蜡晶析出沉积与水合物结晶生成耦合热力学与动力学研究进展

史博会^{1*}, 于一帆¹, 胡元甲², 柳扬¹, 柴帅^{1,3}, 雍宇¹, 杨居衡¹, 黄辉荣¹, 宫敬^{1*}

1. 中国石油大学(北京)油气管道输送安全国家工程实验室, 石油工程教育部重点实验室, 城市油气输配技术北京市重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油中东公司, 北京 100072;

3. 中国石化工程建设有限公司, 北京 100101

* 联系人, E-mail: bh.shi@cup.edu.cn; ydgj@cup.edu.cn

2017-04-18 收稿, 2017-07-17 修回, 2017-07-17 接受, 2017-09-28 网络版发表

国家自然科学基金(51534007)、国家重点研发计划(2016YFS0303704)、国家重大科技专项(2016ZX05028004-001, 2016ZX05066005-001)和中国石油大学(北京)科研基金(C201602)资助

摘要 在深水油气田开发过程中, 高压、低温的环境, 使得具有高含蜡、高凝点、高黏度特性的油气, 在从油藏到下游设备的输送体系内, 面临着蜡和水合物同时存在的可能, 这会极大地增加流动堵塞风险, 从而加重输送体系的安全隐患. 因此, 开展蜡和水合物共存体系的耦合研究, 具有十分重要的意义, 是流动保障的重要研究课题之一. 本文分别从热力学和动力学两方面, 简要总结了蜡和水合物单独存在体系的研究成果, 重点阐述了在此基础上所开展的二者共存体系耦合的初步研究, 结合在高压反应釜和环道开展的探索实验对其进行简要分析. 指出应在已开展的蜡与水合物热力学和动力学独立研究的基础上, 开展二者耦合研究: 在二者耦合热力学研究方面, 应选用能更好地描述液相和固相非理想性的改进模型, 抓住二者共存体系组分在各相中的分布变化, 建立有效而精确的耦合热力学计算模型, 以深入理解蜡与水合物之间相态行为的相互影响机理; 在耦合动力学研究方面, 应借助可视化的测试手段和实验仪器, 分析二者共存体系固体颗粒与乳化液相的微观分布机理, 探究蜡分子扩散机理、水合物界面吸附与生长特性, 综合考虑复杂的多影响因素, 从蜡晶对水合物生成、水合物对蜡晶析出沉积影响的两方面分别着手, 以获得蜡与水合物之间动力学行为的相互作用机理.

关键词 水合物, 蜡, 热力学, 动力学, 流动保障

随着陆上与近海油气资源的日益枯竭, 深水油气田开发将成为21世纪全球油气能源开发的战略性接替区域. 南海作为我国主要的深水油气资源地, 蕴藏着大约300亿吨(油当量)的油气资源量, 有第二个“波斯湾”之称. 但是, 这些深水油气田开发难度大, 面临着水深带来的高静水压力、海底低温环境(2~4℃)、复杂的油气藏特性等问题. 其中, 已开采的南海及东海、渤海等海上油气田所产原油, 多具

有高含蜡、高凝点、高黏度的特点. 这使得从油藏到井口设备、海底管道到下游的流动体系, 在深海低温强换热的恶劣条件下, 面临着诸多挑战, 特别是会出现蜡晶与水合物共存所引起的复杂流动保障问题. 为降低由蜡晶与水合物共存所引起的流动安全风险, 开展蜡晶与水合物共存体系的耦合研究就显得尤为必要.

针对这一问题, 国内外学者开展了大量关于水

引用格式: 史博会, 于一帆, 胡元甲, 等. 蜡晶析出沉积与水合物结晶生成耦合热力学与动力学研究进展. 科学通报, 2018, 63: 283–300

Shi B H, Yu Y F, Hu Y J, et al. Advances in coupling thermodynamics and kinetics studies of wax precipitation-deposition and hydrate nucleation-formation (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 283–300, doi: 10.1360/N972017-00421

合物和蜡的独立研究,但在二者共存耦合方面的研究仍处于探索阶段.然而,蜡和水合物共存耦合问题的研究,也并非二者相关独立研究成果的简单融合,而是一个涉及面广、学科背景复杂的难题.因此,针对目前蜡晶析出沉积与水合物结晶生成耦合热力学和动力学方面的研究进行综述,可为探索和明确蜡晶与水合物之间耦合相互影响机理的研究方向与思路,打下坚实的基础.

1 蜡晶析出与水合物生成耦合热力学研究现状

1.1 蜡晶析出热力学研究

蜡晶析出热力学研究,始于20世纪80年代^[1].蜡晶在油气体系析出后,对液相、固相描述时,应考虑体系的非理想性影响.研究者们致力于采用修正和改进的状态方程或活度模型,来描述液相的特征^[2~5].Won^[1]最先提出应用正规溶液模型描述蜡析出的固相特性,之后改进的Wilson模型^[6],UNIQUAC活度模型^[5,7]等理论被提出.此外,对于高压体系蜡析出热力学模型,应引入过量Gibbs自由能和Poynting因子等参数,考虑组成和压力对固相非理想性的影响^[8].Yang等人^[9~11]针对烷烃体系固液相平衡,提出将局部组成理论引入正规溶液模型来描述固相的非理想性,并引入Wilson模型建立了IRSW固相溶液模型,同时考虑了过量焓和过量熵对过量Gibbs自由能的影响,使该模型具备更加完善的物理意义.基于上述研究成果,可知低碳数烃组分的溶解/溶气或解析,将会改变原油析蜡特性^[12].由此可推论,蜡晶析出会改变油气体系的平衡状态.

1.2 水合物生成热力学研究

水合物生成热力学理论,源于20世纪50年代末所提出的基于统计热力学的水合物生成模型.van der Waals和Plattueew改进最初的热力学模型(vdW-P)^[13],提出以水分子在水合物相和液相中的化学势相等作为平衡判据.在此基础上,诸多研究者^[14,15]通过对水在水合物相中的化学势及Langmuir常数计算的改进,进一步丰富与加强了基于统计热力学的水合物生成模型.Chen等人^[16]则通过将水合物的热力学计算和一般的溶解热力学计算统一,提出了双过程水合物生成预测模型,该模型所需输入参数简单,计算稳定

性好,且可应用于含极性抑制剂^[17]、含盐^[18]和油水分散体系^[19]的水合物生成预测.此外,工程领域应用性较为广泛的处理含水合物复杂体系的热力学预测软件,包括:由科罗拉多矿业大学提出的基于Gibbs自由能最小所建立的含水合物复杂体系热力学平衡计算软件CSMGem^[20],以及赫瑞-瓦特大学提出的基于vdW-P及Kihara模型计算水合物生成热力学平衡的软件HydFACT^[21].

1.3 蜡晶析出与水合物生成耦合热力学研究

在蜡与水合物广泛的热力学研究中,二者相互耦合的研究内容相对较弱,研究成果不多,仍处于探索阶段.按Mohammadi等人^[22]的观点,忽略了蜡对水合物生成影响的水合物平衡条件预测有可能会偏于保守,而没有考虑水合物生成对蜡析出影响的析蜡点预测则可能会被低估.因此,开展蜡与水合物耦合的热力学研究,对于准确预测深水流动体系复杂的流动风险,具有重要的研究意义.

1.3.1 蜡晶析出与水合物生成热力学模型

Edmonds等人^[23]提出可以基于统一框架下的热力学模型,来预测复杂油气流体中的固相沉积(包括:蜡、沥青质、水合物和垢).在此研究基础上,Tabatabaei等人^[24]提出采用立方型状态方程描述流体相、vdW-P模型描述水合物相、正规溶液理论描述蜡相,计算蜡和水合物共存体系的相平衡.然而其采用的闪蒸算法仅基于逸度相等的原则,因而无法计算存在两种水合物结构时的情形,这将可能与实际情况产生偏差导致计算的不准确^[25].Ji^[26]基于熔蜡点WDTs(wax disappearance temperature)的蜡沉积热力学模型,结合改进的SRK和PR状态方程,建立了耦合蜡-水合物热力学模型,并指出一种固相的出现必然会影响另外一相的热力学特性.

Mahabadian等人^[25]采用vdW-P模型描述水合物相、UNIQUAC模型描述蜡相、CPA(cubic plus association)状态方程描述流体相,并将Mahabadian等人^[27]提出的气-液-液-水合物多相闪蒸算法(图1),拓展应用至蜡和水合物共存体系.若不含水合物体系闪蒸计算相数为 $n_{\text{no-hydrate}}$,则含水合物体系闪蒸的相数初始值设为 $n_{\text{no-hydrate}}+2$,以考虑可能出现的S I水合物相和S II水合物相.该算法基于Gibbs自由能最小化的闪蒸内循环,计算目标函数 Q 式(1),通过求解式(2)使式(1)达到全局最优解,从而得到各相相分率

图1 Mahabadian蜡和水合物共存体系闪蒸算法^[27]。(a) 含水合物的闪蒸计算; (b) 不含水合物的闪蒸计算

Figure 1 Flow chart of the flash algorithm of Mahabadian for coexistence system of wax and hydrate^[27]. (a) Flash calculation for the system with hydrate; (b) flash calculation for the system free of hydrate

值。每次迭代过程, 水合物相的组分更新由式(3)和(4)计算获得。此算法结合了Gibbs自由能最小化方法、Michelsen多相闪蒸算法^[28]及Michelsen^[29]切平面距离相稳定性分析方法, 经对比其计算结果与实验值吻合良好。

$$Q = \sum_{j=1}^{n_p} \theta_j - \sum_{i=1}^{n_c} z_i \ln \left(\sum_{j=1}^{n_p} \frac{\theta_j}{\varphi_{ij}} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial \theta_j} = 1 - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{z_i}{\left(\sum_{j=1}^{n_p} \frac{\theta_j}{\varphi_{ij}} \right) \varphi_{ij}} = 0, \quad (2)$$

式中, n_p 为相数, n_c 为组分数, θ_j 为各相相分率, z_i 为各组分的摩尔分数, φ_{ij} 为各组分在各相的逸度系数。

$$y_{i(ST)} = \frac{\sum_k^{nCav} v_{k(ST)} S_{ik(ST)}}{1 + \sum_k^{nCav} \sum_j^{n_h} v_{k(ST)} S_{jk(ST)}}, \quad (3)$$

$$S_{ik(ST)} = \frac{Cl_{ik(ST)} f_{i(ST)}}{1 + \sum_j^{n_h} Cl_{jk(ST)} f_{j(ST)}}, \quad (4)$$

式中, $y_{i(ST)}$ 为组分 i 在ST型(指I型或II型)水合物摩尔分数, $S_{ik(ST)}$ 为组分 i 在ST型水合物的 k 类孔穴(大孔或小孔)中的占有率, $v_{k(ST)}$ 为ST型水合物的 k 类孔穴数目, $nCav$ 为ST型水合物中的孔穴类型数目, n_h 为参与形成ST型水合物的气体组分数, $Cl_{ik(ST)}$ 为组分 i 在ST型水合物的 k 类孔穴中的Langmiur常数(1/kPa), $f_{i(ST)}$ 为

客体组分*i*的逸度(kPa).

寇杰等人^[30,31]采用SRK描述气相,改进的PR描述液相,借鉴的Ji^[26]所提模型描述蜡相,通过vdW-P模型描述水合物相,分别开展了水合物生成对析蜡的影响和析蜡对水合物生成的影响研究.通过蜡或水合物单独存在时的闪蒸结果来更新组分,以更新后的流体作为入流组分计算另一相的生成情况,以此来分析蜡和水合物之间的相互影响^[30,31].

1.3.2 水合物生成对蜡晶析出热力学行为影响

针对水合物生成对蜡晶析出的影响规律,多数学者得出了相似的结论和分析. Edmonds等人^[23]认为水合物的形成有利于轻组分的吸收,从而有效降低体系的泡点压力. Tabatabaei等人^[24]认为水合物的生成将会消耗体系的轻组分,减小蜡晶组分在体系的溶解度,从而影响蜡的相界线. Mohammadi等人^[22]提出水合物生成引起液烃中的轻组分下降,导致蜡组分浓度的增加,从而影响蜡相生成的行为. 寇杰等人^[30]提出水合物生成所引起的轻组分含量的变化,将导致析蜡温度上升. Mahabadian等人^[27]的研究表明,水合物的生成使得体系泡点压力明显降低,且由于水合物生成消耗体系里的轻组分,使体系重组分含量相对增多,从而使析蜡更容易;特别是随着水相比重的增加,水合物的生成量增加,由此会增加熔蜡点 WDTs(图2). 王巍^[32]经计算对比认为,水合物生成后体系轻组分含量减少越大对体系蜡相界的影响越大,水合物生成对析蜡的影响就越大;因此对于水比较

充足的体系,轻组分含量越多,体系水合物生成对析蜡的影响越大.

1.3.3 蜡晶析出对水合物生成热力学行为影响

针对蜡晶析出对水合物平衡条件的影响规律,主要观点包括: Tabatabaei等人^[24]认为虽然水合物的形成会显著改变蜡晶析出的相界线,但蜡晶析出对水合物平衡条件几乎没有影响. 寇杰等人^[30]提出由于蜡晶的析出对轻组分改变较小,析蜡对水合物生成影响不显著. Mohammadi等人^[22]则提出蜡晶析出导致液烃中重烃组分下降,从而增加了轻组分的浓度,进而影响水合物相平衡条件,但是从实验数据看,蜡存在与否对水合物分解平衡温度的影响不大(表1). Mahabadian等人^[27]认为由于蜡晶析出,使能生成水合物的轻组分浓度增加,因此可以促进水合物的生成,但这种影响非常微小(图3). 而张凯^[33]分析了原油蜡相析出对水合物生成的影响,认为:在中低压区,原油蜡晶析出后,轻组分含量增加,水合物生成曲线相比无蜡晶析出时右移,同一压力下水合物生成温度升高,同一温度下水合物生成压力下降,对水合物生成起促进作用;而当压力较高时,蜡晶析出时对水合物生成曲线与无蜡晶析出的水合物曲线几乎重合,影响较小.

基于上述目前已开展的蜡与水合物耦合热力学特性相互影响研究,可以明确已有研究者实现了蜡与水合物耦合热力学模型的建立,且开展了二者耦合热力学特性的研究. 但是,目前针对高压体系特别

图2 在有水合物生成的情况下,蜡析出特性曲线随着水烃比例变化^[25]

Figure 2 The wax precipitation curve varying with the ratio of water to hydrocarbon in the presence of hydrate^[25]

表 1 在蜡存在与不存在时测定水合物分解平衡点^[22]Table 1 Hydrate dissociation equilibrium point in presence and absence of wax^[22]

在35℃测试的系统压力 (MPa)	蜡不存在		蜡存在	
	温度(℃)	压力(MPa)	温度(℃)	压力(MPa)
4.24	6.2	35.8	6.2	35.9
6.41	10.3	55.4	10.3	55.4
10.63	15.0	93.3	15.0	93.3

图 3 蜡不存在(实线)和蜡存在(虚线)时的水合物分解曲线比较^[25]Figure 3 The comparison of hydrate dissociation curves between the presence (solid line) and absence (dotted line) of wax^[25]

是水合物生成区域内,蜡固相非理想性模型的描述与分析相对薄弱,且二者耦合生成的热力学实验数据相对较少.因此,笔者认为,一方面需要在已有经典蜡析出与水合物生成热力学研究成果基础上,结合能够更好地描述液相和固相非理想性的改进模型,深入理解与分析蜡与水合物相态行为影响机理,抓住二者共存体系中组分在各相中的分布变化,建立高效的蜡与水合物共存耦合热力学模型;另一方面需要获取更多的PVT实验数据,更好地校验所建立模型的准确性及可靠性.由此,才能更为准确地预测深水复杂流体的蜡与水合物所引起的流动安全风险.

2 蜡晶沉积与水合物生成耦合动力学研究现状

2.1 蜡晶沉积动力学研究

蜡晶沉积,涉及化工热力学、结晶动力学及多相流动等诸多学科.研究者们^[34~36]多通过冷板、冷指及环道等实验设备,开展实验与理论研究,结果表明:蜡晶沉积受原油组成、温度环境、流动状态、流型以及管壁材质等多种因素影响.对于单相管流蜡沉积,分子扩散和老化是最受认可的蜡沉积主要驱动力,基于Fick扩散定律的蜡沉积预测模型被广泛提出^[34,37].Singh等人^[38]提出了包括油流中蜡分子扩散、

管壁处析出并沉积、蜡沉积层老化三个过程的蜡沉积理论.随后,在此模型基础上,Hernandez^[39]增加剪切剥离影响,Venkatesan等人^[40]强化了对流传质速率计算、Lee^[41]耦合了数值传质传热特性分析、韩善鹏^[42]引入了过饱和蜡分子在油流中析出影响、Huang等人^[43]结合溶解度模型及层流与湍流情况下的传质传热特性,极大地改进了单相蜡沉积的预测精度.然而,多相蜡沉积的研究在考虑单相蜡沉积的影响因素外,还需结合乳化、管壁黏附、胶凝、流型变化等特点.针对油气两相管道,研究者们^[44~50]综合考虑分子扩散、剪切剥离以及蜡沉积层含油、气/液相折算速度、持液率和流型雷诺数、流动传质传热等多因素影响,分别建立不同流型的蜡沉积动力学模型;针对油水两相管道,学者们^[51~62]提出因管壁易于形成胶凝层,蜡沉积受分子扩散和胶凝双重作用影响显著,且乳化的液滴结构及分布特点、含水率、乳状液黏度和倾点等的变化,会影响蜡分子扩散路径,改变蜡分子扩散系数,影响蜡沉积规律;Quan^[63,64]针对油气水三相管道的蜡沉积进行了系统的研究,提出了温度对蜡沉积层厚度、沉积物组分以及沉积层老化现象的影响规律,并建立了适用于多相体系的蜡沉积预测模型.深入探究蜡沉积的机理及建立具有普适价值的动力学模型,可为开展蜡沉积与水合物生成动力学的耦合研究,提供坚实的基础.

2.2 水合物生成动力学研究

在满足水合物生成热力学条件下,水合物的非化学计量性取决于多阶段复杂的成核和生长两个过程^[65~67].对水合物生成动力学进行物理抽象和数学建模,需要考虑多方面的影响因素^[68].目前,较为公认的水合物结晶成核理论分为均相成核和非均相成核^[65~67].鉴于水合物结晶成核的微观不可视,研究者们着重针对水合物在达到全面快速生长之前的过渡时间(水合物生成诱导期),开展大量实验和理论探

索研究,分析过冷度或过饱和度等驱动力^[69-72]、搅拌或流动速率^[69-73]、磁化水^[74]、记忆效应^[75,76]、各类添加剂^[73,77-82]、离子液体体系^[83]、盐溶液体系^[84]、油包水乳状液体系^[72]、多孔介质^[85,86]及疏水颗粒存在体系^[87]等因素对其影响规律,并提出定量表达或经验关系式预测水合物生成诱导期的方法^[70,73,78,80,83,86].此外,二次生成SG(second germination)^[88]与基于晶体生长抑制CGI(crystal growth inhibition)等方法^[89,90]被提出,用于克服水合物结晶过程的微观随机性问题.对于水合物的生长过程,Sloan等人^[91]将其划分成气体溶解、诱导、成长三个阶段,李明川等人^[92]建立了描述上述三个过程的数学模型.陈孝彦等人^[93]提出了溶解、水合物骨架形成、扩散、吸附四个阶段的模型.更多的学者则以Englezos等人^[94,95]提出的水合物生成动力学模型为研究基础,辅以传质、传热等关键控制因素^[67,96].在Turner等人^[97]提出的向内生长水合物动力学预测模型的基础上,Shi等人^[98]提出了适用于管道流动体系油包水乳状液中的水合物壳双向生长模型.Zerpa等人^[99]把水合物生成动力学模型与OLGA商用软件相结合,用以分析管道中水合物生成风险.Lü等人^[100]考虑到水合物生成过程的聚并作用,能够预测因传质传热因素所限制的未转化水的比例.近年来不同的学者^[101-112],针对油包水乳液及环道多相流动体系,开展了更为深入的水合物生成动力学实验研究和理论分析,指出乳化体系液滴的微观分布、流动过程颗粒液滴的聚并剪切等特性,对水合物生长过程的影响不可忽视.由此可知,深入探究流动体系水合物生成的微观机理,准确地理解水合物堵塞管道的机理,是开展蜡沉积与水合

物生成动力学耦合研究的关键.

2.3 蜡晶与水合物耦合动力学研究

关于蜡晶沉积与水合物生成耦合动力学方面的研究,目前尚无较为系统的研究成果,也处于探索研究阶段.然而开展蜡与水合物耦合的动力学研究,对于准确预测深水流动体系复杂流动风险,具有重要研究意义.

2.3.1 蜡与水合物耦合动力学模型研究

水合物生成是放热过程,快速的热量扩散有助于水合物的动力学生成过程.借鉴相变材料可直接实现热量移除的理念,Song等人^[113]提出通过加入n-tetradecane等蜡分子的相变乳状液(phase change emulsions),设计实验条件在n-tetradecane熔点附近,开展甲烷水合物生成实验.图4为n-tetradecane存在体系水合物生成过程的传质传热示意图.图4(a)表征了水合物生成过程中,甲烷被水分子吸收、甲烷水合物的生长、固体n-tetradecane颗粒的溶解以及甲烷从水中转移被n-tetradecane吸收四个主要的传质过程.图4(b)则表征了水合物生成过程中,甲烷被水吸收放热、甲烷形成水合物放热、固体n-tetradecane颗粒的溶解吸热、甲烷从水中转移到n-tetradecane吸热、以及实验体系与冷却系统的换热过程.

图5实验结果表明,借助蜡晶n-tetradecane来实现促进水合物生长过程中热量的传递,可使水合物生成过程出现两个快速生长阶段.在第一阶段,水合物生成速率保持恒定,在第二阶段水合物生成速率显著提升并很快达到平衡.Song等人^[113]给出的解释是在第一阶段体系连续相为水,而在第二阶段体系因

图4 (网络版彩色)N-tetradecane存在体系水合物生成过程的传质传热示意图^[113]. (a) 水合物生成过程中的传质过程表述; (b) 水合物生成过程中的传热过程表述

Figure 4 (Color online) Schematic diagram of the mass and heat transfer during hydrate growth in system containing n-tetradecane^[113]. (a) Description of mass transfer during hydrate formation process; (b) description of heat transfer during hydrate formation process

图5 N-tetradecane存在体系水合物生成甲烷消耗随时间变化数据^[113]
Figure 5 Methane consumption vs. time due to the formation of hydrate in system containing n-tetradecane^[113]

n-tetradecane固体持续溶解成液体而发生了转相(图6). 并推测水合物晶核起初主要在固体的n-tetradecane表面生成, 并随着不断吸收水合物生成热而持续溶解的蜡晶一起生长. 当体系发生转相时, 因甲烷的溶解量增加, 从而引起水合物生成速率的显著提升. 在上述解释的基础上, Song等人^[113]建立了分别描述两个阶段的水合物动力学生长速率模型式(5)和(6). 将其与实验数据进行关联, 回归确定两个阶段的水合物动力学生成系数及相关模型参数. 分析讨论得知n-tetradecane的含量增加, 会显著提升水合物在第一阶段的生成速率, 表明了n-tetradecane的存在增加了

图6 (网络版彩色)水合物生成机理示意图^[113]. (a) 水合物没有生成前; (b) 水合物开始结晶; (c) 在水为连续相中水合物第一阶段生成; (d) 在n-tetradecane为连续相中水合物第二阶段生成; (e) 水合物生成第二阶段后的水合物颗粒聚并

Figure 6 (Color online) Illustration of the mechanism of hydrate formation^[113]. (a) Before hydrate formation; (b) hydrate nucleus; (c) hydrate formation of stag I in water phase; (d) hydrate formation of stage II in n-tetradecane liquid phase; (e) hydrate agglomerate after stage II hydrate formation

水合物生成热被快速吸收的速率.

$$r_{hg} = \frac{(c)_w^{\text{sat}} - (c)_w^{\text{eq}}}{\frac{1}{k_{hg} A^p} + \frac{\Delta H_c + D\Delta H_u - D\Delta H_{hg}}{\Delta H_c + D\Delta H_u + D\Delta H_a} \cdot \frac{1}{k_a A^{g-w}}}, \quad (5)$$

式中, r_{hg} 指水合物生长速率($\text{mol}/(\text{min} \cdot \text{m}^3)$), $(c)_w^{\text{sat}}$ 指实验温度压力条件下甲烷在水中的饱和浓度(mol/m^3), $(c)_w^{\text{eq}}$ 为平衡状态时甲烷在水中的饱和浓度(mol/m^3), k_{hg} 指甲烷水合物生长的动力学常数(m/min), A^p 为单位体积水中水合物颗粒表面积(m^2/m^3), ΔH_c 指固态n-tetradecane的摩尔溶解焓变(kJ/mol), ΔH_u 指甲烷由于从水中转移至n-tetradecane中所引起的摩尔焓变(kJ/mol), ΔH_{hg} 指甲烷生成水合物中所引起的摩尔焓变(kJ/mol), ΔH_a 指甲烷被水吸收而引起的摩尔焓变(kJ/mol), k_a 为甲烷被水吸收的传质系数(m/min), A^{g-w} 为单位体积水的气水界面面积(m^2/m^3).

$$r_{hg} = \frac{1}{k_{hg} A_1^p \left(\frac{(n)_h}{(n)_{h,1}} \right)^j + \frac{1}{k_{tra} A^{w-o}}} \left(s(c)_o^{\text{sat}} - (c)_w^{\text{eq}} \right), \quad (6)$$

式中, k_{tra} 为甲烷从液态n-tetradecane相到水滴相间的传质系数(m/min), A^{w-o} 为单位体积水的水与液态n-tetradecane相界面面积(m^2/m^3), A_1^p 为第二阶段开始时单位体积水中水合物颗粒表面积(m^2/m^3), $(n)_{h,1}$ 为第二阶段开始时水合物中甲烷摩尔数(mol), $(c)_o^{\text{sat}}$ 指饱和条件下甲烷在液态n-tetradecane中的浓度(mol/m^3), s 为实验温度压力条件下甲烷与液态n-tetradecane的平衡分配系数(m^3/m^3).

Song等人^[113]对于n-tetradecane蜡晶存在体系水合物生成的动力学模型的研究, 侧重于蜡晶对水合物生成热量移除的作用. 所建立的模型适用性不强, 回归确定的模型参数值, 对于定性分析蜡晶存在对水合物生成的影响的意义更为显著. 但是, 这是目前在蜡晶与水合物耦合动力学模型研究方面较为宝贵的研究成果. 未来针对深水流动复杂体系, 应考虑实际流动体系的复杂因素, 结合连续油相特性和不同的油品乳化结构等信息, 开展深入的实验与理论研究, 特别是应获得流动剪切作用下的析蜡成分、析蜡分布及微晶形态等特征. 因此, 要从蜡晶对水合物生成、水合物对蜡晶析出沉积的影响, 两个方面分析建立蜡晶与水合物耦合动力学模型.

2.3.2 蜡晶对水合物生成结晶成核影响方面

在蜡晶对水合物生成结晶成核的影响方面, 没

有统一论. 根据Ji^[26]的说法蜡晶的存在会为水合物生成提供必要的结晶点, 从而促进水合物生成, 降低水合物生成所需的过冷度. Song等人^[113]也指出因为蜡颗粒和液滴的存在, 会对水合物结晶及水合物生成的吸附过程起到促进作用, 从而显著缩短水合物结晶诱导期.

而根据Mohammadi等人^[22]开展的蜡晶沉积与水合物生成动力学相互影响的实验数据可知, 蜡晶存在对水合物生成结晶诱导的影响可能起到抑制作用, 具体数据如图7和表2所示. 图7展示了以相同的降温/升温速率, 在初始实验温度为35℃和不同初始压力下, 所获得的水合物生成和分解实验压力和温度数据点. 其中, 降温过程与升温过程数据的交点, 即为水合物分解平衡点; 降温过程压力迅速下降的位置, 表明水合物快速大量生成, 将其定义为水合物大量生成点, 该点温度与水合物分解平衡点温度的偏差, 被定义为水合物生成过冷度^[65]. 表2列出了实验过程中所获得的水合物分解平衡点、水合物大量生成点与过冷度信息. 从表2数据可知, 在初始压力为4.24和6.41 MPa时, 含蜡体系水合物生成过冷度会显著大于无蜡体系, 这说明蜡的存在显著延长了水合物生成结晶诱导期; 在初始压力为10.63 MPa时, 此现象不明显(表2). 根据图7(a)和(b)中, 蜡存在时水合物开始大量生成所需温度略低于无蜡存在的情况, Mohammadi等人^[22]指出尽管蜡晶的存在会为水合物成核提供结晶点, 但是其开始生成的温度却不一定高. 然而, 对于图7(c), 有蜡存在体系水合物开始大量生成的温度点则高于无蜡存在的情况.

Shi等人^[114]在高压反应釜中, 开展了含蜡油包水乳状液体系水合物生成实验, 图8为实验获得的两组水合物生成诱导期随含蜡量及剪切速率变化的实验数据. 根据不同含蜡量对水合物生成诱导期影响分析, 可知: 蜡晶存在对水合物结晶成核存在抑制作用, 抑制效果在含蜡量为0 wt%~2 wt%内呈现出先增大后减小的趋势. 分析原因, 这可能是因为一方面析出蜡晶吸附在水相及水合物表面增大水合物生成传质阻力^[115,116], 另一方面蜡晶的存在影响了气体在油相的扩散和溶解, 使得水合物生成所需的诱导时间增大; 但是同时, 含蜡量的增加为水合物结晶成核提供更多晶核^[26,117], 因此又会从某种程度上使水合物结晶受抑制情况被减弱.

综上所述, 蜡晶对水合物生成结晶诱导的影响

图7 (网络版彩色)不同初始实验压力温度点情况下, 蜡存在和不存在压力温度测试数据^[22]. (a) 初始实验压力 4.24 MPa; (b) 初始实验压力 6.41 MPa; (c) 初始实验压力 10.63 MPa (1 bar=100000 Pa)

Figure 7 (Color online) Test data of pressure and temperature in presence and absence of wax under different initial experimental pressure and temperature points^[22]. (a) Initial experimental pressure: 4.24 MPa; (b) initial experimental pressure: 6.41 MPa; (c) initial experimental pressure: 10.63 MPa (1 bar=100000 Pa)

目前并无定论. 从现有的数据可知: 蜡晶对水合物结晶成核存在抑制作用, 会延长水合物生成诱导期, 提高水合物生成所需过冷度; 但因蜡晶存在又能为水合物结晶提供必要的晶核, 该抑制作用也会随着实验压力的增加或蜡晶含量的增加而减弱. 因目前的实验数据有限, 未来在蜡晶对水合物生成结晶成核影响研究方面, 应从以下几方面开展深入研究: (1) 需

表 2 水合物分解平衡点、水合物大量生成点与过冷度数据^{[22]a)}Table 2 Data of hydrate dissociation equilibrium point, rapidly formation point and subcooling^[22]

在35℃测试的系统 压力 (MPa)	蜡不存在					蜡存在				
	水合物 大量生成点		水合物 分解平衡点		过冷度	水合物 大量生成点		水合物 分解平衡点		过冷度
	温度(℃)	压力(MPa)	温度(℃)	压力(MPa)		温度(℃)	压力(MPa)	温度(℃)	压力(MPa)	
4.24	-0.5	3.44	7.5	3.61	8.0	-1.0	3.43	9.7	3.67	10.7
6.41	3.7	5.32	10.9	5.54	7.2	3.6	5.30	13.9	5.67	10.3
10.63	6.4	8.86	16.2	9.40	9.8	8.4	89.3	18.1	94.9	9.7

a) 仅列出了Mohammadi等人^[22]在图7中的实验数据, 重复实验数据见原文献 图 8 (网络版彩色)不同含蜡量下水合物生成诱导时间变化数据^[114].

(a) 含水率 20%; (b) 含水率 30%

Figure 8 (Color online) Data of induction time of hydrate formation under different wax content^[114]. (a) Water cut: 20%; (b) water cut: 30%

要克服实验过程中, 水合物生成结晶的随机性, 提高实验数据的可靠性; (2) 应借助微观在线测试设备或辅助实验, 获得蜡晶的微观分布数据, 以期揭示蜡晶对水合物生成结晶抑制机理; (3) 要分析多因素影响下的蜡晶对水合结晶生成的影响规律, 结合定性分析, 开展定量研究. 这将是未来开展研究的主要方向.

2.3.3 蜡晶对水合物生成结晶生长及管道堵塞影响方面

在蜡晶对水合物结晶生长作用方面的研究较少, 同样处于尚无定论、需要深入开展的阶段. 根据Song等人^[113]加入n-tetradecane体系后水合物生长速率的分析, 可知含蜡晶体系会的水合物生成速率比乳状液体系快8~9倍, 表现出蜡晶对水合物结晶生长的促进作用, 也就是说蜡晶颗粒和液滴的存在会显著提高水合物生长速率. 根据Mohammadi等人^[22]开展的蜡晶沉积与水合物生成动力学相互影响的实验数据图7(a)和(c), 可知在初始压力为4.24和10.63 MPa时, 含蜡体系降温过程压力下降的最低值比无蜡体系更低, 这说明蜡的存在增加了体系水合物的生成量; 而图7(b)在初始压力为6.41 MPa时, 此现象不明显. 该研究表明蜡晶存在对水合物结晶生长起到促进作用, 但是根据实验条件的改变此促进作用会有所减弱.

根据Shi等人^[114]开展的含蜡油包水乳状液体系水合物生成实验数据图9, 可知蜡晶存在对体系最终水合物生成体积分数的影响规律表现为: 在压力为5.8 MPa下起到明显的抑制作用, 且含蜡量对水合物体积分数的影响不大; 而在压力为7.0 MPa下则无此现象. 这说明, 在较低压力下, 蜡晶存在对水合物生长的抑制作用较为明显; 而在压力较高时, 因水合物生成驱动力的增强, 蜡晶对水合物生长的抑制作用会被减弱.

根据de Oliveira等人^[117]开展的原油体系流动保障系列实验, 可知在高含蜡原油乳状液体系中无搅拌时形成的水合物堵塞体会相对更加稳定. 图10为在常温常压下拍摄所形成的水合物堵塞体, 可以看出本应在该条件下分解的水合物, 会因蜡沉积网络结构的存在而维持几分钟的稳定性. 而在含蜡量相对较少的原油体系, 则没有观察到此现象. 这表明,

图9 (网络版彩色)不同初始压力下最终水合物体积分数(含水率 20%)^[114]

Figure 9 (Color online) Final hydrate volume fraction under different initial pressures (water cut: 20%)^[114]

图10 (网络版彩色)高含蜡原油乳液体系中停止搅拌后形成的水合物堵塞体^[117]

Figure 10 (Color online) Hydrate plug formed after stopping stirring in high-waxy crude oil emulsion^[117]

油品的胶凝过程会加重水合物在停输后的堵塞问题。

通过作者在高压流动环道开展的含蜡水合物浆液环道流动实验测试,可知含蜡体系水合物开始生成时管路压降陡增,流动性迅速下降,表现出不同于不含蜡时的实验规律(图11)。这说明蜡的存在,会对水合物动力学生长特性有显著的影响,同时对管道的水合物颗粒行为特性也会产生影响,例如引起流动体系黏度、管道过流面积与粗糙度的改变,从而影响流体的流动特性。

Brown^[118]利用微观机械力装置(MMF)测量了含蜡体系水合物颗粒表面的黏聚力和黏附力,提出了蜡晶会改变水合物壳层结构的说法。图12中,AA2为油溶性表面活性分子,AA3为水溶性表面活性分子,可看出当加入AA2时体相内涂蜡管壁的颗粒间黏附力增加,当加入AA3时在高含蜡量条件时黏附力减小。此外,在添加AA3体系的实验中,当体系不含蜡时,实验多因水合物破碎并脱落悬臂梁而失败;而在含蜡5 wt%体系,由图13可看出,水合物虽然部分破碎,但仍然在悬臂梁上稳定存在,这说明蜡晶的存在增强了水合物壳的强度。

图11 (网络版彩色)高压流动环道开展的含蜡与不含蜡水合物浆液环道流动实验数据对比。(a) 含蜡体系;(b) 不含蜡体系

Figure 11 (Color online) Comparison of hydrate slurry experimental data between the systems with and without wax in high pressure flow loop. (a) Wax containing system; (b) wax free system

Xu等人^[119]利用分子动力学(MD),模拟了不同含量条件下胶质对甲烷水合物的生长的影响,得出胶质可以抑制甲烷水合物生长的结论。由图14(b)(c)与(a)的对比可看出,当体系中含有胶质时,在开始时胶质被氢键固定在液固界面处,几微秒后移动至气液界面处,并与水合物中的水以氢键相连。胶质与水分子间的相互作用破坏了水分子间的氢键网状结构,从而抑制了水合物的生长。Zi等人^[120]利用分子

图 12 (网络版彩色)添加AA和不添加AA体系在钢管壁和涂蜡管壁的黏附力对比^[118]

Figure 12 (Color online) Comparison of adhesion forces between stainless steel surfaces and wax coated surfaces with and without AAs^[118]

图 13 含蜡和AA3体系的水合物颗粒图^[118]

Figure 13 Image of a hydrate particle formed with wax and AA3^[118]

动力学(MD)模拟研究沥青质对水合物形成的影响,认为气水界面处的沥青质能促进水合物的形成,而

体相水中的沥青质对水合物的生长具有轻微的抑制作用,但在以上两种情况下,沥青质都能够促进水合物的结晶成核过程。

上述研究成果表明,蜡晶对水合物结晶生长及管道堵塞的影响不容忽视。根据目前有限的实验数据,蜡晶对水合物生长的促进作用或是抑制作用的实验均有报道。那么,加强蜡晶对水合物结晶生长作用机理的认知,仍需借助微观测试手段如MMF,或者分子模拟等先进的研究手段,深入开展蜡晶对水合物生成结晶生长及管道堵塞的研究,亟待解决的问题包括:蜡晶分布对水合物生长传质传热作用的影响、蜡晶存在对水合物颗粒结构特性的影响、蜡晶存在对水合物颗粒聚并黏壁作用的影响等。

2.3.4 水合物对蜡沉积影响方面

目前,关于水合物对蜡沉积方面的影响研究报道较少。Gao^[121]通过摇摆式蓝宝石釜实验,研究了含防聚剂、防蜡剂体系蜡与水合物的相互作用,其实验现象如图15示。图15(a)为高压下添加了防聚剂有水合物生成时的实验照片,发生了堵塞;而图15(b)为常压添加了防聚剂无水合物生成时的实验照片,无蜡晶析出沉积现象发生。由此可知,水合物的存在能够促进蜡析出并沉积。分析原因为水合物颗粒的存在提供了较大的固体表面,为蜡晶提供了结晶点析出并沉积;蜡晶的沉积也会反过来引起水合物颗粒的聚集。同时,需要说明的是壁面上沉积的固体,应为蜡晶与水合物的混合物,但有待核查。也就是说,蜡晶与水合物同时存在的情况下,显著增加了管道堵塞的风险。这一结论通过de Oliveira^[117]开展的实验也可以明确。

针对现有水合物存在对蜡沉积动力学的影响研究成果,可知:蜡与水合物共存体系的堵塞风险会显

图 14 (网络版彩色)不同时刻液固界面模拟结果。(a) 不含胶质; (b) 胶质含量: 2.46 wt%; (c) 胶质含量: 3.62 wt%^[119]

Figure 14 (Color online) Snapshot configurations of liquid-solid interface. (a) No pectin; (b) pectin: 2.46 wt%; (c) pectin: 3.62 wt%^[119]

图15 (网络版彩色)Gao^[121]蜡晶和水合物相互作用实验现象. (a) 有水合物存在时蜡晶在管内壁沉积; (b) 无水合物出现时也无蜡晶沉积
Figure 15 (Color online) Experimental phenomena of wax and hydrate interaction by Gao^[121]. (a) Wax deposit on the inner wall of pipe when hydrate is present; (b) no wax deposition without hydrate

著增强. 因目前实验数据少, 所报道的研究成果深度不足, 所以应着力在单相蜡沉积分子扩散、剪切弥散、布朗扩散、重力沉降、剪切剥离、老化等机理研究的基础上, 结合多相体系乳化、管壁黏附、胶凝、流型变化、复杂流动和传热特性等方面的研究, 开展微观与宏观的实验分析和理论探索, 探究蜡分子扩散机理、水合物界面吸附与生长特性, 以便可以揭示水合物对多相体系蜡沉积的影响规律, 厘清二者共存体系流动风险特性.

3 讨论和结论

在深海油气田开发过程中, 面临着蜡晶和水合物共存所引起的复杂流动安全保障问题. 二者的共同存在极大地增加了体系的复杂性, 而国内外对此课题的研究尚处于起步阶段. 本文从热力学和动力学两个方面, 在二者独立研究成果简要分析的基础上, 着重对已开展的二者耦合在热力学和动力学方面的研究成果进行了总结和梳理, 并指出未来开展蜡晶与水合物之间相互影响机理研究的方向和建议.

(1) 在已有经典的蜡晶析出与水合物生成热力学研究成果基础上, 应采用能更好地描述液相和固相非理想性的改进模型, 抓住二者共存体系组分在各相中的分布变化, 建立有效而精确的耦合热力学计算模型, 同时开展实验获取更多的蜡与水合物共存的PVT数据, 从而可以深入理解与分析蜡与水合物之间相态行为的影响机理, 进而能够更为准确地预测深水复杂流体的蜡与水合物沉积风险.

(2) 在广泛的蜡沉积和水合物生成独立动力学研究的基础上, 借助可视化微观的实验仪器及分子动力学模拟等手段, 分析蜡与水合物共存体系中固体颗粒与乳化液相的微观分布机理, 探究蜡分子扩散机理、水合物界面吸附与生长特性, 将是未来揭示蜡沉积与水合物生成动力学耦合研究的重要研究方向.

(3) 针对深水流动复杂体系, 要从蜡晶对水合物生成、水合物对蜡晶析出沉积的影响两个方面分析建立蜡晶与水合物耦合动力学模型, 针对深水流动复杂体系, 应考虑实际流动体系的复杂因素, 结合连续油相特性和不同的油品乳化结构等信息, 开展深入的实验与理论研究, 特别是应获得流动剪切作用下的析蜡成分、析蜡分布及微晶形态等特征.

(4) 克服水合物结晶成核随机性, 借助有效的实验方法和实验手段, 是开展蜡晶析出对水合物结晶成核诱导期的影响规律探索的关键问题. 从蜡沉积和水合物生成动力学角度的相互影响着手, 分析蜡晶分布对水合物生长传质传热作用的影响、蜡晶存在对水合物颗粒结构特性的影响、蜡晶存在对水合物颗粒聚并黏壁作用的影响, 是深入开展蜡晶对水合物生成结晶生长及管道堵塞研究的重要内容.

(5) 着力在单相蜡沉积分子扩散、剪切弥散、布朗扩散、重力沉降、剪切剥离、老化等机理研究的基础上, 结合多相体系乳化、管壁黏附、胶凝、流型变化、复杂流动和传热特性等方面的研究, 开展微观与宏观的实验分析和理论探索, 将是揭示水合物对多相体系蜡沉积的影响规律的主要研究思路.

参考文献

- 1 Won K W. Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: Wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilib*, 1986, 30: 265–279

- 2 Pedersen K S. Prediction of cloud point temperatures and amount of wax precipitation. *SPE Prod Facil*, 1995, 10: 46–49
- 3 Pauly J, Daridon J L, Coutinho J A P, et al. Prediction of solid-fluid phase diagrams of light gases-heavy paraffin systems up to 200 MPa using an equation of state-GE model. *Fluid Phase Equilibr*, 2000, 167: 145–159
- 4 Ji H Y, Tohidi B, Danesh A, et al. Wax phase equilibria: Developing a thermodynamic model using a systematic approach. *Fluid Phase Equilibr*, 2004, 216: 201–217
- 5 Nasrifar K, Kheshty M F. Effect of pressure on the solid-liquid equilibria of synthetic paraffin mixtures using predictive methods. *Fluid Phase Equilibr*, 2011, 310: 111–119
- 6 Coutinho J A P, Knudsen K, Andersen S I, et al. A local composition model for paraffinic solid solutions. *Chem Eng Sci*, 1996, 51: 3273–3282
- 7 Chen W, Zhao Z, Zhang X, et al. Thermodynamic phase equilibria of wax precipitation in crude oils. *Fluid Phase Equilibr*, 2007, 255: 31–36
- 8 Ghanaei E, Esmailzadeh F, Kaljahi J F. A new predictive thermodynamic model in the wax formation phenomena at high pressure condition. *Fluid Phase Equilibr*, 2007, 254: 126–137
- 9 Yang J H, Wang W, Shi B H, et al. Prediction of wax precipitation with new modified regular solution model. *Fluid Phase Equilibr*, 2016, 423: 128–137
- 10 Yang J, Wang W, Huang H, et al. Prediction of solid-liquid equilibrium in paraffinic systems with new solid solution model. *Fluid Phase Equilibr*, 2016, 427: 504–512
- 11 Yang J, Wang W, Huang H, et al. A further discussion on solid-liquid equilibrium in complex synthetic paraffinic systems with the effects of solid-solid transition. *Fluid Phase Equilibr*, 2017, 440: 9–18
- 12 Pauly J, Coutinho J A P, Daridon J L. High pressure phase equilibria in methane + waxy systems. 3. Methane + a synthetic distribution of paraffin ranging from n-C₁₃ to n-C₂₂. *Fluid Phase Equilibr*, 2012, 313: 32–37
- 13 van der Waals J H, Platteeuw J C. Clathrate solutions. *Adv Chem Phys*, 1959, 2: 2–57
- 14 Ng H J, Robinson D B. The measurement and prediction of hydrate formation in liquid hydrocarbon-water system. *Ind Eng Chem Fundam*, 1976, 15: 293–297
- 15 John V T, Papadopoulos K D, Holder G D. A generalized model for predicting equilibrium conditions for gas hydrates. *Aiche J*, 1985, 31: 252–259
- 16 Chen G J, Guo T M. A new approach to gas hydrate modelling. *Chem Eng J*, 1998, 71: 145–151
- 17 Ma Q L, Chen G J, Guo T M. Study on the hydrate formation conditions from system containing polar inhibitor (in Chinese). *J Chem Eng Chin Univ*, 2000, 14: 7–11 [马庆兰, 陈光进, 郭天民. 含极性抑制剂体系中水合物生成条件的研究. 高校化学工程学报, 2000, 14: 7–11]
- 18 Chen G J, Ma Q L, Guo T M. A new hydrate model and its extended application in the electrolyte containing system (in Chinese). *Acta Petrolei Sin*, 2000, 21: 64–70 [陈光进, 马庆兰, 郭天民. 水合物模型的建立及在含盐体系中的应用. 石油学报, 2000, 21: 64–70]
- 19 Chen J, Sun C Y, Liu B, et al. Metastable boundary conditions of water-in-oil emulsions in the hydrate formation region. *Aiche J*, 2012, 58: 2216–2225
- 20 Ballard L, Sloan J E D. The next generation of hydrate prediction IV: A comparison of available hydrate prediction programs. *Fluid Phase Equilibr*, 2004, 216: 257–270
- 21 Tohidi B, Danesh A, Burgass R W, et al. Measurement and prediction of hydrate-phase equilibria for reservoir fluids. *SPE Prod Facil*, 1996, 11: 69–76
- 22 Mohammadi A H, Ji H Y, Burgass R W, et al. Gas hydrates in oil systems. In: *Proceedings of SPE Europe/EAGE Annual Conference and Exhibition*. Houston: Society of Petroleum Engineers, 2006
- 23 Edmonds B, Moorwood R A S, Szczepanski R. A unified framework for calculating solid deposition from petroleum fluids including waxes, asphaltenes, hydrates and scales. *Fluid Phase Equilibr*, 1999, 158–160: 481–489
- 24 Tabatabaei A R, Danesh A, Tohidi B, et al. A consistent thermodynamic model for predicting combined wax-hydrate in petroleum reservoir fluids. *Ann N Y Acad Sci*, 2000, 912: 392–402
- 25 Mahabadian M A, Chapoy A, Burgass R, et al. Mutual effects of paraffin waxes and clathrate hydrates: A multiphase integrated thermodynamic model and experimental measurements. *Fluid Phase Equilibr*, 2016, 427: 438–459
- 26 Ji H Y. Thermodynamic modelling of wax and integrated wax-hydrate. Dissertation for Dcotoral Degree. Edinburgh: Heriot-Watt University, 2004
- 27 Mahabadian M A, Chapoy A, Burgass R, et al. Development of a multiphase flash in presence of hydrates: Experimental measurements and validation with the CPA equation of state. *Fluid Phase Equilib*, 2016, 414: 117–132
- 28 Michelsen M L. Calculation of multiphase equilibrium. *Comput Chem Eng*, 1994, 18: 545–550
- 29 Michelsen M L. The isothermal flash problem. Part I stability. *Fluid Phase Equilibr*, 1982, 9: 1–19

- 30 Kou J, Wang W, Yang W. Influence of hydrate formation on wax precipitation in subsea multiphase pipeline (in Chinese). *J Chin Univ Pet*, 2013, 37: 144–146 [寇杰, 王巍, 杨文. 海底混输管道水合物生成对析蜡的影响. 中国石油大学学报, 2013, 37: 144–146]
- 31 Kou J, Zhang N, Li Y. Effect of wax formation on hydrate precipitation in subsea multiphase pipeline (in Chinese). *J Chin Univ Pet*, 2016, 40: 171–175 [寇杰, 张楠, 李云. 海底混输管道析蜡对水合物生成的影响. 中国石油大学学报, 2016, 40: 171–175]
- 32 Wang W. The study on the influence of hydrate on wax appearance in subsea multiphase pipeline (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Qingdao: China University of Petroleum, 2011 [王巍. 海底混输管道水合物生成对析蜡的影响研究. 硕士学位论文. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011]
- 33 Zhang K. Study of the influence of liquid hydrocarbon existence and wax precipitation on hydrate formation in subsea pipeline (in Chinese). Dissertation for Master Degree. Qingdao: China University of Petroleum, 2011 [张凯. 海底管道液烃存在及蜡晶析出对水合物生成影响研究. 硕士学位论文. 青岛: 中国石油大学(华东), 2011]
- 34 Aiyejina A, Chakrabarti D P, Pilgrim A, et al. Wax formation in oil pipelines: A critical review. *Int J Multiphase Flow*, 2011, 37: 671–694
- 35 Sarica C, Panacharoensawad E. Review of paraffin deposition research under multiphase flow conditions. *Energ Fuel*, 2012, 26: 3968–3978
- 36 Li C X, Bai F, Wang Y. Influence of crude oil composition on wax deposition on tubing wall (in Chinese). *CIESC J*, 2014, 65: 4571–4578 [李传宪, 白帆, 王燕. 原油组成对原油管道结蜡规律的影响. 化工学报, 2014, 65: 4571–4578]
- 37 Huang Q Y, Zhang J J, Yan D F. A new wax deposition model (in Chinese). *Oil Gas Stor Trans*, 2003, 22: 22–25 [黄启玉, 张劲军, 严大凡. 一种新的蜡沉积模型. 油气储运, 2003, 22: 22–25]
- 38 Singh P, Venkatesan R, Fogler H S. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. *AIChE J*, 2000, 46: 1059–1074
- 39 Hernandez O C. Investigation of single-phase paraffin deposition characteristics. Dissertation for Master Degree. Tulsa: The University of Tulsa, 2002
- 40 Venkatesan R, Fogler H S. Comments on analogies for correlated heat and mass transfer in turbulent flow. *AIChE J*, 2004, 50: 1623–1626
- 41 Lee H S. Computational and rheological study of wax deposition and gelation in subsea pipelines. Dissertation for Doctoral Degree. Ann Arbor: University of Michigan, 2008
- 42 Han S P. Study on wax deposition in crude oil pipelines in single phase flow (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: China University of Petroleum, 2010 [韩善鹏. 单相原油管道蜡沉积研究. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2010]
- 43 Huang Z, Lee H S, Senra M, et al. A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines. *AIChE J*, 2011, 57: 2955–2964
- 44 Elphinstone G M, Greenhill K L, Hsu J J C. Modeling of multiphase wax deposition. *J Energ Resour-ASME*, 1999, 121: 81–85
- 45 Matzain A. Multiphase flow paraffin deposition modeling. *Clin Biochem*, 2011, 44: S121–S122
- 46 Zhang Y. Study on wax deposition in multiphase flow (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: China University of Petroleum, 2011 [张宇. 多相流动体系中蜡沉积规律研究. 博士学位论文. 北京: 石油大学, 2011]
- 47 Gong J, Zhang Y, Liao L L, et al. Wax deposition in the oil/gas two-phase flow for a horizontal pipe. *Energ Fuel*, 2011, 25: 1624–1632
- 48 Rittirong A. Paraffin deposition under two-phase gas-oil slug flow in horizontal pipes. Dissertation for Doctoral Degree. Tulsa: University of Tulsa, 2014
- 49 Duan J M. Study on the model of wax deposition in multiphase pipelines (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: China University of Petroleum, 2014 [段纪森. 多相管流中蜡沉积计算模型研究. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2014]
- 50 Duan J J, Liu H S, Guan J F, et al. Wax deposition modeling of oil/gas stratified smooth pipe flow. *AIChE J*, 2016, 62: 2550–2562
- 51 Couto G H, Chen H, Delle-Case E, et al. An investigation of two-phase oil/water paraffin deposition. *Spe Prod Oper*, 2008, 23: 49–55
- 52 Bruno A, Sarica C, Chen H, et al. Paraffin deposition during the flow of water-in-oil and oil-in-water dispersions in pipes. In: *Proceedings of The 2008 SPE Annual Technical Conference and Exhibition*. Houston: Society of Petroleum Engineers, 2008
- 53 Zhang Y, Gong J, Ren Y F, et al. Effect of emulsion characteristics on wax deposition from water-in-waxy crude oil emulsions under static cooling conditions. *Energ Fuel*, 2010, 24: 1146–1155
- 54 Zhang Y, Gong J, Wu H. An experimental study on wax deposition of water in waxy crude oil emulsions. *Pet Sci Technol*, 2010, 28: 1653–1664
- 55 Huang Z, Senra M, Kapoor R, et al. Wax deposition modeling of oil/water stratified channel flow. *AIChE J*, 2011, 57: 841–851
- 56 Hoffmann R, Amundsen L, Huang Z Y, et al. Wax deposition in stratified oil/water flow. *Energy Fuels*, 2012, 26: 3416–3423
- 57 Ekarit Panacharoensawad. Wax deposition under two-phase oil-water flowing conditions. Dissertation for Doctoral Degree. Tulsa: University of Tulsa, 2012
- 58 Quan Q, Gong J, Wang W, et al. Study on the aging and critical carbon number of wax deposition with temperature for crude oils. *J Petrol Sci Eng*, 2015, 130: 1–5
- 59 Kasumu A S, Mehrotra A K. Solids deposition from two-phase wax-solvent-water “waxy” mixtures under turbulent flow. *Energy Fuels*, 2013, 27: 1914–1925

- 60 Zheng S, Fogler H S. Fundamental investigation of wax diffusion characteristics in water-in-oil emulsion. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 54: 4420–4428
- 61 Wang P Y. An experimental study on wax deposition in oil-water flow (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: China University of Petroleum, 2014 [王鹏宇. 油-水两相体系蜡沉积规律实验研究. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2014]
- 62 Li S. Study on wax diffusion characteristics in water-in-oil emulsion (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: China University of Petroleum, 2016 [李思. 油包水乳液蜡分子扩散规律研究. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2016]
- 63 Quan Q, Wang W, Wang P, et al. Wax deposition from emulsion-water in stratified flow. *Pet Sci Technol*, 2015, 33: 749–755
- 64 Quan Q. Study on wax diffusion characteristics in water-in-oil emulsion (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: China University of Petroleum, 2016 [全青. 油气水三相蜡沉积实验研究. 博士学位论文. 北京: 中国石油大学, 2016]
- 65 Sloan E D, Koh C A. *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 3rd ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2007
- 66 Chen G J, Sun C Y, Ma Q L. *Science and Technology of Gas Hydrate* (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2007. 124–137 [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, 2007. 124–137]
- 67 Gong J, Wang W. *Flow Assurance of Marine Oil and Gas Mixed Pipeline* (in Chinese). Beijing: Science Press, 2016. 123–134 [宫敬, 王玮. 海洋油气混输管道流安全保障. 北京: 科学出版社, 2016. 123–134]
- 68 Ding L, Shi B H, Lü X F, et al. Review of influence factors of natural gas hydrate formation and growth (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2016, 34: 57–64 [丁麟, 史博会, 吕晓方, 等. 天然气水合物形成与生长影响因素综述. 化工进展, 2016, 34: 57–64]
- 69 Skovborg P, Ng H J, Rasmussen P, et al. Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates. *Chem Eng Sci*, 1993, 48: 445–453
- 70 Kashchiev D, Firoozabadi A. Induction time in crystallization of gas hydrates. *J Cryst Growth*, 2003, 250: 499–515
- 71 Pan Y X, Liu D P, Huang W J, et al. The induction time and the affected factors in gas hydrate formation (in Chinese). *Nat Gas Geosci*, 2005, 16: 255–260 [潘云仙, 刘道平, 黄文件, 等. 气体水合物形成的诱导时间及其影响因素. 天然气地球科学, 2005, 16: 255–260]
- 72 Lv X F, Shi B H, Wang Y, et al. Experimental study on hydrate induction time of gas-saturated water-in-oil emulsion using a high-pressure flow loop. *Oil Gas Sci Technol*, 2015, 70: 1111–1124
- 73 Jensen L, Thomsen K, Solms N V. Propane hydrate nucleation: Experimental investigation and correlation. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 3069–3080
- 74 Kuang L, Fan S. Effect of magnetization of water on induction time and growth period of natural gas hydrate. *J Chem Ind Eng*, 2003, 54: 81–85
- 75 Sun D L, Wu Q, Zhang B Y. Influence of “memory effect” on induction time of gas hydrate formation (in Chinese). *J Harbin Inst Technol*, 2006, 38: 2177–2179 [孙登林, 吴强, 张保勇. “记忆效应”对瓦斯水合物生成诱导时间的影响. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38: 2177–2179]
- 76 Wu Q, Zhang B Y. Memory effect on the pressure-temperature condition and induction time of gas hydrate nucleation. *J Energ Chem*, 2010, 19: 446–451
- 77 Zhang B Y, Wu Q, Wang Y J. Reaction mechanism between surfactant and induction time of gas hydrate formation (in Chinese). *J Jilin Univ*, 2007, 37: 239–244 [张保勇, 吴强, 王永敬. 表面活性剂对气体水合物生成诱导时间的作用机理. 吉林大学学报, 2007, 37: 239–244]
- 78 Talaghat M R. Prediction of induction time for natural gas components during gas hydrate formation in the presence of kinetic hydrate inhibitors in a flow mini-loop apparatus. *Can J Chem Eng*, 2013, 91: 790–797
- 79 Talaghat M R. Experimental investigation of induction time for double gas hydrate formation in the simultaneous presence of the PVP and L-Tyrosine as kinetic inhibitors in a mini flow loop apparatus. *J Nat Gas Sci Eng*, 2014, 19: 215–220
- 80 Kang S P, Shin J Y, Lim J S, et al. Experimental measurement of the induction time of natural gas hydrate and its prediction with polymeric kinetic inhibitor. *Chem Eng Sci*, 2014, 116: 817–823
- 81 Daraboina N, Pachitsas S, Solms N V. Experimental validation of kinetic inhibitor strength on natural gas hydrate nucleation. *Fuel*, 2015, 139: 554–560
- 82 Daraboina N, Pachitsas S, Solms N V. Natural gas hydrate formation and inhibition in gas/crude oil/aqueous systems. *Fuel*, 2015, 148: 186–190
- 83 Rasoolzadeh A, Javanmardi J. Experimental study and modeling of methane hydrate formation induction time in the presence of ionic liquids. In: *Proceedings of National Iranian Conference on Gas Hydrate*. Semnan: National Iranian Conference on Gas Hydrate, 2013. 149–155
- 84 Sharifi H, Ripmeester J, Walker V K, et al. Kinetic inhibition of natural gas hydrates in saline solutions and heptane. *Fuel*, 2014, 117: 109–117
- 85 Liu W G, Wang S R, Yang M J, et al. Investigation of the induction time for THF hydrate formation in porous media. *J Nat Gas Sci Eng*, 2015, 24: 357–364

- 86 Wang S, Yang M, Liu W, et al. Investigation on the induction time of methane hydrate formation in porous media under quiescent conditions. *J Petrol Sci Eng*, 2016, 145: 565–572
- 87 Li H J, Wang L G. Hydrophobized particles can accelerate nucleation of clathrate hydrates. *Fuel*, 2015, 140: 440–445
- 88 Duchateau C, Peytavy J L, Glénat P, et al. Laboratory evaluation of kinetic hydrate inhibitors: A procedure for enhancing the repeatability of test results. *Energ Fuel*, 2009, 23: 962–966
- 89 Anderson R, Mozaffar H, Tohidi B. Development of a crystal growth inhibition based method for the evaluation of kinetic hydrate inhibitors. In: *Proceedings of 7th International Conference on Gas Hydrates*, Edinburgh, 2011
- 90 Yang J H, Tohidi B. Characterization of inhibition mechanisms of kinetic hydrate inhibitors using ultrasonic test technique. *Chem Eng Sci*, 2011, 66: 278–283
- 91 Sloan E D, Fleyfel F. A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice. *AIChE J*, 1991, 37: 141–151
- 92 Li M C, Fan Q S. Analysis on the three stages in the formation of natural gas hydrates (in Chinese). *Renew Energ*, 2010, 28: 80–83 [李明川, 樊栓狮. 天然气水合物形成过程3阶段分析. *可再生能源*, 2010, 28: 80–83]
- 93 Chen X Y, He X S, He X X, et al. Study on kinetics of natural gas hydrate formation (in Chinese). *J Xi'an Jiaotong Univ*, 2004, 38: 85–88 [陈孝彦, 何小社, 何晓霞, 等. 天然气水合物生成动力学机理的研究. *西安交通大学学报*, 2004, 38: 85–88]
- 94 Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai P D, et al. Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates. *Chem Eng Sci*, 1987, 42: 2647–2658
- 95 Englezos P, Kalogerakis N, Dholabhai P D, et al. Kinetics of hydrate formation from mixtures of methane and ethane. *Chem Eng Sci*, 1987, 42: 2659–2666
- 96 Shi B H, Gong J. Research progresses of the hydrate growth in the natural gas in flow systems (in Chinese). *Chem Engi Mach*, 2010, 37: 249–256 [史博会, 宫敬. 流动体系天然气水合物生长研究进展. *化工机械*, 2010, 37: 249–256]
- 97 Turner D J, Miller K T, Sloan E D. Methane hydrate formation and inward growing shell model in water-in-oil dispersions. *Chem Eng Sci*, 2009, 64: 3996–4004
- 98 Shi B H, Gong J, Sun C Y, et al. An inward and outward natural gas hydrates growth shell model considering intrinsic kinetics, mass and heat transfer. *Chem Eng J*, 2011, 171: 1308–1316
- 99 Zerpa L E, Sloan E D, Sum A K, et al. Overview of CSMHyK: A transient hydrate formation model. *J Petrol Sci Eng*, 2012, 98–99: 122–129
- 100 Lü Y N, Liu B, Sun C Y, et al. A water droplet size distribution dependent modeling of hydrate formation in water/oil emulsion. *AIChE J*, 2016, 63: 1010–1024
- 101 Talatori S, Barth T. Rate of hydrate formation in crude oil/gas/water emulsions with different water cuts. *J Petrol Sci Eng*, 2011, 80: 32–40
- 102 Peng B Z, Chen J, Sun C Y, et al. Flow characteristics and morphology of hydrate slurry formed from (natural gas + diesel oil/condensate oil + water) system containing anti-agglomerant. *Chem Eng Sci*, 2012, 84: 333–344
- 103 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. *Energ Fuel*, 2012, 26: 4046–4052
- 104 Joshi S V, Grasso G A, Lafond P G, et al. Experimental flow loop investigations of gas hydrate formation in high water cut systems. *Chem Eng Sci*, 2013, 97: 198–209
- 105 Lü X F, Shi B H, Wang Y, et al. Study on gas hydrate formation and hydrate slurry flow in a multiphase transportation system. *Energ Fuel*, 2013, 27: 7294–7302
- 106 Mu L, Li S, Ma Q L, et al. Experimental and modeling investigation of kinetics of methane gas hydrate formation in water-in-oil emulsion. *Fluid Phase Equilib*, 2014, 362: 28–34
- 107 Kakati H, Kar S, Mandal A, et al. Methane hydrate formation and dissociation in oil-in-water emulsion. *Energ Fuel*, 2014, 28: 4440–4446
- 108 Greaves D, Boxall J, Mulligan J, et al. Hydrate formation from high water content-crude oil emulsions. *Chem Eng Sci*, 2014, 63: 4570–4579
- 109 Saw V K, Gudala M, Udayabhanu G, et al. Kinetics of methane hydrate formation and its dissociation in presence of non-ionic surfactant Tergitol. *J Unconv Oil Gas Resour*, 2014, 6: 54–59
- 110 Lv X F, Gong J, Li W Q, et al. Experimental study on natural-gas-hydrate-slurry flow. *SPE J*, 2014, 19: 206–214
- 111 Li X G, Chen C, Chen Y N, et al. Kinetics of methane clathrate hydrate formation in water-in-oil emulsion. *Energ Fuel*, 2015, 29: 2277–2288
- 112 Vijayamohan P, Majid A, Chaudhari P, et al. Understanding gas hydrate growth in partially dispersed and water continuous systems from flowloop test. In: *Proceedings of Offshore Technology Conference*. Houston, 2015
- 113 Song X F, Xin F, Yan H C, et al. Intensification and kinetics of methane hydrate formation under heat removal by phase change of n-tetradecane. *AIChE J*, 2015, 61: 3441–3450

- 114 Shi B H, Chai S, Liu Y, et al. Experimental study on natural gas hydrates nucleation induction time in the presence of wax crystal. In: Proceedings of 9th International Conference of Gas Hydrates. Denver, 2017
- 115 Wang P, Wang W, Gong J, et al. Effects of the dispersed phase on oil/water wax deposition. *J Energ Resour-ASME*, 2013, 135: 042902
- 116 Ma Q L, Wang W, Liu Y, et al. Wax adsorption at paraffin oil-water interface stabilized by Span80. *Colloid Surface A*, 2017, 518: 73–79
- 117 de Oliveira M C K, Teixeira A, Vieira L C, et al. Flow assurance study for waxy crude oils. *Energ Fuel*, 2012, 26: 2688–2695
- 118 Brown E P. Studies of hydrate cohesion, adhesion and interfacial properties using micromechanical force measurements. Dissertation for Doctoral Degree. Denver: Colorado School of Mines, 2016
- 119 Xu P, Lang X, Fan S, et al. Molecular dynamics simulation of methane hydrate growth in the presence of the natural product pectin. *J Phys Chem*, 2016, 120: 5392–5397
- 120 Zi M, Chen D, Ji H, et al. Effects of asphaltenes on the formation and decomposition of methane hydrate: A molecular dynamics study. *Energ Fuel*, 2016, 30: 5643–5650
- 121 Gao S Q. Investigation of interactions between gas hydrates and several other flow assurance elements. *Energ Fuel*, 2008, 22: 3150–3153

Summary for “蜡晶析出沉积与水合物结晶生成耦合热力学与动力学研究进展”

Advances in coupling thermodynamics and kinetics studies of wax precipitation-deposition and hydrate nucleation-formation

Bohui Shi^{1*}, Yifan Yu¹, Yuanjia Hu², Yang Liu¹, Shuai Chai^{1,3}, Yu Yong¹, Juheng Yang¹, Huirong Huang¹ & Jing Gong^{1*}

¹ Beijing Key Laboratory of Urban Oil and Gas Distribution Technology, MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, National Engineering Laboratory for Pipeline Safety, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

² PetroChina International Iraq FZE Iraq Branch, Beijing 100072, China;

³ Sinopec Engineering Incorporation, Beijing 100101, China

* Corresponding authors, E-mail: bh.shi@cup.edu.cn; ydgj@cup.edu.cn

During the development of deep-sea petroleum industry, wax and hydrate are prone to form at the same time in the transportation system from reservoir to downstream equipment under high pressure and low temperature condition for the petroleum reservoir with high wax content, high pour point and high viscosity, which will increase the risk of plug or blockage and enhance the safety hazards of the system. Therefore, it is significant to investigate the characteristics of the coexistence system with wax and hydrate, which is also one of the important issues in flow assurance problems. The studies on wax and hydrate separately as well as the coupling studies in the coexistence system from aspects of thermodynamic and kinetics were reviewed and commented, combined with some initial experiments of this coexistence system carried out in high-pressure reactor and flow loop. Several thermodynamic models, like Wilson model and UNIQUAC model, are established or modified to describe wax solid phase more accurately. The classical thermodynamic models for hydrate formation prediction include vdW-P model, which is the most extensively used one, and Chen-Guo model, which is more simple and convenient to use based on a two-step mechanism. Based on the above models, the coupling study of wax and hydrate in thermodynamic aspect thus needs a robust flash algorithm to characterize complex systems where several phases, i.e. vapor, water, hydrate, wax, liquid hydrocarbon may coexist. Mutual effects of wax and hydrate are explored by using the integrated thermodynamic model and algorithm. A lot of researches have been done on kinetics of wax deposition and hydrate formation separately. Single-phase pipe flow and multiphase pipe flow experiments have been carried out to explore the effects of such factors as molecular diffusion, shear dispersion, adhesion, flow pattern on wax deposition. The non-stoichiometry hydrate formation includes nucleation and growth. Based on experimental studies, physical modeling and mathematical modeling have been done to describe the kinetics of hydrate formation. At present, only a few studies of coupling kinetics of wax deposition and hydrate formation are reported, which are in an early stage of exploration and research. There is no systematic research achievement and no definite conclusion about the dynamic interaction between wax and hydrate. Some advanced experimental means, such as FBRM, PVM, MMF, can provide information in micro level. The main issues to be researched in the future were proposed, which should be based on the independent researches of thermodynamics and kinetics of wax and hydrate. For the study on coupling thermodynamics, a robust and valid coupling thermodynamic model should be established to understand the interaction mechanism of phase behaviors between wax and hydrate, by using the improved model for describing the non-ideality of the liquid and solid phases and focusing on the component changing in each phase. For the study on coupling kinetics, the microscopic distribution mechanism of the solid particles and emulsion phase in the coexistence system should be investigated, and the diffusion mechanism of wax, the adsorption and growth characteristics of hydrate interface should be explored, with the help of visual testing and equipment, from the two aspects of the influence of wax on hydrates formation and hydrate on wax precipitation and deposition, to obtain the interaction mechanism of kinetics behaviors between wax and hydrate.

hydrate, wax, thermodynamics, kinetics, flow assurance

doi: 10.1360/N972017-00421