

天然气水合物研究进展^{*}

孙志高^{**} 王如竹
(上海交通大学)

樊栓狮 郭开华
(中国科学院广州能源研究所)

孙志高等. 天然气水合物研究进展. 天然气工业, 2001; 21(1): 93 ~ 96

摘 要 天然气水合物是一种类似冰的笼形晶体水合物, 在标准状况下 1 m^3 的水合物可包含 $150 \sim 200\text{ m}^3$ 的天然气。随着冻土带和海洋中天然气水合物发现量的不断增大, 天然气水合物将成为一种诱人的未来能源。为将来经济、合理地开发利用天然气水合物资源, 全面、深入研究天然气水合物的特性是十分必要的。文章介绍了天然气水合物在相平衡和动力学方面的研究进展, 并指出了天然气水合物今后的研究方向。

主题词 天然气 水合物 特性 相平衡 动力学 研究

天然气水合物是天然气与水在一定条件下形成的类似冰的笼形晶体水合物 (clathrate hydrate), 俗称“可燃冰”。自然界中存在的天然气水合物的主要气体成分为甲烷。虽然早在 19 世纪在实验室中就发现了气体水合物, 但仅在油气生产和运输管道、设备中发现水合物堵塞问题, 天然气水合物的研究才引起人们的重视。随着在冻土带和海洋中天然气水合物发现量的不断增大, 其作为一种诱人的未来能源为许多国家政府重视。天然气水合物可看作一类主、客体相互作用的水合物。作为主体的水分子通过氢键作用形成不同形状的笼, 客体分子则居于笼中, 主体分子和客体分子间通过范德华力相互作用, 客体分子的大小决定水合物的种类。到目前为止, 已经发现的天然气水合物结构有 I 型、II 型和 H 型

三种, 其结构特征见表 1。

水合物相平衡研究

水合物相平衡的研究主要就是通过实验方法和数学预测手段确定水合物的相平衡条件。在油气设备、管道中形成的水合物会引起堵塞, 影响生产, 甚至使管线乃至整个油井报废。因此, 研究天然气水合物的相平衡具有重要的实际意义。为防止水合物形成, 目前在油气工业生产、运输过程中普遍采用加入甲醇或乙二醇的方法, 改变水合物的生成条件, 防止水合物堵塞设备或管道。有关实验表明, 当加入 50% (重量) 甲醇时, 水合物固液平衡曲线向低温方向移动了 $25 \sim 30^\circ\text{C}$ 。近年来 Sloan 等人研究了加入适量的表面活性剂, 形成反胶团或微乳, 从而抑制

结 论

裂缝性储集层的容积系数 ($h \cdot f$) 是裂缝性储层储渗性能的真实反映, 与储集层的产能 (Q_{AOF}) 之间存在着密切的幂函数关系。评价裂缝性储层时, 通过求取储层的 $h \cdot f$, 并建立 $h \cdot f$ 与 Q_{AOF} 的关系式, 可以很容易对评价层的储渗性及产能进行量化评价。从而使裂缝性储层的评价由定性判断上升到定量评价高度, 避免了靠定性认识选择试油层带来的盲目性, 有助于提高裂缝性储层的试油成功率。

另外需要指出, 裂缝孔隙度计算中, 式 (1) 主要受 R_m 的制约, 计算结果可靠性差。式 (2) 的计算结果排除了 R_m 的影响, 更符合客观实际。建议裂缝性储层评价时, 采用式 (2) 计算储层的裂缝孔隙度。

参 考 文 献

- 1 谭廷栋. 裂缝性气藏测井解释模型与评价方法. 北京: 石油工业出版社, 1987

(收稿日期 2000-09-28 编辑 韩晓渝)

^{*} 本文得到中国科学院院长基金和广东省自然科学基金资助 (99039)。

^{**} 孙志高, 讲师, 1966 年生; 1997 年于东南大学获硕士学位, 现在上海交通大学读博士。主要从事天然气水合物方面的研究。地址: (510070) 广州市中国科学院广州能源研究所。电话: (020) 87305777。

表 1 气体水合物晶体特性

水合物	型		型		H 型		
晶穴种类	小晶穴	大晶穴	小晶穴	大晶穴	小晶穴	中晶穴	大晶穴
晶穴结构	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^6$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
晶穴数目	2	6	16	8	3	2	1
晶穴平均半径 \AA	3.91	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
可容纳分子的大小 \AA	< 5.2		5.2 ~ 6.9		7.5 ~ 9.0		
单位晶胞水分子数	46		136		34		
晶体结构	立方型		立方型		六面体		

水合物形成的方法。日本的一些研究人员把水合物的开采与空气中二氧化碳的分离结合起来,对二氧化碳相平衡的研究也日益受到重视。Ohgaki 等人(1996)在实验室中验证了将空气中的二氧化碳分离和天然气水合物的开采结合起来的可能性。自 Ripmeester(1987)发现 H 型水合物以来,H 型水合物相平衡的研究已成为水合物研究的一个重要方向。

1. 含醇类或电解质体系

由于油气工业生产中一般通过注入甲醇或乙二醇等抑制剂的方法防止水合物的形成,所以对含甲醇/乙二醇抑制剂的相平衡体系研究较多,并具有重要的实际应用价值。Robinson 等(1983 ~ 1985)测量了天然气中主要成分及其几种成分混合物与甲醇的相平衡数据(图 1);Song 和 Kobayashi(1989)测量了甲醇和乙二醇对甲烷和乙烷混合物水合物的抑制作用;Breland和Englezos(1996)研究了甲烷、乙烷和二氧化碳混合物与丙三醇溶液的相平衡(图 1)。

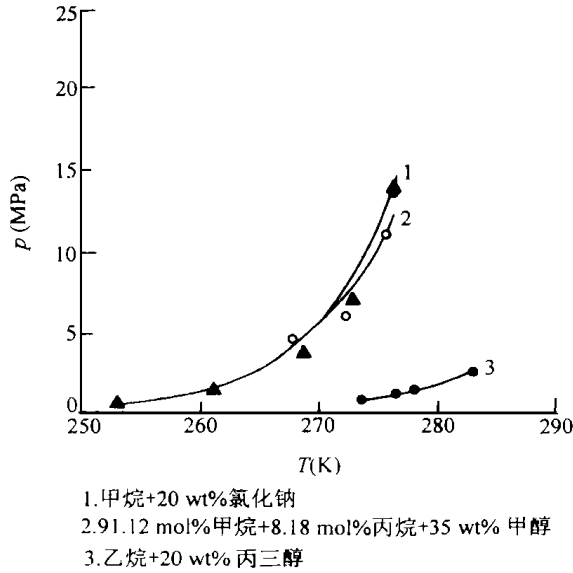


图 1 含抑制剂水合物相图

Bishnoi(1991,1993,1994)(图 1)所领导的实验室在含电解质体系水合物相平衡方面研究较为活跃。

2. 含醇类和电解质体系

由于油气中含有一定量的电解质,所以同时含醇类和电解质的体系是目前一个研究热点,也接近油气生产、输送实际情况。Dholan(1996)首次测量了二氧化碳在甲醇和盐类电解质中的相平衡;梅东海等人(1998)测量了人工合成天然气在甲醇和电解质溶液中的相平衡(图 2);Majumdar 和 Bishnoi(2000)测量了硫化氢、二氧化碳和丙烷在乙二醇和电解质中相平衡数据(图 2)。

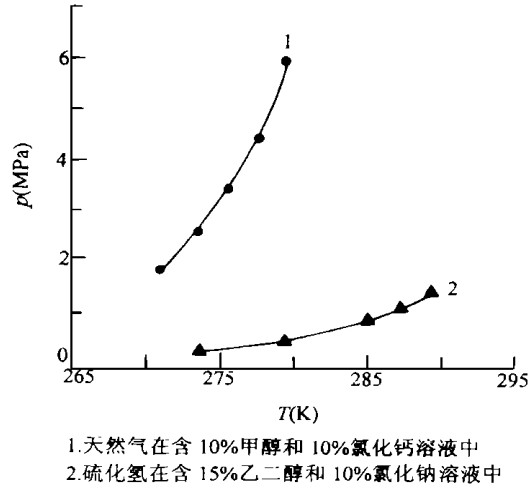


图 2 含甲醇/乙二醇和电解质水合物相图

3. H 型水合物

Ripmeester(1987)发现 H 型水合物以来,Lederhos 和 Sloan(1992)首次在实验室中测量了甲烷和金刚烷 H 型水合物的相平衡数据(图 3);随后,Becke(1992)、Mehta(1993,1994)、Thomas(1994)、Danesh(1994)、Makogon(1996)分别测量了不同体系中 H 型水合物相平衡的实验数据图(3)。Mehta 和 Sloan(1996)利用有关 H 型水合物的相平衡数据,对预测

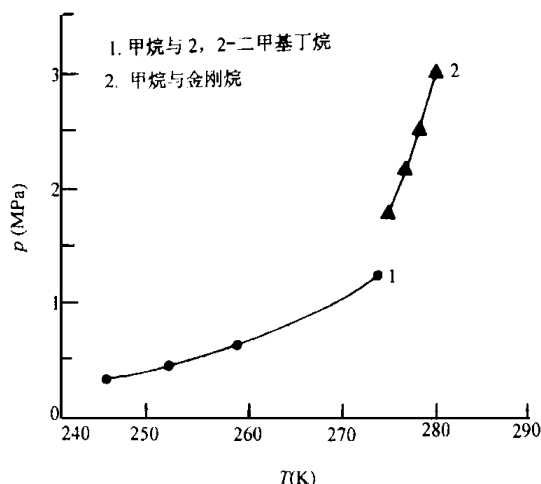


图 3 甲烷与 2,2-二甲基丁烷/金刚烷水合物相图

H 型水合物相平衡的数学模型进行了优化, Madsen 和 Pedersen (2000) 把 H 型水合物中两个较小的晶穴 (5^{12} 、 $4^35^66^3$) 看成一类小晶穴, 简化了数学模型。

水合物动力学研究

水合物的动力学研究可分为宏观动力学和微观动力学两大类。八十年代以来 Bishnoi 所在的实验室对水合物的形成和分解动力学进行了一系列的研究, 受到许多国家水合物研究工作者的重视, 但在我国水合物动力学的研究几乎处于空白。水合物的形成过程由溶解、成核和生长过程组成 (图 4), 微观机

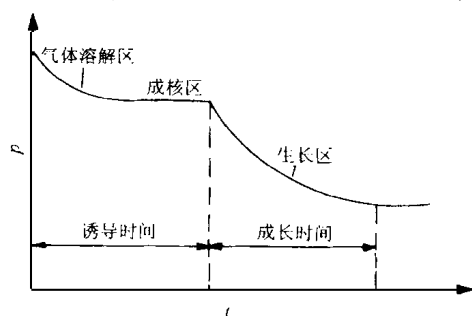
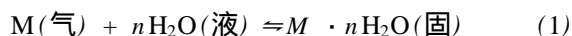


图 4 水合物形成动力学示意图

理非常复杂, 实验测量较为困难。因而动力学的研究难度较大, 有关动力学的研究还很很不成熟。

气体水合物的形成过程可以看成是一个结晶过程, 包含晶核的形成和晶体生长过程, 其反应式为:



晶核的形成比较困难, 一般都包含一个诱导期, 而且诱导期具有很大的不确定性、随机性。当过饱和溶液中的晶核达到某一稳定的临界尺寸, 这时系统将自发进入水合物快速生长期。Vysniauskas 和

Bishnoi (1983, 1985) 从微观的角度研究了水合物形成动力学, 认为晶核的形成 (诱导期) 与过冷度、气—液接触面积等参数有关, 提出了下列模型:

$$r = K_r A_s [\text{H}_2\text{O}]^m [\text{H}_2\text{O}]_c^n [M]^q \quad (2)$$

式中: r 为耗气率; K_r 为反应速率常数; A_s 为气液界面总表面积; $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]_c$ 、 $[M]$ 分别表示水单体、临界尺寸簇及气体的浓度; m 、 n 、 q 分别表示各组分的反应级数。

Sloant 和 Christiansen (1993) 提出了一种新的水合物形成机理, 他们认为影响诱导期的有两个因素: 形成水合物结构所需的不稳定簇的丰度 (Abundance of labile cluster) 和竞争结构 (Competing structure) 的存在, 它们影响诱导期的长短。Martin (1997) 运用激光技术研究了水合物成核和生长过程; Bollavaram 等人 (1999) 研究了水合物单晶体动力学。现在 Raman 光谱、核磁共振、X 射线等技术被广泛应用于研究水合物的动力学研究。

水合物在条件改变 (如压力降低或温度升高) 时可分解成气体和水。Kamath (1984) 基于流体核沸腾的传热规律研究了丙烷水合物的分解过程; Kamath 和 Holder (1987) 研究了甲烷水合物的分解规律, 发现与丙烷的传热规律相似, 他们总结了一个实验关联式:

$$\frac{dm}{dt} = 6.464 A \times 10^{-4} (T)^{2.05} \quad (3)$$

Kamath 等人 (1991) 研究了甲烷水合物在含抑制剂条件下的分解速率:

$$Q_g = A a (T)^b \quad (4)$$

式中: Q_g 为气体逸出速率; A 为流体—水合物界面中水合物所占的面积; a 、 b 为与流体、水合物相关的参数。

Selin 和 Sloan (1989)、Matthew (1999)、Uchida (1999) 研究了多孔介质中水合物形成和分解特性, 并发现多孔介质的存在使得水合物的相平衡线左移, 即相平衡压力升高 (或温度降低)。

天然气水合物研究方向

由于天然气水合物在能源、环境和地质变化等方面的具有重要作用, 引起许多国家政府和科技工作者的高度重视。天然气水合物的研究最初是为了

解决油气输送管道和设备的堵塞问题,抑制水合物的形成,研究主要在相平衡方面,水合物的成长和分解动力学研究不多。现在随着人们对水合物的研究不断深入,以及天然气水合物作为未来能源的可能性,研究领域不断扩大。现在水合物的研究主要在三个方面:

(1)天然气水合物与全球温度变化的关系;

(2)天然气水合物与海底变动及斜坡滑塌的关系;

(3)天然气水合物形成机理及开采与储运技术。

第三方面是化工、能源工作者所关心和研究方向。相平衡的研究主要在新型水合物(如 H 型水合物)的相平衡和油气生产、输送等实际过程中水合物生长的抑制;水合物生成和分解动力学研究已成为研究热点,激光、核磁共振等先进技术手段已被用来研究水合物的生长和分解微观过程;水合物的开采技术和利用水合物的高密度储气特性储存及运输天然气技术的研究也日益受到重视,具有重大的经济价值。另外,多孔介质中水合物的相平衡、形成和分解特性的研究也是当前水合物的一个研究热点。

参 考 文 献

- 1 戴金星. 我国天然气资源及其前景. 天然气工业,1999;19(1):3~6
- 2 Lederhos J P, Mehta A P, Nyberg G B, Warn K J, Sloan E D Jr. Structure H Clathrate Hydrate Equilibrium of Methane and Adamantane. AICHE J., 1992;38:1045~1048
- 3 Majumdar A, Mahmoodaghdam E, Boshnoi P R. Equilibrium Hydrate Formation Conditions for Hydrogen, Sulfide, Carbon Dioxide, and Ethane in Aqueous Solutions of Ethylene Glycol and Sodium Chloride. J. Chem. Eng. Data, 2000;45:20~22
- 4 Jesper Madsen and Karen Schou Pedersen. Modeling of Structure H Hydrate Using a Langmuir Adsorption. Ind. Eng. Chem. Res. J., 2000;39:1111~1114
- 5 Mehta A P, Sloan E D Jr. Structure H Hydrate Phase Equilibrium of Paraffins, Naphthenes, and Olefins with Methane. J. Chem. Eng. Data, 1994;39
- 6 Makogon T Y, Mehta A P, Sloan E D Jr. Structure H and Structure I Hydrate Equilibrium Data for 2,2-Dimethylbutane with Methane and Xenon. J. Chem. Eng. Data, 1996;41:315~318
- 7 Ripmeester J A, Tse J S, Ratcliffe C I, Powell B M. A New Clathrate Hydrate Structure. Nature, 1987;325(6100):135~136
- 8 Mei Donghai, Liao Jian, Yang Jitao, Guo Tianmin. Hydrate Formation of a Synthetic Natural gas mixture in Aqueous Solutions Containing Electrolyte, Methanol, and (Electrolyte + Methanol). J. Chem. Eng. Data J. Chem. Eng. Data, 1998;43:178~182
- 9 Bollavaram et al. Growth Kinetics of Single Crystal sII Hydrates; Elimination of Mass and Heat Transfer Effects. 3rd International Conference on Natural Gas Hydrates, 1999
- 10 Uchida T, Ebinuma T, Ishizaki T. Dissociation Condition Measurements of Methane Hydrate in Confined Small Pores of Porous Glass. J. Phys. Chem. B, 1999;103:3659~3662P
- 11 Matthew A, Mehran P D, Bishnoi P R. A Method to Predict Equilibrium Conditions of Gas Hydrate Formation in Porous Media. Ind. Eng. Chem. Res. 1999;38:2485~2490
- 12 Vysniauskas A, Bishnoi P R. A Kinetics Study of Methane Hydrate Formation. Chemical Engineering Science, 1983;38(7):1061-1072
- 13 Vysniauskas A, Bishnoi P R. Kinetics of Ethane Hydrate Formation. Chemical Engineering Science, 1985;40(2):299~303
- 14 Kamath V A, Holder G D. Dissociation Heat Transfer Characteristics of Methane Hydrates. AICHE, 1987;33(2):347~350
- 15 Martin B. An Experimental Study of the Nucleation and Growth of Gas Hydrates. Ph. D. thesis, 1997

(收稿日期 2000-09-05 编辑 王瑞兰)

tivity and to the efficient development of gas field. On the basis of the brief comparative analysis of the advantages and shortages of various conventional technologies for restoring production by drainage, such as liquid nitrogen, airlift and chemically and mechanically water withdrawal, etc., a new method for restoring production by drainage—an interwell interconnecting wellbore excitation method, is proposed. The method has such advantages as convenient operation, quick effect and long effective period. This technology lies in realizing the permanent interconnection of the high-pressure incoming pipelines of every well in gas gathering station through reforming the flowsheet of both station and wellhead. When off-production occurs due to liquid loading, the interconnecting flowsheet in the station is switched over and a part of the liquid in dead wells borehole is temporarily pressed back in the formation with the aid of the wellhead high pressure of high-pressure gas wells to reduce the liquid column height and back pressure in wellbore, and then, through opening the well and making excitation, the producing pressure drawdown and liquid-carrying capacity of gas wells are raised, making the liquid loading in gas wells quickly eliminated and the production restored soon. Through the test and application of this method for about 30 times/well in Wen-23 gas field, a very good result was obtained, making the cycle of drainage and production restoration shortened from 3~8 days to 3~5 hours, effectively reducing the cost in restoring gas production and maintaining the productivity of gas wells.

SUBJECT HEADINGS: Natural gas, Gas production, Interwell interference, Well bore flow, Discharge fluid, Increase productivity

Li Haiqing (engineer), born in 1965, graduated in geological exploration at Jiangnan Petroleum Institute in 1988. He has been engaged in the research on gas field production management and gas production technology for a long time. Add: Liutun, Puyang, Henan (457061), China Tel: (0393) 4875314

.....

A DISCUSSION ON THE METHOD FOR SELECTING OIL PRODUCTION TEST INTERVALS OF FRACTURED RESERVOIR

Zhang Rongyi and Li Yu (Research Institute of geology, Chongqing Gas Mine, Southwest oil and Gas Field Branch, CNPC). *NATURAL GAS IND.* v. 21, no. 1, pp. 90~93, 1/25/2001. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

ABSTRACT: Based on the knowledge of the fractured reservoir's storage/permeability performance reflected by the volumetric factors of fractured reservoir and the close relation between the storage/permeability performance and the productivity of reservoir as well as according to the formula modified for calculating fracture porosity, the fracture porosity is re-calculated and the relational expression of $h \cdot f$ and Q_{AOF} power function is set up, achieving the goal of the quantitative evaluation of reservoir. In this paper, taking the Shaguanping structure where there are relatively more fractured reservoirs under

oil production test for example and according to the logging data of eight gas-producing wells and four wells with slight gas production, the value of $h \cdot f$ is calculated and the relational expression of $h \cdot f$ and Q_{AOF} is discussed and set up, which can be used for productivity prediction. In addition, according to the low limit of commercial gas flow of the gas wells with different depth fixed in the "reserves standard", through substituting this low limit value which is enlarged by four times and converted to the low limit of Q_{AOF} of the gas wells with different depth into above-mentioned formula, the low limit values of $h \cdot f$ at the low limits of different commercial gas flows are acquired, and then, the calculated $h \cdot f$ values are compared with the low limit values of the $h \cdot f$ within respective well depths. When the $h \cdot f$ of evaluated interval is greater than the low limit value of the $h \cdot f$ of the interval producing commercial gas flow, it is defined as oil production test interval; otherwise it gets rid of the interval for oil production test. This method makes the evaluation of fractured reservoirs changed from the qualitative judgement to the quantitative evaluation, avoiding the blindness in selecting interval for oil production test by relying on qualitative knowledge and being conducive to raise the success ratio in oil production test of fractured reservoirs.

SUBJECT HEADINGS: Fracture (Rock), Reservoir, Porosity, Volumetric method, Sichuan basin, Quantitative

Zhang Rongyi (engineer), born in 1955, graduated in geology from Chongqing Petroleum School in 1981. Now he is engaged in the research on petroleum geology at the Research Institute of Geology of Chongqing Gas Mine, Southwest Oil and Gas Field Branch, CNPC. He has published many theses in public publications. Add: Daqing Village, Dashiba, Jiangbei District, Chongqing (400021), China Tel: (023) 67613188 - 311127

.....

AN ADVANCE IN THE RESEARCH ON NATURAL GAS HYDRATE

Sun Zhigao and Wang Ruzhu (Shanghai Jiaotong University), Fan Shuanshi and Guo Kaihua (Guangzhou Research Institute of Energy Resources, The Academy of Sciences of China). *NATURAL GAS IND.* v. 21, no. 1, pp. 93~96, 1/25/2001. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

ABSTRACT: Natural gas hydrate is an cage-like crystalline compound similar to the ice. One cubic meter of the hydrate can carry 150~200 m³ of natural gas under the standard state. In pace with the uninterrupted increase of the discovered gas hydrate in frozen soil zone, seas and oceans, natural gas hydrate will become an attractive energy resource in the future. For economic and rational development and utilization of the natural gas hydrate resource in the future, it is extremely necessary to overall and thoroughly research the specific property of natural gas hydrate. In this paper, the progress in the research on the phase equilibrium and dynamics of natural gas hydrate is presented and the researching direction of natural gas hydrate in the future is pointed out.