

# 一种低剂量水合物动力学抑制剂的研发

庞维新<sup>1</sup>, 姚海元<sup>1</sup>, 李清平<sup>1</sup>, 樊栓狮<sup>2</sup>

(1. 中海油研究总院, 北京 100028; 2. 华南理工大学, 广东 广州 510640)

**摘要:**为了更好地评价所开发的水合物动力学抑制剂的性能,利用模拟的崖城气体对其抑制效果进行了室内评价。结果表明,质量分数为1.0%的动力学抑制剂可有效延长水合物的生成诱导期。利用海上东方1-1气田现场物流对其进行评价,结果表明,该体系中质量分数为3.0%的动力学抑制剂可以有效抑制水合物的生成。最后实施了油气田现场应用试验,结果表明,很少量的该动力学抑制剂即可有效保证生产管线的平稳运行。3种不同程度的评估结果均充分验证了所开发的水合物动力学抑制剂的抑制效果。

**关键词:**水合物;动力学抑制剂;性能;评估

中图分类号:TE88

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)07-0087-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.07.022

## Development of a low dosage kinetic hydrate inhibitor

PANG Wei-xin<sup>1</sup>, YAO Hai-yuan<sup>1</sup>, LI Qing-ping<sup>1</sup>, FAN Shan-shi<sup>2</sup>

(1. CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China;

2. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** In order to evaluate the performance of the developed kinetic hydrate inhibitor better, the inhibition effect of the inhibitor is firstly evaluated in laboratory using the simulation gas from Yacheng gas field. The results show that 1.0 wt% of the inhibitor could effectively prolong the induction time of hydrate formation. The performance of inhibitor is then evaluated with real fluid of an offshore gas field. The results indicate that 3.0 wt% of the inhibitors could effectively inhibit the formation of gas hydrate. Finally, field test is carried out and the results demonstrate that a small amounts of inhibitor could ensure the safe operation of the production line. All of the evaluation results indicate that the developed kinetic hydrate inhibitor has a good hydrate inhibition effect.

**Key words:** hydrate; kinetic inhibitor; performance; evaluation

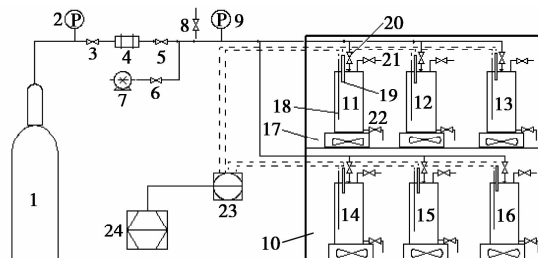
随着海上油气田开发逐步走向深水,油气输送管线中的水合物堵塞问题已经成为流动安全专业不得不面对的一个重要问题<sup>[1]</sup>,目前传统的热力学抑制剂如甲醇、乙二醇等虽然应用广泛,但具有用量大、成本高、毒性大及回收再生工艺复杂等缺点。而低剂量抑制剂由于其用量小、成本低和环保等优点,成为了近年来的研究热点<sup>[2-4]</sup>。在国外的油气田开发中,动力学抑制剂的使用已被认为是一项成熟的技术<sup>[5]</sup>,但国内的油气田开发还很少使用,仅仅处于研发阶段。近年来,国内低剂量水合物抑制剂的研究也取得了一定的进展<sup>[6-8]</sup>,有的产品已经进行了现场试验<sup>[9]</sup>。中海油及其联合单位长期致力于水合物低剂量抑制剂的研发,在大量研究的基础上,开发并评估了一种动力学抑制剂<sup>[10-11]</sup>,为了进一步验证其作用效果的可靠性,在复杂条件下对其抑制效果进行了更深一步的验证。

## 1 水合物动力学抑制剂的室内评估

### 1.1 室内评估装置

新开发的动力学抑制剂前期已经开展了一定的

性能评价工作<sup>[12-13]</sup>,本次采用更接近实际的物流对其作用效果进行进一步评估。室内评估采用课题组设计的一种快速、高效的水合物抑制剂性能评价装置,如图1所示。该评价装置主要由多个不锈钢高压反应釜、空气浴恒温实验箱、磁力搅拌器、数据采集仪等系统组成。水合物抑制剂评价装置的操作温度为-30~30℃,操作压力为0~30 MPa,其主要特点在于多个高压反应釜同时反应,可以快速筛选抑制剂,确定最佳用量;同时,多个高压反应釜在相



1—气瓶;2,9—压力表;3,5,6,8,20,21,22—针型阀;4—压力调节器;7—真空泵;10—空气浴恒温实验箱;11,12,13,14,15,16—不锈钢高压反应釜;17—磁力搅拌器;18—热电阻;19—压力变送器;23—数据采集仪;24—计算机

图1 多釜式空气浴水合物抑制剂评价装置

同压力、温度下反应,大大减小了实验的偶然性误差。实验主要是通过反应釜内温度和压力的变化判断是否生成水合物。

### 1.2 室内评估结果与分析

利用模拟的崖城气体对抑制剂的过冷度进行室内评价。水合物的过冷度是指一定压力下气体生成水合物的平衡温度与生成水合物时的实际温度之差。实验测定的模拟崖城气体水合物相平衡数据如图 2 所示,在 6.6 MPa 下,崖城气的相平衡温度是 17.7℃。

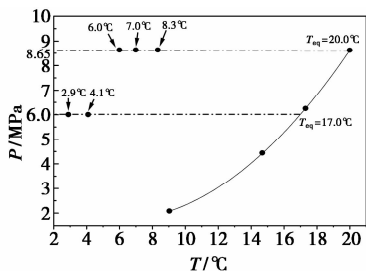
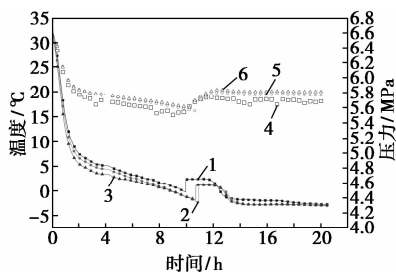


图 2 模拟崖城气体水合物相平衡条件实验测量结果

抑制剂性能评价过程中,实验初始温度为 32℃,抑制剂质量分数分别为 0.5% 和 1.0%,系统抽真空后,再通入模拟崖城气至 6.6 MPa,然后按 1℃/h 的速率降温,直至有水合物生成,结果如图 3 所示。由图 3 可知,0.5% 和 1.0% 的动力学抑制剂对崖城气形成水合物的抑制性能相差不大,均在 -2.5℃ 左右生成水合物,因此可推断 6.6 MPa 下,质量分数为 0.5% 和 1.0% 的动力学抑制剂适应过冷度均为 20.2℃,具有较好的抑制效果。



1—空白实验温度;2—抑制剂质量分数 1.0% 时的温度;3—抑制剂质量分数 0.5% 时的温度;4—空白实验压力;5—抑制剂质量分数 1.0% 时的压力;6—抑制剂质量分数 0.5% 时的压力

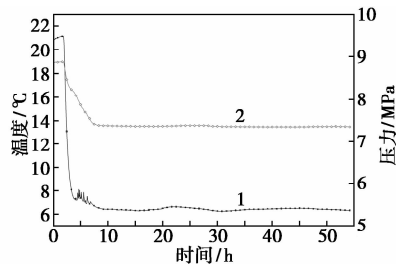
图 3 崖城模拟气体中动力学抑制剂的适用过冷度

此后,测定了模拟崖城气体中抑制剂存在时水合物的生成诱导时间。结合模拟崖城气的相平衡数据,选定了 2 个相平衡点,对应的温度和压力分别为 20℃、8.65 MPa 和 17.0℃、6.0 MPa,如图 2 所示。

8.65 MPa 下的 4 个测试温度分别为 6.0、6.5、7.0℃ 和 8.33℃,相应地,过冷度分别为 14.0、13.5、13℃ 和 11.67℃。6.0 MPa 下的 2 个测试温度分别是 2.9℃ 和 4.1℃,对应的过冷度分别为 14.1℃ 和 12.9℃。

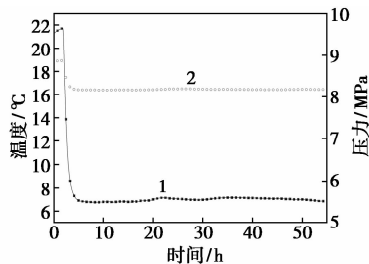
由于不同条件下的实验过程和结果基本类似,此处以压力为 8.65 MPa,温度为 6.5℃,过冷度为 13.5℃ 的测试结果为例,对实验过程和结果进行分析。实验中,首先充入模拟气体使体系压力达到 8.65 MPa,稳定 1.5 h 后,降温至测试温度,然后保持体系温压稳定,直至有水合物生成。

在 8.65 MPa、6.5℃ 下,空白实验和加入质量分数为 1.0% 动力学抑制剂的实验结果如图 4 和图 5 所示。从图 4 可以看出,实验开始时,压力先保持稳定,体系温度开始下降,当温度降低到 7℃ 左右时,水合物开始生成,此时,由于气体的消耗,体系压力开始下降,同时,由于水合物的生成为放热反应,体系温度开始升高。将体系达到平衡温度到水合物开始生成的时间段作为水合物生成的诱导期,从实验结果可以看出,在 8.65 MPa、6.5℃ 的条件下,即过冷度为 13.5℃ 时,没有添加抑制剂时的诱导时间约为 4.56 h,添加质量分数为 1.0% 动力学抑制剂的诱导时间约为 21.86 h。



1—空白实验温度;2—空白实验压力

图 4 未加抑制剂时空白实验温度压力图



1—抑制剂质量分数为 1.0% 时的温度; 2—抑制剂质量分数为 1.0% 时的压力

图 5 添加质量分数为 1.0% 动力学抑制剂时的温度压力图

压力为 8.65 MPa 和 6.0 MPa 时的抑制剂的性

能如表1所示。为了保证实验结果的可靠性,部分实验重复进行了2次,诱导期取其平均值。从表1中可以看出,在不同的过冷度下,抑制剂作用条件下的水合物生成诱导期有较大差别,在过冷度较高的情况下,作用效果更好。而对比空白实验结果可知,抑制剂有效地延长了水合物的生成诱导期,具有较好的抑制性能。

表1 不同压力和过冷度条件下抑制剂性能比较

实验体系	实验压力/ MPa	实验温 度/℃	过冷度/ ℃	平均诱导 时间/h	
空白	8.65	6.00	14.00	5.35	
		6.50	13.50	4.56	
		7.00	13.00	2.43	
		8.33	11.67	2.13	
质量分数为1.0% 动力学抑制剂	8.65	6.00	14.00	31.30	
		6.50	13.50	21.83	
		7.00	13.00	5.10	
		8.33	11.67	6.50	
		6.00	2.90	14.10	>32.50
		4.10	12.90	>45.00	

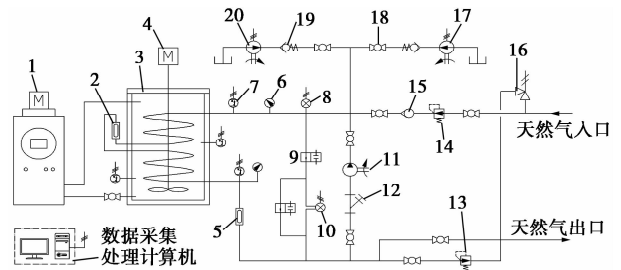
## 2 动力学抑制剂现场评估实验

实际过程中,油气田开发的真实产出物流远比实验室里模拟的物流组份要复杂得多,除有数十种烃类物质外,往往还含有 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等气体和很多类型的盐及杂质,同时,为了防腐等效果,油气田开发中还需要向井口和输送管线中注入防腐剂等多种化学药剂。一方面,为了判断这种复杂的真实物流条件下该抑制剂的作用效果;另一方面,在海上东方区域气田开发可行性研究过程中,已经在可行性方案研究中考虑使用动力学抑制剂,因此,在完成水合物动力学抑制剂室内效果评价后,还利用一套评价装置在东方1-1气田利用现场物流对抑制剂的作用效果进行了评估。

### 2.1 现场评价装置介绍

该评价装置是为了利用现场的物流评价水合物动力学抑制剂的作用效果而特意研制的,评价装置由温度控制系统、添加剂注入系统、循环系统管汇、盘管进出口压差测量系统、数据采集系统等部分组成,其流程如图6所示。该装置的主要特点是可以放置在油气田开发现场,作为一个支路接入现场的油气管线中,将现场的物流引入到该装置中并循环运行。引入现场物流并循环运行后,在该装置中注入待评价的抑制剂并通过温控系统控制温度,然后观察其对水合物生成的抑制效果。这样就可以在不

影响现场作业的情况下,充分利用现场的真实物流评价抑制剂的作用效果。该装置主要是通过循环流动管线中的压差和可视窗口判断是否生成了水合物,从而确定抑制剂的作用效果。



1—制冷机组;2—中部可视窗;3—温场罐;4—搅拌器;5—出口可视窗;6—压力表;7—温度传感器;8—压力传感器;9—气动阀;10—差压传感器;11—循环泵;12—过滤器;13—背压阀;14—减压阀;15—流量计;16—安全阀;17—添加剂注入泵;18—球阀;19—止回阀;20—组分水注入泵

图6 移动式水合物抑制剂评价装置工艺流程

### 2.2 动力学抑制剂评价结果及分析

在海上东方1-1油气田,结合现场条件,在平台气源压力下,控制评价装置循环管线温度,使水合物生成过冷度为 $5^\circ\text{C}$ ,测试了不同质量分数的抑制剂对水合物生成的抑制效果,实验结果如表2和图7~图9所示。

表2 不同质量分数水合物抑制剂下水合物生成情况

抑制剂质量分数/%	1.5	3.0	5.0
时间/h	1	12	12
是否生成	是	否	否



图7 抑制剂质量分数为1.5%时水合物生成图片

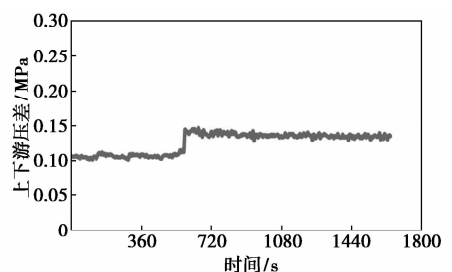


图8 抑制剂质量分数为1.5%时管线压差曲线

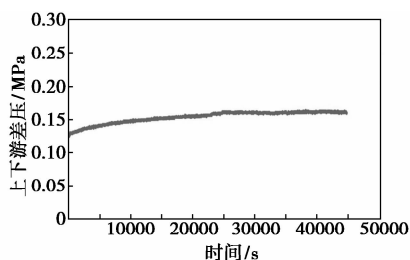


图9 抑制剂质量分数为3.0%时管线压差曲线

由图7和图8可知,当抑制剂分数为1.5%时,15 min左右压差明显升高,表明有水合物生成。同时,从设备可视窗亦可观测到有大量白色絮状水合物生成。由图9可知,当抑制剂质量分数为3.0%时,1 h左右压差略有升高,但可视窗未见水合物生成,后期气、液循环良好,直至12 h实验结束,抑制剂作用效果良好。抑制剂质量分数为5.0%时其作用效果与3%类似,同样良好。现场物流评价结果表明,该水合物抑制剂适合现场使用,推荐质量分数为3.0%。

### 3 水合物动力学抑制现场试验

#### 3.1 试验基本情况介绍

为了进一步考察新开发的动力学抑制剂的作用效果,在某油气田进行了多次现场试验。该油气田冬季平均生产温度为 $-5^{\circ}\text{C}$ ,压力为15 MPa,产水量为 $1.2\sim 2\text{ m}^3/\text{d}$ ,凝析液为 $3\sim 4\text{ m}^3/\text{d}$ 。有1条输气管线长3.6 km,未采用保温措施,为保证该管线正常生产,该管线一直采用连续式加注甲醇方式防止水合物堵塞,甲醇加入量为水量的60%。其中一次的试验情况见参考文献[11],其中纯动力学抑制剂的注入持续时间较短;另一次纯动力学抑制剂注入持续时间较长的现场试验结果如下。

#### 3.2 实验结果

现场试验选择在温度较低的12月份进行,试用期间日最高气温为 $5^{\circ}\text{C}$ ,最低气温为 $-10^{\circ}\text{C}$ ,平均气温为 $-4^{\circ}\text{C}$ 。

12月10日开始试用该水合物抑制剂,通过原甲醇注入口注入。为安全起见,试用量从10%逐渐降低。12月10日以水量为基准连续注入10%的该水合物抑制剂,试用该产品期间停止甲醇注入。连续使用5 d,未出现水合物颗粒。

12月16日8:00减少该水合物抑制剂使用量,加入量为5%,连续试用5 d,仍未发现水合物颗粒。12月21日8:00减少该水合物抑制剂用量为3%,连续5 d仍未发现水合物颗粒。12月26日8:00减少该水合物抑制剂用量为1%,连续5 d仍未发现水

合物颗粒。12月31日8:00减少该水合物抑制剂用量为0.5%,1月3日11:30发现水合物颗粒出现,但仍可流动。增加该水合物抑制剂用量为0.75%,水合物颗粒不再继续增加。至1月5日试用结束,未发现水合物颗粒生成。

试验结果表明,新开发的动力学抑制剂具有较好的水合物抑制性能,在该油田成功应用。但是,在应用动力学抑制剂时,建议不要直接用到目标用量,应该逐步降低至目标值。

### 4 结论

针对前期开发的一种水合物动力学抑制剂,为了验证其真实的适用性和可靠性,先后对其作用效果进行了真实气田模拟气体的室内评价、东方1-1气田物流现场试验评价和陆上气田现场应用试验。结果表明,在不同的体系中,虽然需要注入的抑制剂的质量分数不同,但均能有效地发挥抑制水合物生成的效果,充分证明了该动力学抑制剂的抑制性能,为后期的海上使用奠定了基础。

#### 参考文献

- [1] Sloan E D, Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases (third edition.) [M], New York: Taylor & Francis Group, 2008.
- [2] Sloan E D, Koh C A, Sun A K. Hydrate flow assurance state-of-the-art [C]. Proceedings of the 7<sup>th</sup> international conference on gas hydrates. Edinburgh, 17-21 July, 2011.
- [3] 胡耀强, 何飞, 刘婷婷, 等. 动力学型天然气水合物抑制剂研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(3): 59-63.
- [4] 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.
- [5] Phaneendra K, Randi M. Today's top 30 flow assurance technologies: Where do they stand? [C]. Offshore Technology Conference, Houston, 6-9 May, 2013, OTC 24250.
- [6] 闫柯乐, 孙长宇, 邹兵, 等. 动力学抑制剂与水合物阻聚剂联用时抑制性能研究[J]. 现代化工, 2015, 35(6): 95-98.
- [7] 胡耀强, 刘婷婷, 王涛, 等. 陕北气田动力学型水合物抑制剂研究[J]. 天然气化工, 2015, 40(4): 41-43.
- [8] 倪婷, 王鹏飞, 郝红, 等. 新型天然气水合物抑制剂的研究[J]. 石油化工, 2015, 44(9): 1057-1060.
- [9] 周耐强, 施里宇, 赵鹏飞, 等. 一种新型天然气水合物抑制剂现场试验研究[J]. 广州化工, 2015, 43(3): 158-160.
- [10] 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.
- [11] 胡军, 王燕鸿, 郎雪梅, 等. 新型复合水合物抑制剂的合成与应用[J]. 中国科学: 科学技术, 2012, 42(3): 304-310.
- [12] 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.
- [13] 唐翠萍, 李清平, 杜建伟, 等. 组合天然气水合物抑制剂性能及经济性研究[J]. 西南石油大学学报, 2009, 31(2): 109-112. ■