

王遇冬 主 编

天然气处理 原理与工艺



TIAN RAN QI CHU LI YUAN LI YU GONG YI

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

天然气处理原理与工艺

王遇冬 主编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书从我国天然气处理工艺的实际情况出发,结合国内外天然气处理工艺的近况,着重介绍了天然气处理工艺的基本知识、基本原理、工艺技术、工艺计算以及最新进展和成就。

本书可作为石油院校有关专业教材,也可作为从事天然气处理工程工艺设计、生产及科研等工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

天然气处理原理与工艺/王遇冬主编.

—北京:中国石化出版社,2007

ISBN 978-7-80229-368-7

I. 天… II. 王… III. 天然气-处理 IV. TE64

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 095357 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京密云红光制版公司排版

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 14.75 印张 366 千字

2007 年 7 月第 1 版 2007 年 7 月第 1 次印刷

定价:38.00 元

前 言

近几十年来,随着我国天然气工业的迅速发展,天然气处理能力和工艺水平也有了很大提高。为适应这一大好形势,我们特编写此书,以供国内广大从事天然气处理工程工艺设计、生产、科研和教学的工程技术人员和师生全面及系统了解天然气处理过程的原理与工艺。

本书由西安石油大学化学化工学院与西安长庆科技工程有限责任公司(长庆石油勘察设计研究院)共同编写,参加编写的人员有王遇冬、陈慧芳、郑欣、李迺红及王登海。

由于本书编写人员都是长期从事天然气处理工程工艺设计、科研和教学的工程技术人员和教师,故在编写中强调理论联系实际,注意把基本知识、基本原理与工艺技术和生产过程结合起来,而且还侧重介绍了国内外天然气处理工艺的最新进展和成就,并附有计算例题以供参考。书中列举的国内实例中,全面反映了我国塔里木、川渝、长庆三大气区以及其他油气田天然气处理工艺的近况与成就。因此,本书不仅可作为石油院校化学工程与工艺、石油工程及油气储运工程等有关专业教材,也可作为从事天然气处理工程设计、生产及科研等工程技术人员的参考书。

本书共六章,包括基本知识、天然气脱硫脱碳、天然气脱水、硫磺回收及尾气处理、天然气凝液回收、液化天然气和压缩天然气。其中,第一章第一、二、四节及第六章由郑欣编写;第二章第一、三节由王登海编写;第三章第一、三、四节由李迺红编写;第四章由陈慧芳编写;其余各章节由王遇冬编写。全书由王遇冬统稿,徐文渊教授级高工统审。

本书在编写过程中得到中国石油塔里木油田公司天然气事业部、中国石油海南福山油田油气处理中心、中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司(四川石油勘察设计研究院)、《天然气工业》杂志社及《石油与天然气化工》杂志社的大力协助,在此谨向他们表示衷心感谢!

由于编者水平有限,书中如有不妥之处,敬请各位专家、同行和广大读者批评指正。

目 录

第一章 基本知识	(1)
第一节 天然气在能源结构中的重要性及其发展趋势	(1)
一、天然气在能源结构中的重要性	(1)
二、我国天然气工业发展前景	(2)
第二节 天然气的组成和分类	(2)
一、天然气组成	(2)
二、天然气分类	(4)
第三节 天然气的相特性	(5)
一、烃类相特性	(6)
二、烃-水体系相特性	(8)
三、烃-二氧化碳体系相特性	(17)
第四节 天然气处理涵义及产品质量指标	(19)
一、天然气处理涵义	(19)
二、商品天然气质量要求	(20)
三、天然气处理主要产品及其质量要求	(24)
四、天然气体积的计量条件	(26)
第五节 综合能耗及其计算方法	(27)
一、综合能耗	(27)
二、各种综合能耗的计算方法	(29)
参考文献	(30)
第二章 天然气脱硫脱碳	(31)
第一节 脱硫脱碳方法的分类与选择	(31)
一、脱硫脱碳方法的分类	(31)
二、脱硫脱碳方法的选择	(33)
第二节 醇胺法	(36)
一、醇胺与 H_2S 、 CO_2 的主要化学反应	(36)
二、常用醇胺溶剂性能比较	(37)
三、醇胺法工艺流程、设备与参数	(39)
四、醇胺法脱硫脱碳装置操作注意事项	(46)
五、醇胺法脱硫脱碳工艺的工业应用	(48)
第三节 砒胺法及其他脱硫脱碳方法	(57)
一、砒胺法(Sulfinol 法)	(57)
二、多乙二醇二甲醚法(Selexol 法)	(59)
三、Lo-Cat 法	(61)
四、其他物理方法	(62)

五、我国天然气净化厂脱硫脱碳装置简介	(66)
参考文献	(67)
第三章 天然气脱水	(68)
第一节 防止天然气水合物形成的方法	(68)
一、热力学抑制剂法	(68)
二、动力学抑制剂和防聚剂法	(73)
第二节 低温法脱油脱水	(74)
一、低温法脱油脱水工艺	(74)
二、影响低温法控制天然气露点的主要因素	(77)
第三节 吸收法脱水	(79)
一、甘醇脱水工艺及设备	(79)
二、甘醇脱水工艺计算	(85)
三、提高贫甘醇浓度的方法	(90)
四、几点注意事项	(91)
第四节 吸附法脱水	(92)
一、吸附剂的类型与选择	(93)
二、吸附法脱水工艺的应用	(98)
三、吸附过程特性及工艺计算	(104)
四、吸附法在酸性天然气脱水脱酸性组分中的应用	(113)
参考文献	(115)
第四章 硫磺回收及尾气处理	(117)
第一节 尾气 SO ₂ 排放标准及工业硫磺质量指标	(117)
一、硫磺回收装置尾气 SO ₂ 排放标准	(117)
二、硫的物理性质与质量指标	(119)
第二节 克劳斯法硫磺回收原理与工艺	(120)
一、克劳斯法反应与平衡转化率	(121)
二、克劳斯法工艺流程、设备和影响硫收率的因素	(124)
第三节 硫磺处理及储存	(136)
一、液硫处理	(136)
二、硫磺成型	(138)
第四节 克劳斯装置尾气处理工艺	(139)
一、低温克劳斯法	(139)
二、还原-吸收法	(141)
三、氧化-吸收法	(143)
四、克劳斯法延伸工艺	(143)
五、我国天然气净化厂硫磺回收及尾气处理装置简介	(149)
参考文献	(150)
第五章 天然气凝液回收	(151)
第一节 天然气凝液回收的目的及方法	(151)
一、天然气类型对天然气凝液回收的影响	(151)

二、天然气凝液回收的目的	(152)
三、天然气凝液回收方法	(153)
第二节 冷剂制冷和膨胀制冷原理与技术	(159)
一、蒸汽压缩制冷	(159)
二、透平膨胀机制冷	(171)
三、节流阀膨胀制冷	(176)
四、节流阀及膨胀机联合制冷	(179)
第三节 天然气凝液回收工艺	(180)
一、工艺及设备	(180)
二、工艺方法选择	(185)
三、以回收 C_3^+ 烃类为目的的工艺流程	(187)
四、以回收 C_2 烃类为目的的工艺流程	(191)
五、国内外天然气凝液回收工艺发展情况	(194)
参考文献	(198)
第六章 液化天然气和压缩天然气	(199)
第一节 液化天然气	(199)
一、液化天然气发展概述	(199)
二、LNG 工厂类型	(200)
三、LNG 原料气要求、产品组成及特性	(204)
四、LNG 生产工艺	(206)
五、LNG 储存	(211)
六、LNG 运输	(215)
七、LNG 冷量利用	(216)
第二节 压缩天然气	(218)
一、代用汽车燃料性质及质量指标	(218)
二、CNG 用作汽车代用燃料的优点	(219)
三、天然气汽车加气站(压缩天然气加气站)	(222)
参考文献	(227)

第一章 基本知识

第一节 天然气在能源结构中的重要性及其发展趋势

一、天然气在能源结构中的重要性

天然气以其高效、洁净、方便等优势在整个能源结构中逐步进入鼎盛时期，开发和利用天然气是当今世界能源发展的潮流。在世界能源结构中，天然气的贡献比例已从 1971 年的 16.1% 上升到 2002 年的 21.2%，并继续保持增长趋势。估计到 2020 年，可达 24%，从而超过煤炭成为继石油之后的第二大能源，到 2030 年，天然气在世界能源中的贡献比例可达 25% 以上^[1]，预计在 2050 年前后天然气将会超过石油，成为世界一次能源结构中的“首席能源”，从而进入一个全新的历史发展时期。

据报道^[2]，近 10 年来世界天然气总产量增势良好，虽然 2006 年产量增幅较 2005 年 (4.08%) 有所减缓，但仍然保持近 2% 的增幅，总量达到 $28343.04 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。其中，欧佩克天然气产量近两年持续高速增长，继 2005 年 10.43% 的增幅之后，2006 年增幅达到 4.67%，全年共生产天然气 $4615.70 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

图 1-1 为世界近 10 年来天然气产量增长图^[1]。2006 年底，在世界各国天然气产量排名中位居前 10 位的国家依次为俄罗斯、美国、加拿大、阿尔及利亚、伊朗、挪威、荷兰、英国、印度尼西亚和沙特阿拉伯。我国天然气产量在 2004~2005 两年增幅均为 20% 左右的基础上，2006 年增幅仍高达 17.12%，达到 $591 \times 10^8 \text{ m}^3$ ，在世界各国天然气产量排名中位居第 11 位。如果我国继续保持近两年的增长势头，有望近年内跻身世界天然气产量的十强。

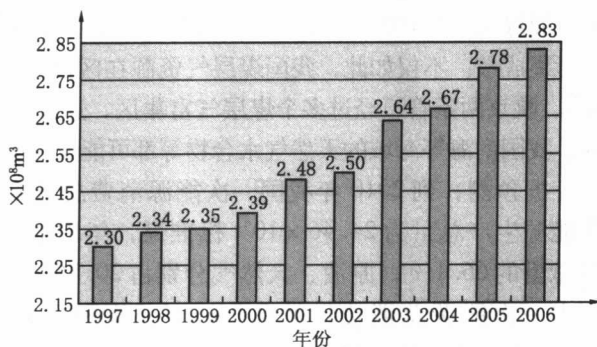


图 1-1 世界近 10 年天然气产量增长变化

与其他燃料相比，天然气具有使用方便、经济、热值高、污染少等优点，是一种在技术上已经得到证实的优质清洁燃料。天然气代替其他燃料，可以大大减少 CO_2 、 SO_2 、 NO_x 及烟尘的排放量，这对改善大气环境，减轻温室效应有着十分明显的作用。此外，发展天然气工业，对化工、机械、电子、冶金、建筑等行业的发展也有显著促进作用。

预计未来 50 年，我国城市化率将从现在的 36% 提高到 76% 以上。中国的城市化问题，是一个关系到中国经济持续快速增长，以及社会经济可持续发展的重大战略问题。城市化进程是一个综合发展过程，城市化进程要求提高城市居民和商业所需要的清洁能源构成。因此，在诸多因素中能源的供求和能源结构的改造尤其突出。此外，随着城市居民生活水平的

提高, 广大居民对能源支付的支付能力也在提高。这就提高了对能源数量和质量的需求, 发展清洁能源已成为当务之急, 也是当今社会发展的重要生产力要素, 以及保持国民经济持续发展的重要推动力。

二、我国天然气工业发展前景

我国天然气的开发、利用虽然起步很早, 但因受各种条件影响, 长期以来一直未能形成完整、系统的工业体系。早期的天然气开发、利用主要在四川, 近几十年来, 随着我国国民经济的迅速发展, 在天然气资源的勘探与开发上取得了丰硕成果, 先后在陆上的新疆、陕西、内蒙、川渝、青海等地区发现大型气田。此外, 海上天然气资源也十分丰富, 南海、东海及渤海的崖13-1、东方1-1、平湖、春晓、锦20-2等大型气田或凝析气田也已陆续开发建设, 从而使我国天然气工业呈现出欣欣向荣的局面。西气东输工程的建成投产, 更标志着我国天然气的开发、利用又迈上一个新的台阶。

根据全国第三次资源评价结果, 我国天然气总资源量为 $53 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 预计天然气可采资源量为 $14 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。现已累计探明天然气可采储量 $2.8 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 目前剩余天然气可采储量 $2.214 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 天然气已探明的储量仅占总资源量的6%。我国的天然气资源主要分布在中、西部地区 and 近海地区。其中, 80%以上的资源量集中分布在新疆、川渝、陕西、内蒙、青海及东南海域。

此外, 我国的非常规天然气资源(如煤层气、天然气水合物等)也十分丰富。我国煤层埋深2000m以浅的煤层气总资源量为 $36.81 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 其中可采资源量为 $10.87 \times 10^{12} \text{ m}^3$ 。虽然这类资源的勘探开发工作尚处在起步阶段, 但却有着很好的开发、利用前景。截止到2005年底, 全国共施工地面煤层气井607口, 完成7个煤层气试验井组和一个示范工程项目, 近年来对外合作也已取得可喜成绩。不仅如此, 我国煤层气资源在区域分布、埋藏深度上也有利于规划开发。“西气东输”、陕京两条管道经过多个煤层气富集区, 这就为煤层气的开发提供了输送条件^[3]。除煤层气外, 我国南海等海域的天然气水合物等都可能成为天然气的接替资源。

据预测, 到2010年我国一次能源消费总量将超过 $27 \times 10^8 \text{ t}$ 标准煤, 年均增长4%; 一次能源生产总量为 $24.46 \times 10^8 \text{ t}$ 标准煤, 年均增长3.5%。届时, 我国煤炭将占一次能源消费总量的66.1%, 原油、天然气分别占20.5%和5.3%, 核电、水电及其他可再生能源将分别占一次能源总消费量的0.9%、6.8%和0.4%。其中, 原油、天然气产量将分别达到 $1.93 \times 10^8 \text{ t}$ 和 $920 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。

第二节 天然气的组成和分类

一、天然气组成

天然气是指自然生成, 在一定压力下蕴藏于地下岩层孔隙或裂缝中, 由烃类和非烃类组成的混合气体。大多数天然气的主要成分是烃类, 此外还含有少量非烃类。天然气中的烃类基本上是烷烃, 通常以甲烷为主, 还有乙烷、丙烷、丁烷、戊烷以及少量的己烷以上烃类(C_6^+)。在 C_6^+ 中有时还含有极少量的环烷烃(如甲基环戊烷、环己烷)及芳香烃(如苯、甲苯)。天然气中的非烃类气体, 一般为少量的氮气、氢气、氧气、二氧化碳、硫化氢、水蒸气以及微量的惰性气体如氦、氩、氙等。

当然，天然气的组成并非固定不变，不仅不同地区油、气藏中采出的天然气组成差别很大，甚至同一油、气藏的不同生产井采出的天然气组成也会有区别。

国外一些气田的气藏气组成和油田伴生气的组成分别见表 1-1 及表 1-2，我国主要气田和凝析气田的天然气组成见表 1-3^[4]。

表 1-1 国外一些气田的气藏气组成 % (体积分数)

国 名	产 地	甲 烷	乙 烷	丙 烷	丁 烷	戊 烷	C ₆ ⁺	CO ₂	N ₂	H ₂ S
美 国	Louisiana	92.18	3.33	1.48	0.79	0.25	0.05	0.9	1.02	
	Texas	57.69	6.24	4.46	2.44	0.56	0.11	6.0	7.5	15
加 拿 大	Alberta	64.4	1.2	0.7	0.8	0.3	0.7	4.8	0.7	26.3
委内瑞拉	San Joaquin	76.7	9.79	6.69	3.26	0.94	0.72	1.9		
荷 兰	Goningen	81.4	2.9	0.37	0.14	0.04	0.05	0.8	14.26	
英 国	Leman	95	2.76	0.49	0.20	0.06	0.15	0.04	1.3	
法 国	Lacq	69.4	2.9	0.9	0.6	0.3	0.4	10		15.5
俄罗斯	Дащавское	98.9	0.3					0.2		
	Саратовское	94.7	1.8	0.2	0.1			0.2		
	Щебелийское	93.6	4.0	0.6	0.7	0.25	0.15	0.1	0.6	
	Оренбургское	84.86	3.86	1.52	0.68	0.4	0.18	0.58	6.3	1.65
	Астраханское	52.83	2.12	0.82	0.53	0.51 ^①		13.96	0.4	25.37
哈萨克斯坦	Карачаганакское	82.3	5.24	2.07	0.74	0.31	0.13	5.3	0.85	3.07

① C₅⁺。

表 1-2 一些国家油田伴生气的组成 % (体积分数)

国 名	甲 烷	乙 烷	丙 烷	丁 烷	戊 烷	C ₆ ⁺	CO ₂	N ₂	H ₂ S
印度尼西亚	71.89	5.64	2.57	1.44	2.5	1.09	14.51	0.35	0.01
沙特阿拉伯	51.0	18.5	11.5	4.4	1.2	0.9	9.7	0.5	2.2
科威特	78.2	12.6	5.1	0.6	0.6	0.2	1.6		0.1
阿联酋	55.66	16.63	11.65	5.41	2.81	1.0	5.5	0.55	0.79
伊 朗	74.9	13.0	7.2	3.1	1.1	0.4	0.3		
利比亚	66.8	19.4	9.1	3.5	1.52				
卡塔尔	55.49	13.29	9.69	5.63	3.82	1.0	7.02	11.2	2.93
阿尔及利亚	83.44	7.0	2.1	0.87	0.36		0.21	5.83	

表 1-3 我国主要气田和凝析气田的天然气组成 % (体积分数)

气 田 名 称	甲 烷	乙 烷	丙 烷	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷	C ₆ ⁺	C ₇ ⁺	CO ₂	N ₂	H ₂ S
长庆气田 (靖 边)	93.89	0.62	0.08	0.01	0.01	0.001	0.002			5.14	0.16	0.048
(榆 林)	94.31	3.41	0.50	0.08	0.07	0.013	0.041			1.20	0.33	
(苏里格)	92.54	4.5	0.93	0.124	0.161	0.066	0.027	0.083	0.76	0.775		
中原气田 (气田气)	94.42	2.12	0.41	0.15	0.18	0.09	0.09	0.26		1.25		
(凝析气)	85.14	5.62	3.41	0.75	1.35	0.54	0.59	0.67		0.84		
塔里木气田(克拉-2)	98.02	0.51	0.04	0.01	0.01	0	0	0.04	0.01	0.58	0.7	
(牙 哈)	84.29	7.18	2.09									

续表

气田名称	甲烷	乙烷	丙烷	异丁烷	正丁烷	异戊烷	正戊烷	C ₆ ⁺	C ₇ ⁺	CO ₂	N ₂	H ₂ S
海南崖13-1气田	83.87	3.83	1.47	0.4	0.38	0.17	0.10	1.11		7.65	1.02	70.7 (mg/m ³)
青海台南气田	99.2		0.02								0.79	
青海涩北-1气田	99.9										0.10	
青海涩北-2气田	99.69	0.08	0.02								0.2	
东海平湖凝析气田	81.30	7.49	4.07	1.02	0.83	0.29	0.19	0.20	0.09	3.87	0.66	
新疆柯克亚凝析气田	82.69	8.14	2.47	0.38	0.84	0.15	0.32	0.2	0.14	0.26	4.44	
华北苏桥凝析气田	78.58	8.26	3.13	1.43		0.55		0.39	5.45	1.41	0.8	

此外,天然气中还可能含有以胶溶态粒子形态存在的沥青质,以及可能含有极微量的元素汞。

世界上也有少数的天然气中含有大量的非烃类气体,甚至其主要成分是非烃类气体。例如,我国河北省赵兰庄、加拿大艾伯塔省 Bearberry 及美国南得克萨斯气田的天然气中,硫化氢含量均高达90%以上。我国广东沙头圩气田天然气中二氧化碳含量高达99.6%。美国北达科他州内松气田天然气中氮含量高达97.4%,亚利桑那州平塔丘气田天然气中氦含量高达9.8%。

二、天然气分类

天然气的分类方法目前尚不统一,各国都有自己的习惯分法。常见的分法如下。

(一) 按产状分类

可分为游离气和溶解气。游离气即气藏气,溶解气即油溶气和气溶气、固态水合物气以及致密岩石中的气等。

(二) 按经济价值分类

可分为常规天然气和非常规天然气。常规天然气指在目前技术经济条件下可以进行工业开采的天然气,主要指伴生气(也称油田气、油藏气)和气藏气(也称气田气、气层气)。非常规天然气指煤层甲烷气(煤层气)、水溶气、致密岩石中的气及固态水合物气等。其中,除煤层甲烷气外,其他非常规天然气由于目前技术经济条件的限制尚未投入工业开采。

(三) 按来源分类

可分为与油有关的气(包括伴生气、气顶气)和与煤有关的气;天然气沼气即由微生物作用产生的气;深源气即来自地幔挥发性物质的气;化合物气即指地球形成时残留地壳中的气,如深海海底的固态水合物气等。

(四) 按烃类组成分类

按烃类组成分类可分为干气和湿气、贫气和富气。对于由气井井口采出的,或由油气田矿场分离器分出的天然气而言,其划分方法为:

1. 干气

在储层中呈气态,采出后一般在地面设备和管线中不析出液烃的天然气。按 C₅ 界定法是指每立方米(m³指20℃,101.325kPa状态下体积,下同)气中 C₅⁺ 以上烃类含量按液态计小于13.5cm³的天然气。

2. 湿气

在地层中呈气态，采出后一般在地面设备的温度、压力下有液烃析出的天然气。按 C_5 界定法是指每立方米气中 C_5^+ 以上烃类含量按液态计大于 13.5cm^3 的天然气。

3. 贫气

每立方米气中丙烷及以上烃类 (C_3^+) 含量按液态计小于 100cm^3 的天然气。

4. 富气

每立方米气中丙烷及以上烃类 (C_3^+) 含量按液态计大于 100cm^3 的天然气。

通常，人们还习惯将脱水(脱除水蒸气)前的天然气称为湿气，脱水后水露点降低的天然气称为干气；将回收天然气凝液前的天然气称为富气，回收天然气凝液后的天然气称为贫气。此外，也有人将干气与贫气、湿气与富气相提并论。由此可见，它们之间的划分并不是十分严格的。因此，本书以下提到的贫气与干气、富气与湿气也没有严格的区别。

(五) 按矿藏特点分类

1. 纯气藏天然气(气藏气)

在开采的任何阶段，储层流体均呈气态，但随组成不同，采到地面后在分离器或管线中则可能有少量液烃析出。

2. 凝析气藏天然气(凝析气)

储层流体在原始状态下呈气态，但开采到一定阶段，随储层压力下降，流体状态进入露点线内的反凝析区，部分烃类在储层及井筒中呈液态(凝析油)析出。

3. 油田伴生天然气(伴生气)

在储层中与原油共存，采油过程中与原油同时被采出，经油气分离后所得的天然气。

(六) 按硫化氢、二氧化碳含量分类

1. 净气(甜气) 指硫化氢和二氧化碳等含量甚微或不含有，不需脱除即可符合管输要求或达到商品气质量指标的天然气。

2. 酸气 指硫化氢和二氧化碳等含量超过有关质量要求，需经脱除才能管输或成为商品气的天然气。

第三节 天然气的相特性

在天然气处理过程所处的不同温度、压力条件下，天然气的相态也不相同，即有时是气相或液相，有时则是处于平衡共存的两相(例如气液、液固或气固)甚至是更多的相。

为此，需要了解组成已知的天然气在一定压力、温度下的相特性，例如其压力-摩尔体积(或质量体积)-温度($p-V-T$ 或 $p-v-T$)之间的关系图，即描述其在各种压力和温度组合下存在不同相(例如气液两相)的相图。同样，在天然气处理过程中还经常需要进行相平衡计算，从而确定组成已知的天然气在一定压力、温度下平衡共存各相的量和组成，以及预测其热力学性质。

天然气主要是由烃类以及少量非烃类组成的混合物，其组成各不相同。目前，其相图描述及相平衡计算大多采用有关软件中热力学模型由计算机完成。但是，对于某些关键相图(例如，高压凝析气井的井流物)，最好是由实验测出其在较窄压力、温度范围内的数据，再通过热力学性质预测和适当描述相结合，将其延伸到更宽的压力、温度范围，从而完成相图的绘制。

关于相平衡计算、相图绘制及预测热力学性质的方法可参考有关文献，此处不再介绍。

由于天然气中的水蒸气冷凝后会在体系中出现富水相，天然气中的二氧化碳在低温下还会形成固体，因此本节将着重介绍天然气处理过程中主要涉及的烃类、烃-水、烃-二氧化碳体系的相特性。

一、烃类相特性

烃类体系的相图可以由实验数据绘制，也可通过热力学模型法预测，或者二者结合^[5]。

(一) 纯组分体系(一元系)

纯组分(单组分)体系是多组分体系的特殊情况，其典型的 $p-V-T$ 三维相图见图 1-2。由于此图使用不便，经常使用的是其在 $p-T$ 和 $p-V$ 平面上的投影图。其中，纯组分 $p-T$ 图见图 1-3。

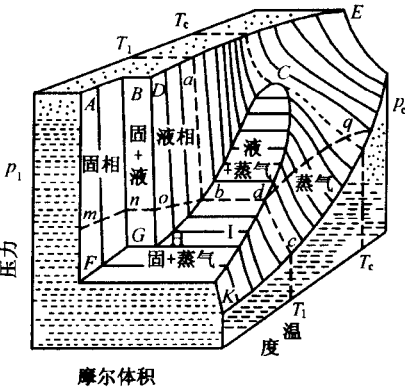


图 1-2 纯组分的 $p-V-T$ 图

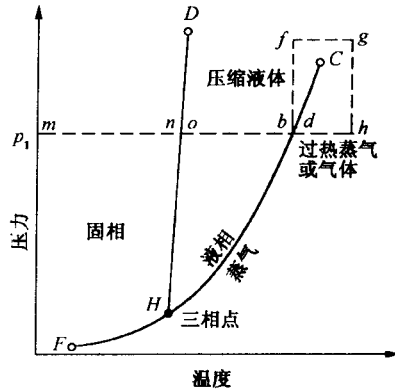


图 1-3 纯组分的 $p-T$ 图

图 1-2 中有气、液、固三相， H 点是气、液、固相共存的三相点。 HC 线是气-液平衡线， HD 线是固-液平衡线， FH 线是固-气平衡线。其中， HC 线又称蒸汽压线。对纯组分而言， HC 线也是泡点线和露点线。它从三相点 H 开始，到临界点 C 终止。

如图所示，假定某一加热过程在等压 p_1 下进行，从 m 到 n 点一直是固相，在 n 点(或 o 点)由固相变为液相。由 o 点到 b 点一直是液相，在 b 点(或 d 点)完全气化为饱和蒸气。由 d 点继续等压加热则体系成为过热蒸气或气体。此外，在临界点 C 的右上方则是密相流体区。

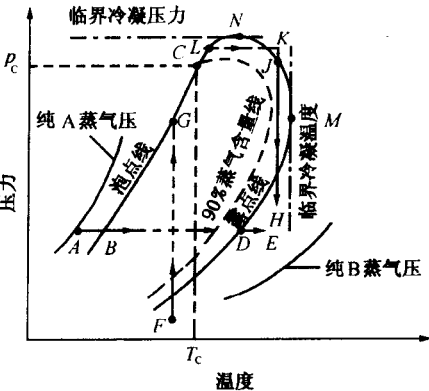


图 1-4 两组分体系的 $p-T$ 图

(二) 两组分及多组分体系(二元系及多元系)

对于这类体系，就必须把另一变量——组成加到相图中去。然而，对于组成已知的天然气来讲，经常使用的是表明其在气、液平衡时各种压力、温度组合下气、液含量的相图。

图 1-4 是组成已知的两组分体系 $p-T$ 图。图中，由泡点线、临界点和露点线构成的相包络线以及所包围的相包络区位置，取决于体系组成和各组分的蒸汽压线。此图与图 1-3 不同处在于两组分体系的泡点线与露点线并不重合但却交汇于临界点，因而在相包络区内还有表示不同气、液含量或气化百分数(或液化百分数)的等气化率(或等

液化率)线(图1-4中仅表示了90%的气化率线)。这些等气化率线均交汇于临界点 C ,其位置随体系的组成而变。

值得注意的是,两组分体系在高于临界温度 T_c 时仍可能存在饱和液体,直至露点线最高温度点 M 为止。 T_M 是相包络区内气、液能够平衡共存的最高温度,称为临界冷凝温度。同样,在高于临界压力 p_c 时仍可能存在饱和蒸气,直至露点线最高压力点 N 为止。 p_N 是相包络区内气、液能够平衡共存的最高压力,称为临界冷凝压力。 T_M 和 p_N 的大小和位置取决于体系中的组分和含量。

正是由于两组分体系的临界点 C 、临界冷凝温度点 M 和临界冷凝压力点 N 并不重合,因而在临界点附近的相包络区内会出现反凝析(反常冷凝)或反气化(反常气化)现象,即在等温下降低压力时会使蒸气冷凝(见 JH 线),而在等压下升高温度时可以析出液体(见 LK 线)。

天然气属于多组分体系,其相特性与两组分体系基本相同。但是,由于天然气中各组分的沸点差别很大,因而其相包络区就比两组分体系更宽一些。干天然气中组分较少,它的相包络区较窄,临界点在相包络区的左侧。当体系中含有较多丙烷、丁烷、戊烷和更重组分或为凝析气时,临界点将向相包络线顶部移动。

(三) 相特性的实际应用

天然气尤其是储集层流体或井流物的相图无论是对于天然气开采还是处理都是非常重要的。现以储集层流体为例说明其应用如下。

储集层和从其采出的流体类型决定于储集层压力、温度在流体相图上的相对位置。图1-5表示了五种不同储集层情况。点 A 、 B 、 C 、 D 、 E 分别表示储集层或油气井井筒底部的原始条件,而 A' 、 B' 、 C' 、 D' 、 E' 则分别表示井口条件。因此, AA' 、 BB' 、 CC' 、 DD' 、 EE' 表示的是在开采过程中流体的压力、温度变化情况。

储集层 A 或 B 的流体压力、温度条件均在临界点左侧温度较低的液相区,其采出的流体称为原油。 AA' 表示的是低气油比的普通原油开采过程。当流体压力、温度按 AA' 线变化低于泡点线后就进入两相区,因而会有气体从原油中逸出。但是,也会有个别原油的 A' 点仍高于泡点线,因而就没有气体逸出。

BB' 线表示的是高气油比原油开采过程。当流体压力、温度按 BB' 线变化进入两相区后,将有较多的气体逸出。

CC' 表示的是反凝析流体的开采过程,采出的流体称为凝析气。开采过程中如果储集层压力沿 CC' 降至露点线以下时,在储集层中就会有液体析出,一些有价值的较重烃类将会留在储集层中而无法采出。因此,一些凝析气田常采用注气的方法来保持储集层压力。

DD' 线表示的是湿天然气(富天然气)的开采过程。 D 点是位于临界冷凝温度右侧的气体或密相流体。流体在开采过程中由于压力、温度降低进入露点线后即会有液体析出。因此,往往不好判断这种储集层是属于凝析气储集层或湿天然气储集层。

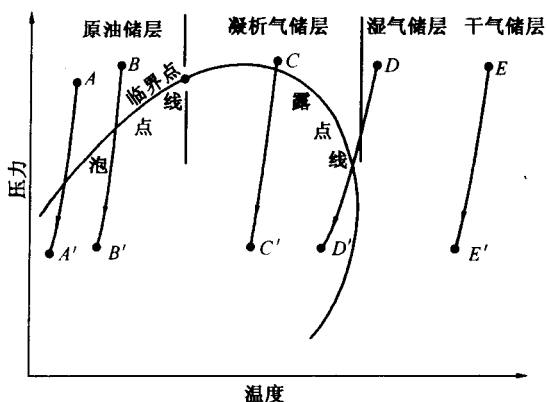


图1-5 典型的储集层流体相图

EE'线表示的是干天然气(贫天然气)的开采过程。即使当其采出到地面后,也没有液体析出。

应该指出的是,图1-5只是用来表示储集层流体分类的示意图。实际上,除了A'、B'、C'、D'、E'表示的井口温度大致相同外,储集层压力、温度则取决于储集层深度,故A、B、C、D、E点的位置就会不同。此外,由于各种储集层流体的组成差别较大,因而其相图形状、临界点位置及其与开采时流体压力、温度变化曲线的相对位置也不相同。

由此可知,储集层流体或井流体相特性在天然气工业中具有非常重要的意义,而取得准确、可靠的流体试样和组成分析数据,则是应用相特性的关键。虽然目前可以利用有关软件中的热力学模型由计算机完成相图绘制,但前提是必须正确描述流体中少量重烃类(例如C₇⁺)的特性。因为相包络线对流体组成是十分敏感的,而这些少量重烃的特性描述则对露点线的位置影响很大。

现以克拉2气田天然气组成数据为例。该气田在编制预可研报告和试采时分析到的天然气组成见表1-4。

由表1-4可知,由于受取样、样品处理和组分分析方法的限制,组成1中只分析到C₆,且仅为小数点后两位数(而组成2中则分析出更重的一些组分,并且是小数点后四位数),因而对描述该天然气的相态特性尤其是烃露点线带来明显误差,所以也就无法合理确定该天然气的处理方案。

此外,组成2中将该天然气中的C₇以上重组分(约0.0224%)以更为合理的不同平均沸点的窄馏分描述。其中,虽然XF₃以上的重组分含量仅为0.0064%,而且XF₈~XF₁₁等重组分含量仅在小数点后6位,尽管其值对一般工程计算意义不大,但对烃露点计算却极为重要。如不考虑XF₁~XF₇等重组分,计算到的天然气最高烃露点将偏低约20℃^[6]。

类似情况在长庆气区榆林气田天然气组成分析中也曾出现过。

表1-4 克拉2气田天然气组成 % (摩尔分数)

组分或代号	N ₂	CO ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆
组成1 ^①	0.45	0.65	97.57	0.62	0.41	0.20	0.01	0.05
组成2 ^②	0.5975	0.7208	97.8234	0.5499	0.0488	0.0074	0.0119	0.0053
组分或代号	苯	C ₇	甲苯	XF ₁ ^③	XF ₂	XF ₃	XF ₄	XF ₅
组成1 ^①	—	—	—	—	—	—	—	—
组成2 ^②	0.0500	0.0079	0.0070	0.0082	0.0078	0.0040	0.0016	0.0005
组分或代号	XF ₆	XF ₇	XF ₈	XF ₉	XF ₁₀	XF ₁₁	H ₂ O	H ₂ S
组成1 ^①	—	—	—	—	—	—	0.04	0.33 ^④
组成2 ^②	0.0002	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1391	—

- ① 预可研时提供的天然气组成。
- ② 试采时测试取样分析的天然气组成。
- ③ XF代表不同平均沸点的窄馏分。
- ④ 单位为mg/m³。

二、烃-水体系相特性

自储层采出的天然气和采用湿法脱除酸性组分后的天然气中一般都含有饱和水蒸气,或者也称含有饱和水,通常简称含水,其含量则简称为天然气水含量,而将随天然气呈液相存在的水称为游离水或液态水。

此外, 自储层随天然气一起采出的凝液(液烃或凝析油), 以及在天然气脱水前析出的液烃或凝析油, 通常也被液态水所饱和, 即含有溶解水。

水是天然气中有害无益的组分。这是因为:

① 天然气中水的存在, 降低了天然气的热值和管道输送能力。

② 当压力增加或温度降低时, 天然气中的水会呈液相析出, 不仅在管道和设备中形成积液, 增加流动压降, 甚至出现段塞流, 还会加速天然气中酸性组分对管道和设备的腐蚀。

③ 液态水不仅在冰点时会结冰, 而且, 即使在天然气温度高于冰点但是压力较高时, 液态水和过冷水蒸气还会与天然气中的一些气体组分形成固体水合物, 严重时堵塞井筒、阀门、设备和管道, 影响井筒、设备及管道的正常运行。

因此, 预测天然气及其凝液中的水含量和水合物的形成条件是非常重要的。

(一) 天然气水含量

天然气的水含量取决于其压力、温度和组成。压力增加, 组成的影响增大, 特别是天然气中含有 CO_2 、 H_2S 时其影响尤为重要。

预测天然气水含量的方法有图解法、热力学模型法和实验法三种:

① 图解法。其中有一类图用于不含酸性组分的贫天然气, 即采用基于实验数据的图来查取天然气的水含量。另一类图则用于含酸性组分的天然气。

② 热力学模型法。即采用有关热力学模型由计算机进行精确的三相(气相、富水相和富烃液相)平衡计算来确定各组分(包括水)在三相中的含量。

实际上, 准确预测含硫天然气的水含量是一件十分复杂的事情。这里介绍的方法并不能用于严格的工程设计。即使由最完善的状态方程所求得的结果, 其准确性也值得怀疑。因此, 在大多数情况下, 最好还是通过实验数据验证预测的数值。

以下仅介绍一些常用的图解法。

1. 不含酸性组分的天然气(无硫天然气)^[7]

不含酸性组分的天然气通常也称无硫天然气。对于含甲烷 70% 以上和少量重烃的无硫贫天然气而言, 其水含量(或水露点)目前常用图 1-6^[7]查得。该图在 1958 年第一次发表, 并且基于当时的实验数据。图中的气体密度关联方法不能用于含 CO_2 、 H_2S 的天然气, 而且也不适用某些烃类的影响, 尤其是压力高于 10MPa 的天然气水含量的预测。此外, 该图的水合物形成线是近似的, 不能用于预测水合物的形成条件。

应该注意的是, 图中采用的是 GPA 的气体体积计量标准状态, 即 15.6℃ 和 101.325kPa。

【例 1-1】 试用图 1-6 确定无硫贫天然气在 66℃、6.9MPa(绝)下的水含量。

【解】 由图 1-6 的主图查得此天然气在相对密度为 0.6 且不与盐水呈平衡时的水含量 W_1 为

$$W_1 = 3.52 \text{ kg}/10^3 \text{ m}^3 (\text{GPA})$$

对于相对分子质量为 26(相对密度不为 0.6)的天然气, 采用图中相对密度校正附图查得校正系数 C_g 为

$$C_g = 0.98$$

对于与 3% 盐水呈平衡的天然气, 采用图 1-6 中含盐量校正附图查得校正系数 C_s 为

$$C_s = 0.93$$

因此, 对于相对分子质量为 26 且与 3% 盐水呈平衡的无硫贫天然气, 其水含量 W_2 为

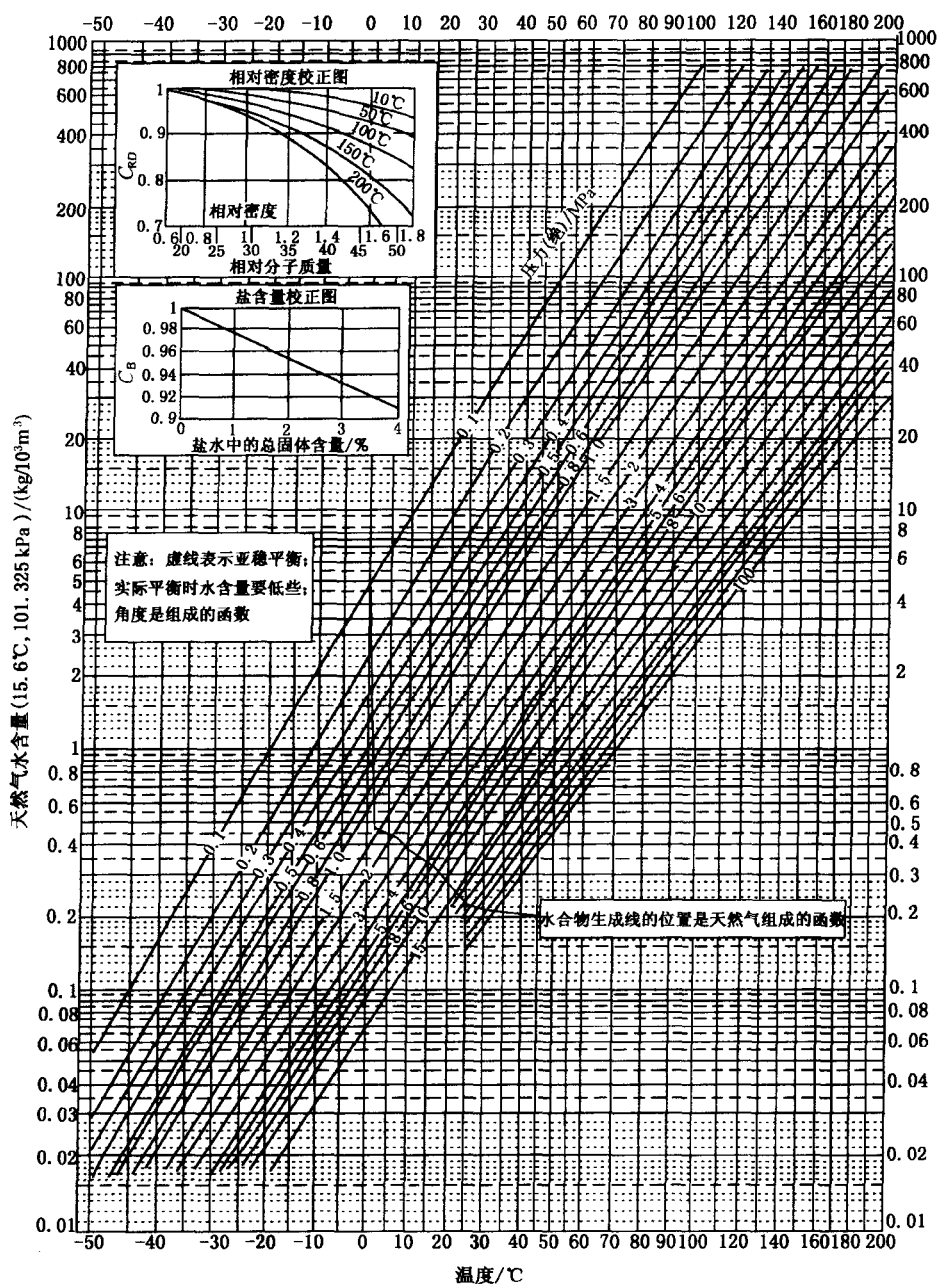


图 1-6 烃类气体的水含量

$$W_2 = 0.98 \times 0.93 \times 3.52 = 3.27 (\text{kg}/10^3 \text{m}^3) (\text{GPA})$$

最后，再将其换算为气体体积计量标准状态为 20°C 和 101.325kPa 下的水含量 W_3 为

$$W_3 = 0.985 \times 3.27 = 3.22 (\text{kg}/10^3 \text{m}^3)$$

如已知天然气在常压下的水露点，还可由图 1-6 查得在某压力下的水露点，反之亦然。当天然气在常压下的水露点较低（例如，在 CNG 加气站中要求脱水后的天然气水露点在 -40 ~ -70°C 甚至更低）时，则可由图 1-7 查得某压力下的水露点，反之亦然。图 1-7 系图 1-6 左下侧部分的延伸图。