

# Jednostavan matematički prediktivni alat za procjenu obroka injektiranja inhibitora hidrata

A. Bahadori

PREGLEDNI ČLANAK

Formiranje hidrata u proizvodnji, postrojenjima za obradu i cjevovodima je problem koji industriju prirodnoga plina stoji milijune dolara. Stoga je shvaćanje početka nastanka hidrata nužno za prevladavanje problema hidrata. Cilj prvog koraka ove studije je razviti korelacije, jednostavne za korištenje, za predviđanje uvjeta za nastajanje hidrata "slatkih" prirodnih plinova. Ta jednostavna korelacija predviđa tlak nastajanja hidrata "slatkih" prirodnih plinova za tlak do 400 bara (40 000 kPa) i temperature između 13,15 °C i 24,85 °C (260 K i 298 K), kao i molne mase u rasponu od 16 do 29. U slijedećem koraku razvijene su nove empirijske korelacije radi predviđanja potrebnog masenog postotka mono etilen glikola (MEG) u obogaćenim otopinama i količine protjecanja u jedinici vremena za željeno snižavanje temperature formiranja plinskog hidrata. Ove korelacije su napravljene za prirodni plin relativne gustoće 0.6 kod tlaka od 3, 5, 7 i 9 MPa (30, 50, 70 i 90 bara) koji su primjenjivi za masni prirodni plin temperature od 20, 30, 40 i 50 °C. Kako bi se proširila primjenjivost ovih korelacija na širi spektar mješavina prirodnoga plina relativne gustoće do 0,8, dana su dva poopcena korekcijska faktora. Točnost ove jednostavne metode uspoređena je s rezultatima simulacije dobivenim korištenjem komercijalnoga softwera pri čemu se je pokazala izuzetna podudarnost.

U svim slučajevima postotak pogreške iznosio je približno 2% i 5% za predviđanje pada temperature formiranja hidrata i obroka utiskivanja mono etilen glikola (MEG). Jednadžbe koje su razvijene u ovoj studiji mogu biti od značajne praktičke važnosti za inženjere i znanstvenike za brzu provjeru uvjeta formiranja hidrata prirodnih plinova s ili bez prisustva inhibitora bez potrebe za primjenom bilo kakvih eksperimentalnih mjerenja. Kemijski i procesni inženjeri će ustanoviti da su jednostavne jednadžbe prilagođene korisniku s jasnim izračunima bez složenih izraza.

*Ključne riječi:* plin, proizvodnja, obrada, cjevovodi, hidrati

## 1. Uvod

Kombinacija molekula vode i molekula akcesornog plina pri povoljnim uvjetima, obično pri niskim temperaturama i povišenim tlakom, mogu dovesti do formiranja hidrata. Najčešće akcesorne molekule su metan, etan, propan, isobutan, normalni butan, dušik, ugljični dioksid i sumporovodik od kojih je metan najzastupljeniji u prirodnim hidratima. Valja spomenuti da *normalni* butan stvara hidrat, ali je vrlo nestabilan. Međutim, on će formirati stabilan hidrat u prisustvu malih "pomoćnih" plinova poput metana ili dušika. Pretpostavlja se da normalne parafinske molekule veće od *normalnog* butana nisu uzročnici stvaranja hidrata.<sup>29,17</sup>

Iako plinski hidrati mogu biti od potencijalne koristi i kao važan izvor energije ugljikovodika i kao sredstvo pohranjivanja i prijenosa prirodnoga plina, predstavljaju ozbiljan radni problem jer se kristali hidrata stvaraju na stjenkama cijevi i akumuliraju poput velikih čepova, što ima za posljedicu začepljenje cjevovoda i nenormalno visoki tlak te na kraju dovodi do zatvaranja postrojenja za proizvodnju. Ubrzavanje ovih čepova uzrokovano gradijentom tlaka (tj. pada tlaka s jedne strane nakon formiranja hidrata) također može prouzrokovati znatnu štetu na postrojenjima za proizvodnju te stoga može predstavljati ozbiljnu opasnost po sigurnost i okoliš.<sup>18</sup>

Uklanjanje čepova hidrata u sustavima za proizvodnju/transport ugljikovodika predstavlja sigurnosni rizik i može biti skupo i oduzimati puno vremena.<sup>8</sup> Radi toga, trebalo bi učinkovito i ekonomično spriječiti formiranje hidrata u cjevovodima za isporuku plina kako bi se osigurao normalan rad cjevovoda. Jasno je da je u interesu industrije predvidjeti i spriječiti formiranje hidrata. Nova praksa u obradi, s naglaskom na ekstremne uvjete temperature, tlaka i sastava sumpornoga plina, izazvala je obnovljeni interes za određivanje uvjeta formiranja hidrata. S druge točke gledišta, velik broj kalkulacija u procesnome inženjerstvu zahtjeva poznavanje uvjeta formiranja hidrata prirodnoga plina.

Na raspolaganju su brojne metode za predviđanje uvjeta formiranja hidrata u sustavima prirodnoga plina. Najbolja metoda određivanja uvjeta za formiranje hidrata je primjena eksperimentalnih mjerenja nastajanja za temperaturu, tlak i sastav koji nas zanimaju. Budući da je nemoguće zadovoljiti neograničen broj uvjeta za koje su potrebna mjerenja, to je za metode predviđanja formiranja hidrata, potrebna interpolacija između pojedinih mjerenja. Međutim, takvi eksperimentalni poduhvati oduzimaju previše vremena i novaca u odnosu na potrebe industrije za poznavanje mnogobrojnih uvjeta formiranja hidrata. Stoga je potreban neki način interpolacije između eksperimentalnih rezultata, a

idealni bi bio onaj koji omogućuje ekstrapolaciju izvan uvjeta obuhvaćenih podatcima.<sup>4</sup>

Najpouzdanija metoda za predviđanje uvjeta formiranja hidrata u sustavima prirodnoga plina, zahtijeva analize plina. Međutim, ukoliko je sastav plina nepoznat, čak se i prije spomenute ne mogu koristiti za predviđanje uvjeta formiranja hidrata, a za predviđanje približne vrijednosti tlaka i temperature formiranja hidrata može se koristiti Katz-ov dijagram relativne gustoće.<sup>10</sup> Stoga se kao prvi korak u predviđanju temperature formiranja hidrata, može razviti odgovarajuća jednadžba koja predstavlja Katzov<sup>25</sup> dijagram relativne gustoće plina, što je omiljena metoda za brzu procjenu uvjeta formiranja hidrata prirodnih plinova. Katz-ov dijagram relativne gustoće razvijen je iz eksperimentalnih podataka i velikog broja izračunavanja na osnovu metode K – vrijednosti, koju su prvi razvili Carson i Katz.<sup>15</sup> Komponente korištene za razvoj ovog dijagrama su metan, etan, propan, butan i normalni pentan. Korištenje ovog dijagrama za druge sastave, koji nisu identični onima koji su korišteni za dobivanje ovih krivulja, polučiti će pogrešne rezultate.<sup>15</sup>

Kako bi se izbjegla zamorna izračunavanja na osnovi Katz-ovog dijagrama relativne gustoće, koriste se precizne regresijske analize kako bi se odgovarajuća krivulja prilagodila mogućnosti predviđanja uvjeta stvaranja hidrata prirodnih plinova. Towler i Mokhtab<sup>3</sup> razvili su korelaciju, jednostavnu za korištenje, za predviđanje uvjeta formiranja hidrata mješavina "slatkih" prirodnih plinova. Iako se njihova korelacija temelji na Katz-ovom dijagramu relativne gustoće<sup>10</sup>, ona je precizna samo do 291,48 K. Temperature iznad toga su malo precijenjene.

U novije vrijeme Bahadori et al<sup>9</sup> su razvili još jednu jednostavnu korelaciju za predviđanje uvjeta za formiranje hidrata od lakih alkana i "slatkih" prirodnih plinova. Međutim, njihova se metoda preporuča za tlak manji od 7 500 kPa i specifičnu gustoću veću od 0,6. Stoga je nužno razviti za korištenje jednostavnu metodu, koja predstavlja Katz-ov dijagram relativne gustoće, za pravilno predviđanje uvjeta formiranja hidrata "slatkih" prirodnih plinova.

U drugome dijelu ovog rada, razvijene su nove empirijske korelacije za predviđanje potrebnoga masenog postotka MEG-a u obogaćenoj otopini i veličinu protoka u za željeni pad temperature formiranja plinskih hidrata. Nekoliko je desetljeća mono etilen glikol (MEG) bio osnovna kemikalija za sprječavanje formiranja hidrata u proizvodnim cjevovodima prirodnoga plina i pripadajućim postrojenjima. Kod rada s određenom grupom parametara, kod kojima se mogu formirati hidrati, ima i drugih načina za izbjegavanje njihovog nastajanja. Promjenom sastava plinova dodavanjem kemikalija može se sniziti temperatura formiranja hidrata i/ili odgoditi njihovo formiranje. Najčešće upotrebljavane kemikalije za ovu svrhu su termodinamički inhibitori poput metanola, monoetilen glikola (MEG) te dietilen glikola (DEG), koji su poznati pod zajedničkim nazivom glikol. Trošak zamjene kemikalije inhibitora hidrata koja se gubi u struji plina i tekućeg ugljikovodika je odlučujući faktor pri izboru inhibitora.<sup>29,17</sup> Na projektima gdje je inhibicija potrebna

privremeno ili sporadično, prikladan je metanol jer je vrlo učinkovit inhibitor hidrata. Međutim, to nije slučaj na poljima gdje je potrebna trajna inhibicija. U usporedbi s glikolima u plinskoj se fazi gubi više metanola. Nadalje, metanol je neželjeni zagađivač u prodajnim proizvodima ugljikovodika, poglavito plinovima i kapljevina namijenjenih za preradu visoke vrijednosti.<sup>20</sup> Prednost pri korištenju daje se mono etilen glikolu (MEG) u odnosu na dietilen glikol (DEG) u slučaju kada je očekivana temperatura -10 °C ili niža, zbog visoke viskoznosti kod niskih temperatura. Trietilen glikol (TEG) ima prenizak tlak pare pa nije pogodan da se kao inhibitor utiskuje u tok plina. To daje jak ekonomski poticaj korištenju MEG-a usprkos tome da je za sniženje jednog stupnja temperature hidrata potrebna veća količina MEG-a.<sup>22,29</sup>

## 2. Utvrđivanje jednostavne korelacije tlaka formiranja hidrata "slatkog" plina

Primarna svrha ove studije je razvitak jednostavne korelacije za predviđanje uvjeta formiranja hidrata "slatkog" kao i procjena potrebnog masenog postotka MEG-a u obogaćenoj otopini i veličinu protoka za željeni pad temperature formiranja plinskog hidrata. To je postignuto pomoću jednostavnog prediktivnog alata korištenjem Arrhenius-ove asimptotske eksponencijalne funkcije s malom modifikacijom Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) jednadžbe (14-16).

To je važno zbog toga što je takva sigurna i matematički jednostavna korelacija uvjeta formiranja hidrata prirodnih plinova s ili bez prisustva inhibitora često potrebna za brze inženjerske proračune kako bi se izbjegla dodatna opterećenja kompliciranim izračunavanjima. Vogel-Tammann-Fulcher-ova (VTF) jednadžba je asimptotska eksponencijalna funkcija prikazana u općem obliku:

$$\ln f = \ln(f_c) - \frac{E}{R(T - T_c)} \quad (1)$$

U jednadžbi 1,  $f$  je pravilno određeni parametar ovisan o temperaturi, jedinice koje su određene pojedinačno za određeno svojstvo,  $f_c$  je pred eksponencijalni koeficijent, koji ima istu jedinicu kao i svojstva koja se ispituje,  $T$  i  $T_c$  su stvarne temperature odnosno karakteristična granična temperatura (obje izražene u stupnjevima Kelvina),  $E$  se odnosi na aktivacijsku energiju procesa koja uzrokuje varijacije parametra (dano u jedinicama J/kmol) i  $R$  je univerzalna plinska konstanta 8,314 J/(kmol K)). Poseban slučaj Vogel-Tammann-Fulcherove (VTF) jednadžbe za  $T_c = 0$  poznat je pod imenom Arrheniusova<sup>7</sup> jednadžba.

U svrhu aktualne primjene koja uključuje korelaciju topivosti metanola u plinskom kondenzatu kao funkciji temperature, Vogel-Tammann-Fulcherova (VTF) jednadžba je modificirana dodavanjem članova drugog i trećeg reda (10,11) u slijedeći oblik:

$$\ln f = \ln f_c + \frac{b}{T - T_c} + \frac{c}{(T - T_c)^2} + \frac{d}{(T - T_c)^3} \quad (2)$$

U jednadžbi (2),  $T_c$  je uzet kao nula kako bi se pretvorila u dobro poznati tip Arrhenius<sup>4</sup> jednadžbe. (vidi jednadžbu 3)

$$\ln f = \ln f_c + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3} \quad (3)$$

S obzirom na navedeno, jednadžba (1) je nova korelacija tlaka formiranja hidrata u kojoj su korištena četiri koeficijenta za korelaciju tlaka formiranja hidrata prirodnog plina.

$$\ln(P) = a + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + \frac{d}{T^3} \quad (4)$$

Gdje je:

$$a = A_a + B_a M + C_a M^2 + D_a M^3 \quad (5)$$

$$b = A_b + B_b M + C_b M^2 + D_b M^3 \quad (6)$$

$$c = A_c + B_c M + C_c M^2 + D_c M^3 \quad (7)$$

$$d = A_d + B_d M + C_d M^2 + D_d M^3 \quad (8)$$

U jednadžbama (4) do (8),  $P$  je tlak formiranja hidrata u kPa,  $T$  je temperatura u K, a koeficijenti za ove polinome su korelirani kao funkcija molne mase ( $M$ ) u jednadžbama (5) do (8). Podešeni koeficijenti korišteni u jednadžbama (5) do (8), dani su u tablici 1. Ovi podešeni koeficijenti pomažu da se obuhvate eksperimentalni podaci varijacija temperature od 260 K do 298 K kao i molne mase u rasponu od 16 do 29.

### 3. Nove korelacije za predviđanje obroka injektiranja mono etilen glikola (MEG)

Momentalni trend u industriji plina, kod novih razvojnih projekata, je prvenstveno korištenje mono etilen glikola (MEG) više od korištenja metanola. MEG je isto tako u

prednosti jer se može učinkovito obnoviti i reciklirati. Precizno poznavanje uvjeta rastvaranja plinskih hidrata i faznog ponašanja vodenih otopina etilen glikola je presudno za izbjegavanje formiranja plinskih hidrata, ekonomično projektiranje/rad cjevovoda i proizvodno/procesnih postrojenja.<sup>31</sup>

Pravilna konstrukcija injekcionog sustava je složeni zadatak koji uključuje optimalni izbor inhibitora i određivanje potrebnih obroka injektiranja. Prema tome, da bi se u ovoj fazi izračunale neke od nepoznatih potrebnih varijabli treba koristiti odgovarajući programski paket simulacije višefaznog strujanja, koji je potreban za konstrukciju injekcionog sustava. Na raspolaganju je nekoliko termodinamičkih modela za izračun potrebne koncentracije inhibitora i obroka injektiranja za smanjivanje formiranja hidrata na željenu temperaturu. Međutim, ovaj konvencionalan pristup zahtjeva točna računalna rješenja.<sup>1</sup> Zbog toga treba razviti metodu, jednostavnu za korištenje, za točno određivanje obroka injektiranja hidrata.

### 4. Osnovna korelacija za relativnu gustoću plina od 0,6

Napajanja s različitom temperaturom, tlakom i gustoćom plina, modelirana su s HYSYS softverom.<sup>12</sup> Obuhvaćen je tlak od 3 do 9 MPa, temperature od 20 do 50 °C i relativne gustoće od 0,6 do 0,8. Za ekstrakciju traženih podataka i razvoj korelacija korišten je HYSYS simulator. Osnovne korelacije razvijene su korištenjem napajanjem plinom relativne gustoće 0,6 s odgovarajućim prije navedenim varijacijama tlaka i temperature. Rezultati simulacije koncentracije MEGa u vodenoj fazi (tj. obogaćenoj otopini), pada temperature formiranja hidrata i brzine masenog protoka otopine MEGa korelirani su pomoću jednadžbi (6) i (7) i

Tablica 1. Podešeni koeficijenti za predviđanje tlaka formiranja hidrata prirodnog plina, korišteni u jednadžbama (5) do (8)

Koeficijent	Mješavine "slatkog" prirodnog plina molne mase manje od 23	Mješavine "slatkog" prirodnog plina molne mase manje od 23
$A_a$	$-2,837\ 555\ 5 \times 10^4$	$9,648\ 514\ 82 \times 10^6$
$B_a$	$4,188\ 723\ 72 \times 10^4$	$-1,298\ 725\ 52 \times 10^4$
$C_a$	$-2,042\ 678\ 56 \times 10^2$	$5,694\ 312\ 31 \times 10^3$
$D_a$	$3,299\ 942\ 786$	$-8,029\ 173\ 65 \times 10^1$
$A_b$	$2,351\ 857\ 71 \times 10^7$	$-8,385\ 194\ 23 \times 10^8$
$B_b$	$-3,470\ 311\ 0 \times 10^7$	$1,129\ 244\ 3 \times 10^7$
$C_b$	$1,692\ 130\ 76 \times 10^6$	$-4,948\ 120\ 32 \times 10^6$
$D_b$	$-2,733\ 152\ 65 \times 10^3$	$6,974\ 372\ 94 \times 10^4$
$A_c$	$-6,489\ 903\ 55 \times 10^{10}$	$2,428\ 395\ 04 \times 10^{10}$
$B_c$	$9,572\ 892\ 15 \times 10^9$	$-3,271\ 332\ 58 \times 10^9$
$C_c$	$-4,667\ 233 \times 10^8$	$1,432\ 596\ 98 \times 10^8$
$D_c$	$7,537\ 325\ 70 \times 10^6$	$-2,018\ 536\ 1 \times 10^6$
$A_d$	$5,965\ 347\ 74 \times 10^{12}$	$-2,343\ 053\ 80 \times 10^{12}$
$B_d$	$-8,796\ 372\ 8 \times 10^{11}$	$3,157\ 018\ 11 \times 10^{11}$
$C_d$	$4,288\ 197\ 2 \times 10^{10}$	$-1,381\ 805\ 09 \times 10^{10}$
$D_d$	$-6,924\ 141\ 40 \times 10^8$	$1,946\ 350\ 67 \times 10^8$

**Tablica 2. Podašeni koeficijenti za predviđanje pada temperature hidrata (u °C), korišteni u jednadžbama (10) do (13) i uvršteni u jednadžbu (6)**

Faktori	$p = 3 \text{ MPa}$	$p = 5 \text{ MPa}$	$p = 7 \text{ MPa}$	$p = 9 \text{ MPa}$
$A_a$	$9,28\ 378\ 3 \times 10^2$	$2,788\ 830\ 07 \times 10^3$	$1,129\ 822\ 764 \times 10^3$	$1,555\ 027\ 17 \times 10^3$
$B_a$	$-9,059\ 231 \times 10^5$	$-2,563\ 591\ 07 \times 10^6$	$-1,036\ 737\ 161 \times 10^6$	$-1,444\ 243\ 941 \times 10^6$
$C_a$	$2,748\ 370\ 9\ 2 \times 10^8$	$7,842\ 628\ 8 \times 10^8$	$3,164\ 176\ 68 \times 10^8$	$4,465\ 332\ 3 \times 10^8$
$D_a$	$-2,772\ 569\ 27 \times 10^{10}$	$-7,985\ 656\ 64 \times 10^{10}$	$-3,212\ 187\ 66 \times 10^{10}$	$-4,594\ 7401\ 99 \times 10^{10}$
$A_b$	$-7,252\ 081\ 14 \times 10^1$	$-1,935\ 259\ 7 \times 10^2$	$-7,598\ 350\ 761 \times 10^1$	$-9,193\ 414\ 08 \times 10^1$
$B_b$	$6,713\ 150\ 0\ 1 \times 10^4$	$1,7851\ 477\ 5 \times 10^5$	$6,996\ 043\ 289 \times 10^4$	$8,587\ 012\ 75 \times 10^4$
$C_b$	$-2,065\ 149\ 1\ 4 \times 10^7$	$-5,479\ 373\ 81 \times 10^7$	$-2,141\ 597\ 97 \times 10^7$	$-2,668\ 677\ 462 \times 10^7$
$D_b$	$2,115\ 040\ 18 \times 10^9$	$5,600\ 815\ 26 \times 10^9$	$2,183\ 386\ 72 \times 10^9$	$2,7624\ 641\ 37 \times 10^9$
$A_c$	$1,580\ 325\ 5$	$4,243\ 025\ 1$	$1,792\ 856\ 545$	$1,717\ 730\ 59$
$B_c$	$-1,469\ 095\ 28 \times 10^3$	$-3,917\ 582\ 56 \times 10^3$	$-1,649\ 738\ 9 \times 10^3$	$-1,607\ 557\ 904 \times 10^3$
$C_c$	$4,542\ 212\ 9 \times 10^5$	$1,204\ 055\ 85 \times 10^6$	$5,052\ 136\ 64 \times 10^5$	$5,009\ 019\ 525 \times 10^5$
$D_c$	$-4,677\ 018\ 15 \times 10^7$	$-1,232\ 622\ 5 \times 10^8$	$-5,155\ 272\ 41 \times 10^7$	$-5,200\ 591\ 49 \times 10^7$
$A_d$	$-1,068\ 446\ 4 \times 10^{-2}$	$-2,906\ 263\ 05 \times 10^{-2}$	$-1,337\ 552\ 68 \times 10^{-2}$	$-1,022\ 953\ 6 \times 10^{-2}$
$B_d$	$9,950\ 148\ 29$	$2,684\ 444\ 67 \times 10^1$	$1,230\ 128\ 75 \times 10^1$	$9,586\ 971\ 67$
$C_d$	$-3,082\ 330\ 6 \times 10^3$	$-8,254\ 687\ 38 \times 10^3$	$-3,766\ 054\ 105 \times 10^3$	$-2,991\ 822\ 37 \times 10^3$
$D_d$	$3,180\ 243\ 97 \times 10^5$	$8,455\ 494\ 36 \times 10^5$	$3,842\ 346\ 93 \times 10^5$	$3,111\ 636\ 593 \times 10^5$

**Tablica 3. Podašeni koeficijenti korišteni u jednadžbama (15) do (18), uvrštavani u jednadžbu (7), za predviđanje masenog protoka otopine MEGa (u kg/milijuna m<sup>3</sup>)**

Faktori	$p = 3 \text{ MPa}$	$p = 5 \text{ MPa}$	$p = 7 \text{ MPa}$	$p = 9 \text{ MPa}$
$A_\alpha$	$-3,750\ 648\ 638 \times 10^4$	$-1,696\ 413\ 064 \times 10^4$	$7,407\ 812\ 042 \times 10^4$	$1,643\ 688\ 342 \times 10^5$
$B_\alpha$	$3,484\ 616\ 589 \times 10^7$	$1,574\ 955\ 2 \times 10^7$	$-6,891\ 971\ 572 \times 10^7$	$2,340\ 313\ 256 \times 10^8$
$C_\alpha$	$-1,077\ 697\ 499 \times 10^{10}$	$-4,867\ 913\ 62 \times 10^9$	$2,135\ 918\ 635 \times 10^{10}$	$-5,993\ 494\ 052 \times 10^9$
$D_\alpha$	$1,109\ 581\ 495 \times 10^{12}$	$5,009\ 509\ 858 \times 10^{11}$	$-2,205\ 064\ 587\ 5 \times 10^{12}$	$1,138\ 060\ 984\ 5 \times 10^{11}$
$A_\beta$	$2,079\ 833\ 879 \times 10^3$	$1,064\ 413\ 21 \times 10^3$	$-4,164\ 000\ 725 \times 10^3$	$-5,132\ 676\ 55 \times 10^2$
$B_\beta$	$-1,931\ 833\ 284 \times 10^6$	$-9,879\ 965\ 726 \times 10^5$	$3,876\ 826\ 898 \times 10^6$	$3,850\ 534\ 941 \times 10^5$
$C_\beta$	$5,974\ 672\ 803 \times 10^8$	$3,055\ 270\ 43 \times 10^8$	$-1,202\ 163\ 504 \times 10^9$	$-9,151\ 708\ 789 \times 10^7$
$D_\beta$	$-6,151\ 836\ 867 \times 10^{10}$	$-3,146\ 807\ 570 \times 10^{10}$	$1,241\ 708\ 644\ 4 \times 10^{11}$	$6,696\ 596\ 353 \times 10^9$
$A_\gamma$	$-3,635\ 357\ 476 \times 10^1$	$-2,012\ 196\ 153 \times 10^1$	$7,569\ 813\ 48 \times 10^1$	$1,435\ 423\ 398 \times 10^1$
$B_\gamma$	$3,377\ 328\ 114 \times 10^4$	$1,868\ 905\ 535 \times 10^4$	$-7,049\ 411\ 66 \times 10^4$	$-1,176\ 931\ 706 \times 10^4$
$C_\gamma$	$-1,044\ 633\ 119 \times 10^7$	$-5,783\ 120\ 423 \times 10^6$	$2,186\ 460\ 75 \times 10^7$	$3,170\ 160\ 282 \times 10^6$
$D_\gamma$	$1,075\ 614\ 118 \times 10^9$	$5,960\ 319\ 672 \times 10^8$	$-2,258\ 923\ 162 \times 10^9$	$-2,800\ 413\ 259 \times 10^8$
$A_\theta$	$2,0289\ 909\ 61 \times 10^{-1}$	$1,184\ 092\ 123 \times 10^{-1}$	$-4,468\ 598\ 029 \times 10^{-1}$	$-1,035\ 218\ 853 \times 10^{-1}$
$B_\theta$	$-1,885\ 378\ 225 \times 10^2$	$-1,100\ 228\ 341 \times 10^2$	$4,161\ 809\ 973 \times 10^2$	$8,747\ 730\ 605 \times 10^1$
$C_\theta$	$5,832\ 499\ 563 \times 10^4$	$3,406\ 270\ 292 \times 10^4$	$-1,290\ 937\ 11 \times 10^5$	$-2,444\ 536\ 38 \times 10^4$
$D_\theta$	$-6,005\ 719\ 427 \times 10^6$	$-3,512\ 493\ 954 \times 10^6$	$1,333\ 824\ 099 \times 10^7$	$2,259\ 760\ 72 \times 10^6$

podašenih koeficijenata navedenih u tablicama 2 i 3, za tlak od 3, 5, 7 i 9 MPa.

Ukratko, jednadžba (9) predložuje nove korelacije za predviđanje traženog masenog postotka MEGa sa svrhom smanjenja temperature formiranja hidrata u odnosu na tlak plina,

$$\ln(\Delta T) = a + bW + cW^2 + dW^3 \quad (9)$$

U gornjim jednadžbama,  $\Delta T$  označuje pad temperature formiranja hidrata u °C,  $W$  označuje maseni postotak MEGa u obogaćenoj otopini, koji je potreban za određeno smanjenje hidrata i  $F$  se odnosi na količinu masenog protoka otopine MEGa. Faktori  $a$ ,  $b$ ,  $c$  i  $d$  uključuju u izračun temperaturu napojnog plina (K).



Simbol	Vrijednost
$e$	$6,457\ 468\ 343 \times 10^{-2}$
$f$	$1,786\ 823\ 773 \times 10^{-1}$
$g$	$-1,994\ 803\ 764 \times 10^{-2}$
$h$	$9,071\ 394\ 01 \times 10^{-4}$
$i$	$-1,824\ 124\ 716 \times 10^{-5}$
$j$	$1,362\ 250\ 141 \times 10^{-7}$

$$a = A_1 + \frac{B_1}{T} + \frac{C_1}{T^2} + \frac{D_1}{T^3} \quad (10)$$

$$b = A_2 + \frac{B_2}{T} + \frac{C_2}{T^2} + \frac{D_2}{T^3} \quad (11)$$

$$c = A_3 + \frac{B_3}{T} + \frac{C_3}{T^2} + \frac{D_3}{T^3} \quad (12)$$

$$d = A_4 + \frac{B_4}{T} + \frac{C_4}{T^2} + \frac{D_4}{T^3} \quad (13)$$

Ukratko, jednadžbe (6) i (7) predstavljaju nove korelacije za predviđanje potrebnog masenog postotka MEGa u cilju smanjenja temperature formiranja hidrata obzirom na tlak plina.

$$\ln(F_m) = \alpha + \beta W + \gamma W^2 + \theta W^3 \quad (14)$$

$$\alpha = A_\alpha + \frac{B_\alpha}{T} + \frac{C_\alpha}{T^2} + \frac{D_\alpha}{T^3} \quad (15)$$

$$\beta = A_\beta + \frac{B_\beta}{T} + \frac{C_\beta}{T^2} + \frac{D_\beta}{T^3} \quad (16)$$

$$\gamma = A_\gamma + \frac{B_\gamma}{T} + \frac{C_\gamma}{T^2} + \frac{D_\gamma}{T^3} \quad (17)$$

$$\theta = A_\theta + \frac{B_\theta}{T} + \frac{C_\theta}{T^2} + \frac{D_\theta}{T^3} \quad (18)$$

Faktori  $A_1$  do  $D_4$  i  $A_\alpha$  do  $D_\theta$  odgovaraju tlakovima strujanja napajanja i dani su u tablicama 2 i 3. Ove se korelacije mogu koristiti za određivanje potrebne koncentracije i brzine protjecanja MEGa za željeni pad temperature za plin relativne gustoće 0,8 kod temperatura zasićenja vodom između 10 i 50 °C i za tlak od 3 do 9 MPa. Za mnoga strujanja prirodnog plina relativna gustoća plina može varirati od 0,6 do 0,8. Zbog toga će u sekcijama koje slijede biti prikazane metode za dodatno korištenje ovih korelacija za plinove s relativnom gustoćom do 0,8.

## 5. Generalizirane korelacije

U cilju proširenja predloženih korelacija (9) i (14) na druge prirodne plinove s relativnom gustoćom do 0,8, uvedena su dva korelacijska faktora. Prvi  $\Delta W_1$ , je korelacijski faktor za koncentraciju MEGa u vodenoj fazi. Taj faktor uzima u obzir različite temperature smanjivanja formiranja hidrata između bazne relativne gustoće od 0,6 i drugih relativnih gustoća od 0,65 do 0,8. Taj korekcionni faktor može se dobiti iz jednadžbe (7).

$k$	$7,363\ 402\ 945 \times 10^{-3}$
$l$	$7,476\ 202\ 644 \times 10^{-1}$
$m$	$-1,829\ 754\ 67 \times 10^{-1}$
$n$	$2,955\ 532\ 266 \times 10^{-2}$

U jednadžbi (19),  $\Delta W_1$  je korekcionni faktor masenog postotka,  $\Delta T$  je pad temperature formiranja hidrata u °C. Faktori  $e$ ,  $f$ ,  $g$ ,  $h$ ,  $i$  i  $j$  odgovaraju tlakovima napajanja i dani su u tablici 3. Jednadžba (19) je korištena za izračun korekcionnog faktora masenog postotka ( $\Delta W_1$ ) kada su poznati pad temperature formiranja hidrata (°C) i razlika tlaka.

Drugi korekcionni faktor ( $\Delta W_2$ ), korigira koncentraciju MEGa proisteklu iz razlike koncentracije MEGa u vodenoj fazi kod različitih relativnih gustoća plina. Taj faktor je razvijen korištenjem pet različitih sastava plina relativnih gustoća od 0,6 do 0,8. Da bi se dobio  $\Delta W_2$ , faktor  $S$  se prvo izračuna korištenjem jednadžbe (21).

$$\Delta W_2 = k + lS + mS^2 + nS^3 \quad (20)$$

gdje je:

$$S = \frac{(\gamma - 0,65)}{0,05} \quad (21)$$

Faktori  $k$ ,  $l$ ,  $m$  i  $n$  u jednadžbi (20) su konstante dane u tablici 5.

Za prirodne plinove s relativnom gustoćom u opsegu od 0,65 do 0,8 revidirana koncentracija MEGa, može se dobiti na slijedeći način: prvo se dobije osnovna koncentracija MEGa iz jednadžbi (9) i (14). Nakon toga se odrede korekcionni faktori ( $\Delta W_1$ ) i ( $\Delta W_2$ ) iz jednadžbi (19) i (20). Nakon toga se izračuna revidirana koncentracija MEGa ( $W_{tr}$ ) korištenjem jednadžbi (22) i (23).

$$\Delta W = \Delta W_1 + \Delta W_2 \quad (22)$$

$$W_r = W_i - \Delta W \quad (23)$$

## 6. Rezultati

Slike 1 i 2 prikazuju dobivene rezultate novo razvijene korelacije za predviđanje tlakova formiranja hidrata prirodnih plinova (za različite relativne gustoće) u usporedbi s podacima dobivenim iz Katšovog dijagrama relativne gustoće.<sup>18</sup> Kao što se može vidjeti, postoji dobro podudaranje između uočenih vrijednosti i vrijednosti iz izvještaja, gdje je nova korelacija podesna za sigurno predviđanje tlaka formiranja hidrata "slatkih" prirodnih plinova za tlak do 40 000 kPa i temperature između 260 K i 298 K, kao i za molnu masu u opsegu od 16 do 29.

Rezultati predloženih korelacija uspoređeni su s podacima dobivenim korištenjem softvera HYSYS, zasnovanog na HYSYS simulatoru<sup>16</sup> a rezultati su dani u tablicama 6 do 9. Tablice prikazuju rezultate masenog postotka MEGa iz predloženih korelacija za tlak 3, 5, 7 i 9 MPa. Maseni postotak MEGa za svaki tlak izračunat je za različite relativne gustoće i smanjenje formiranja hidrata. Na taj način ispitane su sve varijable u

**Tablica 6. Točnost korelacije za 3 MPa, pad temp. 20 °C,  $\gamma = 0,7$** 

Faktor	Napajanje $T = 20\text{ °C}$	Napajanje $T = 30\text{ °C}$	Napajanje $T = 40\text{ °C}$	Napajanje $T = 50\text{ °C}$
<i>a</i>	0,102 744	-0,109 965 29	-0,306 192 218	-0,310 074 868
<i>b</i>	0,125 407	0,126 573 111	0,134 671 126	0,134 875 055
<i>c</i>	-0,002 090	-0,00199876	-0,002 124 314	-0,002 128 104
<i>d</i>	$1,420\ 84 \times 10^{-5}$	$1,32865 \times 10^{-5}$	$1,400\ 36 \times 10^{-5}$	$1,402\ 76 \times 10^{-5}$
MEG maseni post.	53,114 3	54,259 0	54,636 4	54,691 4
HYSYS rezultati <sup>16</sup>	52,42	53,22	53,62	53,83
Greška, %	1,324 5	1,952 3	1,895 6	1,600 3

**Tablica 7. Točnost korelacije za 5 MPa, pad temp. 10 °C,  $\gamma = 0,65$** 

Faktor	Napajanje $T = 20\text{ °C}$	Napajanje $T = 30\text{ °C}$	Napajanje $T = 40\text{ °C}$	Napajanje $T = 50\text{ °C}$
<i>a</i>	0,011 179 643	-0,201 940 7	-0,561 739 3	-0,528484048
<i>b</i>	0,145 491 606	0,145 428 4	0,161 469 992	0,154784208
<i>c</i>	-0,002 640 095	-0,002 503 9	-0,002 772 993	-0,002584326
<i>d</i>	$1,831\ 1 \times 10^{-5}$	$1,70 \times 10^{-5}$	$1,86131 \times 10^{-5}$	$1,7194 \times 10^{-5}$
MEG maseni post.	25,3815	28,501 6	30,296 8	31,0922
HYSYS rezultati <sup>16</sup>	26,72	30,23	31,97	32,86
Greška, %	5,009 3	5,717 2	5,233 5	5,379 5

**Tablica 8. Točnost korelacije za 7 MPa, pad temp. 40 °C,  $\gamma = 0,8$** 

Faktor	Napajanje $T = 20\text{ °C}$	Napajanje $T = 30\text{ °C}$	Napajanje $T = 40\text{ °C}$	Napajanje $T = 50\text{ °C}$
<i>a</i>	0,196 3	0,015 38	-0,196 6	-0,2270
<i>b</i>	0,129 8	0,130 25	0,135 5	0,131 007 564
<i>c</i>	-0,002 2	-0,002 1	-0,0021	-0,002 022 743
<i>d</i>	$1,547\ 78 \times 10^{-5}$	$1,463\ 45 \times 10^{-5}$	$1,478\ 83 \times 10^{-5}$	$1,329\ 96 \times 10^{-5}$
MEG maseni post.	72,070 7	72,113 5	72,063 4	72,112 6
HYSYS rezultati <sup>16</sup>	73,01	73,05	73,07	73,08
Greška, %	1,286 4	1,281 9	1,377 5	1,323 6

**Tablica 9. Točnost korelacije za 9 MPa, pad temp. 30 °C,  $\gamma = 0,75$** 

Faktor	Napajanje $T = 20\text{ °C}$	Napajanje $T = 30\text{ °C}$	Napajanje $T = 40\text{ °C}$	Napajanje $T = 50\text{ °C}$
<i>a</i>	0,584 88	0,5578	0,3319	0,2381
<i>b</i>	0,103 94	0,0929	0,098 43	0,099 6 8
<i>c</i>	-0,001 64	-0,0013	-0,0013	-0,0013
<i>d</i>	$1,114\ 6 \times 10^{-5}$	$8,815 \times 10^{-6}$	$8,731\ 74 \times 10^{-6}$	$8,5038 \times 10^{-6}$
MEG maseni post.	63,999 5167 5	64,296 124	64,494 510 72	64,517 268 85
HYSYS rezultati <sup>16</sup>	63,49	63,91	64,13	64,23
Greška, %	0,802 5	0,604 1	0,568 3	0,447 2

jednadžbi. Rezultati su uspoređeni s rezultatima dobivenim iz HYSYSa. Tablice 10 i 11 prikazuju točnost predložene metode u usporedbi s rezultatima HYSYSa. Slike 3 do 5 prikazuju pad temperatura formiranja hidrata u odnosu na maseni postotak MEGa u obogaćenoj otopini kod 3 – 9 MPa, korištenjem masenog postotka <sup>80</sup>, siromašne otopine MEGa. Između rezultata HYSYSa i predložene korelacije

postoji dobro podudaranje. Obje jednadžbe (6) i (7) su kao funkcije masenog postotka MEGa u kapljevitom fazi otopine i za dani maseni postotak, pad temperature formiranja hidrata i količinu injektiranog MEGa, su izračunate vrlo brzo. Osim toga u ovoj je studiji napravljena provjera korelacije u odnosu na stvarne eksperimentalne podatke. Na slici 6 prikazana je usporedba između predložene metode i stvarnih

**Tablica 10. Točnost korelacije za predviđanje težinskog postotka MEGa u vodenoj fazi kod različitih uvjeta u usporedbi s rezultatima softwera HYSYS<sup>16</sup>**

Tlak, MPa	Relativna gustoća	Pad temperature formiranja hidrata (°C)	Temperatura napojnog plina (°C)	$\Delta W_1$ (iz jednadžbe 7)	$\Delta W_2$ (iz jednadžbe 8)	$(\Delta W_1 + \Delta W_2)$	Težinski postotak MEGa za plin sa $\gamma=0.6$ (Jednadžba (1) MEGW Wt %)	Revidirani težinski postotak MEGa ( $W_r =$ jednadžba 2 Wt % + $\Delta W$ )	Hysys rezultati	Greška %
3	0,7	20	20	0,434	0,602	1,04	53,114 35	52,1	51,4	1,320
3	0,7	20	30	0,434	0,602	1,04	54,259 04	53,2	52,2	1,960
3	0,7	20	40	0,434	0,602	1,04	54,636 44	53,6	52,6	1,902
3	0,7	20	50	0,434	0,602	1,04	54,691 44	53,7	52,8	1,620
5	0,65	10	20	0,595	0,007 36	0,602	25,381 51	24,8	26,1	5,060
5	0,65	10	30	0,595	0,007 36	0,602	28,501 68	27,9	29,7	6,062
5	0,65	10	40	0,595	0,007 36	0,602	30,296 85	29,7	31,4	5,431
5	0,65	10	50	0,595	0,007 36	0,602	31,092 28	30,5	32,3	5,603
7	0,8	40	20	0,460	1,4	1,86	72,070 76	70,2	71,2	1,391
7	0,8	40	30	0,460	1,4	1,86	72,113 5	70,3	71,2	1,331
7	0,8	40	40	0,460	1,4	1,86	72,063 44	70,2	71,2	1,402
7	0,8	40	50	0,460	1,4	1,86	72,112 66	70,3	71,2	1,333
9	0,75	30	20	0,293	1,01	1,3	63,99952	62,7	62,2	0,803
9	0,75	30	30	0,293	1,01	1,3	64,296 12	63,2	62,6	0,633
9	0,75	30	40	0,293	1,01	1,3	64,494 51	63,2	62,9	0,468
9	0,75	30	50	0,293	1,01	1,3	64,517 27	63,2	63,0	0,345
									Suma greške	36,67
									AADP*	2,29%

\* AADP= Srednji postotak apsolutnog odstupanja

**Tablica 11. Točnost korelacije predviđanja masenog protoka MEGa kod različitih uvjeta u usporedbi s rezultatima softwera HYSYS<sup>16</sup>**

Tlak, MPa	Rel. gustoća plina	Pad temperature °C	Temp. plina °C	Vrijednosti u ovoj studiji	HYSYS <sup>16</sup>	Postotak apsolutnog odstupanja	Srednji postotak apsolutnog odstupanja
3	0,73	20	20	1 067,334 08	1 137,7	6,184 928	
3	0,73	20	30	2 198,657 5	2 184,5	0,648 089	
3	0,73	20	40	3 748,313 73	3 903,7	3,980 487	
3	0,73	20	50	6 417,502 2	6 618,9	3,042 768	3,46
5	0,68	10	20	177,336 81	197,5	10,209 21	
5	0,68	10	30	463,799 401	450,4	2,975	
5	0,68	10	40	912,422 803	862,8	5,751 368	
5	0,68	10	50	1 582,507 36	1 512	4,663 185	5,89
7	0,77	40	20	2 939,525 15	2 780,8	5,707 895	
7	0,77	40	30	5 430,413 31	5 193,6	4,559 714	
7	0,77	40	40	9 538,5469 3	8 940,8	6,685 609	
7	0,77	40	50	15 807,781	14 790	6,881 549	5,95

**Tablica 12. Sastav plina, usporedba predložene metode sa stvarnim podacima<sup>1</sup>**

Komponenta	Molni udio
Metan	0,766 2
Etan	0,119 9
Propan	0,069 1
i-Butan	0,018 2
n-Butan	0,026 6

eksperimentalnih podataka iz literature<sup>13,4</sup> za tipični sastav prirodnog plina naveden u tablici 12. Slika 6 prikazuje izvrsno podudaranje između eksperimentalnih podataka<sup>1</sup> i SRK jednadžbe stanja<sup>28</sup> s predloženim korelacijama.

## 7. Zaključak

Nova korelacija razvijena je za brzu procjenu uvjeta formiranja hidrata prirodnih plinova na osnovu Katz-ovog dijagrama relativne gustoće. Nova korelacija

sa sigurnošću predviđa tlak formiranja hidrata prirodnih plinova, za tlak do 40 000 kPa i temperature od 260 K i 298 K, kao i molne mase u opsegu od 16 do 29. Nakon toga je prikazana jednostavna metoda za dobru procjenu potrebnog obroka injektiranja MEGa u cilju izbjegavanja formiranja plinskog hidrata u sustavima za prijenos/proizvodnju prirodnog plina. Ispitana je točnost metode i ustanovljeno je da je u svim slučajevima postotak greške bio između približno 2 do 5% za predviđanje pada temperature formiranja hidrata i količine injektiranog MEGa. Za razliku od postojećih pristupa postavljene jednadžbe razvijene u ovoj studiji su jednostavne za korištenje i mogu se lako i brzo riješiti pomoću proračunskih tablica što može biti od velike praktične vrijednosti za inženjere i znanstvenike, jer im omogućuje brzu provjeru uvjeta formiranja hidrata prirodnih plinova s ili bez prisutnosti inhibitora, bez potrebe izbora bilo kakvih eksperimentalnih mjerenja. Kemijski i procesni inženjeri će utvrditi da su jednostavne jednadžbe prilagođene korisniku s transparentnim izračunima bez složenih izraza.

## Nazivlje

<i>A</i>	Podešeni koeficijent
<i>B</i>	Podešeni koeficijent
<i>C</i>	Podešeni koeficijent
<i>D</i>	Podešeni koeficijent
<i>a</i>	koeficijent
<i>b</i>	koeficijent
<i>c</i>	koeficijent
<i>d</i>	koeficijent
$\Delta T$	pad temperature formiranja hidrata (°C)
$W_i$	MEG maseni postotak u obogaćenoj otopini potreban za određeno
<i>W</i>	revidirana koncentracija MEGa
<i>F</i>	maseni protok otopine MEGa
<i>M</i>	molna masa
<i>T</i>	temperatura (K)
$\Delta W_1$	korekcijski factor za koncentraciju MEGa u vodenoj fazi
$\Delta W_2$	korekcijski factor za koncentraciju MEGa nastao iz razlike koncentracije
$\alpha$	koeficijent
$\beta$	koeficijent
$\gamma$	koeficijent, relativna gustoća
$\theta$	koeficijent



Autor:

**Alireza Bahadori**, Curtin University, School of Chemical & Petroleum Engineering, Perth, Australia

UDK : 662.767 : 622.276/.279 : 621.643.8 : 519.876.2 : 544.35

662.767 prirodni plin  
 622.276/.279 pridobivanje nafte i plina  
 621.643.8 cjevovodi, plinovodi  
 519.876.2 matematički model, simulacije  
 544.35 hidracija