

文章编号:0253 – 4339(2016) 05 – 0033 – 06
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2016. 05. 033

制冷剂气体水合物相平衡分解条件预测

杨 行 李 璞 张龙明 李 娜

(西安交通大学化工学院 热流科学与工程教育部重点实验室 西安 710049)

摘 要 本文从理论方面探究制冷剂气体水合物的相平衡分解条件,应用经典的 van der Waals-Platteeuw 水合物热力学模型预测了 R22,R23,R125 和 R143a 水合物的分解条件。在模型预测过程中,应用 SRK 状态方程对气相和液相进行了模拟计算。该模型预测结果与实验数据误差分别为 1. 21% ,2. 84% ,2. 23% 和 1. 02% ,并得到了制冷剂水合物相平衡图及四相平衡点。同时对制冷剂水合物分解热进行了计算,对比发现Ⅱ型制冷剂水合物的分解热大于Ⅰ型。

关键词 气体水合物;制冷剂;相平衡;热力学模型

中图分类号:TB61⁺1; TB61⁺2

文献标识码:A

Thermodynamic Model for Predicting Phase Equilibrium of Refrigerant Gas Hydrates

Yang Hang Li Pu Zhang Longming Li Na

(School of Chemical Engineering and Technology, Key Laboratory of Thermo-fluid Science and Engineering, Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, China)

Abstract This study aims to investigate the phase equilibrium of refrigerant gas hydrates based on thermodynamic theory. A thermodynamic model based on the van der Waals-Platteeuw model is used to predict the hydrate dissociation conditions. Refrigerants modeled in this study include R22, R23, R125 and R143a. The SRK equation of state is employed for modeling the vapor and fluid phases. The deviation values between model predictions and the experimental data are 1. 21% , 2. 84% , 2. 23% and 1. 02% , respectively. The phase equilibrium diagram of refrigerant hydrates and quadruple points are obtained. Decomposition heat of refrigerant hydrates is calculated. It is found that the decomposition heat of type Ⅱ refrigerant hydrates is higher than that of type Ⅰ.

Keywords gas hydrate; refrigerant; phase equilibrium; thermodynamic model

随着经济的快速发展,电力系统的供需矛盾日趋严重,白天用电高峰期电力资源紧缺,夜晚用电低谷期电力资源过剩,电力资源得不到有效利用。电力供需矛盾的问题为蓄冷空调技术提供了广阔的发展前景,蓄冷工质的研究对蓄冷空调技术的发展至关重要,常用的蓄冷工质如冰、共晶盐和水等,它们的缺点分别是蓄冷效率低、蓄冷密度低和热交换效率低^[1-2]。研究发现,制冷剂气体水合物在冰点以上发生相变(5~12℃),具有较大的蓄冷能力(蓄冷密度与冰相近)。自从被提出应用于蓄冷空调技术以来,制冷剂气体水合物作为一种理想的蓄冷工质而受到广泛的关注和研究^[3]。气体水合物是一种笼型包合物,由水分子(主体分子)与其他气体分子(客体分子)组成。水分子由于氢键作用在高压、低温条件下

形成大小不同的多面体空穴,气体分子如甲烷、乙烷及其他碳氢化合物作为客体分子填充在空穴之中,形成一种稳定的水合物结构^[4-5]。根据水分子的空间分布特征以及客体水合物分子的大小可以把目前已发现的气体水合物晶体结构分为三类,即Ⅰ型、Ⅱ型和H型^[6]。

相平衡热力学是制冷剂气体水合物研究的一个重要领域,热力学研究的主要目标是获得水合物的相平衡数据及其稳定存在的条件范围,故相平衡热力学的研究有助于制冷剂气体水合物应用于基于水合物蓄冷的蓄冷空调技术。图1所示为制冷剂气体水合物相平衡示意图^[7],图中R、W和H分别表示制冷剂、水、水合物三种物质,G、L和S分别表示气、液、固三种相态,三平衡线的交点Q₁

基金项目:国家自然科学基金(51176154)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51176154).)

收稿日期:2016年3月15日

和 Q_2 分别为 $R(G)-W(S)-H-W(L)$ 和 $R(G)-R(L)-H-W(L)$ 四相共存点。 CQ_2 和 Q_2D 线近似可以认为是制冷剂的气液平衡线(水合物相和水相中水的蒸气压很低,可以忽略)。制冷剂气体水合物平衡相图的 $R(G)-H-W(S)$ 和 $R(G)-H-W(L)$ 为两条三相平衡线,即图中的 AQ_1 和 Q_1Q_2 线,对这两条平衡线进行模型预测可以得到制冷剂水合物的分解条件。

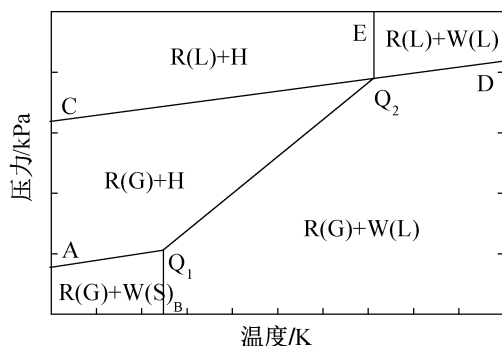


图 1 制冷剂气体水合物相平衡示意图

Fig. 1 Phase equilibrium diagram of refrigerant gas hydrates

Javanmardi J 等^[8]通过实验获得了 R22 的相平衡数据,并与理论模型进行了对比验证,结果表明高浓度的丙酮对 R22 水合物形成有抑制作用。Hashimoto S 等^[9]对制冷剂 R134a, R125 和 R143a 水合物进行了相平衡实验,获得了这三种水合物三相平衡数据以及四相平衡点 Q_2 。Liang Deqing 等^[10]利用恒温操作法对制冷剂 R134a, R141b 和 R152a 气体水合物的热力学生成条件进行较完整的实验测量,首次获得 R141b 和 R152a 水合物在冰点以下的三相平衡数据以及四相平衡点 Q_2 。Eslamimanesh A 等^[11]提出了一种简化的热力学模型计算 R152a, R141b 和 R32 水合物的分解条件,该模型在 vdW-P 模型的基础上假设气相为理想气体,并忽略气相中的水分和水相中的气体组分,结果表明该模型可以较合理地预测制冷剂气体水合物的分解条件。

本文利用经典的 vdW-P 气体水合物热力学模型结合 SRK 状态方程模拟预测 R22, R23, R125 和 R143a 等制冷剂气体水合物的分解条件,并绘制了平衡相图,根据相图计算得到了气体水合物的四相平衡点 Q_2 ,并利用 Clapeyron 方程计算得到了制冷剂气体水合物的分解热值。结合本文的研究工作,可以对制冷剂气体水合物进行模型预测,有助于基于水合物蓄冷空调系统的设计。

1 热力学模型

1.1 vdW-P 模型

van der Waals 和 Platteeuw 利用巨正则配分函数描述气体分子在水合物晶体孔穴中的分布情况,建立了具有统计热力学基础的相平衡理论模型(vdW-P 模型),他们因此成为水合物热力学理论的创始人,vdW-P 模型也被看作是将统计热力学用于描述实际体系的成功范例,到目前为止几乎所有的气体水合物相平衡计算模型都是在 vdW-P 模型的基础上发展起来的^[12]。

根据相平衡理论,处于相平衡体系中的每个组分在各相中的化学势是相等的。当制冷剂气体水合物处于 $R(G)-H-W(L/S)$ 三相平衡时,水在水合物相中的化学势等于其在富水相(液相水或冰)中的化学势,即:

$$\mu_w^H = \mu_w^{L/S} \quad (1)$$

以水在空水合物晶格(水合物晶格孔穴未被占据的假定状态)中的化学势 μ^B 为参考态,相平衡约束条件可以写为:

$$\Delta\mu_w^H = \Delta\mu_w^{L/S} \quad (2)$$

其中:

$$\Delta\mu_w^H = \mu^B - \mu_w^H \quad (3)$$

$$\Delta\mu_w^{L/S} = \mu^B - \mu_w^{L/S} \quad (4)$$

vdW-P 模型利用统计热力学中的巨正则配分函数理论推导得到水合物相中水的参考化学势的计算公式。在模型的推导过程中, van der Waals 和 Platteeuw 对气体水合物的形成过程做了如下假定^[12]:

- 1) 气体分子占据孔穴后不会引起水合物晶格的变形,也就是说水分子对水合物自由能的贡献与气体分子的填充状况、尺寸大小和种类无关;
- 2) 每个孔穴最多容纳一个气体分子,并且气体分子之间不交换位置;
- 3) 不同孔穴中的气体分子不存在相互作用,气体分子只与包络在其周围的水分子存在相互作用;
- 4) 模型推导过程不考虑量子效应;
- 5) 气体分子内运动配分函数和理想气体分子相同;
- 6) 用球形引力势描述气体分子在孔穴中的位能,即把包络在气体分子周围的水分子均匀分散在圆球面上。

基于这些假设, van der Waals 和 Platteeuw 推导出水在水合物相中的参考化学势计算公式为:

$$\Delta\mu_w^H = -RT \sum_{i=1}^2 v_m \ln \left(1 - \sum_{j=1}^N \theta_{jm} \right) \quad (5)$$

$$\theta_{jm} = \frac{C_{jm}f_j}{1 + \sum_{k=1}^N C_{km}f_k} \tag{6}$$

式中: R 为气体常数; T 为水合物体系温度, K; ν_m 为水合物晶胞中 m 型孔穴的数目与晶胞中水分子个数的比值, 例如, 对于Ⅱ型气体水合物 ($8M \cdot 16N \cdot 136H_2O$) 而言, 大孔穴的 ν_m 为 $8/136$; N 为生成水合物的气体组分数; θ_{jm} 为气体分子 j 在 m 型孔穴中的占有率; f_j 为气体分子 j 在水合物相中的逸度, 可以利用一定的状态方程进行计算, Pa; C_{jm} 为 Langmuir 常数, 这一常数反映了水合物晶体中孔穴对于气体分子吸附能力的大小, C_{jm} 仅是温度的函数。而富水相(液态水或冰)中水的参考化学势可以用以下公式计算得到^[12]:

$$\frac{\Delta\mu_w^{L/S}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w}{RT^2} dT + \int_{p_0}^p \frac{\Delta v_w}{RT} dp \tag{7}$$

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT \tag{8}$$

$$\Delta c_p = \Delta c_p^0 + \lambda (T - T_0) \tag{9}$$

式中: Δh_w , Δv_w 和 Δc_p 分别表示空水合物晶格与纯水的摩尔焓差、摩尔体积差、摩尔比热容差; 上标 0 是指在温度 $T_0 = 273.15$ K 时所对应的值; λ 为比热容的温度系数。对于不同结构的气体水合物而言, $\Delta\mu_w^0$, Δh_w^0 , Δv_w 和 Δc_p^0 和 λ 等参数数据有所不同, 如表 1 所示。

表 1 I 型、Ⅱ型气体水合物富水相化学势计算参数^[13]

Tab.1 Calculation properties of structure-I and structure-II hydrates^[13]

计算参数	I 型结构		Ⅱ型结构	
	$T < T_0$	$T > T_0$	$T < T_0$	$T > T_0$
$\Delta\mu_w^0 / (J/mol)$	1 120		931	
$\Delta c_p^0 / (J/(mol \cdot K))$	3.315	-34.583	1.029	-36.860 7
$\Delta h_w^0 / (J/mol)$	1 714	-4 297	1 400	-4 611
$\Delta v_w / (cm^3/mol)$	2.995 9	4.595 9	3.396 44	4.996 44
$\lambda / (J/(mol \cdot K^2))$	0.012 1	0.189	0.003 77	0.180 9

Parrish W R 等^[14] 考虑到 C_{jm} 只是温度的函数, 根据方阱势能函数模型提出一个计算 C_{jm} 的经验表达式^[14]:

$$C_{jm} = \frac{A}{T} \exp\left(\frac{B}{T}\right) \tag{10}$$

式(10)极大地简化了 C_{jm} 的计算过程, A 、 B 可以通过实验进行拟合, Parrish W R 等^[14] 利用 Kihara 势能函数模型拟合出 15 种气体的计算参数, Munck 等拟合了 8 种气体的计算参数。

1.2 气相组分逸度计算

SRK 方程是 1972 年 Soave 对 R-K 方程提出的修

正式, 他认为 R-K 方程未能准确反映温度对分子作用力的影响, 并用一般化的 $a(T)$ 代替了 R-K 方程中的 $a/T^{0.5}$ 项, 并在 $a(T)$ 中引入了物质的偏心因子参数, 其表达式为:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \tag{11}$$

$$a(T) = 0.427\ 48 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} a_0 \tag{12}$$

$$a_0^{0.5} = 1 + m(1 - T_r^{0.5}) \tag{13}$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2 \tag{14}$$

$$b = 0.086\ 64 \frac{RT_c}{p_c} \tag{15}$$

本文将运用 SRK 方程计算水合物相中组分逸度。上式相对温度 T_r , 临界压力 p_c , 临界温度 T_c 以及偏心因子等参数如表 2 所示。

表 2 不同制冷剂的临界参数以及偏心因子

Tab.2 The critical parameters and acentric factor of different refrigerants

制冷剂	T_c/K	p_c/MPa	ω
R22	369.3	4.989	0.219 7
R23	299.07	4.836	0.265 4
R125	339.41	3.639	0.303 8
R143a	346.04	3.776	0.261 1

2 预测结果与分析

利用 vdW-P 模型计算制冷剂气体水合物相平衡数据的基本流程为:

- 1) 输入温度值计算该温度下水合物的生成或分解压力, 输入压力初值 p ;
- 2) 根据状态方程计算气相组分逸度 f_j ;
- 3) 计算 Langmuir 常数 C_{jm} ;
- 4) 计算制冷剂分子在水合物晶格孔穴中的占有率 θ_{jm} ;
- 5) 计算水合物相中水的参考化学势;
- 6) 计算富水相中(液态水或冰)水的参考化学势;
- 7) 对比通过步骤 5 和步骤 6 得出的计算值, 判断两者之差的绝对值是否小于设定精度。若小于, 则输出压力值作为该温度下水合物的生成或分解压力, 若不满足条件, 调整压力值返回步骤 2) 重新计算, 直至符合条件。

对制冷剂 R22, R23, R125 和 R143a 气体水合物的三相平衡区分别进行模拟计算, 计算结果如图 2 ~ 图 5 所示, 并将计算结果与文献报道的实验数据进行

对比。表 3 所示为文献中这四种制冷剂水合物相平衡的实验数据。

表 3 文献中有关水合物相平衡的实验数据
Tab.3 Experimental hydrate dissociation data from literature used in this study

制冷剂	温度/K	压力/MPa	参考文献
R22	267.65 ~ 289.45	0.067 ~ 0.774	[15]
	277.8 ~ 289.4	0.154 ~ 0.773	[8]
	276.3 ~ 290.1	0.141 ~ 0.830	[16]
	274.9 ~ 285.9	0.113 ~ 0.506	[17]
R23	266.15 ~ 291.75	0.241 ~ 3.85	[7]
	275.4 ~ 285.8	0.45 ~ 1.566	[17]
	282.52 ~ 292.28	0.92 ~ 3.85	[18]
R125	274.6 ~ 283.7	0.117 ~ 0.85	[17]
	274.94 ~ 283.7	0.117 ~ 0.87	[9]
R143a	275.94 ~ 283.15	0.15 ~ 0.81	[9]

正如前述模型, Langmuir 常数是通过方程 (10) 计算所得, 方程中所用到的参数是根据文献实验数据进行优化拟合得到, 具体拟合参数如表 4 所示。

表 4 方程 (10) 的拟合参数
Tab.4 Fitting parameters of equation (10)

制冷剂	水合物晶格小孔穴		水合物晶格大孔穴	
	A (K/Pa)	B/K	A (K/Pa)	B/K
R22 (II 型)	1.80×10^{-9}	4 863.77	4.75×10^{-7}	1 510.18
R23 (I 型)	4.48×10^{-36}	19 389.75	7.64×10^{-9}	4 197.16
R125 (II 型)*	0	0	4.72×10^{-10}	6 219.82
R143a (II 型)*	0	0	2.68×10^{-10}	6 374.34

注: * 假设制冷剂分子只占据大孔穴。

图 2 所示为 R22 水合物相平衡图。本文对三相平衡区 R(G)-H-W(S) 和 R(G)-H-W(L) 分别进行模拟计算, 其模拟结果与文献数据相关性较高, 说明该模型能够较好地对 R22 三相平衡条件进行预测。图 3 所示为 R23 水合物相平衡图, 由图中可以看出, 模型计算值与文献 [7] 和文献 [17] 的实验数据拟合程度较高, 而与文献 [18] 的数据误差稍大, 可能是由于实验装置不同以及装置密封性的差异使实验结果有偏差。

图 4 和图 5 所示分别为 R125 和 R143a 相平衡图, 其中 R125 模拟计算值与文献 [9] 误差较小, 而与文献 [17] 稍大, 但总体变化趋势是一致的。

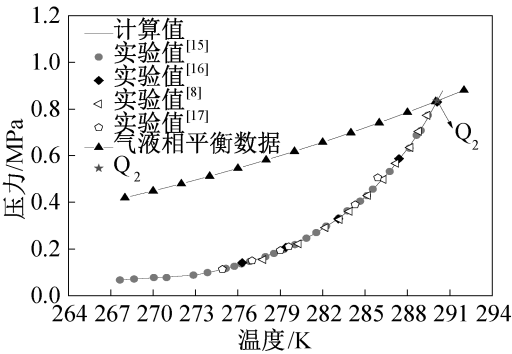


图 2 R22 水合物平衡相图
Fig.2 Equilibrium phase diagram of R22 hydrate

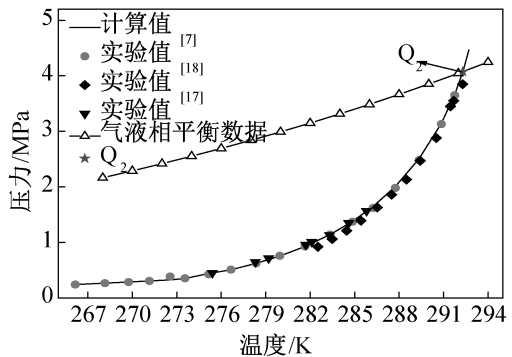


图 3 R23 水合物平衡相图
Fig.3 Equilibrium phase diagram of R23 hydrate

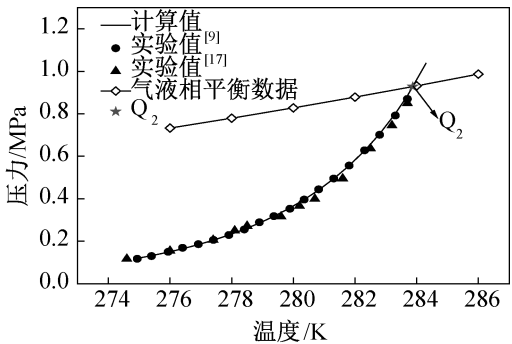


图 4 R125 水合物平衡相图
Fig.4 Equilibrium phase diagram of R125 hydrate

从图 2 ~ 图 5 中可以看出, 本文所给热力学模型在计算水合物相平衡条件时具有良好的精度。模型计算值与前面所给文献实验值的平均绝对误差如表 5 所示, 其中最大平均误差为 2.84%, 最小为 1.02%。

将计算模型所得到的相平衡曲线与制冷剂气体水合物的气液平衡线结合, 得到制冷剂气体水合物的四相平衡点 Q_2 , 如图 2 ~ 图 5 中所示, 即水合反应过程中只有当温度低于 Q_2 点时水合物才有可能生成,

Q_2 具体预测值见表 6。由表 6 可知模型计算结果与实验结果误差较小, Q_2 点的精确预测有助于确定制冷剂气体水合物的临界生成条件。

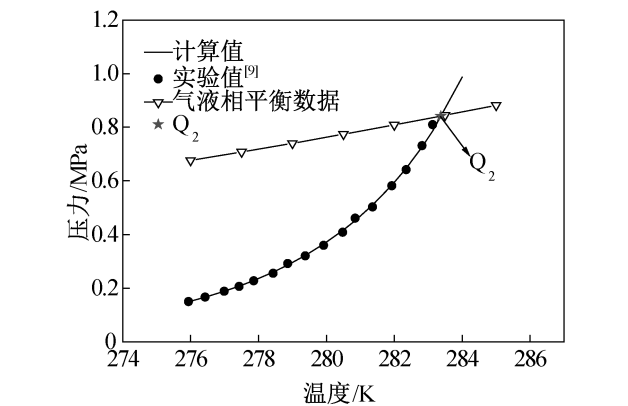


图 5 R143a 水合物平衡相图

Fig. 5 Equilibrium phase diagram of R143a hydrate

表 5 实验值与计算值误差

Tab. 5 Absolute average deviations between the calculated and experimental values

制冷剂	T/K	p/MPa	N	AAD%
R22	267.65 ~ 290.1	0.067 ~ 0.83	49	1.21
R23	266.15 ~ 292.28	0.241 ~ 3.85	38	2.84
R125	274.6 ~ 283.7	0.117 ~ 0.87	32	2.23
R143a	275.94 ~ 283.15	0.15 ~ 0.81	16	1.02

注: N 为文献实验数据总数;

$$\text{AAD\%} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|p_i^{\text{计算值}} - p_i^{\text{实验值}}|}{p_i^{\text{实验值}}}$$

表 6 制冷剂水合物四相平衡点 Q_2

Tab. 6 The quadruple point, Q_2 , for four refrigerants used in this study

制冷剂	$T_{\text{计算}}/K$	$p_{\text{计算}}/\text{MPa}$	$T_{\text{实验}}/K$	$p_{\text{实验}}/\text{MPa}$	参考文献
R22	290.1	0.835	290.1	0.830	[16]
R23	292.29	4.075	292.53	3.950	[18]
R125	283.87	0.928	283.95	0.930	[9]
R143a	283.37	0.841	283.33	0.838	[9]

在基于制冷剂气体水合物蓄冷系统的设计中,制冷剂气体水合物的分解热值也是一个重要参数。制冷剂气体水合物的分解热值可以通过 Clausius-Clapeyron 方程进行计算:

$$\Delta H = -RZ \frac{d \ln p}{d(1/T)} \tag{16}$$

式中: Z 为气体压缩因子, 可以通过 SRK 方程计算得到; R 为通用气体常数, $d \ln p / d(1/T)$ 可以通过三

相平衡数据获得。
图 6 所示为制冷剂气体水合物的 $\ln p - 1/T$ 对比图。从图中可以看出, $\ln p$ 和 $1/T$ 呈现良好的线性关系。

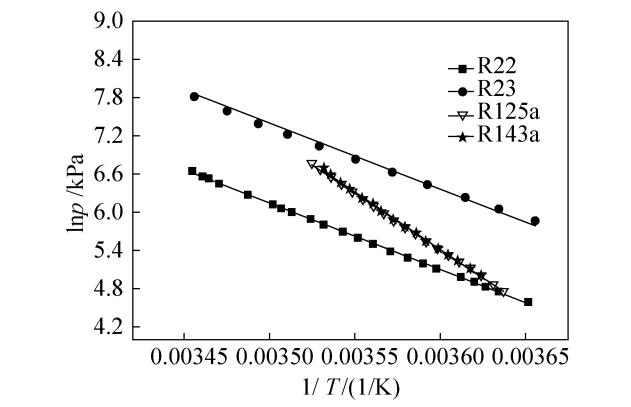


图 6 制冷剂气体水合物的 $\ln p - (1/T)$ 对比图

Fig. 6 $\ln p - (1/T)$ contrast figure of refrigerant gas hydrates

图 7 所示为制冷剂气体水合物分解热随温度变化的趋势图。从图中可知, 在低温区域制冷剂气体水合物分解热值趋近一个恒定值。在接近 275 K 时, R22, R23, R125 和 R143a 的分解热值分别约为 85 kJ/mol, 83 kJ/mol, 144 kJ/mol 和 145 kJ/mol。通过对比刘永红等^[19] 计算所得制冷剂气体水合物的分解热值, 发现 II 型制冷剂气体水合物的分解热值高于 I 型制冷剂气体水合物。

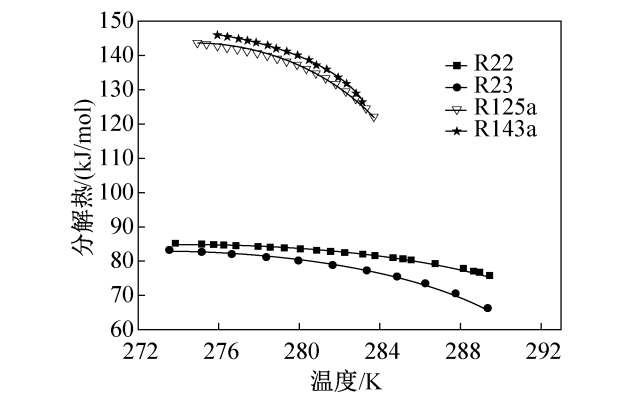


图 7 制冷剂气体水合物的分解热

Fig. 7 Decomposition heat of refrigerant gas hydrates

3 结论

1) 应用经典的 vdW-P 气体水合物热力学模型预测了 R22, R23, R125 和 R143a 水合物的相平衡分解条件, 模型预测值与实验数据平均绝对误差分别为 1.21%, 2.84%, 2.23% 和 1.02%, 误差较小, 预测精度高。

2) 利用计算得到的三相平衡数据绘制了 R22, R23, R125 和 R143a 水合物三相平衡相图, 通过结合相平衡图与制冷剂气液相平衡数据, 获得制冷剂水合物的四相平衡点 Q_2 值, 并与文献中的实验数据进行对比, 误差较小, 预测精度高。

3) 计算得到制冷剂气体水合物分解热值, 并与文献结合, 对比发现 II 型制冷剂气体水合物的分解热值高于 I 型。结合本文的工作, 可以得到制冷剂水合物稳定存在的条件范围, 以及通过比较分解热的大小来选择合适的制冷剂气体水合物, 为制冷剂气体水合物蓄冷空调系统的设计提供了相关参考。

参考文献

- [1] 李刚, 谢应明, 刘道平. 蓄冷空调新工质-气体水合物的替代选择概述[J]. 制冷学报, 2008, 29(3): 18-23. (LI Gang, XIE Yingming, LIU Daoping. New type gas hydrate cool-storage media [J]. Journal of Refrigeration, 2008, 29(3): 18-23.)
- [2] 樊拴狮, 谢应明, 郭开华, 等. 蓄冷空调及气体水合物蓄冷技术[J]. 化工学报, 2003, 54(Suppl.): 131-135. (FAN Shuanshi, XIE Yingming, GUO Kaihua, et al. Advance of gas hydrate cool storage technologies used in air conditioning system[J]. CIESC Journal, 2003, 54(Suppl.): 131-135.)
- [3] 方贵银. 蓄冷空调工程实用新技术[M]. 北京: 人民邮电出版社, 2000.
- [4] Sloan E D J. Physical/chemical properties of gas hydrates and application to world margin stability and climatic change[J]. Geological Society, London, Special Publications, 1998, 137(1): 31-50.
- [5] Ballard A L, Sloan Jr E D. Hydrate phase diagrams for methane + ethane + propane mixtures[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(24): 6883-6895.
- [6] Englezos P. Clathrate hydrates[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32(7): 1251-1274.
- [7] Kubota H, Shimizu K, Tanaka Y, et al. Thermodynamic properties of R13 (CClF_3), R23 (CHF_3), R152a ($\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$), and propane hydrates for desalination of sea water[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1984, 17(4): 423-429.
- [8] Javanmardi J, Ayatollahi S, Motealleh R, et al. Experimental measurement and modeling of R22 (CHClF_2) hydrates in mixtures of acetone + water[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2004, 49(4): 886-889.
- [9] Hashimoto S, Makino T, Inoue Y, et al. Three-phase equilibrium relations and hydrate dissociation enthalpies for hydrofluorocarbon hydrate systems: HFC-134a, -125, and -143a hydrates[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2010, 55(11): 4951-4955.
- [10] Liang Deqing, Guo Kaihua, Wang Ruzhu, et al. Hydrate equilibrium data of 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1, 1-difluoroethane (HFC-152a) [J]. Fluid Phase Equilibria, 2001, 187: 61-70.
- [11] Eslamimanesh A, Mohammadi A H, Richon D. Thermodynamic model for predicting phase equilibria of simple clathrate hydrates of refrigerants[J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(21): 5439-5445.
- [12] 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 41-49.
- [13] John V T, Papadopoulos K D, Holder G D. A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates [J]. AIChE Journal, 1985, 31(2): 252-259.
- [14] Parrish W R, Prausnitz J M. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1972, 11(1): 26-35.
- [15] Wittstruck T A, Brey Jr W S, Buswell A M, et al. Solid hydrates of some halomethanes [J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 1961, 6(3): 343-346.
- [16] Chun M K, Yoon J H, Lee H. Clathrate phase equilibria for the water + deuterium oxide + carbon dioxide and water + deuterium oxide + chlorodifluoromethane (R22) systems [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1996, 41(5): 1114-1116.
- [17] Hashemi H, Babaei S, Mohammadi A H, et al. Experimental measurements and thermodynamic modeling of refrigerant hydrates dissociation conditions[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 80(11): 30-40.
- [18] Heuvel M V D, Sawirjo N M, Peters C J. Influence of fluoroalkanes on the phase behaviour of methane gas hydrate systems[J]. Fluid Phase Equilibria, 2006, 241(1/2): 124-137.
- [19] 刘永红, 梁得青, 郭开华, 等. 制冷剂气体水合物分解热的确定[J]. 西安交通大学学报, 2003, 37(3): 234-237. (LIU Yonghong, LIANG Deqing, GUO Kaihua, et al. The determination of decomposition heat for refrigerant gas hydrate [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2003, 37(3): 234-237.)

通信作者简介

李娜, 女, 博士, 教授, 西安交通大学化工学院, (029) 82665836, E-mail: lina@mail.xjtu.edu.cn. 研究方向: 制冷剂气体水合物, 化工分离过程。

About the corresponding author

Li Na, female, Ph. D., professor. School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, +86 29-82665836, E-mail: lina@mail.xjtu.edu.cn. Research fields: gas hydrate of refrigerants, chemical separation processes.