

文章编号:2095-0411(2017)06-0032-09

三元聚合物的甲烷水合物动力学抑制剂的 制备及评价

丁 嘉¹,巢 磊¹,周诗崇²,朱云华²,李 工¹

(1.常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164;2.常州大学 石油工程学院,江苏 常州 213016)

摘要:用 N-乙烯基吡咯烷酮、顺丁烯二酸酐、丙烯酰胺和 α -甲基丙烯酸为单体合成了三元聚合物的动力学抑制剂 P(NVP/MAH/AM)和 P(NVP/MAH/MAA),并采用 FT-IR 和 GPC 等对其进行表征。考察了抑制剂的质量分数、反应初始压力、过冷度等对甲烷水合物生成过程的影响以及复配后的性能。结果表明:随着抑制剂质量分数的增加,诱导时间明显增加,与纯水体系相比未改变 CH_4 耗气量,其中 P(NVP/MAH/AM)的抑制性能优于 P(NVP/MAH/MAA),质量分数为 1.5×10^{-3} 的 P(NVP/MAH/AM)诱导时间达到 245min,其与热力学抑制剂复配后可进一步提高抑制性能,质量分数为 1.5×10^{-3} 的 P(NVP/MAH/AM)与 1.0×10^{-1} 的乙二醇复配后使用时,诱导时间可达到 900min。

关键词:三元聚合物;动力学抑制剂;制备;甲烷水合物;诱导时间

中图分类号:TE 869

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.06.005

Preparation and Evaluation of Terpolymer Methane Hydrate Kinetic Inhibitors

DING Jia¹, CHAO Lei¹, ZHOU Shidong², ZHU Yunhua², LI Gong¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

Abstract: P(NVP/MAH/AM) and P(NVP/MAH/MAA) which were kinetic inhibitors with terpolymer were synthesized using N-vinyl pyrrolidone, maleic anhydride, acrylamide and α -methacrylic acid and were characterized by FT-IR and GPC. The effects of inhibitor mass fraction, initial pressure and undercooling were researched for the formation process of CH_4 hydrate. The compound performance of kinetic inhibitors was also evaluated. The results showed that induction time increase significantly along with inhibitor mass fraction increasing, but CH_4 consumption was not changed. The inhibition ability of P(NVP/MAH/AM) was better than P(NVP/MAH/MAA), and the induction time was 245min for P(NVP/MAH/AM) aqueous solution with mass fraction of 1.5×10^{-3} . The inhibiting

收稿日期:2017-02-28。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(60572010)。

作者简介:丁嘉(1989—),男,江苏镇江人,硕士生。通讯联系人:李工(1958—), E-mail:ligong136@126.com

properties can be further improved after the combination of kinetic inhibitors and thermodynamic inhibitors. When P(NVP/MAH/AM) aqueous solution with mass fraction of 1.5×10^{-3} was mixed with glycol aqueous solution with mass fraction of 1.0×10^{-1} , the induction time was 900 min.

Key words: terpolymer; kinetic inhibitors; synthesis; methane hydrate; induction time

在天然气的开采和储运过程中,天然气与水分子能形成冰雪状固态水合物,堵塞管道和设备,影响正常生产^[1]。添加抑制剂是防治水合物的主要方法之一。常见的抑制剂主要分为热力学抑制剂、动力学抑制剂以及防聚剂^[2-7]。其中热力学抑制剂通过改变水分子和气体分子之间的热力学条件,抑制水合物的生成,但热力学抑制剂存在质量分数高(0.1~0.6)、用量大、有腐蚀性以及对环境污染等缺点。例如实际生产中,使用热力学抑制剂甲醇防治水合物,添加量约为水相质量的40%,仍需对管线实时监控,当有水合物生成时,需要额外注入甲醇。防聚剂一般只适用于油水混合体系,且价格昂贵,限制了其使用。为了满足当前工业安全、环保、低成本的需要^[8],水合物的抑制研究转向开发具有低用量、高效率、经济环保等优点的新型动力学抑制剂^[9-10]。例如动力学水合物抑制剂PVP,添加量约为水相质量的2.38%,即可达到良好的效果^[11]。常用的动力学抑制剂用量一般为质量分数 $1.0 \times 10^{-2} \sim 5.0 \times 10^{-2}$,目前,三元聚合物动力学抑制剂的研究较少,为了研制出用量更低,抑制效果更优良的高效水合物抑制剂,本文通过溶液聚合,以N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、顺丁烯二酸酐(MAH)、丙烯酰胺(AM)和 α -甲基丙烯酸(MAA)为单体,合成三元聚合物动力学水合物抑制剂P(NVP/MAH/AM)和P(NVP/MAH/MAA),在NVP环状骨架上引入了能与水分子形成氢键的酰胺基等活性基团,可增强其对水合物的抑制能力,通过气体水合物评价装置考察其对甲烷水合物的抑制性能和各种因素的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:N-乙烯基吡咯烷酮(NVP,AR,阿拉丁公司);顺丁烯二酸酐(MAH,AR,上海凌峰化学试剂有限公司); α -甲基丙烯酸(MAH,AR,江苏永化精细化学品有限公司);丙烯酰胺(AM,CP,上海凌峰化学试剂有限公司);偶氮二异丁氰(AIBN,CP,上海试四赫维化工有限公司);无水乙醇(AE,AR,国药集团化学试剂有限公司);四氢呋喃(THF,AR,永华化学科技有限公司);CH₄(纯度99.9%,常州市京华工业气体有限公司)。

仪器:回流冷凝管,三颈烧杯,温度计,油浴锅,机械搅拌器。

1.2 合成方法与表征

P(NVP/MAH/AM)的合成:采用溶液聚合,在氮气保护下将N-乙烯基吡咯烷酮、顺丁烯二酸酐与丙烯酰胺按质量比4:3:3混合,AIBN为引发剂,无水乙醇为溶剂。加入到带有温度计、搅拌装置、冷凝管的三口烧瓶中。其中AIBN用量为N-乙烯基吡咯烷酮质量的5%,无水乙醇与N-乙烯基吡咯烷酮质量比为5:1。开动磁力搅拌,待原料充分溶解并混合均匀,迅速升温至80℃并持续反应8h。反应结束后降至室温,将反应产物在烘箱中于45℃下干燥至恒重,用四氢呋喃溶解粗产品,再用正己烷洗涤,最后在真空干燥箱中45℃干燥至恒重,得到白粉末状产品,并命名为P(NVP/MAH/AM)。

P(NVP/MAH/MAA)的合成:合成方法与P(NVP/MAH/AM)相同,其中N-乙烯基吡咯烷酮、顺丁烯二酸酐与甲基丙烯酸按质量比为4:3:4,AIBN用量为N-乙烯基吡咯烷酮质量的5%,无水乙醇与N-乙烯基吡咯烷酮质量比为5:1。反应制得白色粉末状产品,并命名为P(NVP/MAH/MAA)。

采用日本岛津 FTIR-8400S 红外光谱仪对合成的产品进行分析,溴化钾压片制样。采用美国 WATERS 公司 WATERS 2414 凝胶色谱仪测定样品的相对平均分子质量 M_n 和相对分子质量分布系数,以四氢呋喃为溶剂,进样量 $100\mu\text{L}$,运行时间 40min。采用德国 KRUSS 公司 K-11 型界面张力仪测试抑制剂水溶液表面张力。采用德国 HAAKE 公司 RS600 哈克流变仪测试抑制剂水溶液黏度。

1.3 抑制性能评价装置与试验步骤

天然气水合物抑制剂评价实验装置如图 1 所示。该装置主要由恒温水浴系统,可视反应釜,搅拌装置和数据采集系统组成。反应釜承压 20MPa,温度控制范围 $-10\sim 90^\circ\text{C}$,反应釜容积 500mL,搅拌速度 $0\sim 1\,500\text{r/min}$ 。

将抑制剂与蒸馏水配置成所需浓度的水溶液,实验前用蒸馏水以及待测溶液清洗高压釜 3 次,将 170g 抑制剂溶液直接注入反应釜内并通入 CH_4 气体驱赶系统内的空气。设定恒温水浴温度,开始降温并打开循环。待温度达到预设值时,打开气源进气阀门向反应釜内缓慢进气。压力达到设定值时关闭进气阀,打开搅拌,开始实验。通过反应釜视窗观察 CH_4 水合物生成情况,利用数据采集装置记录实验数据。本文通过压力变化确定诱导时间,即绘制实验测得压力参数随时间的变化曲线,诱导时间即为系统压力从稳定开始至压力随时间变化曲线的拐点需要的时间。反应时间为系统压力从稳定开始至最终不再变化即水合物完全生成所需要的时间。耗气量根据实际气体的状态方程计算

$$pv = ZnRT$$

式中: p 为气体压力,Pa; T 为气体温度,K; v 为气体体积, $0.5\times 10^3\text{m}^3$; Z 为压缩因子,0.86; n 为气体物质的量,mol; R 为气体常数, $8.314\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ 。

2 结果与讨论

2.1 抑制剂的表征结果及抑制剂水溶液的表面张力与黏度

图 2 为合成的 $\text{P}(\text{NVP}/\text{MAH}/\text{AM})$ 的红外(IR)谱图。可知 $3\,210\text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{N}-\text{H}-$ 的伸缩振动吸收峰, $1\,720\text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{C}=\text{O}-$ 键的强吸收峰, $1\,660\text{cm}^{-1}$ 处为吡咯烷酮环上的 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰, $1\,284\text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{C}-\text{N}$ 链伸缩振动吸收峰, $1\,420\text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_2-$ 剪式弯曲振动吸收峰,上述结果说明产物中存在环状结构,即吡咯烷酮环,且 $1\,640\text{cm}^{-1}$ 处未出现 $-\text{C}=\text{C}-$ 键的吸收峰,表明三种单体 $-\text{C}=\text{C}-$ 键断裂,发生了聚合。 $\text{P}(\text{NVP}/\text{MAH}/\text{AM})$ 为白色粉末状固体,由 GPC 测试表明 $M_n=29\,084$,相对分子质量分布系数为 2.89。

图 3 为合成的 $\text{P}(\text{NVP}/\text{MAH}/\text{MAA})$ 的 IR 谱图。可以看出 $1\,721\text{cm}^{-1}$ 处有 $-\text{C}=\text{O}-$ 键的强吸收峰, $1\,658\text{cm}^{-1}$ 处为吡咯烷酮环上的 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动吸收峰, $1\,420\text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CH}_2-$ 剪式弯曲振动吸

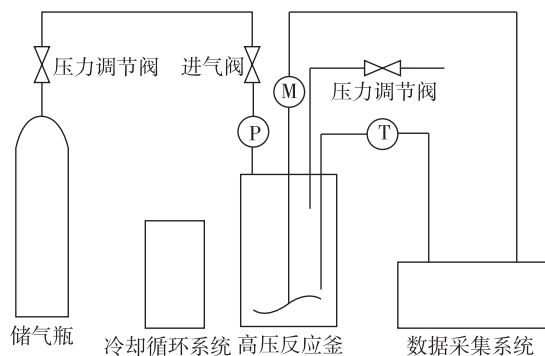


图 1 气体水合物抑制剂性能评价装置示意图

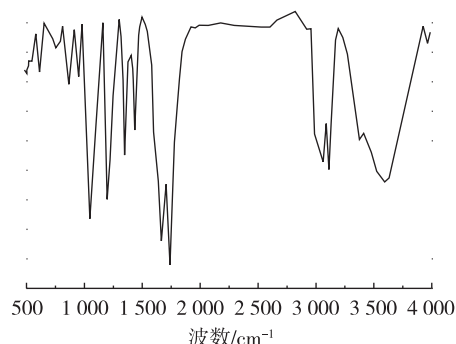


图 2 $\text{P}(\text{NVP}/\text{MAH}/\text{AM})$ 的红外光谱图

收峰, $1\,284\text{cm}^{-1}$ 处为 $-\text{C}-\text{N}$ 链伸缩振动吸收峰, 930cm^{-1} 处为 $-\text{O}-\text{H}$ 的面外振动吸收峰, 且 $1\,640\text{cm}^{-1}$ 处未出现 $-\text{C}=\text{C}-$ 键的吸收峰, 表明 3 种单体 $-\text{C}=\text{C}-$ 键断裂, 发生了聚合。P(NVP/MAH/MAA) 为白色粉末状固体, 由 GPC 测试表明 $M_n=30\,145$, 相对分子质量分布系数为 3.10。

溶液的表面张力对水合物的形成有重要的影响^[12-15], 图 4 为两种抑制剂水溶液在不同温度和质量分数时的表面张力, 由图 4(a) 中可见, 在相同温度和质量分数为 $9.0 \times 10^{-4} \sim 1.1 \times 10^{-3}$, P(NVP/MAH/AM) 水溶液的表面张力随溶液质量分数浓度增大而减小, 但超过 1.1×10^{-3} 时, 表面张力略有上升并趋于稳定。在同一质量分数时, 随温度升高, 表面张力逐渐下降, 但降幅较小。在 10°C 和质量分数为 1.3×10^{-3} 时, 表面张力最低, 为 64.0mN/m 。由图 4(b) 可知, 不同温度和质量分数的 P(NVP/MAH/MAA) 水溶液的表面张力变化趋势与 P(NVP/MAH/AM) 水溶液相近, 在 8°C 和质量分数 1.1×10^{-3} 时, 表面张力最低, 为 64.8mN/m 。与蒸馏水相比, 加入抑制剂后, 溶液表面张力整体降幅不大, 对气体的溶解性影响较小。

图 5 为不同质量分数的 P(NVP/MAH/MAA) 和 P(NVP/MAH/AM) 水溶液在 2°C 时黏度随剪切速率变化曲线。可知两种抑制剂溶液的黏度均与蒸馏水接近, 且与溶液浓度关系不大, 对溶液中起泡性和泡沫稳定性没有明显促进作用。随剪切速率增大, 两种抑制剂水溶液黏度先迅速下降, 在经过一个最低点后缓慢上升。

图 6 为 P(NVP/MAH/MAA) 和 P(NVP/MAH/AM) 水溶液质量分数为 1.0×10^{-3} 时在不同剪切速率下的黏度随温度变化曲线, 不同剪切速率下的 P(NVP/MAH/MAA) 和 P(NVP/MAH/AM) 水溶液黏度随温度变化趋势相同, 均随温度上升黏度缓慢降低, 降低幅度很小。相同温度下, 剪切速率越高, 黏度越大。相同条件时 P(NVP/MAH/AM) 水溶液的黏度略大于 P(NVP/MAH/MAA) 水溶液。

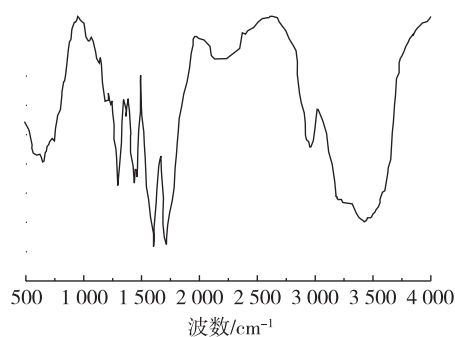
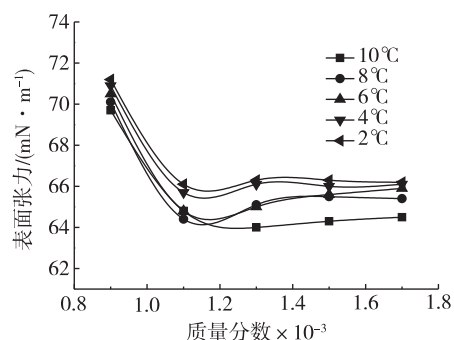
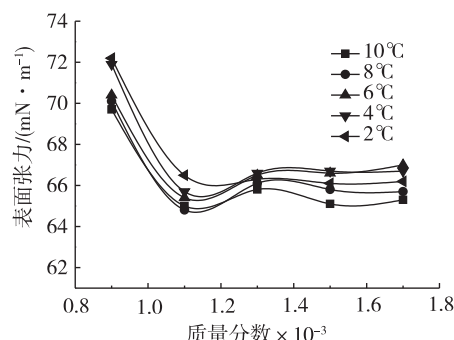


图 3 P(NVP/MAH/MAA) 的红外光谱图



(a)P(NVP/MAH/AM)水溶液



(b)P(NVP/MAH/MAA)水溶液

图 4 温度和质量分数对抑制剂水溶液表面张力的影响

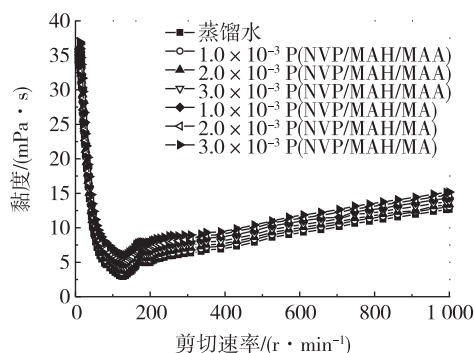


图 5 剪切速率和质量分数对抑制剂水溶液黏度的影响

2.2 P(NVP/MAH/AM)和P(NVP/MAH/MAA)对甲烷水合物的抑制性能

在釜内温度 2.5℃、初始压力 7.0MPa 和搅拌速度 500r/min 条件下,不同质量分数 P(NVP/MH/AM)和 P(NVP/MAH/MAA)水溶液对 CH₄水合物的抑制效果见图 7。可见:当两种抑制剂质量分数从 9.0×10^{-4} 至 1.7×10^{-3} 时,诱导时间均呈上升趋势,表明 P(NVP/MAH/AM)和 P(NVP/MAH/MAA)两种动力学抑制剂均具有抑制效果,且 P(NVP/MAH/AM)对水合物的抑制效果明显优于 P(NVP/MAH/MAA)。P(NVP/MAH/AM)和 P(NVP/MAH/MAA)具有抑制功能的原因是其分子结构中的活性基团通过羰基、羧基、酰胺基等与水分子形成氢键吸附在水合物晶体表面,其中 NVP 的五元环结构与气体水合物的结构类似,可以镶嵌在水合物晶核的笼型结构中,占据晶体空穴,在空间上阻止 CH₄分子进入并填充晶体空穴,这些吸附到晶体表面的五元环相互作用,在小颗粒水合物上延伸,以阻止水合物在尺寸上快速生长^[16]。P(NVP/MAH/AM)的抑制效果优于 P(NVP/MAH/MAA)的原因是 P(NVP/MAH/AM)中酰胺基更容易与水分子形成氢键吸附在水合物晶体表面,更好的抑制了水合物的生长。

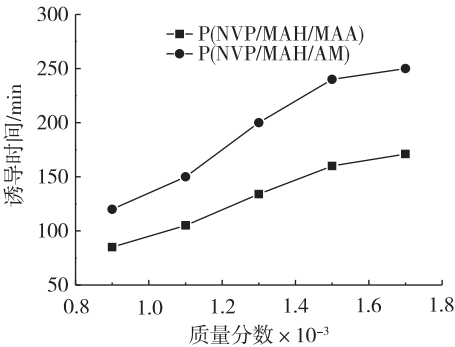
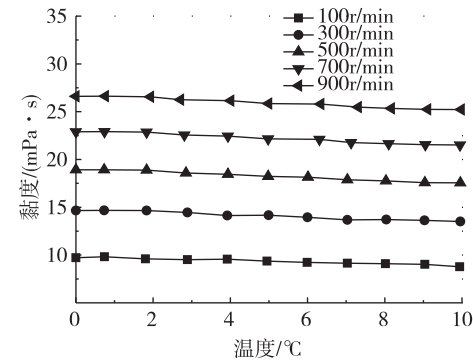
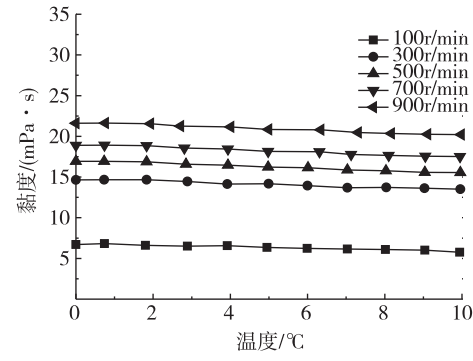


图 7 两种抑制剂的质量分数与诱导时间的关系

P(NVP/MAH/AM)和P(NVP/MAH/MAA)与常用动力学抑制剂 PVP 对比结果见表 1。可见抑制剂的质量分数为 $5.0\times 10^{-4}\sim 1.5\times 10^{-3}$ 时,合成的两个抑制剂对甲烷水合物的抑制效果明显优于 PVP,当质量分数高于 1.0×10^{-2} 时,PVP 的抑制效果优于 P(NVP/MAH/AM)和 P(NVP/MAH/MAA)。



(a)P(NVP/MAH/AM)水溶液



(b)P(NVP/MAH/MAA)水溶液

图 6 温度和剪切速率对抑制剂水溶液黏度的影响

表 1 不同抑制剂的质量分数对诱导时间的影响

样品	质量分数	诱导时间/min
PVP	5.0×10^{-4}	45
	1.0×10^{-3}	48
	1.5×10^{-3}	57
	5.0×10^{-3}	340
	1.5×10^{-2}	470
	2.0×10^{-2}	620
P(NVP/MAH/AM)	5.0×10^{-4}	70
	1.0×10^{-3}	420
	1.5×10^{-3}	245
	5.0×10^{-3}	320
	1.5×10^{-2}	365
	2.0×10^{-2}	420
P(NVP/MAH/MAA)	5.0×10^{-4}	50
	1.0×10^{-3}	90
	1.5×10^{-3}	150
	5.0×10^{-3}	195
	1.5×10^{-2}	210
	2.0×10^{-2}	250

2.3 初始压力对抑制剂性能的影响

在釜内温度 2.5°C 和搅拌转速 500r/min , $\text{P}(\text{NVP/MAH/AM})$ 和 $\text{P}(\text{NVP/MAH/MAA})$ 为 1.5×10^{-3} , 初始压力对诱导时间的影响如图 8 所示。

从图 8 可以看出, 初始压力 4MPa 时, $\text{P}(\text{NVP/MAH/AM})$ 和 $\text{P}(\text{NVP/MAH/MAA})$ 两种抑制剂的诱导时间约为 400min 和 340min , 抑制效果良好, 随着初始压力增加, 诱导时间大幅缩短, 抑制效果明显降低。初始压力 8MPa 时, 两者诱导时间分别降为 215min 和 160min 。在初始压力超过 10MPa 时, 两者诱导时间低于 50min 。升高压力使得 CH_4 溶解度增加, 使一定数量的水分子有机会将气体分子包络起来, 气体填充水笼晶穴的几率更大。水合物生成驱动力增大^[17], 水合物生成所需的活化能更低, 水合物成核和生成加速, 诱导时间大幅度降低。当釜内溶液中溶解气体处于过饱和状态时, 更容易发生成核现象, 并加快水合的生成。

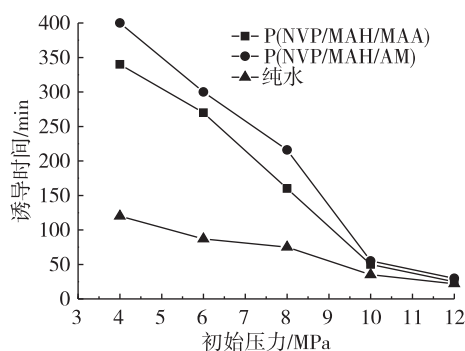


图 8 初始压力对诱导时间的影响

2.4 过冷度对水合物诱导时间的影响

在抑制剂质量分数为 1.5×10^{-3} 釜内压力 8.0MPa 时, 控制水浴温度考察过冷度对 $\text{P}(\text{NVP/MAH/AM})$ 和 $\text{P}(\text{NVP/MAH/MAA})$ 抑制效果的影响 (釜内压力 8.0MPa 时相平衡温度为 11.3°C), 结果见图 9。

由图 9 可见, 过冷度为 3°C 时, $\text{P}(\text{NVP/MAH/AM})$ 和 $\text{P}(\text{NVP/MAH/MAA})$ 对应的诱导时间约为 400min 和 340min , 抑制效果良好。随过冷度增加, 诱导时间大幅缩短, 抑制效果迅速降低。过冷度为 7°C 时, 诱导时间分别降为 196min

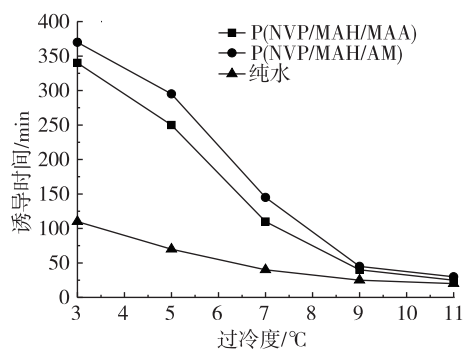


图 9 过冷度对诱导时间的影响

和 120min 。在过冷度超过 10°C 时, 抑制剂基本失去抑制效果。过冷度作为水合物形成过程中的主要驱动力, 过冷度越大, CH_4 气体的转换率和以及水合物的饱和度不断增加, 水合物越容易形成, 抑制效果也越差^[18]。两种动力学抑制剂的抑制效果均受过冷度影响较大, 使用时应避免过冷度过高的情况或选择与热力学抑制剂复配使用。

2.5 添加抑制剂对水合物生成过程耗气量的影响

在釜内温度 2.0°C 、初始压力 7.5MPa 和搅拌转速 500r/min 条件下, 根据状态方程算出反应过程中不同压力下的 CH_4 气体的物质的量, 得出不同质量分数 $\text{P}(\text{NVP/MAH/AM})$ 和 $\text{P}(\text{NVP/MAH/MAA})$ 水溶液中生成 CH_4 水合物时耗气量随反应时间变化的关系见图 10。

由图 10(a) 可知在 $\text{P}(\text{NVP/MAH/AM})$ 水溶液中, 最开始耗气量变化为 CH_4 溶解于溶液中, 然后耗气量稳定一段时间, 即为诱导期, 最后耗气量迅速增加, 直至稳定不变, 即水合物大量生长直至完全生成。纯水中耗气量曲线一直以很大的斜率在增大, 说明纯水体系下甲烷水合物诱导时间很短, 水合物生

成速度很快,且上升斜率大于添加抑制剂体系,可知纯水体系中耗气率大于含抑制剂体系。与纯水体系相比,P(NVP/MAH/AM)水溶液中 CH_4 水合物的成核速率减小,诱导时间延长,抑制效果随P(NVP/MAH/AM)质量分数的增大而增强。添加抑制剂P(NVP/MAH/AM)并未改变最终耗气量,即未改变体系相平衡^[19]。图10(b)中P(NVP/MAH/MAA)水溶液中 CH_4 耗气量趋势与图10(a)中P(NVP/MAH/AM)溶液中耗气量趋势一致,但P(NVP/MAH/MAA)水溶液中诱导时间较P(NVP/MAH/AM)水溶液中明显缩短,耗气速率略有上升,可见P(NVP/MAH/AM)的抑制效果优于P(NVP/MAH/MAA)。

2.6 抑制剂体系中 CH_4 水合物的生成过程

在釜内温度 2.5°C 、初始压力 6MPa 和搅拌转速 500r/min 条件下,图11为相机记录的釜内 1.1×10^{-3} (NVP/MAH/MAA)水溶液中 CH_4 水合物生成过程截图(反应时间由图11(a)~图11(d)依次排序)。

由生成过程图11(a)和图11(b)可知,实验初期由于搅拌作用液相中相继出现若干气泡,受浮力和搅拌作用螺旋上升至气-液-金属釜壁三相接触处并形成泡沫,泡沫表面首先形成水合物晶体壳层并且相互靠近黏附聚集^[20]。这是因为冷水浴的作用使壁面处温度最低,即过冷度最大;同时在气-液-金属三相界面处溶液中气体浓度最大,即过饱和度最大,此处的反应驱动力最大,最先生成水合物^[21];而后液相内部生成大量水合物晶粒(见图11(c)和图11(d))。作用于水合物晶体的合力是向上的浮力与向内的表面张力的总和,在顶部,可能是向上的浮力大于内表面张力,因此水合物颗粒容易从泡沫表面分离,先前生成的水合物团自动黏附,团块越聚越大充满液面上部的空间,而液面不断下降直至水合物充满整个反应釜^[22]。与纯水体系相比,添加P(NVP/MAH/MAA)后溶液中 CH_4 水合物水合物晶体在界面上难以持续稳定生长,诱导时间明显增加,生长速率降低。

2.7 抑制剂的复配性能

为进一步提高抑制剂的效果,在实际生产中动力学抑制剂常与热力学抑制剂复配使用^[23]。在 2.0°C 、 7.5MPa 和 500r/min 条件下,将合成的两种动力学抑制剂与不同浓度热力学抑制剂乙二醇复配,考察其抑制效果。由表1可知,P(NVP/MAH/AM)和P(NVP/MAH/MAA)两种抑制剂通过与乙

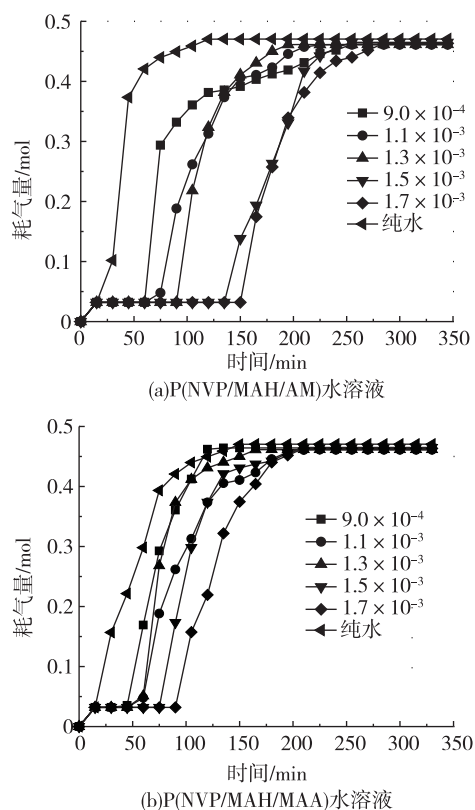


图10 耗气量与反应时间的关系

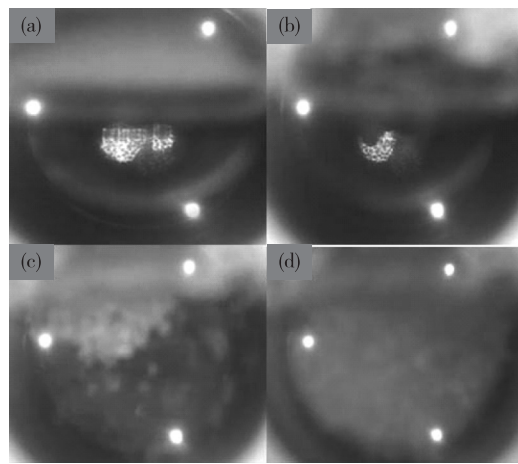


图11 CH_4 水合物生成过程截图

二醇复配,大大延长了反应诱导时间,抑制效果显著提高。其中质量分数为 1.5×10^{-3} P(NVP/MAH/AM)与 1.0×10^{-1} 乙二醇进行复配,诱导时间达到了 900min,表明 P(NVP/MAH/AM)具有进一步改进和研究的价值。

3 结 论

1)合成了三元聚合物动力学抑制剂 P(NVP/MAH/AM)和 P(NVP/MAH/MAA)。P(NVP/MAH/AM)的 $M_n = 29\ 084$,相对分子质量分布系数为 2.89;P(NVP/MAH/MAA)的 $M_n = 30\ 145$,相对分子质量分布系数为 3.10。两种抑制剂对水溶液的表面张力及黏度均改变不大。

2)P(NVP/MAH/AM)和 P(NVP/MAH/MAA)分子中 NVP 的五元环结构通过氢键吸附在水合物晶体表面抑制水合物的生长,在低浓度范围内 P(NVP/MAH/AM)和 P(NVP/MAH/MAA)对 CH_4 水合物的抑制效果优于常用动力学抑制剂 PVP,质量分数为 1.5×10^{-3} 时,诱导时间分别约为 245,150min 和 57min,质量分数高于 1.5×10^{-3} 时抑制效果不如 PVP。

3)P(NVP/MAH/AM)和 P(NVP/MAH/MAA)与乙二醇复配能明显提高抑制能力, 1.5×10^{-3} (NVP/MAH/MAA)与 1×10^{-1} 乙二醇复配使用时,诱导时间约为 760min。 1.5×10^{-3} P(NVP/MAH/AM)与 1.0×10^{-1} 乙二醇复配使用时,诱导时间可达到 900min。

表 2 抑制剂与不同质量分数乙二醇复配的抑制性能

编号	抑制剂	诱导时间/min
1	1.5×10^{-3} P(NVP/MAH/MAA) +	350
	1.0×10^{-2} 乙二醇	
2	1.5×10^{-3} P(NVP/MAH/MAA) +	410
	5.0×10^{-2} 乙二醇	
3	1.5×10^{-3} P(NVP/MAH/MAA) +	760
	1.0×10^{-1} 乙二醇	
4	1.5×10^{-3} P(NVP/MAH/AM) +	400
	1.0×10^{-2} 乙二醇	
5	1.5×10^{-3} (NVP/MAH/AM) +	460
	5.0×10^{-2} 乙二醇	
6	1.5×10^{-3} P(NVP/MAH/AM) +	900
	1.0×10^{-1} 乙二醇	

参考文献:

- [1]丁麟,史博会,吕晓方,等.天然气水合物形成与生长影响因素综述[J].化工进展,2016,35(1):57-64.
- [2]李文卓,潘振,杨凌云,等.天然气水合物预防技术研究[J].当代化工,2015,44(12):2870-2871.
- [3]QIN H B, SUN C Y, SUN Z F, et al. Relationship between the interfacial tension and inhibition performance of hydrate inhibitors[J]. Chemical Engineering Science,2016,148:182-189.
- [4]TAVASOLI H,FEYZI F, DEHGHANI M R, et al. Prediction of gas hydrate formation condition in the presence of thermodynamic inhibitors with the Elliott-Suresh-Donohue Equation of State[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011,77(1): 93-103.
- [5]REE L H S, KELLAND M A, ROTH P J, et al. First investigation of modified poly(2-vinyl-4,4-dimethylazlactone)s as kinetic hydrate inhibitors[J]. Chemical Engineering Science,2016,152:248-254.
- [6]SHARIFI H, RIPMEESTER J, ENGLEZOS P. Recalcitrance of gas hydrate crystals formed in the presence of kinetic hydrate inhibitors[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016,35:1573-1578.
- [7]XIAO C, WIBISONO N, ADIDHARMA H. Dialkylimidazolium halide ionic liquids as dual function inhibitors for methane hydrate[J]. Chemical Engineering Science,2010,65(10):3080-3087.
- [8]ASHEESH K, TUSHAR S, RAJNISH K. Influence of low dosage hydrate inhibitor on methane clathrate hydrate formation and dissociation kinetics[J]. Energy Technology, 2015, 3(7):717-725.
- [9]DARABOINA N, PACHITASA S, SOLMS N V. Experimental validation of kinetic inhibitor strength on natural gas

- hydrate nucleation[J]. Fuel, 2015, 139(1):554-560.
- [10]SEMENOV A P, MEDVEDEV V I, GUSHCHIN P A, et al. Inhibiting gas hydrate formation by polymer-monoethyleneglycol mixture[J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2016, 52(1):43-51.
- [11]门北方. 国外动力学水合物抑制剂研究进展[J]. 油气田地面工程, 2009, 28(8):3-4.
- [12]桑青, 尹宝霖, 魏西莲, 等. R12TAC-SDS 混合溶液的表面张力和泡沫性能[J]. 精细化工, 2001, 18(10):566-568.
- [13]STATLAND B E, FREER D E. Evaluation of two assays of functional surfactant in amniotic fluid: surface-tension lowering ability and the foam stability index test[J]. Clinical Chemistry, 1979, 25(10): 1770-1773.
- [14]ZHONG Y, ROGERS R E. Surfactant effects on gas hydrate formation[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(19):4175-4187.
- [15]KUMAR A, BHATTACHARJEE G, KULKARNI B D, et al. Role of surfactants in promoting gas hydrate formation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(49): 12217-12232.
- [16]AMAN Z M, KOH C A. Interfacial phenomena in gas hydrate systems[J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45(6): 1678-1690.
- [17]SEMENOV A P, MEDVEDEV V I, GUSHCHIN P A, et al. Kinetic inhibition of hydrate formation by polymeric reagents: Effect of pressure and structure of gas hydrates[J]. Chemistry & Technology of Fuels & Oils, 2016, 51(6): 679-687.
- [18]李刚, 李小森. 过冷度对气体水合物合成影响的实验研究[J]. 现代地质, 2010, 24(3):627-631.
- [19]FREER E M, SLOAN E D J. An engineering approach to kinetic inhibitor design using molecular dynamics simulations [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 2006, 912(1):651-657.
- [20]LEE S Y, KIM H C, JU D L. Morphology study of methane-propane clathrate hydrates on the bubble surface in the presence of SDS or PV Cap[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 402(12):249-259.
- [21]KHODAVERDILOO K R, RAD S A, NAEIJI P, et al. Synergistic effects of nonylphenoethoxylates and polyethylene glycols on performance of gas hydrate kinetic inhibitor[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 216:268-274.
- [22]陈文胜, 李增华, 吴强. 甲烷水合物生成过程温度场分布与生长速率关系实验研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(5): 1065-1069.
- [23]胡军, 王燕鸿, 郎雪梅, 等. 新型复合水合物抑制剂的合成与应用[J]. 中国科学, 2012, 42(3):304-310.

(责任编辑:殷丽莉)