

• 研究论文 •

## 利用统计缔合流体理论状态方程预测混合气体水合物的平衡形成条件

李小森\* 吴慧杰 冯自平 唐良广 樊栓狮

(中国科学院广州能源研究所 广州 510640)

**摘要** 利用统计缔合流体理论(SAFT)状态方程结合 van der Waals-Platteeuw 统计力学模型用于预测含有甲烷、乙烷、丙烷、乙烯、丙烯、 $H_2S$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$  和  $H_2$  二元气体水合物的平衡形成条件. 对于气相和液相, 应用 SAFT 方程来描述. 在气相和液相平衡的模拟过程中, SAFT 方程考虑了硬球斥力、成链力、色散力以及缔合相互作用. 对于水合物相, 采用 van der Waals-Platteeuw 模型来计算. 该方法的预测结果与实验数据吻合.

**关键词** 气体水合物; 统计缔合流体理论; 状态方程; 平衡形成条件

## Prediction of Equilibrium Hydrate Formation Conditions for Gas Mixtures Using the Statistical Associating Fluid Theory Equation of State

LI, Xiao-Sen\* WU, Hui-Jie FENG, Zi-Ping TANG, Liang-Guang FAN, Shuan-Shi

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, the Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

**Abstract** The statistical associating fluid theory (SAFT) equation of state in conjunction with the statistical model of van der Waals and Platteeuw was employed to predict the formation equilibrium conditions of binary gas mixtures containing methane, ethane, propane, ethylene, propylene,  $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  and  $H_2$  in the presence of aqueous solutions. The SAFT equation was used to describe the vapor and liquid phases. In calculation, the SAFT took into account hard sphere repulsion, hard chain formation, dispersion and association interactions. The van der Waals and Platteeuw model was applied to calculate the hydrate phase. The predictions were found to be in quite good agreement with the experimental data.

**Keywords** gas hydrate; the statistical associating fluid theory; equation of state; equilibrium formation condition

气体水合物是水的结晶化合物, 它由水和至少一个其它化合物组成, 这些化合物通常是小分子. 水分子通过氢键形成了含有不同类型空腔的笼形框架. 那些轻的小分子被捕捉进这些空腔中. 水合物是一种非固定化学剂量的笼形化合物, 通常来说具有 I, II 和 H 型三种化合物. 像甲烷、乙烷或二氧化碳通常形成 I 型水合物. 像丙烷或异丁烷这些比较大的分子通常形成 II 型水合物. 另外, 像 Xe 或  $H_2S$  这些小分子与较大的分子甲基环己烷等一起能够形成 H 型水合物<sup>[1]</sup>.

在化学、石油、天然气以及其他一些会遇到水合物形成的工业中, 了解水合物形成条件对工业过程设计的合理性与经济性具有重要的指导作用. 因此, 对于水合物形成条件的预测显然是非常重要的. van der Waals 与 Platteeuw<sup>[2]</sup>最先提出了一个基于经典吸附理论的基础模型用于计算气体水合物的分解压力, 随后, Parrish 与 Prausnitz<sup>[3]</sup>根据 van der Waals-Platteeuw 模型发展了一种用于预测纯水中水合物形成条件的普遍化方法. 为了扩展预测的适用范围, Ng 与 Robinson<sup>[4]</sup>, Holder 等<sup>[5]</sup>和 John

\* E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn

Received April 25, 2006; revised May 29, 2006; accepted September 11, 2006.

中国科学院引进国外杰出人才(百人计划)基金、广东省自然科学基金(No. 06020461)和中国科学院广州能源研究所所长创新基金(No. 0507011001)资助项目.

等<sup>[6]</sup>对此模型进行了改进. 为了预测抑制剂对水合物形成条件的影响, Hammerschmidt<sup>[7]</sup>最先提出了用于工业上预测甲醇的抑制作用的方法. Anderson 与 Prausnitz<sup>[8]</sup>提出了基于逸度的模型, 用于预测甲醇存在下水合物的形成条件. 而 Englezos 等<sup>[9]</sup>和 Trebble 等<sup>[10]</sup>则利用 Trebble-Bishnoi 状态方程来计算甲醇对水合物形成的抑制作用.

到目前为止, 为了满足不同要求下水合物的相平衡计算, 人们已经提出了多种用于水合物体系相平衡计算的热力学模型<sup>[2-10,11-13]</sup>. 然而, 在那些传统的模型以及近年来提出的一些模型中, 大部分都是利用立方体状态方程或者活度系数模型来处理气相与液相, 它们均是经验的或者半经验模型, 且模型中的参数通常没有物理意义. 统计缔合理论模型是基于 Wertheim<sup>[14]</sup>的一阶微扰理论, 近年来得到了极大的发展<sup>[15]</sup>. 这个分子基础的状态方程的参数具有明确的物理意义. 相对经验模型, 具有更可靠的外推与预测能力. 因此, SAFT 已成功地计算了各种含有碳氢化合物、甲醇溶液和其它混合体系的工业流体的热力学性质与相平衡的计算<sup>[15-18]</sup>. 最近, 我们成功地使用 SAFT 方程结合 van der Waals-Platteeuw 模型预测了在甲醇和其它醇类热力学抑制剂存在下单组分气体水合物的平衡形成条件<sup>[19]</sup>. 在当前的工作中, 作为上一个工作的延续, 我们利用上述模型进行了二元混合气体水合物形成条件的预测.

## 1 热力学模型

对于含有气体(V)/液体(L)/固体水合物(H)的三相体系, 当体系达到热力学平衡时, 应满足下面的条件:

$$f_i^L = f_i^V \quad (i=1, \dots, N) \quad (1)$$

$$f_j^H = f_j^V \quad (j=1, \dots, n_c) \quad (2)$$

这里,  $f$  是组分  $i$  或  $j$  的逸度;  $N$  是所有的组分;  $n_c$  是包括水在内的参与水合物形成的物质.

在上面的方程中, 气相、液相和固相的逸度可以分别由相应的热力学模型计算得出. 在本工作中, SAFT 状态方程用于气体水合物体系中气-液相平衡的计算. 而 van der Waals-Platteeuw 模型用于固相的计算.

### 1.1 SAFT 状态方程

由  $N$  个组分组成的缔合流体的过剩 Helmholtz 自由能由硬球排斥、成链、色散和缔合作用项组成:

$$A^{\text{res}} = A - A^{\text{id}} = A^{\text{hs}} + A^{\text{chain}} + A^{\text{disp}} + A^{\text{assoc}} \quad (3)$$

这里,  $A^{\text{id}}$  是与实际体系具有相同的密度和温度下理想气体的自由能.  $A^{\text{hs}}$  是相对于理想气体硬球流体的自由能.  $A^{\text{chain}}$  是硬球链形成时的自由能.  $A^{\text{disp}}$  和  $A^{\text{assoc}}$  色散和缔合作用的自由能贡献.

#### 1.1.1 硬球排斥相互作用

硬球排斥相互作用的 Helmholtz 自由能由 Boublik-Mansoori-Carnahan-Starling-Leland (BMCSL) 方程给出<sup>[20,21]</sup>:

$$\frac{A^{\text{hs}}}{NkT} = \frac{6 \sum_{i=1}^n x_i m_i}{\pi \rho_s} \left[ \frac{3\zeta_1 \zeta_2 - \zeta_2^3 / \zeta_3^2}{1 - \zeta_3} + \frac{\zeta_2^3 / \zeta_3^2}{(1 - \zeta_3)^2} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} \ln(1 - \zeta_3) \right] - \sum_{i=1}^n x_i m_i \ln(1 - \zeta_3) \quad (4)$$

这里,

$$\zeta_l = \frac{\pi}{6} \rho_n \sum_{i=1}^n x_i m_i d_{ii}^l \quad (l=1, 2, 3) \quad (5)$$

$$\rho_s = \rho_n \sum_{i=1}^n x_i m_i \quad (6)$$

这里,  $\rho_n$  是体系中分子的总数密度.  $d_{ii}$  为链节  $i$  的硬球直径, 它与软球直径  $\sigma_{ii}$  的关系是基于 Barker-Henderson 的微扰理论, 采用 Cotterman 等<sup>[22]</sup>的公式来表达:

$$\frac{d_{ii}}{\sigma_{ii}} = \frac{1 + 0.2977kT/\varepsilon_{ii}}{1 + 0.33163kT/\varepsilon_{ii} + 0.001047(kT/\varepsilon_{ii})^2} \quad (7)$$

这里  $\varepsilon_{ii}$  是 Lennard-Jones 位能参数.

#### 1.1.2 成链相互作用

由于硬球链节间共价键的形成, 对 Helmholtz 自由能的贡献采用 Chapman 等<sup>[23]</sup>给出的 SAFT 表达式:

$$\frac{A^{\text{chain}}}{NkT} = \sum_{i=1}^k x_i (1 - m_i) \ln [g_{ii}^{\text{hs}}(d_{ii})] \quad (8)$$

式中

$$g_{ii}^{\text{hs}}(d_{ii}) = \frac{1}{1 - \zeta_3} + \frac{3d_{ii}\zeta_2}{2(1 - \zeta_3)^2} + \frac{d_{ii}^2\zeta_2^2}{2(1 - \zeta_3)^3} \quad (9)$$

#### 1.1.3 色散相互作用

色散相互作用对体系 Helmholtz 自由能的贡献采用 Cotterman 等<sup>[22]</sup>(基于 Lennard-Jones 位能)给出的公式来

计算, 该式已为 Lennard-Jones 分子模拟数据所验证:

$$\frac{A^{\text{dis}}}{NkT} = \sum_{i=1}^k x_i m_i \frac{1}{T_R} (A_1^{\text{dis}} + A_2^{\text{dis}} / T_R) \quad (10)$$

这里

$$A_1^{\text{dis}} = \rho_R (-8.5959 - 4.5424 \rho_R - 2.1268 \rho_R^2 + 10.285 \rho_R^3) \quad (11)$$

$$A_2^{\text{dis}} = \rho_R (-1.9075 + 9.9724 \rho_R - 22.216 \rho_R^2 + 15.904 \rho_R^3) \quad (12)$$

$$T_R = kT / \varepsilon_x \quad (13)$$

$$\rho_R = \frac{6}{\sqrt{2\pi}} \zeta_3 \quad (14)$$

$$\varepsilon_x \sigma_x^3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \quad (15)$$

$$\sigma_x^3 = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j \sigma_{ij}^3 \quad (16)$$

$$y_i = \frac{x_i m_i}{\sum_{j=1}^n x_j m_j} \quad (17)$$

在上面的方程中, 对于不同链节间的交叉作用参数, 采用下列的混合规则:

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) / 2 \quad (18)$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} \quad (19)$$

这里  $k_{ij}$  是二元相互作用参数.

#### 1.1.4 缔合相互作用

缔合相互作用对体系 Helmholtz 自由能的贡献通过 Chapman 等<sup>[24]</sup>的表达式来给出:

$$\frac{A^{\text{assoc}}}{NkT} = \sum_i x_i \left[ \sum_A (\ln X^A - X^A / 2) + \frac{1}{2} M_i \right] \quad (20)$$

这里  $M_i$  是在分子  $i$  上缔合点的数目.  $X^A$  是在混合物中分子  $i$  并未结合在缔合点 A 上的摩尔分数, 表达式如下:

$$X^A = \left[ 1 + N_A \sum_j \sum_{B_j} x_j \rho X^{B_j} \Delta^{AB_j} \right]^{-1} \quad (21)$$

这里  $\sum_{B_j}$  表示在分子  $j$  上所有缔合点的加和.  $A_j, B_j, C_j, \dots, \sum_j$  表示所有组分的加和,  $\rho$  在溶液中分子的总摩尔密度,  $\Delta^{AB_j}$  是缔合能, 由下列表达式给出:

$$\Delta^{AB_j} = d_{ij}^3 g_{ij}(d_{ij})^{\text{seg}} \kappa^{AB_j} [\exp(\varepsilon^{AB_j} / kT) - 1] \quad (22)$$

在 Eq. 22 中,  $\kappa^{AB}$  是结合体积参数,  $\varepsilon^{AB} / k$  是缔合能参数, 我们使用下列的混合规则:

$$\kappa^{A_j B_i} = \kappa^{A B_j} = (\kappa^{A B_i} + \kappa^{A_j B_j}) / 2 \quad (23)$$

$$\varepsilon^{A_j B_i} = \varepsilon^{A B_j} = \sqrt{\varepsilon^{A B_i} \varepsilon^{A_j B_j}} \quad (24)$$

## 1.2 用于水合物相的模型

在该工作中, 我们应用以统计力学为基础的 van der Waals 和 Platteeuw 模型<sup>[2]</sup>来计算水在水合物相中的逸度, 表达式为:

$$f_W^H = f_W^{\text{MT}} \exp\left(\frac{-\Delta\mu_W^{\text{MT-H}}}{RT}\right) \quad (25)$$

其中,

$$\frac{\Delta\mu_W^{\text{MT-H}}}{RT} = \sum_{m=1}^2 [v_m \ln(1 + \sum_{j=1}^{n_c} C_{mj} f_j)] \quad (26)$$

这里,  $\Delta\mu_W^{\text{MT-H}} = \mu_W^{\text{MT}} - \mu_W^H$  表示水在空腔中和气体水合物晶格中化学位的不同.  $f_j$  是水合物形成气体在气相中的逸度.  $C_{mj}$  是 Langmuir 常数, 它体现了气-水的相互作用. 它由 John 和 Holder 给出<sup>[25]</sup>,

$$C_{mj} = \frac{4\pi}{KT} \int_0^{R_m} \exp\left(\frac{-W_{mj}(r)}{KT}\right) r^2 dr \quad (27)$$

这里,  $W_{mj}(r)$  是晶胞位能(the cell potential)函数, 由 Mckoy 和 Sinanoglu<sup>[26]</sup>给出. 当温度大于 260 K 时, Langmuir 常数采用 Parrish 和 Prausnitz<sup>[3]</sup>的表达式来描述.

水在水合物空腔中的逸度,  $f_W^{\text{MT}}$ , 通过计算水在水合物空腔中的化学位与纯水化学位的不同来获得, 方程式如下:

$$f_W^{\text{MT}} = f_W^{L^0} \exp\left(\frac{-\Delta\mu_W^{\text{MT-L}^0}}{RT}\right) \quad (28)$$

上式中,  $f_W^{L^0}$  代表纯水的逸度, 它通过 SAFT 状态方程来计算.  $\Delta\mu_W^{\text{MT-L}^0}$  的计算详见文献[5]和[17].

## 1.3 SAFT 方程的参数

对于纯的非缔合流体, SAFT 状态方程需要三个分子参数; 对于纯的缔合流体, 需要五个分子参数. 这些参数是: L-J 方阱位能参数( $\varepsilon/k$ ), 软球直径( $\sigma$ ), 分子的链节个数( $m$ ), 结合体积(bonding volume)( $\kappa^{AB}$ ), 和点 A 和点 B 之间的缔合能( $\varepsilon^{AB} / k$ ). 在当前的工作中, 正如表 1 所列出的, 对于甲烷, 乙烷, 丙烷, 丙烯和  $\text{CO}_2$  的链节参数, 我们采用 Li 和 Englezos<sup>[17,18]</sup>给出的参数; 对于乙

烯, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的链节参数, 我们通过同时拟合实验的饱和蒸汽压和液体密度<sup>[27,28]</sup>来获得. 在混合物的情况下, 使用 van der Waals 单流体混合规则来计算色散和缔合交叉作用参数. 值得注意的是本文中除了对于 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/水水合物体系, 在计算交叉作用参数时我们使用了文献[18]中的 CO<sub>2</sub>和水分子之间二元色散相互作用参数,  $k_{ij} = -0.0452$ , 对于其它的研究体系, 无需二元色散相互作用参数, 也即  $k_{ij} = 0$ .

表1 SAFT 方程中的纯流体参数

Table 1 Segment parameters for pure fluids in the SAFT equation

Fluid	$m$	$\sigma/(\times 10^{-10} \text{ m})$	$\varepsilon/k \text{ (K)}$	$\varepsilon^{\text{AB}}/k \text{ (K)}$	$\kappa^{\text{AB}}$
Water	0.982	2.985	433.91	1195.20	0.038
Methane	1.186	2.990	160.84		
Ethane	1.437	3.193	199.73		
Propane	2.367	3.078	174.07		
Ethylene	1.843	3.248	150.63		
Propylene	2.287	3.082	171.13		
CO <sub>2</sub>	1.833	2.654	165.80		
N <sub>2</sub>	1.112	3.473	90.84		
H <sub>2</sub>	0.639	3.884	32.99		
H <sub>2</sub> S	1.006	3.680	293.88	534.18	0.009

## 2 计算过程

图 1 是计算框图. 为了计算在给定的温度(或压力)下水合物平衡形成压力(或温度), (1)输入给定的温度(或压力)值, 进料组成和最初的压力(或温度)假设值; (2)进行温度-压力的闪点计算; (3)利用 Eq. 25 计算水在水合物中的逸度( $f_{\text{W}}^{\text{H}}$ ); (4)检测是否  $f_{\text{W}}^{\text{H}}$  等于水在液相或气相中的逸度. 如果逸度相等, 则假设的压力(或温度)即是水合物的平衡形成压力(或温度); 否则重新设定一个压力(或温度)的假设值, 然后返回步骤 2.

## 3 水合物平衡形成条件的预测

在当前的工作中, 在给定的温度条件下, 我们预测了 9 个体系的水合物平衡形成压力, 它们分别是: 甲烷/乙烷/水, 甲烷/丙烷/水, 甲烷/乙烯/水, 甲烷/丙烯/水, 甲烷/H<sub>2</sub>S/水, 甲烷/N<sub>2</sub>/水, 甲烷/H<sub>2</sub>/水, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/水, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/水. 表 2 给出了预测结果. 下面是预测压力绝对平均偏差(AAD)的表达式:

$$\text{AAD}(p) = \left( \frac{1}{N_p} \right) \sum_{i=1}^{N_p} \left[ \frac{p_{\text{cal}} - p_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}}} \right]_i \times 100\% \quad (29)$$

这里,  $N_p$  是数据点.

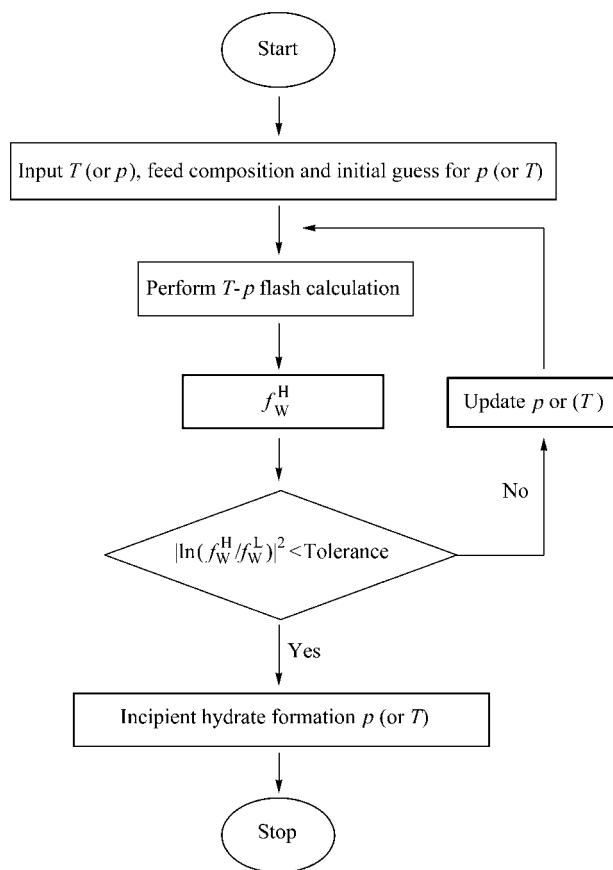


图1 气体水合物平衡形成条件的计算流程图

Figure 1 Computational flow scheme for the prediction of equilibrium gas hydrate formation condition

### 3.1 甲烷/乙烷/水

图 2 给出了甲烷/乙烷(乙烷摩尔分数为 2.2%~43.6%)二元混合气体的水合物形成压力的预测结果与实验数据. 表 2 也提供了计算的绝对平均偏差 AAD ( $p$ ). 如图

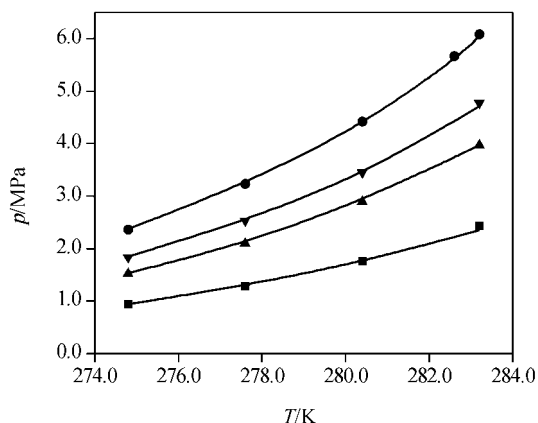


图2 甲烷/乙烷/水体系气体水合物的形成预测

Figure 2 Gas hydrate formation prediction for methane/ethane/water system

Symbols—experimental, ■ 43.6% ethane, ▲ 9.6% ethane, ▼ 5.0% ethane, ◆ 2.2% ethane; Lines—predicted

表2 水合物形成压力的预测值  
Table 2 Predictions of the hydrate formation pressures

Gas component 1	Gas component 2	$T$ -range/K	$p$ -range/MPa	AAD ( $p$ )/%	Ref.
Methane	2.2% ethane	274.8~283.2	2.365~6.088	0.76	[29]
	5.0% ethane	274.8~283.2	1.841~4.771	0.80	
	9.6% ethane	274.8~283.2	1.524~3.965	0.44	
	43.6% ethane	274.8~283.2	0.945~2.434	1.10	
	4.8% propane	274.8~283.2	0.814~2.227	1.92	[29]
	11.7% propane	274.8~283.2	0.552~1.558	3.95	
	28.8% propane	274.8~283.2	0.365~1.151	5.27	
	7.13% ethylene	273.7~283.2	2.230~6.002	0.22	[30]
	14.31% ethylene	273.7~283.2	1.800~4.640	0.33	
	35.73% ethylene	273.7~283.2	1.146~3.120	0.80	
	65.91% ethylene	273.7~283.2	0.784~3.115	0.61	
	94.40% ethylene	273.7~283.2	0.712~2.916	0.48	[30]
	0.66% propylene	273.7~283.2	2.531~6.585	1.77	
	3.40% propylene	273.7~283.2	1.421~4.121	0.13	
	7.60% propylene	273.7~283.2	1.081~3.161	0.31	[31]
	3% H <sub>2</sub> S	278.7~287.6	2.83~6.65	0.26	
6% H <sub>2</sub> S	279.3~287.1	2.21~4.79	0.64		
11% H <sub>2</sub> S	281.5~292.1	2.07~6.00	1.10		
22% H <sub>2</sub> S	279.8~287.6	1.03~2.10	0.56	[32]	
12.7% N <sub>2</sub>	282.8~295.2	7.40~31.31	2.35		
26.9% N <sub>2</sub>	273.2~294.4	3.90~34.33	0.61		
49.75% N <sub>2</sub>	273.2~291.8	4.96~33.19	1.27	[33]	
22.13% H <sub>2</sub>	274.3~278.2	3.72~5.34	1.07		
36.18% H <sub>2</sub>	274.3~278.2	4.46~6.63	1.50	[34]	
91.0% CO <sub>2</sub>	273.4~279.1	1.37~3.09	5.33		
96.5% CO <sub>2</sub>	273.1~279.4	1.22~2.89	6.65	[35]	
16.7% H <sub>2</sub>	273.9~281.6	1.58~5.15	0.46		
42.1% H <sub>2</sub>	274.6~281.4	2.77~8.31	0.29		
60.8% H <sub>2</sub>	273.9~278.4	5.56~10.74	0.36		

2和表2所示, 预测结果优秀, 总的AAD为0.78%。最小偏差仅为0.44%, 最大的偏差也仅为1.10%。

### 3.2 甲烷/丙烷/水

我们利用SAFT方程预测了甲烷/丙烷混合气体的水合物形成压力, 丙烷的摩尔分数为4.8%~28.8%, 预测的结果见表2与图3。总的AAD为3.71%。当丙烷含量为28.8%时, 偏差最大, 为5.27%。可见, 此丙烷含量的混合气体在较低的温度下, 模型的预测结果偏大。但是, 结果还是合理并令人满意的。

### 3.3 甲烷/乙烯/水

我们还利用SAFT方程对甲烷/乙烯混合气体水合物的平衡形成压力进行了计算, 乙烯的摩尔分数为7.13%~94.4%。表2与图4给出了预测结果及ADD, 总ADD为0.49%, 最小偏差仅为0.22%, 最大偏差也只有0.80%。可见, SAFT的预测效果非常优秀。

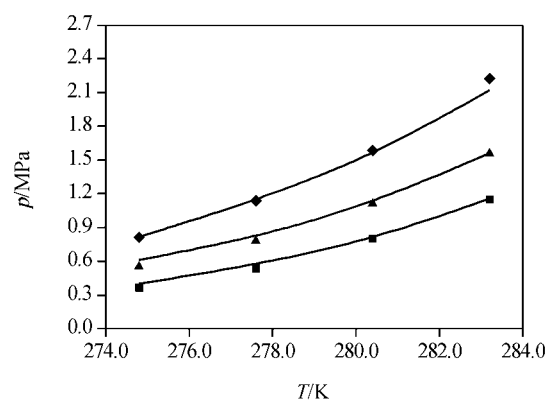


图3 甲烷/丙烷/水体系气体水合物的形成预测

Figure 3 Gas hydrate formation prediction for methane/propane/water system

Symbols—experimental, ■ 28.8% propane, ▲ 11.7% propane, ◆ 4.8% propane; Lines—predicted

### 3.4 甲烷/丙烯/水

甲烷/丙烯混合气体的水合物平衡形成压力的预测

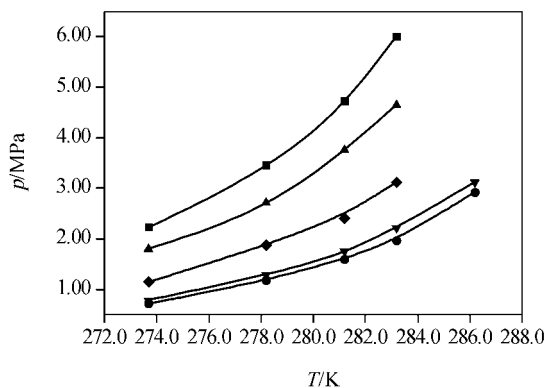


图4 甲烷/乙烯/水体系气体水合物的形成预测

Figure 4 Gas hydrate formation prediction for methane/ethylene/water system

Symbols—experimental, ■ 7.13% ethylene, ▲ 14.31% ethylene, ◆ 35.73% ethylene, ▼ 65.91% ethylene, ● 94.40% ethylene; Lines—predicted

结果见图5与表2, 丙烯的摩尔分数为0.66%~7.60%。可以看出, 对于上述丙烯浓度的混合气体水合物体系, SAFT 方程给出了相当高的计算精度, 预测的偏差范围仅为0.13%到1.77%, 这表明SAFT对甲烷/丙烯混合气体水合物的形成条件具有很强的预测功能。

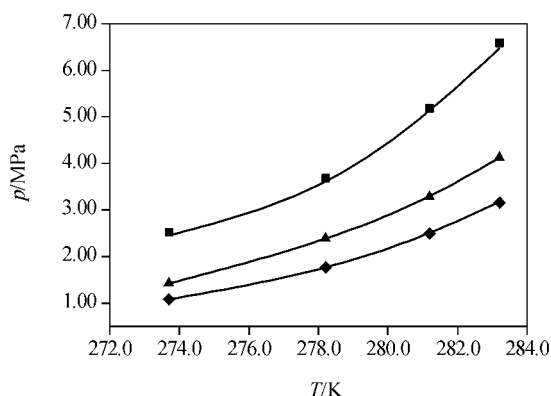


图5 甲烷/丙烯/水体系气体水合物的形成预测

Figure 5 Gas hydrate formation prediction for methane/propylene/water system

Symbols—experimental, ■ 0.66% propylene, ▲ 3.40% propylene, ◆ 7.60% propylene; Lines—predicted

### 3.5 甲烷/H<sub>2</sub>S/水

表2与图6给出了甲烷/H<sub>2</sub>S水合物形成条件的SAFT计算结果以及实验数据, H<sub>2</sub>S的摩尔分数为3%~22%。总ADD仅为0.64%, 与实验数据相比较, 预测结果非常理想。当H<sub>2</sub>S浓度为3%时, 偏差最小, 仅为0.26%。当H<sub>2</sub>S浓度为11%时偏差最大, 也仅为1.10%。

### 3.6 甲烷/N<sub>2</sub>/水

我们还利用SAFT方程进行了甲烷/N<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>的摩尔分数为12.7%~49.8%)混合气体水合物平衡生成条件的预测。正如表2和图7所示, 计算结果和实验数据吻合。总ADD为1.41%。

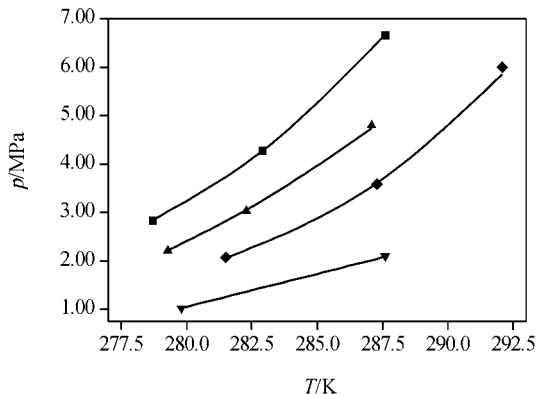


图6 甲烷/H<sub>2</sub>S/水体系气体水合物的形成预测

Figure 6 Gas hydrate formation prediction for methane/H<sub>2</sub>S/water system

Symbols—experimental, ■ 3% H<sub>2</sub>S, ▲ 6% H<sub>2</sub>S, ◆ 11% H<sub>2</sub>S, ▼ 22% H<sub>2</sub>S; Lines—predicted

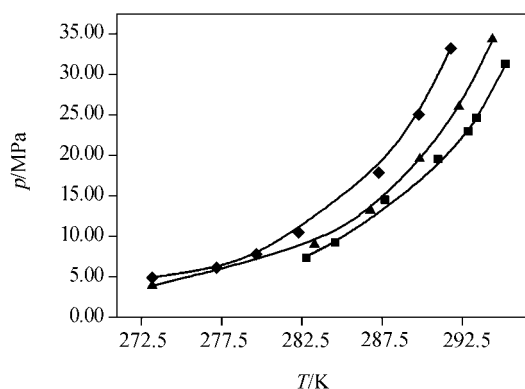


图7 甲烷/N<sub>2</sub>/水体系气体水合物的形成预测

Figure 7 Gas hydrate formation prediction for methane/N<sub>2</sub>/water system

Symbols—experimental, ■ 12.70% N<sub>2</sub>, ▲ 26.90% N<sub>2</sub>, ◆ 49.75% N<sub>2</sub>; Lines—predicted

### 3.7 甲烷/H<sub>2</sub>/水

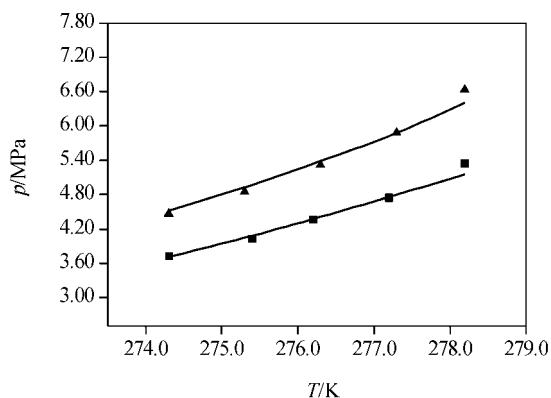
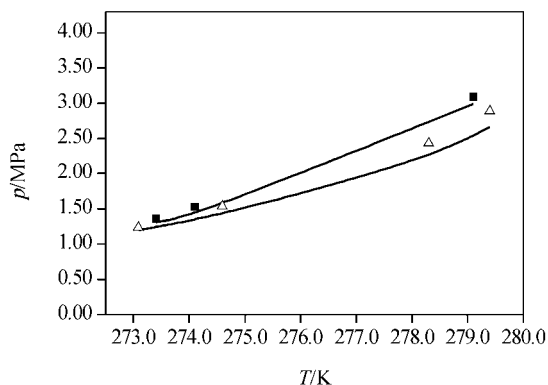
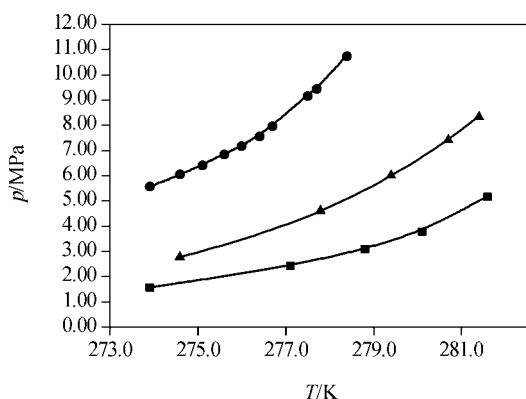
图8给出了二元甲烷/H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>的摩尔分数为22.1%~36.2%)混合气体水合物的平衡形成压力的实验数据与预测结果。表2给出了计算的ADD。从上述图表中可以看出, 预测结果和实验数据非常一致。总ADD为1.29%。偏差范围为1.07%~1.50%。

### 3.8 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/水

CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>水合物平衡形成压力的预测结果如图9所示, CO<sub>2</sub>的摩尔分数分别为91.0%与96.5%, 在这两个浓度下, SAFT的预测结果非常令人满意, 偏差分别为1.63%与1.07%。

### 3.9 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/水

CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/water (CO<sub>2</sub>摩尔分数为16.7%~60.8%)的水合物平衡形成压力的预测与实验数据在表2与图10中给出, 可以看出, 预测的结果与实验数据非常吻合, 总ADD为0.37%。这也说明了SAFT对二氧化碳/氢气混合

图8 甲烷/H<sub>2</sub>/水体系气体水合物的形成预测Figure 8 Gas hydrate formation prediction for methane/H<sub>2</sub>/water systemSymbols—experimental, ■ 22.13% H<sub>2</sub>, ▲ 36.18% H<sub>2</sub>; Lines—predicted图9 N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/水体系气体水合物的形成预测Figure 9 Gas hydrate formation prediction for N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/water systemSymbols—experimental, ■ 91.0% CO<sub>2</sub>, Δ 96.5% CO<sub>2</sub>; Lines—predicted图10 H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/水体系气体水合物的形成预测Figure 10 Gas hydrate formation prediction for H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/water systemSymbols—experimental, ■ 16.7% H<sub>2</sub>, ▲ 42.1% H<sub>2</sub>, ● 60.8% H<sub>2</sub>; Lines—predicted

气体(整体煤气化联合循环(IGCC)发电过程中的合成气的主要组分)水合物形成条件的预测是非常成功的。

## 4 讨论

以上的计算表明 SAFT 状态方程结合 van der Waals-Platteeuw 模型对二元混合气体水合物的形成条件的预测是非常成功的. 这说明该模型不仅能够很好地预测醇类添加剂对气体水合物形成的抑制影响, 正如我们上一个工作所描述的<sup>[19]</sup>, 而且成功地进行了非抑制剂存在下混合气体水合物平衡形成条件的预测. 当前的模型具有坚实的理论基础和相当可靠的预测功能. 虽然在当前的工作中, 模型仅对工业中常用的几种混合气体的水合物体系进行了计算, 但我们相信它同样可以应用于其它混合气体. 因此, SAFT 是一个非常有前途的, 便于工业应用的模型.

## 5 结论

在当前的工作中, 使用 SAFT 状态方程结合 van der Waals-Platteeuw 模型成功地对 9 种二元混合气体的平衡形成条件进行了预测, 预测结果与实验数据吻合. 在 SAFT 方程中, 除了在二氧化碳/氢气/水水合物体系, 我们使用了 CO<sub>2</sub> 和水分子之间二元色散相互作用参数, 对于其它体系的预测, 我们仅仅使用纯组分的分子参数, 而无需二元相互作用参数.

## References

- Sloan, E. D. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker, New York, **1998**.
- van der Waals, J. H.; Platteeuw, J. C. *Adv. Chem. Phys.* **1959**, 2, 1.
- Parrish, W. R.; Prausnitz, J. M. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1972**, 11, 26.
- Ng, H. I.; Robinson, D. B. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1976**, 15, 293.
- Holder, G. D.; Gorbun, G.; Papadopoulos, K. D. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1980**, 19, 282.
- John, V. T.; Papadopoulos, K. D.; Holder, G. D. *AIChE J.* **1985**, 31, 252.
- Hammerschmidt, E. G. *Ind. Eng. Chem.* **1934**, 26, 851.
- Anderson, F. E.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1986**, 32, 1321.
- Englezos, P.; Huang, Z.; Bishnoi, P. R. *J. Can. Pet. Technol.* **1991**, 30, 148.
- Treble, M. A.; Bishnoi, P. R. *Fluid Phase Equilib.* **1988**, 40, 1.
- Nasrifar, K.; Moshfeghian, M.; Maddox, R. N. *Fluid Phase Equilib.* **1998**, 146, 1.
- Zuo, J. Y.; Zhang, D.; Ng, H.-J. *Energy Fuels* **2000**, 14, 19.
- Fürst, W.; Renon, H. *AIChE J.* **1993**, 39, 335.
- Wertheim, M. S. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 7323.
- Muller, E. A.; Gubbins, K. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**,

- 40, 2193.
- 16 Voutsas, E. C.; Boulougouris, G. C.; Economou, I. G.; Tsasios, D. P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 797.
- 17 Li, X.-S.; Englezos, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 4953.
- 18 Li, X.-S.; Englezos, P. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *224*, 111.
- 19 Li, X.-S.; Wu, H.-J.; Englezos, P. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2131.
- 20 Boublik, T. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 471.
- 21 Mansoori, G. A.; Carnahan, N. F.; Starling, K. E.; Leland, T. W. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1523.
- 22 Cotterman, R. L.; Schwarz, B. J.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1986**, *32*, 1787.
- 23 Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. *Fluid Phase Equilib.* **1989**, *52*, 31.
- 24 Chapman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 1709.
- 25 John, V. T.; Holder, G. D. *J. Chem. Phys.* **1982**, *96*, 455.
- 26 Mckoy, V.; Sinanoglu, O. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2946.
- 27 Smith, B. D.; Srivastava, R. *Thermodynamic Data for Pure Compounds, Halogenated Hydrocarbons and Alcohols, Physical Science Data 25, Part B*, Elsevier Science Pub. Co., New York, **1986**.
- 28 Beaton, C. F.; Hewitts, G. F. *Physical Property Data for the Design Engineer*, Hemisphere Pub., New York, **1989**.
- 29 Deaton, W. M.; Frost, E. M. Jr. *U. S. Bureau of Mines Monograph*, Vol. 8, **1946**, p. 101.
- 30 Ma, C.-F.; Chen, G.-J.; Wang, F.; Sun, C.-Y.; Guo, T.-M. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *191*, 41.
- 31 Noaker, L. J.; Katz, D. L. *Trans. AIME.* **1954**, *201*, 237.
- 32 Jhaveri, J.; Robinson, D. B. *Can. J. Chem. Eng.* **1965**, *43*, 75.
- 33 Zhang, S.-X.; Chen, G.-J.; Ma, C.-F.; Yang, L.-Y.; Guo, T.-M. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 908.
- 34 Fan, S.-S.; Guo, T.-M. *J. Chem. Eng. Data* **1999**, *44*, 829.
- 35 Kumar, R.; Wu, H.-J.; Englezos, P. *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *244*, 167.

(A0604255 LI, W. H.; DONG, H. Z.)