

# 复配型水合物阻聚剂在模拟循环管路内 阻聚性能研究

闫柯乐<sup>1,2\*</sup>, 孙长宇<sup>3</sup>, 张红星<sup>1,2</sup>, 姜鸣<sup>1</sup>, 张贺<sup>1</sup>, 马明<sup>1</sup>, 邹兵<sup>1,2</sup>

(1. 中石化青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266071; 2. 化学品安全控制国家重点实验室, 山东 青岛 266071; 3. 中国石油大学(北京), 北京 102249)

**摘要:**利用1套近中试规模的模拟水合物循环管路,系统考察了自行开发的复配型水合物阻聚剂在油水体系内的阻聚性能。评价结果表明,复配型水合物阻聚剂在初始含水率为5%~15%的(柴油+水+天然气)体系中具有良好的阻聚性能,可有效阻止水合物颗粒间的聚积,最终形成均匀稳定的水合物浆液。另外,由不同时间的停输/重启实验可知(2、4、8 h),水合物浆液表现出触变性流体特征,重启过程中未发现水合物颗粒的沉积现象。

**关键词:**管道堵塞;水合物阻聚剂;水合物浆液;阻聚性能

中图分类号:TE88

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0175-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.044

## Anti-agglomerating performance of compound hydrate anti-agglomerant in a dynamic loop apparatus

YAN Ke-le<sup>1,2\*</sup>, SUN Chang-yu<sup>3</sup>, ZHANG Hong-xing<sup>1,2</sup>, JIANG Ming<sup>1</sup>, ZHANG He<sup>1</sup>,  
MA Ming<sup>1</sup>, ZOU Bing<sup>1,2</sup>

(1. SINOPEC Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266071, China;

2. State Key Laboratory of Safety and Control for Chemicals, Qingdao 266071, China;

3. China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The anti-agglomerating performance of a kind of self-developed compound hydrate anti-agglomerant is studied by using a set of flow-loop apparatus for simulated hydrate. The experimental results indicate that the compound hydrate anti-agglomerant has a good anti-agglomerating performance in diesel oil-water-natural gas system with initial water cuts ranging from 5% to 15%, forming a stable hydrate slurry system. At the same time, the shutdown/restart experiments suggest that such hydrate slurry exhibits thixotropic behavior with increasing shutting-down time (2 h, 4 h and 8 h). There is no deposition phenomenon of hydrate particles.

**Key words:** pipeline plugging; hydrate anti-agglomerant; hydrate slurry; anti-agglomerating performance

由水合物造成的管路堵塞问题一直阻碍着多相流动安全保障技术的发展<sup>[1-7]</sup>。水合物阻聚剂不改变水合物的热力学生成条件,且允许体系内水合物颗粒的形成,但它可控制水合物颗粒大小,阻止颗粒间的聚积,使其最终呈稳定浆液输送<sup>[7-9]</sup>。然而,目前对水合物阻聚剂的研发过程大都基于小型的高压可视釜<sup>[6,8-11]</sup>,仅通过宏观形态变化来进行简单评价,而实际的多相混输管道内存有大量弯头、阀门及连接件等部件<sup>[12]</sup>,因此,系统研究水合物阻聚剂在模拟循环管路内的阻聚性能至关重要,不仅有利于解决多相混输管道内水合物的沉积堵塞问题,同时对多相流动安全保障技术的发展具有重

要指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置和实验步骤

实验利用的实验装置为1套模拟水合物循环管路,其结构示意图如图1<sup>[9]</sup>所示。关于该装置的详细介绍和使用说明已在前期论文中详述<sup>[13-14]</sup>,此处不再赘述。

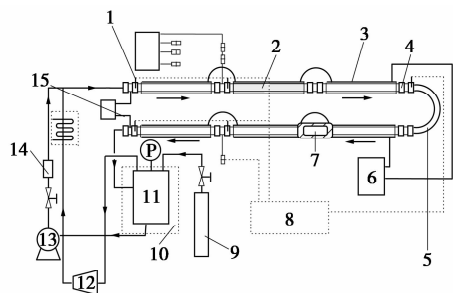
### 1.2 实验材料

实验用蒸馏水为本课题组自制,电导率小于 $10^{-4}$  S/m。实验用油为-10#柴油。采用的复配型水合物阻聚剂为自行开发,由油水乳化剂与一种生

收稿日期:2015-10-26;修回日期:2016-03-03

基金项目:中国石化安全工程研究院院控课题(Y-178)

作者简介:闫柯乐(1986-),男,博士,工程师,主要从事多相流动安全保障及水合物防治技术等方面研究,通讯联系人,0532-83786440, yankl.qday@sinopec.com。



1—高精度温度传感器;2—透明管;3—循环管;4—弯头连接处;  
5—U型管;6—循环水浴;7—可视窗口;8—数据采集系统;  
9—气瓶;10—制冷系统;11—混合釜;12—压缩机;13—离心泵;  
14—流量计;15—微分差压计

图 1 模拟水合物循环管路示意图

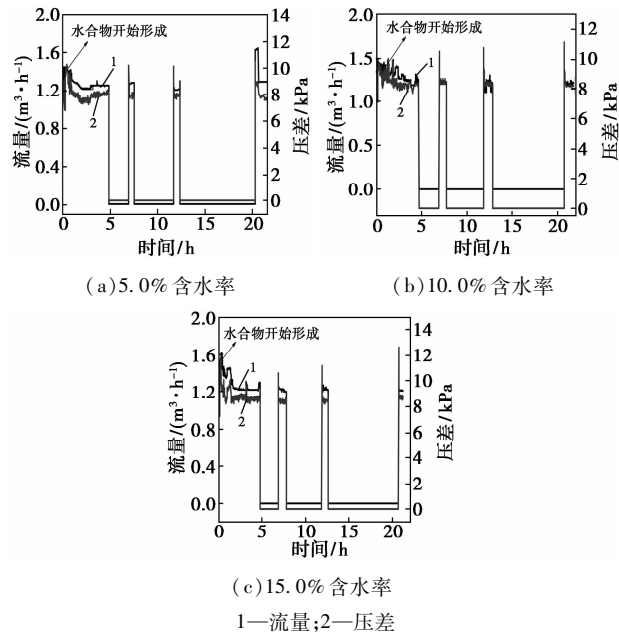
物表面活性剂复配而得。不同实验体系所用原料气均为天然气,水合物形成平衡条件均由 Chen-Guo 模型计算<sup>[15]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

利用模拟水合物循环管路,系统考察了复配型水合物阻聚剂在(柴油+水+天然气)体系内的阻聚效果,详细分析了水合物浆液形成过程中流量、压差、气体组成、宏观形态以及停输/重启过程的变化规律。实验考察的含水率分别为 5.0%、10.0% 和 15.0%,复配型水合物阻聚剂添加量均为体系水量的 2.0%,实验温度和压力分别为 274.2 K 和 2.5 MPa。

### 2.1 不同含水率流量和压差变化情况分析

图 2 为不同含水率条件下水合物浆液形成过程中流量和压差随实验时间的变化情况,零点代表开始注天然气。由流量和压差变化曲线可知,天然气注入后不久(一般小于 20 min),环路内即形成水合物,随着水合物颗粒的出现,体系流量伴随着波动开始下降,而后逐渐趋于稳定;体系压差



(a) 5.0% 含水率 (b) 10.0% 含水率  
(c) 15.0% 含水率  
1—流量;2—压差

图 2 不同含水率体系实验过程流量和压差变化情况

(上接第 174 页)

负荷的增大,塔顶氢气的摩尔分数持续增高,这和溶解过程中放热的规律是一致的。但是由于换热器夹点温度的限制,该负荷不能无限制增加,当换热负荷为 -60 kW 时,夹点温度为 2℃。

## 4 结论

对天然气水蒸汽转化深冷分馏制取 CO 和 H<sub>2</sub> 进行了模拟研究,针对其中关键影响因素进行了分析,得出以下结论。

(1) 甲烷洗法适用于与天然气蒸汽转化工艺配套,大规模制取高纯度的 CO 和 H<sub>2</sub>。本模拟研究 CO 回收率达到 93.3%。

(2) 适当选取 CO<sub>2</sub> 的循环量,能够满足产品对 CO 和 H<sub>2</sub> 产量和比例的不同要求。本研究中当 CO<sub>2</sub> 循环量为 47 kmol/h 时,CO 产量为 4 019 kg/h, H<sub>2</sub> 产量为 1 052 kg/h。

(3) 甲烷洗塔中间冷却器的设计影响到整个装置的运行效果,模拟结果显示,当换热负荷在 -60 kW 时,能够在满足换热器夹点温度的前提下使氢气纯度达到最高。在具体设计中建议根据实际工况适当留取裕量。

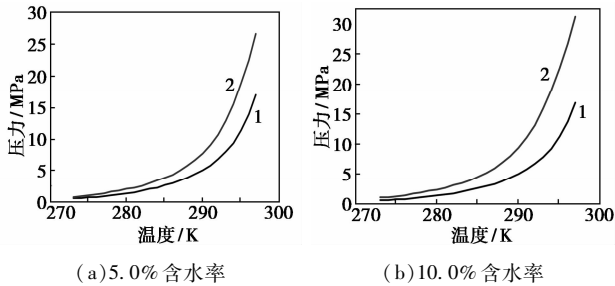
(4) 甲烷循环洗涤量对氢气纯度的影响明显,当采用 0.9 的回流比时氢气纯度最高。

### 参考文献

[1] 张彩丽,袁鹏民. 一氧化碳深冷分离模拟浅析[J]. 大氮肥, 2011, 34(1): 15-16.  
[2] 邢涛,胡力,韩振飞. 深冷分离 CO 工艺模拟及分析[J]. 计算机与应用化学, 2014, 31(9): 1109-1110.  
[3] 陆军民. 工业 CO 废气回收利用现状与展望[J]. 化工科技市场, 2001, (11): 22-25.  
[4] 夏春江. 气体膜分离技术在甲醇生产中的应用[J]. 贵州化工, 2004, 29(2): 40-41.  
[5] 蒋旭,厉彦忠. CO-H<sub>2</sub> 分离装置的流程模拟与研究[J]. 现代化工, 2014, 34(8): 166-169. ■

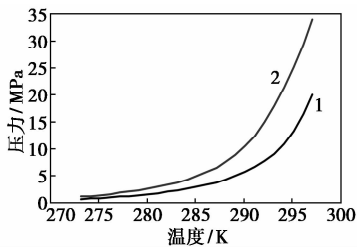
则随着水合物形成,初始阶段突然增大,而后逐渐下降并趋于稳定。体系流量和压差的突变可归结为,固相水合物颗粒的形成改变了环路内流体的流动和流变特征。

## 2.2 不同含水率体系气体组成对比情况分析



(a) 5.0% 含水率

(b) 10.0% 含水率



(c) 15.0% 含水率

1—原料气;2—平衡气

图3 不同含水率条件下实验前后气体水合物平衡条件对比

水合物浆液达稳定后,取环路内平衡气并分析组成,图3展示了不同含水率条件下,原料气与平衡气的水合物生成条件对比情况。由图3可知,实验前后原料气和平衡气的水合物平衡条件不同,平衡气中轻烃组成存在不同程度的富集,从而导致平衡气生成条件曲线向着低温高压区域偏移,造成此种差异可能与天然气中不同组分在油相中溶解度以及水合物形成过程中各组分参与情况不同有关。

## 2.3 不同初始含水率条件下水合物浆液宏观形态

图4展示了水合物浆液在4个典型阶段的宏观形态。由图4可知,在形成水合物以前,体系呈油水乳液稳定流动,随着天然气的注入,体系中开始出现水合物颗粒;在水合物形成初始阶段,体系内水合物颗粒形成量随着初始含水率的增加而增加。尽管水合物密度比油相密度大,但在流动剪切情况下,水合物颗粒均匀分散在油相中,整体呈浆态稳定流动,实验过程中未出现颗粒的大量聚积结块现象。当关闭离心泵后,由于水合物相和油相间的密度差,水合物颗粒逐渐沉降在管底,而下层为白色水合物相。由此可知,随着水合物的形成,体系初始的油水乳液结构遭破坏,逐渐变为固(水合物)-液(油相)分散体系。

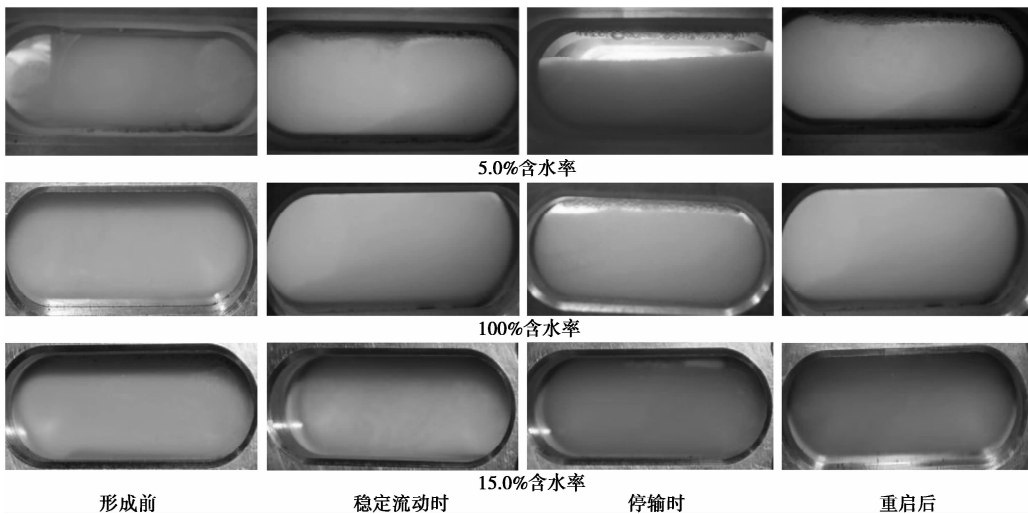


图4 不同含水率条件下水合物形成浆液形成过程中宏观形态变化情况

## 2.4 不同含水率体系停输/重启实验

该部分主要考察水合物浆液在经不同的停泵时间后重启时的流动特征,停泵时间分别为2、4、8 h。由表1可知,在相同的初始含水率条件下,重启时的压差和流量均大于稳定流动时,并且随着停泵时间的增长,重启时的压差和流量变化更大,比如,对于5.0%含水率时,当停泵2 h后重启时压差和流量为

10.20 kPa 和 1.29 m<sup>3</sup>/h,而当停泵时间达到8 h后重启时压差和流量增至10.49 kPa 和 1.42 m<sup>3</sup>/h。由此可知,水合物浆液表现出较为明显的触变性流体的特征,此现象可能与体系的微观结构有关,最终形成的水合物浆液为固-液分散体系,水合物颗粒之间、水合物颗粒与油相之间,由于范德华力、布朗力或存在静电效应等都会使体系处于一定的结构状

态,而当体系处于静置状态下时,因重力作用而发生沉降,形成另一种具有强度的网络结构。如果此结构被流动剪切扰动,则微弱连接键将遭到断裂,最终会重新形成原有流动时的结构状态,但是达到新结构需要一个时间过程,这一时间过程在宏观上就表现出体系的压差和流量随时间的变化具有的触变性特征。

表1 停输重启时不同水合物体积分数浆液阻力降与流量变化

阶段	参数	初始含水率		
		5.0%	10.0%	15.0%
停泵前稳定流动	压降/kPa	7.97	8.32	8.56
	流量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	1.25	1.23	1.23
停泵2 h 重启时	压降/kPa	10.20	10.51	10.58
	流量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	1.29	1.30	1.26
重启后稳流后	压降/kPa	7.79	8.35	8.50
	流量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	1.28	1.23	1.20
停泵4 h 重启时	压降/kPa	10.11	10.75	11.21
	流量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	1.26	1.25	1.26
重启后稳流后	压降/kPa	7.91	8.34	8.49
	流量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	1.25	1.21	1.22
停泵8 h 重启时	压降/kPa	10.49	11.12	12.63
	流量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	1.42	1.39	1.36
重启后稳流后	压降/kPa	7.98	8.34	8.72
	流量/( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )	1.27	1.22	1.21

### 3 结论

利用模拟水合物循环管路,系统考察了自行开发的复配型水合物阻聚剂在(柴油+水+天然气)体系中的阻聚性能,实验结果如下。

(1)在初始含水率为5.0%~15.0%的油水体系内,复配型水合物阻聚剂具有良好的阻聚效果,可有效阻止水合物颗粒间的聚积,实验过程中未出现堵塞情况;随着水合物颗粒的形成,体系流量伴随着波动开始下降,而后逐渐趋于稳定;体系压差呈现先急剧增加,而后逐渐下降并趋于稳定。

(2)由水合物浆液形成过程中宏观形态演化可知,随着水合物的形成,体系初始的油水乳液结构遭

破坏,最终形成的水合物浆液为固(水合物)-液(油相)分散体系;由不同时间水合物浆液的停输/重启实验可知,水合物浆液具有触变性流体特征,并通过水合物浆液固-液体系的微观结构进行了分析。

### 参考文献

- [1] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases; Third edition[M]. CRC Press (Taylor and Francis Group): Boca Raton, FL, 2008.
- [2] 毕曼,贾增强,吴红钦,等. 天然气水合物抑制剂研究与应用进展[J]. 天然气工业, 2009, 29(12): 75-78, 147.
- [3] 樊拴狮,程宏远,陈光进,等. 水合物法分离技术研究[J]. 现代化工, 1999, 19(2): 13-16, 12.
- [4] 胡耀强,何飞,刘婷婷,等. 动力学型天然气水合物抑制剂研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(3): 59-61, 63.
- [5] 李小森,鲁涛,陈朝阳,等. 水合物法分离烟气( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ )中 $\text{CO}_2$ 的实验研究[J]. 现代化工, 2009, 29(10): 37-40.
- [6] 闫柯乐,孙长宇,邹兵,等. 动力学抑制剂与水合物阻聚剂联用时抑制性能研究[J]. 现代化工, 2015, 35(6): 95-98.
- [7] Kelland M A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors[J]. Energy Fuels, 2006, 20(3): 825-847.
- [8] Kelland M A, Svartaas T M, Ovsthus J, et al. Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate anti-agglomerants[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(12): 4048-4059.
- [9] Kelland M A, Svartaas T M, Ovsthus J, et al. Studies on some alkylamide surfactant gas hydrate anti-agglomerants[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(13): 4290-4298.
- [10] 穆亮,李文志,陈光进,等. 一种复配型水合物防聚剂[J]. 化工进展, 2012, 31(31): 354-357.
- [11] Sun M W, Firoozabadi A. New surfactant for hydrate anti-agglomeration in hydrocarbon flowlines and seabed oil capture[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 402: 312-319.
- [12] Sum A K, Koh C A, Sloan E D. Developing a comprehensive understanding and model of hydrate in multiphase flow: From laboratory measurements to field applications [J]. Energy Fuels, 2012, 26(7): 4046-4052.
- [13] 闫柯乐,孙长宇,邹兵,等. 联用型水合物抑制剂在循环管路内抑制性能研究[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(15): 136-141.
- [14] Yan K L, Sun C Y, Chen J, et al. Flow characteristics and rheological properties of natural gas hydrate slurry in the presence of anti-agglomerant in a flow loop apparatus [J]. Chemical Engineering Science, 2014, 106: 99-108.
- [15] Chen G J, Guo T M. A new approach to gas hydrate modeling[J]. Chemical Engineering Journal, 1998, 71: 145-151. ■