

天然气各组分水合物形成条件关联式

John J. Carroll*
(加拿大气体公司)

杜建芬
(西南石油学院)

Joho J. Carrol 等. 天然气各组分水合物形成条件关联式. 天然气工业, 2002; 22(2): 66~71

摘要 在油气工业中, 水合物的危害性很大, 会堵塞管线, 损坏设备。在较冷的地区, 水合物甚至能在油藏中形成, 给这些资源的开采带来很大的问题。讨论了天然气中常见的7个纯组分水合物形成条件的相关实验数据, 并将这些数据关联, 得到用于计算这些物质水合物形成条件的经验方程。研究表明烃类组分水合物的形成与烃的摩尔质量相关, 同时也表明水合物形成条件与正常沸点紧密相关。这一结果对烃类和非烃类组分都是正确的。最后与经典热力学相结合, 将这些关联式用于预测水合物的生成焓。I型水合物的焓约为 60 kJ/mol, II型水合物的焓约为 130 kJ/mol。但有一例外, 氮气形成的水合物虽为II型水合物, 但其生成焓更接近于I型水合物。

关键词 天然气 水合物 形成 条件 烃 质量 沸点

水合物是由水和小分子烃形成的固态结晶体, 无论外观还是物性都与普通冰非常相似, 但却至少有一点不同, 那就是水合物的形成温度高于 0℃ (水的凝固点)。水合物中, 水分子形成三维立体排列或似笼形结构。其他分子, 称为客体分子或水合物形成物, 圈闭在笼形中。水和其他分子间无化学键。

仅小分子能形成水合物。能形成水合物的气体包括甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、氮气、二氧化碳和硫化氢等, 所有这些气体在天然气中都很常见。比异丁烷大的分子如正丁烷、异戊烷、正戊烷等等都不能形成水合物。正丁烷属于特殊情况, 它本身不形成水合物, 但当存在另一水合物形成物如甲烷时, 正丁烷能进入水合物晶格 (Ng 和 Robinson, 1976)。形成水合物的其他要求是高压和相对低的温度的适当组合。笔者在此讨论了天然气中的上述7个组分形成水合物的确切压力和温度。文中所涉及的相态表示为: V——气相、H——水合物、L_A——水液相 (实质是液体水)、L_N——非水液相。

V + L_A + H 关联式

最常见的水合物形成条件包括气体、液态水和水合物。应用下面方程关联 V + L_A + H 实验数据:

$$\ln p = A + BT + C/T + D \ln T \quad (1)$$

式中: 温度 T 的单位是 K, 压力 p 的单位是 MPa。这是一个半经验方程, 其基础是 Clausius - Clapeyron 方程。各种气体的 A、B、C、D 系数见表 1。H₂S 的关联式取自 Carroll 和 Mather (1991), 本研究结果推导了其他气体的关联式。

表 1 方程(1)中的相关系数

组分	A	B	C	D
CH ₄	-146.109 4	0.316 5	16 556.78	0
C ₂ H ₆	-278.847 4	0.562 6	33 996.53	0
C ₃ H ₈	-259.582 2	0.580 0	27 150.70	0
iC ₄ H ₁₀	469.124 8	-0.752 3	-72 608.26	0
CO ₂	-304.710 3	0.613 8	37 486.96	0
N ₂	26.119 3	0.010 3	-7 141.92	0
H ₂ S	-19.987 4	0.151 4	2 788.88	-3.578 6

L_A + L_N + H 关联式

通常将这些固体看成是水合物在一定程度上是不准确的, 因为水合物可能在液体存在的情况下形成。这种情况不仅可能且较为普遍。乙烷、丙烷和异丁烷都以液体形式形成水合物。所以液化石油气

John J. Carroll (约翰·卡若), 1958 年生, 加拿大阿尔伯达省注册工程师; 1990 年毕业于加拿大阿尔伯达大学化学工程系, 获博士学位; 目前为加拿大阿尔伯达省卡尔加里市加拿大气体公司模拟部主任, 主要研究方向为天然气加工处理及天然气水合物处理方法, 在世界各地多种科学研究杂志上发表论文 60 余篇, 参加国际性科学讨论会 30 余次。地址: # 300, 2749 - 39th Avenue NE, Calgary, Alberta, CANADA T1Y 4T8。电话: (403) 250 - 2950。传真: (403) 291 - 9730。

(LPG)也可能形成水合物。

关联 $L_A + L_N + H$ 区域水合物实验数据比关联 $V + L_A + H$ 要难得多。第一个问题是数据可靠性较低,第二是实验数据点变化较大(dp/dT 非常大)。由于这些原因,对这些实验点应用一个较简单的方程来关联:

$$p = E + FT \quad (2)$$

式中: p 的单位是 MPa, T 的单位是 K。笔者研究的有关物质的系数列在表 2 中。氯化氢的系数取自 Carroll 和 Mather(1991),其他值的确定是本研究的一部分。遗憾的是有关丙烷的数据较少,因此未得到较好的关联式。

表 2 方程 2 中的相关系数

组分	E	F
C_2H_6	-1 831.10	6.370
iC_4H_{10}	-9 218.60	33.478
CO_2	-2 604.77	9.226
H_2S	-3 352.515	11.083

表 3 一些普通天然气组分的物性和水合物形成条件

组分	水合物结构	摩尔质量 (g/mol)	0℃ 时水合物压力 (MPa)	正常沸点 (K)	偏心因子 (无因次)	溶解度(摩尔分数 10000)
CH_4	I	16.043	2.603	111.6	0.011	0.460 5
C_2H_6	I	30.070	0.491	184.6	0.099	0.800 5
C_3H_8	II	44.094	0.173	231.1	0.153	0.739 4
iC_4H_{10}	II	58.124	0.113	261.4	0.183	0.313 5
CO_2	I	44.010	1.208	-	0.239	13.78
N_2	II	28.013	16.220	77.4	0.039	0.191 4
H_2S	I	34.080	0.099	213.5	0.081	38.07

注:溶解度系指 0℃ 大气压下水中的溶解度; CO_2 无正常沸点,大气压下直接升华。

确定出 0℃ 时水合物的压力,此数值也列在表 3 中。此值越小,越容易形成水合物。另外,在此温度下,气体、液态水和所有组分的水合物间处于平衡。

有趣的是,接近一半的组分形成的水合物是 I 型,其余的是 II 型。给出一系列的图表明了基础关联式和原始实验数据。由于数据点较多,图中未区分数据的来源。另外,为了使曲线能较好地在四相点处相交,对根据关联式作出的曲线进行了轻微的调整。

1. 甲烷

图 1 给出了甲烷水合物的原始数据和关联式。在此图上,水合物形成的区域位于高压低温区域。另外,实验点向高压延伸,但是对多数石油工程用

四相点

$V + L_A + H$ 与 $L_A + L_N + H$ 曲线相交,交点是四相点,此点 $V + L_A + L_N + H$ 四相平衡共存。对于二元体系,这在压力—温度平面上是一个固定点,与纯组分的三相点相似。

由于关联时存在偏差,特别是 $L_A + L_N + H$ 实验点,运用以前建立的方程关联得到的曲线未能刚好在四相点相交。另外,在水合物形成的状态下,既不存在富含甲烷的液相也不存在富含氮气的液相。因此,甲烷和氮气并不表现出四相点。

水合物实验数据讨论

表 3 给出了笔者所研究的组分的一些物性参数。表中包括各组分形成的水合物的结构,一些简单的物性以及 0℃ 大气压下水中的溶解度。物性参数摘自 Reid 等(1987),溶解度摘自 Wilhelm 等(1977)。

为了估计组分形成水合物的趋势,根据关联式

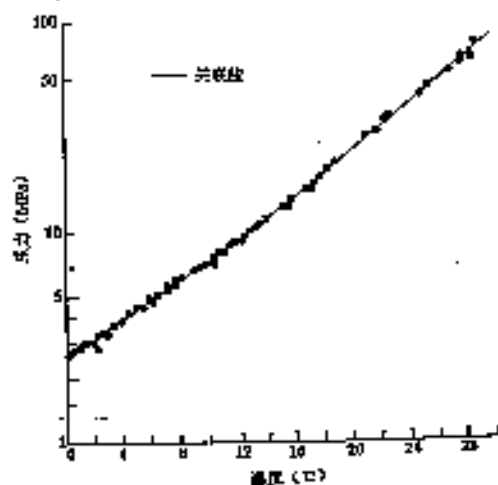


图 1 甲烷的水合物实验数据点

烟,100 MPa已足够。这一图形大体上表明关联式与实验数据拟合较好,仅有个别点偏离关联曲线。

2. 乙烷

乙烷水合物的实验数据点绘在图2中。不像甲烷水合物,乙烷水合物明显分成两部分。 $V+L_A+H$ 实验点随压力的增加而上升。 $L_A+L_{II}+H$ 实验点也随压力而上升,但非常陡。从此图看起来,关联曲线与实验数据拟合较好。

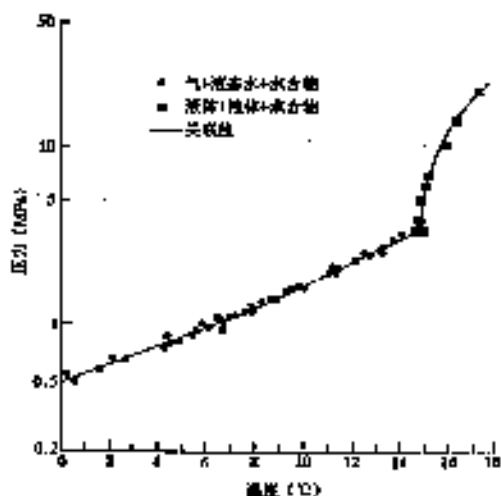


图2 乙烷的水合物实验数据点

3. 丙烷

丙烷水合物的实验点如图3所示。有点令人惊奇,对于相对简单而重要的物质如丙烷的水合物实验数据太差。 $L_A+L_{II}+V$ 实验点特别少,较分散。因此没能得到数学关联式。此图上的曲线是从四相点延伸得到的简单直线。根据上述情况,在压力达到20MPa时,若温度高于约6℃,则不存在丙烷水

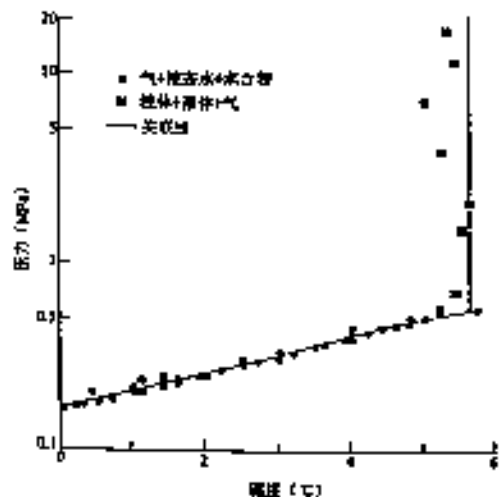


图3 丙烷的水合物实验数据点

合物。

4. 异丁烷

异丁烷能形成水合物的温度范围非常窄,如图4所示,此图给出了异丁烷水合物的实验数据点,数据点温度在0~2.5℃,压力低于6 MPa。另一方面,异丁烷又能在非常低的压力下形成水合物。同乙烷和丙烷一样,异丁烷的 $L_A+L_{II}+H$ 实验点也很陡。

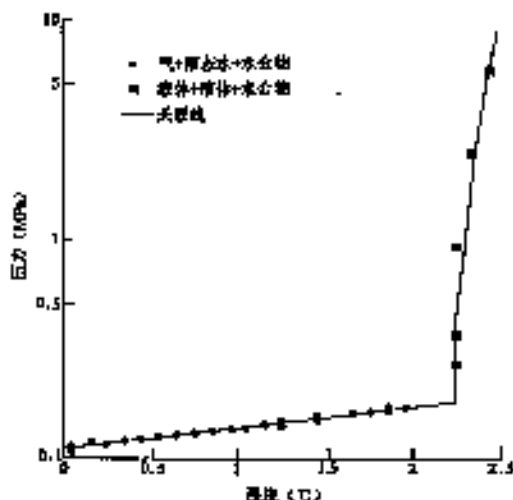


图4 异丁烷的水合物实验数据点

5. 二氧化碳

图5给出了二氧化碳水合物的实验点,看起来与乙烷的非常类似。关联曲线与实验数据拟合较好,除了几个 $V+L_A+H$ 实验数据超出了四相点。这些点代表亚稳平衡状态。

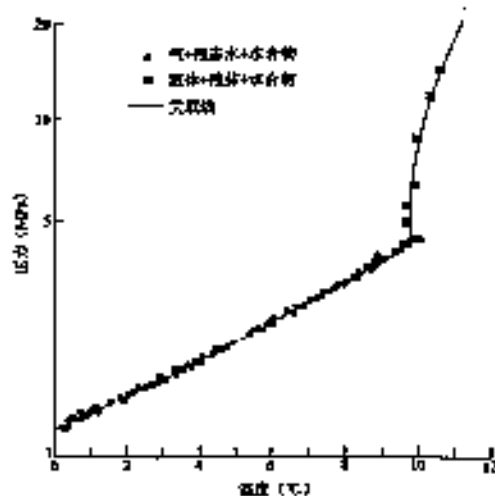


图5 CO₂的水合物实验数据点

6. 氮气

最后图6给出了氮气水合物的实验点。与甲烷

相似,氮气没有 $V+L_N+L_H+H$ 四相点。

本研究中所研究的组分,氮气形成水合物的可能性最小。形成氮气水合物需要的压力非常高,甚至比甲烷的还要高得多。在 0°C 时,氮气水合物的压力比甲烷的要高 6 倍。

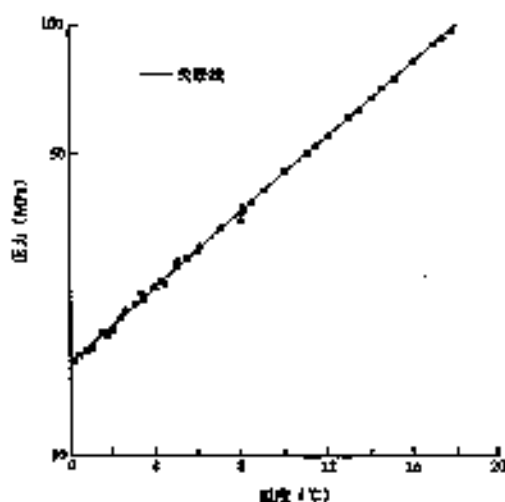


图 6 N_2 的水合物实验数据点

7. 硫化氢

Carroll 和 Mather(1991)更完全的讨论了硫化氢 + 水体系中的水合物。

关 联 式

前述建立的关系式本身是有用的,有趣的是基于上述关系式能进一步得出什么观察结果。本节将讨论水合物形成条件与水合物形成剂物性的函数关系。

1. 摩尔质量

在天然气工业中,通常根据气体的相对密度来估计水合物形成的条件。图 7 表示 0°C 时水合物压力与摩尔质量的关系。如果考虑所有组分,则是一个弱递减函数。若仅考虑烃组分,则关联性非常强。对所有 7 个点,这两个量之间的相关系数是 0.135 R,然而对于烃类则为 0.721 4。另一方面,对这些量的对数,相关系数 r 是 0.347 5,对烃类组分则为 0.993 3。这表明 0°C 时摩尔质量的对数与水合物压力对数之间有着非常强的关联性。

虽然拟合效果非常好,但仍有一个问题尚未回答。那就是为什么异丁烷和正丁烷具有相同的摩尔质量,但异丁烷能形成水合物,而正丁烷却不能呢? 出现这个问题的原因不在于摩尔质量这个简单的参数,而在于分子形状:正丁烷是线性分子,分子太大

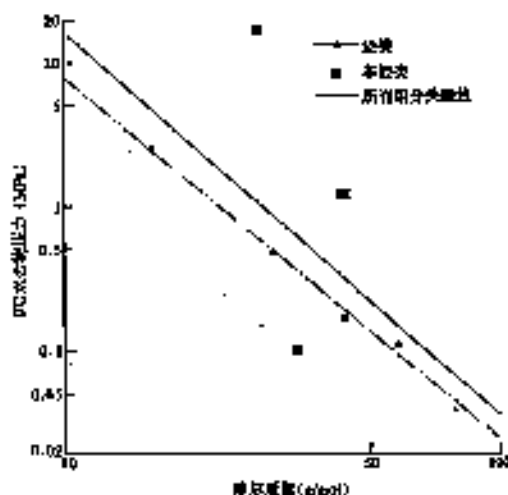


图 7 0°C 时水合物压力与水合物生成剂的摩尔质量间的关系

不能形成稳定的水合物。

2. 沸点

既然 0°C 时摩尔质量与水合物压力具有很好的相关性,那么也许纯组分的一些其他物性可能与水合物压力之间具有更好的相关性。其中一个这样的物性就是沸点,这将在本节讨论,另一个是偏心因子,将在下节讨论。

图 8 表示 0°C 时水合物的压力与纯水合物形成剂的正常沸点之间的关系。对烃类组分和氮气,水合物压力对数与沸点对数之间的相关系数是 0.994 R。硫化氢稍微偏离其他组分的关联曲线。

值得注意的是,二氧化碳没有正常沸点,因为在大气压下,它直接升华(从固态直接变成气态)。

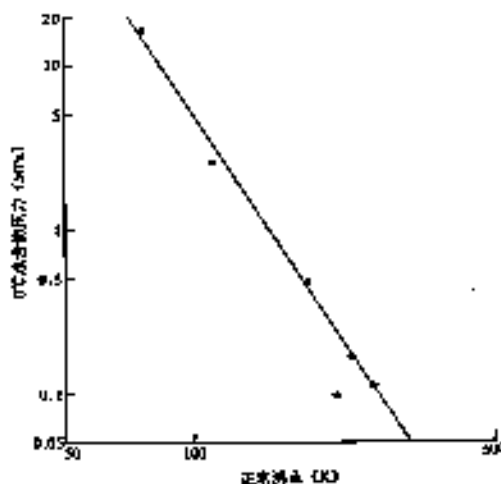


图 8 0°C 时水合物压力与水合物生成剂的正常沸点的关系

3. 偏心因子

偏心因子是反映分子特性的另一个参数。图9表示出0℃时水合物压力与偏心因子的关系。不像其他图形,此图横坐标有一线性轴。

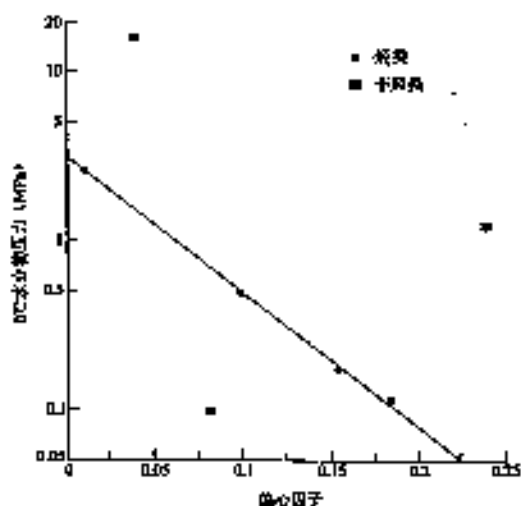


图9 0℃时水合物压力与水合物生成剂的偏心因子间的关系

水合物压力对数与偏心因子(不是偏心因子对数)的相关系数是0.9985,再一次显示出较高的相关性。非烃类也遵循这一趋势,但不像烃类那样接近关联曲线。

4. 溶解度

众所周知,高溶解性化合物不形成水合物。气体如氨和氯化氢都不能形成水合物。这就引出这样一个问题,水合物的形成与在水中的溶解度之间是否相关呢?图10表示0℃时水合物形成压力与水

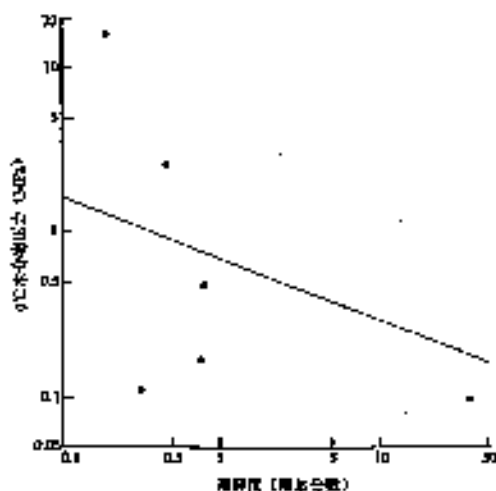


图10 0℃大气压时水合物压力与水合物生成剂的水溶解度间的关系

中溶解度的关系。此图清楚地表明这两个量之间不存在函数关系。即使仅考虑烃类组分,仍然未表现出相关性。

生成焓

根据热力学原理,可能估算存在蒸汽和液态水时水合物晶体的生成焓。Sloan(1998)给出了如下的方程:

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{zR} \quad (3)$$

其中: ΔH 是水合物的生成焓, z 是给定条件下气体的偏差系数, R 是通用气体常数。方程中假设液体和水合物的摩尔体积与气体相比很小。上面的表达式可根据前面建立的关联式推导得到。为了方便,此方程重新整理如下:

$$\Delta H = zRT^2 \left(\frac{d \ln p}{dT} \right) \quad (4)$$

根据此方程可直接计算生成焓。

理论上,对于 $L_A + L_N + H$ 平衡,这样做是可能的,但这需要较高精度的密度值,而此值通常难以得到。

要估算焓,必须精确计算气体的偏差系数。为此本研究将运用AQUALibrium软件包。

计算结果总结在表4中。生成焓有两个近似值60 kJ/mol和130 kJ/mol。一个值接近于另一个值的两倍。首先,看起来似乎是I型水合物形成剂具有较低生成焓值,而II型水合物则较高。这看起来是符合逻辑的,因为生成焓可能较大地取决于水分子的结构。

表4 几种水合物的生成焓

组分	水合物结构	0℃时斜率 (1/K)	0℃时 z (无因次)	生成焓 (kJ/mol)
CH_4	I	0.4946	0.9465	55.5
C_2H_6	I	0.1069	0.9463	62.8
C_3H_8	II	0.2161	0.9660	129.5
iC_4H_{10}	II	0.2209	0.9643	132.1
CO_2	I	0.1114	0.9072	62.7
N_2	II	0.1060	0.9814	64.7
H_2S	I	0.1009	0.9903	62.0

但是,这一总体规则并不总是与实际相符。氮气是II型水合物生成剂,却具有较低的生成焓值。明显地有另一个影响生成焓的因素对氮气水合物的影响比对本研究中所研究的其它7种物质的水合物的影响更强。

RELATIONAL EXPRESSIONS OF THE CONDITIONS FORMING HYDRATES OF VARIOUS COMPONENTS IN NATURAL GAS

John J. Carroll (Gas Liquid Engineering Ltd., Canada) and Du Jianfen (Southwest Petroleum Institute). *NATUR. GAS IND.* v. 22, no. 2, pp. 66-71, 3/25/2002. (ISSN1000-0976; In Chinese)

ABSTRACT: In oil and gas industry, the hydrates are of great harmfulness as plugging up pipeline and damaging equipment, etc. They could be even formed in oil and gas reservoirs in colder regions, which brings on much larger difficulty in developing these resources. On the basis of the relevant experimental data on seven components found in natural gas commonly, some exponential equations of calculating the conditions forming hydrates of these components through relating these data. In light of the research results it is shown that the formation of various hydrocarbon component hydrates is correlated to molal weight and to normal boiling point. Such a conclusion is suitable for both hydrocarbons and non-hydrocarbons. Finally, in combination with the classical thermodynamics, the enthalpies of generating hydrates have been predicted by use of these relational expressions. The enthalpies of type - I hydrates are about 60 kJ/mol and those of type - II hydrates 130 kJ/mol. However, nitrogen is an exception. Although its hydrate belongs to type - II, its generating enthalpy is much nearer to the type - I hydrates.

SUBJECT HEADINGS: Natural gas, Hydrate, Forming, Condition, Hydrocarbon, Quality, Boiling point

John J. Carroll (registered engineer), born in 1958, graduated in chemical engineering at the Alberta University, Canada and received his Doctor degree in 1990. Now he is the director of the Department of Simulation of the Gas Liquid Engineering Ltd., Alberta, Canada, and is mainly engaged in the research on natural gas processing and gas hydrate treatment. He published more than sixty articles in domestic and foreign periodicals and attended international scientific conferences for over thirty times. Add: # 300, 2749 - 39th Avenue NE, Calgary, Alberta, Canada T1Y4T8 Tel: (403)250-2950