[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 7/20
F17D 1/05

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96194597.4

[45]授权公告日 2001 年 3 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1063416C

[22]申请日 1996.6.6 [24]颁证日 2000.12.8
[21]申请号 96194597.4
[30]优先权
[32]1995.6.8 [33]US [31]60/000,053
[86]国际申请 PCT/US96/09484 1996.6.6
[87]国际公布 WO96/41785 英 1996.12.27
[85]进入国家阶段日期 1997.12.8
[73]专利权人 埃克森生产研究公司
地址 美国得克萨斯州
[72]发明人 K·S·科尔 R·H·奥尔福克
M·A·科兰德
[56]参考文献

EP309210	1989. 3.29	E21B37/06
US4973775	1990.11.27	CO7C7/20
US5420370	1995. 5.30	F17D1/05

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄淑辉
审查员 陈 伟

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 抑制水合物形成的方法

[57]摘要

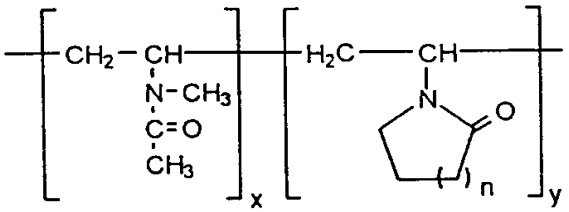
一种抑制含有水合物形成组分的流体中形成笼形水合物的方法。更具体地,该 方法可用于处理石油流体,如管道中输送的天然气,以抑制水合物在管道中的 形成。用于实施本方法的水合物抑制剂选自一组基本上水溶性的共聚物,该共 聚物以 N－甲基－N－乙烯基乙酰胺和以下三种共单体之一形成;乙烯基吡咯 烷酮(VP)、乙烯基哌啶酮(VPip)或乙烯基己内酰胺(VCap)。VIMA/VCap 是优选的共聚物。这些共聚物可以单独使用或相互结合使用 或与其它水合物抑制剂结合使用。优选采用溶剂,如水、盐水、醇或其混合物 ,制备抑制剂溶液或混合物以便于处理石油流体。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种用于在含有形成水合物组分的液体中抑制笼形水合物形成的方法，该方法包括用一种抑制剂处理所述流体，其中抑制剂在液体中的浓度为流体中所含的水的 0.01wt% - 5wt%，其中抑制剂是一种选自以下 N - 乙烯基酰胺/内酰胺共聚物的基本上水溶性的共聚物：

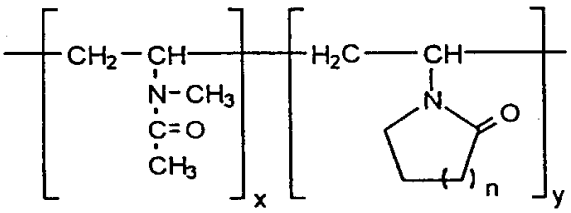


其中 n 为 1 至 3，x 和 y 之和为足以产生 1,000 至 6,000,000 的平均分子量的平均数，且其中 N - 乙烯基酰胺/内酰胺共聚物含有 75% - 25% N - 乙烯基酰胺单元和 25% - 75% 内酰胺单元。

2. 一种用于含有石油流体的管道中抑制笼形水合物形成的方法，该流体含有形成水合物的组分，该方法包括：

(a) 制备包含以下组分的抑制剂组合物，

（1）含有选自以下 N - 乙烯基酰胺/内酰胺共聚物的基本上水溶性的共聚物的抑制剂：



其中 n 为 1 至 3，且 x 和 y 之和为足以产生 1,000 至 6,000,000 的平均产分子量的平均数且其中 N - 乙烯基酰胺/内酰胺共聚物含有 75% - 25% N - 乙烯基酰胺单元和 25% - 75% 内酰胺单元，

（2）用于将所述抑制剂引入所述流体中的液体；以及

(b) 将所述抑制剂混侯物引入所述石油流体，从而抑制了管道中水合

物形成，其中抑制剂在液体中的浓度为流体中所含的水的 0.01wt% - 5wt %。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中所述液体选自水、盐水、海水、原生水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、二醇及其混合物。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中所述抑制剂还包括选自以下组的添加剂：聚（乙烯基吡咯烷酮）、聚（乙烯基己内酰胺）、聚丙烯酰胺、和乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺和/或丙烯酰胺的共聚物。

5. 根据权利要求 3 的方法，其中抑制剂在水溶液中引入。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中流体为石油流体。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中 N - 乙烯基酰胺/内酰胺共聚物含 50 % 至 25% 的 N - 乙烯基酰胺单元和 50% 至 75% 的内酰胺单元。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中共聚物在流体中水相中的浓度为 0.5wt%.

9. 根据权利要求 6 的方法，其中共聚物为 N - 甲基 - N - 乙烯基乙酰胺/N - 乙烯基己内酰胺共聚物。

10. 根据权利要求 6 的方法，其中共聚物为 N - 甲基 - N - 乙烯基乙酰胺/N - 乙烯基吡咯烷酮共聚物。

11. 根据权利要求 6 的方法，其中共聚物为 N - 甲基 - N - 乙烯基乙酰胺/N - 乙烯基哌啶酮共聚物。

12. 根据权利要求 6 的方法，其中输送的是石油流体。

13. 根据权利要求 6 的方法，其中石油流体是在管道中输送。

说　　明　　书

抑制水合物形成的方法

发明领域

本发明涉及一种抑制流体中形成笼形水合物的方法。更具体地，本发明涉及一种抑制用于输送油或气体的管路中形成气态水合物的方法。

发明背景

二氧化碳、硫化氢、和各种烃如甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷和异丁烷存在于天然气和其它石油流体中。然而，发现水典型地以不同的量与这些石油流体组分混合。在升温和减压的条件下，当这些石油流体组分或其它水合物形成物与水混合时，可形成笼形水合物。笼形水合物是在客体分子如形成水合物的烃或气体周围形成笼形结构的水结晶。一些形成水合物的烃包括但不限于甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷、丁烷、新戊烷、乙烯、丙烯、异丁烯、环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷和苯。一些形成水合物的气体包括但不限于氧气、氮气、硫化氢、二氧化碳、二氧化硫和氯气。

气态水合物晶体或气态水合物是石油工业特别感兴趣的一类笼形水合物，因为在生产或输送天然气和其它石油流体的过程中可能产生这些水合物而引起管道堵塞。例如，在约 1 MPa 的压力下乙烷在低于 4 ℃的温度下可形成气态水合物，在 3 MPa 的压力下乙烷在低于 1 4 ℃的温度下可形成气态水合物。此温度和压力对于生产和输送天然气和其它石油流体的许多操作环境而言并非不常用。

由于气态水合物附聚，它们可在用于生产和／或输送天然气或其它石油流体的管路或导管中产生水合物障碍物。此水合物障碍物的形成可导致停产而造成显著的经济损失。此外，要安全地除去此水合物障碍物通常需要很多时间、能量、和原料，及各种工程调节，因此重新起动关闭的设备特别是海上的生产或输送设备可能很难。

石油和天然气工业已采取各种措施防止油或气流中形成水合物障碍物。此措施包括保持温度和/或压力在形成水合物的条件之外，并引入防冻

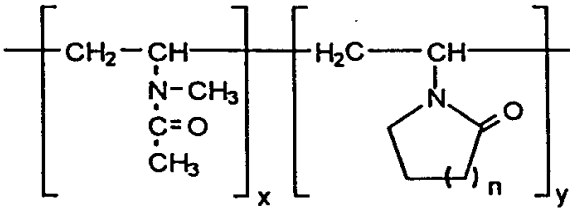
剂如甲醇、乙醇、丙醇、或乙二醇。从工程的观点考虑，保持温度和/或压力在形成水合物的条件之外需要改进设计和设备，如保温或夹套管。要完成和维护此改进费用较高。要防止水合物堵塞所需防冻剂的量典型地在油或气流中存在的水重量的10%和30%之间。因此，每天可能需要几千加仑的此溶剂。如此大量的溶剂存在着处理、储存、回收及潜在的毒性排放需要处理。而且，这些溶剂很难从生产或输送物流中完全回收。

因此，需要一种可方便地以低浓度混合在生产或输送的石油流体中的气态水合物抑制剂。此抑制剂将降低石油流体流中气态水合物晶体的成核、生长和/或附聚的速度，从而抑制输送石油流体流的管道中形成水合物堵塞。

实现本发明的方法之一使用气态水合物抑制剂，其可以油或气流中存在的水重量的约 0.01%至约 5%的浓度范围使用。正如下面将更详细地论述的，本发明的抑制剂可有效地处理有水相的石油流体。

发明概述

本发明提供一种抑制有形成水合物的组分的流体中形成笼形水合物的方法。该方法包括用具有选自以下N-乙烯基酰胺/内酰胺共聚物的基本上水溶性共聚物的抑制剂处理所述流体：

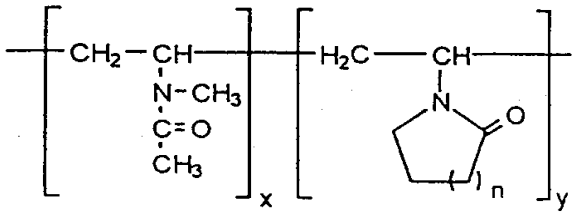


其中 n 为 1 至 3，X 和 Y 的和为足以产生平均分子量约 1,000 至约 6,000,000 的平均数。

本发明还提供一种用于含有石油流体的管道中抑制笼形水合物形成的方法，该流体含有形成水合物的组分，该方法包括：

(a) 制备包含以下组分的抑制剂组合物，

(1) 含有选自以下 N-乙烯基酰胺/内酰胺共聚物的基本上水溶性的共聚物的抑制剂：



其中 n 为 1 至 3，且 x 和 y 之和为足以产生 1,000 至 6,000,000 的平均产分子量的平均数且其中 N－乙烯基酰胺/内酰胺共聚物含有 75％－25％N－乙烯基酰胺单元和 25％－75％内酰胺单元。

（2）用于将所述抑制剂引入所述流体中的液体；以及

(b) 将所述抑制剂混合物引入所述石油流体，从而抑制了管道中水合物形成，其中抑制剂在液体中的浓度为流体中所含的水的 0.01wt％－5wt％。

附图的简单描述

在说明本发明实施方案的图中：

图 1 表示（1）基于以下组合物小环（mini－loop）低温冷却性能的“最适合”曲线（固体）：VIMA 摩尔分数为 25％、50％、75％的 N－甲

基-N-乙烯基乙酰胺/乙烯基己内酰胺（ VIMA/VCap ）的三种不同共聚物的组合物，和包括聚（ N-甲基-N-乙烯基乙酰胺)和聚乙烯基己内酰胺的两种均聚物的组合物，和（ 2 ）代表相同范围的 VIMA/VCap 共聚物组合物所能期望的低温冷却性能的近似算术平均值的直线（虚线）。

发明详述

发明方法

本发明方法抑制有形成水合物组分的流体中形成笼形水合物。形成笼形水合物意指笼形水合物的成核、生长、和/或附聚。这种笼形水合物可在流动或基本上静止的流体中形成，但通常多数问题出现在管道中输送的流动流体流中。例如，由于笼形水合物粘附或沿用于输送流体的管道内壁附聚，可在流体流中产生部分或完全堵塞所致的节流。然而，本发明可用于抑制在基本上静止的流体中形成笼形水合物。

在本发明的一种实施方案中，将一种或多种下述类型的抑制剂的浓缩溶液或混合物加入有水相的石油流体流中。由于本发明的抑制剂溶液或混合物基本上溶解于所述水相或分散于所述流体流中，降低了形成笼形水合物的速率，从而降低了发生节流的趋势。

在优选的实施方案中，先将所述固体聚合物溶解于适合的载体溶剂或液体中，制成浓缩溶液或混合物。应理解许多液体可便于有效地处理所述流体流而不溶解所述抑制剂。但许多液体将优选溶解所述抑制剂，无论它们产生抑制剂的溶液、乳液或其它类型的混合物，为方便起见，下文均将之称为溶剂。溶剂的主要用途是作为抑制剂的载体，以便于抑制剂吸收在石油流体的水相中。适合于将抑制剂输送至流体的水相中的任何溶剂均可使用。这种溶剂包括但不限于水、盐水、海水、原生水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、二醇或其混合物。本领域技术人员公知的其它溶剂也可使用。

应理解实现本发明不要求使用载体溶剂，但它是将抑制剂引入流体中的方便方法。在许多应用中，使用载体溶剂将便于流体流的处理。

可使用任何方便的抑制剂在载体溶剂中的溶液，只要得到要求的在石油流体的水相中的最终浓度。优选较高的浓度，因为这将导致加入石油流体中的浓缩溶液的体积减少。具体应用中所用的实际浓度将根据载体溶剂的选择、抑制剂的化学组成、系统温度、和在应用条件下抑制剂在载体溶

剂中的溶解度而改变。

使用机械设备如化学品注射泵、管道三通、注射配件和本领域技术人员公知的其它装置，将抑制剂混合物加入石油流体的水相中。然而，此设备不是实现本发明所必须的。要确保用抑制剂混合物有效地处理石油流体，应考虑两点。

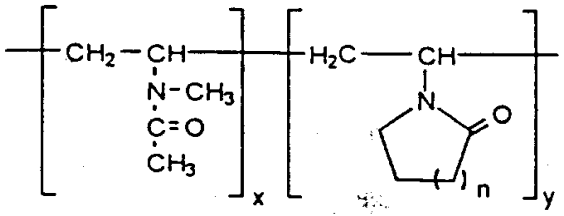
第一，在抑制剂溶液加入流体中的位置优选存在水相。在一些石油流体体系（特别是天然气体系）中，在气体已冷却至足以使水冷凝之前不表现出水相。在此情况下，优选在水冷凝之后加入抑制剂溶液。或者，如果在抑制剂溶液加入处没有水相，则应选择抑制剂溶液的浓度以确保抑制剂溶液的粘度足够低以便于其分散在整个流体中并使之到达水相。

第二，由于抑制剂主要用于抑制笼形水合物的形成，而并非倒转此形成，所以在笼形水合物基本上形成之前处理流体是重要的。当湿石油流体冷却时，它最终将达到一温度，称为水合物平衡离解温度或 Teq ，在此温度以下热力学上有利于水合物的形成。石油流体的 Teq 将随着施于流体上的压力和其组成的改变而改变。确定在各种流体组成和压力下流体的 Teq 的各种方法为本领域技术人员所公知。优选地，当流体处于高于其 Teq 的温度下时，应用抑制剂处理流体。当温度在或稍低于流体的 Teq 时也可加入抑制剂但并非优选，优选在笼形水合物开始形成之前加入抑制剂。

加入有水相溶剂的石油流体中的抑制剂量典型地在流体中存在的水的约 0.01 wt%和约 5 wt%之间改变。优选地，抑制剂的浓度为约 0.5 wt%。例如，实验室研究表明：向石油流体中加入 0.5 wt%N-甲基-N-乙烯基乙酰胺和乙烯基己内酰胺（ VIMA/VCap ）的共聚物，允许流体冷却至低于其 Teq 约 16.7 ℃的温度而不迅速形成水合物堵塞。可使用较高的抑制剂浓度以降低得到水合物堵塞的温度。但对于具体应用，本领域技术人员考虑到在此应用下抑制剂的性能、石油流体需要抑制的程度和抑制剂的成本，可确定适合的浓度。

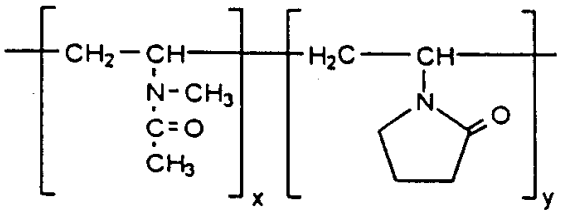
抑制剂描述

属于下述 VIMA/内酰胺共聚物组的化合物及其混合物是水合物成核、生长和/或凝集（统称为水合物形成）的有效抑制剂。 VIMA/内酰胺的同类结构如下所示:

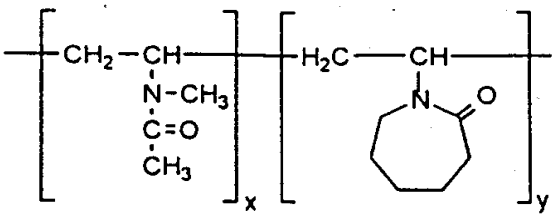


其中 n 为 1 至 3，X 和 Y 的和为足以产生平均分子量约 1,000 至约 6,000,000 的平均数。

当 n=1 时，所得的聚合物为 N-甲基-N-乙烯基乙酰胺和乙烯基吡咯烷酮的共聚物，VIMA/VP。



当 n=3 时，所得的聚合物为 N－甲基－ N －乙烯基乙酰胺和乙烯基己内酰胺的共聚物，VIMA/VCap。



这些VIMA共聚物可以与其它基本上水溶性的聚合物混合使用，这些聚合物包括但不限于：聚乙烯基吡咯烷酮（ PVP ）、聚乙烯基己内酰胺（ PVCap ）、聚丙烯酰胺或乙烯基吡咯烷酮、乙烯基己内酰胺或各种丙烯

酰胺的共聚物.

为了说明本发明而不作为对本发明范围的限制，评价了三种不同比率 75:25 、 50:50 和 25:75 的 VIMA/VCap 共聚物.

抑制剂合成

一般方法

N-甲基-N-乙烯基乙酰胺（ VIMA ）可从多个特种化学品供应商处购得，如 Aldrich Chemical （ Milwaukee, Wisconsin ）. 用于合成这些共聚物的自由基引发剂 2,2’-偶氮-双（ 2-甲基丙腈）（ AIBN ）也可从 Pfaltz 和 Bauer, Inc. （ Waterbury, CT)商购. N-乙烯基吡咯烷酮（ VP ）和 N-乙烯基己内酰胺（ VCap ）可从 Aldrich 商购. N-乙烯基哌啶酮可由本领域技术人员熟知的方法合成.

采用标准的实验方法合成聚合物. 苯或低分子量的醇用做溶剂. AIBN 用作自由基引发剂. 用已知技术（ ^{13}C 和 ^{1}H NMR 和凝胶渗透色谱）分离和表征聚合物以确定它们的结构. 为了方便，在下面提供合成方法的一些实施例.

合成方法

VIMA/VCap 共聚物的合成

将乙醇在活性分子筛上干燥过夜，然后用干氮气冲洗约 4 小时. 用氮气将装有悬架式搅拌器、带干燥管的冷凝管、温度计和氮气入口的 500ml 烧瓶冲洗. 向烧瓶中装载 19.8g （ 0.2mol ） N-甲基-N-乙烯基乙酰胺（ Aldrich ）和 27.8g （ 0.2mol ）乙烯基己内酰胺（ Aldrich ），烧瓶中有约 250ml 乙醇. 加入 0.4g （ 0.002mol ） AIBN （ Pfaltz 和 Bauer ），在 78 ℃加热反应物约 8 小时. 冷却反应并通过真空蒸发溶剂而分离产品. 用 ^{13}C 核磁共振（ NMR ）谱和凝胶渗透色谱（ GPC ）表征产品.

VIMA/VP 和 VIMA/VPip 共聚物的合成

通过基本上与上述合成 VIMA/VCap 类似的合成方法，N-乙烯基吡咯烷酮（ VP ）和 N-乙烯基哌啶酮（ VPip ）可以与 VIMA 共聚.

抑制剂的评价

小环试验法

评价抑制剂的有效性的方法之一使用一种实验室规模的高压设备，称为小环（mini-loop）设备。小环设备由内径0.5英寸、长约10英尺的环路不锈钢管组成。该环路还有一透明区用于观察环路中流体的流动和环路中水合物形成的开始。流体包括约40%（体积）有约3.5%总离子化盐的SSW（合成海水）溶液、40%（体积）烃冷凝液（即C6+）和20%（体积）气态烃混合物，该流体在恒压下绕所述环路循环。所述气态烃混合物由约76%（摩尔）甲烷、9%（摩尔）乙烷、7%（摩尔）丙烷、5%（摩尔）正丁烷、2%（摩尔）异丁烷、和1%（摩尔）C5+组成。典型地将所述抑制剂以水溶液形式注入环路中，以使抑制剂在所述海盐/气体水溶液中的浓度达到要求的重量百分率。一般地，许多水合物抑制剂在约0.5 wt%的海盐/气体水溶液下评价。

以约2.5英尺/秒的恒速循环流体。所述环路及其泵放在控制温度的水浴中以控制在环路中循环的流体的温度。循环所述浴中的水以确保浴中的温度均匀和水浴和环路间迅速换热。随着环路温度改变或随着水合物的形成，环路中气体的体积将相应改变。因而，要保持环路中压力恒定，需要补充压力的装置。此装置可由浮动活塞分隔的气室和液压油室组成。只要环路中气体体积改变，则可加入油或从油室中除去油以使等量的气体加入环路或从环路中除去。小环试验典型地在约1000磅/平方英寸表压（p.s.i.g.）的压力下进行。然而，为评价抑制剂的性能可选择在0和3000 p.s.i.g之间的任何压力。

以恒速（优选约6°F或3.3℃/hr）使水浴的温度从约70°F或21℃的初始温度开始下降。在某温度下笼形水合物开始迅速形成。由于溶解的气体用于形成笼形水合物，所以溶解于所述海盐/气体水溶液中的气体体积突然地相应下降。观察到此溶解气体体积突然下降时的温度称为水合物开始形成的温度（Tos）。前面论述过，水合物平衡离解温度或Teq为低于此温度则在无抑制剂的海盐/气体水溶液中热力学上有利于水合物形成的温度。因此，抑制剂有效性的另一量度是Teq和Tos之差，称为抑制剂的低

温冷却 Tsub．因此，对于给定压力，所述低温冷却越大，抑制剂越有效。典型地，无抑制剂的海盐/气体水溶液的 Tsub 为约 6-7°F 或 3.3-3.9 ℃。

小环实验结果

为了说明本发明而不认为是限制本发明范围，以下采用小环实验方法评价了三种不同比率的 VIMA/VCap 共聚物。评价结果如下（表 1）。

表 1. 含聚合物抑制剂的小环实验结果

抑制剂	比率	浓度，重%	小环低温冷却温度（°F）	小环低温冷却温度（℃）
无	–	–	7.0	3.9
PVIMA	无	0.5	12.5	6.9
PVCap	无	0.5	22.4	12.4
VIMA/VCap	75:25	0.5	26.5	14.7
VIMA/VCap	50:50	0.5	29.0	16.1
VIMA/VCap	25:75	0.5	30.0	16.7

通常，VIMA 与 VCap 的共聚产生了对于内酰胺均聚物的抑制剂性能的意想不到的改进。如上所述，VIMA 均聚物的低温冷却比 VCap 均聚物的低约 10 °F 或 5.6 ℃。因此，与 Vcap 均聚物相比，VIMA 与 VCap 的共聚将提高而不是降低共聚物的水合物抑制活性这一点是意想不到的。

图 1 表示从表 1 中数据产生的最适合曲线。该曲线表示 VIMA 与 VCap 共聚的协同抑制效应。连接 VCap 和 VIMA 均聚物低温冷却点的虚线直线大概表示从不同 VIMA 摩尔分数的 VIMA/VCap，共聚物预计的低温冷却性能。虚线表示当 VIMA 与 VCap 共聚时所预计的低温冷却性能的近似算术平均值。虚线所示的是，VIMA/VCap 的低温冷却性能随着 VIMA 摩尔分数的增高而预计为按比例地下降。

认为，VIMA 与其它内酰胺单体如 N-乙烯基吡咯烷酮（VP）和 N-乙烯基哌啶酮（VPip）的共聚也体现这种协同效应。但是，从这些其它的

VIMA/内酰胺共聚物，VIMA/VP 和 VIMA/VPip,观察到的协同效应的程度可能与 VIMA/VCap 观察到的有所不同．在任何情况下，VIMA/VP 和 VIMA/VPip 共聚物都预计产生某种协同效应．因此，预计它们具有比算术平均值至少稍提高的低温冷却性能，其中的算术平均值由各共单体的均聚物的低温冷却性能和构成 VIMA/VP 和 VIMA/VPip 共聚物的共单体的相对比率得到．

已描述了实施本发明的手段和方法和最佳方式．应理解以上仅是说明性的，在不背离本发明权利要求书的实际范围的情况下可采用其它手段和技术．

工业应用

本发明的方法适用于抑制流体中形成笼形水合物，特别是在用于生产和/或输送天然气或其它石油流体的管道或导管中．

说　明　书　附　图

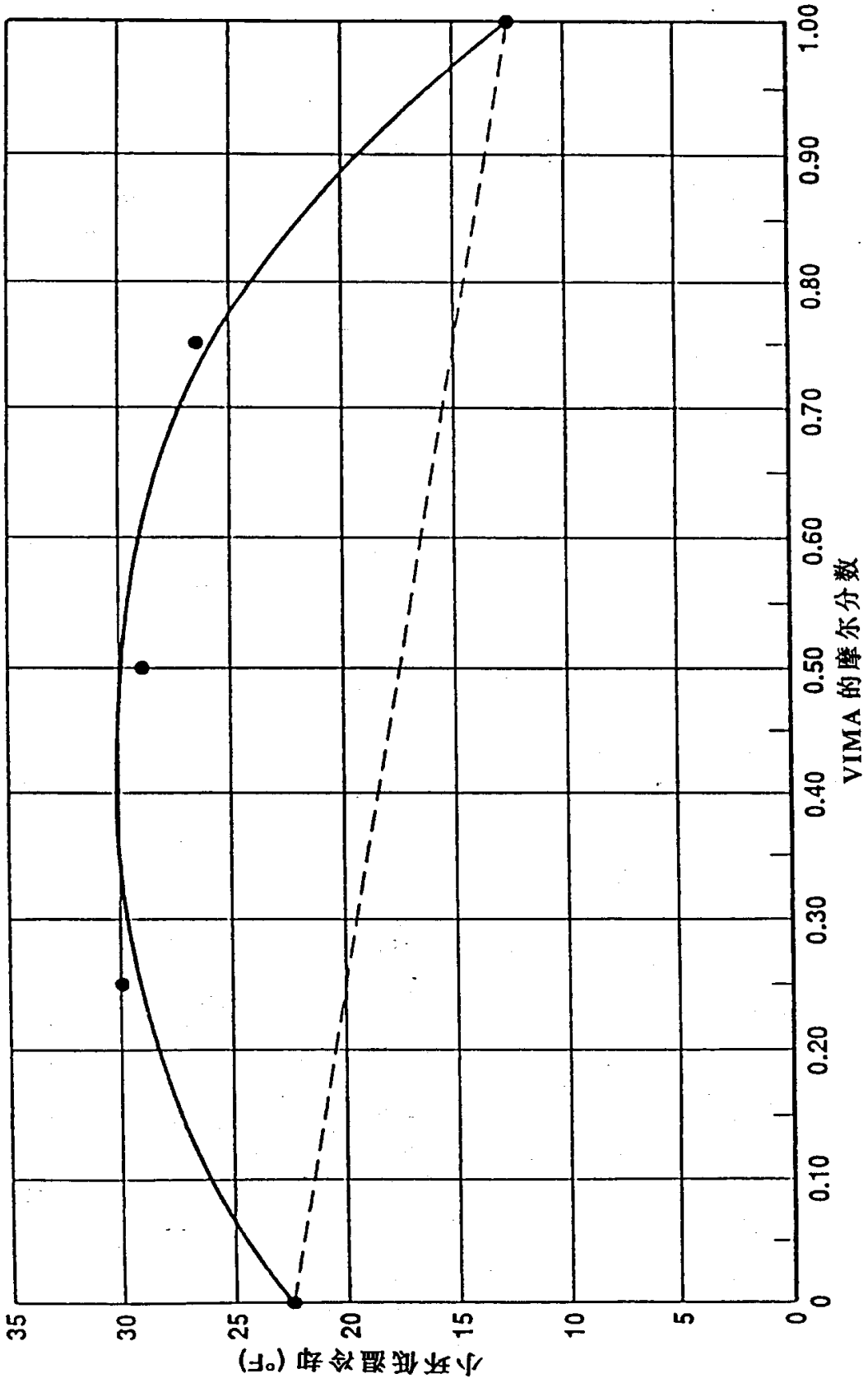

小环低温冷却 (°F)
35
30
25
20
15
10
5
0
VIMA 的摩尔分数
0
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90
1.00

图 1