

# 天然气水合物抑制剂研究与应用进展

毕曼 贾增强 吴红钦 吴付洋

中国石油长庆油田公司第三采气厂

毕曼等.天然气水合物抑制剂研究与应用进展.天然气工业,2009,29(12):75-78.

**摘要** 天然气开采及储运过程中,天然气水合物常常造成管道、阀门和设备等的堵塞,虽然防治天然气水合物的工业方法很多,但是最有效的方法还是添加化学抑制剂。为此,介绍了防治天然气水合物所采用的物理和化学等工业方法、天然气水合物抑制剂的最新研究现状、作用机理及应用范围,比较了几种天然气水合物抑制剂的优缺点,明确了天然气水合物抑制剂的选择原则;以技术和经济因素为基础,通过工业实践寻求一种抑制效果好、用量小、环境友好、操作简单、便于储存运输、成本低廉的天然气水合物抑制剂;列举了国内外工业现场试验的成功案例,指出了天然气水合物抑制剂的发展趋势是低剂量天然气水合物抑制剂和复合型天然气水合物抑制剂将逐渐替代热力学天然气水合物抑制剂,其中低剂量天然气水合物抑制剂需要不断改进自身的缺点才能更具有竞争力。

**关键词** 天然气水合物 化学抑制剂 比较 抑制剂 优选 现场应用 发展趋势

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2009.12.024

## 1 防治天然气水合物的方法

目前主要有 5 种方法来防治管道内天然气水合物堵塞,脱水法、压力法、加热法、机械法、化学法。

### 1.1 脱水法

将天然气中水含量控制在小于  $165 \text{ mg/m}^3$  可以有效抑制天然气水合物的形成。目前工业上普遍采用橇装三甘醇装置来脱水,但投资和操作成本较高。膜分离法<sup>[1]</sup>是新型的天然气脱水技术,其设备简单、投资低、操作方便,发展潜力巨大。

### 1.2 压力法

若压力较低,将不会形成天然气水合物,且通过降低压力可以分解已形成的天然气水合物堵塞。但这只能作为一种补救方法来分解管道内已形成的天然气水合物堵塞。另外,此方法还必须要考虑到储层和输送等因素以及压力的设计范围。

### 1.3 加热法

使用管线加热设施加热管道内的流体,需要加热设施具有足够的长度,投资成本较大,而且敷设管线加热设施不适用于深海管道。

### 1.4 机械法

清管作业可以用来防治天然气水合物,但这也只能清除管道中的积液和较小体积天然气水合物,

对已形成的大体积天然气水合物堵塞则无能为力。

### 1.5 化学法

天然气工业中最常用和有效的方法是注入化学抑制剂,它既能够抑制天然气水合物的形成,也可以溶解已形成的天然气水合物。根据化学抑制剂对天然气水合物的聚集发挥作用的不同,可将其分为热力学抑制剂、动力学抑制剂、阻聚剂和复合型抑制剂。

#### 1.5.1 热力学抑制剂(THI)

THI 可以降低天然气水合物的形成温度,改变天然气分子和水分子的热力学平衡,避免了天然气水合物的形成,或可直接与天然气水合物接触,使其不稳定,从而分解清除天然气水合物。THI 主要包括电解质水溶液、甲醇和乙二醇类等,其中甲醇单价成本低、再生工艺简单,因而成为 THI 的首选。王宏伟<sup>[2]</sup>研究出对大牛地气田天然气水合物的防治方法,用质量分数为 98% 的甲醇从集气站集中向井筒高压注醇工艺与现场生产管理实时检测相结合,取得良好的效果。Rauf Yunusov<sup>[3]</sup>等用甲醇防治俄罗斯北部天然气田和凝析气田管道内的天然气水合物,设计了小模块的甲醇生产—注醇—回收系统,从而减少了甲醇的损失。

然而,甲醇用量增大会导致成本升高,而且甲醇的回收再生装置也会产生高额的操作费用。另外,

**作者简介** 毕曼,女,1983 年生,助理工程师,硕士;主要从事天然气开发、储运及集输工程研究工作。地址:(017300)内蒙古自治区乌审旗中国石油长庆油田分公司第三采气厂。电话:(0477)7229017,15049866519。E-mail:bmsjs51@163.com

甲醇有较强毒性,存在环境污染、储运困难等弊端。

### 1.5.2 动力学抑制剂(KHI)

工业上希望获得低剂量水合物抑制剂(LDHI)来代替大剂量的THI,一般要求质量分数小于等于5%。KHI就是LDHI的一种,它能推迟天然气水合物成核过程和减慢晶体初始生长时间,即所谓“诱导时间”。诱导时间与过冷度和试验压力有关<sup>[4]</sup>。KHI主要由水溶性的聚合物和乙二醇或多元醇溶剂组成。

一代KHI聚吡咯烷酮(PVP)由于过冷度和活性的局限性限制了其应用。一代KHI的活性最长可以保持24h,过冷度最大为8℃。聚N-乙烯基己内酰胺(PVCap)及其共聚物作为二代、三代KHI,提高了过冷度、活性和抑制效果<sup>[5]</sup>。唐翠萍等<sup>[6]</sup>发现PVP分子量越大,抑制效果越好,并且抑制时间更长。另外,不同浓度的PVP抑制效果也不同。唐翠萍等<sup>[7]</sup>还研制出了由PVPK90与乙二醇苯醚按质量比1:1混合成的组合抑制剂GHI,质量分数为0.5%的GHI即可有效地抑制天然气水合物聚集(抑制时间超过2400min);商用抑制剂Inhibex100、Inhibex501和PVPK90的抑制时间分别为1000min、1800min和600min;GHI比Inhibex501价格低22.5%,比Inhibex100价格低34.7%。

为了提高KHI的抑制性能,JU dong lee等<sup>[8-9]</sup>做了大量研究:聚氧化乙烯(PEO)和阳离子淀粉都可以明显提高KHI的性能,延长天然气水合物的成核时间;淀粉和PEO的共同作用还抑制了记忆效应。另外,Walker's教授发现一种鱼和昆虫的抗冻蛋白不仅可以抗冰冻也可以抑制天然气水合物结晶,对环境保护的同时也抑制了天然气水合物的生成<sup>[10]</sup>。

### 1.5.3 阻聚剂(AA)

AA是一种表面活性化学物质,它不会防止天然气水合物晶体的形成,而是减缓晶体的生长和集聚,以使细小的天然气水合物晶体能够随着油相或气相传输。目前AA只在连续的液态烃相中才发挥作用,并且它的作用大小也取决于油或凝析油的种类、水的矿化度和含水率等因素。

J. Dalton York等<sup>[11]</sup>用质量分数为0.01%的季铵盐和0.05%的鼠李糖脂都可以抑制天然气水合物晶体的集聚,两者都为水包油型表面活性剂,但稳定性存在差异。徐勇军等<sup>[12]</sup>利用可视化高压磁力反应釜研究了无机盐对4种不同类型AA的影响,发现含盐的AA降低了天然气水合物的生成速率及生成量,明显地抑制了天然气水合物的生成,不含盐的

AA效果反之;盐浓度的增加能增强AA的阻聚性能;并讨论了盐效应的机理。在工业应用中AA和盐添加的最佳质量分数为5%~8%。

### 1.5.4 新型复合型抑制剂

高过冷度的AA可以弥补KHI的不足,结合两者优势能大大提高抑制性能,也提高了水合物颗粒的分散性。若KHI质量分数超过5%时,溶液黏度太高不易泵送,也不易在气体中分散,但是液态或非挥发性AA作为KHI的载体溶剂,即使浓度增加3倍也不会引起这样的问题。DeanLovell<sup>[13]</sup>等通过分析时间—压力关系图,发现AA/KHI能够长时间地保证压力不降低,即没有天然气水合物的生成。

随着THI被LDHI替代,现有的设备、液体储罐和泵未重新改进,不能满足小剂量LDHI的注入工艺要求。将THI和LDHI结合制得复合型抑制剂(HHI),并采用现有的施工设备进行施工作业,且HHI的工艺特性也较好。S.Szymczak<sup>[14]</sup>等将HHI替代甲醇。原甲醇用量为545L/d,而HHI用量为55L/d,仅为甲醇用量的十分之一,这就意味着花费更少、操作更简单、储存更方便。

## 2 优选天然气水合物抑制剂

天然气水合物抑制剂的选择是以技术和经济因素为基础的。工业实践寻求一种抑制效果好、用量小、环境友好、操作简单、便于储存运输、成本低廉的天然气水合物抑制剂。

表1中AA普遍适用于油相,涉及天然气甚少。KHI比THI具有较多优势,然而,KHI仅在气井与集输系统正常运行时有效,若注入系统出现故障,注入剂量不足、不定期关闭气井等造成天然气水合物堵塞时,仍需以注THI或降压等措施来解堵。

各种抑制剂经济比较中(表2),甲醇单位成本低,但其他各项花费都较高,综合成本较高;LDHI使用剂量少,但是合成工艺复杂决定其单位成本太高,大约是甲醇的10倍;HHI结合了甲醇和LDHI的优点,综合性价比高,天然气水合物的抑制效果也较理想,并且无须对现有设备进行改进就可以直接作业,更适合应用于工业生产中。

## 3 LDHI和HHI的现场应用实例

LDHI和HHI已经在国内外一些油气田多次现场试验成功,并且已逐渐推广应用。

### 3.1 川东高含硫气田应用GHI-1实例<sup>[15]</sup>

中国石油西南油气田公司天然气研究院自主研

表 1 天然气水合物抑制剂比较表

抑制剂	应用范围	优 点	缺 点
THI	1.多相 2.天然气/凝析油 3.原油	1.平稳、有效 2.容易理解 3.可预见 4.记录证明	1.高操作费用、成本 2.高剂量(质量分数为 10%~60%) 3.有毒/有害 4.环境污染 5.挥发损失 6.盐析
KHI	1.多相 2.天然气/凝析油 3.原油	1.低操作费用、成本 2.低剂量(质量分数小于 1%) 3.环境友好 4.无毒 5.已在气田中试验	1.过冷度较小(小于 14℃) 2.时间依赖 3.没有预测模型
AA	1.多相 2.凝析油 3.原油	1.低操作费用、成本 2.低剂量(质量分数小于 1%) 3.环境友好 4.无毒 5.过冷度范围宽	1.时间依赖 2.高含水率 3.具体的测试系统 4.相容性 5.缺乏经验 6.没有预测模型

表 2 甲醇、LDHI 和 HHI 的经济性对比表

费 用	甲 醇	LDHI	HHI
运输	高	低	低
泵送	高	高	低
储存	高	低	低
防腐	高	低	低
剂量	高	低	中等
单价	低	很高	中等

发的新型动力学抑制剂 GHI-1 应用于该公司重庆气矿现场管线,原工况:乙二醇约 50 kg/d;现工况:小排量连续加注 GHI-1 介于 13~16 kg/d。

现场试验结果表明:GHI-1 对于 H<sub>2</sub>S 含量为 7.34% (体积分数)、CO<sub>2</sub> 含量为 1.65% (体积分数) 的高含硫天然气,能有效抑制天然气水合物生成,防治管线堵塞。加注 GHI-1 可使清管周期延长超过 15 d。技术经济分析表明:GHI-1 药剂量较乙二醇降低 2/3,大大降低了污水处理量、贮存运输成本和操作人员工作量,但药剂费用略高于乙二醇,还有待进一步降低。

### 3.2 加拿大和美国北得克萨斯地区应用 GHI-7183 和 GHI-7185 的现场实例<sup>[16-17]</sup>

加拿大 12 口气井井深为 2 500~3 500 m,井底温度为 30~100℃,每天注醇量介于 60~300 L。应用聚醚氨的水—醇溶液 GHI-7183 来防治天然气水合物,不仅注入率降低,而且甲醇量也减少了 50%~70%。

KHI 和 AA 复配的 GHI-7185 应用于美国北得

克萨斯地区,质量分数为 0.3%,过冷度为 14℃。原工况:甲醇用量 400~500 L/d;现工况:GHI-7185 用量 3~5 L/d,质量分数为 20% 的 GHI-7185—甲醇溶液,用量低于 30 L/d。

### 3.3 在加拿大阿尔伯塔气田应用的 HHI 技术<sup>[18]</sup>

将 KHI—甲醇复合型抑制剂 HHI 应用于加拿大阿尔伯塔南部气田 2 口新井,且在低于 -30℃ 的冬季和 20℃ 的温暖季节连续进行现场试验。气井投产初期套管加注甲醇 200 L/d,约为 86.6 美元/d;接着套管和管线加注 HHI 135 L/d,高注入量的目的是为了饱和生产系统,使 HHI 能够覆盖所有的滞留点;10 周内逐步降低到 30 L/d,产气量提高 40%;此后 5 周内暂时将 HHI 注入量调整为 50~140 L/d,产气量再次提高 10%;冬季室外温度较低,致使一台管线加热炉发生破裂,但是该气井仍能连续生产并未发生天然气水合物堵塞。随着更多经验的积累和 HHI 注入量的进一步优化,成本费用也将进一步降低。

## 4 结 论

目前,最有效抑制天然气水合物形成的方法就是添加化学抑制剂。对几种抑制剂进行比较、优选后指出:工业应用逐渐倾向于使用剂量少、成本低、无毒无害、对环境无污染的 LDHI 替代 THI。然而,LDHI 自身仍存在如过冷度低、活性寿命短、高含水率、单价高等问题,限制了其在工业中的广泛应用。

因此,今后的研究方向应重点放在以下方面:

1)在确保 LDHI 优良性能的情况下,改进制备工艺,降低成本。

2)进一步改良 LDHI 的性能,使其发挥更好的抑制效果。

3)开发新型的 HHI,使之能够满足不同的工况。

4)开发环境友好型的天然气水合物抑制剂。

5)针对工业实际生产工况,加强现场试验,确定 LDHI 的注入浓度、注入量;加强动态监测技术的管理,在气温变化等不确定因素影响下,根据理论注入量和实际用量,建立 LDHI 注入量动态曲线。

6)加强对 LDHI 的回收利用的实验研究,进一步降低成本。

### 参 考 文 献

- [1] PRAVEEN LINGA, ADEBOLA ADEYEMO, PETER ENGLEZOS. Medium-Pressure clathrate hydrate/membrane hybrid process for postcombustion capture of carbon dioxide[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(1):315-320.
- [2] 王宏伟.大牛地气田水合物防治工艺研究[J].*天然气工业*, 2007, 27(1):117-119.
- [3] RAUF YUNUSOV, VLADIMIR ISTOMIN, DMITRY GRITSISHIN, et al. New aspects of hydrate control at northern gas and gas condensate fields of NOVATEK [C]// *Proceedings of the 6th International Conference on Gas Hydrates*. Vancouver: University of British Columbia, 2008.
- [4] PEYTAUVY J L, GLENAT P, BOURG P. Kinetic hydrate inhibitors - sensitivity towards pressure and corrosion inhibitors [C]. Dubai: U A E, 2007, 4-6.
- [5] CLARK LW, ANDERSON J. Development of effective combined kinetic hydrate inhibitor/corrosion inhibitor (KHI/CI) Products [C]// *The 17th International Oil Field Chemistry Symposium*. Geilo, Norway, 2006.
- [6] 唐翠萍,樊栓狮.聚乙烯吡咯烷酮抑制水合物生成研究[J].*天然气工业*, 2006, 26(3):125-128.
- [7] 唐翠萍,李清平,杜建伟,等.组合天然气水合物抑制剂的能及经济性研究[J].*西南石油大学学报:自然科学版*, 2009, 31(2):135-138.
- [8] JU DONG LEE, PETER ENGLEZOS. Enhancement of the performance of gas hydrate kinetic inhibitors with polyethylene oxide [J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60, 5323-5330.
- [9] JU DONG LEE, HUI JIE WU, PETER ENGLEZOS. Cationic starches as gas hydrate kinetic inhibitors [J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62, 6548-6555.
- [10] ZENG H, MOUDRAKOVSKI I L, RIPMEESTER J A, et al. Effect of antifreeze protein on nucleation, growth and memory of gas hydrates [J]. *A I Ch E*, 2006, 52(9):3304-3309.
- [11] YORK J D, ABBAS FIROOZABADI. Comparing effectiveness of rhamnolipid biosurfactant with a quaternary ammonium salt surfactant for hydrate anti-agglomeration [J]. *PCB*, 2008, 112(3):845-851.
- [12] 徐勇军,曾亚龙,杨晓西,等.盐对气体水合物防聚剂作用的影响[J].*精细化工中间体*, 2008, 38(1):62-65.
- [13] DEAN LOVELL, CONOCO CANADA, MAREK PAKULSKI. Hydrate inhibition in gas wells treated with two low dosage hydrate inhibitors [C]// *SPE75668-MS*. Calgary: SPE, 2002.
- [14] SZYMCZAK S, PAKULSKI M, HIGGINS T, et al. Chemical compromise: A thermodynamic and low-dose hydrate-inhibitor solution for hydrate control in the gulf of mexico [C]// *SPE96418-MS*. Houston: SPE, 2005.
- [15] 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.
- [16] High efficiency hydrate inhibitor (HEHI) system [R]. Houston: BJ Chemical Services Company, 2006.
- [17] LOVELL DEAN, PAKULSKI MAREK. Two low-dosage hydrate inhibitors [J]. *Journal of petroleum technology*, 2003, 55(4):65-68.
- [18] 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剂技术[J].*国外油田工程*, 2005, 21(10):14-16.

(收稿日期 2009-07-23 编辑 何明)