

动力学抑制剂与水合物阻聚剂联用时抑制性能研究

闫柯乐^{1,2*}, 孙长宇³, 邹兵^{1,2}, 姜素霞^{1,2}, 王倩⁴, 陈光进³

(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; 4. 河南佰利联化学股份有限公司, 河南 焦作 454150)

摘要:水合物造成的流动安全问题长期困扰着油气生产和运输部门。采用高压蓝宝石反应釜和在线激光粒度测定装置, 系统研究了动力学抑制剂与水合物阻聚剂联用时在油水体系内对水合物的抑制性能, 并考察了在水合物形成过程中颗粒粒径分布变化规律。实验结果表明, 与单独加入水合物阻聚剂体系相比, 动力学抑制剂的加入可有效抑制水合物的成核, 延长水合物形成的诱导时间; 但二者联用后导致油水乳化程度变差, 并在水合物形成初始阶段易发生颗粒间的相互聚积。

关键词:管道堵塞; 动力学抑制剂; 水合物阻聚剂; 阻聚性能; 抑制机理

中图分类号: TE88

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0095-04

Inhibition performance of combined hydrate inhibitor consisting of kinetic hydrate inhibitor and anti-agglomerant

YAN Ke-le^{1,2*}, SUN Chang-yu³, ZOU Bing^{1,2}, JIANG Su-xia^{1,2}, WANG Qian⁴, CHEN Guang-jin³

(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; 4. Henan Billions Chemicals Co., Ltd., Jiaozuo 454150, China)

Abstract: Gas hydrates play a significant role in the flow assurance of oil and gas flowlines, resulting in one of the most serious problems relative to the formation and deposition of other solids. Low dosage hydrate inhibitors, including kinetic inhibitors and anti-agglomerants, can be considered as an alternative method to control gas hydrates plugging. The inhibition performance of combined hydrate inhibitor that anti-agglomerant is combined with kinetic hydrate inhibitor, is experimentally studied using a high pressure sapphire cell and an online particle size measurement device. The results show that compared with anti-agglomerant containing system, the addition of kinetic hydrate inhibitor can effectively prolong the induction time of hydrate formation. However, water-oil emulsification of the system is getting worse with the action of combined hydrate inhibitor and the bigger hydrate agglomerates appear during the formation of hydrate.

Key words: hydrate plugging; kinetic hydrate inhibitor; anti-agglomerant; inhibition performance; inhibition mechanism

由气体水合物造成的流动安全问题长期困扰着油气生产和运输部门^[1-6]。低剂量水合物抑制剂包括动力学抑制剂和水合物阻聚剂, 因其用量小、经济环保等优点, 越来越受到油气生产和运输部门重视^[6-7]。动力学抑制剂不改变水合物形成的热力学条件, 而是有效抑制水合物成核和生长速率, 使其在运输过程不发生堵塞, 但其抑制性能受体系过冷度较大, 在高过冷度条件下应用受限; 水合物阻聚剂允许水合物形成, 但阻止颗粒间的聚积, 使其呈浆态稳定输送, 抑制性能常受体系含水率影响。目前动力学抑制剂的研究大都集中在纯水体系, 但实际发生水合物堵塞的情况通常发生在油-气-水多相混输

体系, 因此, 关于动力学抑制剂与水合物阻聚剂联用时的油水体系内抑制性能的系统研究对多相流动安全保障技术的发展具有重要的指导意义。

笔者采用高压蓝宝石反应釜和在线激光粒度测定装置, 系统研究了将水合物阻聚剂与三类动力学抑制剂分别联用时对水合物抑制性能的影响, 考察了水合物形成过程中颗粒粒径分布变化规律, 并分析了二者联用时的油水体系内的抑制机理。

1 实验部分

1.1 实验装置和实验步骤

高压蓝宝石反应釜示意图如图1所示。该装置

收稿日期: 2014-12-14

基金项目: 国家科技重大专项课题(2011ZX05026-004)

作者简介: 闫柯乐(1986-), 男, 博士, 工程师, 现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, yankele214@163.com。

由本课题组自行设计搭建,核心部分为安装在高低温试验箱中部的蓝宝石反应釜,内径为 2.54 cm,有效工作体积为 59 cm³[8]。

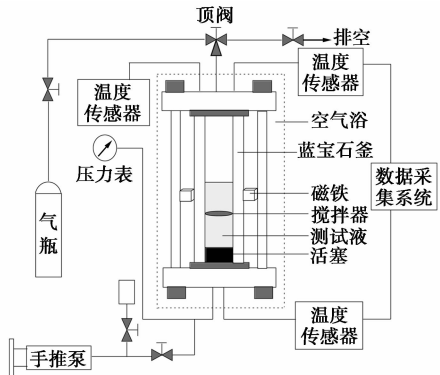


图 1 高压蓝宝石反应釜示意图

带粒子可视测量探头 (Particle video microscope, 简称 PVM) 与聚焦光束反射测量探头 (Focused beam reflectance measurement, 简称 FBRM) 的在线粒度测定装置如图 2 所示。高压釜体积为 535 mL,其中釜高 320 mm,内径 51.84 mm。PVM 探头包含六束激光束,可通过激光束照亮探头前方区域(1680 μm × 1261 μm),从而进行图像拍摄。FBRM 探头可测定特定时间内探头前面区域内液滴或颗粒的弦长,并统计得出其弦长分布^[9]。

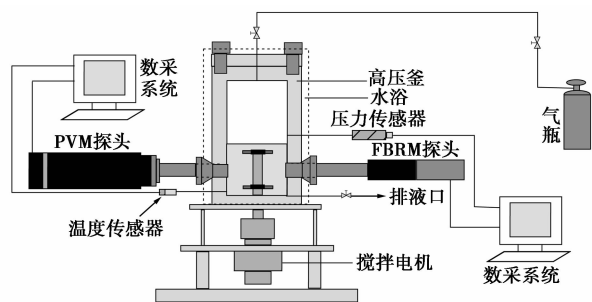


图 2 PVM/FBRM 在线粒度测定装置示意图

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。实验所用油相为 0# 柴油。实验所用的 ZS-1 型水合物阻聚剂为本课题组自行开发^[10]。采用的 3 种动力学抑制剂分别为 PVP、Inhibex 501 和 VC-713,其分子结构式如图 3 所示^[11]。实验所用天然气气体组成由色谱 HP7890A 分析,其组成如表 1 所示。气体水合物生成条件由 Chen-Guo 模型计算^[12],结果如图 4 所示。

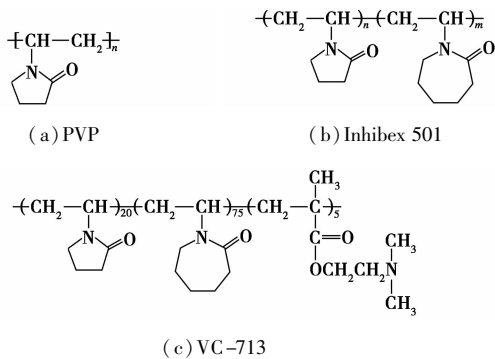


图 3 3 种动力学抑制剂分子结构式

表 1 实验用天然气气体组成

组分	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
摩尔分数/%	1.36	1.08	92.37	3.98	0.85
组分	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	
摩尔分数/%	0.13	0.15	0.06	0.03	

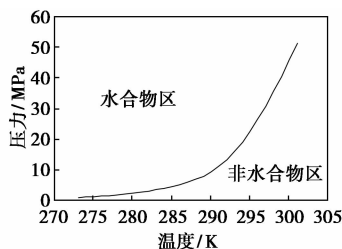


图 4 天然气对应的水合物平衡条件

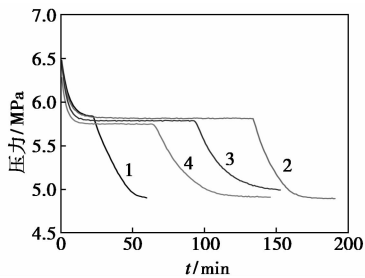
2 实验结果与讨论

2.1 高压蓝宝石反应釜中评价

以含水率 10% 的(柴油 + 水 + 天然气)体系为例,对比分析了单独加入水合物阻聚剂和动力学抑制剂与水合物阻聚剂联用时的水合物抑制情况,实验条件和评价结果如表 2 所示。实验中水合物阻聚剂和动力学抑制剂的添加量均为体系水量的质量分数。其中, *KHI* 为动力学抑制剂及加剂量; *AA* 为水合物阻聚剂及加剂量; *T* 为实验温度; *W* 为油水体系含水率; *P_E* 为形成水合物稳定后压力; ΔT 为过冷度; *t_{ind}* 为水合物形成的诱导时间。不同抑制剂存在条件下,系统压力随实验时间变化情况如图 5 所示,由于天然气在液相中的溶解作用,体系压力开始下降,在机械搅拌作用下很快达到溶解平衡;随着水合物成核和晶体生长,耗气量增大,导致体系压力第 2 次快速下降,直至水合物形成完毕,压力重新趋于稳定,由开始进气到第 2 次压力下降时的时间间隔为水合物形成的诱导时间。

表2 动力学抑制剂与阻聚剂联用时阻聚效果评价

AA + KHI	w/ %	P_E / MPa	ΔT / K	T_{ind} / min	最终形态
3.0% ZS-1	10	6.46	12.4	22	均匀浆态,图7(a)
3.0% ZS-1 + 1.0% Inhibex 501	10	6.41	12.4	134	大颗粒分散,图7 (b)
3.0% ZS-1 + 1.0% VC-713	10	6.47	12.5	93	大颗粒分散,液面 处有结块,图7(c)
3.0% ZS-1 + 1.0% PVP	10	6.28	12.2	61	大颗粒分散,液面 处有结块,图7(d)



1—3.0% ZS-1; 2—3.0% ZS-1 + 1.0% 501;
3—3.0% ZS-1 + 1.0% 713; 4—3.0% ZS-1 + 1.0% PVP

图5 不同抑制剂存在条件下系统压力
随时间变化情况

由表2和图5可知,与单独加入水合物阻聚剂体系相比,动力学抑制剂的加入导致水合物形成的诱导时间明显增长,如未加入动力学抑制剂体系中水合物形成的诱导时间为22 min,当分别加入1.0%的Inhibex 501、VC-713和PVP后,诱导时间增长至134、93 min和61 min,相比之下,Inhibex 501抑制水合物成核的程度最强。

通过不同抑制剂存在条件下形成水合物浆液的最初宏观形态实验观察,发现在水合物阻聚剂单独存在时,最终形成颗粒均匀的水合物浆液,无发生水合物聚积现象;而将动力学抑制剂与水合物阻聚剂联用时发现,在水合物形成的初始阶段,体系内颗粒尺寸较大,且颗粒间易发生聚积,随着水合物的持续形成,在液面处出现结块现象。

2.2 PVM/FBRM 在线粒度测定装置中评价

采用PVM/FBRM在线粒度测定装置,主要考察了含不同抑制剂的油水体系在水合物形成过程中颗粒粒径分布变化规律,实验条件和测定的诱导时间如表3所示。

由表3可知,与高压蓝宝石反应釜中测定结果相似,动力学抑制剂与水合物阻聚剂联用时诱导时

表3 动力学抑制剂与阻聚剂联用时测定的诱导时间

AA + KHI	w/ %	P_E / MPa	T / K	ΔT / K	t_{ind} / min
3.0% ZS-1	10	5.83	276.2	10.0	36
3.0% ZS-1 + 1.0% Inhibex 501	10	5.71	276.2	9.8	120
3.0% ZS-1 + 1.0% VC-713	10	5.93	276.2	10.2	99
3.0% ZS-1 + 1.0% PVP	10	5.87	276.2	10.0	54

间明显增长。不同抑制剂体系在水合物形成前、水合物初始形成时以及形成稳定后液滴/颗粒弦长分布如图6所示。由图6(a)可知,在水合物阻聚剂单独存在时,随着水合物的形成,体系内大尺寸颗粒数目逐渐增多,但颗粒弦长分布曲线稍微向右偏移,直至水合物形成稳定后,颗粒弦长分布曲线再没发生明显变化。由此说明,单独加入水合物阻聚剂时,水合物形成过程较为稳定,没有出现颗粒间的剧烈聚积现象;而由图6(b)~6(d)可知,随着水合物的形成,体系内颗粒弦长分布曲线明显向右偏移,意味着动力学抑制剂的加入导致水合物颗粒间聚积情况严重,随着实验的进行,体系弦长分布曲线重新向左偏移并趋于稳定。

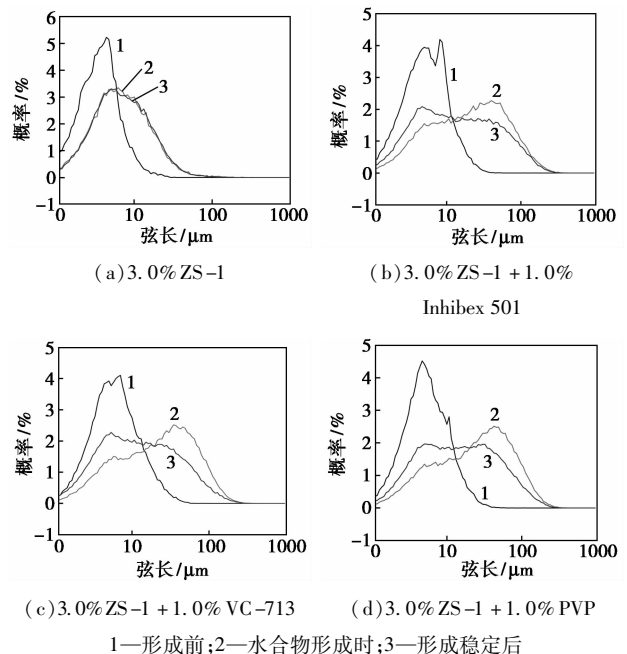


图6 不同抑制剂体系在水合物形成过程中
弦长分布变化

不同抑制剂体系内平均弦长随反应时间变化情况如图7所示。由图7可知,单独水合物阻聚剂存在条件下,随着水合物形成,体系颗粒平均弦长由3.7 μm逐渐增至7 μm并趋于稳定;而与动力学抑

制剂联用时却导致在水合物形成前乳液体系内液滴的平均弦长增长,如与 1.0% Inhibex 501 联用后平均弦长为 5.1 μm ,从而说明动力学抑制剂的加入导致油水乳化程度变差。另外,将二者联用时发现,随着水合物的形成,平均弦长呈现先剧烈增加而后逐渐下降并趋于稳定的趋势,如加入 1.0% Inhibex 501 后,随着水合物形成,体系平均弦长由 5.1 μm 突增至 23 μm ,而后逐渐降低并趋于稳定,说明二者联用时在水合物形成初始阶段颗粒间易发生聚积,形成大量大尺寸颗粒,与高压蓝宝石反应釜中评价结果相符。

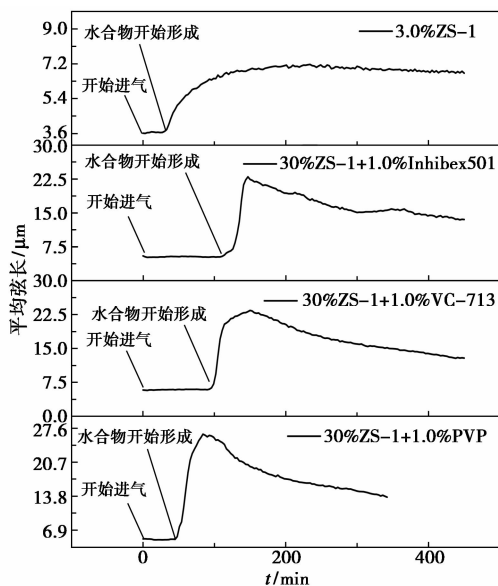


图 7 不同抑制剂体系在形成水合物过程中平均弦长变化

3 结论

借助高压蓝宝石反应釜和在线粒度测定装置,系统评价了动力学抑制剂与水合物阻聚剂联用时的油水体系中的抑制性能,实验结果表明:

(1) 与单独加入水合物阻聚剂体系相比,动力学抑制剂的加入可有效抑制水合物的成核,从而延长水合物形成的诱导时间,3 种动力学抑制剂相比,

Inhibex 501 抑制水合物成核程度最强。

(2) 二者联用时导致体系内油水乳化程度变差,并在水合物形成初始阶段产生大尺寸颗粒,且颗粒间易发生聚积,尽管在小试装置中无发生堵塞情况,但在实际应用过程中存在风险。

(3) 分析了二者联用时的油水体系内的抑制机理。通过二者在水滴表面的竞争吸附作用解释了联用时可使水合物形成的诱导时间增长,但形成后却易发生聚积的本质机理。

参考文献

- [1] 杨亮,樊栓狮,郎雪梅. 气体水合物在空调蓄冷中的应用研究进展[J]. 现代化工,2008,9:33-37.
- [2] 樊栓狮,程宏远,陈光进,等. 水合物法分离技术研究[J]. 现代化工,1999,2:13-16+12.
- [3] 聂江华,樊栓狮,郎雪梅,等. 水合物法快速脱除天然气中二氧化碳[J]. 现代化工,2011,S2:45-49+51.
- [4] 熊颖,王宁升,丁咚,等. 天然气水合物的应用技术[J]. 天然气与石油,2008,26(4):12.
- [5] 李小森,鲁涛,陈朝阳,等. 水合物法分离烟炷(CO_2/N_2)中 CO_2 的实验研究[J]. 现代化工,2009,10:37-40.
- [6] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases; Third edition[M]. CRC Press (Taylor and Francis Group): Boca Raton, FL, 2008.
- [7] Kelland M A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors[J]. Energy Fuels, 2006, 20(3): 825-847.
- [8] 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.
- [9] Chen Jun, Liu Jun, Chen Guangjin, et al. Insights into methane hydrate formation, agglomeration, and dissociation in water + diesel oil dispersed system[J]. Energ Convers Manage, 2014, 86: 886-891.
- [10] Yan Kele, Sun Changyu, Chen Jun, et al. Flow characteristics and rheological properties of natural gas hydrate slurry in the presence of anti-agglomerant in a flow loop apparatus[J]. Chem Eng Sci, 2014, 106: 99-108.
- [11] Chen Litao, Sun Changyu, Chen Guangjin, et al. Assessment of hydrate kinetic inhibitors with visual observations[J]. Fluid Phase Equilib, 2010, 298(1): 143-149.
- [12] Chen Guangjin, Guo Tianmin. A new approach to gas hydrate modeling[J]. Chem Eng J, 1998, 71: 145-151. ■

SABIC® 不含邻苯二甲酸酯 PP511A&PP519A 纺黏无纺布

虽然邻苯二甲酸酯作为增塑剂被广泛应用,以增强塑料材料的灵活性、透明度、耐用性和使用寿命。但近年来,一些邻苯二甲酸酯类材料因被《全球化学品统一分类和标签制度》(GHS)归类为存在潜在健康威胁,并且被欧盟法律纳入限制范围,引发了公众的担忧。例如,欧洲已经限制了大多数邻苯二甲酸酯类物质的使用;同时,中国国家卫生和计划生育委员会将起草新的邻苯二甲酸酯限制政策,势必

影响其在中国的使用。

因此,SABIC 在 2015 年 2 月份推出了两款不含邻苯二甲酸酯的纺黏无纺布产品:PP511A 和 PP519A,以成功满足中国市场对使用邻苯二甲酸酯制造产品方面日益严格的监管。PP511A 和 PP519A 纺黏无纺布可以用于婴儿尿布、成人尿片、医疗口罩、女性护理用品、吸水垫和吸水签、手术服和窗帘。(陈颖)