

天然气水合物新型动力学抑制剂抑制性能研究

唐翠萍^{1,2}, 杜建伟^{1,2}, 梁德青^{1,3}, 樊栓狮³, 李小森^{1,3}, 陈勇³, 黄宁生³

(1. 中国科学院广州能源研究所, 510640, 广州; 2. 中国科学院研究生院, 100049, 北京;

3. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 510640, 广州)

摘要: 提出了一种组合天然气水合物动力学抑制剂 GHI1(聚乙烯吡咯烷酮(Inhibex157)与二乙二醇丁醚按 1:1 的质量比组合而成). 在温度为 4 °C、压力为 8.5~9.0 MPa 下的 1.072 L 反应釜内, 采用定容法, 通过反应引起的温度和压力变化, 研究了 GHI1 对天然气水合物形成的抑制性能, 比较了不添加抑制剂、添加商用抑制剂 Inhibex501、添加 GHI1 以及 Inhibex157 后的水合物大量生成时的温度变化, 并分析了添加 Inhibex501 和 GHI1 后水合物大量生成时的时间, 探讨了组合抑制剂的抑制机理. 研究表明: 在天然气和水的反应体系中添加质量分数 w 为 0.5% 的 GHI1 后, 天然气水合物生成的平均诱导时间为 4 800 min, 不添加抑制剂几乎没有诱导时间, 添加 w 为 0.5% 的 Inhibex501 后, 水合物生成的平均诱导时间为 2 100 min, 只添加 w 为 0.5% 的 Inhibex157, 平均诱导时间为 650 min; 机理分析认为 GHI1 中的 Inhibex157 主要阻止天然气分子进入水合物笼, 而二乙二醇丁醚则阻止水分子进一步形成水合物笼.

关键词: 天然气水合物; 动力学抑制剂; 机理

中图分类号: TE38 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)03-0333-04

Investigation on a New Natural Gas Hydrate Kinetic Inhibitor

TANG Cuiping^{1,2,3}, DU Jianwei^{1,2}, LIANG Deqing^{1,3}, FAN Shuanshi³

LI Xiaosen^{1,3}, CHEN Yong³, HUANG Ningsheng³

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou 510640, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences Beijing, Beijing 100049, China; 3. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, CAS, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A new kinetic inhibitor blend GHI1 for natural gas hydrate was proposed, which contained polyvinylpyrrolidone and diethylene glycol monobutyl ether in the weight ratio 1:1. The inhibition of GHI1 was investigated at 4 °C and 8.5-9.0 MPa in a 1.072-liter reactor through temperature and pressure change during reaction, the comparative analysis on the temperature change with reaction time was conducted among without inhibitors, with polyvinylpyrrolidone, Inhibex501(50% copolymer of vinyl caprolactam and vinyl pyrrolidone in butoxyethanol) and GHI1. In addition the inhibition mechanism for GHI1 was also discussed. The results show that catastrophic growth of gas hydrate can be delayed effectively and the average induction time was 4800min when 0.5%GHI1 was added, 2100 min when 0.5% Inhibex501 added, and 650min when 0.5% polyvinylpyrrolidone added. Polyvinylpyrrolidone in GHI1 can mainly prevent natural gas molecules from reaching the hydrate cage while diethylene glycol monobutyl ether can inhibit dissociated water to further combine with hydrate cage.

Keywords: natural gas hydrate; kinetic inhibitors; mechanism

天然气水合物是水与天然气等气体在一定的温度条件下形成的笼形化合物。1934年, Hammersdhmidt^[1]在天然气管道中发现堵塞管道是水合物引起的, 如何在油气生产和输运过程中抑制水合物的形成就成了石油和天然气工业需要解决的问题。现在工业普遍采用注入甲醇、乙二醇等热力学抑制剂来抑制水合物的生成。但是, 此类抑制剂加入量多, 在水溶液中的质量分数一般约为10%~60%, 使成本增高, 而且甲醇等热处理抑制剂的后处理过程也会对环境造成危害^[2]。为了避免热力学抑制剂的使用, 国内外学者一直在研究开发新的低剂量抑制剂。低剂量抑制剂的特点是加入量少, 不会影响水合物形成的热力学条件, 但是它可在形成水合物的热力学条件下推迟水合物成核或结晶^[2], 主要分为2种, 一种是动力学抑制剂, 另一种是阻凝剂, 本文主要研究动力学抑制剂。国外从20世纪90年代起开始研制水合物动力学抑制剂, 1993年酪氨酸及其衍生物首次作为水合物动力学抑制剂在专利中出现, 随后越来越多的专家和学者进行了动力学抑制剂的研究和开发^[3-5]。动力学抑制剂在研究开发的同时, 也逐步应用到实际油田。在石油工程学会会议上, 文献^[6-9]分别介绍了不同抑制剂在油田的使用情况。到2005年, 世界范围内据估计至少有40~50个动力学抑制剂的实际使用案例^[3]。然而, 随着研究的深入, 发现单一的动力学抑制剂不能适应很高的过冷度, 不能完全满足需要, 于是研究者尝试添加协同剂来加强动力学抑制剂的效果。到2004年, 有报道称低剂量抑制剂和甲醇混合使用也有很好的抑制效果^[10]。到2005年, 文献^[11]的实验指出, 含某正庚烷体系聚环氧乙烷能加强动力学抑制剂的抑制效果。

本文研究开发了一种新型的动力学组合抑制剂, 并与一些商业化和传统的动力学抑制剂进行了比较。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置主要包括反应釜、恒温水浴、温度与压力测量仪表和数据采集系统等(见图1)。装置的核心是高压反应釜, 容积为1.072 L, 最大工作压力为20 MPa, 工作温度范围为-15~100℃。采用无级调速永磁旋转搅拌装置, 叶片采用双层布置, 转速调节范围为0~1 500 r/min。反应釜的温度由恒温水浴控制, 恒温水浴的控制精度为±0.01℃。反应釜内的温度由2个Pt100铂电阻测量, 压力由广州森

纳士公司生产的压力传感器记录, 回路中的压力传感器测量范围为0~16 MPa, 有数字显示屏, 反应釜上的压力传感器测量范围为0~10 MPa。

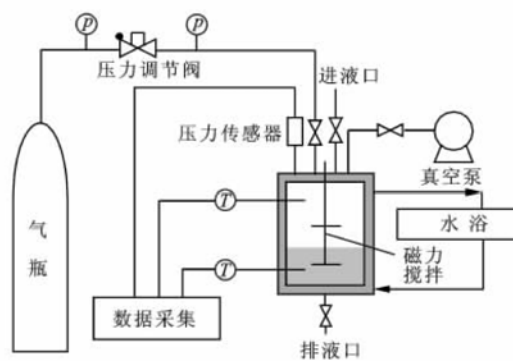


图1 天然气水合物抑制评价装置

1.2 实验材料

实验所用天然气是佛山科的气体化工有限公司生产的, 甲烷、乙烷和丙烷的体积分数分别为91.95%、5.00%和3.05%。商用抑制剂 Inhibex501(质量比为1:1的乙烯基己内酰胺和N-乙烯基吡咯烷酮的共聚物溶解在2-乙二醇丁醚中)、聚乙烯吡咯烷酮(Inhibex157)由美国国际特品公司友情提供。二乙二醇丁醚($C_8H_{18}O_3$)由天津市博迪化工有限公司生成, 纯度(质量分数)大于99.0%, 蒸馏水为实验室自制。

1.3 实验过程

用蒸馏水反复清洗反应釜, 并用氮气吹扫, 确保清洗水完全排除。将反应釜抽真空, 通过真空吸入已经配制好的反应液体(197.0 ± 0.5 g), 然后给反应釜通入小于1 MPa的反应气体。降低水浴温度, 冷却反应釜, 当反应釜的温度达到预定温度4℃时, 通入反应气体到8.5 MPa左右。在釜内气压到8.5 MPa时, 关闭反应釜上的进气阀, 然后关闭气源, 开动磁力搅拌。记录实验开始后的数据, 观察反应过程, 当温度升高再降低并长时间稳定在某一个温度, 且压力低于6 MPa时停止实验。

2 实验结果及分析

采用恒容高压实验装置, 温度和压力作为检验手段。因为生成水合物时伴随有热量放出, 由于是恒容反应, 反应釜内的压力就会降低, 所以水合物生成时会有温度升高和压力降低, 故从这些变化来评价抑制剂的抑制效果。实验中温度、压力取为4℃、8.5 MPa, 在此条件下过冷度为16℃。由于操作条件的限制, 实际选取的压力是在8.5~9.0 MPa之

间.在釜内气压达到 8.5 MPa 时,关闭进气阀,开动磁力搅拌,此时作为实验开始(0 时刻).从 0 时刻到反应釜内第一次出现温度急剧升高的时刻,定义为反应引导时间.实验过程中所有的物质均采用 $w=0.5\%$.由于实验气体没有预冷,所以在 0 时刻反应釜内液相的温度都高于 4 °C.

2.1 组合抑制剂效果检验

图 2 中所使用的 Inhibex157 和二乙二醇丁醚质量分数均为 0.5%.为了方便,将这种组合抑制剂称为 GHI1.从图 2 可以看出:天然气水合物的引导时间在 4 700 min 以前,反应体系温度一直维持在 4 °C 附近,没有太大变化;由于溶解及气液相间稳定的原因,在进气之初压力下降得快一些,随后在 4 700 min 以前,一直很缓慢地下降,这说明体系在大量生成水合物之前是有水合物生成的,但温度没有变化,表明水合物生成得很少,没有大量的聚集,只要水合物没有聚集,那么实际输送过程中就不会堵塞管道;引导时间在 4 700 min 左右时,体系温度突然升高,压力几乎在同时大幅降低,温升幅度超过 5 °C,此时水合物大量生成,抑制剂失去效果.

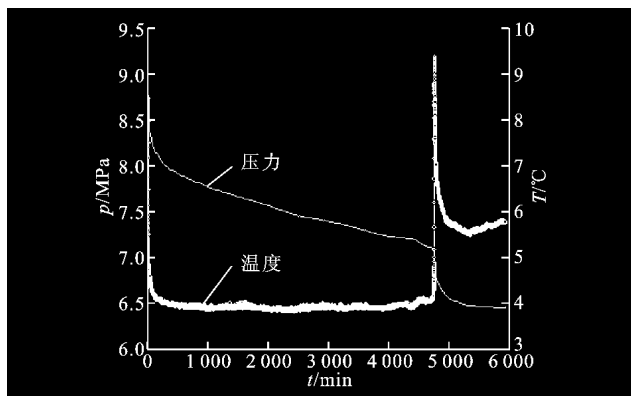


图2 添加 GHI1 后水合物生成的温度、压力图

为对比 GHI1 的抑制效果,将添加不同抑制剂的情况做了比较(见图 3).在实验过程中,由于每一组实验主要查看的是水合物生成的引导时间,所以当温度突然升高、水合物大量生长后就停止实验,这样引导时间的不同会导致每组实验进行的时间不相同.从图 3 中可以看出:在没有添加抑制剂时,利用蒸馏水生成水合物几乎没有引导期,进气后温度还没有降到 4 °C 又重新升高,说明水合物已经开始生成;添加 Inhibex157 后,水合物生成的引导时间为 650 min 左右,添加 Inhibex501 后,引导时间在 1 800 min 左右,应该注意添加 Inhibex501 后,水合物温度升高的区域很宽,温升绝对值也不大,与不添

加抑制剂的情况很相似,应该是持续的水合物生成所导致;添加 GHI1 后,水合物生成的引导时间远远高于添加 Inhibex501 的情况,为 4 700 min 以上,是一种极具前景的组合抑制剂.

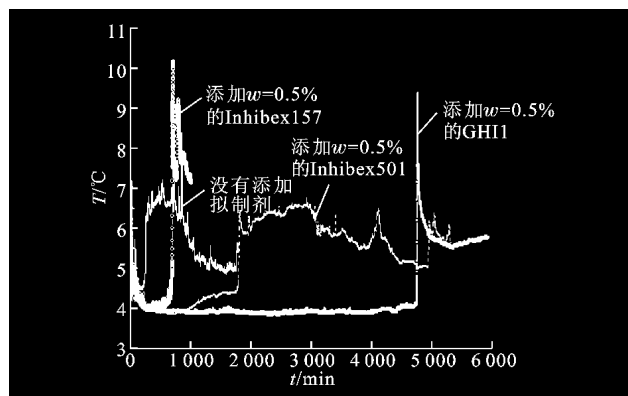


图3 添加不同抑制剂后水合物生成的温度曲线

为了进一步说明 GHI1 的抑制效果,在实验室中重复了 4 次实验.图 4 为添加不同抑制剂时水合物生成的引导时间:从总体趋势上看,添加 GHI1 要远远好于添加 Inhibex501;从平均引导时间来看,添加 $w=0.5\%$ 的 GHI1 后,水合物大量生成的引导时间在 4 700 min 左右,添加 $w=0.5\%$ 的 Inhibex501 后,水合物生成的平均引导时间大约为 2 100 min.这说明本实验研究的 GHI1 具有很好的抑制效果.

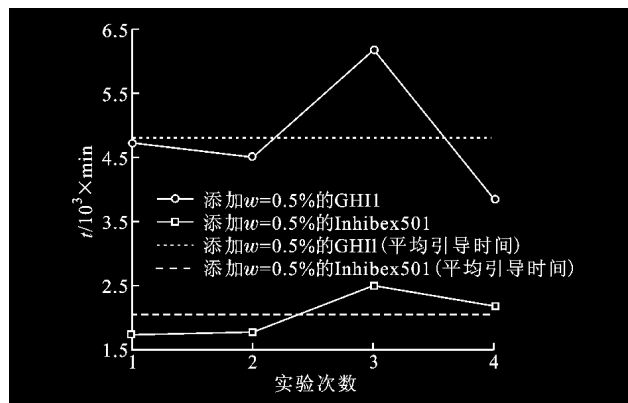
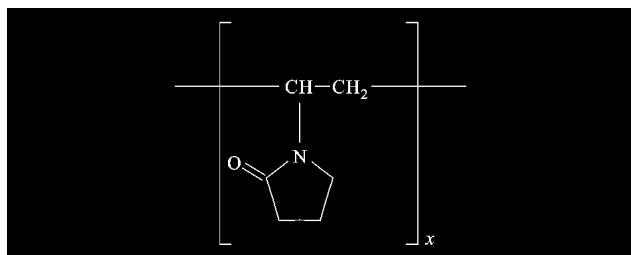


图4 添加 GHI1 和 Inhibex501 后水合物生成的引导时间

2.2 抑制机理分析

关于抑制机理现在还没有统一的说法, Makogon 和 Sloan^[12]通过计算机模拟研究甲烷在动力学抑制剂存在时生成水合物的情况,认为抑制剂与客体分子相互作用,阻止客体分子吸附到水合物笼,从而抑制水合物的生成. Kelland^[13]提出动力学抑制剂主要是基于带有烷基的酰胺结构高分子,当烷基进入水合物笼时,酰胺基团和笼形成氢键,阻止水合物聚集.但是,关于组合抑制剂的机理目前尚没有公开文献发表.

由图5可看出,对GHI1的主要抑制成分Inhibex157来说,当烷基酰胺基团与还没有聚集的不稳定水合物表面相互作用时,烷基部分进入已经形成的水合物笼中,然后酰胺基团和水合物表面的水分子形成氢键,通过羰基将烷基酰胺基团锁在水合物表面,使得水合物沿着或者绕着高分子链生成,而不会大量聚集.由于水合物是绕着Inhibex157的链生成的,Inhibex157也可以从空间上阻止天然气分子进入水合物笼,使天然气分子先与Inhibex157分子相互作用. Inhibex157分子中的羰基也可以先与游离态的水分子结合,阻止处于游离状态的水分子进一步吸附到已经初步形成的水合物微小晶粒上,防止水合物微小晶粒的进一步长大. GHI1中的二乙二醇丁醚带有形成氢键能力很强的氧原子,它一方面可以和水分子竞争,使游离态的水分子不能参与形成水合物笼,阻止亚稳态的水合物形成,另一方面二乙二醇丁醚本身还有一个羟基,可以很强烈地和水作用,影响水聚集成笼. GHI1中的Inhibex157部分阻止天然气分子进入水合物笼,而二乙二醇丁醚部分则阻止水分子进一步形成聚集在一起的水合物笼,二者共同作用,导致抑制能力增强. 由于GHI1两部分只是在一定时间内阻止天然气水合物大量生成,天然气分子在扩散作用的影响下,仍然会进入水合物笼,打破原有的平衡,从而使抑制剂失去作用.



(a) Inhibex157 分子结构式



(b) 二乙二醇丁醚结构式

图5 GHI1 组分结构示意图

3 结 论

本文在温度为4℃、压力为8.5~9.0 MPa下,评价了GHI1的抑制效果,比较了不同抑制剂的抑制性能,并研究了GHI1的抑制机理.研究表明,添加 $w=0.5\%$ 的GHI1后,天然气水合物的诱导时间可达4 000 min以上.在相同的条件下,不添加抑制剂时水合物反应几乎没有诱导期,添加Inhibex157

后水合物大量生成的诱导时间为650 min左右,添加Inhibex501后诱导时间在1 800 min左右,添加GHI1后水合物生成诱导时间大约为4 800 min.对相同条件下添加Inhibex501和GHI1后水合物生成的诱导时间进行了比较,发现添加本实验开发的GHI1抑制剂后平均诱导时间约为4 700 min,添加Inhibex501后平均诱导时间约为2 100 min,表明本实验研究的GHI1组合抑制剂效果好于Inhibex501.机理研究表明,GHI1的Inhibex157部分阻止天然气分子进入水合物笼,而二乙二醇丁醚部分则阻止水分子进一步形成聚集在一起的水合物笼,所以二者共同作用,使得抑制能力增强.

参考文献:

- [1] HAMMERSCHMIDT E G. Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines [J]. Ind Eng Chem, 1934, 26(8): 851-855.
- [2] LOVELL D, PAKULSKI M. Hydrate inhibition in gas wells treated with two low dosage hydrate inhibitors [C]//Proceedings of the SPE International Symposium on Gas Technology. Alberta, Canada: SPE, 2002.
- [3] KELLAND M A. History of the development of low dosage hydrate inhibitors [J]. Energy & Fuel, 2006, 20(3): 825-847.
- [4] LEDERHOS J P, LONG J P, SUM A, et al. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrate [J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(8): 1221-1229.
- [5] KARAASLAN U, PARLAKTUNA M. PEO-a new hydrate inhibitor polymer [J]. Energy & Fuels, 2002, 16: 1387-1391.
- [6] FU S B, CENEGY L M, NEFF C S. A summary of successful field application of a kinetic hydrate inhibitor [C]//Proceedings of the SPE International Symposium. Texas, USA: SPE, 2001.
- [7] GLENAT P, PEYTAVY J L, Nick H J, et al. South-pars phases 2 and 3: the kinetic hydrate inhibitor (KHI) experience applied at field start-up [C]//Proceedings of the SPE International Symposium. Abu Dhabi, UAE: SPE, 2004.
- [8] SWANSON T A, PETRIE M, Sifferman T R. The successful use of both kinetic hydrate and paraffin inhibitors together in a deepwater pipeline with a high water cut in the Gulf of Mexico [C]//Proceedings of the SPE International Symposium. Texas, USA: SPE, 2005.

- [9] THIEU V, FROSTMAN L M. Use of low-dosage hydrate inhibitors in sour systems [C]//Proceedings of the SPE International Symposium, Texas, USA: SPE, 2005.
- [10] 曹莘, 赵炜, 乔欣, 等. 在阿尔伯塔气田应用的强化型水合物抑制技术 [J]. 国外油田工程, 2005, 21(10): 14-16.
CAO Xin, ZHAO Wei, QIAO Xin, et al. Enhanced hydrate inhibition in an Alberta gas field [J]. Foreign Oilfield Engineering, 2005, 21(10): 14-16.
- [11] LEE J D, ENGLEZOS P. Enhancement of the performance of gas hydrate kinetic inhibitors with polyethylene oxide [J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(19): 5 323-5 330.
- [12] MAKOGON T Y, SLOAN E D. Mechanism of kinetic hydrate inhibitors [C]//Proceedings of 4th International Hydrate Conference, Yokohama, Japan: Keio University, 2002: 498-503.
- [13] KELLAND M A, SVARTAAS T M. A new class of kinetic hydrate inhibition [J]. Annals New York Academy of Sciences, 2000, 912: 281-293.
- (编辑 王焕雪)