

# 动力学型天然气水合物抑制剂研究进展

胡耀强\*, 何飞, 刘婷婷, 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:**介绍了动力学型天然气水合物抑制剂研究进展,水合物生成动力学,分析了动力学抑制剂的抑制机理。动力学抑制剂的典型代表产品有PVP、PVCap、P(VP/VC)、VC-713,抑制效果VC-713 > PVCap > VP/VC > PVP,与其他醇类、醚类等复配使用时抑制效果更好。

**关键词:**天然气;油气集输;天然气水合物;动力学型抑制剂

**中图分类号:**TE869

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)03-0059-03

## Progress of kinetic inhibitor for natural gas hydrate

HU Yao-qiang\*, HE Fei, LIU Ting-ting, ZHANG Shu-qin

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

**Abstract:** The research progress of kinetic inhibitor and the formation kinetics of natural gas hydrate are introduced. The inhibition mechanism of kinetic inhibitors is analyzed. The typical kinetic inhibitors include PVP, PVCap, P(VP/VC) and VC-713. Their inhibition effects are shown as follows: VC-713 > PVCap > VP/VC > PVP. The improved inhibition effects can be achieved when they are compounded with alcohols and ethers.

**Key words:** natural gas; oil gas gathering; natural gas hydrate; kinetic hydrate inhibitor

天然气水合物是以水分子为空间点阵主体,气体分子填充其中而形成的笼型结构;水分子之间靠氢键结合,而气体分子之间为范德华力<sup>[1-2]</sup>。1 m<sup>3</sup>天然气水合物在常温下可释放出180 m<sup>3</sup>天然气及0.8 m<sup>3</sup>水<sup>[3]</sup>。目前发现的水合物有3种结构:I型、II型和H型。I型呈立方晶体,空腔体积较小,晶穴平均直径为0.78 nm,只能容纳像CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O等小分子,结构表达为CH<sub>4</sub>·5.75H<sub>2</sub>O;II型为菱形,可容纳C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、*i*-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>等较大分子;H型为六方晶体,能容纳*i*-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>和直径在0.75~0.86 nm的分子。

## 1 天然气水合物抑制剂

在油气田开发和地面输送过程中,CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>及H<sub>2</sub>S、CO<sub>2</sub>等物质与水分子能形成固态水合物,堵塞集气管道和地面设备,给正常生产带来困难。自1934年Hammerschmidt<sup>[4]</sup>首次发现水合物堵塞天然气输运管道以来,对水合物抑制剂的研究逐渐展开。水分子间的氢键是影响水合物生成速率的主要因素,其他因素还有温度、压力、含水量<sup>[5]</sup>,对应的预防措施有高温、低压及脱去自由水。尽管当含水量小于165 mg/m<sup>3</sup>时将不再形成水合物<sup>[6]</sup>,然而在工业应用中仍然采用添加抑制剂的方法来阻止其形成。形成水合物的临界温度如表1所示。

表1 天然气组分中生成水合物临界温度/℃

组分名称	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S
临界温度	21.5	14.5	5.5	2.5	1.0	10.0	29.0

水合物抑制剂可分为3类:热力学型、动力学型(KHI)、反聚结型<sup>[7]</sup>。热力学型在工业上最早使用,工艺成熟,如CH<sub>3</sub>OH、乙二醇、二甘醇等,主要通过改变水和烃分子之间的热力学平衡,使平衡点处在温度和压力操作点之外而使水合物分解,此类抑制剂主要缺点是毒性强、用量大(10%~60%)。近年来的研究重点主要在动力学型抑制剂的开发。反聚集型一般配合动力学型抑制剂共同使用。

## 2 动力学型抑制剂(KHI)

### 2.1 KHI研究进展

KHI通过抑制或延缓水合物的生成时间来达到抑制目的<sup>[8]</sup>,作用机理表现为降低水合物的成核速率、延缓临界晶核形成、干扰晶体的优先生长方向,以及影响晶体的定向稳定性,加入质量分数在0.05%~0.50%。

KHI可分为生长抑制剂、聚集抑制剂和具有双重功能的抑制剂,主要成分为聚合物和表面活性剂2类。其中含有大量水溶性基和长脂肪碳链,如PVP、甲基丙烯酸乙酯、*N*-酰基聚烯烃亚胺、*N*-乙烯

基己内酰胺、*N,N*-烷基丙烯酰胺、聚异丙基甲基丙烯酰胺、2-丙基-2-咪唑啉等。文献[9-13]显示, PVP、PVCap、P(VP/VC)和 VC-713 为代表产品。

Rodger<sup>[10]</sup>对于 PVP 的发现,吡咯烷酮环是活性中心,氧原子与水合物表面形成氢键而吸附到水合物表面,与其他环共同作用抑制水合物晶粒的生长。PVP、PVCap 中的五元及七元内酰胺环又与水合物中的五面体及六面体结构相似,吸附在水合物晶粒后产生了空间位阻作用,抑制了水合物晶粒生长。PVP 其活性为 24 h,过冷度达到为 8℃;PVCap 及其共聚物的抑制效果更好。王胜杰的研究还发现<sup>[11]</sup>, PVP 具有促进和抑制水合物的双重作用,在质量分数小于 0.28% 时通过降低表面张力而加速水合物的生成;浓度增大时,结构中的五元环吸附在水合物表面未完成的空穴处阻止了水合物晶核的增长,起抑制作用。

Lederhos 等<sup>[12]</sup>比较了 PVCap、VC-713 及 VP/VC 的抑制效果。结果显示,对于压力 6.89 MPa、温度 277.2 K 的环境,矿化度 35 000 g/L 的海水中抑制剂质量分数在 0.5% 时 VC-713 的抑制效果最佳;压力增大时抑制效果减弱,10.3 MPa 时不再有抑制效果;中等压力时抑制时间为 20 h;实验确定质量分数 0.5% 加量为最佳浓度,并且矿化度能促进 VC-713 的抑制效果。

戴兴学等<sup>[13]</sup>复配了几种常见的 KHI。在蒸馏水环境中,加量质量分数 0.5%、压力 7.0~7.5 MPa 时,抑制时间排序为 PVP > PEA > [Py14]BF<sub>4</sub>。将 PVP 与按照  $m(\text{PVP}):m(\text{PEA}):m(\text{乙二醇醚,BCS})=1:1:1$  形成的复配物 GHI2 比较发现<sup>[14]</sup>,后者加量质量分数 0.5% 时抑制时间为 8 800 min,而 PVP 仅为 1 100 min;GHI2 在质量分数 0.75% 加量时抑制效果最好。同时,过冷度越大 GHI2 的抑制时间越短。其抑制机理为 PVP 阻碍了 CH<sub>4</sub> 分子进入水合物笼,BCS 扩展了 PVP 分子链的构象,增强了 PVP 抑制能力,更能阻碍水分子形成水合物笼。研究还发现,当  $m(\text{PVP}):m(\text{PEA}):m(\text{BCS})=2:1:1$  时,抑制时间达到 12 600 min。

唐翠萍等<sup>[15]</sup>将抑制剂 Inhibex157(聚乙烯吡咯烷酮)与 BCS 按质量比 1:1 组合使用发现,在温度 4℃、压力 8.5~9.0 MPa 的环境中,加量质量分数 0.5% 时其平均诱导时间为 4 800 min,而 Inhibex157 单独使用时为 650 min。分析发现,Inhibex157 能阻止 CH<sub>4</sub> 分子进入水合物笼中,而 BCS 则阻止水分子进一步形成水合物笼,这些大大增加了水合物的生

成时间。对 PVPK90(聚乙烯吡咯烷酮)与乙二醇苯醚按照 1:1 形成混合物(GHI)及其他 3 种商品型抑制剂的性能评价显示<sup>[16]</sup>,GHI 的抑制时间为 2 500 min;而其他抑制剂分别为:Inhibex501,1 800 min;Inhibex100,1 000 min;PVPK90,600 min。经济评价显示 GHI 相对于 Inhibex501 和 Inhibex100 的成本下降了 22.5% 和 34.7%。

颜克凤等<sup>[17]</sup>采用分子动力学模拟方法研究水合物抑制机理。NVT 条件下选用 CVFF 力场,利用 Ewald 方法处理长程静电相互作用,使用最速下降法和共轭梯度法优化结构;模拟过程在 Materials Studio 3.10 平台上实现。结果显示,抑制剂中氧原子与表面水分子形成氢键而破坏了原有结构,造成水合物笼形结构塌陷。模拟抑制效果为 PVCap > PEO > PVP;PVCap 对 I 型、II 型和 H 型晶型的抑制效果为 H 型 > I 型 > II 型。

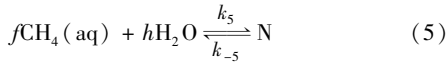
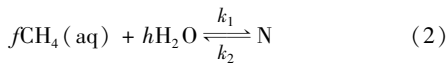
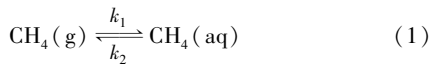
Cha 等<sup>[18]</sup>研究了乙二醇(MEG)的抑制效果。结果显示,其单独使用质量分数达到 30% 时能极大地延迟水合物的开始时间,并能抑制晶体的增长;其与 PVP 混合使用后可使抑制时间从 39.0 min 延长到 100.8 min。研究还显示<sup>[19]</sup>,水合物在含有聚乙烯基己内酰胺抑制剂时分解平衡温度要高,与压力和抑制剂浓度无关,只取决于生成和生长的动力学过程。Luca 等<sup>[20]</sup>合成了聚天冬酰胺(Polyaspartamides)系列抑制剂,性能测试结果显示,化学式中甲基与异丁基的比例为 3:1 时抑制效果最好。

Shell 公司的研究显示<sup>[21]</sup>,四元铵盐和四元磷盐具有良好的颗粒分散性,是理想的防聚剂。其中 TBAB(四丁基铵盐)和 TPAB(四戊基铵盐溴化物)具有 5<sup>12</sup>6<sup>4</sup> 笼形结构,同水合物的 II 型结构一致,具有 2 个以上正丁基、正戊基或异戊基的四元盐在延缓四氢呋喃水合物形成中效果最佳。

Nagu 等<sup>[22]</sup>用 HP-DSC 进行了 PVP、HIW85281 和生物性抑制剂 III 型防冻型蛋白(AFP)对混合成分(CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)水合物的形成和分解实验。等温实验显示,化学和生物抑制剂都能延迟水合物晶核的开始时间,HIW85281 效果更佳。对抑制剂 Luvicap 的相关研究显示<sup>[23]</sup>,PEO 和 NaCl 能加强 Luvicap 的抑制能力,但 Luvicap 能加快成核之后的水合物生长;PEO 都不会影响水合物的增长,而 NaCl 能减少其增长。

## 2.2 水合物生成动力学

水合物生成过程可以用 Lekvam 等<sup>[24]</sup>提出的模型描述,过程分为 5 个步骤:



式(1)为甲醇溶于水的过程;式(2)为不稳定低聚物 N 的形成过程;式(3)为低聚体 N 缓慢生成水合物晶体 H 的过程;反应式(4)、(5)为水合物生长的自催化过程,分别表示由低聚体 N 或直接由水跟  $\text{CH}_4$  反应生成晶体的过程。在诱导期内,反应式(1)、(2)处于动态平衡,反应式(3)为主要控制步骤。

### 2.3 抑制机理分析

动力学抑制剂 PVP、PVCap、VC-713、poly(VP/VC)的分子结构如图1所示<sup>[25]</sup>,其抑制效果依次增加。

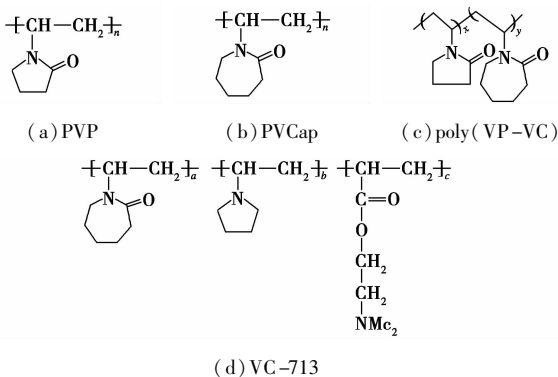


图1 代表性 KHI 分子结构

PVP 中吡咯烷酮通过环上的氧与水形成 2 个氢键而吸附到水聚集体 N 的表面,成为笼型水合物的一部分,从而抑制了水合物生长<sup>[26-27]</sup>。研究还显示,PVP 在较高的温度下才可发挥抑制作用,过冷度约为  $5^\circ\text{C}$ <sup>[28-29]</sup>。对 PVCap 及 VC-713 的模拟显示<sup>[30]</sup>,PVCap 环上添加 1 羟基后,增加了与水合物表面的附着力,与水溶液有更好的交互性质。研究还显示,低分子质量的 KHI 能快速移动到水合物成核生长的位置并吸附在水合物表面,但其吸附力较弱;而大分子质量时其移动缓慢,但其吸附更强并可在长时间内防止水合物核生长。采用分子模拟手段还发现,氨基化合物中含有 3~4 个碳原子的烷基与 II 型水合物吸附作用最强,当烷基有分支时作用力最强,如异丙基和异丁基。

### 3 结论

KHI 由于高效、低毒性等优点成为该领域研究的重点。总结发现,其代表性产品有 PVP、PVCap、P(VP/VC) 以及 VC-713;抑制效果  $\text{VC-713} > \text{PVCap} > \text{VP/VC} > \text{PVP}$ 。其分子中的吡咯烷酮通过环上的氧与水形成 2 个氢键而吸附到水合物晶体的表面,形成的环成为笼型水合物的一部分从而抑制了水合物生长;同时分子结构中的五元或七元内酰胺环与水合物中的五面体及六面体结构相似,吸附在水合物晶粒后产生了空间位阻作用也抑制了水合物晶粒生长。KHI 同醇醚类物质复配时效果更好,如  $m(\text{PVP}):m(\text{PEA}):m(\text{BCS}) = 2:1:1$  复配时抑制时间达到 12 600 min,而 PVP 单独使用时为 1 100 min。借助计算机分子模拟手段开发新型 KHI,为目前该领域研究新的手段。调查还发现,KHI 在国内油气田中没有得到大规模应用。

### 参考文献

- [1] 代森,周理,周亚平. 合成天然气水合物实验研究[J]. 化学进展,2004,16(5):747-750.
- [2] Qi Xuegui, Chen Zeshao. Progress in study of natural gas hydrates [J]. Natural, 2001, 23(2):79-82.
- [3] 孙志高,王如竹,樊栓狮,等. 天然气水合物研究进展[J]. 天然气工业,2001,21(1):93-96.
- [4] Hammerschmidt E G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines [J]. Int Eng Chem, 1934, 26:851-855.
- [5] 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):1289-1294.
- [6] 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):75-78.
- [7] 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.
- [8] 王书森,吴明,王国付,等. 管内天然气水合物抑制剂的应用研究[J]. 油气储运,2006,25(2):43-52.
- [9] 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.
- [10] Rodger P M. Simulation of surface melting and inhibition in clathrate hydrates [C]. Ottawa:8th International Symposium on Molecular Recognition and Inclusion, 1994.
- [11] 王胜杰,何小霞,沈建东,等. 聚乙烯吡咯烷酮在天然气水合物生成中的作用[J]. 现代化工,2004,24(3):46-48.
- [12] Lederhos J P, Long J P, Sum A, et al. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(8):1221-1229.
- [13] 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.

制备出不同形态的水凝胶和气凝胶。但是,特殊形态的球形气凝胶无法通过一定的磨具大规模地制备,落球法是制备球形水凝胶和气凝胶最常用的手段。Kadib 等<sup>[10]</sup>采用此法制备了球形壳聚糖气凝胶,并系统研究了相关的壳聚糖-无机杂化材料的制备及其在催化和吸附领域的一些应用;Sarawade 等<sup>[11]</sup>采用落球法制备了微米级球形 SiO<sub>2</sub> 气凝胶。球形气凝胶不仅仅是形态上的特殊,其形状决定了他比其他形状气凝胶有着更高的结构稳定性,不易在使用中破碎,并且更易于填充和存放。笔者以毛竹(*Phyllostachys heterocycla* cv. *Pubescens*)为原料,结合纳米纤维素在 NaOH 溶液中的凝胶化过程,采用落球法制备纳米纤丝化纤维素(Nanofibrillated cellulose, NFC)球形水凝胶,并通过超临界 CO<sub>2</sub> 流体干燥技术尽可能保持所得气凝胶的孔隙结构,避免由于界面张力产生的收缩和塌陷,同时对其化学组成、结晶结构以及孔隙结构进行分析。

## 1 实验

### 1.1 材料

毛竹(*Phyllostachys heterocycla* cv. *Pubescens*), 浙江省富阳市黄公望森林公园生产;苯、乙醇、丙酮、

亚氯酸钠、氢氧化钠,分析纯,天津市科密欧试剂有限公司生产。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 纳米纤丝化纤维素的制备

以毛竹为原料,将烘干的毛竹切片打磨粉碎后过 60 目筛(0.25 mm),称取 2 g 样品,用苯醇混合液抽提 6 h,将苯醇抽提过的样品移入到综纤维素测定仪中,加入 65 mL 蒸馏水、0.5 mL 冰乙酸和 0.6 g 亚氯酸钠,置于 75℃ 恒温水浴中加热 1 h,并不断摇瓶,如此重复 4 次,过滤洗涤后得到综纤维素。再用 NaOH 溶液处理后得到 α-纤维素。将得到的 α-纤维素分散到 50 mL 水中,利用美国 microfluidics (MFIC)公司的 M-110P 型高压微射流纳米均质机(内腔孔径为 80 μm,操作压力为 103.4 MPa)均质 12 次后得到纳米纤丝化纤维素(NFC)的水溶胶,经稀释调节后得到质量分数约为 1% 的 NFC 水溶胶。

#### 1.2.2 纳米纤丝化纤维素球形气凝胶的制备

采用落球法(falling ball method)制备 NFC 球形气凝胶。将 1.2.1 制备的 NFC 水溶胶用 3 mL 一次性滴管逐滴加入到 0.1 mol/L 的 NaOH 水溶液中,固化 1 h 后,将其浸入质量分数为 10% 的乙酸水溶液中,在室温下老化 24 h,得到 NFC 球形水凝胶。

(上接第 61 页)

[14] 戴兴学,杜建伟,梁德清,等.组合型抑制剂对天然气水合物生成过程的影响[J].石油化工,2010,39(7):766-770.

[15] 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):333-367.

[16] 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.

[17] 颜克凤,密建国,仲崇立.用分子动力学模拟天然气水合物的抑制效应[J].化学学报,2006,64(3):223-228.

[18] Cha Minjun, Shin Kyuchul, Kim Juneyoung, et al. Thermodynamic and kinetic hydrate inhibition performance of aqueous ethylene glycol solution for natural gas [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 99: 184-190.

[19] Thor S, Ann G, Signe B R, et al. An experimental study on "un-normal" dissociation properties of structure II hydrates formed in presence of PVCap at pressures in the region 30 to 175 bars dissociation by temperature increase [C]. British Columbia; Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates. Vancouver, 2008.

[20] Luca D V, Roald K, Malcolm A K. A class of kinetic hydrate inhibitor with good biodegradability [C]. British Columbia; Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates, 2008.

[21] 徐勇军,曾亚龙,丁静,等.天然气水合物防聚剂研究进展[J].天然气工业,2007,27(9):102-104.

[22] Nagu D, John R, Virginia K W, et al. Natural gas hydrate formation and decomposition in the presence of Kinetic inhibitors [J]. Energy Fuels, 2011, 25, 4392-4397.

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

[24] Lekvam K, Ruoff P. A reaction kinetic mechanism for methane hydrate formation in liquid water [J]. J Am Chem Soc, 1993, 115 (19): 8565-8569.

[25] 陈光进,孙长宇,马庆兰.气体水合物科学与技术[M].北京,化学工业出版社,225-231.

[26] Carver T J, Drew M G B, Rodger P M. Inhibition of crystal growth in methane hydrate [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1995, 91 (19): 3449-3460.

[27] Moon C, Taylor P C, Rodger P M. Clathrate nucleation and Inhibition from a molecular perspective [J]. Can J Phys, 2003, 81 (1/2): 451-457.

[28] Kelland M A, Svartaas T M, Dybvik L A. Proceedings of the SPE 69th annual technical conference and exhibition [M]. New Orleans, LA, 1994.

[29] Lederhos J P, Long J P, Sum A, et al. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrate [J]. Chem Eng Sci, 1996, 51 (8): 1221-1229.

[30] Phillips N J, Kelland M A, Karsa D R. Industrial applications of surfactants IV [M]. London: Royal Society of Chemistry, 1999: 244-259. ■