

关于天然气相对密度的状态问题

石油部四川石油勘察设计院 游明定

一 前言

在石油部标准SYL04-83,即“天然气流量的标准孔板计量方法”的实用公式中,引入了天然气的相对密度 G 。计量的标准条件为 20°C , 101.325kPa ,而天然气气相色谱分析给出的组分体积百分数又是 0°C , 101.325kPa 条件下的,这就给计量中提出了一个因状态条件改变,相对密度 G 是否有变化的问题,若有变化,其变化后的值应怎样考虑及处理。

二、天然气相对密度的概念

石油部标准SYL04-83附录B·1中给天然气相对密度 G 下的定义是:气体的相对密度 G 为气体密度与干空气密度之比,即分子量之比。 G 是按实际气体取样分析,通过计算得出:

$$G = \frac{\sum_{i=1}^n M_i X_i}{M_a} \quad (1)$$

式中: M_i ——天然气组分 i 的分子量;
 X_i ——天然气组分 i 的体积百分数;
 M_a ——干空气的分子量, $M_a = 28.96$

对于由一定组分组成的天然气而言, M_i 是定值, M_a 也是定值,均不随状态条件改变而变化。只有 X_i 随状态条件改变而变化。

天然气在定压(101.325kPa)下,状态温度由 0°C 上升到 20°C 后,因状态改变气相要重新平衡,不但总体积要增大,而且各组分分体积也要随之有不同程度的增大,但都属于真实气体,皆可用真实气体的状态方程式来表达。

若令天然气在 101.325kPa , 0°C 状态为1状态,其真实气体的状态方程式为:

$$P'V' = Z'R'T' \quad (2)$$

式中: P' ——1状态的状态压力,为 101.325kPa ;

V' ——1状态下天然气的总体积, m^3 ;

Z ——1状态下天然气的压缩系数;

T' ——1状态的状态温度,为 273.15

K。

经气相色谱分析得出在1状态下天然气组分的体积百分数分别为 X'_{i1} 、 X'_{i2} 、 X'_{i3} ……,各组分分体积与天然气总体积的关系为:

$$V'_i = X'_{i1} V' \quad (3)$$

式中: V'_i ——1状态时组分 i 所占的体积, m^3 ;

X'_{i1} ——1状态时组分 i 的体积百分数,

1状态下天然气各组分的状态方程式为:

$$P'V'_i = Z'_i R_i T' \quad (4)$$

式中: Z'_i ——1状态下天然气组分 i 的压缩系数;

R_i ——天然气组分 i 的气体常数,

$\text{N/kg}\cdot\text{K}$ 。

同理:再令 101.325kPa , 20°C 的状态为2状态(状态温度为 293.15K),不难写出其状态方程式为:

$$P''V'' = Z''R''T'' \quad (5)$$

2状态下天然气各组分的状态方程式为:

$$P''V''_i = Z''_i R_i T'' \quad (6)$$

联立求解(2)与(5)式,可得出天然气在1或2状态时相互的变换式:

$$V'' = V' \frac{Z''T''}{Z'T'} \quad (7)$$

联立求解(4)与(6)式,可得出天然气中各组分在1或2状态时相互的变换式:

$$V''_i = V'_i \frac{Z''_i T''}{Z'_i T'} \quad (8)$$

(5)~(8)式中各参数的物理意义与(2)~(4)式类同,不另标注。

三、举例

某天然气气样,经色谱分析在 101.305kPa , 0°C 状态下各组分的体积百分数如表1:

表 1

组分名称	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	H ₂	CO ₂
符号	X' _{c1}	X' _{c2}	X' _{c3}	X' _{c4}	X' _{H2}	X' _{CO2}
百分数%	93.8	4.2	1.2	0.4	0.2	0.2

试求这种天然气在101.325kPa, 20°C状态下各组分的体积百分数 x''_i ; 在1、2两种状态条件下天然气的相对密度 G' 与 G'' 各为多少? 相差多少? 若采用 G' 作为 G'' 其误差多少?

解: 1. 若1状态下的天然气体积 V' 为100m³, 根据表1数据, 由(3)式可求出各组分所占的体积数:

$$V_{c1}^i = x_{c1}^i V' = 93.8 \text{ m}^3$$

$$V_{c2}^i = x_{c2}^i V' = 4.2 \text{ m}^3$$

$$V_{c3}^i = x_{c3}^i V' = 1.2 \text{ m}^3$$

$$V_{c4}^i = x_{c4}^i V' = 0.4 \text{ m}^3$$

$$V_{H_2}^i = x_{H_2}^i V' = 0.2 \text{ m}^3$$

$$V_{CO_2}^i = x_{CO_2}^i V' = 0.2 \text{ m}^3$$

2. 求出1状态下的100m³天然气在2状态下所占之体积:

解: 由于 $V' = 100 \text{ m}^3$, $T' = 273.15 \text{ K}$, $T'' = 293.15 \text{ K}$ 皆为已知, 要应用(7)式解此问, 必须先求取天然气在1、2状态下的压缩系数 Z' 和 Z'' 。确定 Z' 和 Z'' 可按石油部标准SYL04-83的附录B·3项进行, 但应先计算出天然气的临界压力 P_c 和临界温度 T_c , 根据附录中提供的公式:

$$P_c = \sum_{i=1}^n P_{ci} X_i \quad T_c = \sum_{i=1}^n T_{ci} X_i$$

式中: P_{Li} ——天然气各组分的临界压力;

T_{ci} ——天然气各组分的临界温度。

P_{Li} 、 T_{ci} 分别可由石油部标准SYL04-83的表G-17中查出, X_i 为 X''_i 是已知值, 则可算出:

$$P_c = 4641.49 \text{ kPa} \quad T_c = 197.75 \text{ K}$$

天然气的假对比压力为:

$$P_r = P_r'' = \frac{P''}{P_c} = \frac{101.325}{4641.49} = 0.022$$

0°C状态时天然气的假对比温度为:

$$T_r = \frac{T'}{T_c} = \frac{273.15}{197.75} = 1.38$$

20°C状态时天然气的假对比温度为:

$$T_r'' = \frac{T''}{T_c} = \frac{293.15}{197.75} = 1.48$$

根据 P_r' 、 T_r' ; P_r'' 、 T_r'' 之值查《SYL04-83》的表G-9, 分别得: $Z' = 0.997$; $Z'' = 0.998$ 。因 V' 、 T'' , T_r' 值为已知, 故可用(7)式计算出: $V'' = 107.429629 \text{ m}^3$ 。

3. 求出天然气在2状态下各组分所占之体积和体积百分数。

在(8)式中, Z'_i 和 Z''_i 可由资料“天然气的分析测试”(四川石油管理局天然气研究所编)的表2中查取, 其他参数为已知, 即 V''_i 可求出。再利用(3)式, 则 X''_i 亦可求出。这二组的数据(计算过程略)是:

$$V_{c1}'' = 100.728567 \text{ m}^3 \quad x_{c1} = 93.762371$$

$$V_{c2}'' = 4.517543 \text{ m}^3 \quad x_{c2} = 4.205118$$

$$V_{c3}'' = 1.294721 \text{ m}^3 \quad x_{c3} = 1.205181$$

$$V_{c4}'' = 0.433915 \text{ m}^3 \quad x_{c4} = 0.403906$$

$$V_{H_2}'' = 0.214644 \text{ m}^3 \quad x_{H_2} = 0.99806$$

$$V_{CO_2}'' = 0.214947 \text{ m}^3 \quad x_{CO_2} = 0.200082$$

4. 天然气相对密度的计算和比较

根据(1)式, 结合查石油部标准SYL04-83的表G-17, 可算出天然气在1状态下的相对密度 $G' = 0.592676$, 以及在2状态下的相对密度 $G'' = 0.592679$ 。这二个参数之差值为:

$$\Delta = G' - G'' = -0.000003$$

$$\sigma = \frac{\Delta}{G''} \times 100\% = -0.0005\%$$

显而易见, 对天然气进行流量测量而言, 这点误差是完全允许的。

四、结语

通过理论推导和实例计算证实: 天然气在1和2状态下, 各组分的体积百分数相差甚微, 如取小数点后的三位数参加运算, 其差数为0, 因而对相对密度 G 无影响。如取小数点后的六位有效数参加运算, 用 G' 代替 G'' , 误差仅有-0.0005%, 亦影响极小。虽然从计算结果来看在一般计算中 G' 可以代替 G'' , 但科学应是严谨的, 为了认真贯彻执行SYL04-83规程, 消除对 G 精度的疑义, 我们认为: 在气相色谱分析时, 还是应该提供 G 在2状态时的精确值。