

高压下预测天然气水合物形成方法研究

李玉星* 邹德永 冯叔初

(石油大学 山东)

李玉星等. 高压下预测天然气水合物形成方法研究. 天然气工业, 2002; 22(2): 91~94

摘 要 随着高压气井的不断勘探与开发, 由于受气体的焦耳—汤姆逊效应的影响, 高压条件下天然气水合物形成条件的预测愈加重要。针对高压气井测试与生产过程中的压力高、流速高、天然气及地层水成分复杂等特点, 应用热力学理论, 结合部分室内实验, 研究水合物的形成条件和预测方法, 建立了计算模型和预测软件, 以判断和预防高压测试系统中水合物的形成。还介绍了在水合物生成条件计算方法的基础上, 利用实测数据, 对计算结果进行的验证。结果表明计算误差较小, 可用于高于 100 MPa 压力条件下的计算。

关键词 高压 天然气 水合物 形成 条件 预测 计算方法

高压下水合物预测模型

预测气体水合物的分子热力学模型是以相平衡理论为基础的。在天然气水合物体系中一般有三相共存, 即水合物相、气相、富水相或冰相。根据相平衡准则, 平衡时多组分体系中的每个组分在各相中的化学位相等。通常以水作为考察对象, 因此在平衡状态下, 水在水合物相 H 中的化学位应等于水在富水相或冰相 α 中的化学位, 即:

$$\mu_w^H = \mu_w^\alpha \quad (1)$$

式中: μ_w^H 表示水在水合物相 H 中的化学位; μ_w^α 表示水在平衡共存的水相或冰相 α 中的化学位。

若以水在完全空的水合物相 β (晶格空腔未被水分子占据的假定状态) 中的化学位 μ_w^β 为基准态,

$$\text{则式(1)可以写成: } \mu_w^\beta - \mu_w^H = \mu_w^\beta - \mu_w^\alpha \quad (2)$$

$$\text{或者 } \Delta\mu_w^{\beta-H} = \Delta\mu_w^{\beta-\alpha} \quad (3)$$

由此可见, 预测水合物形成条件的热力学模型是由描述固态水合物相的热力学模型和描述与其共存的富水相热力学模型两部分组成的。

1. 水合物相模型

van der Waals 和 Platteeuw 根据水合物晶体结构特点, 应用统计热力学方法, 结合 Langmuir 气体等温吸附理论推导出计算空水合物晶格和填充晶格相态的化学位差的公式:

$$\mu_w^H - \mu_w^\beta = RT \sum_i \nu_i \ln \left(1 - \sum_k Y_{ki} \right) \quad (4)$$

$$Y_{ki} = C_{ki} f_k / \left(1 + \sum_{j=1}^{NC} C_{ij} f_j \right) \quad (5)$$

式中: i 表示水合物晶格空穴的类型, $i = 1, 2$; j 表示客体分子的类型数目; ν_i 表示水合物晶格单元中 i 型空穴数与构成晶格单元的水分子数之比, 系水合物结构的特性常数, 对 I 型结构水合物 $\nu_1 = \frac{2}{23}$ 、 $\nu_2 = \frac{3}{23}$, 对 II 型结构水合物 $\nu_1 = \frac{16}{136}$ 、 $\nu_2 = \frac{8}{136}$; Y_{ki} 表示 i 型空穴被 K 类客体分子占据的概率; f_k 表示 k 组分的逸度; f_j 表示客体分子 j 在平衡各相中的逸度, 由状态方程计算; C_{ij} 表示客体分子 j 在 i 型空穴中的 Langmuir 常数, 它反映了水合物空穴中客体分子与水分子之间相互作用的大小; NC 表示气体混合物中可生成水合物的组分数目。

逸度 f_j 通常由状态方程计算。Langmuir 常数 C_{ij} 是与温度有关的常数, 计算公式为:

$$C_{ij} = \frac{\alpha_{ij}}{T} \exp \left(\frac{b_{ij}}{T} + \frac{d_{ij}}{T^2} \right) \quad (6)$$

式(6)中的常数 α_{ij} 、 b_{ij} 、 d_{ij} 的值列于表 1、2 中。

2. 富水相模型

对于纯水相 (液态水或冰), Marshall 等人提出计算 $\Delta\mu_w^{\beta-\alpha}$ 的公式:

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-\alpha}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_0^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_0^T \frac{\Delta V_w}{RT} \left(\frac{dp}{dT} \right) dT \quad (7)$$

*李玉星, 1970 年生, 副教授; 1992 年毕业于石油大学 (华东) 储运专业, 1997 年获石油大学 (北京) 储运博士学位; 现在石油大学 (华东) 任教, 并从事水合物、天然气输送、气液混输及集输管网优化方面的研究。地址: (257062) 山东省东营市石油大学储运与建筑工程学院储运工程系。电话: (0546) 8391089。

表 1 公式(6)的常数——型水合物结构

水合物 气体分子	小 孔 穴			大 孔 穴		
	$\alpha_{1j} \times 10^3$	$b_{1j} \times 10^{-3}$	$d_{1j} \times 10^{-6}$	$\alpha_{2j} \times 10^3$	$\alpha_{2j} \times 10^{-3}$	$d_{2j} \times 10^{-6}$
	(1/atm)	(K)	(K ²)	(1/atm)	(K)	(K ²)
H ₂ S	0.205 524	4.132 616	0.049 712 97	2.996 861	3.863 937	0.035 036 99
N ₂	4.563 634 2	2.238 340	0.037 601 40	15.698 622	2.019 100	0.026 478 57
CO ₂	0.007 733 1	4.182 526	0.044 769 48	0.798 349	3.645 359	0.031 391 16
CH ₄	4.964 541 0	2.491 661	0.044 831 27	18.023 820	2.485 241	0.034 372 70
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	0.668 585	3.990 423	0.044 182 44
C ₃ H ₈	0.0	0.0	0.0	8.069 303	3.758 783	0.051 257 81
iC ₄ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 2 公式(6)中常数——水合物结构

水合物 气体分子	小 孔 穴			大 孔 穴		
	$\alpha_{1j} \times 10^3$	$b_{1j} \times 10^{-3}$	$d_{1j} \times 10^{-6}$	$\alpha_{2j} \times 10^3$	$\alpha_{2j} \times 10^{-3}$	$d_{2j} \times 10^{-6}$
	(1/atm)	(K)	(K ²)	(1/atm)	(K)	(K ²)
H ₂ S	0.188 342 7	4.123 483	0.047 611 99	27.273 41	3.216 273	0.014 490 6
N ₂	6.454 264 0	2.215 764	0.039 238 95	120.752 50	1.747 789	0.012 034 3
CO ₂	0.007 384 8	4.170 493	0.044 738 58	0.076 425	2.904 281	0.014 150 7
CH ₄	3.549 200 0	2.477 784	0.043 610 85	66.919 61	2.237 595	0.013 671 8
C ₂ H ₆	0.0	0.0	0.0	8.091 788	3.999 290	0.022 956 3
C ₃ H ₈	0.0	0.0	0.0	0.190 252	5.491 728	0.037 786 8
iC ₄ H ₁₀	0.0	0.0	0.0	0.000 491	7.224 780	0.045 850 8

式中:Δ*h_w* 表示水在完全空的水合物晶格与纯水相之间的摩尔比焓差;Δ*V_w* 表示水在完全空的水合物晶格与纯水相之间的摩尔体积差;Δ*μ_w⁰* 表示在 273.15 K 和零压条件下,水在完全空的水合物晶格与冰之间的化学位差。

对于含烃类溶质的富水相,Holder 等假定 Δ*V_w* 与温度无关,在对式(7)进行简化后提出的计算公式为:

$$\Delta \mu_w^{\beta-\alpha} = \frac{\Delta \mu_w^0}{RT_0} - \int_0^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_0^p \frac{\Delta V_w}{RT} dp - \ln d_w \quad (8)$$

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_0^T \Delta C_{PW} dT \quad (9)$$

$$\Delta C_{PW} = \Delta C_{PW}^0 + b(T - T_0) \quad (10)$$

式中:Δ*h_w⁰* 表示 *T*₀ = 273.15 K 时水在完全空的水合物晶格与纯水相之间的摩尔比焓差;Δ*C_{PW}⁰* 表示 *T*₀ = 273.15 K 时水在完全空的水合物晶格与纯水相之间的比热容差;*b* 表示比热容的温度系数;α_w 表示富水液相中水的活度。

水的活度 α_w 可按下式计算:

$$\alpha_w = f_w^\alpha / f_w^0 = \gamma_w X_w \quad (11)$$

式中:*f_w^α* 表示为富水相中水的逸度;*f_w⁰* 表示为相同条件下纯水的逸度;γ_w 表示富水相中水的活度系

数;*x_w* 表示富水相中水的摩尔浓度。

对于冰相,γ_w = 1.0, *x_w* = 1.0, α_w = 1.0。

对于不含抑制剂(醇类或电解质)的富水相,活度系数 γ_w → 1.0。在低压下烃类及氮气等气体在水中溶解度很小, *x_w* 近似看作是 1.0,因此可取 α_w *x_w* = 1.0。但在高压下,则需根据烃类气体在水中的溶解度 *x_j* 求取 *x_w*。Holder 等推荐的计算公式为:

$$x_j = f_j x_{0j} \exp \left[- \frac{V_j(p - 1)}{82.06 T} \right] \quad (12)$$

$$x_{0j} = \exp(A_{0j} + B_{0j}/T) \quad (13)$$

$$x_w = 1 - \sum_j^{NC} x_j \quad (14)$$

式中:*f_j* 表示客体分子 *j* 在气相中的逸度,用状态方程计算;*A_{0j}*, *B_{0j}* 表示客体分子 *j* 的常数,见表 3; *V_j* 表示客体分子 *j* 在富水相中的偏摩尔体积,对乙烯

表 3 公式(14)中的系数

组分	<i>A_{0j}</i>	<i>B_{0j}</i>	组分	<i>A_{0j}</i>	<i>B_{0j}</i>
CH ₄	- 15.826 277	1 559.063 1	C ₂ H ₄	- 18.057 885	2 626.610 8
C ₂ H ₆	- 18.400 368	2 410.480 7	N ₂	- 17.934 347	1 933.381
C ₃ H ₈	- 20.958 631	3 109.391	O ₂	- 17.160 634	1 914.144
i-C ₄ H ₁₀	- 20.108 263	2 739.731 3	H ₂ S	- 15.103 508	2 603.979 5
n-C ₄ H ₁₀	- 22.150 557	3 407.218 1	CO ₂	- 14.283 146	2 050.326 7

取 60 ,其他组分取 32。

在富水相中含水合物抑制剂(醇类或电解质)的情况下:对非电解质抑制剂富水相中水的活度系数 γ_w 可按 Anderson 和 Prausnitz 提出的 UNIQUAC 方

程计算;对电解质抑制剂, γ_w 则采用 Sander 等扩展了的 UNIQUAC 模型计算。水的摩尔浓度 x_w 可根据抑制剂加入量经相平衡计算求出。UNIQUAC 模型所用的水与抑制剂之间的交互作用系数见表 4。

表 4 UNIQUAC 模型所用的水与抑制剂间的交互作用系数 (α_{ij})

抑制剂	甲醇	乙醇	乙二醇	丙二醇	二甘醇	三甘醇	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻
α_{12}	431.0	196.5	- 129.7	439.9	41.46	258.4	- 1 411.3	- 2 912.6	- 461.0
α_{21}	- 313.02	- 252.1	- 124.1	- 186.7	- 195.3	- 273.5	8 158.5	- 461.8	- 437.5

3. 平衡方程

将式(4)和式(8)代入式(2),得水合物相平衡方程:

$$\frac{\Delta \mu_w^0}{RT_0} - \int_0^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int \frac{\Delta V_w}{RT} dp$$
$$= \ln \alpha_w - RT \sum_i u_i \ln 1 - \sum_j \theta_{ij} \quad (15)$$

高压下天然气热物性计算

在水合物生成条件的计算中,涉及到了逸度系数、活度系数、焓等物性参数的计算,这些参数需要用热力学状态方程进行计算。上述的水合物预测模型能否用于高压计算,关键是能否准确的预测高压下的热物性。

根据气液相参数计算方法的不同,组分模型又可分为以下两种方法:利用状态方程作为模型和利用液相逸度系数作为模型。逸度系数模型对气相采用状态方程计算,对液相采取逸度系数计算,因此可以比较准确地计算液相参数,但逸度系数模型用于高压工况下计算液相参数会有较大偏差。状态方程模型对气液相采用同种方法计算,适用的压力和温度范围较宽,而且随着状态方程的不断改进,对气液相都可以得到满意的计算结果。因此应选用状态方程作为热力学模型较为合适。

常用的状态方程有:SRK 方程,PR 方程和 BWRS 方程,它们都可以用于气液相平衡和气液相物性参数计算。其中 SRK 方程和 PR 方程属于两参数的立方型状态方程,它们都不能用于含氢系统,对液相密度的计算精度较差,对非烃气体含量较多的混合物以及高压低温条件下气液相平衡计算的准确性较低。BWRS 方程属于多参数状态方程,1970 年经 Starling - Han 改进后的方程形式具有很宽的操作工况,温度可低至 $T_R = 0.3$,密度则可高达 $\rho_R = 3.0$,并可以用于计算含有 CO₂、H₂S、N₂ 等气体的体系,被认为是目前用于凝析气计算最精确的模型方

程。因此利用 BWRS 方程作为热物性计算的基本方程在高压情况下可以得到较好的计算结果。

水合物形成条件的计算

根据上述热力学模型,利用计算机可以计算任意组成的天然气形成水合物的压力温度条件,并绘制压力与温度平衡曲线。计算步骤如下:

程序框图如图 1 所示。

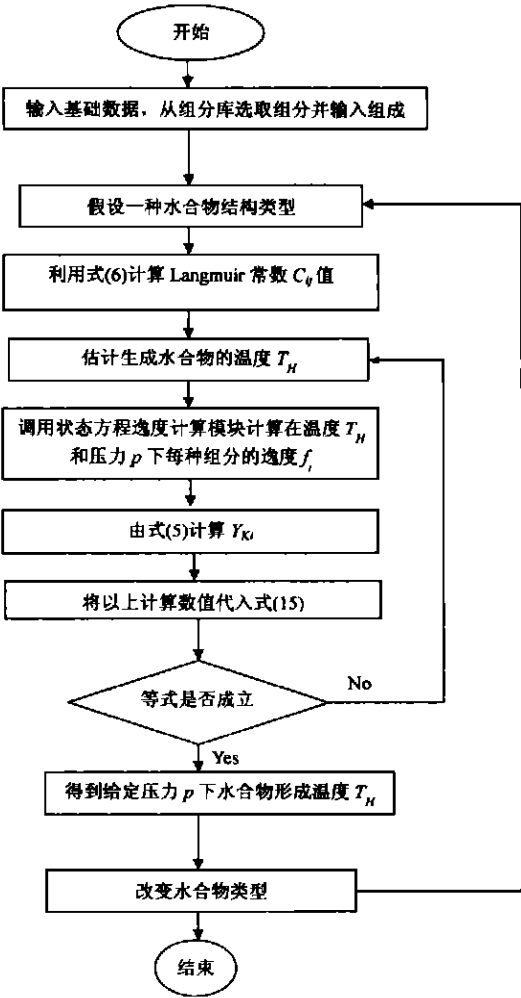


图 1 水合物形成条件计算程序框图

实测与计算结果对比

下面利用两个具体的实例来验证上述的算法能否用于高压条件下水合物的生成条件预测。实测数据来源于 Mahmood & Maddox (1993 年) 的实验结果,实验的最高压力达到 100 MPa。

1. 算例 1

纯甲烷气水合物生成条件预测。纯甲烷气水合物形成条件预测结果以及加入 20 % 甲醇后的预测结果如图 2 所示,由图可知,预测结果和实验结果十分

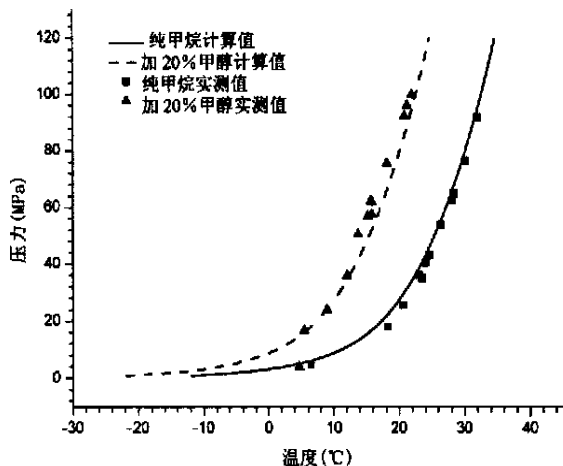


图 2 纯甲烷气水合物生成条件预测结果与实测数据的比较

吻合,具有很高的预测精度。

2. 算例 2

天然气组成为甲烷 84.5 %、乙烷 8.7 %、丙烷 3.8 %、二氧化碳 3.0 %,未加入水合物抑制剂以及分别加入 20 % 和 40 % 甲醇后的预测结果与实测数据的比较如图 3 所示,二者吻合程度相当高。

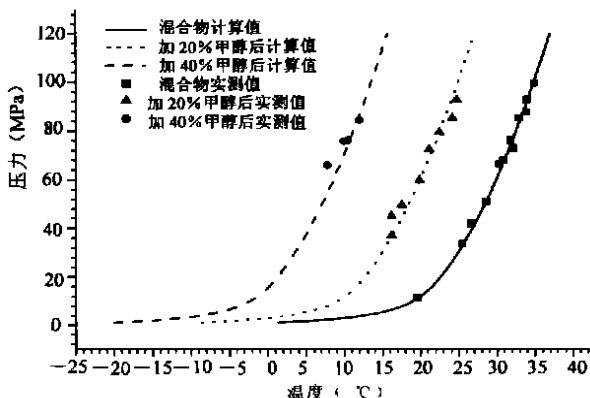


图 3 混合物形成条件预测结果与实测值的比较

结 论

本文给出了高压条件下预测水合物生成条件的理论热力学模型以及计算方法,以及计算含有水合物抑制剂时的计算方法;给出了高压条件下天然气物性计算的方法;通过与实验数据的比较,得出所给的水合物模型计算结果与实验结果吻合得较好,可以准确的预测高压条件下水合物形成条件以及加入水合物抑制剂后生成条件的改变。

参 考 文 献

- 1 佩德森等著,郭天民译.石油天然气性质.北京:中国石化出版社,1992
- 2 李玉星,冯叔初.管道内天然气水合物形成的判断方法.天然气工业,1999;19(2)
- 3 Munck J *et al.* Computations of the formation of gas hydrates. Chem Eng Sci,1988;10(43):2661~2672
- 4 Mahmood Maddox R A. Method predicts hydrates for high - pressure gas streams. Oil & Gas Journal, Aug 30, 1993

(收稿日期 2001 - 08 - 27 编辑 居维清)

石油工业出版社西南发行站在成都开业

由石油工业出版社发行部与四川省南充市远见科技文化有限公司联合设立的“石油工业出版社西南发行站”(三兴科技书店)日前在成都试营业,该书店作为石油工业出版社的西南窗口将全权代理该社科技图书在西南的发行工作,并将为广大油气战线的科技人员提供热忱、近便、快捷、周到的服务,欢迎读者光临。

地址:(610051)成都市府青路一段3号 四川石油管理局大院内生活服务公司食堂一楼(门球场旁)

联系人:何入斌 何小春 联系电话:13909070987 13684020174 (028)86016342 (9902)216342(油网)

(居维清)

sets of GTL devices with total production capacity of 8.8×10^6 t/a will be put into operation before 2005.

SUBJECT HEADINGS: Gas-to-liquid, Diesel oil, Fisher-Tropsch process, Synthesis, Synthetic gas

Qiao Bozhang (senior engineer), born in 1939, held a post in the Shanghai Gaoqiao Petro-chemical Co., Sinopec, before his retirement. He has published over 400 articles and three books early or late. Add: No. 15, Lane 180, Eshan Road, Shanghai (200127), P. R. China Tel: (021) 58700767

RESEARCH ON THE PREDICTION METHOD OF FORMING NATURAL GAS HYDRATES AT HIGH PRESSURES

Li Yuxing, Zou Deyong and Feng Shuchu (University of Petroleum, Shandong). *NATURAL GAS IND.* v. 22, no. 4, pp. 91 ~ 94, 7/25/2002. (ISSN1000 - 0976; **In Chinese**)

ABSTRACT: Along with the increase in high-pressure gas wells in exploration and development, the prediction of natural gas hydrate formation conditions is of vital importance owing to the influence of Joule-Thomson effect on gas. In light of the properties as high pressure, high velocity and complicated natural gas and formation water constituents encountered in the high-pressure gas well test and production, the formation conditions and prediction method were studied by applying thermodynamical theory and in combination with partial experimental results, then a calculation model and relevant software were developed for judging and preventing the hydrates from being formed in high-pressure testing system. In the paper, on the basis of introducing hydrate formation conditions and calculation method, the results are examined by applying the experimental data. With a smaller error, this method may be used for the calculation with a pressure of higher than 100 MPa.

SUBJECT HEADINGS: High pressure, Natural gas, Hydrate, Forming, Condition, Prediction, Method

Li Yuxing (associate Professor), born in 1970, graduated in storage-transportation engineering at the University of Petroleum, North China, in 1992 and received a Ph. D from the University of Petroleum, Beijing, in 1997. Now he is engaged in teaching and research on the hydrate, natural gas transportation, gas-liquid mixed flow and gathering & transferring pipe network optimization, etc.. Add: Dongying, Shandong (257062), P. R. China Tel: (0546) 8391089

PROGRESS IN ADSORBED NATURAL GAS TECHNOLOGY IN CHINA *

Chen Jinfu, Qu Mei and Xu Wendong (Environmental Engineering Research and Development Center, University of Petroleum, Beijing). *NATURAL GAS IND.* v. 22, no. 4, pp. 95 ~ 97, 7/25/2002. (ISSN1000 - 0976; **In Chinese**)

ABSTRACT: With the further implementation of "West-East Transmission Project", coal or oil replaced by gas has been regarded as the best measures taken on to solve the problems of city environmental protection in East China and to blaze a new path to rescue us from the crisis of oil resource. Due to the low density of volume energy, Adsorbed Natural Gas (ANG), as a promising technology for natural gas storage, encourages widely use of natural gas especially in vehicles. It is well introduced how ANG has been developed in China in these days; some results from careful studies and research are presented here which include the principle and characteristics of ANG, microstructure and performance of adsorbents, ANG vehicle tests and so on. The study also shows that ANG will be applied in various ways and in many areas such as natural gas vehicles, natural gas peaking, domestic gas instead of LPG, gas storage and transportation With pipeless network, as well as environmental protection and national defence.

SUBJECT HEADINGS: Natural gas, Adsorbent, Adsorbance, Storage of natural gas, Adsorbent natural gas, Storage equipments

Chen Jinfu (associate professor with a Ph. D), born in 1964, is mainly engaged in study and teaching on adsorbent (storage) natural gas and chemical storage of hydrogen energy. Add: Shuike Rd., Changping, Beijing (102200), P. R. China Tel: (010) 89733637 E-mail: qjf64@sina.com

RESEARCH ON CONDENSING TYPE GAS WATER HEATER

Tan Shunmin, Luo Xiancheng and Zheng Liping (Chongqing University). *NATURAL GAS IND.* v. 22, no. 4, pp. 98 ~ 101, 7/25/2002. (ISSN1000 - 0976; **In Chinese**)

ABSTRACT: Through the theoretical and experimental research on condensing type gas water-heater, it is proved that its