

天然气水合物抑制剂 KDL 的研究

叶正荣¹, 李东², 裘智超¹, 吴洋³, 甄学乐³, 魏洪涛³, 全红平^{3*}

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083; 2. 克拉玛依市创拓有限责任公司, 新疆 克拉玛依 834000;
3. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:针对当前水合物抑制剂存在用量大、成本高等缺点, 研制出一种新型水合物抑制剂。通过单因素法得到其最优合成条件为: 单体质量分数为 20%、单体摩尔比 $n(\text{NVP}) : n(\text{DMDAAC}) : n(\text{QJA}) = 1 : 1 : 1$ 、引发剂 V50 质量分数为 0.5%、反应体系 $\text{pH} = 7$ 、反应时间为 6 h、反应温度为 60℃。对合成抑制剂的研究结果表明, 合成抑制剂对水合物抑制性能较好, 优于传统水合物抑制剂 PVP。20% 的甲醇与水合物抑制剂复配, 能够使四氢呋喃水溶液结晶温度降到 -14.5℃。

关键词: 共聚物; 水合物抑制剂; 结晶温度

中图分类号: TH832

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)01-0113-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.023

Study on KDL inhibitor for natural gas hydrate

YE Zheng-rong¹, LI Dong², QIU Zhi-chao¹, WU Yang³, ZHEN Xue-le³,
WEI Hong-tao³, QUAN Hong-ping^{3*}

(1. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China;

2. Karamay Chuangtuo Company Limited, Karamay 834000, China;

3. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Current hydrate inhibitors have the disadvantages such as large consumption amount and high cost. A new type of synthetic hydrate inhibitor is developed. The optimal synthesis conditions are obtained by single factor method as follows: monomer concentration is 20%, the ratio of $n(\text{NVP}) : n(\text{DMDAAC}) : n(\text{QJA})$ is 1 : 1 : 1, the initiator V50 is added in an amount of 0.5%, pH is 7, the reaction lasts for 6 h, and the reaction temperature remains at 60℃. It is found that the synthetic inhibitor exhibits better inhibition properties against hydrates and are superior to traditional hydrate inhibitor PVP. The compounding of 20% methanol with the inhibitor can reduce the crystallization temperature of the tetrahydrofuran aqueous solution to -14.5℃.

Key words: copolymer; inhibitor for hydrate; crystallization temperature

石油与天然气开采、加工和集输过程中, 油气中的小分子气体与水在一定温度和压力下相互作用可形成天然气水合物^[1-4], 天然气水合物会堵塞井筒、管线、阀门等, 影响天然气的开采、集输和加工^[5]。为了抑制天然气水合物的生成, 急需开发出加量少、效率高的水合物抑制剂。

添加化学抑制剂法是目前天然气工业中最常用和最有效的方法, 根据化学添加剂对天然气水合物抑制机理的不同分为热力学抑制剂、动力学抑制剂和阻聚剂^[6-9]。笔者选择含有环状结构的单体 *N*-乙烯基吡咯烷酮 (NVP)、带正电的二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 及可与水合物形成氢键的单体 QJA, 并通过 3 种单体聚合得到一种动力学抑制剂,

该抑制剂能有效抑制水合物的生长。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

药品: *N*-乙烯基吡咯烷酮、二甲基二烯丙基氯化铵、偶氮二异丁基脒二盐酸盐 (V50), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产; 含羟单体 QJA、四氢呋喃、甲醇、无水乙醇、丙酮、氯化钠、聚乙烯吡咯烷酮, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂生产; 实验用水为去离子水。

仪器: 84-1A 磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司生产; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; WQF-520 傅里

收稿日期: 2020-03-18; 修回日期: 2020-11-16

基金项目: “十三五”国家科技重大专项 (2016ZX05016-004, 2016ZX05015-002)

作者简介: 叶正荣 (1971-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为采油采气工程方案编制及油气井防腐工艺, yezh@petrochina.com.cn; 全红平 (1982-), 男, 博士, 教授, 研究方向为油田化学品的研发与应用, 通讯联系人, 59183228@qq.com。

叶红外光谱仪,北京瑞丽分析仪器公司生产。

1.2 抑制剂的合成

向三口烧瓶中加入去离子水,再依次加入 NVP、DMDAAC、QJA,搅拌使其溶解并通入 N_2 排出空气,30 min 后,加热至反应温度,加入引发剂,反应一段时间后取出并用乙醇洗涤、纯化,即得水合物抑制剂 KDL。

1.3 结构表征

将提纯后的产物 KDL 与 KBr 按质量比 1:100 均匀研磨压片,利用傅里叶红外光谱仪对 KDL 进行分析,扫描范围为 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 抑制剂的性能评价

在装有 9 mL 去离子水的试管中加入 3 mL 四氢呋喃并混合均匀,再加入水合物抑制剂,用带温度计的瓶塞塞紧,利用水合物抑制剂性能评价装置评价水合物抑制剂的性能。电机转速为 20 r/min。当观察到水合物大量生成时,记下水合物形成温度 (T) 即溶液结冰时的环境温度(结晶温度)^[10]。实验评价装置如图 1 所示^[11-13]。

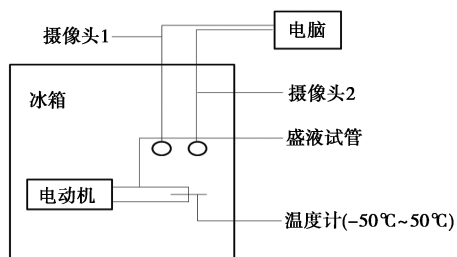


图 1 水合物抑制剂性能评价装置

2 结果与讨论

2.1 抑制剂的制备条件优化

2.1.1 单体摩尔比对 KDL 性能的影响

单体摩尔比直接影响聚合产物中各功能性基团的比例。控制反应时间为 4 h、反应温度为 60°C 、单体质量分数为 20%、引发剂 V50 质量为单体质量的 0.5%、反应体系 pH 为 7,改变 NVP、DMDAAC、QJA 的摩尔比合成水合物抑制剂,用 1.4 中所述的方法评价其性能,实验结果如表 1 所示,其中抑制剂质量分数为 0.5%。

表 1 单体摩尔比对合成 KDL 性能的影响

实验编号	$n(\text{NVP}) : n(\text{DMDAAC}) : n(\text{QJA})$	溶液结晶温度/ $^\circ\text{C}$
1	1:1:1	-7.5
2	1:1:2	-3.0
3	1:2:1	-5.5

4	2:1:1	-5.0
5	2:2:1	-7.5
6	2:3:2	-5.0
7	3:2:2	-4.0
8	3:2:1	-4.5

由表 1 可知, $n(\text{NVP}) : n(\text{DMDAAC}) : n(\text{QJA})$ 为 1:1:1 和 2:2:1 时,合成水合物抑制剂性能较好,溶液结晶温度为 -7.5°C ,均能达到较理想的结果。从更经济角度出发,选择 $n(\text{NVP}) : n(\text{DMDAAC}) : n(\text{QJA}) = 1:1:1$ 。

2.1.2 单体质量分数对 KDL 性能的影响

单体质量分数直接影响聚合性能,从而影响产物的水合物抑制性能^[14]。控制反应时间为 4 h、反应温度为 60°C 、引发剂 V50 质量为单体质量的 0.5%、反应体系 pH 为 7、单体摩尔比 $n(\text{NVP}) : n(\text{DMDAAC}) : n(\text{QJA}) = 1:1:1$,改变单体质量分数合成水合物抑制剂,用 1.4 中所述方法评价其性能,实验结果如图 2 所示,其中抑制剂质量分数为 0.5%。

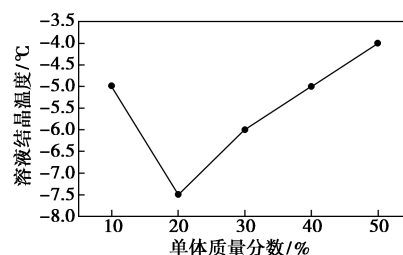


图 2 单体质量分数对合成 KDL 性能影响

由图 2 可知,随着单体质量分数的增加,合成抑制剂对水合物的抑制效果先增加后降低。当单体质量分数为 20% 时,合成抑制剂性能最好。因为单体质量分数过低,不利于反应进行;单体质量分数过高,反应可能快速终止,造成合成产物结构不理想。

2.1.3 引发剂质量分数对 KDL 性能的影响

引发剂的质量分数会影响聚合物的分子质量,进而影响产物的性能^[15]。控制反应时间为 4 h、反应温度为 60°C 、 $n(\text{NVP}) : n(\text{DMDAAC}) : n(\text{QJA}) = 1:1:1$ 、反应体系 pH 为 7、单体质量分数为 20%,引发剂 V50 在不同质量分数下合成水合物抑制剂,用 1.4 中所述的方法评价其性能,实验结果如图 3 所示,其中抑制剂质量分数为 0.5%。

从图 3 可知,引发剂 V50 最佳质量为单体质量的 0.5%。这是因为引发剂质量分数与生成自由基

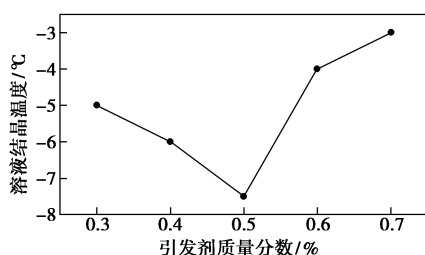


图3 引发剂质量分数对合成 KDL 性能影响

密切相关,引发剂较少,生成自由基较少,影响反应进行;引发剂过多,生成自由基数增多,链终止可能加快,造成合成水合物抑制剂结构不理想。

2.1.4 pH 对 KDL 性能的影响

N-乙烯基吡咯烷酮在酸性条件下会水解而失去双键,因此反应体系 pH 会对合成的抑制剂性能产生影响^[16]。控制反应时间为 4 h、反应温度为 60℃、 $n(\text{NVP}) : n(\text{DMAAC}) : n(\text{QJA}) = 1 : 1 : 1$ 、单体质量分数为 20%、引发剂 V50 质量为单体质量的 0.5%,在不同的 pH 下合成水合物抑制剂,用 1.4 中所述方法评价其性能,实验结果如图 4 所示,其中抑制剂质量分数为 0.5%。

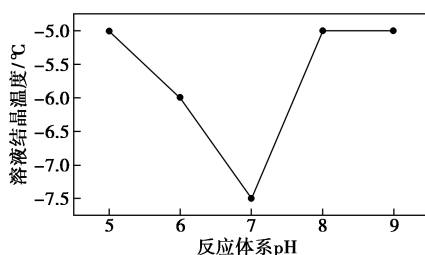


图4 反应体系 pH 对合成 KDL 性能的影响

由图 4 可知,反应体系 pH 为 7 时,抑制剂 KDL 的性能最好;合成水合物抑制剂性能随着 pH 的增加先提高后降低。由于在酸性条件下 NVP 的双键会水解,不利于共聚;在碱性较强的条件下会造成 NVP 环状结构上酰胺基的水解,致使水合物抑制剂的主要功能性基团环状结构被破坏,水合物抑制剂性能降低,因此,反应体系最优 pH 为 7。

2.1.5 反应时间对 KDL 性能的影响

反应过程中,反应时间过短造成反应不彻底,分子结构不理想;反应时间过长造成副反应增多^[17]。控制反应温度为 60℃、 $n(\text{NVP}) : n(\text{DMAAC}) : n(\text{QJA}) = 1 : 1 : 1$ 、单体质量分数为 20%、引发剂 V50 质量为单体质量的 0.5%、反应体系 pH 为 7,在不同反应时间下合成水合物抑制剂,用 1.4 中所述方法评价其性能,实验结果如图 5 所示,其中抑制剂质量分数为 0.5%。

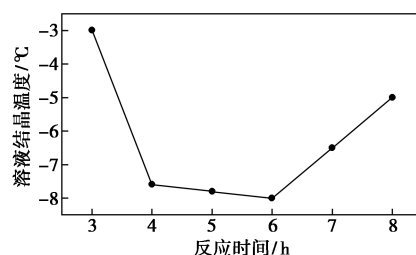


图5 反应时间对合成 KDL 性能的影响

由图 5 可知,反应的前 6 h,随着反应时间的增长合成水合物抑制剂性能增加;当反应时间达 6 h 以后,合成水合物抑制剂性能随着反应时间的增加有所下降,因此,最优的反应时间为 6 h。

2.1.6 反应温度对 KDL 性能的影响

反应温度能够影响引发剂活性,进而影响产物的性能。控制反应时间为 6 h、 $n(\text{NVP}) : n(\text{DMAAC}) : n(\text{QJA}) = 1 : 1 : 1$ 、单体质量分数为 20%、引发剂 V50 质量为单体质量的 0.5%、反应体系 pH 为 7,改变反应温度合成水合物抑制剂,用 1.4 中所述方法评价其性能,实验结果如图 6 所示,其中抑制剂质量为单体总质量的 0.5%。

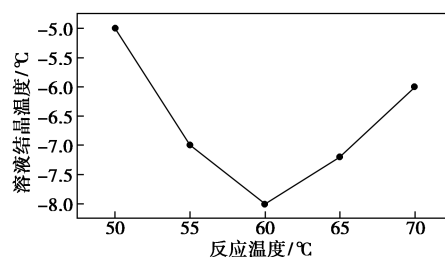


图6 反应温度对合成 KDL 性能的影响

由图 6 可知,合成抑制剂的性能随着反应温度的升高先提高后降低,合成抑制剂最佳反应温度为 60℃。温度过低引发剂活性较低,不利于反应正常进行;温度过高引发剂活性过高,链终止加快,造成合成抑制剂分子结构不理想。

2.2 KDL 的红外光谱分析

对提纯后的 KDL 进行红外结构表征,结果如图 7 所示。

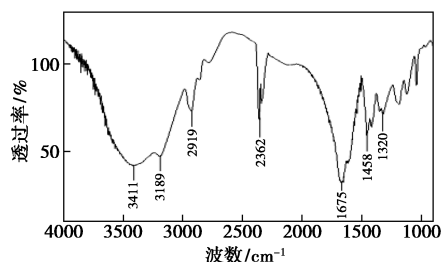


图7 KDL 的红外光谱图

由图 7 可知, $3\ 411\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 189\ \text{cm}^{-1}$ 为羟基的吸收峰; $2\ 919\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 458\ \text{cm}^{-1}$ 分别为 $-\text{CH}_2-$ 的对称伸缩振动吸收峰和面内弯曲振动吸收峰; $1\ 320\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰; $1\ 675\ \text{cm}^{-1}$ 为羰基伸缩振动吸收峰; $2\ 362\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{N}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰。分析结果表明该物质与之前设计分子结构一致。

2.3 KDL 质量分数对抑制性能的影响

水合物抑制剂质量分数对有效抑制水合物生成至关重要。按 1.4 中所述方法评价不同质量分数的抑制剂 KDL 对溶液结晶温度的影响, 结果如图 8 所示。

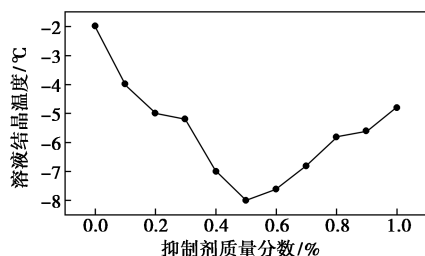


图 8 KDL 质量分数对抑制剂性能的影响

由图 8 可知, KDL 质量分数的最佳值为 0.5%, 该条件下溶液结晶温度达 -8.0°C 。这是因为质量分数过低, 对水合物抑制效果较差; 质量分数过高, 抑制剂相互缠绕的几率增大, 致使吸附或镶嵌于水合物晶核表面及内部的水合物抑制剂减少, 降低了抑制效果^[17]。

2.4 水合物抑制剂 KDL 与 PVP 的性能比较

PVP 是传统的水合物抑制剂^[18], 对比 KDL 与 PVP 对水合物抑制效果, 探讨羟基是否能够增强水合物抑制剂性能。

2.4.1 溶液结晶温度对比

按 1.4 中所述的方法研究 PVP 与 KDL 不同质量分数下溶液结晶温度, 结果如图 9 所示。

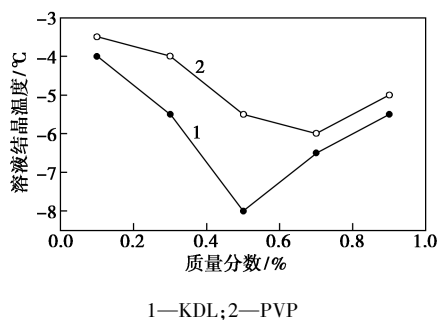


图 9 KDL 与 PVP 性能比较

由图 9 可知, PVP、KDL 对四氢呋喃水合物都具

有较好的抑制效果, 能有效降低水合物的结晶温度; 在质量分数相同时, KDL 的效果优于 PVP。这是由于与水合物形成氢键单体的引入可以增强抑制剂的抑制性能。

2.4.2 水合物形成诱导时间对比

按 1.4 所述的方法研究 PVP 和 KDL 在温度为 -14°C 环境中水合物形成诱导时间, 结果如图 10 所示。

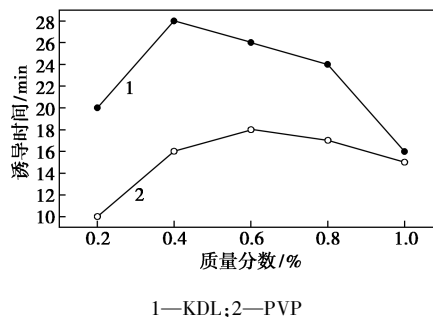


图 10 KDL 与 PVP 诱导时间对比

由图 10 可知, 相同质量分数条件下加入了 KDL 的溶液水合物形成的诱导时间明显长于加入 PVP 的溶液水合物形成诱导时间。表明 KDL 性能明显优于 PVP 性能; 与水合物形成氢键单体的引入, 增强了水合物抑制剂对水合物晶核的吸附性, 提高抑制剂性能。

2.5 KDL 与热力学试剂的复配

2.5.1 热力学抑制剂性能

热力学水合物抑制剂主要有醇类和无机盐类, 存在加量较大的缺点^[19]。为提高 KDL 对水合物的抑制效果, 将 KDL 与热力学抑制剂复配。按 1.4 中所述方法评价甲醇和氯化钠对水合物的抑制性能, 结果如表 2 所示。

表 2 热力学抑制剂对水合物的抑制效果

实验编号	热力学抑制剂	质量分数/%	溶液结晶温度/°C
1	甲醇	5	-5.0
2	甲醇	10	-6.0
3	甲醇	20	-8.5
4	甲醇	30	-12.0
5	氯化钠	5	-8.0
6	氯化钠	10	-11.0
7	氯化钠	15	-12.5
8	氯化钠	20	-14.5

由表 2 可以看出, 甲醇和氯化钠均对水合物具有一定的抑制作用, 且氯化钠较甲醇对水合物抑制

效果好,15%氯化钠对水合物的抑制性能相当于30%甲醇对水合物的抑制性能。

2.5.2 KDL 与热力学抑制剂的复配研究

分别向加入了 0.5% KDL 的四氢呋喃溶液中加入甲醇、氯化钠,考察 KDL 与甲醇、氯化钠复配后对水合物的抑制效果,结果如表 3 所示。

表 3 KDL 与热力学抑制剂复配后的抑制性能

实验编号	热力学抑制剂	质量分数/%	溶液结晶温度/℃
1	甲醇	5.0	-8.0
2	甲醇	10.0	-9.0
3	甲醇	15.0	-10.0
4	甲醇	20.0	-14.5
5	氯化钠	5.0	-7.0
6	氯化钠	7.5	-7.0
7	氯化钠	10.0	-10.0
8	氯化钠	12.5	-12.0

由表 2 和表 3 可知,KDL 与氯化钠复配后不能明显提高 KDL 对水合物的抑制性能;KDL 与甲醇复配能够显著提高 KDL 对水合物的抑制性能。结果表明 0.5% 的 KDL 与 20% 甲醇复配后对水合物的抑制效果比 30% 甲醇对水合物的抑制性能更优,通过复配可以满足现场高过冷度的要求,节约热力学醇类抑制剂用量。

3 结论

(1)水合物抑制剂 KDL 最佳的反应条件:单体质量分数为 20%、 $n(\text{NVP}) : n(\text{DMAAC}) : n(\text{QJA}) = 1 : 1 : 1$ 、V50 质量分数为 0.5%、反应体系 pH 为 7、反应时间 6 h、反应温度为 60℃。

(2)用红外光谱对 KDL 结构进行表征,结果表明 KDL 分子结构与设计结构一致。

(3)KDL 比常用的水合物抑制剂 PVP 效果更优。

(4)甲醇与 KDL 复配可以提高其抑制效果,0.5% 的 KDL 与 20% 甲醇复配后,能够使四氢呋喃水溶液结晶温度降到-14.5℃。

参考文献

- [1] 宋琦,王树立,陈燕,等.复合型添加剂对天然气水合物生成条件的实验及理论研究[J].天然气与石油,2010,28(5):9-13.
- [2] 樊栓狮,刘建辉,郎雪梅,等.气体水合物及其衍生技术的研究进展[J].华南理工大学学报(自然科学版),2012,40(11):37-44.
- [3] 唐翠萍,杜建伟,梁德青.天然气水合物新型动力学抑制剂的抑制性能研究[J].西安交通大学学报,2008,42(3):333-337.
- [4] 黄进军.海洋深水钻井液水合物抑制剂研究[D].成都:西南石油学院,2005.
- [5] Rachel O'Reilly, Nga Sze Jeong, Pei Cheng Chua, et al. Missing poly(*N*-vinyl lactam) kinetic hydrate inhibitor: High-pressure kinetic hydrate inhibition of structure II gas hydrates with poly(*N*-vinyl piperidone) and other poly(*N*-vinyl lactam) homopolymers[J]. Energy & Fuels, 2011, 25:4595-4599.
- [6] 许维秀,李其京,陈光进.天然气水合物抑制剂研究进展[J].化工进展,2006,25(11):1289-1293,1300.
- [7] 全红平,李强,鲁红升,等.天然气水合物抑制剂 BVP 性能研究[J].科学技术与工程,2013,13(6):1442-1445.
- [8] Pei Cheng Chua, Mariann Sæbø, Anette Lunde, et al. Dual kinetic hydrate inhibition and scale inhibition by polyaspartamides[J]. American Chemical Society, 2011, 25:5165-5172.
- [9] He S, Liang D, Li D, et al. Static formation and dissociation of methane+methylcyclohexane hydrate for gas hydrate production and re-gasification[J]. Chemical Engineering & Technology, 2011, 34:1228-1234.
- [10] 全红平,李强,陈唐东,等.一种动力学天然气水合物抑制剂合成研究[J].科学技术与工程,2013,14:3986-3989.
- [11] 白小东,张力,李林,等.一种评价水合物抑制剂性能的新方法[J].石油与天然气化工,2005,34(6):445-447.
- [12] Daraboina N, Linga P, Ripmeester J, et al. Natural gas hydrate formation and decomposition in the presence of kinetic inhibitors. 2. stirred reactor experiments[J]. Energy & Fuels, 2001, 25(10):4384-4391.
- [13] Daraboina N, Ripmeester J, Walker V K, et al. Natural gas hydrate formation and decomposition in the presence of kinetic inhibitors. 3. structural and compositional changes[J]. Energy & Fuels, 2011(8):4398-4404.
- [14] 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):82-85,154.
- [15] 宋琦,王树立,陈燕,等.复合型添加剂对天然气水合物生成条件的实验及理论研究[J].天然气与石油,2010,28(5):9-13.
- [16] 胡军.水合物动力学抑制剂的合成和性能研究及应用[D].广州:华南理工大学,2012.
- [17] Peng Baozi, Sun Changyu, Liu Peng, et al. Interfacial properties of methane aqueous VC-713 solution under hydrate formation conditions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 336(2):738-742.
- [18] 黎四芳,石称华,林海青.聚乙烯吡咯烷酮的制备研究[J].化学世界,1999,(4):201-203.
- [19] 陈康良.天然气采输过程中水合物的形成与防止[J].天然气工业,2004,24(8):89-91. ■