

油气田水合物 形成机理及抑制剂的研究进展

孙也¹ 刘宏菊¹ 罗莎莎¹ 韩宁²

(1. 北京航空航天大学环境工程系; 2. 中国石油华北油田公司采油工艺研究院)

摘要 通过介绍水合物的结构、形成机理及形成这种物质所带来的弊端,指出了研究合理的水合物抑制剂,在油气田发展环境保护中具有重要的理论和现实意义。同时根据水合物生成条件及主要防治措施,针对现有水合物抑制剂的种类及应用特点,提出了油气田水合物抑制剂研究的发展方向。

关键词 水合物结构 形成机理 抑制剂 研究进展

0 引言

水合物 (Hydrate) 是在一定条件 (温度、压力、气体饱和度、水的盐度、pH 值) 下, 由于水分子的氢键所形成的笼型结构空穴, 捕捉到一些甲烷等小分子气体, 其外表类似于冰的笼型晶体化合物。

水合物的形成是石油天然气开采和集输等施工过程中的一大障碍。在油气田, 天然气和水在小于零度至 30℃ 时均可形成水合物。它不仅会堵塞井筒、管线、阀门和设备, 而且还影响天然气的开采、集输和加工等正常运转, 严重时甚至使管线乃至整个油井报废。我国常用的甲醇等热力学抑制剂, 存在耗量大、成本高、处理残留工艺复杂、毒性强等问题, 对环境的发展存在很大的隐患。因此, 研究合理的水合物抑制剂在油气田开发及环境保护中具有重要意义。

1 水合物的结构与形成机理

1.1 水合物的结构

早在 1810 年, Humphry Davy 在伦敦皇家研究院首次合成氯气水合物, 1888 年 Villard 在实验室合成了 CH₄、C₂H₆、C₂H₄ 等的水合物^[1]。此后的一百多年中, 人们通过实验室更深入地认识水合物。

水合物是以水为主体, 客体分子主要是以甲烷为主的小分子气体, 还有烃类中的乙烷、异丁烷、SO₂、N₂、H₂S、CO₂ (甚至还有氧气和氢气) 等多种气体及混合物。目前研究人员能识别的可形成水合物的物质已多达百余种。主体之间有较强的氢键结合, 主客体间无化学计量关系, 主要是以 Vanderwaals 力为作用力。二十世纪五十年代, 两种常见的水合物结构 I、II 型的晶体结构被确立之后, Ripmeester 等人通过核磁共振 (NMR) 和粉末衍射实验, 发现了

表 1 水合物结构参数

| 项 目 | I 型 | | II 型 | | H 型 | | |
|-----------|---|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|--|--------------------------------|
| 晶 系 | 立方晶系 | | 立方晶系 | | 六方晶系 | | |
| 分子式 | 2X · 6Y · 46H ₂ O | | 16X · 8Y · 136H ₂ O | | 3X · 2Y · Z · 34H ₂ O | | |
| 单晶中水分子 | 46 | | 136 | | 34 | | |
| 胞腔种类 | 小 | 大 | 小 | 大 | 小 | 中 | 大 |
| | (X) | (Y) | (X) | (Y) | (X) | (Y) | (Z) |
| 骨架结构 | 5 ¹² | 5 ¹² 6 ² | 5 ¹² | 5 ¹² 6 ⁴ | 5 ¹² | 4 ³ 5 ⁶ 6 ³ | 5 ¹² 6 ⁸ |
| 单晶中胞腔数目 | 2 | 6 | 16 | 8 | 3 | 2 | 1 |
| 胞腔半径 (nm) | 0.395 | 0.433 | 0.391 | 0.473 | 0.391 | 0.406 | 0.571 |
| 典型水合物客体分子 | CH ₄ 、CO ₂ 、C ₂ H ₂ | | 氮气、氧气 | | 环己烷、金刚烷 | | |

第三种常见的水合物的晶体结构H型。三种结构的参数见表1^[2, 3]。

I型结构晶体单位晶格由46个水分子组成,有2个小空腔、6个为大空腔容纳气体分子。其中,小空腔为正五边形十二面体(5^{12}),大空腔是由两个对置的六边形和在它们中间排列的12个五边形构成的十四面体($5^{12}6^2$)。客体分子在空腔中的分布是无序的,水合物晶体不具有严格的理论化学式,是非化学计量的化合物。在油气田中,I型主要存在于深海,II型常见于天然气或凝析油管道。除了上述的三种结构外,随着实验和分析能力的不断提高,新的水合物不断被发现,如二甲醚水合物就是一种新型结构的水合物晶体。

1.2 水合物的形成机理

油气田水合物客体分子主要以甲烷为主,其结构主要以II型结构的水合物为主。油气田的高压(高达25 MPa左右)、低温(极端可达 -35°C 左右)和焦耳-汤姆逊膨胀冷却效应,都将导致气井和集输管网中水合物的形成。

水合物的晶体形成机理通常被看成是复杂的多相结晶过程。由于受到Vanderwaals吸附力的影响,气体分子和周围水分子之间的作用不断稳固,水合物晶核逐渐增大。一旦此晶核与其它晶核接触就会互相吸附形成更大的颗粒。这种结块过程在晶体的胞腔半径达到8~30 nm时,晶块体积就会迅速增大,最终形成固态的天然气水合物。其形成过程如图1。首先,水和气体生成络合态(A),络合态(A)快速生成基本的 5^{12} 型结构(B), 5^{12} 结构沿不同的方向增长生成I或II型结构(C),这种晶核继续增长到临界直径的水合物晶核[D]。

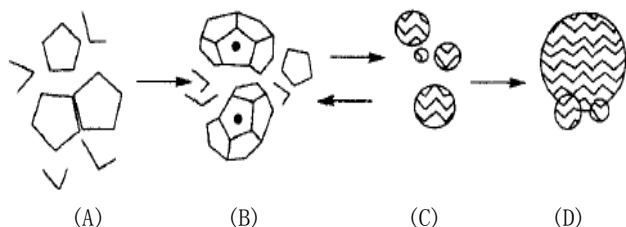


图1 水合物的形成过程^[4]

2 油气田水合物抑制剂的研究

自1934年Hammerschmidt首次发现水合物的生成导致天然气管道堵塞以来,如何抑制水合物的生

成一直是困扰油气田工业的难题。油气田中天然气水合物的生成需要3个条件^[5]:①天然气中含有足够的水分,用以形成笼型结构;②具有一定的高压和低温条件;③有气体存在于脉动紊流等激烈扰动中,或存在酸性气体以及晶核停留在如弯头、孔板、阀门、粗糙的管壁等。

根据对天然气水合物生成条件的研究,水合物的防治措施主要有:除水法、加热法、降压控制法、化学抑制剂法。但一些物理方法受现场条件局限,不能很好地抑制水合物的产生。而化学抑制剂法一方面抑制效果好,另一方面管理和现场操作都相对简单,在油气田中有很广泛的应用。因此,研究更有效、更廉价的抑制剂,对降低油气田开发成本尤为重要。

2.1 热力学抑制剂

采用热力学抑制剂是油气田水合物抑制的最常用方法。这些化学抑制剂能够通过降低水分子的活性,使水合物平衡曲线向较高压力和较低温度移位,从而改变水合物热力学稳定条件。通常使用的化学抑制剂有甲醇、乙二醇(EG)和二甘醇(DEG)几种^[6]。甲醇和乙二醇作为一种高效、低价的热力学抑制剂应用较普遍。研究人员根据鄂尔多斯大牛地气田(低产、高压、出水量大并且矿化度高)的特点进行研究,发现甲醇和乙二醇都可有效地防止水合物冻堵现象,采用甲醇作为抑制剂更有效^[7]。但是,此类抑制剂具有浓度高、处理残留工艺复杂、成本高和毒性强等缺点,不能满足诸如海上油气开采作业等的需求,也不符合环境友好型发展的大趋势。因此,新型抑制剂的研究势在必行。

2.2 新型低用量抑制剂

20世纪90年代以来,油气田水合物抑制剂的研究方向转为开发新型的低用量水合物抑制剂(LDHI)。其优点是用量少、效果好。主要分为动力学抑制剂(Kinetic Hydrates Inhibitor)和防聚剂(Anti-Agglomerant)两大类^[8]。目前,动力学抑制剂已在美国和英国的油气田进行了实验研究。美国德士古公司、英国石油公司、阿科公司等陆上和海上油气田试验了多种新型抑制剂的抑制性能,并收到了良好的效果。

2.2.1 动力学抑制剂

动力学抑制剂(KHI)主要是水溶性聚合物,加入的浓度很低(水相中通常小于1%)。它的抑制作用主要是通过高分子的吸附作用。高分子侧链基团进入水合物笼形成空腔,并于水合物表面形成氢键,吸附在水合物晶体表面,空间上阻止客体气体分子进入水合物空腔,从而延缓或抑制水合物晶核的生长速率,使水合物在一定流体滞留时间内不至于生长过快而发生堵塞^[9]。研究发现,水合物形成抑制时间取决于动力学抑制剂的效能、药剂加量及过冷度。

迄今国内所研究动力学抑制剂主要包括以下几类^[10]:①酰胺类聚合物,该类聚合物是动力学抑制剂中最主要的一类,如聚N-乙烯基己内酰胺等;②酮类聚合物,主要是聚乙烯基吡咯烷酮;③亚胺类聚合物,如聚乙烯基-顺丁二烯二酰亚胺;④二胺类聚合物;⑤有机盐类,如烷基芳基磺酸及其碱金属盐、铵盐等;⑥共聚物类,包括二甲氨基异丁烯酸乙酯等。Gualdron DAG等人^[11]发现抑制剂结构中亲水基团和疏水基团是否平衡比水的动力学对于水合物抑制剂性能起着更大的作用,新型动力学抑制剂与热力学抑制剂相比,会给油气田生产带来更大的经济效益。

2.2.2 防聚剂

1991年,Behar等^[12]人发现在含水油相体系中加入一定量的表面活性剂,能使体系中的水形成稳定的油包水型乳状液,开始了防聚剂的研究。防聚剂(AA)主要是一些表面活性剂和低分子聚合物,通过分散作用防止水合物晶体的聚集,使水合物呈微小颗粒悬浮于烃或油相流体中,随生产流体一起呈浆状输送,不发生沉积或堵塞。防聚剂最大的优点是不受过冷度的影响,虽然比动力学抑制剂开发得晚,但发展迅速。迄今文献中报道的比较典型的防聚剂主要有:溴化物的季铵盐(QAB)、烷基芳香族磺酸盐(Dobanax系列)及烷基聚苷(Dohanol)等^[13]。

防聚剂的性能与油相组成、含水量和水相含盐量有关。一般防聚剂较昂贵,分散性能有限,并与油气体系有很大的关联性,所以目前在油气行业中应用较少。但是由于防聚剂可以促进动力学抑制剂的抑制能力,液态和非挥发性防聚剂也可作为动力学抑制剂的载体溶剂,防聚剂和其他抑制剂或几种防

聚剂复合使用的研究开发也是未来发展方向之一^[14]。

3 前景展望

随着油气生产的不断扩大,我国石油开发领域逐渐向深海进军,油气田水合物的不利影响已日渐突出,并严重危及到钻探和开发的安全生产。因此,研制一种合理、低价的抑制水合物的产品,已成为世界范围内油气田领域关注的问题。

油气田水合物抑制剂研究的未来发展方向:①利用激光、Raman衍射、核磁共振、计算机分子模拟等新技术从微观角度分析水合物分解及形成;②在抑制剂的研究中引入人工智能等新兴科学;③在可靠机理模型的指导下,开发和筛选成本更为低廉、性能优良的新型抑制剂,并使其产业化;④分析现有抑制剂的不同机理及优缺点,趋利避害,研究不同抑制剂复合使用的浓度比例、配伍性、生产成本,协同增效以达到最佳实用效果;⑤加大对抑制剂性能、回收利用等问题的研究以减少对环境的危害,降低后续工艺操作费用。

参考文献

- [1] Kirchner M T, Boese R, Billups W E, et al. Gas hydrate single-crystal structure analyses. *J. Am. Chem. Sci.*, 2004, 126:9407~9412
- [2] Vons M F, Miller H R. On the structure of gas hydrates. *J. Chem. Phys.*, 1951(19):1319~1320
- [3] Ripmeester J A, Ratcliffe C. The NMR studies of clathrate hydrates: New guests for structure II and structure H. *J. Phys. Chem.* 1990, 94:8773~8776
- [4] Christiansen R L, Sloan E D. Mechanisms and Kinetics of Hydrate Formation, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1994, 715:283~305
- [5] 王海霞,陈保东,陈树军.输气管线中水合物的形成及预防[J].*天然气与石油*,2006,24(1):29~32
- [6] Kotkoakie T S, Al-Ubaldi B, Wildeman T R, et al. Inhibition of Gas Hydrates in Water-Based Drilling Muds. *SPE Drill Eng.* 1992, 130~136
- [7] 刘士鑫.气田生产中天然气水合物防治的实验研究及预测[D].成都:西南石油学院硕士论文,2005
- [8] 裘俊红,张金锋.水合物动力学抑制剂研究现状[J].*化学工程*,2004,32(6):23~25
- [9] Makogon T Y, Sloan E D. Mechanism of Kinetic Hydrate Inhibitors[C]. Japan: Proc 4th International Hydrate Conference, 2002

- [10] 吴德娟, 胡玉峰, 杨继涛. 天然气水合物新型抑制剂的研究进展. 天然气工业, 2000, 20(6): 95~97
- [11] Gualdron DAG, Aparicio-Martinez S, Balbuena P B. Computational studies of structure and dynamics of clathrate inhibitor monomers in solution. INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, 2007, 46(1): 131~142
- [12] Behar E, Bourmayer P, Sugier A, et al. Proceedings seventh annual convention GPA. San Antonio, 1991, 12: 115~120
- [13] Dean Lovell, Conoco Canada, Marek Pakulski. Hydrate Inhibition in Gas Wells Treated with Two Low Dosage Hydrate Inhibitors[C]. Canada: Presented at The SPE Gas Technology Symposium held in Calgary, 2002
- [14] Rovetto J, Strobel Timothy A. Is gas hydrate formation thermodynamically promoted by hydrotrope molecules? Fluid Phase Equilibria, 2006, 247(12): 84~89

(收稿日期 2007-11-09)

(编辑 宋淑云)

全国环保厅局长会议在京圆满闭幕

周生贤强调：要站在新的起点上，坚定信心，扎实工作，努力开创环保工作新局面。周生贤指出，2008年是实现“十一五”环保目标的关键之年，任务艰巨。环保系统广大干部职工要以党的十七大精神为指导，深入贯彻落实科学发展观，扎扎实实地把党的十七大和中央经济工作会议提出的各项环保工作任务落到实处。在实际工作中，着重把握以下几个方面：一、提高认识，统一思想。二、明确任务，落实责任。三、改进工作，真抓实干。

当前要着力重点抓好以下工作：一是加快污染减排三大体系建设。要按照国务院批转的主要污染物总量减排统计、监测、考核办法，全面扎实推进三大体系建设，不断总结实践经验，完善管理办法。二是全面启动饮用水源地水质达标工作。各地要抓紧摸清本省辖区内重点城市饮用水源保护情况，制定并实施切实可行的工作计划，落实让江河湖海休养生息的各项政策措施，加强执法监督，严厉打击危及饮用水源安全的各类环境违法行为，切实让广大群众喝上干净的水。三是集中力量搞好污染源普查。要集中人力边普查、边研究，积极探索建立一整套污染源信息动态管理机制，为实施有效管理打下坚实基础。四是加大培训力度，努力提高环保系统干部职工的业务能力和执法水平。

周生贤还强调，全国环保部门的各级领导要以对国家和人民高度负责的态度，恪尽职守，知难而进，团结一致，开拓进取，圆满完成“十一五”环保工作的各项目标任务。

(摘编自 <http://www.zhb.gov.cn> 2008-01-23)