



# 多元气-液-固复杂体系相平衡

孙长宇, 袁青, 马庆兰, 李清平, 陈光进\*

重质油国家重点实验室; 中国石油大学(北京), 北京 102249

\*通讯作者, E-mail: gjchen@cup.edu.cn

收稿日期: 2010-04-27; 接受日期: 2010-05-29

**摘要** 石油流体中含有气相、液相及可能遇到的固相包括水合物、石蜡和沥青质等, 涉及多元气-液-固复杂体系的相平衡问题. 为防止这些沉积物堵塞造成安全隐患, 需要确定水合物、石蜡、沥青质沉积起始条件以及沉积量. 本文针对化学热力学理论在含水合物、石蜡和沥青质的多元-多相平衡研究中的应用进行了综述. 水合物相平衡模型较为成熟, 主要有两类, 其一为基于等温吸附理论的 van der Waals-Platteeuw 型热力学模型; 其二为基于双过程水合物生成机理的 Chen-Guo 水合物热力学模型. 石蜡沉积一般采用活度系数法、状态方程法及多固相模型描述. 沥青质絮凝、沉积则可采用溶解度参数模型、状态方程法、胶体模型和标度理论模型进行计算. 同时对多元气-液-固复杂体系的相平衡研究发展方向进行了展望.

**关键词**

气-液-固体系  
相平衡  
水合物  
石蜡  
沥青质

## 1 引言

石油天然气生产、储运和加工过程涉及复杂的多相平衡问题. 常见的流体相包括气相、液烃相和富水相. 除了流体相, 还可能遇到一些不受欢迎的固相, 包括气体水合物、石蜡、沥青质等. 气体水合物是水和甲烷、乙烷、二氧化碳及硫化氢等小分子形成的非化学计量性笼状晶体物质. 油气输送过程中水合物的形成有时是导致管路堵塞的重要原因. 石蜡是正构烷烃、异构烷烃和环烷烃的复杂混合物, 主要包含链烷烃组分, 其中正构烷烃含量约占 90% 左右. 高含蜡原油流过管线, 当管线温度降低至石蜡析出温度以下时, 管壁上就会形成固体的沉积物. 沥青质也是一种有机沉淀, 包含有极性很强的芳香烃成分, 是石油中最重、极性最大和最复杂的部分. 在注 CO<sub>2</sub> 等强化采油技术的实施过程中, 可使地层原油中的沥青质析出而造成地层伤害. 原油输送管线也常见因沥青质沉积导致的管线堵塞. 总之, 水合物、石蜡、沥青质均可能在石油生产、运输、储存和炼制过程中导

致严重的安全隐患.

鉴于气体水合物、石蜡、沥青质等固体沉积能够产生很大的危害, 为了预防其产生, 首先需要确定它们的起始沉积条件以及沉积量. 起始沉积条件及沉积量的计算涉及气-液-固的多相平衡问题, 需要应用化学热力学理论来进行解决. 本文将针对近年来在利用化学热力学理论方法解决气-液-固多相平衡问题方面取得的进展进行回顾总结.

## 2 水合物相平衡模型

气体水合物是以水分子为主体、气体分子为客体的包络型晶体物质. 气体水合物常常是非化学计量性的, 所以一般作为固体溶液看待. 但有时气体水合物也表现出一定的化学计量性特点, 例如乙烷、丙烷、异丁烷、四氢呋喃等水合物中的水分子数和客体分子数基本为恒定值, 不随温/压条件而变. 因此, 有时也可将其作为拟化学反应的产物来处理. 对气体水合物认知角度的不同, 产生了两种不同类型的水

合物热力学模型, 即基于理想固体溶液假设的 van der Waals-Platteeuw 型水合物模型<sup>[1]</sup>和基于拟化学反应+等温吸附机理的 Chen-Guo 水合物模型<sup>[2, 3]</sup>.

### 2.1 van der Waals-Platteeuw型热力学模型

含气体水合物体系常常涉及气、水(或冰)、液烃、水合物等相. 水合物热力学生成条件的计算实际就是要求解微量水合物存在条件下的水相-富液烃相-气相-水合物四相平衡问题. 当然, 并不总有四相同同时存在, 有时可能没有富液烃相, 有时可能没有自由水相(富水相)存在. 而富水相有时还以冰的形式存在. 流体相之间的平衡问题一般可用状态方程求解, 因此关键问题是求解流体相和水合物相之间的平衡. 如果将水合物作为固体溶液, 水合物中各组分化学位的计算又进一步成为问题的关键.

根据相平衡准则, 当有自由水存在时, 对组分水, 相平衡的约束条件为:

$$\mu_w^H = \mu_w^L \quad (1a)$$

或

$$\mu_w^H = \mu_w^{ice} \quad (1b)$$

其中,  $\mu_w^H$  为水在水合物相中的化学位;  $\mu_w^L$  为水在富水相中的化学位;  $\mu_w^{ice}$  为水在冰相中的化学位. 若将空水合物晶格的化学位  $\mu_\beta$  作为参考态, 则平衡准则可改写为

$$\Delta\mu_w^H = \Delta\mu_w^L \quad (2a)$$

或

$$\Delta\mu_w^H = \Delta\mu_w^{ice} \quad (2b)$$

其中

$$\Delta\mu_w^H = \mu_\beta - \mu_w^H \quad (3)$$

$$\Delta\mu_w^L = \mu_\beta - \mu_w^L \quad (4)$$

$$\Delta\mu_w^{ice} = \mu_\beta - \mu_w^{ice} \quad (5)$$

基于理想固体溶液假设, van der Waals 和 Platteeuw<sup>[1]</sup>应用巨正则配分函数推导出水在水合物相中的化学位  $\mu_w^H$  计算式:

$$\mu_w^H = \mu_w^{MT} + kT \sum_i \nu_i \ln \left( 1 - \sum_j \theta_{ji} \right) \quad (6a)$$

或

$$\Delta\mu_w^H = \mu_w^{MT} - \mu_w^H = -kT \sum_i \nu_i \ln \left( 1 - \sum_j \theta_{ji} \right) \quad (6b)$$

其中

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji} f_j}{1 + \sum_j C_{ji} f_j} \quad (7)$$

$\theta_{ji}$  为  $j$  类客体组分在  $i$  类孔穴中的占有率, 采用 Langmuir 等温吸附理论计算, 其中涉及的关键参数是气体分子在水合物孔穴中的 Langmuir 常数  $C_{ij}$ . van der Waals 和 Platteeuw 采用 Lennard-Jones 6-12 位能函数, 通过计算气体分子在水合物孔穴中的配分函数来获得 Langmuir 常数值. 这是统计热力学理论直接用来解决实际体系热力学性质计算的一个典型成功例.

许多学者对 van der Waals 和 Platteeuw 模型进行了完善和扩展, 主要集中在富水相中水相的化学位、关键的 Langmuir 常数计算和如何将该模型扩展到混合气体水合物等几个方面. 对于水在水相或冰相中化学位  $\mu_w^L$  或  $\mu_w^{ice}$ , Saito 等<sup>[4]</sup>给出了其确定方法, 随后 Holder 和 Grigoriou<sup>[5]</sup>对此做了简化, 采用下面的方程计算  $\Delta\mu_w$ :

$$\left( \frac{\Delta\mu_w}{RT} \right) = \left( \frac{\Delta\mu_w}{RT} \right)_{T_0, P_0} - \int_{T_0}^T \left( \frac{\Delta h_w}{RT^2} \right) dT + \int_{P_0}^P \left( \frac{\Delta v_w}{RT} \right) dP - \ln a_w \quad (8)$$

$$\Delta h_w = \Delta h_w^0 + \int_{T_0}^T \Delta C_{Pw} dT \quad (9)$$

$$\Delta C_{Pw} = \Delta C_{Pw}^0 + a(T - T_0) \quad (10)$$

其中,  $\Delta h_w$  和  $\Delta v_w$  分别为冰或水与空水合物间的摩尔焓差与摩尔体积差;  $T_0$  和  $P_0$  分别为参考态温度和压力;  $a_w$  为水的活度, 纯水或冰的活度为 1, 若水相中含有抑制剂或促进剂, 则水的活度可由状态方程或活度系数模型计算.

由式(8)可进一步得到计算水在水相中的化学位的简化方法:

$$\Delta\mu_w^L = \Delta\mu_w^{L0} - RT \ln a_w \quad (11)$$

$$\Delta\mu_w^{L0}(T, P) = \Delta\mu_w^{L0}(T, P_R) + \Delta v_w^L(P, P_R) \quad (12)$$

其中, 下标“R”表示为参考水合物. 对于 I 型水合物, 零度以下时参考水合物为 Xe, 零度以上为甲烷. 对

于 II 型水合物, 零度以下时参考水合物为溴氯二氟甲烷, 零度以上为天然气混合物. 对于 H 型水合物, 参考水合物为 Xe + 2,2-二甲基丁烷混合物;  $P_R$  为参考水合物在温度  $T$  时的生成压力.

Parrish 和 Prausnitz<sup>[6]</sup> 使用一个经验表达式计算 Langmuir 常数  $C_{ij}$ , 从而大大简化了 van der Waals-Platteeuw 模型的应用, 其  $C_{ij}$  的表达式为

$$C_{ij}(T) = \frac{A_{ij}}{T} \exp\left(\frac{B_{ij}}{T}\right) \quad (13)$$

式中  $A_{ij}$  和  $B_{ij}$  为实验拟合参数. 他们使用 Kihara 势能模型拟合了 15 种气体的参数, 并首次将 van der Waals-Platteeuw 模型推广到多元体系水合物生成压力的计算. 考虑到 Parrish-Prausnitz 模型对非球对称分子气体混合物预测的生成压力偏高, Ng 和 Robinson<sup>[7]</sup> 对 van der Waals-Platteeuw 模型中的  $\Delta\mu_w^H$  进行了修正. 对于混合物, Ng 和 Robinson 建议采用如下修正式计算水在水合物相的化学位

$$\Delta\mu_w^H = -kT \left\{ \prod_k [1 + 3(\alpha_k - 1)Y_k^2 - 2(\alpha_k - 1)Y_k^3] \right\} \times \left[ \sum_i v_i \ln \left( 1 - \sum_j \theta_{ji} \right) \right] \quad (14)$$

其中,  $\alpha_k$  为混合物中最轻的组分与组分  $k$  之间的交互作用参数;  $Y_k$  为混合物中某一组分  $k$  的摩尔分数 (干基). 修正后的模型预测结果有所改善.

John 等<sup>[8]</sup> 考虑到实际客体分子的非球对称性及外层水分子对空穴总势能的影响, 对 van der Waals-Platteeuw 模型中的 Langmuir 常数计算方法作了修正, 采用三层球模型来描述气体水合物晶格空穴中客体分子与空穴周围水分子间的相互作用, 空穴的总势能由各层球的势能加和得到. Du 和 Guo<sup>[9]</sup> 对 John 等<sup>[8]</sup> 的模型进行了改进, 将 Langmuir 常数  $C_{ij}$  与温度作了如下关联

$$C_{ij}(T) = \frac{A_{ij}}{T} \exp\left(\frac{B_{ij}}{T} + \frac{D_{ij}}{T^2}\right) \quad (15)$$

改进后的模型对含甲醇体系水合物生成条件获得了满意的预测结果.

Ballard 和 Sloan<sup>[10]</sup> 修改了 van der Waals 和 Platteeuw 模型中空水合物晶格化学位的标准态, 并

将水合物空穴半径处理为水合物体积的函数, 修正了 Langmuir 常数的计算方法, 可预测较高温度的水合物生成条件.

目前, van der Waals-Platteeuw 类模型已成功应用于含醇、电解质溶液等体系<sup>[11-13]</sup> 的水合物相平衡计算. 但 van der Waals-Platteeuw 水合物模型及其改进的模型中涉及的一些参数, 如: Kihara 势能模型参数、某些参考态热力学性质等, 不同的文献报道给出不同的数值, 使用时易引起混淆.

## 2.2 Chen-Guo水合物模型

van der Waals-Platteeuw 类模型都是基于等温吸附理论建立的, 实际上水合物的生成过程和等温吸附过程的机理有着本质的差异, 即假想的吸附介质—空水合物晶格本身并不能在吸附过程发生前预存在. 水合物笼状晶格的形成过程和气体分子在其孔穴中的吸附过程是相伴而行的. 根据水合物实际生成过程的这一特点, Chen 和 Guo<sup>[2, 3]</sup> 提出所谓的双过程水合物生成机理, 并在此基础上开发了一个完全不同于 van der Waals-Platteeuw 模型的水合物热力学模型. 所提出的双过程水合物生成机理是:

过程一: 通过准化学反应生成化学计量型的基础水合物.

过程二: 基础水合物存在空孔, 一些气体小分子被吸附于其中, 导致水合物的非化学计量性.

在过程一中, 假设溶于水中的气体分子与包围它的水分子形成不稳定的分子束. 这些分子束相互缔合形成所谓的基础水合物. 分子束实际上是一种多面体, 它们在缔合过程中需要保持水分子的四个氢键处于饱和状态, 因此不能形成紧密堆积, 缔合过程中必然会形成空的包腔, 被称为连接孔.

在过程二中, 溶于水中的小分子气体 (如 Ar、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等) 很可能会进入连接孔中. 由于连接孔孔径较小, 大分子气体 (如 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、*i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>、*n*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 等) 将不能进入. 即使对小分子气体, 其分子也不会占据所有的连接孔, 因此采用 Langmuir 吸附理论来描述气体分子填充连接孔的现象较为合理.

上述两个过程实际上相伴而行的, 当体系达到平衡时应存在两种平衡, 即拟化学反应平衡和气体分子在连接孔中的物理吸附平衡. 由拟化学反应平衡条件可以得到:

$$\mu_B^0 + \lambda_1 RT \ln(1-\theta) = \mu_w + \lambda_2 [\mu_G^0(T) + RT \ln f] \quad (16)$$

假设气体分子在水合物孔隙中的吸附过程可用 Langmuir 吸附理论来描述, 因此吸附平衡时气体分子在连接孔中的填充率  $\theta$  可按下式计算:

$$\theta = \frac{cf}{1+cf} \quad (17)$$

令

$$f^0 = \exp\left[\frac{\mu_B^0 - \mu_w - \lambda_2 \mu_G^0(T)}{\lambda_2 RT}\right] \quad (18)$$

则由式(16)可得到:

$$f = f^0(1-\theta)^\alpha \quad (19)$$

式中  $\alpha = \lambda_1/\lambda_2$ ; 对于 I 型水合物,  $\alpha = 1/3$ ; 对于 II 型水合物,  $\alpha = 2$ .

$f^0$  可表示为:

$$f^0 = f_r^0 \exp\left(\frac{\beta P}{T}\right) \alpha_w^{-1/\lambda_2} \quad (20)$$

式中  $\beta$  只与水合物结构类型有关. 对于构型 I,  $\beta = 0.4242$  K/bar; 对于构型 II,  $\beta = 1.0224$  K/bar.  $\alpha_w$  为富水相中水的活度.

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. 由于同一结构的不同基础水合物的摩尔体积非常接近, 因此基础水合物的混合物其剩余体积和剩余熵接近于零. 因而可将基础水合物的混合物看作是正规溶液. 如果忽略水合物中不同气体分子之间的相互作用, 则有:

$$f_i = x_i f_i^0 \left(1 - \sum_j \theta_j\right)^\alpha \quad (21)$$

$$\sum_j \theta_j = \frac{\sum_j f_j c_j}{1 + \sum_j f_j c_j} \quad (22)$$

$$\sum_i x_i = 1.0 \quad (23)$$

式中,  $f_i$  为气体组分  $i$  的分逸度;  $\theta_j$  为被气体组分  $j$  占据的连接孔的分率;  $x_i$  为由气体组分  $i$  形成的基础水合物在混合基础水合物中所占的摩尔分率;  $f_i^0$  为纯基础水合物组分  $i$  的逸度. 如果考虑客体分子间的相互作用, 则有:

$$f_i^0(T) = \exp\left(\frac{-\sum_j A_{ij} \theta_j}{T}\right) \cdot \left[A_i \exp\left(\frac{B_i}{T - C_i}\right)\right] \quad (24)$$

其中,  $A_{ij}$  为二元交互作用参数 ( $A_{ij} = A_{ji}$ ,  $A_{ii} = A_{jj} = 0$ ).

针对二元、多元气体水合物及天然气水合物的生成条件预测结果表明, Chen-Guo 水合物热力学模型的压力误差一般小于 6%, 与此相比, van der Waals-Platteeuw 模型预测天然气水合物的生成压力时经常在 15% 以上<sup>[14]</sup>. 另外, 基于双过程水合物生成机理, Sun 和 Chen<sup>[15]</sup> 考虑酸性气体溶于水后发生的水解反应对富水相组分逸度计算的影响, 在液相中引入表观组成和真实组成的概念, 提出了改进水相组分逸度计算的方法, 液相逸度系数中增加了 Debye-Huckel 静电项, 建立了酸性气体的水合物相平衡模型. Chen-Guo 热力学模型目前已成功扩展应用于含盐、醇等热力学抑制剂、含四氢呋喃等热力学促进剂、含多孔介质及 H 型水合物等体系的多相平衡计算<sup>[16-18]</sup>. 类似于 Chen-Guo 水合物热力学模型, Klauda 和 Sandler<sup>[19, 20]</sup> 建立了基于逸度的模型代替 van der Waals-Platteeuw 模型中的化学位等式, Kihara 势能参数从黏度和第二维里系数数据确定.

### 2.3 四相闪蒸算法

为确定水合物的生成量和水合物平衡组成, 需要进行气(V)-液烃(L<sub>HC</sub>)-水(L<sub>w</sub>)-水合物(H)四相闪蒸计算. 四相闪蒸计算需要用到两类热力学模型, 一类是状态方程, 用于计算 V、L<sub>w</sub>、L<sub>HC</sub> 三相的平衡性质; 一类是水合物模型, 用以计算固体水合物相的平衡性质.

Cole 和 Goodwin<sup>[21]</sup> 提出了一个包括水合物相的四相闪蒸计算方法, 其中各相的组成及各相的量可通过联解 Rachford-Rice 方程组求得. 对于天然气或油藏流体, 组分多且复杂, 需要求解的方程组中方程个数多, 初值预赋困难, 导致很难收敛. Ballard 和 Sloan<sup>[22]</sup> 根据 Gibbs 能最小的原则, 进行了多相闪蒸计算. 本文作者提出了一个较简单的算法进行气-液烃-水-水合物多相平衡闪蒸计算<sup>[14, 23]</sup>, 总物料衡算和各组分物料衡算方程为(设进料量为 1 mol)

$$1 = V + L^w + L^{HC} + H \quad (25)$$

$$z_{oi} = V \cdot y_i + L^w \cdot x_i^w + L^{HC} \cdot x_i^{HC} + H \cdot x_i^H \quad (26)$$

基于两步水合物生成机理, 客体分子  $i$  在单位水分子水合物中的量为

$$x'_i = \lambda_2 x_i^* + \lambda_1 \theta_i \quad (27)$$

因此客体分子  $i$  和水在水合物相中的摩尔分率为

$$x_w^H = \frac{1}{1 + \sum x'_i} \quad (28)$$

$$x_i^H = \frac{x'_i}{1 + \sum x'_i} \quad (29)$$

设进料中的水转化为水合物的百分率为  $m$ , 则转化为水合物的水的总量为

$$m' = m \cdot z_{0w} \quad (30)$$

水合物相分率为

$$H = m' + m' \cdot \sum x'_i \quad (31)$$

由于生成水合物, 进料组成发生变化, 改变后的进料组成为  $z_i$

$$z_i = \frac{z_{0i} - H \cdot x_i^H}{1 - H} \quad (32)$$

该算法不要求解较复杂的非线性方程组, 因此计算易于收敛. 通过检验可知, 这一算法具有较强的计算稳定性, 已被国外的水合物商业软件包所采用.

### 3 石蜡形成模型

原油中的石蜡因其结构和沉积环境不同, 可呈粗晶蜡、微晶蜡、甚至非晶形蜡存在<sup>[24]</sup>. 粗晶蜡主要是直链分子, 含少量支链分子及个别芳香烃. 当无胶质、沥青质存在时, 因温度降低粗晶蜡会从液相中呈晶体析出, 一般以片状为主. 微晶蜡主要指  $C_{34} \sim C_{53}$  的各种饱和烃, 主要为支链在任意位置的长链异构烷烃, 少量大分子正构烷烃和长侧链环状烃. 微晶蜡常常与沥青质一同存在, 其析出结晶时主要为针形. 我国大多数油田开采出的原油为高含蜡原油, 这使得其具有高凝点特性. 温度较高时, 蜡处于溶解状态, 原油呈现牛顿流体流变性质; 随着温度降低, 蜡逐渐结晶析出, 原油黏度随之增大, 转变为非牛顿流体. 石蜡在原油中的溶解度主要与碳数分布和温度有关, 压力的影响主要表现在泡点以下区域.

对于气-液-石蜡体系, 相平衡的准则为:

$$f_i^V = f_i^L = f_i^S \quad (33)$$

组分  $i$  在气、液相中逸度 ( $f_i^V$ ,  $f_i^L$ ) 的计算可采用状态方程或活度系数模型. 固相的逸度通常由活度系数来计算

$$f_i^S = \gamma_i^S x_i^S f_{i,pure}^S \quad (34)$$

其中  $x_i^S$  为组分  $i$  在固相中的摩尔分率. 标准态逸度  $f_{i,pure,i}^S(T, P)$  为原油所处温度、压力下纯组分  $i$  为固体时的逸度. 根据逸度与压力的变化关系, 可将  $f_{i,pure,i}^S(T, P)$  转换为温度  $T$ 、组分  $i$  熔融压力  $P_i^f$  下的逸度, 即

$$f_{i,pure,i}^S(T, P) = f_{i,pure,i}^S(T, P_i^f) \cdot \exp \frac{v_i^S (P - P_i^f)}{RT} \quad (35)$$

其中,  $v_i^S$  为纯组分  $i$  的固相摩尔体积. 固相与液相逸度之间有如下关系

$$f_{i,pure,i}^S(T, P_i^f) = f_{i,pure,i}^L(T, P_i^f) \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left( \frac{T_i^f}{T} - \ln \frac{T_i^f}{T} - 1 \right) \right] \quad (36)$$

式中,  $\Delta H_i^f$  为组分  $i$  的溶解焓;  $T_i^f$  为溶解温度;  $\Delta C_{pi}$  为由液相转变为稳定固相的热容变化.

上述计算式中主要涉及到固相活度系数的计算, 以及相关石蜡组分溶解焓、溶解温度和比热容等的计算及原油中非明确组分的特征化, 文献中报道的模型工作也都集中在这几个方面, 大致可分为活度系数模型、状态方程模型、多固相模型三类.

#### 3.1 活度系数模型

用于石蜡沉积热力学计算的活度系数模型有: 正规溶液、聚合物溶液和基于局部组成概念的活度系数模型等.

Won<sup>[25]</sup>提出的石蜡沉积模型中采用正规溶液理论描述液-固相平衡, 采用 SRK 状态方程<sup>[26]</sup>计算气液相平衡, 并引入修正的溶解度参数处理固相混合物的非理想性. 导出的活度系数计算式为:

$$\ln \frac{\gamma_i^S}{\gamma_i^L} = \frac{V_i}{RT} \left[ (\delta_m^L - \delta_i^L)^2 - (\delta_m^S - \delta_i^S)^2 \right] \quad (37)$$

其中  $\delta$  为溶解度参数,  $\gamma$  为活度系数.

在 Won<sup>[27]</sup>改进的模型中, 采用修正的正规溶液

理论和 Flory-Huggins 理论相结合的方法计算液相中的活度系数. 但 Won 的模型中没有考虑固相与液相的热熔差以及摩尔体积差, 使得石蜡析出温度和不同温度下析蜡量的计算结果都偏高. Pedersen 等<sup>[28]</sup>在 Won 模型的基础上, 对溶解度参数、熔解热焓的计算方法进行了改进, 并考虑了热熔差的影响, 发现溶解度参数的改变对模型的影响最大. Erickson 等<sup>[29]</sup>认为正构烷烃和异构烷烃在析出时是有区别的, 在建立石蜡模型时应有所考虑. 该模型能够预测大多数原油和冷凝物, 预测油点与实验数据相差在 5.6 K 的范围内. Thomas 等<sup>[30]</sup>重新给出了溶解温度、溶解焓及液、固相溶解度参数的关联式, 考虑了液-固平衡时压力、温度和组成的影响.

Hansen 等<sup>[31]</sup>以 Flory 多组分聚合物溶液为理论基础, 假设固相为一理想的混合物, 液相活度系数则用 Flory 聚合物溶液来计算, 建立了计算石蜡沉积的模型. Zhou 等<sup>[32]</sup>考虑了原油中胶质、沥青质对石蜡沉积的影响, 对此理论作了一些改进. Coutinho 等<sup>[33]</sup>比较了几种液相活度系数模型对烷烃体系的模拟结果, 发现 Flory 自由体积活度系数模型适于描述液相的非理想性, 其计算值的绝对平均偏差为 0.33%.

采用基于局部组成概念的活度系数模型描述石蜡固体溶液也有较多报道. Pauly 等<sup>[34]</sup>建立的模型中用 Wilson 方程描述固相. Coutinho 等<sup>[35, 36]</sup>采用改进的 UNIQUAC 模型来描述液相和固相的非理想性, 取得了较好的结果. Singh 等<sup>[37]</sup>和 Pauly 等<sup>[38]</sup>改进了 Coutinho 等<sup>[35, 36]</sup>的模型, 将石蜡沉积计算扩展至高压环境. Zuo 等<sup>[39, 40]</sup>同样采用 UNIQUAC 模型来计算石蜡相的非理想性, 但改进了假组分的特征化方法, 并假设只有正链烷烃能够形成石蜡, 每一 TBP 组分为正链烷烃和剩余组分两部分.

### 3.2 状态方程法

基于活度系数的石蜡沉积热力学模型中, 在进行气-液-固相平衡计算时, 气-液和液-固平衡一般分别采用状态方程和活度系数模型计算, 容易发生热力学不一致的现象, 而且还会引起计算过程中的收敛问题. 另外, 正规溶液模型和聚合物溶液模型均不适用于高压体系, 因此不能正确描述石蜡沉淀温度随压力的变化关系; 相比而言, 状态方程适用范围广, 可用于高压体系. 为此, 一些学者尝试采用状态方程方法建立石蜡沉积模型, 不仅适用于常压油罐原油,

而且还可用于高压油藏原油石蜡沉淀点的计算.

Pedersen<sup>[41]</sup>建立了石蜡沉积的状态方程模型, 采用 SRK 状态方程描述气-液平衡, 对于固相则认为是理想混合物且假设只有少量的重组分沉积形成石蜡. Leontaritis<sup>[42]</sup>建立的石蜡沉积状态方程模型中, 提出了一种新的原油组分特征化方法, 即将原油中的碳氢化合物分为正构烷烃(P)、芳香烃(A)、胶质(R)以及沥青质(A), 计算结果因此有了较大改进. Zuo 和 Zhang<sup>[43]</sup>将原油中碳原子数小于 80 的组分为 P、N、A 三部分, 忽略了固-液热熔差, 但考虑了 Poynting 因子对模型的影响, 可应用到较高的压力条件下. 状态方程的选择对石蜡沉积计算精度有一定影响<sup>[44]</sup>, 对比 PR<sup>[45]</sup>, SRK<sup>[26]</sup>和 PT<sup>[46]</sup>状态方程, 发现 PT 状态方程的计算结果较好, 且有较高的计算稳定性.

状态方程法计算石蜡沉积时, 需要长链正构烷烃的临界性质及偏心因子数据, 一般无法直接测量, 只能采用关联式估算, 不同关联式的临界性质估算值有所差异, 在采用状态方程计算石蜡沉积时会带来一定的误差.

### 3.3 多固相模型

石蜡沉积产生的固相包含不互溶的沉积组分. 由于每一个沉积的组分的溶解度都是温度的函数, 当温度降低时, 只有其中的几种组分会共存于固-液平衡中. 多固相模型中假设已析出的石蜡由多个固相组成, 每一固相都可看作纯组分或假组分, 而且与别的组分相互不溶, 沉积的纯组分或者是假组分的数量和特性由相稳定性分析来确定<sup>[47]</sup>.

在浊点温度以下, 石蜡的沉积过程是多个固体的连续沉积过程. 在一定的温度下, 石蜡的沉积总量是流体相所有石蜡沉积贡献的总和. 从稳定性考虑, 组分或者假组分  $i$  以纯固体存在的条件是<sup>[47]</sup>:

$$f_i(P, T, z) - f_{\text{pure}, i}^S(P, T) \geq 0, \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (38)$$

其中,  $f_i(P, T, z)$  为组分  $i$  的逸度,  $z$  为进料组成. 符合上述条件的混合物组分可沉积出来, 不符合的组分只能存在于液相或者气相, 通过将计算值与实验值进行比较即可知是否发生石蜡沉积, 该方法简单、准确, 不需要混合物的调节参数. 在一定的温度和压力条件下, 对于每一个组分, 多相模型必须满足如下关系:

$$f_i^V = f_i^L = f_{\text{pure}, i}^S \quad (i = N - (N_s - 1), \dots, N) \quad (39)$$

$$f_i^v = f_i^l \quad (i=1, 2, \dots, N-N_s) \quad (40)$$

其中,  $N_s$  是由方程(38)确定的固相的数目; 在方程(39)和(40)中, 气相和液相的逸度从状态方程中得到; 纯固体组分的逸度可根据熔融焓、热容等数据, 由方程(36)计算得到. 该模型计算值与实验值吻合良好, 其计算偏差在 4 K 以内.

多固相模型的计算类似于状态方程法, 可成功用于描述石蜡在原油中的沉积<sup>[47]</sup>, Pan 等<sup>[48]</sup>修正了 Lira-Galeana 等<sup>[47]</sup>建立的多固相模型, 并考虑了压力和原油的 P、N、A 组成对石蜡沉积的影响. 多固相模型同时可用于预测气体和凝析气中的石蜡沉积<sup>[49]</sup>.

## 4 沥青质沉积模型

沥青质的絮凝是沥青质沉积的必要条件. 沥青质的絮凝、沉积主要是由于组成、压力和温度的改变引起, 可以通过体相的热力学平衡进行计算, 沉积量的影响因素包含表面特性、相行为和流动特性等. 沥青质的自我黏结是形成沥青质絮凝的主要原因; 另外, 沥青质与其他极性物质的黏结可以防止沥青质的聚集并可以使沥青质颗粒稳定存在于原油中. 有关沥青质絮凝、沉积的模型大致可以分为溶解度参数模型、状态方程法、胶体模型和标度理论模型四类.

### 4.1 溶解度参数模型

在溶解度参数模型中, 原油通常被看成是含沥青质和溶剂两个假组分的均相二元混合物. 沥青质可以看成是一个假液体组分并且假定沥青质的沉积不影响气液平衡, 可分别采用气-液平衡、液-液平衡描述多相平衡问题. 沥青质絮凝点时, 固相和液相中沥青质的化学位相等. Hirschberg 等<sup>[50]</sup>采用 Flory-Huggins 溶液理论模拟沥青质的絮凝, 推导出组分  $i$  的化学位表达式为:

$$\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT} = \ln \Phi_i + 1 - \frac{V_i}{V_m} + \frac{V_i}{RT} (\delta_i - \delta_m)^2 \quad (41)$$

其中,  $\mu_i^0$  表示标准状态下的化学位;  $V_i$ ,  $\Phi_i$  和  $\delta_i$  分别表示组分  $i$  的摩尔体积、体积分数和溶解度参数; 下标  $m$  表示混合物.

由 Flory-Huggins 溶液理论可得到达到固-液两相平衡时, 原油中可溶解的沥青质最大体积分数为:

$$\phi_{a,\max} = \exp \left[ \frac{V_a}{V_s} - 1 - \frac{V_a}{RT} (\delta_a - \delta_s)^2 \right] \quad (42)$$

式中  $V_a$  和  $V_s$  分别为沥青质和溶剂的摩尔体积;  $\delta_a$  和  $\delta_s$  分别为沥青质和溶剂的溶解度参数. 当原油中的沥青质体积分数低于  $\phi_{a,\max}$  时, 原油中的沥青质处于稳定状态, 反之则出现沥青质沉积. 模型中沥青质和溶剂的摩尔体积与分子质量和密度有关, 密度可由实验测定, 分子质量则较难准确测量. 溶解度参数通常由下式计算:

$$\delta = \left( \frac{\Delta H - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (43)$$

其中  $\Delta H$  为汽化热.

Hirschberg 等<sup>[50]</sup>的上述方法相对较简单, 真实的原油并非均相混合物. Kawanaka 等<sup>[51]</sup>、Manshad 和 Edalat<sup>[52]</sup>采用非均相聚合物溶液的 Scott-Magat 统计力学理论<sup>[53]</sup>对其进行了修正, 假定沥青质由类似聚合物分子的多组分组成, 具有连续的分子量分布, 由此考虑聚合物溶液的非均相性质, Manshad 和 Edalat 模型<sup>[52]</sup>的计算绝对平均偏差为 0.15%. 该方法由于缺乏沥青质分子量分布的数据, 应用受到限制. 另外 Hirschberg 溶解度参数模型中组分的溶解度参数对于计算结果的影响很大, Mofidi 和 Edalat<sup>[54]</sup>则从 Gibbs 自由能关系式中得到溶解度参数值. Nikookar 等<sup>[55]</sup>采用改进的 DPTG 状态方程<sup>[56]</sup>预测溶解度参数. Yang 等<sup>[57]</sup>为 C7+组分提供了一个合理的溶解度参数, 提出的溶解度参数关系式如下,

$$\delta = 0.500765(T_B)^{0.982382} \left( \frac{SG}{M_w} \right)^{0.482472} \quad (44)$$

其中,  $T_B$  表示平均泡点温度(K);  $SG$  是在 20 °C 时的比重(相对于水 4 °C 时的密度),  $M_w$  表示分子量.

溶解度参数模型大多都基于 Flory-Huggins 多聚合理论描述沥青质的絮凝和沉积. 尽管溶解度参数模型在计算沥青质开始絮凝和沉积量方面得到了较广泛的应用, 但由于该模型中将流体看成是由两个组份组成, 此项假设太简单而不能直接应用于复杂的流体模拟中. Flory-Huggins 多聚合理论也没有考虑沥青质和其他极性组分的交互作用. 此外, 正规溶液模型<sup>[58, 59]</sup>也用于描述重烃相(富沥青质相包括沥青质和脂类)和轻烃相之间的液-液平衡.

### 4.2 状态方程法

多组分的模型多以状态方程计算碳氢化合物的相分配关系, 与溶解度参数模型相比, 状态方程法有一定的优点. Gonzalez 等<sup>[60-62]</sup>采用了一个改进的统计缔合流体理论(SAFT)方程来研究沥青质的沉积. 对于脱气油利用饱和烃-芳香烃-胶质-沥青质(SARA)分析法进行特征化. 对于油藏油还包含一些轻的假组分, 模型中沥青质相行为由色散力决定, 忽略沥青质和其他极性组分之间的相互作用. Wu 等<sup>[63-65]</sup>在基于 SAFT 方程建立的沥青质模型中, 仅考虑了沥青质和胶质的影响及相互作用, 其他组分认为是连续的介质, 它们只是通过 Hamaker 常数<sup>[66]</sup>来影响沥青质和胶质的有效色散力, 沥青质沉积点的压力计算值与实验值偏差低于 7%. 但此类两组份模型不足以描述复杂的原油流体. 对于含有气相的油藏油, 该模型不能独立使用.

经典的立方型状态方程也被用于研究沥青质的絮凝. Vafaie-Sefti 等<sup>[67]</sup>在 PR 状态方程中加入化学作用来研究不同条件下沥青质的相行为, 混合物性质由组分间化学作用和物理作用共同决定. 由于化学作用对于物质压缩因子的影响没有明确的关系式, 模型采用了一个简单的经验关系式计算化学压缩因子项. Sabbagh 等<sup>[68]</sup>将沥青质划分为三个组分并利用 PR 状态方程检验沥青质的絮凝. 在这些模型中, 原油都被看成是多组分混合物. 然而, 沥青质的多分散性会增加计算的难度, 并且可能不会反映沥青质的本性, 同时没有考虑其他极性物质(胶质和芳香烃)对于沥青质的稳定作用. Li 和 Firoozabadi<sup>[69]</sup>采用 CPA 状态方程<sup>[70]</sup>研究了沥青质的沉积过程, 该模型中考虑了沥青质与其他极性组分间的相互作用. 由于胶质和芳香烃都与沥青质有极性作用, 将其看成是一个假组分来减少调节参数的数量, 即重油和沥青被特征化为饱和烃、芳香烃/胶质、沥青质三类. CPA 方法中的过量 Helmholtz 自由能包含两部分, 物理项描述非缔合分子间的相互作用, 如短程排斥力和色散力, 可用 PR 状态方程来计算; 缔合项描述沥青质的自缔合以及沥青质和芳香烃/胶质间的极性作用, 可用热力学扰动理论<sup>[71]</sup>来计算:

$$\frac{A_{\text{assoc}}^{\text{ex}}}{nRT} = N_a x_a \left( \ln \chi_a + \frac{1 - \chi_a}{2} \right) + N_r x_r \left( \ln \chi_r + \frac{1 - \chi_r}{2} \right) \quad (45)$$

式中  $N_a$ ,  $N_r$  分别为每一沥青质分子、或每一芳香烃/

胶质分子拥有的缔合位址;  $x_a$ ,  $x_r$  分别为沥青质、芳香烃/胶质的摩尔分数;  $\chi_a$ ,  $\chi_r$  分别为未结合于缔合位址的沥青质或芳香烃/胶质的摩尔分数. 该模型中只含有一个可调参数——沥青质与芳香烃(或者胶质)之间的相互作用能. Li 和 Firoozabadi<sup>[72]</sup>对该模型进行了改进, 将原油特征化为纯组分、假组分和剩余组分, 剩余组分又被分成重组分和沥青质. 状态方程中纯组分的物理参数可以直接得到, 重组分的数据从泡点压力数据中得出.

### 4.3 胶体模型

Victorov 和 Firoozabadi<sup>[73]</sup>提出的沥青质沉积的胶体模型认为, 原油流体假定为关于沥青质单体、胶质单体、胶束的稀溶液. 原油体系中, 沥青质分子聚集形成胶体微粒的核心, 胶质分子通过缔合吸附于其表面, 形成胶束分散在原油中, 原油中同时含有沥青质与胶质单体, 胶束中的沥青质、胶质与油相中的沥青质与胶质单体存在聚合平衡:

$$\mu_M^\beta = n_1 \mu_{a1}^\beta + n_2 \mu_{r1}^\beta \quad (46)$$

$\mu_M^\beta$  为原油介质  $\beta$  中, 含  $n_1$  个沥青质分子和  $n_2$  个胶质分子的胶束化学位,  $\mu_{a1}^\beta$ ,  $\mu_{r1}^\beta$  分别为单体沥青质分子和单体胶质分子的化学位. 原油流体中同时存在沥青质、胶质、胶束之间的物料平衡, 未发生沥青质沉积时:

$$N_a = N_{a1} + \sum_{n_1, n_2} n_1 N_M(n_1, n_2) \quad (47)$$

$$N_r = N_{r1} + \sum_{n_1, n_2} n_2 N_M(n_1, n_2) \quad (48)$$

式中,  $N_a$ ,  $N_r$  分别为原油中沥青质分子和胶质分子总数;  $N_{a1}$ ,  $N_{r1}$  分别为沥青质和胶质单体数目;  $N_M(n_1, n_2)$  为含有  $n_1$  个沥青质分子和  $n_2$  个胶质分子的胶束数目. 当出现沥青质沉积相  $\gamma$  时, 物料平衡方程(47)则转变为:

$$N_a = N_a^\gamma + [N_{a1} + \sum_{n_1, n_2} n_1 N_M(n_1, n_2)] \quad (49)$$

结合 PR 状态方程描述沥青质单体在油相中的逸度, 胶体模型<sup>[73]</sup>可用于描述原油混合物中的沥青质沉积行为. 另外, Leontaritis 和 Mansoori<sup>[74]</sup>提出了胶质化

学位的计算表达式, 可用于判断原油体系是否会发生沥青质沉积:

$$\frac{\mu_r - \mu_r^0}{RT} = \ln \phi_r + 1 - \frac{V_r}{V_m} + \frac{V_r}{RT} (\delta_r - \delta_m)^2 \quad (50)$$

胶体模型中涉及沥青质、胶质的组成及数量, 同时需要沥青质、胶质单体的分子量数据, 模型中的待定参数、可调参数较多, 例如, 胶束的确定需要胶束尺寸、胶质、沥青质分子几何特性、胶束自由能等参数, 这些使胶体模型的预测性及通用性受到影响。

#### 4.4 标度理论模型

Rassamdana 等<sup>[75, 76]</sup>提出的标度理论认为, 沥青或沥青质结构在一定程度上类似于聚结和凝结现象, 具有一定的通用性, 沥青质的聚结及胶束化可采用通用的标度方程予以描述。标度方程中有三个变量, 分别为: 沥青质沉积的重量分数  $W$ , 稀释比  $R$  (定义为注入溶剂体积与原油质量之比), 以及溶剂分子量  $M$ 。定义标度函数:

$$X = R/M^Z \quad (51)$$

$$Y = W/M^{Z'} \quad (52)$$

其中  $Z, Z'$  为常数。标度函数  $X, Y$  之间的关系可用三次多项式表达:

$$Y = A_1 + A_2 X + A_3 X^2 + A_4 X^3 \quad (X \geq X_C) \quad (53)$$

$X_C$  为沥青质发生沉积时的  $X$  值。由上述标度方程可以看出, 模型中没有包括较难测量或估算的沥青质分子量、密度、溶解度参数等物性数据, 便于应用于描述沥青质的沉积行为。同时, 标度方程可方便地应用于计算沥青质的絮凝点。当  $R < R_C$  ( $R_C$  为沥青质絮凝点时的稀释比  $R$  值) 时, 没有沥青质沉积发生; 当  $R \geq R_C$  时, 则发生沥青质沉积。 $R_C$  与温度、压力、原油组成、溶剂类型等有关。根据标度方程, 沥青质絮凝点时的临界稀释比  $R_C$  可表示为:

$$R_C = X_C M^Z \quad (54)$$

标度方程方法已成功应用于描述原油中沥青质沉淀行为<sup>[75]</sup>, 并扩展应用于描述沥青质沉积速度问题<sup>[77-79]</sup>。Hu 等<sup>[80, 81]</sup>对标度方程中的指数  $Z$  和  $Z'$  的通用范围进行了优化, 可用于注气原油体系中的沥青质沉淀点预测。

## 5 结论与展望

含水合物的气-液-固相平衡问题主要采用基于等温吸附理论的 van der Waals-Platteeuw 型热力学模型及基于双过程水合物生成机理的 Chen-Guo 水合物热力学模型进行计算与预测。两种模型均已扩展应用于含盐、醇、促进剂等复杂体系的相平衡计算。水合物生成量则可采用基于 Chen-Guo 水合物热力学模型的四相闪蒸方法进行计算。对于海底沉积物及永久冻土带中赋存的天然气水合物生成条件问题, 则需要考虑多孔介质中的毛细作用以及孔隙结构、孔隙尺寸分布等的影响, 多孔介质中的水合物热力学性质描述是目前的研究热点之一。当前的热力学模型应用于微乳体系或高压 (大于 20 MPa) 情况时, 预测结果与实验值的偏差较大。针对微乳体系, 模型开发过程中需要考虑微乳液中乳液、胶束、水合物颗粒等之间的作用机理, 以及主、客体分子交互作用强度的影响。另外, 混合气体形成水合物时可能存在水合物的结构转换问题, 开发此类体系的水合物热力学模型时需要考虑水合物结构转换比率、空穴占有率等参数。

含石蜡的气-液-固相平衡计算中主要涉及固相活度系数的计算, 可采用正规溶液、聚合物溶液和基于局部组成概念的活度系数模型描述液-固平衡。状态方程法的热力学一致性较好, 且适用范围广, 可应用于高压体系。多固相模型中则假设已析出的石蜡由多个不互溶的固相组成。石蜡沉积模型中, 相关石蜡组分溶解焓、溶解温度和比热容等性质的描述方法以及原油中非明确组分的特征化方法对计算结果有较大影响, 是将来模型开发的方向之一。另外, 还需考虑石蜡组分结构差异对于浊点的影响。当石蜡组分的分子大小差异较大时, 模型应当考虑自由体积的差异。同时, 微量的高分子正构石蜡组分对于浊点有显著影响, 模型开发中提高石蜡组分碳数的准确性分析较为关键。

沥青质絮凝、沉积模型一般采用热力学为基础的溶解度参数模型和状态方程法, 但模型中需要沥青质分子量等难以确定的参数, 同时溶解度参数模型中将原油简单看成是两组份流体, 难以直接应用于复杂的流体模拟中。胶体模型中原油流体假定为关于沥青质单体、胶质单体、胶束的稀溶液, 较能反映沥青质沉积的微观机理, 但其预测性及通用性同样

受模型中的待定参数、可调参数较多的限制。标度方程方法由于较为简单,已成功应用于描述原油的沥青质沉淀行为,但较其他模型而言,缺乏一定的理论基础支撑。目前沥青质模型预测的准确性上还有待提高,建议在以下方面加强研究:(1) 由于极性物质对于沥青质具有稳定作用,模型中应考虑沥青质与其他极性组分间的相互作用;(2) 溶解度模型中组分

的溶解度参数对计算结果有较大影响,合理的溶解度参数计算方法尤为重要;(3) 原油通常看作沥青质和溶剂组成的均相二元混合物,真实原油并非如此,应提出对真实复杂原油的更合理描述方法;(4) 胶束模型应考虑胶束之间的相互作用、渗透压作用和电荷作用等因素的影响,并提高石油流体组分性质测量的准确性。

致谢 本工作得到国家杰出青年基金资助(20925623),特此致谢。

## 参考文献

- van der Waal JH, Platteeuw JC. Clathrate solutions. *Adv Chem Phys*, 1959, 2: 1—57
- Chen GJ, Guo TM. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts. *Fluid Phase Equilib*, 1996, 112: 43—65
- Chen GJ, Guo TM. A new approach to gas hydrate modeling. *Chem Eng J*, 1998, 71: 145—151
- Saito S, Marshall DR, Kobayashi R. Hydrates of high pressures, part II, application of statistical mechanics to the hydrates of methane, argon and nitrogen. *AIChE J*, 1964, 10: 734—740
- Holder GD, Grigoriou GC. Hydrate dissociation pressures of (methane + ethane + water) existence of a locus of minimum pressures. *J Chem Thermo*, 1980, 12: 1093—1104
- Parrish WR, Prausnitz JM. Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures. *Ind Eng Chem Proc Des Dev*, 1972, 11: 26—35
- Ng HJ, Robinson DB. The measurement and prediction of hydrate formation in liquid hydrocarbon-water systems. *Ind Eng Chem Fundam*, 1976, 15: 293—298
- John VT, Papadopoulos KD, Holder GD. A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates. *AIChE J*, 1985, 31: 252—259
- Du YH, Guo TM. Prediction of hydrate formation for systems containing methanol. *Chem Eng Sci*, 1990, 45: 893—900
- Ballard AL, Sloan ED. The next generation of hydrate prediction: I. Hydrate standard states and incorporation of spectroscopy. *Fluid Phase Equilib*, 2002, 194-197: 371—383
- Masoudi R, Tohidi B, Danesh A, Todd AC, Anderson R, Burgass RW, Yang J. Measurement and prediction of gas hydrate and hydrated salt equilibria in aqueous ethylene glycol and electrolyte solutions. *Chem Eng Sci*, 2005, 60: 4213—4224
- Nasrifar KH, Moshfeghian M. Computation of equilibrium hydrate formation temperature for CO<sub>2</sub> and hydrocarbon gases containing CO<sub>2</sub> in the presence of an alcohol, electrolytes and their mixtures. *J Petrol Sci Eng*, 2000, 26: 143—150
- Mohammadi AH, Kraouti I, Richon D. Methane hydrate phase equilibrium in the presence of NaBr, KBr, CaBr<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, and MgCl<sub>2</sub> aqueous solutions: Experimental measurements and predictions of dissociation conditions. *J Chem Thermo*, 2009, 41: 779—782
- 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术. 北京: 化学工业出版社, 2008. 106—114
- Sun CY, Chen GJ. Modelling the hydrate formation condition for sour gas and mixtures. *Chem Eng Sci*, 2005, 60: 4879—4885
- Chen GJ, Sun CY, Guo TM. Modelling of the formation conditions of structure-H hydrates. *Fluid Phase Equilib*, 2003, 204: 107—117
- Ma QL, Chen GJ, Guo TM. Modelling the gas hydrate formation of inhibitor containing systems. *Fluid Phase Equilib*, 2003, 205: 291—302
- Chen LT, Sun CY, Chen GJ, Nie YQ. Thermodynamics model of predicting gas hydrate in porous media based on reaction-adsorption two-step formation mechanism. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 3936—3943
- Klauda JB, Sandler SI. A fugacity model for gas hydrate phase equilibria. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 3377—3386
- Klauda JB, Sandler SI. Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates. *Chem Eng Sci*, 2003, 58: 27—41
- Cole WA, Goodwin SP. Flash calculations for gas hydrates: a rigorous approach. *Chem Eng Sci*, 1990, 45: 569—573
- Ballard AL, Sloan ED. The next generation of hydrate prediction Part III. Gibbs energy minimization formalism. *Fluid Phase Equilib*, 2004, 218: 15—31
- 马庆兰, 陈光进, 孙长宇, 郭天民. 气-液-液-水合物多相平衡闪蒸的新算法. 化工学报, 2005, 56: 1599—1605
- Newberry ME, Addison GE, Barker KM. Paraffin control in the Northern Michigan Niagaran Reef Trend. *Proceedings of the 1983 SPE Eastern Regional Meeting*, Champion, PA, Nov. 9-11, SPE 12320, 213—220

- 25 Won KW. Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 1986, 30: 265—279
- 26 Soave G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem Eng Sci*, 1972, 27: 1197—1203
- 27 Won KW. Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 1989, 53: 377—396
- 28 Pedersen KS, Skovborg P, Roenningsen HG. Wax precipitation from North Sea crude oil. 4. Thermodynamic modeling. *Energy Fuels*, 1991, 5: 924—935
- 29 Erickson DD, Niesen VG, Brown TS. Thermodynamic measurement and precipitation of paraffin precipitation in crude oil. SPE 26604, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, TX, 1993. 933—948
- 30 Thomas FB, Bennian DB, Bennion DW, Hunter BE. Experimental and theoretical studies of solids Precipitation from reservoir fluid. *J Can Petrol Technol*, 1992, 31: 22—31
- 31 Hansen JH, Fredenslund A, Pedersen KS, Rønningsen HP. A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils. *AIChE J*, 1988, 34: 1937—1942
- 32 Zhou X, Thomas FB, Moore RG. Modeling of solid precipitation from reservoir fluid. *J Can Pet Technol*, 1996, 35: 37—45
- 33 Coutinho JAP, Andersen SL, Stenby EH. Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane solid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilib*, 1995, 103: 23-39
- 34 Pauly J, Dauphin C, Daridon JL. Liquid-solid equilibria in a decane plus multi-paraffins system. *Fluid Phase Equilib*, 1998, 149: 191—207
- 35 Coutinho JAP, Ruffier-Meray V. Experimental measurements and thermodynamic modeling of paraffinic wax formation in undercooled solutions. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36: 4977—4983
- 36 Coutinho JAP, Mirante F, Pauly J. A new predictive UNIQUAC for modeling of wax formation in hydrocarbon fluids. *Fluid Phase Equilib*, 2006, 247: 8—17
- 37 Singh P, Youyen A, Fogler HS. Existence of a critical carbon number in aging of a wax-oil gel. *AIChE J*, 2001, 47: 2111—2124
- 38 Pauly J, Daridon JL, Coutinho JAP, Lindeloff N, Andersen SI. Prediction of solid-fluid phase diagrams of light gases-heavy paraffin systems up to 220 MPa using an equation of state- $G^E$  model. *Fluid Phase Equilib*, 2000, 167: 145—159
- 39 Zuo JY, Zhang DD, Ng HJ. An improved thermodynamic model for wax precipitation from petroleum fluids. *Chem Eng Sci*, 2001, 56: 6941—6947
- 40 Zuo JY, Zhang D. Wax formation from synthetic oil systems and reservoir fluids. *Energy Fuels*, 2008, 22: 2390—2395
- 41 Pedersen KS. Prediction of cloud-point temperatures and amount of wax precipitation. *SPE Prod Facil*, 1995, 10: 46—49
- 42 Leontaritis KJ. PARA-based (paraffin-aromatic-resin-asphaltene) reservoir oil characterizations. SPE 37252, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX, 1997. 421—440
- 43 Zuo JY, Zhang DD. A thermodynamic model for wax precipitation. *2nd International Conf on Pet and Gas Phase Behavior and Fouling*, Denmark, 2000. 27—31
- 44 马庆兰, 郭天民. 油藏原油中石蜡沉淀的模型化研究. 石油大学学报, 2001, 25: 91—93
- 45 Peng DY, Robinson DB. A new two-constant equation of state. *Ind Eng Chem Fundam*, 1976, 15: 59—64
- 46 Patel NC, Teja AS. A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures. *Chem Eng Sci*, 1982, 37: 463—473
- 47 Lira-Galeana C, Firoozabadi A, Prausnitz JM. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE J*, 1996, 42: 239—248
- 48 Pan H, Firoozabadi A, Fotland P. Pressure and composition effect of wax precipitation: experimental data and model results. *SPE Prod Facil*, 1997, 12: 250—258
- 49 Jeirani Z, Lashanizadegan A, Ayatollahi Sh, Javanmardi J. The possibility of wax formation in gas fields: a case study. *J Nat Gas Chem*, 2007, 16: 293—300
- 50 Hirschberg A, de Jone LNG, Schipper BA, Meijer JG. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. *SPE J*, 1984, 24: 283—293
- 51 Kawanaka S, Park SJ, Mansoori GA. Organic deposition from reservoir fluids: A thermodynamic predictive technique. *SPE Reservoir Eng*, 1991: 185—192
- 52 Manshad AK, Edalat M. Application of continuous polydisperse molecular thermodynamics for modeling asphaltene precipitation in crude oil systems. *Energy Fuels*, 2008, 22: 2678—2686
- 53 Scott RL, Magat M. The thermodynamics of high-polymer solutions: I. The free energy of mixing of solvents and polymers of heterogeneous distribution. *J Chem Phys*, 1945, 13: 172—77
- 54 Mofidi AM, Edalat M. A simplified thermodynamic modeling procedure for predicting asphaltene precipitation. *Fuel*, 2006, 85: 2616—2621

- 55 Nikookar M, Pazuki GR, Omidkhah MR, Sahranavard L. Modification of a thermodynamic model and an equation of state for accurate calculation of asphaltene precipitation behavior. *Fuel*, 2008, 87: 85—91
- 56 Dashtizadeh A, Pazuki GR, Taghikhani V, Ghotbi C. A new two parameter cubic equation of state for predicting phase behavior of pure compounds and mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 2006, 242: 19—28
- 57 Yang Z, Ma CF, Lin XS, Yang JT, Guo TM. Experimental and modeling studies on the asphaltene precipitation in degassed and gas-injected reservoir oils. *Fluid Phase Equilib*, 1999, 157: 143—158
- 58 Alboudwarej H, Akbarzadeh K, Beck J, Svrcek WY, Yarranton HW. Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents. *AIChE J*, 2003, 49: 2948—2956
- 59 Akbarzadeh K, Alboudwarej H, Svrcek WY, Yarranton HW. A generalized regular solution model for asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. *Fluid Phase Equilib*, 2005, 232: 159—170
- 60 Gonzalez DL, Ting PD, Hirasaki GJ, Chapman WG. Prediction of asphaltene instability under gas injection with the PC-SAFT equation of state. *Energy Fuels*, 2005, 19: 1230—1234
- 61 Gonzalez DL, Hirasaki GJ, Creek J, Chapman WG. Modeling of asphaltene precipitation due to changes in composition using the perturbed chain statistical associating fluid theory equation of state. *Energy Fuels*, 2007, 21: 1231—1242
- 62 Gonzalez DL, Vargas FM, Hirasaki GJ, Chapman WG. Modeling study of CO<sub>2</sub>-induced asphaltene precipitation. *Energy Fuels*, 2008, 22: 757—762
- 63 Wu J, Prausnitz JM, Firoozabadi A. Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria. *AIChE J*, 1998, 44: 1188—1199
- 64 Wu J, Prausnitz JM, Firoozabadi A. Molecular thermodynamics of asphaltene precipitation in reservoir fluids. *AIChE J*, 2000, 46: 197—209
- 65 Buenrostro-Gonzalez E, Lira-Galeana C, Gil-Villegas A, Wu J. Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments. *AIChE J*, 2004, 50: 2552—2570
- 66 Israelachvili J. *Intermolecular & Surface Forces*. London: Academic Press, 1991
- 67 Vafaie-Sefti M, Mousavi-Dehghani SA, Mohammad-Zadeh M. A simple model for asphaltene deposition in petroleum mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 2003, 206: 1—11
- 68 Sabbagh O, Akbarzadeh K, Badamchi-Zadeh A, Svrcek WY, Yarranton HW. Applying the PR-EOS to asphaltene precipitation from n-alkane diluted heavy oils and bitumens. *Energy Fuels*, 2006, 20: 625—634
- 69 Li Z, Firoozabadi A. Modeling asphaltene precipitation by n-alkanes from heavy oils and bitumens using cubic-plus-association equation of state. *Energy Fuels*, 2010, 24: 1106—1113
- 70 Kontogeorgis GM, Voutsas EC, Yakoumis IY, Tassios DP. An equation of state for associating fluids. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35: 4310—4318
- 71 Wertheim MS. Fluids with highly directional attractive forces. 1. Statistical thermodynamics. *J Stat Phys*, 1984 35: 19—34
- 72 Li Z, Firoozabadi A. Cubic-plus-association equation of state for asphaltene precipitation in live oils. *Energy Fuel*, 2010, 24: 2956—2963
- 73 Victorov AI, Firoozabadi A. Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. *AIChE J*, 1996, 42: 1753—1764
- 74 Leontaritis KJ, Mansoori GA. Asphaltene flocculation during oil production and processing: A thermodynamic colloidal model. SPE 16258, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, TX, 1987. 149—158
- 75 Rassamdana H, Dabir B, Nematy M, Farhani M, Sahimi M. Asphalt flocculation and deposition: I. The onset of precipitation. *AIChE J*, 1996, 42: 10—22
- 76 Rassamdana H, Sahimi M. Asphalt flocculation and deposition: II. Formation and growth of fractal aggregates. *AIChE J*, 1996, 42: 3318—3332
- 77 Mozaffarian M, Dabir B, Sohrabi M, Rassamdana H, Sahimi M. Asphalt flocculation and deposition IV. Dynamic evolution of the heavy organic compounds. *Fuel*, 1997, 76: 1479—1490
- 78 Rassamdana H, Farhani M, Dabir B, Mozaffarian M, Sahimi M. Asphalt flocculation and deposition. V. Phase behavior in miscible and immiscible injections. *Energy Fuels*, 1999, 13: 176—187
- 79 Dabir B, Nematy M, Mehrabi AR, Rassamdana H, Sahimi M. Asphalt flocculation and deposition III. The molecular weight distribution. *Fuel*, 1996, 75: 1633—1644
- 80 Hu YF, Chen GJ, Yang JT, Guo TM. A study on the application of scaling equation for asphaltene precipitation. *Fluid Phase Equilib*, 2000, 171: 181—195
- 81 Hu YF, Li S, Liu N, Chu YP, Park SJ, Mansoori GA, Guo TM. Measurement and corresponding states modeling of asphaltene precipitation in Jilin reservoir oils. *J Petrol Sci Eng*, 2004, 41: 169—182

## A review on the modeling of gas-liquids-solids multi-phase equilibrium in complex petroleum systems

SUN ChangYu, YUAN Qing, MA QingLan, LI QingPing & CHEN GuangJin

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

**Abstract:** In the exploitation, transportation and process of oil and natural gas, there exists gas phase, liquid phases, and potential solid phases, including gas hydrate, paraffin, and asphaltene. Solid precipitations such as gas hydrate, paraffin, and asphaltene in gas and oil exploitation/transportation facilities and pipelines are undesirable since it may plug them and bring safety problem. To avoid solid aggregation in petroleum fluid, it is necessary to determine the onset and the amount of precipitation of these solids, which concerning a complex gas-liquids-solids multi-phase equilibrium issue. This paper reviews the application of chemical thermodynamics theories in the modeling of gas-liquids-solids multi-phase equilibrium in complex petroleum systems. The modeling of gas hydrate phase equilibrium has been well developed, which is divided into two categories, i.e. van der Waals and Platteeuw (vdWP) type models based on isothermal adsorption theory, and Chen and Guo type models based on reaction-adsorption two-step formation mechanism. The paraffin precipitation is usually described by activity coefficient model, equation of state, or multisolid-phase model. The onset and amount of asphaltene precipitation could be calculated using solubility parameter model, equation of state, micellization model, or scaling equation. The important aspects for future gas-liquids-solids multi-phase equilibrium research were discussed.

**Keywords:** gas-liquid-solid system, phase equilibrium, hydrate, paraffin, asphaltene