

基于 PVP 改性的水合物抑制剂的合成与应用

张倩^{1, 2, 3, 4}, 申小冬^{1, 2, 3, 4}, 武文志^{1, 2, 3, 4}, 梁德青^{1, 2, 3}, 龙臻^{1, 2, 3}

(1. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640;

3. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 4. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

[摘要] 在聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的基础上合成了两种低剂量水合物动力学抑制剂羧基改性的聚乙烯吡咯烷酮(PVPCOOH)和氨基改性的聚乙烯吡咯烷酮(PVPNH₂)。采用 FTIR, ¹³C NMR, XPS, GPC 等方法对合成的 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 进行表征。在蓝宝石高压定容反应釜中研究了 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 对甲烷水合物生成过程的影响, 并与动力学抑制剂 PVP 进行了比较; 同时考察了 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 含量和过冷度对其抑制效果的影响, 并对 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 的抑制机理进行了分析。表征结果显示, 合成的两种物质 PVPNH₂ 和 PVPCOOH 分别为氨基改性的 PVP 和羧基改性的 PVP; 根据 ¹³C NMR 谱图计算出 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 的纯度均大于 99%; PVPNH₂, PVPCOOH, PVP 三者的相对分子质量分布均较集中。实验结果表明, PVPCOOH 和 PVPNH₂ 比 PVP 的水溶性好; PVPCOOH 跟 PVP 的抑制效果相当, 但 PVPNH₂ 比 PVP 的抑制效果差; PVPCOOH 和 PVPNH₂ 的浓度对最大过冷度的测定无明显影响。

[关键词] 天然气水合物; 动力学抑制剂; 抑制机理; 聚乙烯吡咯烷酮

[文章编号] 1000-8144(2016)12-1506-07

[中图分类号] TQ 317

[文献标志码] A

Synthesis and application of modified natural gas hydrate kinetic inhibitors based on PVP

Zhang Qian^{1, 2, 3, 4}, Shen Xiaodong^{1, 2, 3, 4}, Wu Wenzhi^{1, 2, 3, 4}, Liang Deqing^{1, 2, 3}, Long Zhen^{1, 2, 3}

(1. Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong 510640, China;

2. Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Guangdong 510640, China;

3. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong 510640, China;

4. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

[Abstract] Based on polyvinylpyrrolidone(PVP), two low-dosage kinetic inhibitors for the formation of natural gas hydrates, namely carboxy-modified polyvinylpyrrolidone(PVPCOOH) and amino-modified polyvinylpyrrolidone(PVPNH₂), were synthesized and characterized by FTIR, ¹³C NMR, XPS and GPC. The influences of their concentrations and subcooling on the hydrate formation were investigated in a high-pressure sapphire reactor, and compared with the kinetic inhibitor PVP. The results showed that the purities of both PVPCOOH and PVPNH₂ reached more than 99% and the relative molecular mass distributions of PVP, PVPCOOH and PVPNH₂ were concentrated. The experimental results indicated that the solubility of both PVPCOOH and PVPNH₂ in water was higher than that of PVP. The inhibition effect of PVPCOOH to the formation of natural gas hydrates was similar to that of PVP, but the inhibition effect of PVPNH₂ was worse. The influence of the concentrations of PVPCOOH and PVPNH₂ on the determination of the subcooling was little. The inhibition mechanisms of PVPCOOH and PVPNH₂ were analyzed based on the experimental results.

[Keywords] natural gas hydrate; kinetic inhibitor; inhibition mechanism; polyvinyl pyrrolidone

[收稿日期] 2016-05-26; [修改稿日期] 2016-08-27。

[作者简介] 张倩(1991—), 女, 湖南省邵阳市人, 硕士生, 电话 020-87057705, 电邮 zhangqian1@ms.giec.ac.cn。联系人: 梁德青, 电话 020-87057669, 电邮 liangdq@ms.giec.ac.cn。

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(51506202); 中国石油-中国科学院科技合作项目(2015A-4813)。

天然气水合物是在高压低温条件下, 由一些低沸点的烃类气体(如甲烷、乙烷、丙烷以及氢气、二氧化碳、氮气、硫化氢等)与水分子相互作用而形成的一种非化学计量的笼形络合物^[1-4]。在一些油气输送管道及深海作业中由于满足高压低温条件, 水合物较易生成, 这会造成管道堵塞、油气开采设备失灵等安全事故。

通过添加水合物抑制剂可有效防止水合物的生成, 水合物抑制剂包括热力学抑制剂和动力学抑制剂^[5]。热力学抑制剂通常存在加入量大^[6](含量(w)为 10%~60% 才能有理想的抑制效果)、成本高、污染环境等问题, 正逐渐被淘汰。动力学抑制剂具有用量少^[7](含量(w)为 0.5%~2% 即有较好的抑制效果)、适用范围广、成本低等优点。聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)是目前较为常用的一种水合物动力学抑制剂^[8], 但在使用过程中存在难溶解、高过冷度时失效等缺陷, 又由于在聚合物分子中添加特殊基团对聚合物的各项性能有较大影响^[9], 因此

可通过在 PVP 分子链末端添加一些亲水性的基团对其改性。

本工作在 PVP 的基础上合成了两种低剂量水合物动力学抑制剂羧基改性的聚乙烯基吡咯烷酮(PVPCOOH)和氨基改性的聚乙烯基吡咯烷酮(PVPNH₂)。采用 FTIR, ¹³C NMR, XPS, GPC 等方法对合成的 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 进行表征。在蓝宝石高压定容反应釜中研究了 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 对甲烷水合物生成过程的影响, 并与动力学抑制剂 PVP 进行了比较; 同时考察了 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 含量和过冷度对抑制效果的影响, 并对 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 的抑制机理进行了分析。

1 实验部分

1.1 装置

生成水合物的装置主要包括蓝宝石高压定容反应釜、恒温空气浴、数据采集和显示模块、压力传感器、温度传感器、摄像头等。实验装置见图 1。

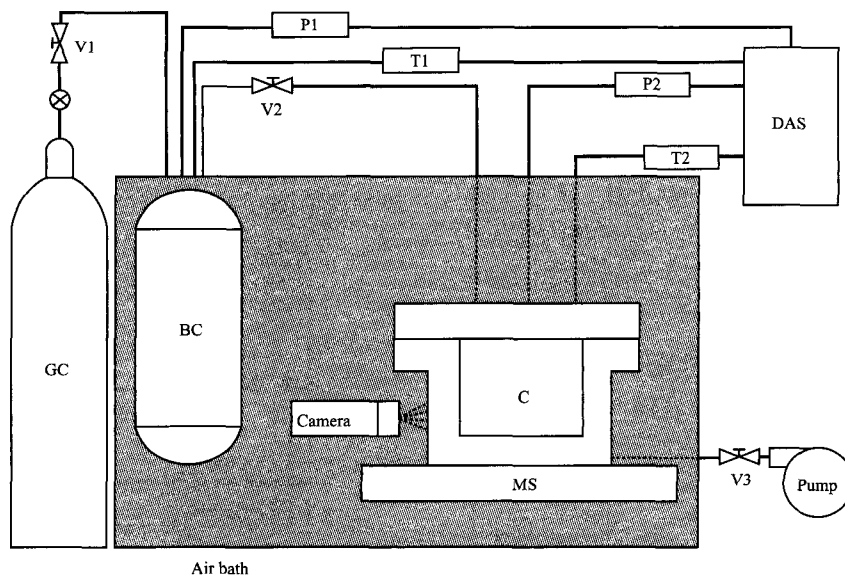


图 1 生成水合物的装置

Fig.1 Device for the formation of natural gas hydrates.

V1-V3 Valves; T1, T2 Temperature sensors; P1, P2 Pressure sensors; BC Buffer cell; GC Gas cylinder; C Crystallizer; MS Magnetic stirrer; DAS Data acquisition system

1.2 原料与试剂

偶氮二异丁腈: 纯度大于 99.0%, 美国 Ark 公司; 1-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP): 纯度大于 99.0%, 日本 Tci 公司; 聚 N-乙烯基-2-吡咯烷酮(PVP K90): 纯度大于 99.0%, 日本东京化学工业股份有限公司; N,N-二甲酰胺(DMF)、乙酸乙酯: 纯度大于 99.0%, 比利时 Acros 公司; 1-丁胺、冰

醋酸: 纯度大于 99.0%, 英国 Alfa 公司。甲烷气体: 纯度大于 99.0%, 广州市粤佳气体有限公司。水为实验室自制的蒸馏水。

1.3 合成方法

PVPNH₂ 和 PVPCOOH 的合成: 称取链引发剂 176 mg 偶氮二异丁腈, 加入到装有温度计、冷凝管和 N₂ 导管的三口瓶中, 密封后抽真空, 在通

入氮气3次；依次用注射器将11 mL NVP、280 μL 链转移剂1-丁胺（合成PVPNH₂）或冰醋酸（合成PVPCOOH）、50 mL DMF加入反应瓶中，再抽真空，并通入氮气3次；最后在氮气保护下置于80 $^{\circ}\text{C}$ 油浴中反应7 h。自然冷却后，倒产物于旋转蒸发器中95 $^{\circ}\text{C}$ 旋走大部分溶剂，冷却后再将其逐滴加到500 mL冷乙酸乙酯中沉淀出白色PVPNH₂或PVPCOOH固体，抽滤后将沉淀物置于真空干燥箱中，45 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥48 h，再于105 $^{\circ}\text{C}$ 下除水1 h，得到PVPNH₂或PVPCOOH。

1.4 结构表征

采用布鲁克公司 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪对 PVP, PVPNH₂, PVPCOOH 进行 FTIR 测试，溴化钾压片；采用布鲁克公司 AVANCE III 型核磁共振仪对 PVP, PVPNH₂, PVPCOOH 进行 ¹³C NMR 测试，三甲基硅烷内标，D₂O 溶剂；采用 Waters 公司 GPC-1515 型凝胶色谱仪测定相对分子质量的分布，28 $^{\circ}\text{C}$ ，流量 1 mL/min，聚苯乙烯标样，DMF 溶剂；采用赛默飞公司 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱对 PVPNH₂ 和 PVPCOOH 进行 XPS 测试。

1.5 抑制性能的测定

抑制剂的作用效果可根据水合物的生成时间来量化^[10]。反应釜内温度恒定为某一值（如 4 $^{\circ}\text{C}$ ）后，通入 8.0 MPa 的甲烷气体，开动搅拌，计时开始。水合物诱导时间（亦称抑制时间）就是釜内通入气体，压力恒定为 8.0 MPa，到压力开始骤降、温度开始骤升或者通过摄像头监控到有水合物生成所经历的时间，时间越长，抑制效果越好。

抑制剂的作用效果也可根据抑制剂所能承受的最大过冷度^[11]测得。当反应釜内的温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ 时，通入压力为 8.0 MPa 的甲烷气体并开动搅拌，搅拌转速恒定为 800 r/min（此状态下无法生成甲烷水合物），关闭气阀，然后以恒定的降温速率（如 1 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ）逐渐降温至指定温度（此温度低于甲烷水合物的生成温度）。在温降的过程中会有甲烷水合物生成，可通过压力骤降、温度骤升或者摄像头监控进行判断。水合物生成时检测到的温度即为此抑制剂所能承受的最大过冷度，能承受的最大过冷度越大则表示抑制剂的抑制效果越好。

2 结果与讨论

2.1 PVPNH₂ 和 PVPCOOH 的结构表征

2.1.1 FTIR 表征结果

图 2 为 PVPCOOH, PVP K90, PVPNH₂ 的

FTIR 谱图。由图 2 可知，3 种物质在 1 680 cm^{-1} 处均出现了 C=O 吸收峰且在 1 300 cm^{-1} 处均出现了 C—N 吸收峰，表明三者均具有 PVP 的基本结构^[12]。但是 PVPCOOH 的谱图在 3 500, 3 000, 1 680, 1 250 cm^{-1} 处出现了明显的羧基特征吸收峰，PVPNH₂ 的谱图中在 3 700, 2 890, 900 cm^{-1} 处出现了明显的氨基吸收峰。

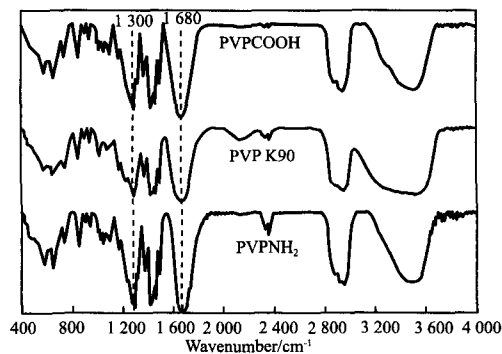


图 2 PVPCOOH, PVP K90, PVPNH₂ 的 FTIR 谱图
Fig.2 FTIR spectra of PVPCOOH, PVP K90 and PVPNH₂.
PVPCOOH: carboxy-modified polyvinylpyrrolidone;
PVP K90: poly-N-vinyl-2-pyrrolidone;
PVPNH₂: amino-modified polyvinylpyrrolidone.

2.1.2 ¹³C NMR 表征结果

图 3 为 PVPCOOH, PVP K90, PVPNH₂ 的 ¹³C NMR 谱图。

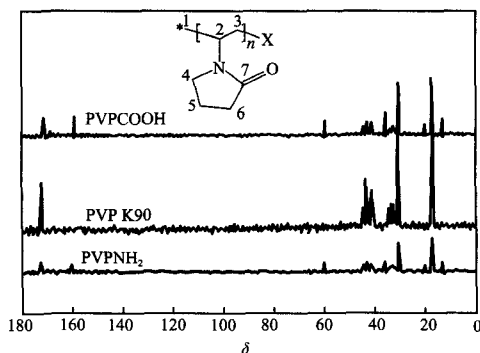


图 3 PVPCOOH, PVP K90, PVPNH₂ 的 ¹³C NMR 谱图
Fig.3 ¹³C NMR spectra of PVPCOOH, PVP and PVPNH₂.

由图 3 可知，3 种物质的化学位移 $\delta=31.20, 34.75, 35.27, 42.50, 44.38, 44.67, 177.13$ 分别对应位置 6, 4, 2, 3, 5, 7 的碳原子吸收峰，表明三者均具有 PVP 的基本结构^[13]。对比发现，PVPNH₂ 的 ¹³C NMR 谱图中 $\delta=47.19$ 处出现了对应于氨基相连的碳原子的吸收峰， $\delta=13.25$ 处出现了对应于胺链上 β 位碳原子的吸收峰；PVPCOOH 的 ¹³C NMR 谱图中 $\delta=177.35$ 处出现

了对应于羧酸中羰基碳的吸收峰, $\delta=20.52$ 处出现了对应于羧酸中 α 位碳原子的吸收峰。根据 ^{13}C NMR 谱图可计算出 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 的纯度均大于 99%。

2.1.3 XPS 的表征结果

图 4 为 PVPCOOH (C 1s) 和 PVPNH₂ (N 1s) 的 XPS 曲线。由图 4 (a) 可知, 在结合能为

288, 286 eV 处出现了峰, 表明有结构为 O—C=O 形式的 C, 说明 PVPCOOH 中存在 O—C=O 结构^[14]。由图 4 (b) 可知, 在结合能为 400 eV 处出现了峰, 表明有结构为—C—NH₂ 形式的 N, 说明 PVPNH₂ 中存在—C—NH₂ 结构^[15]。综上, 合成的两种物质 PVPNH₂ 和 PVPCOOH 分别为氨基改性的 PVP 和羧基改性的 PVP。

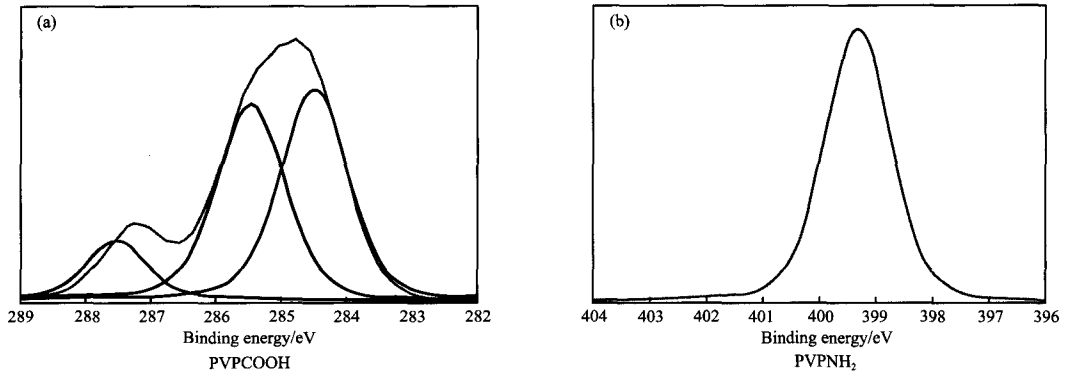


图 4 PVPCOOH (C 1s) 和 PVPNH₂ (N 1s) 的 XPS 曲线
Fig.4 XPS spectra of PVPCOOH(C 1s) and PVPNH₂(N 1s).

2.1.4 GPC 的表征结果

M_w/M_n 值愈大, 相对分子质量分布愈宽; 其值愈小, 相对分子质量分布愈窄。表 1 为 PVPNH₂, PVPCOOH, PVP 的 GPC 表征结果。由表 1 可知, PVPNH₂, PVPCOOH, PVP 三者的相对分子质量分布均较集中。

表 1 PVPNH₂, PVPCOOH, PVP 的 GPC 表征结果

Table 1 GPC results of PVPNH₂, PVPCOOH and PVP

Sample	M_w	M_w/M_n
PVPNH ₂	60 014	1.42
PVPCOOH	61 591	1.41
PVP	198 653	1.59

2.2 PVPNH₂ 和 PVPCOOH 的抑制性能研究

图 5 为逐步冷却法测水合物生成的示例曲线。由图 5 可知, 在水合物未生成前, 反应釜内的温度、压力均以恒定的速率下降; 当水合物生成时, 压力会出现骤降, 温度则会有相应地升高。水合物生成时的温度即为抑制剂所能承受的最大过冷度。

图 6 为恒定温度法测水合物生成的示例曲线。由图 6 可知, 刚开动搅拌时压力有所下降、温度略有上升, 这是由于部分甲烷溶于水。随后温压保持恒定, 直到水合物生成时, 压力会出现骤降, 温度也会有相应地升高。水合物生成时的时间即为抑制剂的抑制时间。

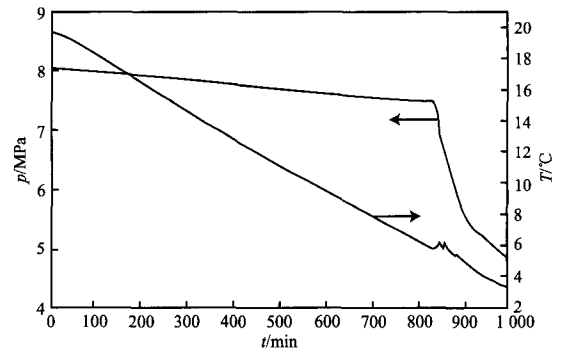


图 5 逐步冷却法测水合物生成的示例曲线
Fig.5 Typical graphs for the hydrate formation through standard constant cooling test.
Reaction condition: 2.0%(w)PVPNH₂.

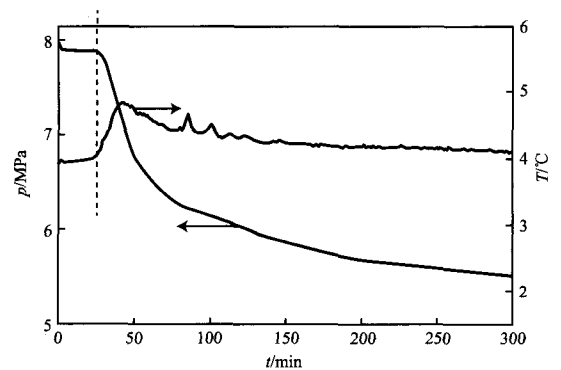


图 6 恒定温度法测水合物生成的示例曲线
Fig.6 Typical graphs for the hydrate formation through standard constant temperature test.
Reaction conditions: subcooling degree of 7 °C, 5.0%(w) PVPCOOH.

表2为逐步冷却法测定水合物生成的结果。8.0 MPa时, 甲烷在纯水中与甲烷水合物共存的三相点温度为11℃^[16], 由表2可知, 纯水中生成水合物的温度为7.0℃, 过冷度为4.0℃(No.1); 含2.0%(w)PVP K90的溶液的过冷度为7.3℃(No.5); 含2.0%(w)PVPNH₂的溶液的过冷度为4.9℃(No.19); 含2.0%(w)PVPCOOH的溶液的过冷度为7.0℃(No.14)。所能承受最大过冷度的顺序为: PVP K90 > PVPCOOH > PVPNH₂ > 纯水。综上表明PVP K90, PVPCOOH, PVPNH₂ 3种抑制剂的抑制效果依次降低。由表2还可知, No.7, No.8, No.9, No.10, No.11是冷却速率分别为0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0℃/h时测得的0.1%(w)PVPCOOH溶液所能承受的最大过冷度。对比发现, 在各个冷却速率条件下水合物的生成温度均为4.0℃左右, 表明抑制剂的作用效果不受冷却速率的影响。No.8, No.12, No.13, No.14, No.15分别显示了0.1%(w)PVPCOOH, 0.5%(w)PVPCOOH, 1.0%(w)PVPCOOH, 2.0%(w)PVPCOOH, 5.0%(w)PVPCOOH能承受的最大过冷度为6.9, 7.1, 7.0, 7.0, 7.0℃; 同样No.16~No.20显示5种不同浓度的PVPNH₂能承受的最大过冷度均为5.0℃左右, 表明浓度对同种抑制剂所能承受的最大过冷度无明显

作用。作为对比实验的No.2, No.3, No.4, No.5, No.6分别显示了0.1%(w)PVP, 0.5%(w)PVP, 1.0%(w)PVP, 2.0%(w)PVP, 5.0%(w)PVP能承受的最大过冷度为6.0, 5.9, 7.9, 7.3, 7.3℃。说明浓度对PVP所能承受的最大过冷度有影响。其原因可能是因为—COOH和—NH₂与水形成氢键, 导致PVPCOOH和PVPNH₂的抑制机理与PVP的有差异。具体原因有待进一步的研究。

图7为过冷度对PVPNH₂和PVPCOOH抑制效果的影响。

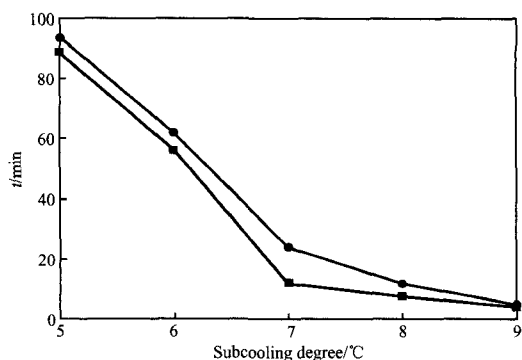


图7 过冷度对PVPNH₂和PVPCOOH抑制效果的影响
Fig.7 Influences of subcooling degree on the inhibition effects of PVPNH₂ and PVPCOOH.

■ 5.0%(w)PVPNH₂; ● 5.0%(w)PVPCOOH

表2 逐步冷却法测定水合物生成的结果

Table 2 Results of the constant cooling tests for the hydrate formation

No.	Sample	Cooling rate/ (°C · h ⁻¹)	Hydrate formation temperature/°C	Maximum subcooling degree/°C
1	Pure water	1.0	7.0	4.0
2	0.1%(w)PVP K90	1.0	5.0	6.0
3	0.5%(w)PVP K90	1.0	5.1	5.9
4	1.0%(w)PVP K90	1.0	3.1	7.9
5	2.0%(w)PVP K90	1.0	3.7	7.3
6	5.0%(w)PVP K90	1.0	3.7	7.3
7	0.1%(w)PVPCOOH	0.5	4.0	7.0
8	0.1%(w)PVPCOOH	1.0	4.2	6.9
9	0.1%(w)PVPCOOH	2.0	4.1	6.9
10	0.1%(w)PVPCOOH	3.0	4.0	7.0
11	0.1%(w)PVPCOOH	4.0	4.0	7.0
12	0.5%(w)PVPCOOH	1.0	3.9	7.1
13	1.0%(w)PVPCOOH	1.0	4.0	7.0
14	2.0%(w)PVPCOOH	1.0	4.0	7.0
15	5.0%(w)PVPCOOH	1.0	4.0	7.0
16	0.1%(w)PVPNH ₂	1.0	5.9	5.1
17	0.5%(w)PVPNH ₂	1.0	6.0	5.0
18	1.0%(w)PVPNH ₂	1.0	6.0	5.0
19	2.0%(w)PVPNH ₂	1.0	6.1	4.9
20	5.0%(w)PVPNH ₂	1.0	6.0	5.0

Conditions: temperature 0~20℃, starting pressure 8.0 MPa.

由图 7 可知, 5.0% (w) PVPNH₂ 溶液在过冷度为 5, 6, 7, 8, 9 °C 时对应的压力骤降时间为 89, 56, 12, 8, 4 min; 5.0% (w) PVPCOOH 溶液在过冷度为 5, 6, 7, 8, 9 °C 时对应的压力骤降时

间为 94, 62, 24, 12, 5 min。数据表明, PVPNH₂ 和 PVPCOOH 均随过冷度的增加抑制效果降低, 且 PVPNH₂ 的抑制效果比 PVPCOOH 的抑制效果差。

图 8 为摄像头记录的水合物生成过程。

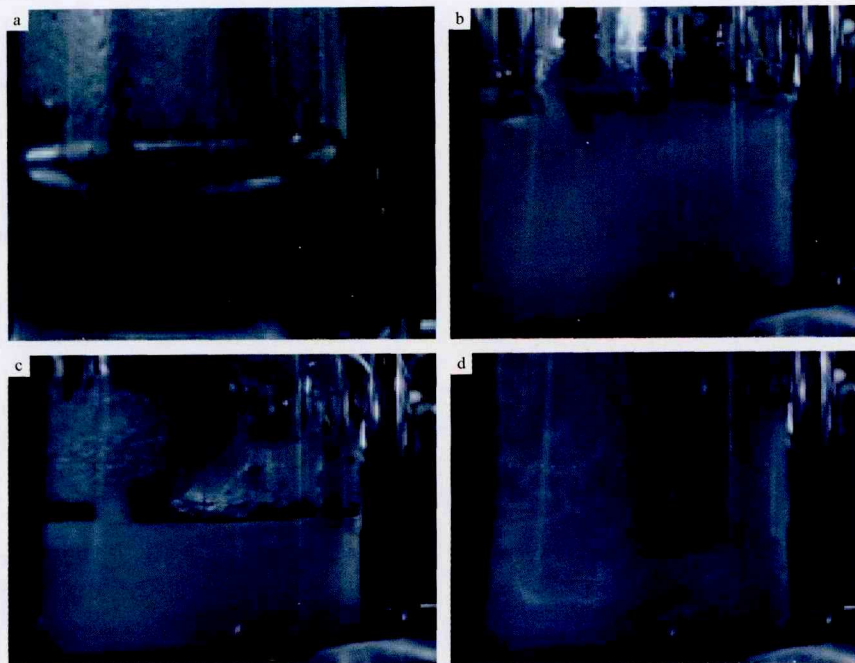


图 8 水合物生成过程

Fig.8 Formation process of the natural gas hydrates.

a Without hydrate; b Beginning formation of hydrates; c Formation of a large amount of hydrates; d Complete formation of hydrates

2.3 抑制机理分析

水合物的生成过程主要包括成核、生长和聚集 3 个阶段^[17]。目前关于抑制剂抑制水合物生成的机理存在多种假说, Höiland 等^[18-21]认为水合物笼子或者表面相互作用的抑制剂分子能够改变水合物颗粒的物理和化学性质, 从而影响颗粒之间的黏附力, 阻碍其聚集。颗粒表面的可润湿性是形成水合物堵塞的关键因素, 亲油性水合物颗粒聚集风险小。图 9 为 PVPK90, PVPNH₂, PVPCOOH 的分子结构, PVPNH₂ 是在 PVP 主链上添加了氨基, PVPCOOH 是在 PVP 主链上添加了羧基, 氨基和羧基均为亲水基团, 所以氨基改性和羧基改性的 PVP 亲水性较好, 抑制效果变差。Kuznetsova 等^[22]认为水合物成核后动力学的因素占主导作用, 由于抑制剂的水溶性能远远优于客体分子, 抑制剂在水合物成核后在水分子和客体分子之间形成一层膜, 使得客体分子与水分子之间的传质阻力增加而导致形成水合物困难。PVPNH₂ 中氨基上的氮原子和 PVPCOOH 中羧基上的氧原子也可以与水形成氢键, 从而使水

分子和客体分子之间形成的膜不均匀, 阻碍作用变弱, 抑制效果变差, 同时 PVPNH₂ 中添加的支链比 PVPCOOH 中添加的支链长 (见图 9)。

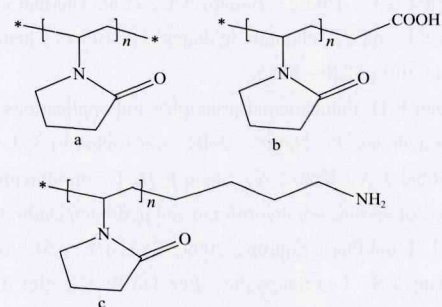


图 9 PVP K90, PVPCOOH, PVPNH₂ 的分子结构
Fig.9 Molecular structures of PVP K90(a), PVPCOOH(b) and PVPNH₂(c).

更加重了膜的不均匀性, 因此 PVPNH₂ 比 PVPCOOH 的抑制效果差。Lederhos 等^[23]认为, PVP 具有抑制水合物生成的功能是由于其分子结构中含有五元内酰胺环, 环的大小与水合物笼形结构

中的五面体相近,因此当这些环通过氢键吸附于水合物的晶粒上时,可以产生空间位阻并抑制水合物晶粒的生长。氨基和羧基与水形成氢键,使五元内酰胺环与水形成氢键吸附在水合物晶粒上的几率降低,从而使空间位阻作用减弱,抑制效果变差。

3 结论

1) 合成的两种物质 PVPNH₂ 和 PVPCOOH 分别为氨基改性的 PVP 和羧基改性的 PVP; 根据 ¹³C NMR 谱图计算出 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 的纯度均大于 99%; PVPNH₂, PVPCOOH, PVP 三者的相对分子质量分布均较集中。

2) PVPCOOH 所能承受的最大过冷度为 7.0 °C, 与 PVP K90 (能承受的最大过冷度为 7.3 °C) 的抑制效果相差不大。PVPNH₂ 所能承受的最大过冷度为 4.9 °C, 比 PVP K90 的抑制效果差。但添加—COOH 和—NH₂ 后的 PVP 的水溶性优于 PVP K90。

3) 过冷度对 PVPNH₂ 和 PVPCOOH 溶液中水合物生成所需要的诱导时间影响较大,过冷度越大,诱导时间越短,水合物越易生成。

4) 浓度对抑制剂 PVPCOOH 和 PVPNH₂ 所能承受的最大过冷度无明显影响。

参 考 文 献

- [1] Takeya S, Uchida T, Kamata Y, et al. Lattice Expansion of clathrate hydrates of methane mixtures and natural gas[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(42): 6928–6931.
- [2] Hester K C, Huo Z, Ballard A L, et al. Thermal expansivity for S I and S II clathrate hydrates[J]. *J Phys Chem*, 2006, 111(30): 8830–8835.
- [3] Sloan E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates[J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 353–363.
- [4] Strobel T A, Koh C A, Sloan E D. Thermodynamic predictions of various tetrahydrofuran and hydrogen clathrate hydrates[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2009, 280(1/2): 61–67.
- [5] Zhang J S, Lee Sangyang, Lee Jae W. Kinetics of methane hydrate formation from SDS solution[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46(19): 6353–6359.
- [6] 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]. *J Pet Sci Eng*, 2011, 77(1): 93–103.
- [7] 许维秀, 李其京, 陈光进. 天然气水合物抑制剂研究进展[J]. *化工进展*, 2006, 25(11): 1289–1300.
- [8] A Kelland. History of the development of low dosage hydrate inhibitors malcolm[J]. *Energy Fuels*, 2006, 20(3): 826–847.
- [9] Bjørn K, Tatyana K, Kjetil A. Molecular dynamics simulations for selection of kinetic hydrate inhibitors[J]. *J Mol Graphics Modell*, 2005, 23(6): 524–536.
- [10] Sun Minwei, Firoozabadi A. New surfactant for hydrate anti-agglomeration in hydrocarbon flowlines and seabed oil capture[J]. *Chem Eng J*, 2013, 402(7): 312–319.
- [11] Malcolm A K, Eirin A, Hiroharu A, et al. Kinetic hydrate inhibition with *N*-alkyl-*N*-vinylformamide polymers: Comparison of polymers to *n*-propyl and isopropyl groups[J]. *Energy Fuels*, 2015, 29(8): 4941–4946.
- [12] Qin Huibo, Sun Zhenfeng, Wang Xiaoqin, et al. Synthesis and evaluation of two new kinetic hydrate inhibitors[J]. *Energy Fuels*, 2015, 29(11): 7135–7141.
- [13] Ranucci E, Ferruti P, Annunziata R, et al. NMR spectroscopy and MALDI-TOF MS characterisation of end-functionalised PVP oligomers prepared with different esters as chain transfer agents[J]. *Macromol Biosci*, 2006, 6(3): 216–227.
- [14] 徐秀峰, 张蓬洲. 用 XPS 表征氧、氮、硫元素的存在形态[J]. *煤炭转化*, 1996, 19(1): 73–77.
- [15] Guo Hongxu, Wang Dongfang, Chen Jianhua, et al. Simple fabrication of flake-like NH₂-MIL-53(Cr) and its application as an electrochemical sensor for the detection of Pb²⁺[J]. *Chem Eng J*, 2016, 289(4): 479–485.
- [16] Nakamura T, Makino T, Sugahara T, et al. Stability boundaries of gas hydrates helped by methane-structure-H hydrates of methylcyclohexane and *cis*-1, 2-dimethylcyclohexane[J]. *Chem Eng Sci*, 2003, 58(2): 269–273.
- [17] Duchateau C, Peytavy J L, Glenat P, et al. Laboratory evaluation of kinetic hydrate inhibitors: A procedure for enhancing the repeatability of test results[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(1): 962–966.
- [18] Høiland S, Askvik K M, Fotland P, et al. Wettability of freon hydrates in crude oil/brine emulsions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2005, 278(1): 217–225.
- [19] Aspenes G, Dieker L E, Aman Z M, et al. Adhesion force between cyclopentane hydrates and solid surface materials[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 343(2): 529–536.
- [20] Aspenes G, Høiland S, Barth T, et al. The influence of petroleum acids and solid surface energy on pipeline wettability in relation to hydrate deposition[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 333(2): 533–539.
- [21] Erstad K, Høiland S, Fotland, et al. Influence of petroleum acids on gas hydrate wettability[J]. *Energy Fuels*, 2009, 23(4): 2213–2219.
- [22] Kuznetsova T, Sapronova A, Kvamme B, et al. Impact of low-dosage inhibitors on clathrate hydrate stability[J]. *Macromol Symp*, 2010, 287(4): 168–176.
- [23] Lederhos J P, Long J P, Sum A, et al. Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates[J]. *Chem Eng Sci*, 1996, 51(8): 1221–1229.