

高矿化度水中动力学水合物抑制剂性能

胡耀强*, 鲍文, 杨博, 张娟利, 张书勤

(陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 陕西 西安 710075)

摘要:利用自主设计的水合物抑制剂评价装置,分析比较了蒸馏水及气田高盐水环境中水合物的形成规律,重点评价了高盐水中 PVP、NVC、Poly(VP/VCap)、PVCap 4 种抑制剂的使用效果。结果表明,压力为 7.0 MPa,温度为 3℃的条件下,蒸馏水环境中水合物的形成时间为 16 min;而高盐水中水合物的形成时间为 45 min。质量分数为 2.0%时,上述 4 种抑制剂在高盐水中环境中的有效抑制时间分别为 300、350、>1 100、>1 100 min;其中 PVCap 在质量分数为 0.5%时抑制时间就超过 1 100 min,其抑制性能最优,满足现有气田工艺要求。高盐水中环境有利于抑制剂发挥抑制效果。动力学型抑制剂具有加量少、毒性低的优点。

关键词:天然气集输;天然气水合物;动力学抑制剂;抑制时间

中图分类号:TE869

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)10-0088-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.021

Properties of kinetic hydrate inhibitor in high salinity water

HU Yao-qiang*, BAO Wen, YANG Bo, ZHANG Juan-li, ZHANG Shu-qin

(The Research Institute, Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China)

Abstract: The forming rules of hydrates respectively in distilled water and in high salinity water of natural gas field are analyzed and compared by means of the self-designed evaluation instruments for hydrate inhibitor. The usage effects of four inhibitors including PVP, NVC, Poly(VP/VCap), and PVCap in high salinity water are studied emphatically. The results show that under 276.15 K and 7.0 MPa, it spends 16 min forming hydrate in distilled water, and spends 45 min in the high-salinity water from natural gas field. When the concentration is 2.0%, the effective inhibition time of four inhibitors are 300 min, 350 min, >1100 min, and >1100 min, respectively. Of which, the inhibitor time of PVCap exceeds 1100 min even if its concentrate is as low as 0.5 wt%. Therefore, PVCap has the strongest inhibition ability and can meet the process requirements from existing natural gas fields. High salinity water situation is helpful for inhibitor to play the inhibiting role. Kinetic inhibitor has the advantages of low-dosage and low toxicity.

Key words: natural gas gathering and transportation; natural gas hydrate; kinetic inhibitor; inhibition time

鄂尔多斯盆地是我国大型油气盆地,占全国气资源量的 26.3%^[1]。近年来在盆地南部发现延长气田,目前探明储量已达到 $5\ 519 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。天然气的开发优化了区域的能源结构,改善了大气环境,带动了区域的经济的发展^[2]。在气田开发过程中,天然气中的 CH_4 、 C_2H_6 、 CO_2 等组分能与水分子形成冰晶状的固态水合物,在地面集输过程中会造成设备、管道堵塞等现象^[3-4]。自 Hammerschmidt 首次发现水合物能堵塞天然气输送管道以来^[5-6];对其结构、类型、形成与分解过程、预防与利用等相关研究逐渐展开^[7-8]。在气田开发领域中,主要方向为解决水合物堵塞井筒、地面处理装置以及输气管线等,即水合物的抑制问题^[9-11]。

动力学抑制剂(Kinetic Hydrate Inhibitor, KHI)

借助降低成核速率、延缓临界晶核形成时间、干扰晶体生长方向、以及影响晶体稳定性等原理,延长了水合物的生成时间而达到抑制目的^[12-14]。同时, KHI 具有比热力学抑制剂(如甲醇等)加量少(质量分数 <2.0%)、毒性小等优点;引起了许多研究者的关注。然而不同的天然气组分及水环境中,对应的水合物形成时间和压力也不相同;进而影响抑制剂的选择及应用。国内外对动力学抑制的研究已经很多,周厚安等^[15]对开发出的 GHI-1 型抑制剂展开研究;唐翠萍等^[16]测试了 $m(\text{PVP}) : m(\text{DGBE}) = 1 : 1$ 时复配使用时的抑制性能;Walker^[17]利用抗冷冻蛋白(AFPs)作为水合物抑制剂进行了研究;Nagu 等^[18]用 HP-DSC 研究了 PVP、HIW85281 和生物性抑制剂 III 型防冻型蛋白(AFP)对混合成分(CH_4 、

收稿日期:2017-04-12

基金项目:延长石油集团项目(yesy2015ky-B-20);国家科技支撑计划项目(2012BAC26B00)

作者简介:胡耀强(1978-),男,博士研究生,高级工程师,从事油气田地面工程研究,通讯联系人,yoohu@163.com。

C_2H_6 、 C_3H_8)水合物的形成和分解过程;Chu等^[19]研究了1-乙烷基-3-甲基咪唑氯化物(EMIM-Cl)对甲烷水合物形成的影响等。然而这些研究过程中采用的水环境均为蒸馏水,这与气田实际生产现场相差较远。气田产水的矿化度较高,组分也大不相同,因此,研究高矿化度环境中动力学抑制剂的性能尤为重要。

笔者借助自制抑制剂评价装置,考察了 CH_4 与气田产高矿化度水形成水合物的过程;进而评价了聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、乙烷基己内酰胺(*N*-Vinylcaprolactam, NVC)、乙烷基吡咯烷酮和乙烷基己内酰胺共聚物[Poly(VP/VCap)]、聚*N*-乙烷基己内酰胺(PVCap)4种抑制剂对气田水合物的有效抑制时间。根据反应过程中的压力和温度变化,考察不同抑制剂浓度对水合物形成过程的影响,评价动力学抑制剂性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

蒸馏水,实验室自制;水合物生成用水:气田产出水(矿化度为52 163 mg/L);天然气纯度>99%。水合物抑制剂:聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, K30),国药集团生产; *N*-乙烷基己内酰胺(NVC), BASF公司生产。聚乙烯基己内酰胺(PVCap), Luvicap EG型, BASF公司生产;乙烷基吡咯烷酮(VP)和乙烷基己内酰胺(VCap)共聚物(Poly VP/VCap), Inhibex501

型,亚什兰(Ashland)公司生产。

1.2 实验设备

水合物生成及抑制剂评价装置如图1所示。

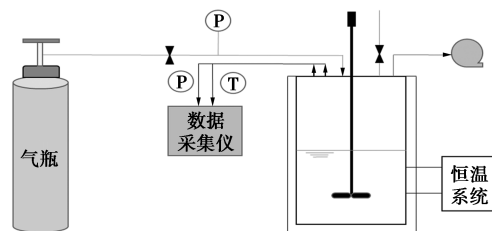


图1 水合物抑制剂评价装置

核心部件包括气源、高压反应釜、恒温系统、搅拌系统、温度与压力数据采集系统。设计压力为0~25 MPa,压力测量精度:0.1% F.S。实验温度:-(20±0.5)~(90±0.5)℃。反应釜容积:600 mL。搅拌速度:0~1 000 r/min。实验数据实时显示并记录。

1.3 实验过程

首先用蒸馏水清洗反应釜,并排出清洗水。然后泵入一定量的实验用水,并用真空泵对反应釜上方空气抽真空。开启温控系统,调节水温度至3℃。打开天然气进气阀通入甲烷气体,通过二级减压使釜内压力调至7.0 MPa。打开反应釜搅拌器调节至所需转速。开启数据记录系统采集实验数据;待反应釜内压力发生突变后逐步停止实验。根据反应釜内压力变化并结合温度情况判断水合物生成过程,评价抑制剂效果。

(上接第87页)

- [2] Li S J, Zhang L, Chen H I, *et al.* Complex extraction and stripping of H acid wastewater[J]. *Desalination*, 2007, 206(1/2/3): 92-99.
- [3] Khan R R M, Adnan A, Pervaiz M, *et al.* Biodegradation of H acid by *Bacillus subtilis* and RP-HPLC method development for percent degradation estimation[J]. *Russian Journal of Physical Chemical B*, 2016, 10(3): 517-523.
- [4] Mohanty S, Rao N N, Khare P, *et al.* A coupled photocatalytic-biological process for degradation of 1-amino-8-naphthol-3, 6-disulfonic acid (H-acid) [J]. *Water Research*, 2005, 39(20): 5064-5070.
- [5] 宋宇鹏, 金祝年, 罗小会. CuO-CeO₂ 催化剂催化氧化H酸废水的研究[J]. *金华职业技术学院学报*, 2016, 16(3): 59-62.
- [6] 周蔚然, 郭志军, 郭鑫. H酸综合废水治理工艺试验研究及工程应用[J]. *辽宁化工*, 2007, 36(4): 243-246.
- [7] 毕亚凡, 李庆新, 刘煦晴. H酸废母液的资源化处理技术研究[J]. *环境科学与技术*, 2003, 26(4): 33-34.
- [8] Sun L, Lu H, Zhou J. Degradation of H-acid by combined photocatalysis and ozonation processes[J]. *Dyes and Pigments*, 2008, 76(3): 604-609.

- [9] 马冬梅, 张定定, 李新穎, 等. Fe²⁺和Fe⁰催化双氧水氧化处理H酸结晶废母液效能的比较[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2015, 41(2): 247-252.
- [10] 梁诚. 我国萘系有机中间体废水治理技术现状与发展[J]. *工业用水与废水*, 2003, 34(6): 14-16.
- [11] 付春. 我国萘系染料中间体废水治理技术进展[J]. *染料工业*, 2002, (4): 35-38.
- [12] King C J. *Handbook of separation process technology* [M]. New York: John Wiley & Sons, 1987: 760-774.
- [13] 杨志林, 董自斌, 王开春, 等. 络合萃取法预处理H酸废水[J]. *环境科技*, 2015, (6): 44-47.
- [14] Zhang J, Dai Y Y. Extraction of aminobenzoic acid with TOA and TBP[J]. *Tsinghua Science and Technology*, 2002, 7(1): 52-55.
- [15] 张瑾, 戴猷元. 络合萃取技术及其应用[J]. *现代化工*, 2000, (2): 21-24.
- [16] 金晓红, 王云祥, 孙向东. 络合萃取法处理高浓度H酸废水[J]. *江苏环境科技*, 2001, 14(2): 4-6.
- [17] 韦洪屹. 络合萃取法处理对氨基酚废水的研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2004: 1-56.
- [18] 戴猷元, 张瑾. 有机废水萃取处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 42-43. ■

2 结果与讨论

2.1 蒸馏水环境中水合物生成过程

实验条件:温度为 3℃,压力为 7.0 MPa。实验过程中的时间、压力变化如图 2 所示,形成的水合物如图 3 所示。

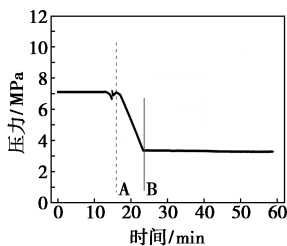


图 2 蒸馏水环境中甲烷-水体系时间与压力的关系

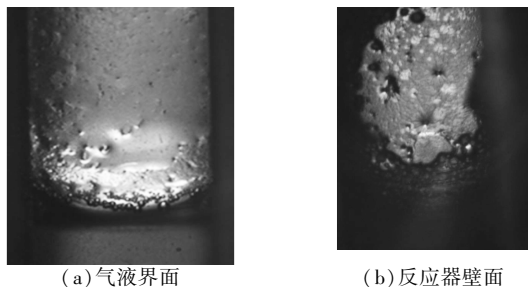


图 3 气液界面处生成的水合物

从图 2 中可以看出,气体压力调整至 7.0 MPa 后(A 线左侧),约 16 min(A 线处)后气体压力出现下降,又经约 8 min 至 B 线处时降至 3.35 MPa 后保持恒定。说明在气水接触 16 min 后水合物开始形成,此过程维持 8 min 后停止。这是由于当气液界面处形成一定的水合物后,甲烷-水分子形成的 $5^{12}6^2$ 多面体胞腔阻止了甲烷分子的继续进入,延缓了水合物的进一步形成。因此,蒸馏水环境中水合物的形成时间为 16 min。从图 3 可以看出,此时在气液界面处形成了明显的固体物质。

2.2 气田高盐环境中水合物形成规律

在温度为 3℃,压力为 7.0 MPa,实验用气田产出水为 300 mL,矿化度为 52 163 mg/L 的条件下,考察实验过程中温度、压力变化,如图 4 所示。

由图 4 可以看出,在实验开始后压力从 7.0 MPa 逐渐下降,速度较为平缓,到 40 min 时(A 线处)下降迅速,到 B 线处后回升,C 线后又缓慢线性下降。250 min 时的压力突降为设备关停泄压产生。因此,高矿化度能在一定时间内抑制水合物的形成,从蒸馏水环境中的 8 min 延长至 40 min,更多的实验也

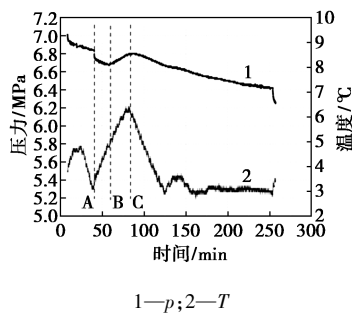


图 4 高盐水环境中甲烷-水体系温度压力关系

进行了有效验证^[15]。研究显示,A~C 线之间的压力波动为矿化物对水合物形成过程的抑制作用以及系统搅拌等作用共同引起。对比图 2 发现,矿化物对水合物的形成有一定抑制作用。实验过程中的温度显示,水合物的形成过程发生放热反应。

2.3 PVP 抑制性能

在温度为 3℃,压力为 7.0 MPa,实验用气田产出水为 300 mL,分别考察抑制剂分别为 0.5%、2.0% 时,PVP 对天然气水合物的抑制作用,结果如图 5 所示。

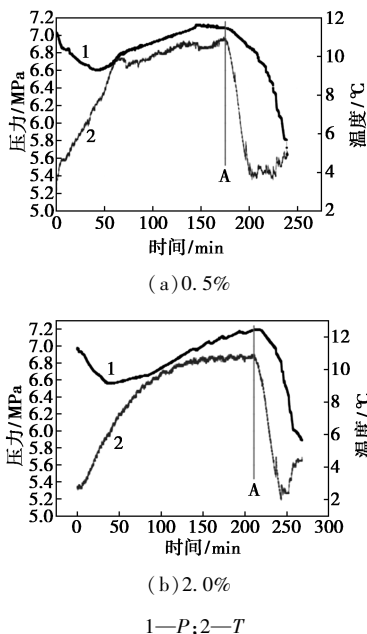


图 5 PVP 对天然气水合物的抑制作用

由图 5(a) 可以看出,在反应初期压力逐渐下降,40 min 后开始恢复;这个过程为气体混合搅拌过程影响,并综合了 PVP 对水合物的抑制作用。当 PVP 的抑制作用释放后,175 min (~3 h) 时压力开始迅速下降,说明开始有大量水合物形成,这与其他研究结果有差别但变化规律一致。原因在于水环境、气体组分、压力温度、搅拌速度等参数的不同^[13-14]。图 5(b) 与图 5(a) 相同的变化趋势,只

是时间延长至 210 min (3.5 h)。说明增加 PVP 质量分数,能够适当延长抑制时间,但作用有限。在质量分数增加 3 倍的情况下,抑制时间只延长了 15%。吡咯烷酮环(PVP)通过与氨基的氢键以及环与水合物表面之间的 Van del Waals 交互作用,结合到晶体表面成为水合物的一部分抑制了水合物生长^[16]。

2.4 NVC 抑制性能

在温度为 3℃,压力为 7.0 MPa,气田产出水 300 mL,抑制剂质量分数分别为 0.5%、2.0%时,NVC 对天然气水合物的抑制作用如图 6 所示。

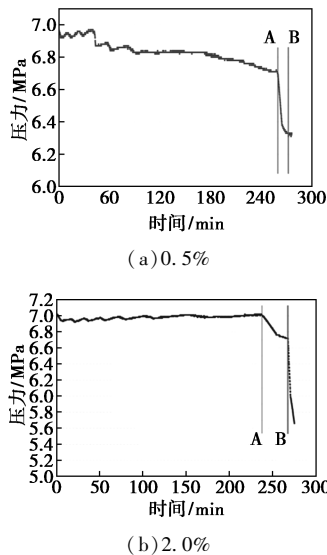


图 6 NVC 对天然气水合物的抑制作用

从图 6(a)中可以看出,在 NVC 质量分数为 0.5%的体系中,气体压力下降缓慢,说明其抑制作用明显。到达 260 min 时,压力从 6.75 MPa 迅速下降到 6.1 MPa,说明体系中开始大量形成水合物。图 6(b)中体系的变化趋势与图 6(a)一致,但抑制时间增加了 5 min,表明增加 NVC 质量分数没有提高抑制时间,只能提高抑制作用过程中的稳定性。同时对比图 5 可以看出,NVC 的抑制能力强于 PVP。

2.5 Poly(VP/VCap)抑制性能

在温度为 3℃,实验压力为 7.0 MPa,气田产出水为 300 mL,抑制剂 Poly(VP/VCap)的质量分数分别为 0.5%、2.0%时,Poly(VP/VCap)对水合物的抑制能力如图 7 所示。

图 7(a)中可以看出,400 min 时体系压力为 6.8 MPa,1 000 min 时降至 6.0 MPa。从图 7(b)中可以看出,当抑制剂质量分数增加到 2.0%后,1 400 min 时体系压力依然保持在 6.9 MPa,说明基

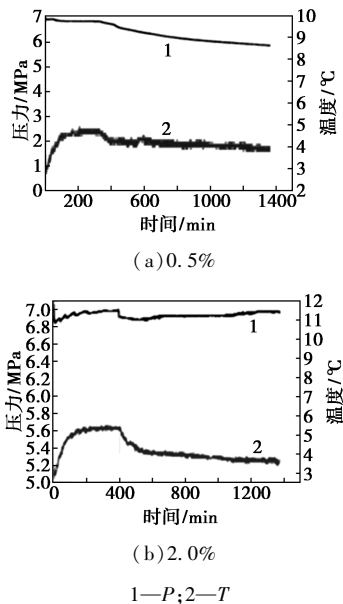


图 7 Poly(VP/VCap)对水合物的抑制能力

本没有水合物生成。与图 5、图 6 对比发现,Poly(VP/VCap)的抑制能力明显强于 PVP 与 NVC,说明其抑制效果良好。研究发现,Poly(VP/VCap)分子中的烷基酰胺基团与最初形成的水合物晶核表面的水分子形成氢键,通过羰基将其锁在水合物表面,水合物将沿着或者绕着高分子链生成,而不会大量聚集;从空间上也阻止了天然气分子进入水合物结构笼中。同时,羰基也能先与游离态的水分子结合,阻止其吸附到已经初步形成的水合物微小晶粒上,抑制了其生长^[6]。

2.6 PVCap 的抑制性能

在温度为 3℃,压力为 7.0 MPa,气田产出水为 300 mL,抑制剂 PVCap 的质量分数分别为 0.5%、2.0%时,PVCap 对水合物的抑制能力如图 8 所示。

从图 8 中可以看出,在 0~1 100 min 的时间内,体系压力保持在 7.0~6.9 MPa 的范围内,说明其抑制能力良好。对比抑制剂 PVCap 质量分数分别为 0.5%和 2.0%发现,PVCap 质量分数为 2.0%时抑制能力更为优秀,1 100 min 时间内没有水合物形成。对比图 5~图 6 发现,其抑制能力明显强于 PVP 及 NVC;质量分数为 0.5%时抑制能力达到 Poly VP/VCap 质量分数为 2.0%时的抑制能力,说明其抑制性能优于 Poly VP/VCap。

PVCap 的化学分子式为 $[C_8H_{13}ON]_n$ 。更多的实验表明,水中高盐质量分数 ($>5.5\%$) 有利于 PVCap 发挥抑制效果;分子质量对 PVCap 性能有一定影响,当分子质量为 900 时过冷度最高^[19]。Kvamme 采用分子动力学模拟的手段研究发现^[20],

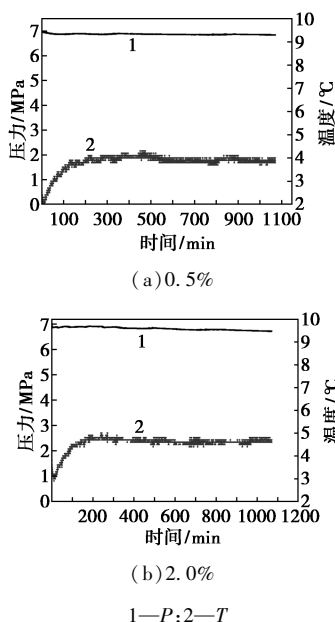


图 8 PVCap 对水合物的抑制能力

与 PVP 相比, PVCap 与水合物水溶液有着更为适宜的交互性质, 其单体环上的羟基增加了与水合物表面的附着性, 更适合作为水合物抑制剂。

3 结论

(1) 纯水环境中天然气水合物的形成时间为 16 min。0~8 min 内体系压力没有出现下降; 8~16 min 时, 体系压力线性下降, 说明此阶段为水合物形成阶段。矿化度为 42 163 mg/L 的气田水环境中水合物的形成时间为 40 min。说明在气田地面集输过程中, 不加注抑制剂极易形成水合物, 堵塞设备管道等, 影响生产。

(2) 对于气田产高矿化度水环境中, 抑制剂 PVP、NVC、Poly(VP/VCap)、PVCap 在质量分数为 2.0% 时的有效抑制时间分别为 210、265、>1 100、>1 100 min。同时, PVCap 在 0.5% 水环境使用时的抑制时间也大于 1 100 min, 说明其抑制性能更好, 使用成本更低。同时也说明, 动力学抑制剂有着良好的抑制性能, 质量分数远低于热力学抑制剂 (20%~60%), 优势明显。

参考文献

[1] 谭成仟, 刘池洋, 赵军龙, 等. 鄂尔多斯盆地典型地区放射性异常特征及其地质意义[J]. 中国科学 D 辑: 地球科学, 2007, 37(s1): 147-156.

[2] 李浩, 陈占军, 任战利, 等. 延长气田上古生界气藏储层特征综合研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2016, 31(4): 8-13.

[3] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases[M]. 3rd Ed. New York: CRC Press, Taylor & Francis Group Boca Raton, 2008.

[4] Hammerschmidt E G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines[J]. Int Eng Chem, 1934, 26(8): 851-855.

[5] 樊栓狮, 王燕鸿, 郎雪梅. 天然气水合物动力学抑制技术研究进展[J]. 天然气工业, 2011, 31(12): 99-109.

[6] 孟庆国, 刘昌岭, 业渝光, 等. 天然气水合物动力学研究进展[J]. 海洋地质动态, 2008, 24(11): 1-9.

[7] 唐翠萍, 梁德青, 樊栓狮. 不同气体组成对低剂量抑制剂效果的影响[J]. 石油与天然气化工, 2011, 40(3): 228-231.

[8] 唐翠萍, 杜建伟, 梁德青, 等. 天然气水合物新型动力学抑制剂抑制性能研究[J]. 西安交通大学学报, 2008, 42(3): 333-336, 367.

[9] 吴德娟, 胡玉峰, 杨继涛. 天然气水合物新型抑制剂的研究进展[J]. 天然气工业, 2000, 20(6): 95-98.

[10] 戴兴学, 杜建伟, 唐翠萍, 等. 化学类添加剂抑制天然气水合物形成的实验研究[J]. 石油与天然气化工, 2011, 40(1): 11-14, 25.

[11] Zarenezhad B, Mottahedin M, Varaminian F. Experimental and theoretical investigations on the enhancement of methane gas hydrate formation rate by using the kinetic additives[J]. Pet Sci Technol, 2015, 33(8): 857-864.

[12] Zarenezhad B, Mottahedin M, Varaminian F. Effects of process variables on the initial gas hydrate formation rate: The case of ethane hydrate formation in the absence or presence of SDS kinetic promoter[J]. J Mol Liq, 2014, 198: 57-62.

[13] Zarenezhad B, Mottahedin M, Varaminian F. Experimental and theoretical investigations on the carbon dioxide gas hydrate formation kinetics at the onset of turbidity regarding CO₂ capture and sequestration processes[J]. Korean J Chem Eng, 2013, 30(12): 2248-2253.

[14] 陈玉娟, 王燕鸿, 樊栓狮, 等. 不同浓度聚乙烯醇对甲烷水合物分解作用的分子动力学模拟[J]. 化学学报, 2010, 68(22): 2253-2258.

[15] 周厚安, 唐永帆, 王川, 等. 动力学水合物抑制剂 GHI-1 的研制及性能评价[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(6): 465-468.

[16] Walker K V, Zeng H, Ohno H, et al. Antifreeze proteins as gas hydrate inhibitors[J]. Can J Chem, 2015, 93: 839-849.

[17] Nagu D, Christie M, Nicolas V S. Synergistic kinetic inhibition of natural gas hydrate formation[J]. Fuel, 2013, 108: 749-757.

[18] Chu C K, Chen P C, Chen Y P, et al. Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride on methane hydrate equilibrium[J]. Journal of Chemistry Thermodynamics, 2015, 91: 141-145.

[19] Larsen R. Clathrate hydrate single crystals: Growth and inhibition[D]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology, 1997.

[20] Kvamme B. A potential theoretical tool for pre-evaluation of kinetic hydrate inhibitor candidates[C] // Proceedings of the Eleventh (2001) international Offshore and Polar Engineering Conference, Stavanger, Norway, June, 2001: 517-527. ■