

TÍNH CHẤT CỦA HỆ HYDROCACBON VÀ NƯỚC

IV.1. HÀM ẨM CỦA KHÍ

Khí tự nhiên và khí đồng hành khai thác từ các mỏ dưới lòng đất luôn bão hoà hơi nước. Hàm lượng hơi nước có trong hỗn hợp khí phụ thuộc vào áp suất, nhiệt độ và thành phần khí. Tại mỗi giá trị áp suất và nhiệt độ có thể xác định được hàm lượng ẩm tối đa của khí. Hàm ẩm tương ứng với trạng thái khí bão hoà hơi nước được gọi là hàm ẩm cân bằng hay còn gọi là độ ẩm cân bằng.

Để biểu diễn hàm lượng hơi nước có trong khí, người ta sử dụng hai khái niệm: độ ẩm tuyệt đối và độ ẩm tương đối. Độ ẩm tuyệt đối là lượng hơi nước có trong một đơn vị thể tích hoặc một đơn vị khối lượng khí (được biểu diễn bằng g/m^3 khí hoặc g/kg khí). Độ ẩm tương đối là tỷ số giữa khối lượng hơi nước có trong khí và khối lượng hơi nước tối đa có thể có trong khí ở điều kiện bão hoà (biểu diễn theo phần trăm hoặc phần đơn vị). Nếu giảm nhiệt độ khí bão hoà hơi nước còn áp suất không đổi, thì một phần hơi nước bị ngưng tụ. Nhiệt độ tại đó hơi nước có trong khí bắt đầu ngưng tụ được gọi là điểm sương của khí ẩm tại áp suất đã cho.

Hàm ẩm của khí phụ thuộc vào áp suất, nhiệt độ của hệ và thành phần hỗn hợp khí. Có nhiều phương pháp xác định hàm ẩm của khí, trong đó các phương pháp sau phổ biến:

- Sử dụng quan hệ giữa áp suất riêng phần và thành phần lỏng hơi.
- Sử dụng các đường cong thực nghiệm phụ thuộc của hàm ẩm vào nhiệt độ và áp suất.
- Hiệu chỉnh các đường cong trên khi có mặt của H_2S , CO_2 , N_2 .
- Sử dụng phương trình trạng thái $P-V-T$.

IV.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM ẨM CỦA KHÍ

IV.2.1. Sử dụng quan hệ giữa áp suất riêng phần và thành phần lỏng hơi

Trong trường hợp áp suất của hệ thấp, tới 400 kPa, hỗn hợp khí có thể coi là khí lý tưởng, khi đó có thể áp dụng định luật Raoult đối với nước:

$$P \cdot y_w = P_h \cdot x_w \quad (\text{IV.1})$$

trong đó: P là áp suất tuyệt đối của hệ; y_w là phần mol nước trong pha hơi; P_h là áp suất hơi của nước tại nhiệt độ của hệ; x_w là phần mol nước trong pha lỏng ($x = 1$).

Phần mol nước trong pha lỏng x_w có thể lấy bằng 1, bởi vì pha lỏng không pha trộn. Như vậy, khi biết áp suất của hệ và áp suất hơi riêng phần của hơi nước thì có thể tính được phần mol của nước trong pha hơi theo đẳng thức (IV.1).

IV.2.2. Sử dụng các đường cong thực nghiệm

Từ đầu những năm 1950, khí tự nhiên sau khi loại các cấu tử nặng và các tạp chất trở thành khí khô ngọt được hoá lỏng thành LNG. Đối với khí tự nhiên khô ngọt này, logarit của hàm ẩm ($\log W$) phụ thuộc vào P và T .

Trên hình IV.1 mô tả sự phụ thuộc của $\log W$ vào nhiệt độ điểm sương tại áp suất đã cho. Nồng độ tính bằng khối lượng trên một đơn vị thể tích tiêu chuẩn được tính chuyển sang phần mol y theo công thức sau:

$$\begin{aligned} \text{kg nước}/10^6 \text{ m}^3 &= y_w \cdot 18 \times 41.740 \\ &= 751.320 y_w \end{aligned}$$

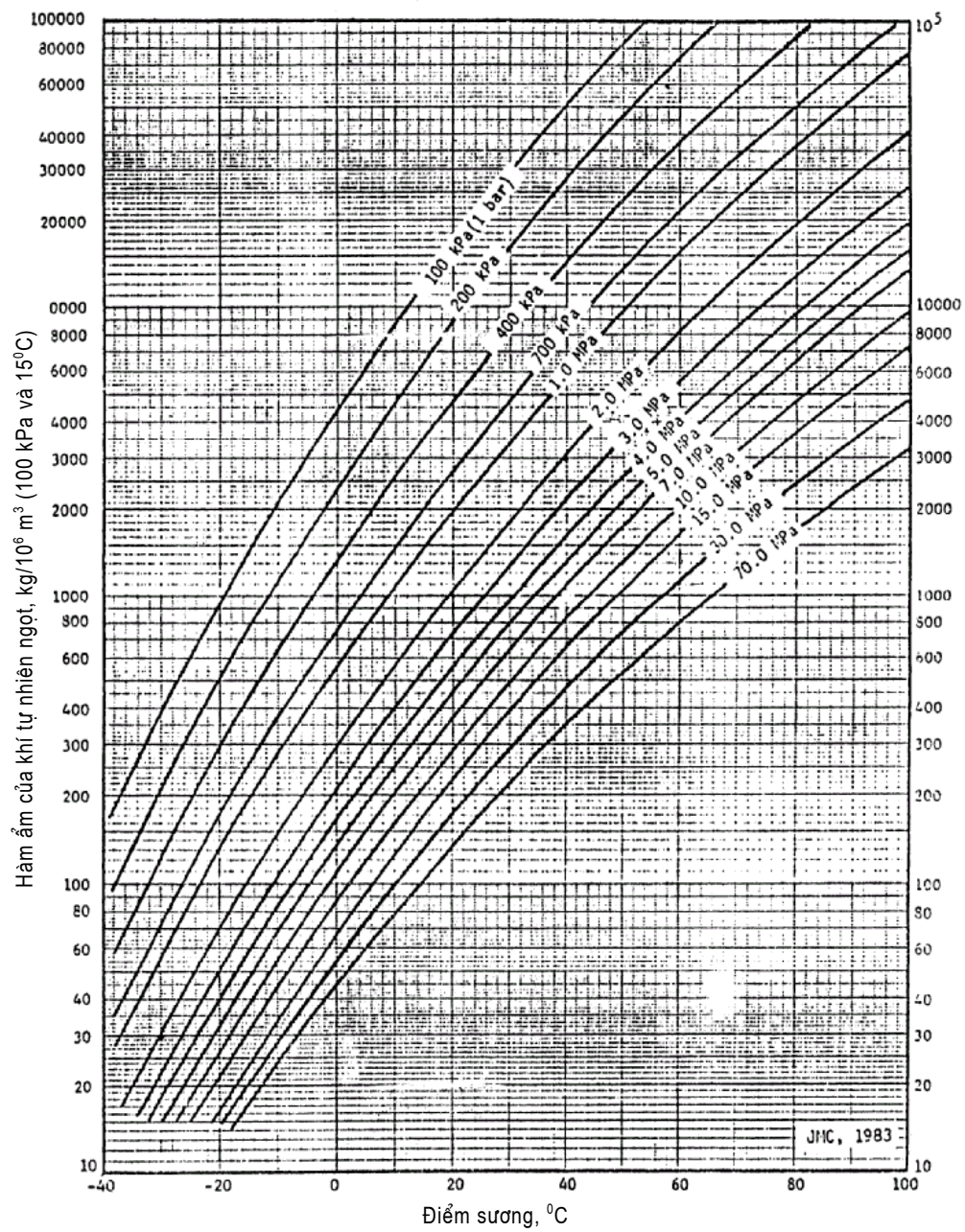
trong đó: 18 là khối lượng phân tử nước;

41.740 là kmol khí / 10^6 m^3 (ở 15°C và 100 kPa).

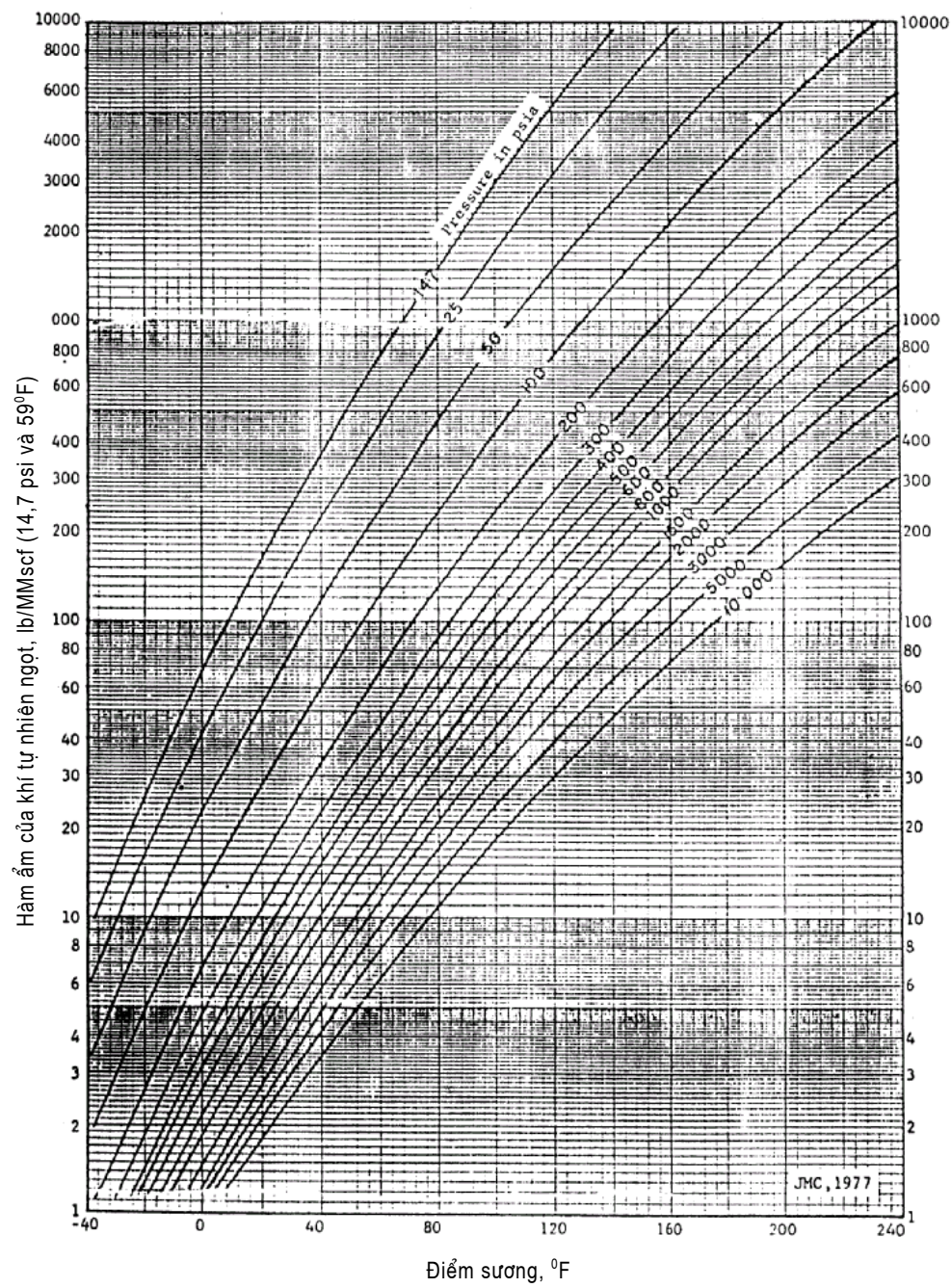
Xác định hàm lượng nước trong khí có ý nghĩa rất quan trọng trong tính toán quá trình sấy khí, tính toán lượng nước ngưng tụ trong đường ống dẫn khí v.v...

Giả dụ tại một điểm trên đường cong ở hình IV.1, xác định được hàm lượng nước là $200 \text{ kg}/10^6 \text{ m}^3$. Cũng trên đường cong đó dịch xuống phía dưới xác định được một điểm ứng với hàm lượng nước là $100 \text{ kg}/10^6 \text{ m}^3$, có nghĩa là lượng nước dư đó nếu không được lấy ra thì sẽ có 100 kg nước ngưng tụ trên đường ống dẫn 10^6 m^3 khí. Lượng nước này có thể ở dạng hydrat, ngăn cản quá trình vận chuyển khí trên đường ống, hoặc gây ăn mòn đường ống và thiết bị. Quá trình dehydrat hay còn gọi là quá trình sấy khí sẽ làm hạn chế sự ngưng tụ hơi nước có trong khí.

Hình IV.1 được sử dụng để xác định hàm ẩm cho khí tự nhiên khô ngọt, với sai số 6 ... 10%. Tuy nhiên sự có mặt CO_2 và H_2S trong khí với hàm lượng đáng kể sẽ làm cho kết quả nhận được có sai số lớn hơn. Vì vậy, ứng dụng thực tế chấp nhận được khi nồng độ CO_2 và H_2S nhỏ và áp suất thấp.



Hình IV.1a. Hàm lượng ẩm của khí tự nhiên khô ngọt



Hình IV.1b. Hàm lượng ẩm của khí tự nhiên khô ngọt

IV.2.3. Hàm ẩm của khí chua

Có một vài phương pháp xác định hàm ẩm của khí có chứa H_2S và CO_2 . Trong số đó có hai phương pháp hiệu chỉnh với hỗn hợp khí có hàm lượng CO_2 và H_2S cao, kết quả nhận được có độ chính xác tương đối cao phù hợp với thực tế, được sử dụng phổ biến.

a. Phương pháp thứ nhất coi hỗn hợp khí bão hoà hơi nước, hàm ẩm của hỗn hợp khí là tổng của hàm ẩm của khí ngọt, hàm ẩm của CO_2 và hàm ẩm của H_2S . Hàm ẩm của khí chua được tính theo biểu thức sau:

$$W = y.W_{hc} + y_1.W_1 + y_2.W_2 \quad (IV.2)$$

trong đó: W là hàm ẩm của hỗn hợp khí chua;

W_{hc} là hàm ẩm của khí ngọt xác định từ đồ thị IV.1a, b;

W_1 là hàm ẩm của CO_2 xác định từ đồ thị IV.2;

W_2 là hàm ẩm của H_2S xác định từ đồ thị IV.3;

$y = 1 - y_1 - y_2$. y_1 là phần mol CO_2 ;

y_2 là phần mol H_2S .

b. Phương pháp thứ hai coi hỗn hợp khí là hỗn hợp của metan, CO_2 và H_2S . Hàm ẩm cũng được tính theo biểu thức (IV.2), trong đó hàm ẩm của CO_2 và H_2S được xác định từ đồ thị IV.4 và IV.5. Biểu thức (IV.2) áp dụng ở áp suất cao và hàm lượng H_2S trên 20%.

IV.2.4. Sử dụng phương trình trạng thái xác định hàm ẩm của khí chua

a. Phương pháp sử dụng phương trình trạng thái SRK

Đồ thị trên hình IV.6 được xây dựng trên cơ sở tính toán theo phương trình trạng thái Soave - Redlich - Kwong (SRK) đã nêu ở chương II.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{0.5}v.(v+b)} \quad (IV.3)$$

trong đó: a , b là hằng số tương quan ; v là thể tích mol.

Phương pháp này thừa nhận giả thiết coi toàn bộ hydrocarbon trong khí là metan và hàm ẩm của CO_2 bằng 75% hàm ẩm của H_2S ở cùng điều kiện. Vì vậy, để đơn giản tính toán, phần mol CO_2 được đổi thành phần mol H_2S . Khi sử dụng đồ thị phần trăm mol H_2S sẽ là phần trăm mol CO_2 nhân với 0,75 cộng với phần trăm mol H_2S thực của hỗn hợp khí.

Hình IV.2 (h I.20) ngang

Hình IV.4a (h I.22a. Hàm ẩm của CO₂

Hình IV.4b (hI.22b. Hàm ẩm của CO₂

Hình IV.5a (h I.23a. Hàm ẩ của H_2S (Dọc)

Hình IV5b (h I.23b. Hàm ẩ của H_2S

Hình IV.6 (h I.24. Các giá trị (ngang)

Hàm ẩm tính theo phương pháp này theo hệ đơn vị Anh:

$$W = 350 \times w$$

trong đó W được tính bằng lbm/MMscf;

w được tính bằng bbl/MMscf, xác định từ đồ thị ở hình IV.6.

Hàm ẩm tính theo hệ đơn vị SI:

$$W = 5.543 \times w$$

trong đó W được tính bằng kg / 10^6 m³;

w được tính bằng bbl/MMscf, xác định từ đồ thị ở hình IV.6.

Phương pháp này là phương pháp gần đúng nhanh nhất để xác định hàm ẩm của khí chưa nhờ giả thiết chuyển đổi phần mol CO₂ thành phần mol H₂S theo tỷ lệ 75% đã đơn giản hoá phép tính.

b. Phương pháp sử dụng phương trình trạng thái gần đúng

Phương pháp này do Suresh và Sharma cùng các cộng sự đưa ra trên cơ sở sử dụng đại lượng khúc xạ phân tử của Eykman và các đẳng thức hoá lý áp dụng cho khí chưa. Các phương trình trạng thái gần đúng này là các phương trình thực nghiệm, có thể tính toán bằng máy tính điện tử hoặc tính bằng tay sử dụng các đồ thị IV.7, IV.8, IV.9. Trình tự tính toán như sau:

- Tính nhiệt độ tới hạn và áp suất tới hạn của hỗn hợp, có sử dụng tham số thứ ba là độ khúc xạ phân tử Z . Có nghĩa là phương trình trạng thái ngoài hai thông số nhiệt độ và áp suất còn có thông số thứ ba là độ khúc xạ phân tử Eykman. Đây là thông số liên hệ giữa chỉ số khúc xạ và phân tử lượng của phân tử. Chỉ số khúc xạ hay còn gọi là chiết suất của một chất là tỷ số tốc độ của ánh sáng trong chân không trên tốc độ của ánh sáng trong môi trường đó.

- Xác định áp suất rút gọn P_r và nhiệt độ rút gọn T_r của hỗn hợp khí:

$$P_r = \frac{P}{P_c} ; \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Xác định thông số Z nhờ cách tính nhanh của EMR từ phân tử lượng và khối lượng riêng của phân đoạn nặng nhất trong hỗn hợp khí đem phân tích.

- Tìm giá trị hằng số “ k ” ở giá trị T và P của hệ từ đồ thị phụ thuộc của k vào nhiệt độ và áp suất rút gọn của hơi nước trên hình IV.7 hoặc tính theo phương trình sau:

$$k = \left(\frac{P_w^0}{P} \right) \cdot \left(\frac{f_w^0 / P_w^0}{f_w / P} \right) \cdot \left(\frac{P}{P_w^0} \right)^{0,0049} \quad (\text{IV.4})$$

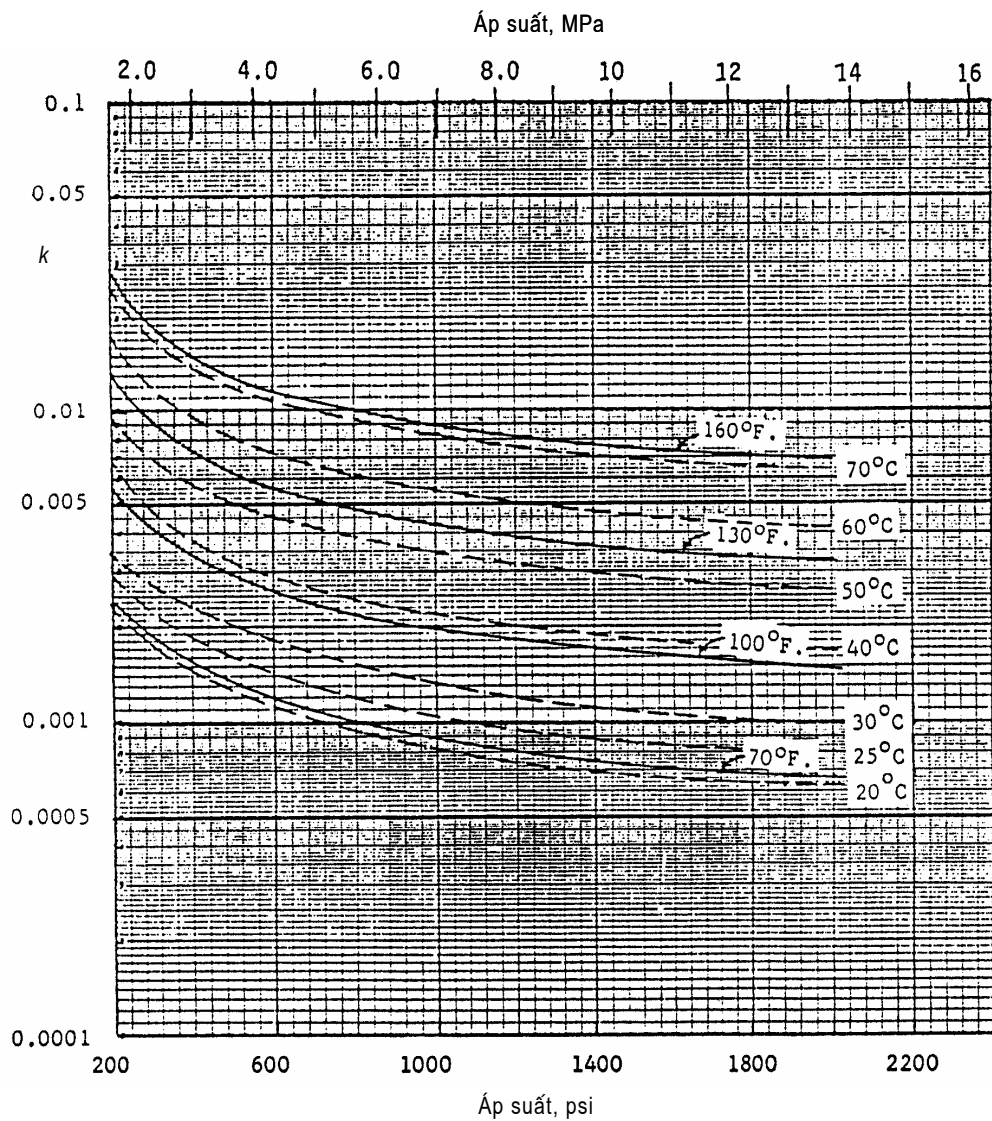
trong đó: P_w^0 là áp suất hơi nước ở nhiệt độ T của hỗn hợp;

P là áp suất của hệ;

f_w^0 là fugat của hơi nước ở $P_{H_2O}^0$ và T ;

f_w là fugat của hơi nước ở P và T ;

0,0049 là hằng số thực nghiệm.



Hình IV.7. Hằng số k ở các nhiệt độ và áp suất khác nhau của hệ

Hình IV.9 (h I.27). Hệ số fugat f/P phụ thuộc vào nhiệt độ rút gọn và áp suất rút gọn của hỗn hợp khí

- Xác định fugat của hơi nước f_{H_2O} ở giá trị T và P của hệ từ đồ thị phụ thuộc của f_w vào nhiệt độ và áp suất trên hình IV.8 hoặc tính toán từ các đường cong hệ số fugat ứng với các giá trị nhiệt độ rút gọn và áp suất rút gọn khác nhau của hơi nước, biểu diễn trên hình IV.9.

- Xác định giá trị f/P từ đồ thị ở hình IV.9 ứng với các giá trị T_r và P_r , xác định từ bước 2 ở trên, từ đó tính được f .

- Xác định hàm ẩm của hỗn hợp khí bằng phương trình sau:

$$y = k \cdot \left(\frac{f_w}{f} \right)^Z \quad (IV.5)$$

trong đó: y là phân mol của hơi nước;

Z xác định bằng phương pháp EMR mà không được xác định bằng các phương pháp khác.

Kết quả tính toán bằng các phương pháp khác nhau sẽ cho các giá trị hàm ẩm khác nhau. Vì vậy, để thiết kế thiết bị dehydrat nên sử dụng giá trị lớn nhất.

Người ta có thể đánh giá độ ẩm hoặc độ bão hoà tương đối của khí trước khi đưa vào thiết bị dehydrat.

Ví dụ IV.1.

Khí bão hoà hơi nước từ thiết bị rửa (scrubber) ở áp suất 7 MPa và nhiệt độ 35°C được đưa tới máy nén. Tại đây khí được nén tới áp suất 14 MPa và sau đó được làm nguội đến nhiệt độ 50°C trước khi vào thiết bị dehydrat. Hỏi khí vào thiết bị dehydrat có bão hoà hơi nước không?

Từ đồ thị trên hình IV.1 xác định được hàm ẩm của khí ở 7 MPa và 35°C là 810 kg/10⁶ m³, ở 14 MPa và 50°C là 1050 kg/10⁶ m³. Điều đó có nghĩa là khí vào thiết bị dehydrat ở 14 MPa và 50°C mới có 810 kg/10⁶ m³, ít hơn hàm ẩm bão hoà 1050 kg/10⁶ m³. Vậy khí đưa vào thiết bị dehydrat chưa bão hoà hơi nước.

Ví dụ IV.2.

Tính hàm ẩm của khí bão hoà hơi nước ở áp suất 1100 psi và nhiệt độ 120°F. Thành phần hỗn hợp khí cho trong bảng bên. Cho biết giá trị Z tính theo phương pháp EMR $Z = 0,79$; $P_c = 867$ psi ; $T_c = 436^\circ R$.

Cấu tử	y_i
N ₂	0,0046
CO ₂	0,0030
H ₂ S	0,1438
C ₁	0,8414
C ₂	0,0059
C ₃	0,0008
<i>i</i> -C ₄	0,0003
<i>n</i> -C ₄	0,0002
	1,0000

Lần lượt tính theo các phương pháp đã xét ở trên:

1. Từ đồ thị trên hình IV.1 ta có:

$$W = 97 \text{ lbm} / \text{MMscf}$$

2. $y_1 = 0,0030$; $y_2 = 0,1438$

Từ đồ thị hình IV.1 có $W_{hc} = 97 \text{ lbm/MMscf}$

Từ đồ thị hình IV.2 có $W_1 = 130$

Từ đồ thị hình IV.3 có $W_2 = 230$

$$\begin{aligned} W &= 0,8532 \times 97 + 0,003 \times 130 + 0,1438 \times 230 \\ &= 116 \text{ lbm/MMscf} \end{aligned}$$

3. Từ đồ thị hình IV.4 có $W_1 = 120$

Từ đồ thị hình IV.5 có $W_2 = 150$

$$W = 0,8532 \times 97 + 0,003 \times 120 + 0,1438 \times 150 = 105 \text{ lbm/MMscf}$$

4. Chuyển đổi tương đương phần mol CO_2 sang phần mol H_2S :

$$0,3 \times 0,75 + 14,38 = 14,6\%$$

Từ đồ thị hình IV.6 ta có:

$$W = 350 \times 0,31 = 109 \text{ lbm/MMscf}$$

5. Từ đồ thị hình IV.7 có $k = 0,0031$

Từ đồ thị hình IV.8 có $f_w = 555$

Tính các đại lượng rút gọn (đổi $120^\circ\text{F} = 580^\circ\text{R}$):

$$P'_r = \frac{1100}{867} = 1,27 ; \quad T'_r = \frac{580}{436} = 1,33$$

Từ đồ thị hình IV.9 có $f/P = 0,85$, từ đó:

$$f = 0,85 \times 1100 = 935$$

$$y = 0,0031 \times (555/935)^{0,79} = 0,00205$$

$$W = 0,00205 \times 47448 = 97,3 \text{ lbm/MMscf}$$

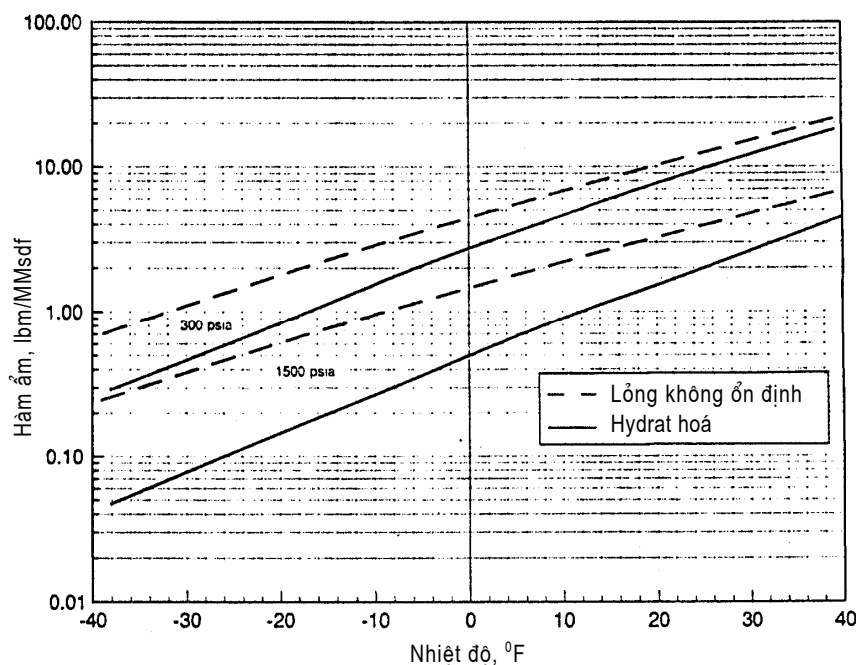
IV.3. ẢNH HƯỞNG CỦA NITƠ VÀ CÁC HYDROCACBON NẶNG ĐẾN HÀM ẨM CỦA KHÍ

Nitơ giữ nước kém hơn metan. Ở áp suất 7,0 MPa, hàm ẩm của nitơ nhỏ hơn hàm ẩm của metan 6 ... 9%. Chênh lệch đó sẽ tăng khi áp suất tăng.

Ngược lại, sự có mặt của các hydrocacbon nặng lại làm tăng hàm ẩm của khí và sự chênh lệch này cũng phụ thuộc vào áp suất của hệ, ở áp suất tiêu chuẩn sự chênh lệch này là nhỏ. Ảnh hưởng của nitơ và các hydrocacbon nặng là như nhau trong nhiều hỗn hợp khí.

IV.4. HÀM ẨM CÂN BẰNG CỦA CÁC HYDRAT

Hình IV.1 ở trên biểu diễn các đường cong phụ thuộc của nhiệt độ điểm sương vào hàm ẩm ở các áp suất khác nhau của hệ dựa trên cơ sở coi nước ngưng tụ là pha lỏng. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tạo hydrat của khí, pha “ngưng tụ” không phải là lỏng mà là pha rắn được gọi là hydrat. Trạng thái chuyển tiếp từ lỏng thành hydrat gọi là trạng thái lỏng chưa ổn định, “metastable”. Đường hàm ẩm cân bằng của khí - hydrat sẽ nằm phía dưới đường cân bằng khí - metastable. Hình IV.10 biểu diễn hàm ẩm của hỗn hợp khí chứa 94,69% CH_4 và 5,31% C_3H_8 . Sự hình thành hydrat phụ thuộc vào nhiều yếu tố: thành phần hỗn hợp khí, sự có mặt của các chất tạo mầm, nhiệt độ, áp suất, mức độ khuấy trộn... Hàm ẩm của khí phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hỗn hợp khí, các số liệu đưa ra trên hình IV.10 không thể ngoại suy cho các hỗn hợp khí có thành phần khác.



Hình IV.10. Hàm ẩm của hỗn hợp khí 5,31% C_3 và 94,69% C_1

Khi thiết kế sơ đồ công nghệ sấy khí, ví dụ hệ thống thiết bị sấy khí bằng trietylen glycol, sẽ gặp giá trị điểm sương vô cùng thấp của hỗn hợp khí sau khi sấy, và như vậy cần phải xác định hàm ẩm cân bằng của khí nhờ các đường hàm ẩm cân bằng của hỗn hợp khí tương tự như trên hình IV.10. Nếu sử dụng đường metastable sẽ ước lượng hàm ẩm quá thấp tại giá trị điểm sương tương ứng, như vậy kết quả thiết kế hệ thống sấy khí không thực tế, không thể thực hiện được.

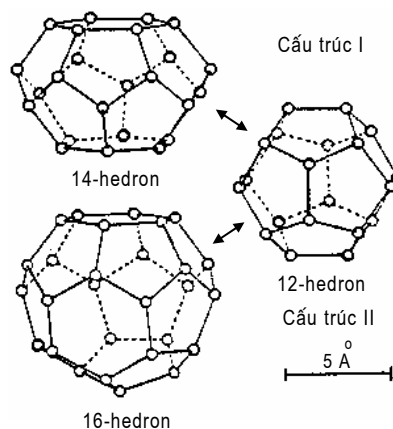
IV.5. SỰ TẠO THÀNH HYDRAT

IV.5.1. Cấu trúc tinh thể hydrat

Nước có trong hỗn hợp khí luôn luôn tạo thành hydrat với các cấu tử có trong thành phần hỗn hợp khí. Các hydrat này có cấu trúc tinh thể và về bản chất là các dung dịch rắn, còn dung môi là các phân tử nước liên kết với nhau bằng liên kết hydro. Các phân tử hydrocarbon nhẹ (metan, etan, propan butan) thâm nhập vào mạng lưới này tạo thành mạng tinh thể hydrat bền vững. Về cấu trúc các tinh thể hydrat có hai loại ô mạng cơ sở như mô tả trên hình IV.11.

Các chấm tròn chỉ các phân tử nước, các đoạn thẳng chỉ liên kết hydro. Bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen đã cho thấy cấu trúc tinh thể hydrat có dạng 12 mặt, mỗi mặt là hình 5 cạnh. Cấu trúc này có thể biến đổi thành các dạng 14 mặt (14-hedron như hình vẽ mô tả cấu trúc I) và 16 mặt (16-hedron như hình vẽ mô tả cấu trúc II).

Dạng cấu trúc I (14-hedron) có hằng số mạng là 12 Å, chứa 46 phân tử nước sắp xếp hình thành 8 lỗ trống, trong đó có 2 lỗ trống ở dạng 12 mặt, 6 lỗ trống còn lại có dạng 14 mặt. Các phân tử metan có thể chui vào bất kỳ lỗ trống nào, trong khi các phân tử etan chỉ có thể chui vào các lỗ trống lớn. Nhưng cũng có một vài ô mạng không bị các phân tử hydrocarbon chui vào chiếm chỗ, do các phân tử này có định hướng không phù hợp. Các



Hình IV.11. Ô mạng cơ sở của tinh thể hydrat

hydrocacbon có cấu trúc phân tử công kênh hơn như propan và butan không thể chui vào các lỗ trống thuộc loại cấu trúc I này.

Dạng ô mạng tinh thể thứ hai, cấu trúc II, 16 mặt, có hằng số mạng là 17 Å. Ô mạng cơ sở chứa 136 phân tử nước. Với cấu trúc chứa 16 lỗ trống nhỏ dạng 12 mặt và 8 lỗ trống lớn dạng 12 mặt (có 4 mặt 6 cạnh và 12 mặt 5 cạnh). Dạng cấu trúc II này có thể bẫy được các phân tử lớn như propan, *n*-butan, *iso*-butan.

Ngoài yếu tố kích thước phân tử, yếu tố thứ hai có ảnh hưởng đến sự hình thành hydrat là tính hoà tan trong nước của các hydrocacbon. Sự có mặt của các tạp chất như H₂S, CO₂, N₂ có ảnh hưởng đáng kể đến sự tạo thành hydrat.

Xét sự tạo thành hydrat của CH₄, C₃H₈ và H₂S. Ở một nhiệt độ đã cho, hydrat metan tinh khiết được tạo thành ở áp suất lớn hơn so với hydrat propan, mặc dù độ hoà tan trong nước của metan lớn hơn propan, nhưng do các phân tử metan có độ linh động lớn hơn, chuyển động tự do, vì vậy khó bị bẫy bởi các ô mạng hydrat. Tương tự như vậy, các phân tử H₂S có độ tan trong nước kém hơn metan nhưng tạo thành cùng một loại cấu trúc hydrat dễ dàng hơn.

Sự tạo thành hydrat còn phụ thuộc các dạng năng lượng như lực hút, lực đẩy, lực quay, lực liên kết ở trạng thái cân bằng. Khi một tinh thể hydrat được hình thành thì cấu trúc liên kết hydro sẽ không bị phá vỡ cho đến khi mất cân bằng lực liên kết hydro bị giảm đi và liên kết bị bẻ gãy.

Người ta đã xác định được một số tinh thể hydrat điển hình: CH₄.5,9H₂O; C₂H₆.8,2H₂O; H₂S.6,1H₂O; CO₂.6H₂O; N₂.6H₂O; C₃H₈.17H₂O; *iso*-C₄H₁₀.17H₂O.

n-C₄H₁₀ có thể tạo hydrat nhưng không bền, dễ bị phân huỷ. Tất cả các parafin lớn hơn butan không tạo thành hydrat.

Hỗn hợp khí tự nhiên dễ tạo thành hydrat hơn các cấu tử tinh khiết vì có khả năng bị bẫy trong cả ba dạng lỗ trống kể trên, do đó mạng lưới tinh thể hydrat ổn định hơn. Như vậy, hỗn hợp các phân tử có kích thước khác nhau thuận lợi cho sự hình thành hydrat.

Các tinh thể hydrat riêng biệt tạo thành trong nước ở trạng thái lỏng. Chỉ trong điều kiện pha lỏng mới có đủ nồng độ và mức năng lượng cần thiết để tạo thành liên kết hydro. Những tinh thể hydrat này rất nhỏ, nhưng chúng có thể phát triển lên thành những tinh thể lớn hơn.

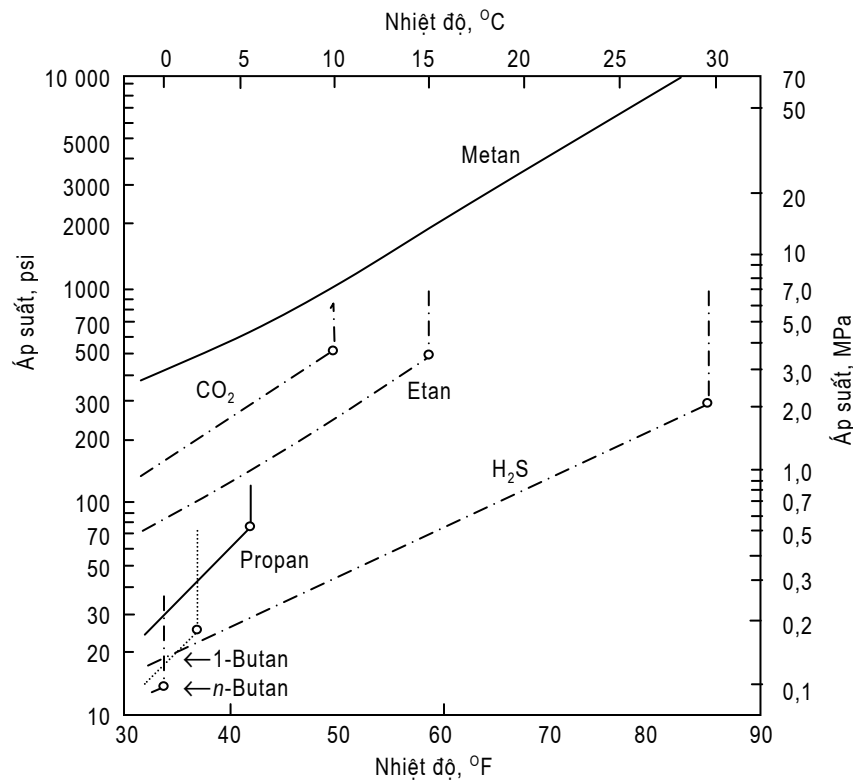
IV.5.2. Cân bằng quá trình tạo hydrat

Trên hình IV.12 là các đường cong đặc trưng của quá trình tạo hydrat của các cấu tử trong khí tự nhiên, cho biết điều kiện hình thành hydrat: miền phía dưới và bên phải các đường này không tạo thành các hydrat. Ở giá trị nhiệt độ nào đấy đường cân bằng trở thành thẳng đứng, giá trị nhiệt độ đó được gọi là nhiệt độ cực đại của quá trình tạo hydrat của các cấu tử đó.

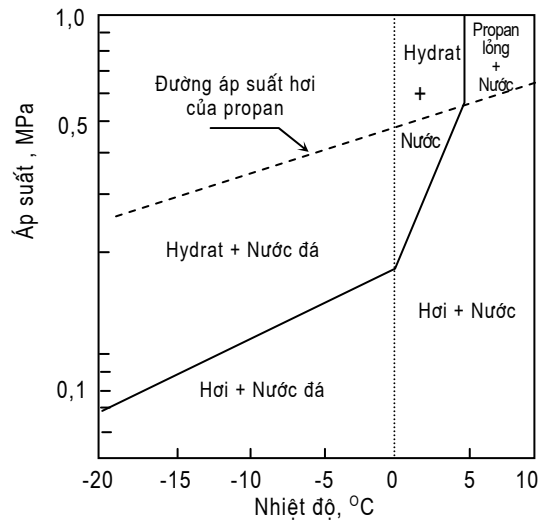
Hình IV.13 mô tả các đặc tính của hệ propan-nước:

Ở $T^0 < 0^{\circ}\text{C}$ (32°F): tồn tại cả hai dạng nước đá và hydrat ở phía trên đường cong cân bằng, còn ở phía dưới đường cong chỉ có nước đá và hơi.

Ở $T^0 > 0^{\circ}\text{C}$ (32°F): hydrat ở pha rắn chỉ có bên trái đường cong cân bằng tạo hydrat. Nhiệt độ tại ranh giới giữa hai miền là nhiệt độ cực đại tạo hydrat của cấu tử tinh khiết (trong trường hợp này là propan).



Hình IV.12. Điều kiện tạo hydrat của các cấu tử trong khí tự nhiên



Hình I.13. Điều kiện tạo hydrat của propan

IV.6. DỰ ĐOÁN KHẢ NĂNG TẠO THÀNH HYDRAT

Tất cả các phương pháp dự đoán khả năng tạo thành hydrat chỉ áp dụng cho hệ khí – nước ở trạng thái cân bằng ổn định và chắc chắn không có hydrocarbon lỏng và nước đá có mặt trong hệ. Một lượng nhỏ hydrocarbon cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ tạo hydrat.

IV.6.1. Phương pháp sử dụng hằng số cân bằng rắn - khí K_{r-k}

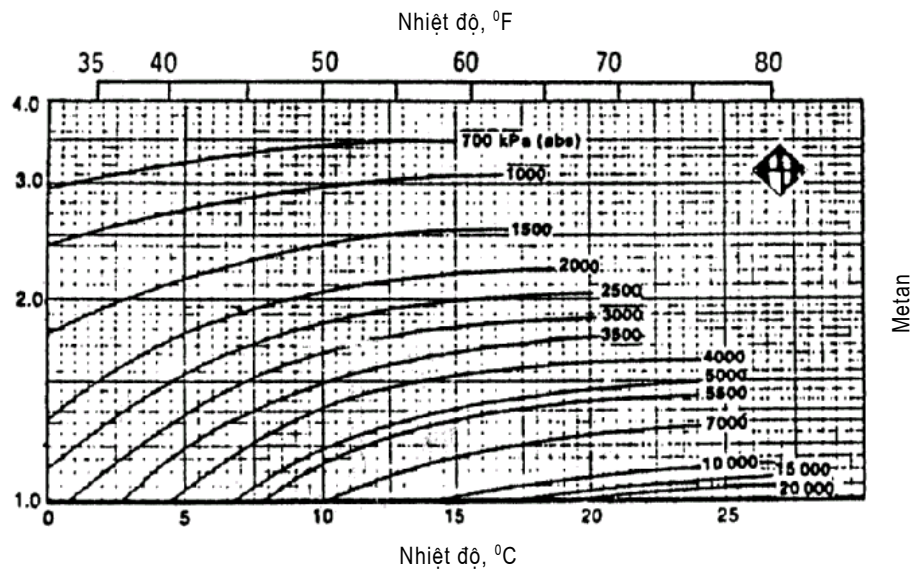
Katz và các cộng sự đã đưa ra phương pháp dùng K_{r-k} để dự đoán khả năng tạo hydrat. Ở một áp suất nhất định, nhiệt độ tạo hydrat là nhiệt độ tại đó thỏa mãn điều kiện sau:

$$\sum_i (y_i / K_{r-k}) = 1 \quad (\text{IV.6})$$

trong đó: y_i là phần mol của cấu tử i trong hỗn hợp khí;

K_{r-k} là hằng số cân bằng pha của các cấu tử, được xác định bằng đồ thị trên các hình IV.14 đến IV.20.

Những phương pháp này có thể áp dụng với trường hợp áp suất của hệ lên tới 7 MPa (1000 psi). Giá trị K_{r-k} đối với nitơ không xác định. Đối với *izo*-butan, *n*-butan và H_2S , K_{r-k} nhận giá trị nhỏ hơn 1 trong khoảng rộng nhiệt độ và áp suất.



Hình IV.14. Giá trị K_{r-k} của metan

Ví dụ IV.3

Tìm nhiệt độ tạo hydrat của hỗn hợp khí ở áp suất 2 MPa (290 psi) có thành phần cho trong bảng dưới đây:

Cấu tử	y_1	10°C (50°F)	
		K_{r-k}	y/K_{r-k}
N ₂	0,094	không xác định	0
CH ₄	0,784	2,04	0,384
C ₂ H ₆	0,060	0,82	0,073
C ₃ H ₈	0,036	0,12	0,300
izo-C ₄ H ₁₀	0,005	0,047	0,106
n-C ₄ H ₁₀	0,019	0,21	0,090
CO ₂	0,002	2,9	0,001
Σ	1,000		0,954

Như vậy, ở nhiệt độ 10°C (50°F) tổng $\sum y_i/K_{r-k} = 0,954$ và biểu thức (IV.6) trên chưa thoả mãn. Tiếp tục tính tổng đó tại nhiệt độ khác. Trong ví dụ này kết quả tính cho thấy nhiệt độ tạo hydrat ở vào khoảng 9,5°C (49°F).

IV.6.2. Phương pháp Trezell - Campbell

Phương pháp của Katz ở trên không tính đến ảnh hưởng của các hydrocarbon nặng từ C₅ trở lên.

Trong phương pháp Trezell - Campbell, các tác giả coi metan là thành phần chính, sau đó hiệu chỉnh ảnh hưởng của các hydrocarbon từ C₂ đến C₄ ở các áp suất khác nhau theo các đồ thị thực nghiệm trên các hình IV.21a đến IV.21g.

Trên hình IV.22 là ảnh hưởng của các dạng không tạo thành hydrat (từ C₅H₁₂ trở lên), sự hiệu chỉnh chênh lệch nhiệt độ áp dụng theo biểu thức sau:

$$\frac{y_{C_{5+}}}{1 - y_{C_1} - y_{C_{5+}}} \cdot 100\% \quad (IV.7)$$

Tỷ lệ này càng tăng thì điều kiện tạo thành hydrat của hỗn hợp khí càng khó khăn hơn, có nghĩa là ΔT nhận giá trị âm.

Trình tự tính toán dự đoán khả năng tạo hydrat của hỗn hợp khí như sau:

1. Ở $P = 6,9$ MPa (hình IV.21a), xác định nhiệt độ tạo hydrat bằng cách cộng đại số các giá trị chênh lệch nhiệt độ ΔT đọc được trên trục hoành với nhiệt độ tạo hydrat của metan là 9,5°C.

2. Sau đó hiệu chỉnh nhiệt độ này với C₅₊ (nếu có) theo đồ thị trên hình IV.22, trên trục tung biểu diễn các giá trị phần mol của C₅₊, các chữ số trên các đường cong tương ứng với các giá trị của biểu thức (IV.7) ở trên, trên trục hoành sẽ cho giá trị ($-\Delta T$) cần tìm.

3. Tính tương tự với các giá trị áp suất khác nhờ các đồ thị trên các hình IV.21b đến IV.21g.

4. Xây dựng đường cong tạo thành hydrat của hỗn hợp khí ở các nhiệt độ và áp suất đã tính toán.

Chú ý các đường cong trên các hình IV.21a đến IV.21g là các đường cong thực nghiệm nên không thể ngoại suy cho các trường hợp khác.

Ví dụ IV.4

Tính nhiệt độ tạo hydrat của hỗn hợp khí có thành phần cho trong bảng dưới đây:

Cấu tử	y_i , %	ΔT , °C	
		6,9 MPa	13,8 MPa
CH ₄	88,36	9,5	15,36
C ₂ H ₆	6,82	2,9	2,2
C ₃ H ₈	2,54	4,6	3,2
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,38	1,3	0,8
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	0,89	0,2	0
C ₅₊	1,01	-1,2	-0,08
Σ	100,00	17,3	21,48

Với giá trị của biểu thức (IV.7):

$$\frac{y_{C_{5+}}}{1 - y_{C_1} - y_{C_{5+}}} \cdot 100\% = 9,5\%$$

Như vậy nhiệt độ tạo hydrat của hỗn hợp khí có thành phần trên ở áp suất 6,9 MPa là 17,3°C ; ở áp suất 13,8 MPa là 21,48°C. Tính toán tương tự với các áp suất khác sẽ nhận được đường cân bằng tạo hydrat của hỗn hợp khí đã cho.

Hình IV.15. Giá trị K_{r-k} của Etan.

Hình IV.16 . Giá trị K_{r-k} của propan

Hình IV.17 . Giá trị K_{r-k} của izo-Butan

Hình IV.18. Giá trị K_{r-k} của n-Butan.

Hình IV.19 (gốc file Krankhi6.jpg). Giá trị K_{r-k} của CO_2

Hình IV.20 (gốc file Krankhi7.jpg). Giá trị K_{r-k} của H_2S

Hình IV.21a. (Hình I.39a cũ).

Điều kiện tạo hydrat của hh khí ở áp suất 13,8 MPa (2000 psi)

Hình IV.21b. (Hình I.39b cũ).

Điều kiện tạo hydrat của hh khí ở áp suất 13,8 MPa (2000 psi)

Hình IV.21c (hình I.39c cũ)

Điều kiện tạo hydrat của hỗn hợp khí ở áp suất 20,7 MPa (3000 psi)

Hình IV.21d (hìnhI.39d cũ)

Điều kiện tạo hydrat của hh khí ở áp suất 27,6 MPa (4000 psi)

Hình IV.21e(hình I.39e cũ)

Điều kiện tạo hydrat của hh khí ở áp suất 34,5 MPa (5000 psi)

Hình IV.21g (Hình I.39g cũ)

Điều kiện tạo hydrat của hh khí ở áp suất 41,4 MPa (6000 psi)

Hình IV.22. (hình I.40 cũ)
Hiệu chỉnh nhiệt độ với các dạng không tạo hydrat.

a) và b)