

# 油水体系动力学抑制剂及其与乙二醇协同抑制性能评价

隋金昊<sup>1,2</sup>, 王智<sup>3</sup>, 梁璇玑<sup>3</sup>, 朱羽墨<sup>2</sup>, 宋尚飞<sup>2</sup>, 史博会<sup>1,2\*</sup>, 宫敬<sup>2</sup>

1 中国石油大学(北京)碳中和示范性能源学院, 北京 102249

2 中国石油大学(北京)油气管道输送安全国家工程实验室/石油工程教育部重点实验室/城市油气输配技术北京市重点实验室/天然气水合物国家重点实验室, 北京 102249

3 长庆工程设计有限公司, 西安 710018

\* 通信作者, bh.shi@cup.edu.cn

收稿日期: 2022-03-04

国家重点研发计划(2022YFC2806200)、北京市自然科学基金(3232030)、国家自然科学基金(52104069, U20B6005)、中国博士后科学基金资助项目(2022M713460)、中国石油大学(北京)科研基金资助(2462023BJRC018, 2462020YXZZ045) 联合资助

**摘要** 长庆某油田使用烃类气驱的开采方法, 导致井流物具有较高的气油比(30~100 m<sup>3</sup>/t), 本研究针对其输送过程中易出现的水合物防控问题开展了相关实验研究。相对于添加传统热力学抑制剂(THI)的防控方案, 动力学抑制剂(KHI)以其用量少、效益高、环保等优点受到越来越多的关注。然而, 根据大量油田现场实例及实验研究结果可以发现, 单一抑制剂的效果并不理想, 传统KHI的抑制效果受到温度的影响很大。在高过冷度的条件下, 其抑制作用可能失效。因此, 通过在动力学抑制剂体系中加入增效剂, 使增效剂与抑制剂产生协同作用, 进而增强抑制剂的抑制效果的协同抑制方案成为研究热点。本研究在 500 mL 的高压反应釜中开展实验。实验研究了PVP、PVCap两种动力学抑制剂及其与乙二醇(MEG)复配而成的协同抑制剂对水合物生成的抑制性能。在水合物生成过程中, 针对复配抑制剂对水合物生成的抑制作用, 从抑制剂浓度、最大可承受过冷度以及与MEG复配效果这3个角度出发, 开展了42组实验, 测试两种动力学抑制剂的抑制性能。实验结果表明, 同等质量浓度条件下, 动力学抑制剂PVCap的抑制能力优于动力学抑制剂PVP。PVCap在近20℃过冷度的条件下依然展现出良好的抑制能力。在PVCap、PVP两者与MEG复配的协同实验中, 可以发现他们都表现出了一定程度的协同抑制效果。其中PVCap与MEG的协同效果更为明显。3 wt%PVCap与5 wt%MEG的协同抑制剂组合在高过冷度(22℃)下, 可将天然气水合物诱导期延长至9 h以上, 这一发现表明合理有效的协同抑制方案可以有效提高KHI的抑制性能, 有助于推广KHI在国内高过冷环境下油气资源领域的应用, 为高效解决高过冷条件下油气生产中水合物防控问题提供技术支持。

**关键词** 水合物; 动力学; 协同; 成核; 抑制剂

## Kinetic inhibition of hydrate formation in oil-water systems and its synergistic inhibition with ethylene glycol

SUI Jinhao<sup>1,2</sup>, WANG Zhi<sup>3</sup>, LIANG Xuanji<sup>3</sup>, ZHU Yumo<sup>2</sup>, SONG Shangfei<sup>2</sup>, SHI Bohui<sup>1,2</sup>, GONG Jing<sup>2</sup>

1 College of Carbon Neutrality Demonstration Energy, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

引用格式: 隋金昊, 王智, 梁璇玑, 朱羽墨, 宋尚飞, 史博会, 宫敬. 油水体系动力学抑制剂及其与乙二醇协同抑制性能评价. 石油科学通报, 2023, 06: 811-821

SUI Jinhao, WANG Zhi, LIANG Xuanji, ZHU Yumo, SONG Shangfei, SHI Bohui, GONG Jing. Kinetic inhibition of hydrate formation in oil-water systems and its synergistic inhibition with ethylene glycol. Petroleum Science Bulletin, 2023, 05: 811-821. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2023.06.074

2 National Engineering Laboratory for Pipeline Safety/ MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering /Beijing Key Laboratory of Urban Oil and Gas Distribution Technology /State Key Laboratory of Natural Gas Hydrates, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

3 Changqing Engineering Design Co., Ltd., Xi'an 710018, China

**Abstract** A hydrocarbon gas drive production method is used in an oil field in Changqing. The use of this method may lead to a high gas-oil ratio (30~100 m<sup>3</sup>/t) of well flow. This study carried out relevant experimental research into hydrate prevention and control problems that are common in the process of the hydrocarbon gas drive method. Compared with the prevention and control scheme of adding a traditional thermodynamic inhibitor(THI), a kinetic inhibitor(KHI) has attracted more and more attention for its advantages of low dosage, high efficiency and environmental protection. However, according to a large number of field examples and experimental research results, it can be found that the effect of a single inhibitor is not ideal, and the inhibition effect of traditional KHI is greatly affected by temperature. Under high undercooling, its suppression may fail. Adding synergists to the kinetic inhibitor system enhances the inhibition effect. This has become an important research topic Two kinetic inhibitors of PVP(polyvinylpyrrolidone) and PVCap(polyvinylcaprolactam) and their synergistic inhibitors combined with mono-ethylene glycol (MEG) were experimentally studied in a 500 mL autoclave. In the process of hydrate formation, the inhibition effect of compound inhibitors on hydrate formation was studied. The inhibition performance of the two kinetic inhibitors was tested from the perspectives of inhibitor concentration, maximum allowable undercooling and the effect of combination with MEG. A total of 42 groups of experiments were carried out in this study. The experimental results show that the inhibition ability of kinetic inhibitor PVCap is better than that of kinetic inhibitor PVP at the same mass concentration. PVCap still showed good inhibition ability at nearly 20 °C undercooling. In the synergistic experiment of PVCap and PVP combined with MEG, it can be found that they all showed a certain degree of synergistic inhibition. The synergistic effect of PVCap and MEG is more obvious. The synergistic inhibitor combination of 3 wt%PVCap and 5 wt%MEG can prolong the induction period of natural gas hydrate to more than 9 h under high undercooling (22 °C), which shows that a reasonable and effective synergistic inhibition scheme can effectively improve the inhibition performance of KHI, help to promote the application of KHI in the field of oil and gas resources under a domestic high undercooling environment, and provide technical support for efficiently solving the problem of hydrate prevention and control in oil and gas production under high undercooling conditions.

**Keywords** hydrate; synergistic; nucleation; inhibitor; kinetic

doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2023.06.074

## 0 引言

在对低渗透油藏的开发和利用过程中,气驱法中的烃类气驱方法以其快速补充地层能量、提高驱油效率方面所独具的天然优势,而成为提高采收率的更优选择<sup>[1-2]</sup>。长庆油田具有丰富的天然气资源,因此通过烃类气驱提高采收率在长庆油田有着良好的应用前景。然而,在高压高气油比生产过程中,一定条件下采出水与天然气中的某些组分就会在集输管路内部形成冰雪状复合物,通常称之为天然气水合物。水合物的大量累积会堵塞井筒、阀门等设备,在降低产能的同时也可能造成设备损坏,甚至引发严重的安全事故<sup>[3-4]</sup>,因此解除及防治水合物冻堵问题对于保障高气油比油气田安全生产十分必要。

在解决油气生产运输过程中水合物堵塞问题上,自从提出使用低剂量水合物抑制剂(LDHI),关注点便由先前用量巨大、成本高、能效低、毒性高的热力学抑制剂(THI)转向用量少、环保的动力学抑制剂(KHI)、防聚剂(AA)以及热力学抑制剂与动力学抑制

剂的复配<sup>[5-7]</sup>。其中KHI与增效剂协同使用可以显著提高抑制性能,并降低昂贵的KHI的用量,近年来成为KHI开发的热点。因此,出于经济和环境方面的考虑,推广低剂量KHI及其与增效剂在工程现场的使用很有必要。

在现场应用方面,国外KHI现场应用自90年代中期开始,最初在英国北海海域,随后扩展至北美、中东等地区。其中英国的北海南部气田是最早进行KHI现场测试和实际应用的气田。随着KHI实际应用的推广,富含酸性气体的中东地区的油气田自2004年相继使用KHI代替THI进行现场应用,包括中东的WestPars油田<sup>[8]</sup>、沙特Karan<sup>[9]</sup>、伊朗南帕尔斯油气田以及卡塔尔的Dolphin油气田等。现今KHI在国外的应用主要集中在北美、中东等地区的油田。相较之下,KHI在国内的现场应用起步较晚,2008年,周厚安等<sup>[10-11]</sup>将研制的GHI-1等KHI应用于川渝高含硫的天然气集输管道内,成功代替THI进行水合物防治。此外,在陕北榆林油田、川渝温黄气田等现场都使用KHI成功完成了水合物防治工作<sup>[12-13]</sup>。

然而, 根据大量油田现场实例及实验研究结果可以发现, 单一抑制剂的效果并不理想, 传统KHI的抑制效果受到温度的影响很大。在高过冷度( $>10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )的条件下, 其抑制可能失效<sup>[14-16]</sup>。因此, 通过在动力学抑制剂体系中加入增效剂, 使增效剂与抑制剂产生协同作用, 进而增强抑制剂的抑制效果的协同抑制方案受到越来越多研究者的关注<sup>[17]</sup>。本次实验在前往现场取样分析并完成实验用气配置的基础上, 采用 500 mL 的高压反应釜, 研究了聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、乙烯基己内酰胺(PVCap)两种KHI及其与乙二醇(MEG)复配的抑制性能。在水合物生成过程中, 针对两种抑制剂对诱导期的影响, 从最佳抑制剂浓度、最大可承受过冷度以及与MEG复配效果这3个角度出发, 开展了42组实验, 测试两种KHI的抑制性能。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 实验装置及材料

本研究所采用的实验装置由供气系统、循环水浴系统、高压反应釜和数采系统4部分组成, 如图1所示。此实验装置可得到水合物生成、分解过程中的温度、压力等实验数据, 用于探究KHI抑制性能。高压反应釜设计容积500 mL, 釜内配有温度传感器和

压力传感器, 配合数控系统10 s自动采集一次温度压力数据。反应釜最高工作压力为50 MPa, 釜内配有平直叶片和推进式叶片两种搅拌装置, 可以提供最高2800 r/min的转速支持, 水浴系统控制釜内温度, 装置精度为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

实验前期, 去往长庆某油田区块进行现场取样, 并使用如图2所示安捷8890气相色谱(GC)系统对所采气样进行低碳数( $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ )组分分析及高碳数( $\text{C}_7\sim\text{C}_{15}$ )组分分析, 并对数据结果进行归一化处理。根据油田区块的气样组分结果完成实验用气配置。其气质组分如表1所示。

本实验在研究过程中所选用的气体介质为配置天



图2 安捷伦8890气相色谱(GC)系统

Fig. 2 Agilent 8890 gas chromatography(GC) system

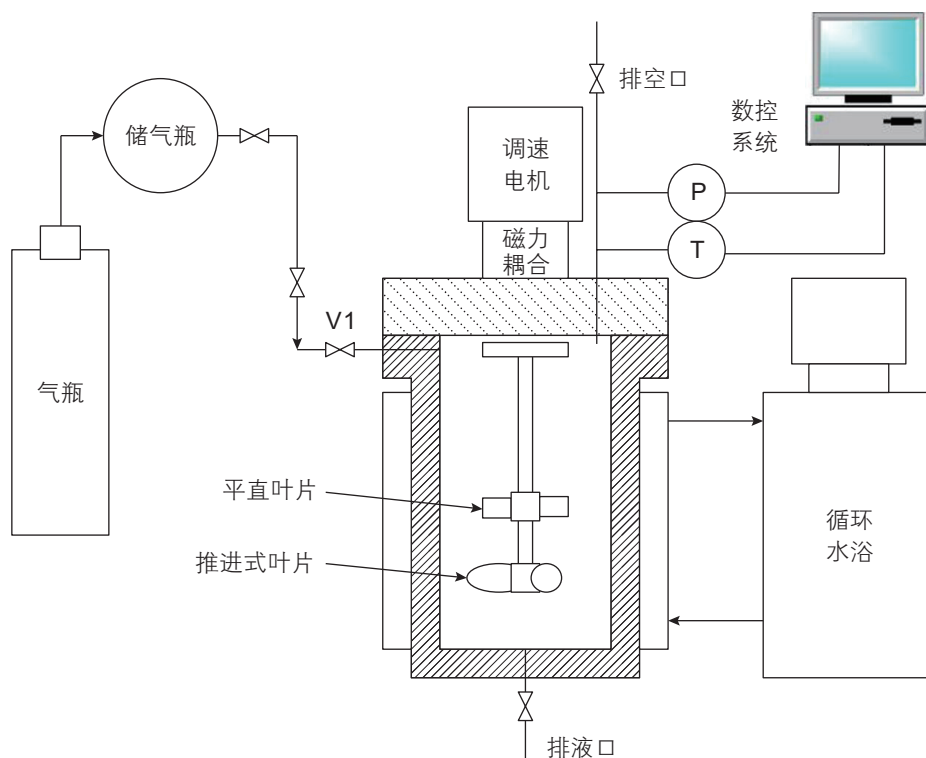


图1 高压水合物制备系统流程图

Fig. 1 Flow chart of high pressure hydrate preparation system

表1 配置天然气组分

Table 1 Configuration of natural gas components

组分	含量/%	组分	含量/%
N <sub>2</sub>	1.53	C <sub>3</sub>	3.0
CO	2.05	iC <sub>4</sub>	0.33
CO <sub>2</sub>	0.89	iC <sub>5</sub>	0.04
C <sub>1</sub>	89.02	nC <sub>6+</sub>	0.1
C <sub>2</sub>	3.07		

然气, 液体介质包括实验室自制的去离子水及Exxsol D80 烷烃溶剂油(由埃克森美孚化工商务(上海)有限公司提供)组分如下表2所示、实验体系中添加的抑制剂包括两种常见的商用动力学抑制剂(结构如图3所示): PVP(由阿拉丁试剂有限公司提供)和PVCap(由盖德化工提供)及一种热力学抑制剂MEG(由阿拉丁试剂有限公司提供)。

## 1.2 实验判定条件

### 1.2.1 水合物生成过程

如图4所示, 油水体系天然气水合物生成过程可分为3个阶段<sup>[18]</sup>:

第1阶段: 甲烷气体溶解阶段。反应釜内处于高压状态, 甲烷气体在搅拌桨剪切作用下与液相充分接触, 进而逐渐溶解进液相中。在此过程中压力逐渐下降并最终达到初步稳定, 并未生成水合物。

第2阶段: 水合物生成诱导阶段。通过改变水浴温度使实验体系温度不断下降, 当温度降至体系压力所对应的相平衡温度时体系满足水合物生成条件, 开始进入生成诱导期阶段。该阶段内体系中的水和气体分子开始形成团簇, 并不断成长直至达到临界尺寸, 体系内压力无明显变化。

表2 D80 组分

Table 2 D80 components

组分	含量/%	组分	含量/%
<C <sub>12</sub>	7.3	C <sub>14</sub>	28.0
C <sub>12</sub>	23.9	C <sub>15</sub>	13.6
C <sub>13</sub>	25.4	>C <sub>15</sub>	1.8

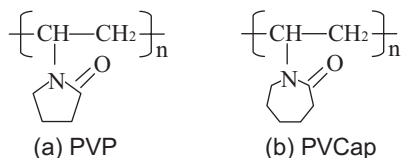


图3 两种商用动力学抑制剂

Fig. 3 Two commercial kinetic inhibitors

第3阶段: 水合物生长阶段。水合物首先在气—液表面生成。在此过程中气体不断消耗, 且水相体积不断减少, 造成体系压力显著降低。

### 1.2.2 稳定条件

本实验考虑到实验时长和实验合理性, 将实验稳定条件定为压力在一段时间内保持不变, 即压力变化速率小于0.01 MPa/10min时, 视为稳定; 此时压力虽然没有绝对稳定, 但水合物生成量已经接近最大值, 保证每组实验稳定条件保持一致, 得到的实验结果可靠性高。

### 1.2.3 诱导期定义及判断条件

水合物生成诱导期作为表征水合物生成过程的重要参数, 其研究对于水合物生成预测和水合物风险控制具有重大意义。根据实验的方法的不同, 其存在不同的定义<sup>[19-22]</sup>。其中最主要确定水合物生成诱导期的方法是微观确定法及宏观确定法<sup>[23-24]</sup>, 前者将系统处于平衡态到出现第一个超量核水合物晶体所经历的时间定义为水合物生成诱导期, 后者将系统从反应开始到达平衡态后, 系统中第一次出现大量可视晶体所需要的时间定义为水合物生成诱导期。本研究中, 将图4中第2阶段即诱导阶段持续时间作为诱导期。将降温阶段即体系内温度和压力都逐渐降低期间, 体系内温度压力曲线与水合物相平衡曲线相交的第一点作为诱导期的开始时刻, 将体系内压力突然下降的时间点定义为诱导期结束时刻, 两时刻之差即为诱导期的数值。

如图5所示, 选取某实验组作为实例, 图5a中水合物P-T曲线与根据ChenGuo模型<sup>[25]</sup>计算得到的水合

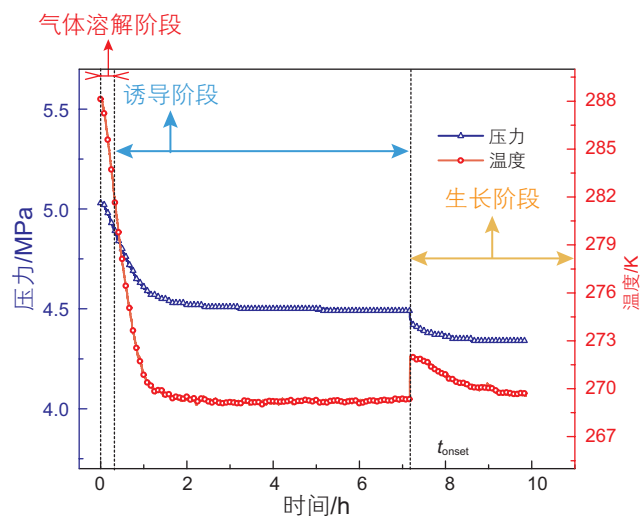


图4 实验过程各阶段示意图

Fig. 4 Schematic diagram of each stage of the experimental process

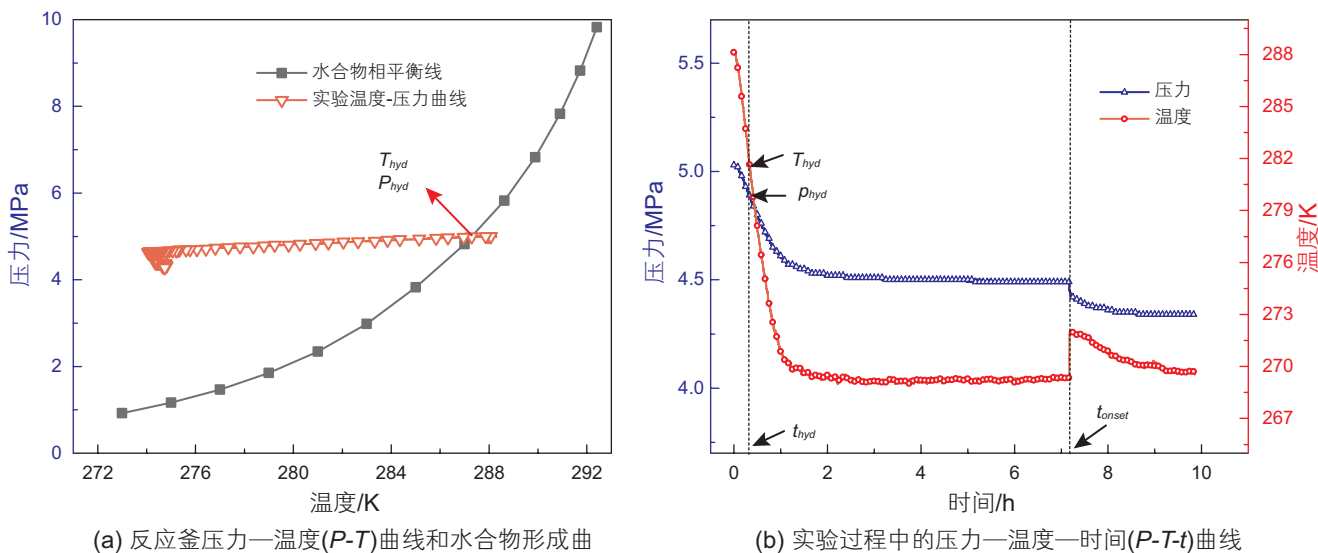


图 5 诱导期确定示意图

Fig. 5 Determination of induction period

物相平衡曲线交点的压力、温度数值( $P_{hyd}$  和  $T_{hyd}$ )，而后在图 5b 中定义对应数值点的时间为水合物诱导期的初始时间( $t_{hyd}$ )，将图 5b 中体系压力突然下降的点作为水合物诱导期的结束时间( $t_{onset}$ )，两者时间差即为诱导期。

1.2.4 抑制剂最大可承受过冷度定义及判断条件

研究表明<sup>[26-27]</sup>，过冷度是水合物成核驱动力的重要影响因素之一，通常将水合物相平衡曲线上实验压力所对应的相平衡温度与实验温度的差值作为该实验条件下的体系过冷度。在一定过冷度下，加入 KHI 可以延长水合物诱导期，诱导期越长，说明抑制剂抑制性能越好。而随着过冷度的提高，水合物成核驱动力不断增加，当驱动力增大到可以消除 KHI 产生抑制水合物生成的作用时，KHI 失效，不能再起到延长诱导期的效果。由此可以看出 KHI 受过冷度限制，会存在一个最大可承受过冷度，也就是抑制剂不失效的最低温度与体系下水合物生成温度之间的差值。考虑到模拟管道内油气停留时间接近 3 h，综合安全余量，本实验将诱导期超过 5 h 作为抑制剂未失效条件。

根据上述过冷度计算方法即可得到不同加剂条件下的抑制剂最大可承受过冷度，其中加入 MEG，如图 6 所示会对水合物相平衡线造成影响，使其向水合物更难生成的方向偏移，但考虑到 KHI 与 MEG 是作为复配组合一起加入，MEG 使得水合物相平衡曲线向左偏移导致的水合物抑制效果应算作整个复配剂的抑制效能内，因此对于复配剂最大可承受过冷度也采取同样的计算方法，即该复配剂的最大过冷度为最高平衡温度即空白组平衡温度与体系温度的差值。

据 ChenGuo 模型<sup>[25]</sup>计算的相平衡曲线得到实验压力为 5 MPa 时，水合物的相平衡温度为 288.53 K。参照过冷度计算方法，可以得到该压力温度条件下不同实验温度对应的体系过冷度，如表 3 所示。

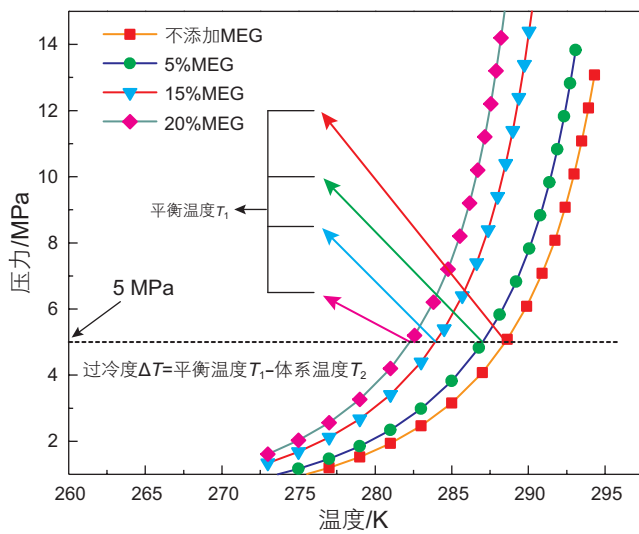


图 6 不同浓度 MEG 加入后体系的水合物相平衡曲线

Fig. 6 Hydrate phase equilibrium curve of the system after adding MEG with different concentrations

表 3 实验体系压力为 5 MPa 时，不同实验温度对应体系的过冷度

Table 3 Undercooling degree of the system corresponding to different experimental temperatures when the pressure of the experimental system is 5 MPa

实验温度 /°C	1	-4	-6
过冷度 /°C	14.35	19.35	21.35

### 1.3 实验方案

研究采用图2所示的高压反应釜进行了定容评价实验。反应釜内整体为天然气油水体系，初始温度为15℃，实验液量为300 mL，包含200 mL油和100 mL去离子水。

#### 1.3.1 中压实验

中压方案设置初始压力为5.0 MPa，反应釜搅拌转速为700 r/min。测试PVP、PVCap两种KHI，包含两次平行实验及1#无添加抑制剂的空白组实验在内共计34组高压反应釜实验，方案如表4所示。

表4 反应釜中压方案

Table 4 Medium pressure scheme of reactor

编号	实验目的	实验方案
1#	反应釜无加剂空白实验	实验温度 1℃
2#~4#	确定最佳浓度 $m$ wt%	实验温度 1℃ KHI 浓度 3 个 (1 wt%, 2 wt%, 3 wt%)
5#~7#	确定最佳浓度 $m$ wt% 可承受最大过冷度对应实验温度 $t$ °C	KHI 浓度 $m$ wt% 实验温度 3 个 (1℃, -4℃, -6℃)
8#~10#	确定与 MEG 联用最佳溶度 $n$ wt%	KHI 浓度 $m$ wt%, 实验温度 $t$ °C MEG 浓度 2 个 (5 wt%, 15 wt% 或 20 wt%)
测试组数	34 组	

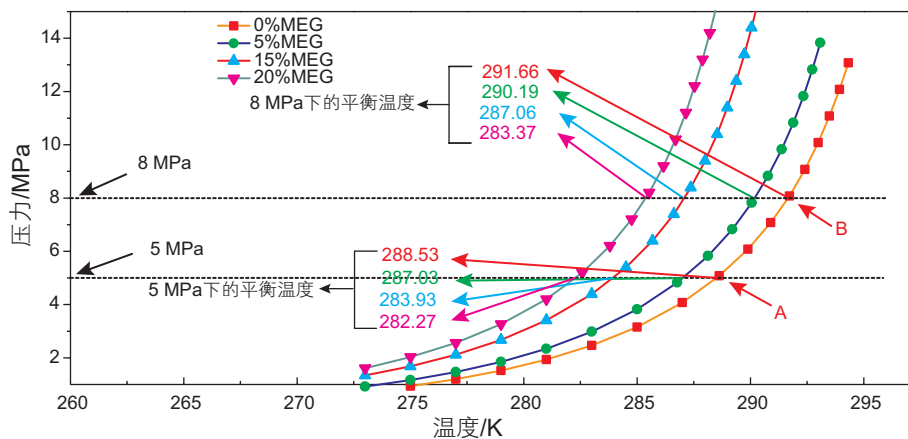


图7 水合物生成曲线

Fig. 7 Hydrate formation curve

表5 反应釜高压方案

Table 5 High pressure scheme of reactor

编号	加剂	浓度/wt%	实验温度/°C	MEG/wt%	过冷度/°C
1#	无	0	-4	0	
2#	PVP	3	-4	20	
3#	PVP	3	-4	30	22.51
4#	PVCap	3	-4	5	

#### 1.3.1 高压实验

如图7所示进一步提高初始压力至8 MPa，在其他实验条件不变的情况下，提高体系相平衡温度，进而提高体系过冷度。其中加剂条件及温度条件根据中压方案获取的诱导期最优结果确定。方案如表5所示，包含重复实验及无添加空白实验在内共计8组。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果汇总

不同条件下实验结果如表6、7所示，其中诱导期

数据为平行实验结果均值。

## 2.2 KHI对诱导期影响

水合物生成诱导期作为表征水合物生成过程的重要参数对于水合物风险控制用具有重要意义,如图8显示了不同浓度两种抑制剂条件下水合物的诱导期。对比表6中实验组a1、a4、a5、a6,可以发现,PVP的加入可以使体系诱导期有所延长,且这种效果随着浓度的不断增加,在3%浓度下诱导期接近无添加剂4倍达到4.8 h。根据模拟管道运行,油气在管内停留时间接近3 h,考虑到实际生产的安全余量,这个结果尚不能被接受。

对比表6中实验组a1、a11、a12、a13,PVCap同

PVP呈现相同的规律,即随着浓度的不断增加,诱导期也在不断提高,但同浓度下的PVCap对诱导期的延长效果明显强于PVP,其中3 wt%的PVCap可以将诱导期延长到超过9 h。两种商业抑制剂对于水合物都具备一定的抑制效果,且在3种实验浓度中3 wt%浓度效果最好,3 wt%PVCap在实验初始压力为5 MPa,过冷度为14.35 °C条件下将诱导期延长至9 h以上。

## 2.3 抑制剂最大可承受过冷度

评价KHI的普遍方法之一是KHI所能承受的最大过冷度,也就是确定能使KHI不会失效的体系最低温度和对应于体系压力下水合物生成平衡温度之间的差值。水合物KHI能够承受的最大过冷度大,表明KHI

表6 实验初始压力为5 MPa时各组实验诱导期

Table 6 Experimental induction period of each group when the initial experimental pressure is 5 MPa

实验组	添加剂	浓度/wt%	实验温度/°C	MEG/wt%	诱导期/h
a1	无添加剂	0	1	0	1.27
a2	无添加剂	0	-4	0	0.97
a3	无添加剂	0	-6	0	0.96
a4	PVP	1	1	0	1.85
a5	PVP	2	1	0	3.53
a6	PVP	3	1	0	4.8
a7	PVP	3	-4	0	1.64
a8	PVP	3	-6	0	1.32
a9	PVP	3	-4	5	2.55
a10	PVP	3	-4	15	> 9
a11	PVCap	1	1	0	3.8
a12	PVCap	2	1	0	4.19
a13	PVCap	3	1	0	> 9
a14	PVCap	3	-4	0	7.17
a15	PVCap	3	-6	0	1.75
a16	PVCap	3	-4	5	> 9
a17	PVCap	3	-4	15	> 9

表7 实验初始压力为8 MPa时各组实验诱导期

Table 7 Experimental induction period of each group when the initial experimental pressure is 8 MPa

实验组	添加剂	浓度/wt%	实验温度/°C	MEG/wt%	诱导期/h
b1	无添加剂	0	-4	0	0.71
b2	PVP	3	-4	20	1.73
b3	PVP	3	-4	30	2.88
b4	PVCap	3	-4	5	> 9

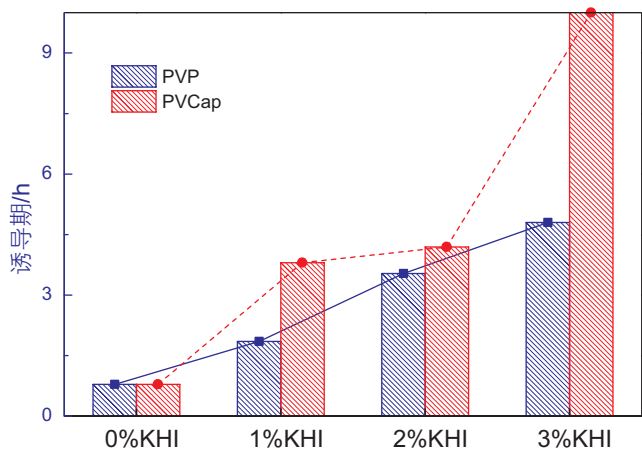


图8 相同浓度PVP、PVCap诱导期

Fig. 8 Induction period of PVP and PVCap at the same concentration

抑制水合物成核的作用, 远高于过冷度提高所增强的水合物成核驱动力。如果在大于KHI可承受最大过冷度下应用KHI, 其抑制性能会受到严重影响, 本研究将延长诱导期超过5 h作为抑制剂未失效条件。

图9显示了3 wt% 添加剂浓度条件下不同过冷度实验组的水合物诱导期。对比诱导期结果可以发现, 两种抑制剂的抑制效果都随着过冷度的增加而降低。在过冷度达到19.38 °C时无添加剂组诱导期为0.97 h, 加入3 wt%PVP后, 诱导期延长至1.7倍达到1.64 h, 而相同浓度的PVCap, 则使诱导期延长至7.4倍达到7.17 h。对比过冷度为14.38 °C的数据, 可以看出过

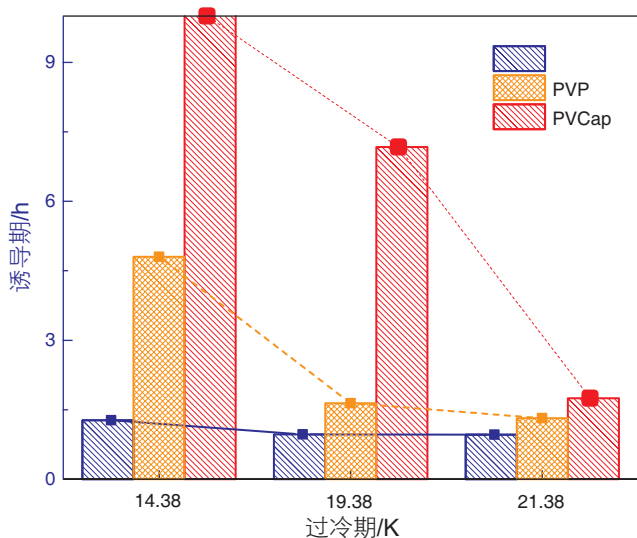


图9 3 wt% 添加剂浓度条件下不同过冷度实验组的水合物诱导期

Fig. 9 Hydrate induction period of experimental groups with different undercooling under the condition of 3wt% additive concentration

冷度增加5 °C后, 并没有改变PVP与PVCap之间的差异, 虽然PVCap所抑制性能有所下降, 但依旧优于PVP。

随着过冷度的进一步下降, 在达到21.38 °C后, 两种抑制剂的抑制性能急剧下降。其中如表8所示, 无添加剂组诱导期为0.96 h, 加入3 wt%的PVP后诱导期为1.32 h, 加入3 wt%PVCap后诱导期为1.75 h。可以看出, 在此过冷度下, 两种KHI的加入可以使诱导期延长, 但延长效果非常有限, 可以认为在此过冷度下, 抑制剂已近乎完全失效。

表8 3 wt% 添加剂浓度条件下不同过冷度实验组的水合物诱导期

Table 8 Hydrate induction period of experimental groups with different undercooling under the condition of 3 wt% additive concentration

过冷度 / °C	PVP 诱导期 / h	PVCap 诱导期 / h	无添加剂诱导期 / h
14.38	4.80	>9	1.27
19.38	1.64	7.17	0.97
21.38	1.32	1.75	0.96

总的来说, 两种KHI的抑制性能都随着过冷度的增加而降低, 其中PVCap的抑制性能更为优异。当过冷度为14.38 °C时, PVP仅能将诱导期延长至4.8 h, 相比之下, PVCap则能延长至9 h以上, 随着过冷度的进一步增加至接近20 °C, PVCap仍可以将诱导期延长至7 h以上, PVP则仅到1.64 h。在过冷度超过21 °C后, 两者添加剂体系下的诱导期都不超过2 h。根据本文1.2.4对于最大可承受过冷度的判别标准, PVCap的最大可承受过冷度应在19.38 °C至21.38 °C之间, PVP则低于14.38 °C。

## 2.4 MEG协同抑制效果

MEG作为一种热力学抑制剂, 可以改变水合物生成条件, 使水合物生成条件更加严苛, 向着生成温度更低、压力更高发展, 即水合物生成曲线向左平移, 从而起到抑制水合物生成的目的。根据ChenGuo模型<sup>[25]</sup>计算得到不同浓度MEG体系下水合物相平衡曲线如图10所示, 可以发现加入的MEG浓度越大水合物生成曲线变化越明显。与此同时, 在相同压力下, 水合物生成温度也在不断降低, 相当于加入MEG会降低反应过冷度。根据图10可以得到不同浓度MEG对过冷度的改变量如表9所示。

为了更进一步提高两种KHI的抑制性能使其能在更高过冷度条件下保障油气管道安全生产。本实验在过冷度为19.38 °C, 初始压力分别为5 MPa、8 MPa条



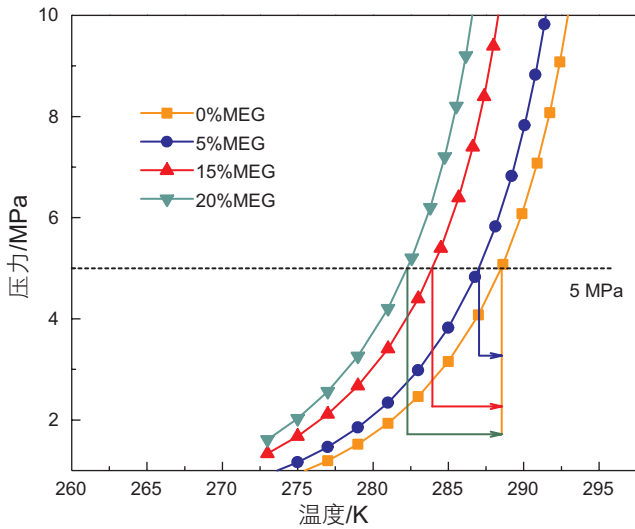


图 10 不同浓度 MEG 体系水合物相平衡线  
Fig. 10 Hydrate phase equilibrium line of MEG system with different concentrations

表 9 5 MPa, -4 °C 条件下加入不同浓度 MEG 水合物生成温度及对过冷度影响

Table 9 Hydrate formation temperature and effect on undercooling with different concentrations of MEG added at 5 MPa and -4 °C

MEG 浓度 /wt%	过冷度变化 /°C
0	0
5	-1.53
15	-4.56
20	-6.26

件下, 采用 MEG 对两种 KHI 进行复配。复配结果如图 11, 表 10 所示。表 10 中当过冷度为 19.38 °C 时, 5 wt%MEG 的 PVP 体系诱导期从 1.64 h 增长至 2.55 h, 此时诱导期仍然较短, 不能得到理想抑制效果, 随

表 10 3 wt%KHI 与不同浓度 MEG 复配后水合物诱导期

Table 10 Hydrate induction period after the combination of 3 wt%KHI and different concentrations of MEG

初始压力 /MPa	MEG 浓度 /wt%	过冷度 /°C	KHI 加注	诱导期 /h
5	0	19.38	PVP	1.64
	5			2.55
	15			> 9
	0		PVCap	7.17
	5			> 9
	15			> 9
8	0	22.51	无加剂	0.71
	20		PVP	1.73
	30		PVP	2.88
	5		PVCap	> 9

着增加 MEG 浓度进一步增加达到 15 wt%, 诱导期超过 9 h 达到较好抑制性能。MEG 在混合加剂体系中存在热力学抑制剂及增效剂两种作用。通过消除掉 15 wt%MEG 作为热力学抑制剂的影响即对过冷度的改变量 (4.56 °C), 可以认为混合加剂条件下 MEG 仅作为增效剂的体系过冷度为 14.82 °C。与上节 3 wt%PVP 单独在相近过冷度 (14.38 °C) 条件下诱导期为 4.8 h 相比, 诱导期有明显的大幅度提升, 这说明 MEG 在与 PVP 复配的体系中除了自身改变水合物热力学平衡的作用外也存在与 PVP 之间的协同抑制性能使得组合复配剂相较于原本单一 KHI 具有更强的抑制效果。

从图 11 可以发现, 两种 KHI 体系随加入的 MEG 浓度不断升高其水合物诱导时间也在不断加长。在 MEG 浓度达到 5 wt% 后, 其与 PVCap 复配后可以

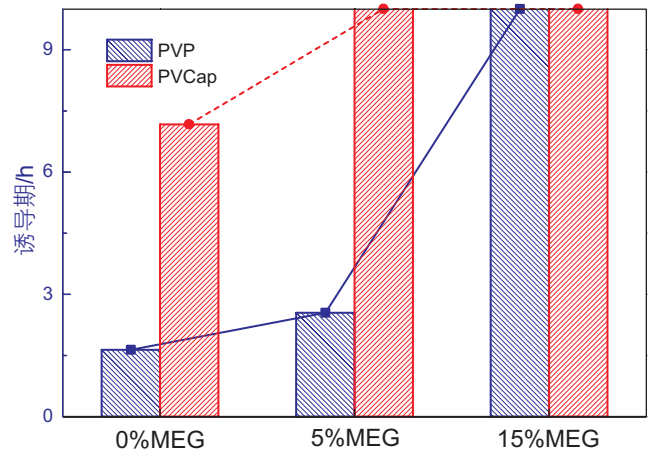


图 11 不同浓度 MEG 与两种 KHI 复配后水合物诱导期 (初始压力 5 MPa, 过冷度 19.53 °C)

Fig. 11 Hydrate induction period after different concentrations of MEG and two kinds of khi (initial pressure 5 MPa, undercooling 19.53 °C)

延长诱导期超过 9 h。进一步增加 MEG 加剂量达到 15 wt% 后两种 KHI 诱导期都超过了 9 h。显然, MEG 与 PVCap 之间的协同抑制效果明显好于 MEG 与 PVP 复配后的效果, 可以在所需 MEG 浓度更低的情况下使诱导期超过 9 h, 达到较高的抑制性能有更加良好的抑制能力。

将实验初始压力提高到 8 MPa, 过冷度由 19.38 °C 增大到 22.51 °C。由表 10 可以看出, 在过冷度提高后, 更高浓度的 MEG 与 PVP 复配的协同抑制效果并不明显, 虽然其诱导期依然随着 MEG 浓度的增大而延长, 但其效果及其有限。相比之下, 5 wt% MEG 与 3 wt% PVCap 的复配组合, 其诱导期依然超过 9 h, 对比表 8 中过冷度更低 (21.38 °C) 且不进行复配的实验组所延长的诱导期有着显著的增长。这种现象表明 MEG 与 PVCap 协同效果良好, 前者作为复配剂可以有效提高 PVCap 作为 KHI 的抑制性能, 使其在更高过冷度下依然产生良好效果。显然, MEG 作为增效剂其与 PVCap 的协同效果要高于 PVP。

### 3 结论

本文针对长庆油田某集输系统使用烃类气驱开采方法面临的高气油比产量, 其输送的可行性、输送过

程中易出现的水合物防冻等安全问题开展相关实验, 研究了 PVP、PVCap 两种 KHI 及其与 MEG 复配的抑制性能, 在水合物生成过程中, 针对两种抑制剂对诱导期的影响, 从抑制剂加剂浓度、最大可承受过冷度以及 MEG 复配效果这 3 个角度出发, 得出以下结论:

(1) PVP、PVCap 两种 KHI 的抑制性能都随加剂浓度的升高而增强, 在本次实验条件下加注浓度达到 3 wt% 时两者均可延长水合物诱导期超过 9 h;

(2) PVCap 的最大可承受过冷度要高于 PVP, 可以达到 19 °C 以上, 在过冷度超过 21 °C 后其抑制性能开始急剧下降;

(3) 在 PVP、PVCap 与 MEG 复配的协同实验中, 均表现出了一定程度的协同抑制效果, 其中 PVCap 效果更为明显在高过冷度 (22 °C) 下, 可将天然气水合物诱导期延长至 9 h 以上, 这一发现表明合理有效的协同抑制方案可以有效提高 KHI 的抑制性能, 有助于推广 KHI 在国内高过冷环境下油气资源领域的应用。需要注意虽然复配方案可以有效延长水合物诱导期, 但其仍不能完全保证抑制水合物生成, 考虑到实际生产可能会在管道中产生积液, 若大量积液在管道中停留时间过长, 则依然会产生水合物, 造成水合物堵管等安全问题, 因此对于 KHI 的使用仍需要进一步研究探讨。

### 参考文献

- [1] 孙博闻, 孙世武, 付冬梅. 浅析提升采油采收率的关键技术[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2021, 41(20): 197-198. [SUN B W, SUN S W, FU D M. Analysis on Key Technologies of enhancing oil recovery[J]. China Petroleum and Chemical Industry Standards and Quality, 2021, 41 (20): 197-198.]
- [2] 樊嘉琦. 三次采油技术的研究现状及进展[J]. 化学工程与装备, 2021(4): 123-124. [PAN J Q. Research status and progress of tertiary oil recovery technology[J]. Chemical Engineering and Equipment, 2021(4): 123-124.]
- [3] 郭平, 刘士鑫, 杜建芬. 天然气水合物气藏开发[M]. 北京: 石油工业出版社, 2006: 167-176. [GUO P, LIU S X, DU J F. Development of natural gas hydrate gas reservoir[M] Beijing: Petroleum Industry Press, 2006: 167-176.]
- [4] 吕景昶, 马德志, 杨朝霞. 天然气井水合物的形成及解决措施[J]. 天然气工业, 2001, 21: 111-112. [LV J C, MA D Z, YANG C X. Formation and solution of hydrate in natural gas well[J]. Natural Gas Industry, 2001, 21: 111-112.]
- [5] 孙力, 董坚. 天然气水合物抑制剂用高分子研究进展[J]. 高分子通报, 2014(10): 69-76. [SUN L, DONG J. Research progress of polymers for natural gas hydrate inhibitors[J]. Polymer Bulletin, 2014(10): 69-76.]
- [6] XU Y J, YANG M L, YANG X X. Chitosan as green kinetic inhibitors for gas hydrate formation J. Nat. Gas Chem., 19(2010): 431-435.
- [7] KELLAND M A. History of the development of low dosage hydrates inhibitors, Energy Fuel, 20(3)(2006): 825-847.
- [8] MITCHELL G F, TALLEY L D. Application of kinetic hydrate inhibitor in black-oil flowlines[R]. Houston, USA: SPE Annual Technical Conference, 1999.
- [9] RITHAUDDEEN M A, AI-ADEL S. The challenges of qualifying a kinetic hydrate inhibitor for an offshore sour lean gas field[R]. Banff, Canada: 9th North American Conference on Multiphase Technology. 2014.
- [10] 周厚安, 汪波, 金洪, 等. 川渝气田天然气水合物防治技术研究与进展[J]. 石油与天然气化工, 2012, 41(3): 300-303. [ZHOU H A, WANG B, JIN H, et al. Research and application progress of natural gas hydrate control technology in Sichuan Chongqing Gas Field[J]. Petroleum and Natural Gas Chemical Industry, 2012, 41(3): 300-303.]
- [11] 周厚安, 唐永帆, 康志勤, 等. 动力学水合物抑制剂 GHI-1 在高含硫气田的应用[J]. 天然气工业, 2009, 29(6): 107-109. [ZHOU H

- A, TANG Y F, KANG Z L, et al. Application of kinetic hydrate inhibitor GHI-1 in high sulfur gas field[J]. *Natural Gas Industry*, 2009, 29(6): 107-109.]
- [12] HU J, WANG Y H, LANG X M, et al. Synthesis and application of a novel combined kinetic hydrate inhibitor[J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2012, 42(3): 304-310.
- [13] 姜云, 张鹏, 周厚安, 等. 温黄气田冬季生产水合物堵塞原因分析及防治对策[J]. *石油与天然气化工*, 2010, 39(4): 335-338. [JIANG Y, ZHANG P, ZHOU H A, et al. Cause analysis and Prevention Countermeasures of hydrate blockage in winter production of wenhuang gas field[J]. *Petroleum And Natural Gas Chemical Industry*, 2010, 39(4): 335-338.]
- [14] ENGLEZOS P. Clathrate hydrates[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1993, 32(7): 1251-1274.
- [15] GAILLARD C, MONFORT J P, PEYTAVY J L. Investigation of methane hydrate formation in a recirculating flow loop: Modeling of the kinetics and tests of efficiency of chemical additives on hydrate inhibition[J]. *Oil & Gas Science*, 1999, 54 (3): 365-374.
- [16] 樊栓狮, 王燕鸿, 郎雪梅, 等. 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. [FAN S S, WANG Y H, LANG X M, et al. Research Progress on kinetic inhibition technology of natural gas hydrate[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2004, 3(33): 157-159.]
- [17] 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. [HU J. Synthesis performance research and application of hydrate kinetic inhibitors[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.]
- [18] WANG W C, JIANG K, LI Y X, et al. Kinetics of methane gas hydrate formation with microscale sand in an autoclave with windows[J]. *Fuel*, 2017: 209.
- [19] VOLMER M. *Kinetik Der Phasenbildung*[M]. Berlin: Theodor Steinkopff, 1939.
- [20] OTAKAR S, MULLIN J W. Interpretation of crystallization induction periods[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1988, 123(1): 43-50.
- [21] NATARAJAN V, BISHNOI P R, KALOGERAJIS N. Induction phenomena in gas hydrate nucleation[J]. *Chemical Engineering Science*, 1994, 49(13): 2075-2087.
- [22] KASHCHIEV D. *Nucleation*[M]. Oxford: Butterworth Heinemann, 2000.
- [23] SLOAN E D, KOH C A. *Clathrate hydrates of natural gases*[M]. New York: CRC Press, 2008.
- [24] 潘云仙, 刘道平, 黄文件, 等. 气体水合物形成的诱导时间及其影响因素[J]. *天然气地球科学*, 2005, 16(2): 255-260. [PAN Y X, LIU D P, HUANG W J, et al. Induction time of gas hydrate formation and its influencing factors[J]. *Natural Gas Geoscience*, 2005, 16(2): 255-260.]
- [25] CHEN G J, GUO T M. Thermodynamic modeling of hydrate formation based on new concepts[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1996, 122(1-2): 43-65.
- [26] 王树立, 饶永超, 周诗崇, 等. 水合物法天然气管道输送的实验研究[J]. *天然气工业*, 2014, 34(11): 101-107. [WANG S L, RAO Y C, ZHOU S C, et al. Experimental study on natural gas pipeline transportation by hydrate method[J]. *Natural Gas Industry*, 2014, 34(11): 101-107.]
- [27] LV X F, SHI B H, WANG Y, et al. Experimental study on hydrate induction time of gas-saturated water-in-oil emulsion using a high-pressure flow loop[J]. *Oil & Gas Science and Technology*, 2014, 70(6): 253-268.

(责任编辑 马桂霞 编辑 杨雅露)