

文章编号: 1000-5862(2018)04-0331-05

不同剪切作用下 VC-713 水溶液水合物抑制性研究

孙金声^{1,2}, 王 韧^{1,2}

(1. 中国石油集团钻井工程技术研究院 北京 102206; 2. 油气钻井技术国家工程实验室 北京 102206)

摘要: VC-713 是一种抑制能力强、应用成熟的水合物动力学抑制剂,其水合物抑制性及抑制机理一直是各国学者研究的热点。通过 600 rpm 和 12 000 rpm 的搅拌剪切作用促使加质量分数为 0.5% 的 VC-713 不同程度地溶解分散于溶液中,进而结合 THF 水合物形成模拟实验(实验条件为常压、温度由 5.0 ℃ 逐渐降至 0.5 ℃)、VC-713 浓度变化监测实验及实时记录的反应釜内实验现象,探明了不同剪切作用下各组 VC-713 水溶液的水合物抑制性,并对其内在影响机理进行分析。结果表明:VC-713 可通过吸附、包裹作用抑制水合物成核及生长,且相对更好地溶解分散于溶液内的 VC-713 能够更为有效地抑制水合物的形成。

关键词: 剪切作用; VC-713 水溶液; THF 水合物; 成核及生长; 抑制性; 抑制机理

中图分类号: TE 65 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.04.01

0 引言

天然气水合物作为一种潜力巨大的清洁替代能源,是当前学术界、政府及企业所关注的热点^[1-2]。但在工业生产中,水合物的形成可能会带来严重的危害^[3-9]。现代油气工业普遍使用热力学抑制剂通过改变水合物相平衡条件的方法彻底抑制水合物的形成,但热力学抑制剂具有加量多、成本高、污染性强等弊端。因此,各国科研工作者将研发的重点放在了加量少、环保性好的动力学抑制剂上^[10-11]。其中,3 聚物抑制剂 Gaffix VC-713 polymer(由 *N*-乙烯基吡咯烷酮、*N*-乙烯基己内酰胺和二甲基胺基-甲基丙烯酸组成的 3 聚物,简称为 VC-713)的水合物抑制性明显强于 2 聚物和单聚物抑制剂,是一种应用较为成熟和广泛的水合物动力学抑制剂^[10,12]。已有研究表明,VC-713 抑制水合物形成的机理可能与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)较为相似^[13-15],即通过对未闭合的水分子所形成笼型结构的吸附,阻碍客体分子进入笼型结构进而抑制水合物成核^[16-17];以及吸附和包裹于水合物晶体颗粒表面,阻止其与客体分子和水分子进一步接触从而抑制水合物生长^[18]。

依据上述机理可以推测,由于 VC-713 在溶液中的溶解分散情况决定了其水化分子聚集体的尺寸

以及聚集体运移过程中的拉伸强度(即聚集体断裂剥离出来所需要克服的阻碍)等^[19-20],所以很可能会对其水合物抑制性产生影响。为证实这一推论并揭示 VC-713 抑制水合物形成的内在机理,本文在 600 rpm 和 12 000 rpm 的搅拌剪切作用下配制得到质量浓度为 0.5% 的 VC-713 水溶液,进而通过四氢呋喃(THF)水合物形成模拟实验评价各组溶液的水合物抑制性,并根据实验过程中 VC-713 浓度的变化情况对影响机理进行分析。所得成果对水合物动力学抑制剂的研发和实际应用皆具有重要参考价值。

1 实验

1.1 实验材料与装置

实验材料包括美国国际特品公司(ISP)生产的 VC-713,国药集团化学试剂有限公司生产的 THF,以及使用品冠超纯水机制备的超纯水(电阻率 $\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,简称为 UPW)。THF 水合物形成模拟实验使用实验室自主研发的实验系统完成(见图 1),其中温度传感器精度为 $\pm 0.03 \text{ }^{\circ}\text{C}$,数据采集频率为每 3 秒 1 次。实验过程中使用带有滤网(网眼直径约为 $100 \text{ }\mu\text{m}$,避免取样时将水合物移取出来)的取样筒对反应容器内液样进行取样,然后利用岛津

收稿日期: 2018-04-23

基金项目: 国家重大科技专项(2016ZX05020004-002)资助项目。

作者简介: 孙金声(1965-),男,江西于都人,中国工程院院士,俄罗斯科学院院士,教授级高工,博士,主要从事油气井工程钻井液与储层保护技术研究。E-mail: sunjdsdri@cnpc.com.cn

牌 UV-1800 型紫外-可见分光光度计(测试波长范围为 190 ~ 1 100 nm) 测试所取样品的吸光度,进而得出测样内 VC-713 浓度的变化情况. 在各组实验过程中,利用高清摄像机实时记录反应容器内的实验现象.

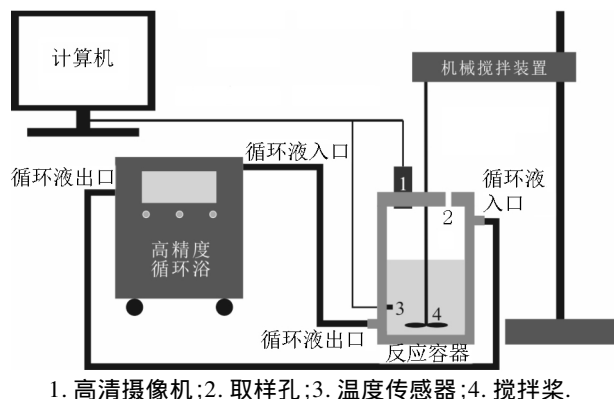


图 1 实验装置示意图

1.2 实验方法

1.2.1 THF 水合物形成模拟实验 为研究不同剪切速率下配制所得 VC-713 水溶液水合物抑制性的差异,本文在常压、变温条件下进行了 THF 水合物形成模拟实验(每组实验均重复 3 次以保证实验的可重复性,文中所示的各项数据均为多次实验所得平均值);质量浓度为 0.5% 的 VC-713 水溶液分别在 600 rpm 和 12 000 rpm 的剪切作用下制得. 各组实验待测液样的质量均为 500 g(约 510 mL),THF 与 UPW 的质量比为 19:81(理想条件下溶液可全部形成 THF 水合物^[21]). 实验步骤如下:

1) 在剪切速率为 600 rpm、时间为 2.0 h 的条件下配制一定量的 VC-713 水溶液,当需要 VC-713 更好地溶解分散于体系中时,还需利用高速搅拌装置在 12 000 rpm 的条件下,对已得 VC-713 水溶液进行为时 20.0 min 的搅拌;

2) 将 VC-713 水溶液注入反应容器,然后启动控温装置、温度监测系统及机械搅拌装置. 待溶液温度在 300 rpm 的动态搅拌条件下降至并稳定为 5.0 °C 后注入 THF,直至溶液温度再次稳定在 5.0 °C(常压下此温度条件 THF 水合物无法形成^[22]);

3) 设置控温装置使溶液温度逐渐降至 0.5 °C,

并将机械搅拌装置的搅拌速度降至 150 rpm,与此同时打开高清摄像机实时记录实验现象.

1.2.2 VC-713 浓度监测实验 若 VC-713 抑制水合物生长机理与 PVP 相同^[14-15],则在水合物形成过程中,随着水合物形成量的增长,尚未参与水合物形成的溶液中,VC-713 的浓度必定会有所降低^[23]. 因此,本文在各组实验 THF 水合物开始形成之后每隔 20 min 对被测液样进行 1 次取样,再利用紫外-可见分光光度计对所取样品中 VC-713 的吸光度进行测试的方法监测溶液中 VC-713 浓度的变化情况;各组实验溶液取样次数均共计 6 次,且每次所取样品均约为 7.0 mL(可供 1 次测试使用,为保证各组实验在相同条件下进行,UPW + THF 体系同样按此方法进行取样).

2 实验数据

2.1 水合物抑制性评价

图 2 为各组实验反应容器内温度的变化曲线. 根据图 2 可获取各组实验中 THF 水合物形成的诱导时间(采用广义方法进行判定,即实验开始至水合物开始形成所经历的实验时间^[24])、过冷度条件(已知动力学抑制剂的添加不影响水合物相平衡条件^[13 25-26],常压条件下 THF 水合物形成的相平衡温度为 4.40 °C^[22])及最高升温值等实验数据(见表 1). 由表 1 可知,测样中含有不同加量的 VC-713 时,水合物形成的诱导时间均有所延长,过冷度均有所增大,并且水合物形成放热所导致的温度升高值均有所减小.

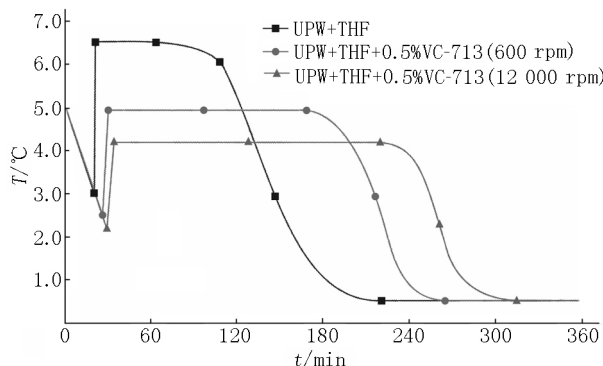


图 2 各组实验体系温度随时间的变化曲线

表 1 各组实验所得实验数据

测样	诱导时间/min	过冷度条件/°C	最高升温值/°C
UPW + THF	20.00 ± 1.20	1.40 ± 0.15	3.50 ± 0.11
UPW + THF + 0.5% (600 rpm)	26.51 ± 0.52	1.91 ± 0.12	2.41 ± 0.15
UPW + THF + 0.5% (12 000 rpm)	29.24 ± 1.58	2.25 ± 0.23	2.02 ± 0.08

由于依据图2中温度曲线无法判定水合物完全形成的时间,所以需根据实时记录釜内实验现象的视频数据判断得出这一实验参数.图3为各组实验过程中反应釜内实验现象的记录.已知各组溶液中 THF 与 UPW 的质量比均为 19:81,且 VC-713 的添加不会影响水合物的形成量^[13,25-26],所以假定各组实验所测液样最终全部形成 THF 水合物,那么水合物的形成量便可用参与反应的 THF 质量进行表征.水合物平均形成速率可由 $v = \Delta n / t$ 计算得出,其中 v 为 THF 水合物平均形成速率 ($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$); Δn 为 THF 的消耗量 (g); t 为水合物开始至停止形成所经

历的时间 (min).

各组实验溶液取样次数及取样量均相同,所以可计算得出各组实验参与水合物形成 THF 的质量约为 53.82 g (依据溶液的质量与体积比计算所得),再由图3中读取各组实验的 t 值,进而计算可得表1中各组实验的 v 值依次约为 0.41、0.28 和 $0.22 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$.总结得出,在 VC-713 质量分数为 0.5% 的情况下,利用高速搅拌配制而成的溶液中相对于利用低速搅拌配制而成的溶液中,水合物形成的诱导时间有 10.30% 的延长,形成速率有 21.43% 的减缓,水合物形成的过冷度也有 17.80% 的增大.

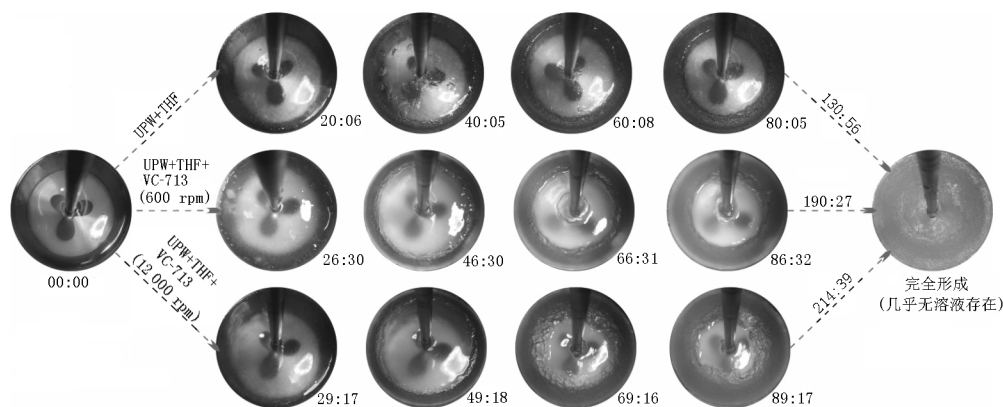


图3 各组实验反应容器内的实验现象

2.2 VC-713 浓度变化情况

各组实验过程中,被测液样内 VC-713 浓度的变化情况可使用 $A = \varepsilon cl$ 计算得出^[27],其中 A 为吸光度 (直接测得); ε 为吸收系数 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$); c 为待测物质浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); l 为溶液厚度 (直接测得 μm).已知各组溶液中 VC-713 初始浓度 (c 值),且通过测试基样 (UPW + VC-713) 可得到 A 值与 l 值 (当 $l = 227 \text{ nm}$ 时 A 值达到峰值),从而可计算得出 VC-713 所特有的 ε 值;在得出 ε 值的情况下,便可计算得到各组实验不同时间点所取液样中 VC-713 的浓度,实验结果如图4所示.

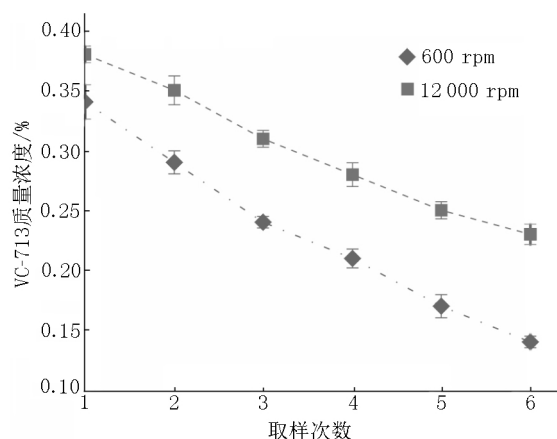


图4 各组实验中 VC-713 浓度随水合物生长的变化情况

由图4可知,各组实验随着 THF 水合物的形成,反应釜内未参与水合物形成的溶液中 VC-713 的浓度均逐渐降低,但对于利用高速搅拌配制而成的溶液而言,VC-713 浓度降低的速率相对缓慢且降低幅度相对较小.

3 分析与讨论

分析上述实验结果可知,通过对溶液进行高速搅拌进而使得 VC-713 更好地溶解分散于体系中,会一定程度地增强 VC-713 这一水合物动力学抑制剂的水合物抑制性,具体表现为 THF 水合物形成的诱导时间有所延长、形成速率有所减慢、过冷度有所增大.水合物形成诱导时间的延长和过冷度的增大,说明 VC-713 在溶解分散更佳的条件能够更为有效地抑制水合物成核.本文利用增大剪切速率的方法促使 VC-713 更好地溶解分散于体系内,VC-713 水化分子聚集体的拉伸强度会在高速率的剪切作用下有所减小^[20],更容易断裂剥离并运移至未闭合的笼型结构表面,因此促使 VC-713 更好地抑制了水合物成核.

已知 VC-713 在其所带有内酰胺环的影响下对亲水性的水合物晶体颗粒会有一定的吸附作用,而

且 VC-713 具有成膜性^[15],这些很可能会促使 VC-713 以薄膜的形态包裹于水合物晶体颗粒及晶体颗粒聚集体的表面,进而抑制水合物生长.为证实这一推测,本文对各组实验过程中未参与水合物形成的溶液内 VC-713 浓度变化情况进行监测发现,随着 THF 水合物形成量的增大,溶液内 VC-713 的浓度逐渐降低(见图 4),说明水合物的形成消耗了一定量的 VC-713,这一情况正是 VC-713 吸附及包裹水合物所引起的(与 PVP 抑制水合物生长机制相似^[23]),此研究成果很好地证实了前述推测,明确了 VC-713 抑制水合物生长的动力学机制.

值得注意的是,VC-713 于体系内的溶解分散情况相对更好时,水合物的形成速率相对较低,说明 VC-713 抑制水合物生长的能力相对较强.分析图 4 可以得出,在 VC-713 溶解分散更佳的情况下,随着水合物形成,VC-713 的消耗速率相对较为缓慢,即未参与水合物形成的溶液中 VC-713 的浓度相对较高,从而有利于抑制水合物的进一步生长.之所以 VC-713 溶解分散情况更佳其在水合物生长过程中的消耗速率更慢,很可能与其水化分子在溶液中所形成聚集体的尺寸直接相关.当 VC-713 水化分子在溶液中所形成骨架结构的孔隙空间中有 THF 水合物形成后,受高速率剪切作用影响的断裂剥离难度及尺寸相对较小的 VC-713 水化分子聚集体,能够更容易且更快速地向 THF 水合物晶体颗粒或晶体颗粒聚集体附近运移,进而吸附并包裹于它们的表面抑制水合物进一步生长,而且受水化分子聚集体比表面积相对更大的影响,较少量的 VC-713 便可将水合物晶体颗粒或晶体颗粒聚集体完全包裹,降低了 VC-713 的消耗量和消耗速率.

4 结论

本文利用不同速率的搅拌剪切作用促使加质量分数为 0.5% 的 VC-713 不同程度地溶解分散于溶液中,进而在常压、变温并伴有机械搅拌的动态条件下,以 UPW + THF 体系中 THF 水合物形成的诱导时间、过冷度条件以及水合物平均形成速率等参数为基础,结合水合物形成过程中 VC-713 浓度变化测试和实时记录实验现象等多种实验方法,研究了利用不同剪切速率配制而得的 VC-713 水溶液对 THF 水合物形成的影响,并明确了 VC-713 抑制水合物成核及生长的内在机理,所得结论总结如下:

1) 相对更好地溶解分散于体系内的 VC-713 能够更为有效地抑制水合物的成核和生长,水合物形

成诱导时间延长了 10.30%,形成速率减缓了 21.43%,并且水合物形成的过冷度条件也有 17.80% 的增大;

2) 受 VC-713 所带内酰胺环及其成膜性的影响,VC-713 可通过吸附和包裹作用抑制水合物的成核和生长;当 VC-713 于体系内溶解分散情况不同时,其水化分子聚集体的比表面积和聚集体之间的断裂剥离难度均有所不同,这些差异很可能在空间与时间上决定了 VC-713 水溶液的水合物抑制性.

5 参考文献

- [1] Sloan E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates [J]. *Nature*, 2003, 426 (6964): 353-363.
- [2] Sloan E D. Introductory overview: Hydrate knowledge development [J]. *American Mineralogist*, 2004, 89 (8/9): 1155-1161.
- [3] Lingelem M N, Majeed A I, Stange E. Industrial experience in evaluation of hydrate formation, inhibition and dissociation in pipeline design and operation [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1994, 715 (1): 75-93.
- [4] Sum A K, Koh C A, Sloan E D. Clathrate hydrates: from laboratory science to engineering practice [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009, 48 (16): 7457-7465.
- [5] 王韧, 宁伏龙, 刘天乐, 等. 游离甲烷气在井筒内形成水合物的动态模拟 [J]. *石油学报*, 2017, 38 (8): 963-972.
- [6] Ning Fulong, Zhang Ling, Tu Yunzhong, et al. Gas-hydrate formation, agglomeration and inhibition in oil-based drilling fluids for deep-water drilling [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2010, 19 (3): 234-240.
- [7] McConnell D R, Zhang Zijian, Boswell R. Review of progress in evaluating gas hydrate drilling hazards [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2012, 34 (1): 209-223.
- [8] Sloan E D. A changing hydrate paradigm—from apprehension to avoidance to risk management [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 228 (3): 67-74.
- [9] 阮徐可, 李小森, 杨明军, 等. 天然气水合物二次生成及渗透率变化对降压开采的影响 [J]. *石油学报*, 2015, 36 (5): 612-619.
- [10] 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.
- [11] Kamal M S, Hussein I A, Sultan A S. Application of various water soluble polymers in gas hydrate inhibition [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 60 (1): 206-225.

- [12] Sharifi H ,Ripmeester J ,Walker V K ,et al. Kinetic inhibition of natural gas hydrates in saline solutions and heptane [J]. *Fuel* 2014 ,117 (Part A) :109-117.
- [13] Lederhos J P ,Long Jinping ,Sum A ,et al. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates [J]. *Chemical Engineering Science* ,1996 ,51 (8) :1221-1229.
- [14] Koh C A ,Westacott R E ,Zhang Wu ,et al. Mechanisms of gas hydrate formation and inhibition [J]. *Fluid Phase Equilibria* 2002 ,194-197 (22) :143-151.
- [15] Peng Baozi ,Sun Changyu ,Liu Peng ,et al. Interfacial properties of methane/aqueous VC-713 solution under hydrate formation conditions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science* 2009 ,336 (2) :738-742.
- [16] Carver T J ,Drew M G B ,Rodger P M. Inhibition of crystal growth in methane hydrate [J]. *Journal of the Chemical Society ,Faraday Transactions* ,1995 ,91 (19) :3449-3460.
- [17] Ohno H ,Moudrakovski I ,Gordienko R ,et al. Structures of hydrocarbon hydrates during formation with and without inhibitors [J]. *The Journal of Physical Chemistry A* , 2012 ,116 (5) :1337-1343.
- [18] Zeng Huang ,Lu Hailong ,Huva E ,et al. Differences in nucleator adsorption may explain distinct inhibition activities of two gas hydrate kinetic inhibitors [J]. *Chemical Engineering Science* 2008 ,63 (15) :4026-4029.
- [19] Zhang Ling ,Sun Huicui ,Han Bo ,et al. Effect of shearing actions on the rheological properties and mesostructures of CMC ,PVP and CMC + PVP aqueous solutions as simple water-based drilling fluids for gas hydrate drilling [J]. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources* ,2016 , 14 (3) :86-98.
- [20] 宋肖肖. 聚驱分注近井地带注入液机械降粘研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学 2016.
- [21] Conrad H ,Lehmkühler F ,Sternemann C ,et al. Tetrahydrofuran clathrate hydrate formation [J]. *Physical Review Letters* 2009 ,103 (21) :218-301.
- [22] Sloan E D ,Koh C A. Clathrate hydrates of natural gases [M]. 3rd ed. Boca Raton: Crc Press Inc 2007.
- [23] Inall J ,Pasiels J ,Posteraro D ,et al. Profiling the concentration of the kinetic inhibitor polyvinylpyrrolidone throughout the methane hydrate formation process [J]. *Energy and Fuels* 2015 ,29 (4) :2329-2335.
- [24] Skovborg P ,Ng H J ,Rasmussen P ,et al. Measurement of induction times for the formation of methane and ethane gas hydrates [J]. *Chemical Engineering Science* ,1993 ,48 (3) :445-453.
- [25] Notz P K ,Bumgartner S ,Schaneman B D ,et al. The application of kinetic inhibitors to gas hydrate problems [J]. *SPE Production and Facilities* ,1995 ,11 (4) :719-730.
- [26] Phillips N J ,Grainger M. Development and application of kinetic hydrate inhibitors in the North Sea [R]. In: *SPE Gas Technology* ,Calgary ,Alberta ,Canada ,15-18 March , 1998.
- [27] Chang R. Physical chemistry for the chemical and biological sciences [M]. Sausalito: University Science Books , 2000.

The Hydrate Inhibition of VC-713 Solutions at the Different Shearing Action

SUN Jinsheng^{1,2} ,WANG Ren^{1,2}

(1. China National Petroleum Corporation Engineering Technology R & D Company Limited ,Beijing 102206 ,China;

2. National Engineering Laboratory for Oil & Gas Drilling Technology ,Beijing 102206 ,China)

Abstract: VC-713 is a strongly inhibitive ,widely used hydrate kinetic inhibitor ,its hydrate inhibition and inhibition mechanism are hot point questions all along. In this paper ,VC-713 with the amount of 0.5wt% is dissolved and dispersed into the solutions at the different shearing action (the shear rate is 600 rpm and 12 000 rpm respectively) , then the hydrate inhibition of VC-713 is discovered and its inherent inhibition mechanism is also analyzed by conducting simulation experiment on THF hydrate formation (normal pressure ,temperature from 5.0 °C gradually down to 0.5 °C) ,monitoring experiment of concentration variation of VC-713 ,and real-time recordings of experimental phenomenon. The results show that VC-713 inhibits hydrate nucleation and growth by the function of absorbing and wrapping effects ,and the better dissolved and dispersed VC-713 can inhibit hydrate formation more effectively.

Key words: shearing action ; VC-713 solution ; THF hydrate ; nucleation and growth ; inhibition ; inhibition mechanism

(责任编辑: 刘显亮)