

## 研究论文

## 含氢气体水合物生成条件的测定和计算

张世喜 陈光进 杨兰英 马昌峰 郭天民

(石油大学流体高压相态及物性研究室, 北京 102200)

**摘 要** 利用全透明蓝宝石水合物静力学实验装置测定了 12 组含氢气体混合物(包括 5 个二元系、4 个三元系和 3 个四元系)在纯水中的水合物生成条件。将 Chen-Guo 水合物模型应用于含氢体系水合物生成条件的计算, 计算中选用 PR 状态方程以及刘昆元和汪文川提出的混合规则计算含氢气体混合物的组分逸度系数, 并对混合规则中的二元交互作用参数进行了重新回归。实验测定的 12 组含氢气体混合物水合物生成条件的计算结果和实验结果符合得很好。

**关键词** 水合物 氢气 状态方程 混合规则**中图分类号** TQ 013. 1**文献标识码** A**文章编号** 0438-1157(2003) 01-0024-05MEASUREMENT AND CALCULATION OF HYDRATE FORMATION  
CONDITIONS FOR GAS MIXTURES CONTAINING HYDROGEN

ZHANG Shixi, CHEN Guangjin, YANG Lanying, MA Changfeng and GUO Tianmin

(High-pressure Fluid Phase Behavior and Property Research Laboratory,  
University of Petroleum, Beijing 102200, China)

**Abstract** Hydrate formation conditions of twelve synthetic hydrogen + hydrocarbon gas mixtures ( $H_2 + CH_4$ ,  $H_2 + C_3H_8$ ,  $H_2 + CH_4 + C_3H_8$ ,  $H_2 + CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8$ ) were measured in a sapphire cell using the "pressure search" method. The experimental temperature range was 274 — 280 K, and the pressure range was 0.65 — 7.0 MPa. The hydrogen content in the gas mixtures varied from 22% to 92% (mol). By using PR equation of state and suitable mixing rule, the Chen-Guo's hydrate model was extended to calculate the hydrate formation conditions of the hydrogen-containing systems. Satisfactory agreement between experimental data and calculated results were achieved.

**Keywords** hydrate, hydrogen, equation of state, mixing rule

## 引 言

含氢气体混合物在炼油和石油化工工业以及煤液化和煤气化过程中十分常见。纯  $H_2$  由于其分子直径太小, 因而不能生成水合物。但是含有  $H_2$  和轻烃( $CH_4$ ,  $C_2H_6$  及  $C_3H_8$  等)的气体混合物能生成水合物, 而水合物相中没有  $H_2$  存在, 所以可在较温和的条件下(较低的压力和 0 °C 以上的温度)利

用水合物法分离  $H_2$  和轻烃。在水合物法分离过程中, 相平衡数据(水合物生成条件)是十分重要的基础数据。但是, 目前文献中报道的关于含氢气体水合物生成条件的数据很少<sup>[1~3]</sup>。本文测定了 12 组自行配制的含氢气体混合物的水合物生成条件, 并用计算水合物生成条件的理论模型进行了预测。

2001-03-30 收到初稿, 2002-03-26 收到修改稿。

**联系人及第一作者:** 张世喜, 男, 28 岁, 硕士。**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (No. 29806009, 20176028)。**Received date:** 2001-03-30.**Corresponding author:** ZHANG Shixi.**Foundation item:** supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29806009, 20176028).

1 实验测定

1.1 实验方法

所用装置为全透明高压蓝宝石水合物静力学实验装置。实验装置示意图如图 1 所示。

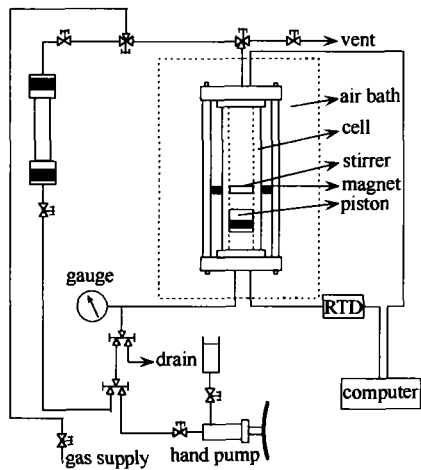


Fig. 1 Scheme of experimental apparatus  
DP—differential pressure transducer;  
RTD—resistance thermocouple detector

本实验采用的水合物生成条件测定方法为“压力搜索法”，即当空气浴内的温度稳定以后，保持体系的温度不变，改变体系的压力，以搜索平衡条件。首先设定好空气浴的温度，然后加压到该温度下预测的水合物生成压力以上，使得大量的水合物在短时间内生成。然后逐渐降低体系压力，使部分水合物晶体分解，当釜内只剩下极少量水合物晶体时停止调节压力。若体系的温度和压力在较长时间内(4~6 h 以上)维持恒定且体系中仍有微量的水合物晶体存在，则此时的温度和压力即可认为是该体系水合物生成的平衡条件。

1.2 实验样品的准备

混合气体样品按摩尔分数配制。对已配好的混合气体样品使用 HP5880A 型气相色谱仪进行组成分析，平行分析所得的混合气体  $y_i$  绝对误差小于 0.01%。气体样品的编号及组成见表 1。

1.3 实验结果及讨论

共测定了 12 组含  $H_2$  气体混合物在纯水水中的水合物生成条件。图 2~图 5 分别是 12 个不同组成的气体混合物的水合物生成条件曲线。可以看出，同一温度下烃和  $H_2$  混合物的水合物生成压力要高于相应的烃的水合物生成压力，而且，随着

Table 1 Hydrogen+hydrocarbon gas mixtures studied

| Mixture | $y_i/\%$ |        |          |          |
|---------|----------|--------|----------|----------|
|         | $H_2$    | $CH_4$ | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ |
| M1      | 36.18    | 63.82  | —        | —        |
| M2      | 22.13    | 77.87  | —        | —        |
| M3      | 87.22    | —      | —        | 12.78    |
| M4      | 81.64    | —      | —        | 18.36    |
| M5      | 77.10    | —      | —        | 22.90    |
| M6      | 57.54    | 23.87  | —        | 18.59    |
| M7      | 60.17    | 21.88  | —        | 17.95    |
| M8      | 82.43    | 9.05   | —        | 8.52     |
| M9      | 89.11    | 6.37   | —        | 4.41     |
| M10     | 70.82    | 16.55  | 6.09     | 6.54     |
| M11     | 76.14    | 12.36  | 4.58     | 6.92     |
| M12     | 88.93    | 4.31   | 1.93     | 3.83     |

$H_2$  浓度的增加，生成压力增加得更为显著。一般认为  $H_2$  分子直径太小，不足以支撑由水分子通过氢键形成的笼型晶体结构，因而不能生成水合物，而气相中  $H_2$  的存在降低了烃类组分逸度( $\bar{f}_i$ )，从而使整个气体混合物的水合物生成压力增加。

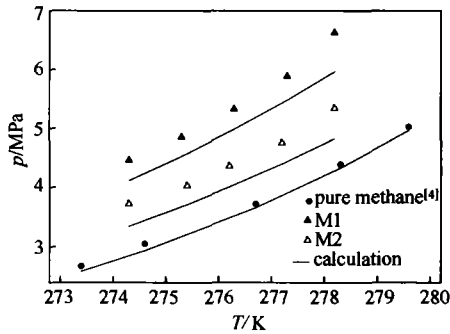


Fig. 2 Hydrate formation conditions of hydrogen + methane gas mixtures

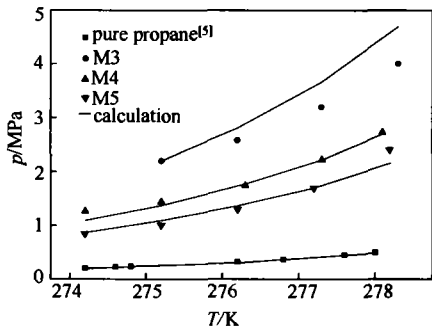


Fig. 3 Hydrate formation conditions of hydrogen + propane gas mixtures

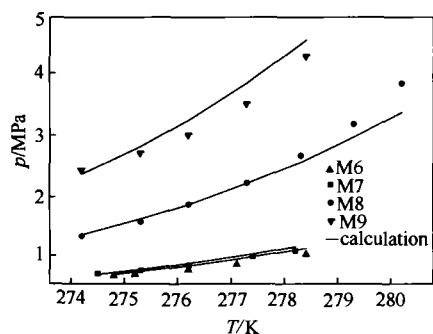


Fig. 4 Hydrate formation conditions of hydrogen + methane + propane gas mixtures

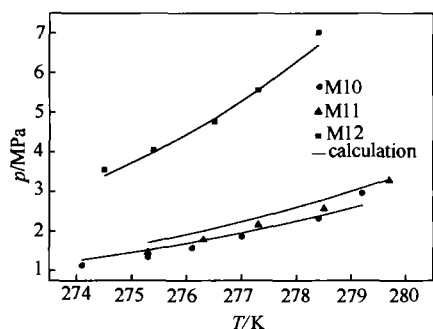


Fig. 5 Hydrate formation conditions of hydrogen + methane + ethane + propane gas mixtures

## 2 理论计算

### 2.1 理论模型

对于含有  $H_2$  的气体混合物水合物生成条件的计算, 一般认为  $H_2$  不生成水合物且很难溶于水, 因而只考虑  $H_2$  对气相中其他组分的  $\bar{f}_i$  的影响. Yamanlar 等<sup>[6]</sup> 采用 Sloan 的水合物生成条件计算程序 CSMHYD<sup>[7]</sup>, 用假临界参数法<sup>[8]</sup> 对一些含有  $H_2$  的气体混合物的水合物生成压力进行了计算, 结果并不特别令人满意. 本文采用 Chen-Guo<sup>[9]</sup> 水合物模型, 模型的基本形式如下所述.

由气体混合物形成的基础水合物可看成是由几个基础水合物组分组成的固体溶液.

因为相同结构的不同基础水合物的摩尔体积非常接近, 所以基础水合物混合物的过剩体积和过剩熵非常接近于零. 如再忽略水合物之间的相互作用, 则可将基础水合物的混合物看成理想溶液. 该模型的基本数学表达式如下

$$\bar{f}_i = x_i f_i^0 (1 - \sum_j \theta_j)^{\phi_i}$$

$$\sum_j \theta_j = \frac{\sum_j \bar{f}_j C_{Lj}}{1 + \sum_j \bar{f}_j C_{Lj}}$$

$$\sum_i x_i = 1.0 \quad (1)$$

式中  $f_i^0$  的计算可参见文献[9].

### 2.2 状态方程及混合规则

在含  $H_2$  体系中, 组分具有高度的非对称性,  $H_2$  作为超临界气体而存在, 因此要对已有的状态方程(EOS)中的参数和混合规则做特殊处理, 才能进行相平衡计算.

立方型 EOS 由于准确、简便, 获得了广泛的应用, 而 Peng-Robinson 方程(PR-EOS)<sup>[10]</sup> 是一个广泛使用的立方型 EOS, 为使之应用于含  $H_2$  系统, 刘昆元和汪文川<sup>[11]</sup> 提出了一个新的混合规则. 本文在计算含  $H_2$  体系的水合物生成条件时选用 PR-EOS 以及新的混合规则计算气体的组分逸度  $\bar{f}_i$ .

在含  $H_2$  体系中,  $H_2$  往往作为超临界组分存在, 此时 PR-EOS 中  $H_2$  的引力项参数  $a$  需要修正. 本文在计算含  $H_2$  混合物的组分逸度时, 参数  $a$  的表达式采用了 Boston 与 Mathias<sup>[12]</sup> 提出的外推公式

$$a_H = 0.45724 (R^2 T_{c,H}^2 / p_{c,H}) \{ \exp[c_H (1 - T_{r,H}^{d_H})] \}^2 \quad (2)$$

对于  $H_2$ , 式中  $c_H$  和  $d_H$  的值取刘昆元和汪文川<sup>[11]</sup> 推荐的数值, 即:  $c_H = 1.226$ ,  $d_H = 0.184$ .

其他组分的引力项参数  $a$  和斥力项参数  $b$  计算见文献[10].

混合规则形式如下

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (3)$$

其中

$$a_{ij} = (1 - k_{aij}) (a_i a_j)^{0.5}$$

$$b_{ij} = \left( 1 - k_{bij}^0 - k_{bij}^1 \frac{T}{1000} \right) \left[ \frac{1}{2} (b_i^{1/3} + b_j^{1/3}) \right]^3 \quad (4)$$

各烃类组分间的  $k_{aij}$  列于表 2.  $k_{bij}^0$  以及  $k_{bij}^1$  均取为零. 烃类和  $H_2$  之间的交互作用参数  $k_{aij}$ 、 $k_{bij}^0$  和  $k_{bij}^1$  由实验数据回归得到, 见表 3.

Table 2 Parameter  $k_{aij}$  between two hydrocarbons

| Component                     | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> |
|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| CH <sub>4</sub>               | 0               | 0.01                          | 0.023                         |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 0.01            | 0                             | 0.0031                        |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 0.023           | 0.0031                        | 0                             |

Table 3 Parameter  $k_{ij}$  between hydrogen and hydrocarbons

| Component                     | $k_{aij}$ | $k_{bij}^0$ | $k_{bij}^1$ |
|-------------------------------|-----------|-------------|-------------|
| CH <sub>4</sub>               | 0.381     | 0.750       | 0.858       |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | -1.273    | 0.043       | -0.543      |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | -2.304    | 0.401       | 0.231       |

Table 4 Calculation of hydrate formation conditions for gas mixtures containing hydrogen

| Mixtures | Temperature range/K | Pressure range/MPa | Number of data | AAD <i>p</i> /% | AAD <i>T</i> /% |
|----------|---------------------|--------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| M1       | 274.3—278.2         | 4.46—6.63          | 5              | 7.53            | 0.29            |
| M2       | 274.3—278.2         | 3.72—5.34          | 5              | 8.63            | 0.34            |
| M3       | 275.2—278.3         | 2.20—4.00          | 4              | 10.06           | 0.14            |
| M4       | 274.2—278.1         | 1.26—2.72          | 5              | 4.14            | 0.07            |
| M5       | 274.2—278.2         | 0.85—2.40          | 5              | 5.12            | 0.08            |
| M6       | 274.8—278.4         | 0.65—1.08          | 5              | 9.60            | 0.21            |
| M7       | 274.5—278.2         | 0.70—1.15          | 5              | 4.16            | 0.10            |
| M8       | 274.2—280.2         | 1.44—4.44          | 7              | 4.20            | 0.10            |
| M9       | 274.2—278.4         | 2.74—4.98          | 5              | 6.46            | 0.14            |
| M10      | 274.1—279.2         | 1.14—2.96          | 6              | 8.92            | 0.21            |
| M11      | 275.3—279.7         | 1.46—3.28          | 5              | 9.94            | 0.21            |
| M12      | 274.5—278.4         | 3.56—7.02          | 5              | 2.46            | 0.05            |

Note:  $AADp = \frac{p_{cal} - p_{exp}}{p_{exp}} \times 100\%$ ,  $AADT = \frac{T_{cal} - T_{exp}}{T_{exp}} \times 100\%$ .

2.3 计算结果及讨论

利用 Chen-Guo 水合物生成条件预测理论模型<sup>[9]</sup>, 采用 PR-EOS 以及刘昆元和汪文川<sup>[11]</sup>提出的混合规则对实验测定的 12 个含 H<sub>2</sub> 气体混合物的生成压力进行了计算, 计算所得的压力误差和温度误差列于表 4。对各个体系的水合物生成压力计算以后, 将每个混合物的水合物生成压力的实验值与计算值分别对温度作图, 见图 2~图 5。

表 4 的计算结果和图 2~图 5 表明, Chen-Guo 水合物模型结合 PR-EOS 和新的混合规则能够很好地预测含 H<sub>2</sub> 气体混合物的水合物生成条件。对于 H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub> 体系, 计算误差较大, 这是因为该体系的生成压力较高, 组分逸度系数很难算准。对于多元体系, 在 CH<sub>4</sub> 浓度不高时计算值与实验值符合得很好, 当 CH<sub>4</sub> 浓度较高时计算压力与实验压力相差较大。

3 结 论

(1) 实验测定了 12 组含 H<sub>2</sub> 气体混合物的水合物生成条件, 包括 H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>+C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 体系。

(2) 利用 Chen-Guo 模型, 选用 PR-EOS 和新的混合规则, 并对混合规则中的二元交互作用参数重新回归, 对实验测定的水合物生成条件数据进行了计算, 结果表明计算值与实验值符合得较好。

符 号 说 明

- a*——PR 方程引力项参数, Pa·mol<sup>2</sup>·m<sup>-6</sup>
- b*——PR 方程斥力项参数, m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>
- C<sub>L</sub>*——Langmuir 等温吸附常数

- c*, *d*——氢气引力项参数 *a* 表达式中常数
- f*<sup>o</sup>——纯气体生成基础水合物时的逸度, MPa
- f<sub>i</sub>*——混合物中组分 *i* 逸度, MPa
- k<sub>aj</sub>*, *k<sub>bj</sub>*<sup>0</sup>, *k<sub>bj</sub>*<sup>1</sup>——分别为混合规则中计算 *a*、*b* 的二元交互作用参数
- p*——压力, MPa
- p<sub>c</sub>*——临界压力, MPa
- R*——气体常数, J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>
- T*——温度, K
- T<sub>c</sub>*——临界温度, K
- T<sub>r</sub>*——对比温度
- x<sub>i</sub>*, *y<sub>i</sub>*——分别为基础水合物、气体混合物中组分 *i* 的摩尔分数
- α*——水合物结构参数
- θ*——客体分子占据连接孔的分率

下角标

- cal —— 计算值
- exp —— 实验值
- H —— 氢气
- i*, *j* —— 分别为组分 *i*, *j*

References

1 Holder G D, Stephenson J L, Joyce J J, John V T, Kamath V A, Malekar S. Formation of Clathrate Hydrates in Hydrogen-rich Gases. *Ind. Eng. Chem.*, 1983, **22**: 170—171

2 Ng H J, Robinson D B. The Measurement and Prediction of Hydrate Formation in Liquid Hydrocarbon-water Systems. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, **15** (4): 293—298

3 Parrish W R, Prausnitz J M. Dissociation Pressure of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1972, **11** (1): 26—35

4 Adisasmito S, Frank R J, Sloan E D. Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 1991, **36**: 68—71

5 Thakore J L, Holder G D. Solid-Vapor Azeotropes in Hydrate Forming Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, **26**: 462—469

- 6 Yamanlar S, Poettmann F H, Sloan E D. Control Hydrate Formation. *Hydrocarbon Processing*, 1991, **70** (9): 155—161
- 7 Sloan E D Jr. Clathrate Hydrates of Natural Gases. New York: Marcel Dekker, Inc., 1990
- 8 Prausnitz J M. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Englewood Cliffs, N J: John Wiley, 1969. 391
- 9 Chen Guangjin (陈光进), Ma Qinglan (马庆兰), Guo Tianmin (郭天民). A New Mechanism for Hydrate Formation and a Simplified Hydrate Thermodynamic Model. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2000, **51** (5): 626—631
- 10 Peng DY, Robinson DB. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 1976, **15** (1): 59—64
- 11 Liu Kunyuan (刘昆元), Wang Wenchuan (汪文川). Calculations of Vapor-Liquid Equilibria of Hydrogen-containing Systems With Peng-Robinson Equation of State-modification of Parameters for the Supercritical Gas. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 1989, **40** (1): 73—81
- 12 Boston J F, Mathias P M. Phase Equilibria in a Third-generation Process Simulator. In: the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, Berlin (West), March, 1980

## 信息与交流

### 日本开发成功氟化合物工艺技术

日本旭硝子公司成功开发出一种直接氟化的技术。该工艺与现存的技术相比较,可极大地简化生产工艺,通过一种独立开发的反应控制工艺可以得到氟化合物,无须采用多段反应工艺,而且以前不能生产的氟化合物现在可以生产了。该工艺将吹送的氟气体限定在目标材料上,在此直接氟化,生产出氟化产品。由于氟气体活性极高,难以操作,因此,使用其他化合物如果不进行多步反应,则不能获得目标材料。

### 韩国开发出防止 PVC 增塑剂释放技术

据《朝鲜日报》报道,韩国汉城大学成功开发了一种新技术,解决了聚氯乙烯(PVC)产品释放增塑剂影响人体健康的问题。

韩国汉城大学材料工学部郭永烨教授 10 日表示,他所领导的研究小组已经成功开发出防止 PVC 增塑剂释放的技术,新技术可以将增塑剂牢固地固定在 PVC 分子内。经韩国生活用品试验研究院测试,采用新技术制造的 PVC 产品增塑剂的释放量几乎为零。

某些邻苯二甲酸盐作为 PVC 制品增塑剂具有相当的生物积累性,它们的代谢物和降解产品可能损害人体健康,比如导致内分泌失调等后果,所以被称为环境激素。

为了减少环境激素的影响,人们正多方努力,限制 PVC 制品的使用范围,并寻找其替代物。如果新技术投入应用,有望使年产量为 1500 万吨的 PVC 工业发生深刻变化。

(摘自“中国化工信息网”)