中国科学: 化学 2011 年 第 41 卷 第 1 期: 145 ~ 151
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

含低剂量抑制剂体系气体水合物生成动力学

唐翠萍[①②], 戴兴学[①②], 杜建伟[①②], 李栋梁[①②], 臧小亚[①②], 杨向阳[①], 梁德青[①*]

① 中国科学院广州能源研究所; 中国科学院可再生能源及天然气水合物重点实验室, 广州 510640
② 中国科学院研究生院, 北京 100039
*通讯作者, E-mail: liangdq@ms.giec.ac.cn

收稿日期: 2009-12-16; 接受日期: 2010-02-03
doi: 10.1007/s11426-010-4145-2

摘要 水合物管道堵塞是油气工业安全生产的重要问题之一, 目前低剂量抑制剂以其经济性、环境友好性等优点, 逐步取代传统抑制剂. 文中在 8.5 MPa、4 ℃条件下, 1.072 L 反应釜内, 采用甲烷、乙烷和丙烷混和气, 研究了含低剂量抑制剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和 GHI1 的水合物生成体系反应过程, 计算分析了压缩因子和自由气量随反应时间的变化, 对比了在相同反应程度下添加 PVP 和 GHI1 后水合物含气量的区别, 探讨了 GHI1 组合抑制剂的抑制机理. 实验结果表明 PVP 和 GHI1 能抑制水合物生长, 不能有效抑制水合物成核; 添加 PVP 的体系, 在实验气体组成下, 甲烷乙烷进入水合物小晶穴, 并且甲烷优先进入小晶穴; GHI1 对丙烷乙烷的抑制能力强于甲烷; 对比 GHI1 和 PVP 的反应过程, 认为协同剂二乙二醇丁醚的羟基和醚类结构加强反应体系中的氢键, 和 PVP 结合使用, 通过氢键和空阻达到抑制效果.

关键词
低剂量抑制剂
水合物
反应时间

1 引言

天然气水合物是由天然气和水在低温及高压下形成的似冰状的白色固体物质, 属于笼形化合物的一种[1, 2]. 它是一种主-客体材料, 水分子作为主体分子形成一种点阵结构, 天然气分子作为客体分子填充于点阵间的空穴, 形成点阵的水分子之间由较强的氢键结合, 天然气分子与水分子由较弱的 van der Waals 力相互作用.

现在发现的天然气水合物的结构主要有 I、II 型和 H 型. 结构 I 型水合物单晶是立方型结构, 包括 46 个水分子, 由 2 个小晶穴和 6 个大晶穴组成. 结构 II 型水合物单晶也是立方型结构, 包括 136 个水分子, 由 8 个大晶穴和 16 个小晶穴组成. 结构 H 型水合物单晶是简单六方结构, 包括 34 个水分子, 单晶中有 3 种不同的晶穴[1].

1934 年 Hammersdhmidt 在天然气管道中发现堵塞管道的不是冰而是水合物引起的, 如何在油气生产和输运过程中抑制水合物的形成就成了石油和天然气工业需要解决的问题[3]. 传统采用注入甲醇、乙二醇等的方法来防止天然气水合物的生成. 但是这类抑制剂加入量很多, 成本较高, 而且相应的运输、储存、泵送及注入成本也较高, 同时这类抑制剂如甲醇等其后处理过程也对环境造成危害[4]. 因此, 对油气田来讲, 如何降低上述成本以及保护环境成为重要问题.

由于传统抑制剂的不足, 人们研究从水合物形成动力学上预防水合物, 也就是添加新型低剂量抑制剂(LDHI)[5]. LDHI 通常是通过抑制水合物成核, 或者干扰水合物核的生长或聚结, 防止水合物晶粒进一步长大. LDHI 包括动力学抑制剂(KI)和阻聚剂(AA), 它们一般加入量很少(浓度一般小于 1 wt%), 成本较低, 经济可行, 因而已在一些油气田得到试验与应用[6~10].

目前关于 LDHI 的开发研究很多[6, 11~15], 但是关于机理研究相对较少. Hutter 等[16]采用传统的小角中

子散射技术并与其他技术对照, 描述了两种非离子水溶液聚合物(聚环氧乙烷和 PVP)的聚合物构造特征, 认为抑制剂聚合物的构造对水合物的结晶有很强的扰动. Kvamme 等[17]采用分子动力学模拟, 研究了水合物动力学抑制剂对水合物的表面的影响规律, 发现与 PVP 相比, PVCap 与水合物的水溶液有着更强的交互性质, 更易作为水合物的动态抑制剂. PVP 单体环上添加一羟基改性后, 可增加与水合物表面的依附作用. Kelland[18]从结构上提出动力学抑制剂主要是基于带有烷基的酰胺结构高分子, 这样烷基进入水合物笼, 而酰胺基团和笼形成氢键, 阻止水合物聚集. Makogon 和 Sloan[19] 研究甲烷在动力学抑制剂存在下生成水合物的情况, 认为抑制剂分子侧链基团通过氢键吸附到水合物晶体, 然后高分子迫使水合物晶体以很小的曲率半径绕着或者沿着高分子链生长, 同时抑制剂分子形成的空阻也阻止甲烷分子进入水合物笼. Gómez Gualdrón 和 Balbuena[20]采用经典的分子动力学模拟方法模拟含低剂量抑制剂体系甲烷水合物的形成, 认为在笼型物形成的初始阶段, 憎水抑制剂通过阻止水达到新生晶体表面, 而亲水抑制剂则主要是破坏水的结构, 从而达到抑制效果. Jensen 等人[21]实验发现 PVP 的加入能够微微降低气体的溶解速率, 但是能够极大的延长水合物生成的诱导时间, 通过模型研究认为水合物晶核与主体的接触角的改变导致诱导时间的延长. 最近有资料显示抑制剂 VC-713 可以降低界面张力, 增加甲烷在液相表面的浓度, 这导致它从一定程度上便于水合物在气液界面成核[22].

综上所述, 国内外目前对低剂量抑制剂机理的研究主要集中在抑制剂化学结构模拟, 而对低剂量组合抑制剂机理的研究很少, 特别是协同剂如何影响抑制效果研究更是相对匮乏. 本文的主要目的是研究低剂量抑制剂对多组分气体的不同作用规律, 对组合抑制剂组成作用进行研究和分析, 从而探讨低剂量组合抑制剂的抑制机理.

2 实验

2.1 实验装置

实验装置主要包括反应釜、恒温水浴、温度与压力测量仪表和数据采集系统等[12]. 装置的核心是高压反应釜, 容积为 1.072 L, 最大工作压力 20 MPa, 工作温度范围−15~50 ℃. 采用无级调速永磁旋转搅拌装置, 叶片采用双层布置, 转速调节范围为 0~1250 r/min. 反应釜的温度有恒温水浴控制, 恒温水浴的控制精度为±0.1 ℃. 反应釜内的温度由两个 Pt100 铂电阻测量, 体系中压力由广州森纳士公司生产的压力传感器记录, 反应釜上的压力传感器测量范围为 0~10 MPa, 精度 ±0.5%. 数据由安捷伦 34901A 记录, 气体组分采用 HP6890 气相色谱检测.

2.2 实验材料

实验所用天然气是佛山科的气体化工有限公司生产的, 甲烷、乙烷和丙烷体积百分比分别为 91.95%、5.00%和 3.05%. PVP(聚乙烯吡咯烷酮)、Inhibex 100 以及 Inhibex 501 由美国国际特品公司(ISP)友情提供. 二乙二醇丁醚($C_8H_{18}O_3$)由天津市博迪化工有限公司生成, 纯度为大于 99.0 wt%, 蒸馏水为实验室自制.

2.3 实验过程

反应液体通过真空吸入清洗过的反应釜, 随后给反应釜通入小于 1 MPa 的反应气体. 降低水浴温度, 冷却反应釜, 当反应釜的温度达到预定温度 4 ℃时, 通入反应气体到 8.5 MPa 左右. 在釜内气压到 8.5 MPa 时, 关闭反应釜上进气阀, 关闭气源, 开动磁力搅拌. 记录实验开始后的数据, 观察反应过程, 当温度升高再降低并长时间稳定在某一个温度、压力低于 6 MPa 时结束实验, 停止搅拌.

所有实验中, 进釜液体约 198.0±1.0 g; 反应釜保持在 4 ℃, 起始压力 8.5 MPa 左右. 利用 CSMHYD 软件估算约有 14.7 ℃的过冷度. 化学添加剂的质量浓度均为 0.5%.

3 结果与讨论

实验 0 时刻定义为压力达到 8.5 MPa 磁力搅拌启动的时刻. 形成时间指水合物大量生成的时间, 此时温度会突然升高, 压力突然降低, 事实上是水合物灾难性聚集时的反应时间. 进釜气体没有经过预冷, 所以进气时气相温度接近室温. GHI1 是聚乙烯吡咯烷酮与二乙二醇丁醚由 1∶1 质量比组合而成. 本实验条件下典型的水合物形成温度压力曲线及 GHI1 抑制性能的详细介绍见文献[12].

3.1　水合物生成过程

天然气水合物生成可以用下式表示:

$$G+nH_2O \rightarrow G\cdot nH_2O$$

式中 G 表示气体分子, n 表示 1 摩尔的气体需要水分子的摩尔数, $G\cdot nH_2O$ 表示由客体分子 G 生成的水合物. G 和 H_2O 反应生成 $G\cdot nH_2O$ 认为经历了气体溶解, 形成不稳定结构, 最终形成稳定的水合物, 过程如图 1.

一般水合物生长分为气体溶解区、成核区和生长区, 如图 1 所示. 在水合物生成条件下, 水分子之间以氢键缔结成类笼结构, 气体溶入后, 气体分子进入被缔结的水分子聚合体包裹, 形成不稳定的团簇体, 团簇不稳定, 可以和相邻的团簇间共面聚集在一起, 聚集的不稳定簇与前阶段的不稳定簇处于动态平衡, 直到聚集的不稳定簇达到临界尺寸, 形成水合物晶核. 当水合物晶核到达一定程度后会聚集在一起, 最终形成大量水合物. 而根据水合物的动力学形成过程, 低剂量抑制剂可以从两个阶段抑制水合物的生成, 一是成核区, 另一个是生长期间.

3.2　形成时间

形成时间是本实验研究的主要参数, 也是低剂量抑制剂在实际选用中的关键指标. 在本实验条件下, 每组实验至少重复 4 次, 每次清洗反应釜, 重新加入新配制的反应液体. 具体的形成时间实验结果反映在表 1.

从实验来看, 天然气水合物大量生成时间越长, 形成时间重复性就越差. 实验时间越长, 干扰因素影响的时间就越长, 不确定性就越大, 对实验结果的干扰也就越大. 但是总体上来说, 重复性尚可, 能够区别不同抑制剂的抑制效果, 而且从商业抑制剂 Inhibex 100 和 Inhibex 501 及 PVP 的实验结果看, 与现场使用抑制性能趋势一致, 所以可以以形成时间为基础进行抑制过程分析.

表 1　不同抑制剂形成时间(min)

抑制剂	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	平均	标准方差
PVP	650	650	670	660	658	8
Inhibex 100	1140	1000	770	1060	993	138
Inhibex 501	1740	2500	1800	2200	2060	310
GHI1	4750	4530	6200	5500	5245	658

3.3　PVP 反应过程分析

PVP 是研究最早的低剂量抑制剂之一, 其结构是低剂量抑制剂中相对简单的, 也是实验室自主研发的低剂量抑制剂 GHI1 的主要成分之一, 所以先对 PVP 反应过程进行实验分析.

用气相色谱测量抑制体系中气体水合物生成过程气体组成的变化. 采用 Redkich-Kwong-Soave 方程计算, 得到反应过程中一些参数的变化, 计算结果显示在图 2. 为了便于分析整个反应过程, 特别是水合物大量生成时刻, 人为降低了搅拌速率, 使得反应时间延长到 800 min 左右. 由于不是抑制剂的评价实验, 所以搅拌速率的变动应该不影响作用机理.

图 2 为添加 PVP 后反应釜内气相压缩因子 Z 与时间的关系图. Z 通过体系采集的温度压力和 GC 测量的气相气体组成计算得到. 从图 2 可以看出, 进气初始, 由于溶解没有达到平衡, 瞬间的压缩因子较大, 随着搅拌的启动, 溶解加快, 使得气相温度和压力均下降, 同时气体组成改变, 温度的降低起主导作用, 综合影响最终导致压缩因子降低. 当 Z 降低到一定程度后, 开始升高, 这个时候反应体系的温度是稳定的, 压缩因子升高则应该是气相气体组成改变和压力降低引起的, 这说明添加低剂量抑制剂 PVP 后, 并没有阻止水合物的成核, 体系压力降低, 气体仍然进入水体参与水合物的形成, 只是没有大量生成而导致温度剧变, 但是水合物成核仍在进行.

图 3 是添加 PVP 后水合物反应过程中气相气体含量随时间的变化关系, 可以从图 3 中看出气相中的三种组分含量都在下降, 也说明反应初始就有水合物成核. 比较三种气体组成, 甲烷含量下降更为明显,

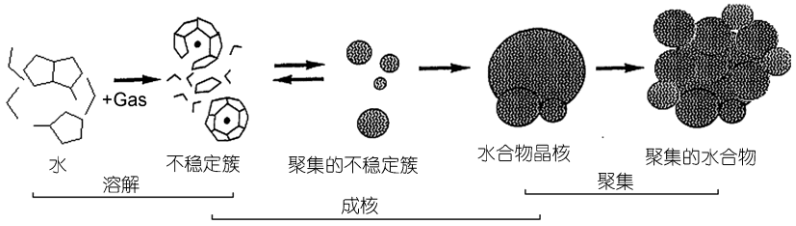

图 1　水合物生成过程示意图

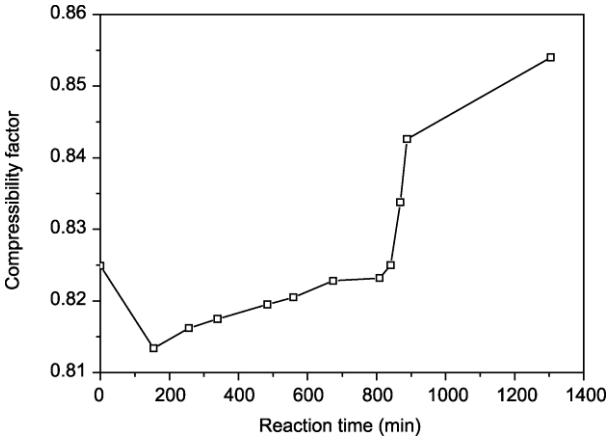

图 2 添加 PVP 的反应体系中压缩因子与反应时间关系

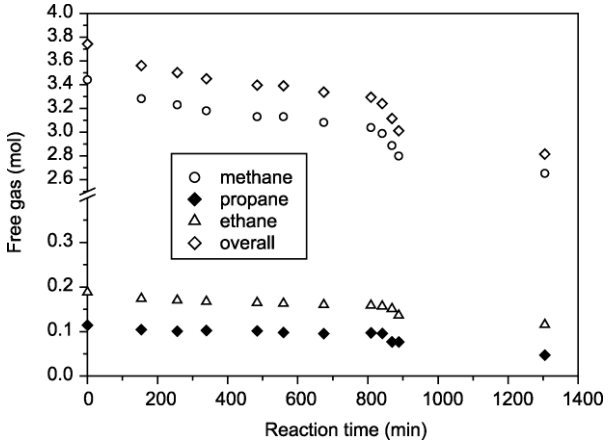

图 3 添加 PVP 后反应时间与气相含气量的关系

主要是甲烷含量相对与乙烷丙烷大很多.

图 3 显示, 在水合物大量生成的时候, 三种气体气相含量都明显下降, 特别是甲烷和丙烷, 相对而言, 乙烷在水合物大量生成的时刻气相含量下降梯度最平缓. 这可能和本实验条件下形成的水合物结构类型有关. 此条件下形成的是 SII 型水合物, SII 型水合物由 8 个大晶穴和 16 个小晶穴组成, 图 4 显示大晶穴和小晶穴示意图, 平均晶穴半径分别为 3.91 和 4.73 Å. 根据 CSMHYD 软件计算, 按照起始气体组成形成水合物, 得到的水合物内甲烷乙烷丙烷含量比例为 0.6034∶0.0299∶0.3667, 也就是说, 在本实验条件下最后得到的水合物中甲烷乙烷进入水合物小晶穴, 而丙烷进入水合物大晶穴. 当客体分子尺寸与笼尺寸之比介于 0.76~1.0 之间时, 可以稳定笼结构, 分子本身也不用扭曲. 乙烷分子范德华范德华

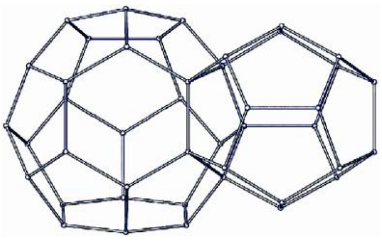

图 4 SII 型水合物大晶穴与小晶穴示意图

直径 5.5 Å, 分子直径与笼直径(平均晶穴半径扣除水分子半径)之比为 1.10, 说明乙烷分子要经过扭曲才能进入小晶穴. 甲烷范德华直径 4.36 Å, 与笼直径之比为 0.868, 能够形成稳定的笼结构[1]. 那么在本实验条件下, 甲烷要优先进入小晶穴, 同时甲烷含量要远远大于乙烷, 这样导致乙烷进入小晶穴的比例要小, 反应在图 3 中在水合物生成时刻乙烷含量下降不明显.

3.4 添加 GHI1 反应过程分析

表 1 中添加抑制剂 GHI1 的第四组实验进行分析, 采用 Redkich-Kwong-Soave 方程计算, 得到气相压缩因子, 以及反应气体在水合物和气相的分布, 具体显示在图 5 和图 6.

从图 5 可以看出, 添加 GHI1 后反应釜内气相压缩因子随时间的变化趋势与添加 PVP 后相同, 说明 GHI1 也不能有效抑制水合物成核. 但是添加 GHI1 后曲线变化梯度平缓一些, 也就是说 GHI1 在水合物生长阶段的抑制能力要强. 在 16~88 小时反应期间, 压缩因子增加 1.89%, 88~105 小时期间, 压缩因子增加 3.04%, 由于反应系统内温度稳定在 4 ℃, 说明在水

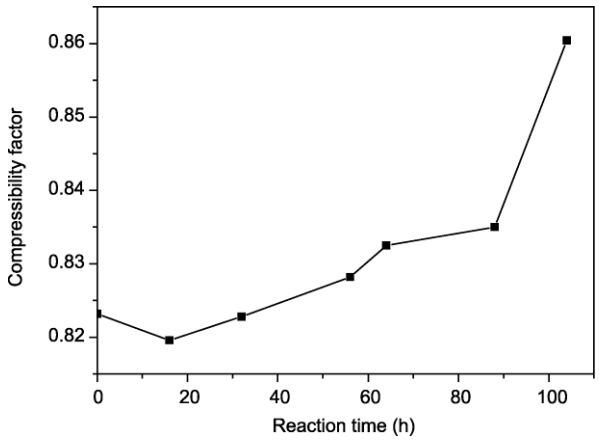

图 5 添加 GHI1 的反应体系中压缩因子与反应时间关系

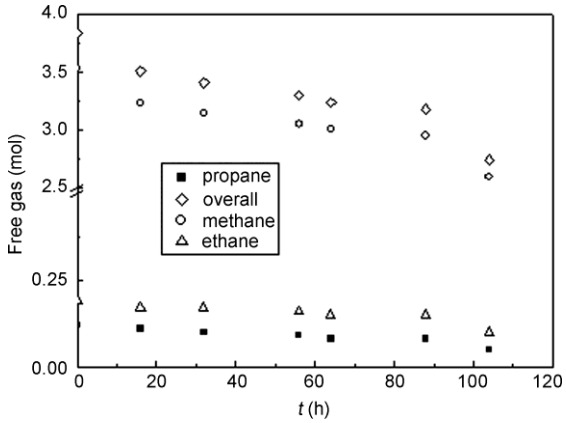

图 6　添加 GHI 后反应时间与气相气体量的关系

合物大量生成前，体系气体在气液固相分布变化不大，也就是 GHI1 能够在很长时间内阻止水合物大量生成.

图 6 显示气相中气相甲烷含量下降比乙烷和丙烷快，需要注意的是跟图 3 相比，添加 GHI1 后反应时间远远大于添加 PVP 的，乙烷丙烷缓慢的下降速率应该不仅仅是气相中甲烷含量本身比乙烷丙烷要大的多的原因，另外可能是 GHI1 对乙烷、丙烷形成水合物的抑制能力强于甲烷，起初从一定程度上阻止了乙烷丙烷进入水合物晶穴，可能因此而达到抑制效果. 在水合物即将大量生成的时候，各组分含量突降特别明显，此时气体大量消耗，水合物激烈生成. 结合表 2 可以发现在 GHI1 失去效果后，更多的乙烷和丙烷被消耗，从另一方面说明 GHI1 起初很大程度上阻止了乙烷丙烷进入水合物晶穴. 也许 GHI1 就是通过阻止哪些容易形成水合物的成分形成水合物而达到抑制效果的.

对于添加 GHI1 后水合物生成实验 4，在水合物生成前后的 88.8 小时和 104.8 小时的样品分析数据列于表 2. 本实验中超过 66%的丙烷, 47%的乙烷和 26%的甲烷被消耗. 相比而言，丙烷仍然是最容易形成水合物的，以此为基础既可以指导水合物抑制，也可以指导以水合物法为基础的分离分析.

3.5　反应程度对比

由于 PVP 和 GHI1 的反应时间不同，很难直接从抑制时间上对比不同时刻水合物生成量. 为了便于比较，定义反应程度 D, $D=t/t_f$, 其中 t 为大量生成之前任意时刻的反应时间，t_f 为水合物大量时的反应时间. 添加抑制剂后反应程度和水合物中含气量的关系如图 7.

图 7 显示，水合物含气量是随反应时间的延长而增加的，这与分析压缩因子得到的结论是一致的，这两种抑制剂都不能抑制水合物成核. 由于反应时间的不同，在反应进行到相同程度时，添加 GHI1 后生成的水合物含气量大于添加 PVP 的情况.

3.6　GHI1 抑制机理分析

GHI1 是由 PVP 和二乙二醇丁醚按 1:1 的比例配比而成的，图 8 显示 GHI1 组分和水分子的化学结构示意图. 其中所有的氧原子与氮原子均可以和水中的氢原子形成氢键. 水分子之间也可以形成氢键，就是这种氢键形成水合物晶格. PVP 与水合物笼表面的氢原子形成氢键，阻止水合物笼继续增长. PVP 的侧链基团也可以子进入水合物笼，聚合物的长链形成的空阻进一步阻止水合物生成. 二乙二醇丁醚不能进入

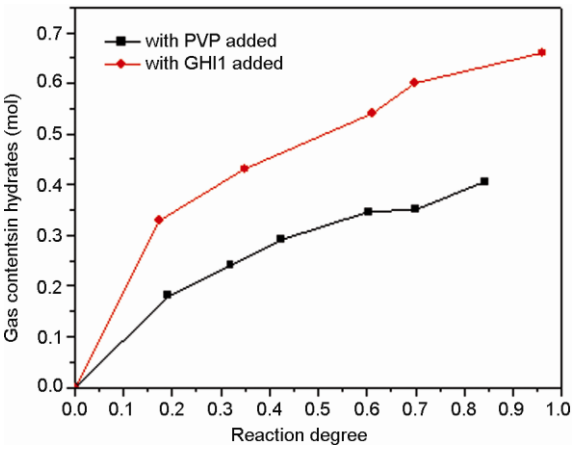

图 7　添加 GHI1 或者 PVP 后反应程度与耗气量关系

表 2　反应过程中气体在水合物中得分布

	水合物中含气量(mol)			消耗比例(%)		
	t = 0	t = 88.8 h	t = 104.8 h	t = 0	t = 88.8 h	t = 104.8 h
甲烷	0	0.58	0.94	0	16.4	26.6
乙烷	0	0.04	0.09	0	21.1	47.4
丙烷	0	0.04	0.08	0	33.3	66.7

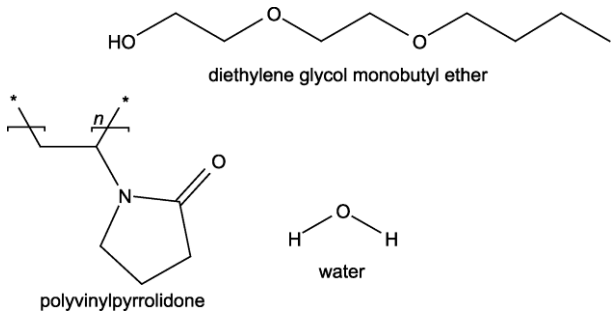

图 8 GHI1 与水结构示意图

水合物笼, 但是它分子结构中的氧原子与水分子形成的氢键作用和 PVP 相同, 同时它还含有一个羟基, 可以与水分子竞争形成氢键, 从而阻止水合物笼的形成.

通过 PVP 和 GHI1 对水合物生成影响的分析和对比, 差别主要是由协同剂二乙二醇丁醚引起的, 也就是说二乙二醇丁醚对生成水合物的含气量以及抑制效果有很大的影响. 二乙二醇丁醚是可溶性液体, 本身并不用作水合物抑制剂, 同时分子范德华半径很大, 不适合参与形成水合物, 但是它含有醚类结构和羟基, 可以与水分子形成氢键. 氢键的强弱取决于氢原子的裸露程度和邻近原子孤对电子的电子云密度. 如果与氢键直接相连原子的吸电子能力越强, 氢核裸露程度越大, 氢原子上的正电荷就越高; 与氢邻近原子孤电子对电子云密度越高, 与裸露氢核之间的静电作用力就越大; 这样的氢键就强. PVP 中氧原子与水分子中氢原子形成的氢键没有二乙二醇丁醚强, 二乙二醇丁醚的主要作用可能在于通过形成氢键, 产生空阻, 使得水合物聚集要越过更高的能垒, 从而延长抑制时间. PVP 的内酰胺环上的氧原子与水分子的氢原子均能形成较强的氢键, 吸附于水合物表面, 破坏原有的水分子间氢键, 它的侧链基团进入水合物笼, 使得水合物绕链生长, 从而阻止进一步聚集. GHI1 相比与 PVP 而言, 二乙二醇丁醚加强了氢键的作用, 而氢键是形成水合物的基础, 也就是抑制水合物的关键.

4 结论

PVP 和 GHI1 不能有效抑制水合物成核, 其抑制作用主要体现在水合物的生长阶段, 其中 GHI1 在水合物生长阶段的抑制效果要好.

从添加抑制剂 PVP 后反应过程气相成分分析可以发现, 在实验气体组成下, 形成的是 SII 型水合物. 丙烷进入 SII 型水合物大晶穴, 甲烷乙烷进入小晶穴, 其中乙烷进入小晶穴的能力弱于甲烷.

从添加 GHI1 的抑制体系水合物生成过程来看, GHI1 可能可以更有效的抑制容易生成水合物的气体组分进入水合物笼, 从而延长抑制时间.

对比 PVP 和 GHI1 的化学成分, 认为 GHI1 抑制能力与 PVP 不同, 与协同剂二乙二醇丁醚的羟基和醚类结构有关. 二乙二醇丁醚通过形成氢键, 产生空阻, 使得水合物聚集要越过更高的能垒.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(50906087)资助, 特此致谢.

参考文献

1 Sloan ED. *Clathrate Hydrate of Nature Gases*. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1998, 27–49
2 Zang XY, Fan SS, Liang DQ, Li DL, Chen GJ. Influence of 3A molecular sieve to tetrahydrofuran(THF) hydrate formation. *Sci China Ser B-Chem*, 2008, 51: 893–900
3 Hammerschmidt EG. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines. *Ind Eng Chem*, 1934, 26: 851–855
4 Lovell D, Pakulski M. Hydrate inhibition in gas wells treated with two low dosage hydrate inhibitors. In: *Proceedings of the SPE International Symposium on Gas Technology,* Alberta, Canada, 2002, SPE 75668
5 Kelland MA, Svartaas TM, Dybvik L. Studies on gas hydrate inhibitors. In: *Proceedings of the SPE Offshore Europe Conference*. Aberdeen: SPE, 1995, 30420
6 Kelland MA. History of the development of low dosage hydrate inhibitors. *Energy Fuels*, 2006, 20: 825–847
7 Fu SB, Cenegy LM, Neff CS. A summary of successful field application of a kinetic hydrate inhibitor. In: *Proceedings of the SPE International Symposium*, Texas, USA, 2001, SPE 65022
8 Glénat P, Peytavy JL, Holland-Jones N, Grainger M. South-Pars phases 2 and 3: The kinetic hydrate inhibitor (KHI) experience applied at field start-up. In: *Proceedings of the SPE International Symposium*, Abu Dhabi, U.A.E, 2004, SPE 88751
9 Swanson TA, Petrie M, Sifferman TR. The successful use of both kinetic hydrate and paraffin inhibitors together in a deepwater pipeline

with a high water cut in the Gulf of Mexico. In: *Proceedings of the SPE International Symposium*, Texas, USA, 2005, SPE 93158
10 Thieu V, Frostman LM. Use of low-dosage hydrate inhibitors in sour systems. In: *Proceedings of the SPE International Symposium*, Texas, USA, 2005, SPE 93450
11 Lederhos JP, Long JP, Sum A, Christiansen RL, Sloan ED. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrate. *Chem Eng Sci*, 1996, 51: 1221–1229
12 唐翠萍, 杜建伟, 梁德青, 樊栓狮, 李小森, 陈勇, 黄宁生. 天然气水合物新型动力学抑制剂抑制性能研究. 西安交通大学学报, 2008, 42: 333—336, 367
13 Karaaslan U, Parlaktuna M. PEO—a new hydrate inhibitor polymer. *Energy Fuels*, 2002, 16: 1387–1391
14 Kelland MA, Svartås TM, Andersen LD. Gas hydrate anti-agglomerant properties of polypropoxylates and some other demulsifiers. *J Pet Sci Eng*, 2009, 64: 1–10
15 Villano LD, Kelland MA. Tetrahydrofuran hydrate crystal growth inhibition by hyperbranched poly(ester amide)s. *Chem Eng Sci*, 2009, 64: 3197–3200
16 Hutter JL, King HE, Lin MY. Polyer conformations of gas hydrate kinetic inhibitors: a small angle neutron scattering study. *J Chem Phys* 2000, 112: 2523–2532
17 Kvamme B, Kuznetsova T, Aasoldsen K. Molecular dynamics simulations for selection of kinetic hydrate inhibitors. *J Mol Graphics Modell*, 2005, 23: 524–536
18 Kelland MA, Svartaas TM. A new class of kinetic hydrate inhibition. *Ann N Y Acad Sci*, 2000, 912: 281–293
19 Makogon TY, Sloan ED. Mechanism of kinetic hydrate inhibitors. In: *Proceedings of 4th International Hydrate Conference*, Yokohama: Keio University, 2002, 498–503
20 Gómez-Gualdrón DA, Balbuena PB. Classical molecular dynamics of clathrate-methane-water-kinetic inhibitor composite systems. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 15554–15564
21 Jensen L, Thomsen K, von Solms N. Propane hydrate nucleation: Experimental investigation and correlation. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 3069—3080
22 Peng BZ, Sun CY, Liu P, Liu YT, Chen J, Chen GJ. Interfacial properties of methane/aqueous vc-713 solution under hydrate formation conditions. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 336: 738–742

Kinetic studies of gas hydrate formation with low dosage hydrate inhibitors

TANG CuiPing[1,2], DAI XingXue[1,2], DU JianWei[1,2], LI DongLiang[1,2], ZANG XiaoYa[1,2], YANG XiangYang[1] & LIANG DeQing[1]

1 Guangzhou Institute of Energy Conversion, Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Acacemy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2 Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: Pipeline blockage by gas hydrates is a serious problem in the petroleum industry. Low-dosage inhibitors have been developed for its cost-effective and environmentally acceptable characteristics. In a 1.072-L reactor with methane, ethane and propane gas mixture under the pressure of about 8.5 MPa at 4 ℃, hydrate formation was investigated with low-dosage hydrate inhibitors PVP and GHI1, the change of the compressibility factor and gas composition in the gas phase was analyzed, the gas contents in hydrates were compared with PVP and GHI1 added, and the inhibition mechanism of GHI1 was discussed. The results show PVP and GHI1 could effectively inhibit the growth of gas hydrates but not nucleation. Under the experimental condition with PVP added, methane and ethane occupied the small cavities of the hydrate crystal unit and the ability of ethane entering into hydrate cavities was weaker than that of methane. GHI1 could effectively inhibit molecules which could more readily form hydrates. The ether and alcohol structures of diethylene glycol monobutyl ether have the responsibility for stronger inhibition ability of GHI1 than PVP.

Keywords: low dosage hydrate inhibitors, hydrate, formation time