma) + C_3 \cdot (\gamma)^2 + D_3 \cdot (\gamma)^3; \quad (8)$$

$$d = A_4 + B_4(\gamma) + C_4 \cdot (\gamma)^2 + D_4 \cdot (\gamma)^3; \quad (9)$$

где P – давление в системе, psi; T – температура системы, F; γ – удельнаяплотность газа.

Towler и Mokhatab в 2005 году предложили довольно простую корреляцию для прогнозирования температуры гидратообразования в зависимости от плотности газа и давления [8]:

$$T = 7{,}483 \ln P + 19{,}039 \ln \gamma - 0{,}931 \ln P \ln \gamma - 29{,}083, \quad (10)$$

где P – давление в системе, атм; T – температура системы, °C; γ – удельнаяплотность газа.

Для оценки эффективности применения различных методик расчета различного рода процессов, хорошо зарекомендовал себя метод статистического анализа [12, 13]. Проверка эффективности, а также точности корреляций образования гидратов оценивалась на основе 5 параметров.

Относительная погрешность AARE:

$$AARE = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^{N} \left(\left|\frac{z_i - z_i^{exp}}{z_i^{exp}}\right|\right). \quad (11)$$

Среднеквадратическая ошибка MSE:

$$MSE = \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(z_i - z_i^{exp}\right)^2}{N}. \quad (12)$$

Среднеквадратическая ошибка RMSE:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(z_i - z_i^{exp}\right)^2}{N}}. \quad (13)$$

Стандартное отклонение SD:

$$SD = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N} \left(z_i - z_{i\,cp}^{exp}\right)^2}. \quad (14)$$

Коэффициент корреляции R^2:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N} \left(z_i - z_i^{exp}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N} \left(z_i - z_{i\,cp}^{exp}\right)^2}. \quad (15)$$

Таблица 1 – Результаты расчетов температуры гидратообразования и анализ погрешностей

Давление, атм	Плотность газа	Температура, °С					
		Экспериментальная	Hammerschmidt	Berge	Mottie	Bahadori	Towler
31,2	0,555	1,67	10,56	–1,41	3,57	6,50	8,55
40,8	0,555	4,44	12,83	3,98	5,89	8,87	10,65
54,4	0,555	7,22	15,45	8,84	8,32	11,47	12,79
17,0	0,6	4,44	6,07	–0,73	1,54	4,15	4,90
32,7	0,6	10,0	10,95	10,84	7,14	9,18	10,16
66,7	0,6	15,56	17,42	18,52	13,06	15,08	15,34
7,5	0,65	–1,11	1,10	–15,32	–2,26	–1,64	–0,85
26,5	0,65	10,0	9,29	11,20	8,65	9,33	9,82
139,5	0,65	21,11	25,67	23,65	21,94	20,63	20,94
8,2	0,7	1,67	1,57	–9,75	1,72	2,42	1,35
23,1	0,7	10,0	8,26	10,92	10,53	9,44	9,91
47,0	0,7	15,56	14,08	18,52	16,26	15,11	15,00
4,9	0,8	–1,11	–1,05	–20,35	2,99	–5,29	–0,74
19,1	0,8	10,0	6,86	9,86	14,21	9,20	10,35
115,7	0,8	21,11	23,41	23,80	27,90	21,08	21,69
7,5	0,9	4,44	1,10	–7,24	11,07	2,83	4,70
15,7	0,9	10,0	5,51	7,77	16,87	9,37	10,27
176,9	0,9	23,89	28,71	25,01	34,31	22,46	24,04
4,1	1	1,67	–1,90	–22,54	9,73	–8,33	1,04
13,3	1	10,0	4,44	5,62	18,78	13,28	9,92
29,9	1	15,56	10,24	16,48	24,68	16,67	15,09
Анализ погрешностей							
AARE			46,3	59,4	44,4	20,2	17,3
MSE			17,3	46,4	23,8	4,6	2,8
RMSE			4,2	6,8	4,9	2,2	1,7
SD			9,7	13,6	10	8	7,5
R^2			0,81	0,74	0,76	0,93	0,95

Проведем анализ эффективности применениярazличных корреляционных методов для определения условий гидратообразования. В таблице 1 представлены экспериментальные данные [11] и значения температур, рассчитанные с помощью корреляций. На рисунке 1 показано сопоставление расчётных значений температур с экспериментальными значениями.

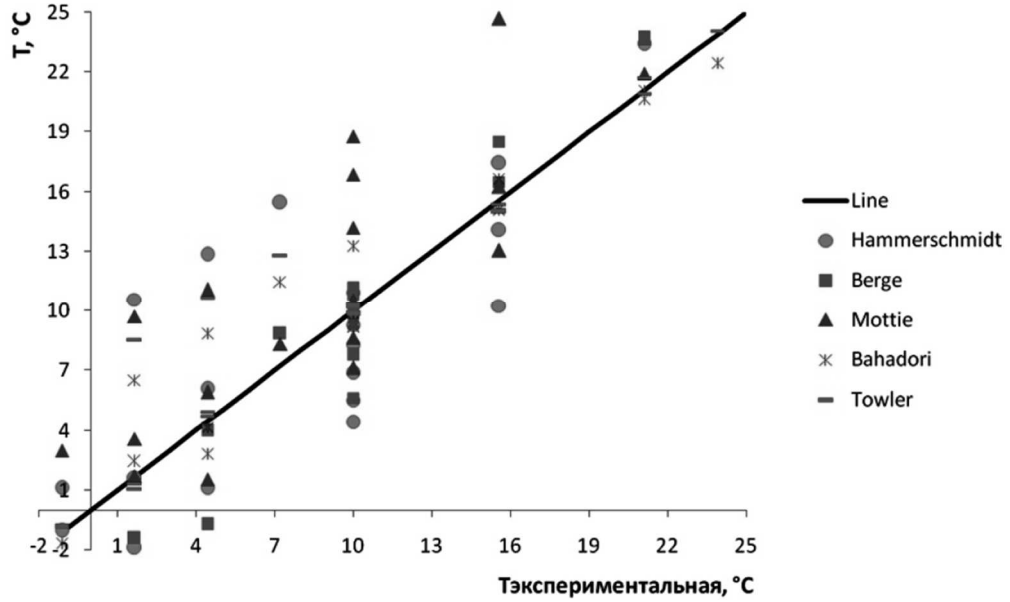

Рисунок 1 – Сопоставление экспериментальных и расчётных температур гидратообразования

По результатам расчетов можно сделать следующие выводы:

– на основе оценки погрешностей видно, что лучшие результаты показывают методики Towleri Bahadori, с бóльшей погрешностью показывают результат методики Hammerschmidt и Mottie, самый худший результат дает методика Berge;

– результаты корреляции Mottie близки к экспериментальным, когда плотность газа менее 0,7;

– корреляция Berge дает более точные значения при бóльших значениях давления и меньших значениях плотности;

– корреляция Hammerschmidt дает плохой прогноз при плотности газа 0,555. Но с увеличением плотности газа его значения близки к экспериментальным;

– корреляция Bahadori аналогично корреляции Hammerschmidt дает плохой прогноз при плотности газа 0,555. Но его значения близки к экспериментальнымпри высоких значениях плотности и давления;

– корреляция Towler также дает большую погрешность при плотноти газа 0,555. Однако с увеличением плотности данная корреляция дает более точные значения независимо от значений давления. А также, по сравнению с корреляцией Bahadori, корреляция Towler является более простой для расчетов.

Литература:

1. Shahnazar S., Hasan N. Gas hydrate formation condition: Review on experimental and modeling approaches // Fluid Phase Equilibria. – 2014. – V. 379. – P. 72–85.

2. Natural gas storage in hydrates with the presence of promoters / Z. Sun [et al.] // Energy Conversion and Management. – 2003. – V. 44. – №. 17. – P. 2733–2742.

3. Arjmandi M., Chapoy A., Tohidi B. Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide // Journal of chemical & engineering data. – 2007. – V. 52. – №. 6. – P. 2153–2158.

4. Hammerschmidt E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines // Industrial & Engineering Chemistry. – 1934. – V. 26. – №. 8. – P. 851–855.

5. Berge B. K. Hydrate predictions on a microcomputer // Petroleum Industry Application of Microcomputers. – OnePetro, 1986.

6. Motiee M. Estimate possibility of hydrates // Hydrocarbon processing (International ed.). – 1991. – V. 70. – №. 7. – P. 98–99.

7. Bahadori A., Vuthaluru H.B. A novel correlation for estimation of hydrate forming condition of natural gases // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2009. – V. 18. – №. 4. – P. 453–457.

8. Towler B.F., Mokhatab S. Quickly estimate hydrate formation conditions in natural gases // Hydrocarbon processing. – 2005. – V. 84. – №. 4. – P. 61–62.

9. Katz D.L. Prediction of conditions for hydrate formation in natural gases // Transactions of the AIME. – 1945. – V. 160. – № 01. – P. 140–149.

10. Max M.D. (ed.). Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments // Springer Science & Business Media, 2003. – V. 5.

11. Loh J., Maddox R.N., Erbar J.H. New hydrate-formation data reveal differences // OIL & GAS JOURNAL. – 1983. – V. 81. – №. 20. – P. 96–98.

12. Moiseeva E.F., Malyshev V.L. Compressibility factor of natural gas determination by means of molecular dynamics simulations // AIP Advances. – 2019. – V. 9. – № 5. – P. 055108.

13. Malyshev V.L., Nurgalieva Ya.F., Moiseeva E.F. Comparative study of empirical correlations and equations of state effectiveness for compressibility factor of natural gas determination // PeriodicoTcheQuimica. – 2021. – V. 18. – № 38. – P. 188–213.

References:

1. Shahnazar S., Hasan N. Gas hydrate formation condition: Review on experimental and modeling approaches // Fluid Phase Equilibria. – 2014. – V. 379. – P. 72–85.

2. Natural gas storage in hydrates with the presence of promoters / Z. Sun [et al.] // Energy Conversion and Management. – 2003. – V. 44. – №. 17. – P. 2733–2742.

3. Arjmandi M., Chapoy A., Tohidi B. Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide // Journal of chemical & engineering data. – 2007. – V. 52. – №. 6. – P. 2153–2158.

4. Hammerschmidt E. G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines // Industrial & Engineering Chemistry. – 1934. – V. 26. – №. 8. – P. 851–855.

5. Berge B. K. Hydrate predictions on a microcomputer // Petroleum Industry Application of Microcomputers. – OnePetro, 1986.

6. Motiee M. Estimate possibility of hydrates // Hydrocarbon processing (International ed.). – 1991. – V. 70. – №. 7. – P. 98–99.

7. Bahadori A., Vuthaluru H.B. A novel correlation for estimation of hydrate forming condition of natural gases // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2009. – V. 18. – №. 4. – P. 453–457.
8. Towler B.F., Mokhatab S. Quickly estimate hydrate formation conditions in natural gases // Hydrocarbon processing. – 2005. – V. 84. – №. 4. – P. 61–62.
9. Katz D.L. Prediction of conditions for hydrate formation in natural gases // Transactions of the AIME. – 1945. – V. 160. – № 01. – P. 140–149.
10. Max M.D. (ed.). Natural gas hydrate in oceanic and permafrost environments // Springer Science & Business Media, 2003. – V. 5.
11. Loh J., Maddox R.N., Erbar J.H. New hydrate-formation data reveal differences // OIL & GAS JOURNAL. – 1983. – V. 81. – №. 20. – P. 96–98.
12. Moiseeva E.F., Malyshev V.L. Compressibility factor of natural gas determination by means of molecular dynamics simulations // AIP Advances. – 2019. – V. 9. – № 5. – P. 055108.
13. Malyshev V.L., Nurgalieva Ya.F., Moiseeva E.F. Comparative study of empirical correlations and equations of state effectiveness for compressibility factor of natural gas determination // PeriodicoTcheQuimica. – 2021. – V. 18. – № 38. – P. 188–213.