

DOI : 10.11949/j.issn.0438-1157.20170687

## SDS 对甲烷水合物生成动力学和微观结构的影响

丁家祥<sup>1,2,3,4,5</sup>, 史伶俐<sup>1,2,3,4</sup>, 申小冬<sup>1,2,3,4,5</sup>, 梁德青<sup>1,2,3,4</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640; <sup>2</sup>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; <sup>3</sup>中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; <sup>4</sup>中国科学院广州天然气水合物中心, 广东 广州 510640; <sup>5</sup>中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 表面活性剂是促进水合物生成的有效手段之一。在高压反应釜中研究了十二烷基硫酸钠 (SDS) 对水合物生成过程的动力学影响, 利用 XRD 和拉曼光谱探究了 SDS 存在条件下水合物的微观结构。宏观结果表明 SDS 缩短了诱导时间, 加快了水合物生长速率。微观结果表明 SDS 没有影响 sI 型水合物的晶型结构, 晶面间距与理想 sI 型水合物及纯水甲烷对比误差在千分之几。水合物中甲烷在大笼小笼中的拉曼位移分别为 2904 和 2915 cm<sup>-1</sup>, SDS 没有改变大笼小笼结构。大笼绝对占有率 ( $\theta_L$ ) 接近饱和时, SDS 可以进一步提高小笼绝对占有率 ( $\theta_S$ ), 从微观角度证明了 SDS 可以减少水合数, 提高储气率。

**关键词:** 水合物; 表面活性剂; 储气率; 动力学; 绝对占有率

中图分类号: TE 89

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) 12—4802—07

## SDS effect on formation kinetics and microstructure of methane hydrate

DING Jiexiang<sup>1,2,3,4,5</sup>, SHI Lingli<sup>1,2,3,4</sup>, SHEN Xiaodong<sup>1,2,3,4,5</sup>, LIANG Deqing<sup>1,2,3,4</sup>

(<sup>1</sup>CAS Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou 510640, Guangdong, China; <sup>2</sup>Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, Guangdong, China; <sup>3</sup>Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; <sup>4</sup>Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; <sup>5</sup>University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Surfactants is one of the effective methods to promote hydrate formation. The influence of Sodium dodecyl sulfate (SDS) on the formation of hydrate was studied in an autoclave. The microscopic properties for SDS hydrate samples were detected with Raman spectroscopy and powder X-ray diffraction. It was found that the presence of SDS decreased the induction time and enhanced the hydrate growth rate. The microcosmic results showed that the presence of SDS did not change the sI-type hydrate lattice structure and had less impact (a few thousandths) on the crystal spacing compared with ideal sI-type structure and pure methane hydrate. The Raman shift of C—H stretching mode from CH<sub>4</sub> encapsulated in large and small cages are all 2904 and 2915 cm<sup>-1</sup>, which illustrate SDS did not change the large and small cages structure. SDS improved the absolute small cages occupancy ( $\theta_L$ ) as the absolute large cages occupancy ( $\theta_S$ ) approached saturation, and this is also demonstrated that SDS can reduce hydration number and increase storage capacity.

**Key words:** hydrate; surfactants; storage capacity; kinetics; absolute occupancy

2017-05-26 收到初稿, 2017-07-24 收到修改稿。

联系人: 梁德青。第一作者: 丁家祥 (1993—), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51376182)。

Received date: 2017-05-26.

Corresponding author: Prof. LIANG Deqing, liangdq@ms.giec.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51376182).

## 引 言

天然气水合物是水与甲烷、乙烷、 $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{S}$  等小分子气体形成的非化学计量性笼状晶体物质, 故又称之为笼型水合物<sup>[1-2]</sup>。最近几年水合物不仅成为重要的清洁能源, 同时也成为气体储存和运输的重要媒介<sup>[3]</sup>。根据报道 1 个标准体积的水合物可以释放 180 个标准体积的天然气<sup>[2]</sup>, 与在 20 MPa 条件下的压缩天然气( $200 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ )的能量密度接近<sup>[4]</sup>。因水合物巨大的储存密度, 水合物技术也被应用于  $\text{CO}_2$  的捕集<sup>[5]</sup>、储氢<sup>[6]</sup>、燃料气的分离<sup>[7]</sup>、海水淡化<sup>[8]</sup> 和污水净化<sup>[9]</sup> 等方面。由于水合物生成过程诱导时间长、生长速率慢的缺点限制了这些技术的发展<sup>[10-11]</sup>, 因此促进水合物生成速度的研究具有十分重要的意义。

添加表面活性剂是一种有效而且经济的促进水合物生成的手段, 在大量表面活性剂中 SDS 被认为是最佳的水合物促进剂<sup>[12]</sup>, 在适当的浓度下 SDS 可以将水合物的生长速度提高 700%<sup>[13]</sup>。SDS 的亲水头聚集在水的表面能有效降低水的表面张力, 减小气体进入水合物过程中的传质阻力<sup>[14-18]</sup>。SDS 促进水合物生成的作用机理目前仍然不清楚, 比较认同的是 SDS 存在条件下生成的水合物表面更加多孔, 有利于水合物生长过程中的传热和传质。大量的学者从宏观的角度分析了 SDS 对水合物生成的促进效果<sup>[13, 15, 19-21]</sup>, 但在微观方面的研究较为少见。本文从宏观和微观两个角度出发研究了 SDS 促进水合物生成的规律, 包括诱导时间、水合物生长速率、晶型结构、水合物大笼小笼的绝对占有率, 希望能够从微观的实验结果进一步说明部分宏观规律。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

采用自行设计的水合物动力学实验系统, 包括水浴控温系统(温度波动范围  $\pm 0.1$ )、高压反应釜、进气系统、磁力搅拌系统、数据采集系统。系统中所使用的温度传感器为 Pt100(量程为  $-50 \sim 50$ , 精度为  $\pm 0.15$ ), 压力传感器量程为  $0 \sim 15$  MPa, 精度为满量程的 0.1%, 即  $\pm 1.5$  kPa。整个实验过程中保持磁力搅拌子的转速恒定不变, 图 1 为本实验装置的示意图。

### 1.2 材料

纯甲烷气, 广州粤佳气体有限公司提供, 纯度 >

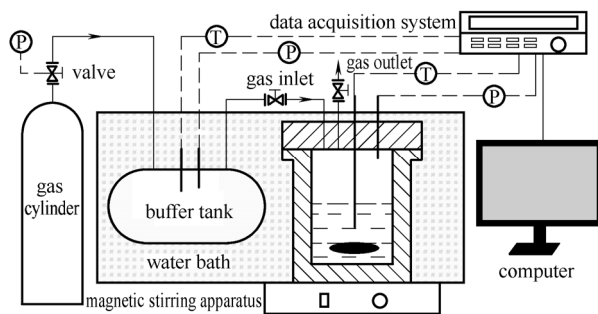


图 1 水合物生成动力学实验装置

Fig.1 Schematic of high-pressure hydrate kinetic experimental system

99.9%。实验用水为去离子水, 实验室自制。十二烷基硫酸钠(SDS), 上海麦克林生物有限公司提供, 纯度 > 92.5%。

### 1.3 分析测试仪器

拉曼光谱仪(Raman), LabRAM HR Evolution 型, 法国 HORIBA 公司; X 射线衍射仪(XRD), X'Pert Pro MPD 型, 荷兰 PANalytical 公司。

### 1.4 实验过程

在反应釜内注入实验溶液, 使用真空泵抽真空 2 min, 然后用实验气体反复冲洗 3 遍, 确保排尽空气, 待反应釜内温度稳定在设定的温度 2.2 后, 注入 6 MPa 的甲烷气体, 等待温度压力稳定后打开磁力搅拌并同时记录温度压力参数。水合物完全生成后停止搅拌, 用液氮将反应釜冷却到  $-50$  后开釜取样, 冷却过程是边冷却边降压, 最大程度地确保不会有水合物生成和分解。所取水合物样品保存于液氮罐中, 用于微观结构分析。

使用拉曼光谱仪在  $-90$ , 常压条件下测试甲烷在大笼小笼中的拉曼位移峰, 激光为 523 nm 的激光, 扫描范围  $100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 。使用 X 射线衍射仪在  $-90$ , 常压条件下测试了水合物的晶体结构, 扫描角度  $2\theta: 5^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描步长  $0.0167^\circ$ , 入射光波长  $\lambda=0.154060 \text{ nm}$  (Cu 靶)。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 动力学实验结果分析

图 2(a) 给出了纯水甲烷在 6 MPa、2.2 条件下水合物生成过程的压力温度变化曲线, 其中压力曲线的第 1 个突降低点为开始搅拌的瞬间, 甲烷气体溶解在水中。图 2(b) 为添加了 0.5% SDS 体系。纯水体系与添加了 SDS 的体系相比整个生成过程明显缓慢, 水合物开始生成之后气体的平均消耗速

率为  $0.31 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ ，温度变化不明显，在很长一段时间内反应釜内的温度高于体系的温度。添加 SDS 的体系内水合物生长速度明显加快，水合物诱导期结束后出现一个温度突然升高，压力突然降低的点，温度从原来的 2.2 升高到了 6 左右，而纯水体系的温度只上升到了 2.4。图 3 给出了以水合开始生成点为共同起点的不同 SDS 浓度下压力随时间的变化曲线，可以明显看出 SDS 促进了水合物的生长。促进效果随着 SDS 浓度的增加而增加，但

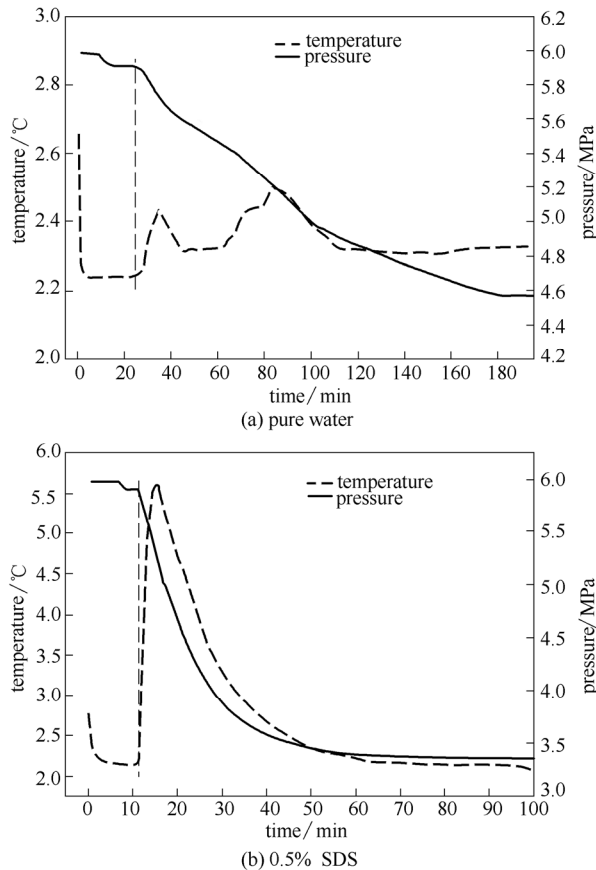


图 2 水合物生成压力、温度变化曲线  
Fig.2 Pressure, temperature and run time curves

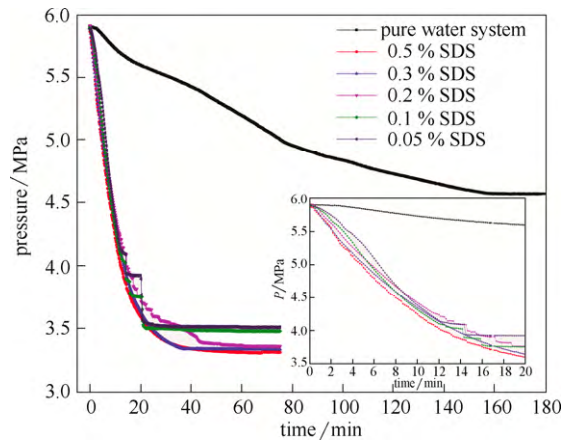


图 3 不同 SDS 浓度下压力随时间变化曲线  
Fig.3 Pressure and run time curves at different concentration of SDS

增加幅度不大。随着 SDS 的添加量的增加，气体消耗量也逐步增加。分别对图 3 中的 6 条曲线在压力等于 5.75、5.25、4.75 MPa 时做切线得到斜率，并转化成瞬时气体消耗速率，结果在表 1 中列出。从中发现在 SDS 浓度为 0.5% 时，水合物平均生长速度提高 15 倍以上。

诱导时间是水合物动力学研究的一个重要因素，特别是对于水合物抑制剂的研究是一个更加重要的指标。诱导时间通常的计算方法是用水合物开始生成的时间减去气体开始溶解的时间<sup>[22-23]</sup>。影响诱导时间的因素很多，可以归纳为 3 类：传质推动力（过冷度）、传质阻力、外界的随机扰动。通过表 1 给出的动力学实验结果，可以发现纯水体系的诱导时间为 22.1 min，添加 0.05%、0.1%、0.2%、0.3% 和 0.5% 的 SDS 后诱导时间减少到 11.3、9.1、5.5、4.4 和 4.2 min，诱导时间的大小具有一定的随机性，以上结果为多次实验结果的平均值。总体上反映出 SDS 的添加缩短了水合物的诱导时间，且缩短程度随着浓度的增加而增加。综上分析可以得出 SDS 的

表 1 动力学实验结果

Table 1 Results of kinetic experiment

System	Gas consumption /mmol	Induction time/min	P=5.75 MPa		P=5.25 MPa		P=4.75 MPa		Average times
			Rate/mmol·min <sup>-1</sup>	Times	Rate/ mmol·min <sup>-1</sup>	Times	Rate/ mmol·min <sup>-1</sup>	Times	
pure water	50.06	22.1	0.76		0.37		0.16		
0.05% SDS	87.34	11.3	4.10	5.4	5.56	15.0	4.05	25.3	15.2
0.1% SDS	88.68	9.1	6.00	7.9	5.47	14.8	4.44	27.8	16.8
0.2% SDS	92.67	5.5	7.08	9.3	5.50	14.9	4.69	29.3	17.8
0.3% SDS	93.43	4.4	8.05	10.6	5.48	14.8	4.59	28.7	18.0
0.5% SDS	93.51	4.2	7.09	9.3	6.08	16.4	4.56	28.5	18.1

Instantaneous pressure during reaction.

添加增加了气液间传质速率,减小了水合物生成的诱导时间,在水合物的生成阶段更是表现为对水合物生长速度 15 倍左右的提高。这种结果无论是对于水合物储运技术还是水合物法气体分离都有重要意义。

## 2.2 XRD 实验结果分析

X 射线衍射是研究晶体结构最常用的手段,图 4 给出了纯水甲烷、1% SDS 甲烷、2% SDS 甲烷水

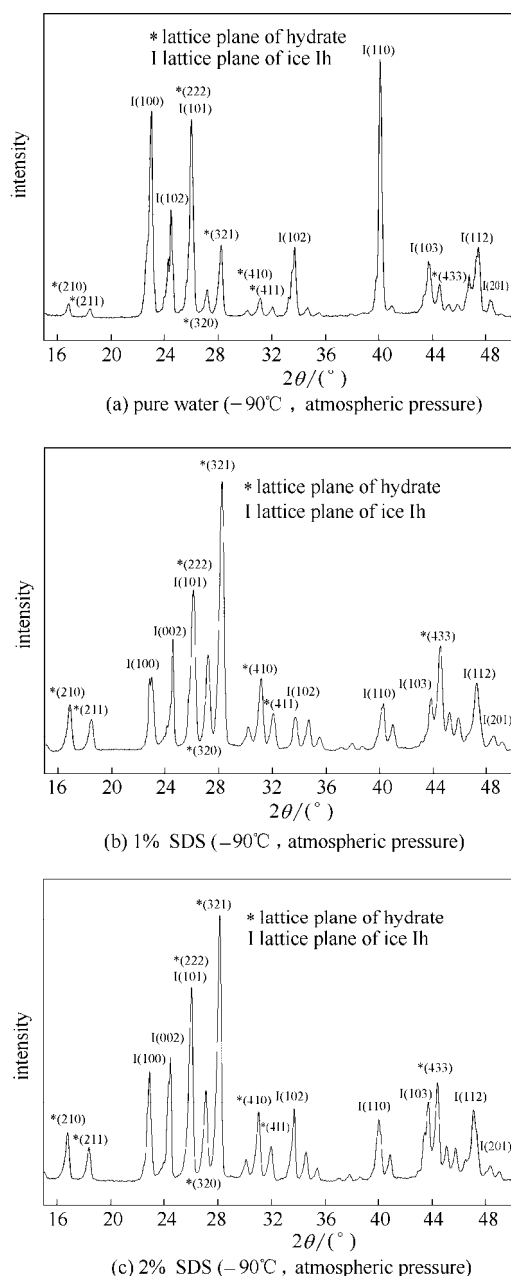


图 4 纯水甲烷水合物、1% SDS 甲烷水合物、2% SDS 甲烷水合物 X 射线衍射图谱

Fig.4 X-Ray diffraction patterns of pure water methane hydrate and methane hydrate formed in presence of 1% SDS or 2% SDS

合物的衍射谱图。通过对比明确找到 sI 水合物的特征峰,证明了实验样品中存在大量的水合物,在没有标准样的条件下无法对样品中水合物的含量进行定量分析,但通过对比发现图 4(a) 纯水甲烷体系的水合物含量明显少于图 4(b) 和图 4(c) 中水合物的含量,衍射结果表明添加 SDS 的体系内所生成的水合物均为 sI 型。sI 型水合物衍射峰最强晶面的面指数分别为 (321) (222) (320), 发现在添加 SDS 之后最强峰均超过了冰峰,从微观的角度证明了添加 SDS 促进了水合物的生成,增加了样品中水合物的含量。

理想的 sI 型水合物为立方晶系,空间群为  $Pm\bar{3}n$ , 晶胞参数  $a = 1.1877(3)$  nm, 三强线所对应的晶面间距分别为 0.3177、0.3432、0.3297 nm<sup>[24-25]</sup>。根据衍射结果分析所得的纯水甲烷水合物与理想 sI 型水合物的晶面间距的差值在千分之几,说明测量结果是正确的。表 2 给出了衍射图谱的分析结果,对比发现添加 SDS 的甲烷水合物与纯水甲烷水合物的面间距之差在千分之几或万分之几,这样的结果说明 SDS 的添加没有改变甲烷水合物的结构参数。SDS 只可能影响气体进入到水合物的速度,而不能影响水合物的晶型结构。

表 2 X 射线衍射结果分析

Table 2 Analysis of X-ray diffraction patterns

System	$2\theta_{hkl}/(^{\circ})$	$d_{hkl}/\text{nm}$	(hkl)	Error1 /%	Error2 /%
ideal sI-type hydrate	28.064	0.3177	321		
	25.941	0.3432	222		
	27.023	0.3297	320		
pure water methane hydrate	28.236	0.3158	321	0.60	
	26.032	0.3420	222	0.34	
	27.202	0.3275	320	0.65	
1% SDS methane hydrate	28.212	0.3160	321	0.52	0.083
	26.009	0.3423	222	0.26	0.087
	27.156	0.3281	320	0.48	0.166
2% SDS methane hydrate	28.235	0.3158	321	0.59	0.003
	26.101	0.3411	222	0.60	0.260
	27.186	0.3277	320	0.59	0.058

Interplanar spacing error between ideal sI-type hydrate and experimental results.

Interplanar spacing error between pure water methane hydrate and 1% SDS or 2% SDS methane hydrate.

## 2.3 拉曼光谱实验结果分析

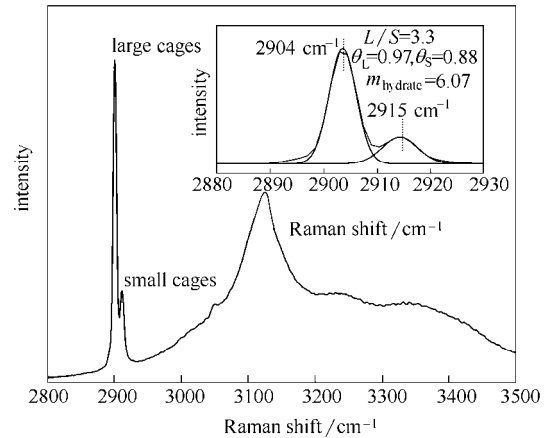
拉曼光谱是目前研究水合物微观结构的有利手段之一,基本原理是 C—H 键在不同的环境中的振动频率有差异,在拉曼光谱中带来的变化是拉曼

位移的不同，具体的使用原理可以从相关文献中查找<sup>[26-27]</sup>。由于水合物大笼和小笼对甲烷 C—H 键的限制程度不一样导致了拉曼位移峰位置的不同。根据文献中的报道 sI 型水合物大笼中甲烷的拉曼位移在 2905 cm<sup>-1</sup> 左右，小笼对 C—H 键振动频率限制更大，导致拉曼位移增大，具体的数值在 2915 cm<sup>-1</sup> 左右<sup>[28-30]</sup>。正是因为这样的差异才使得拉曼光谱可以应用于水合物结构的测定。

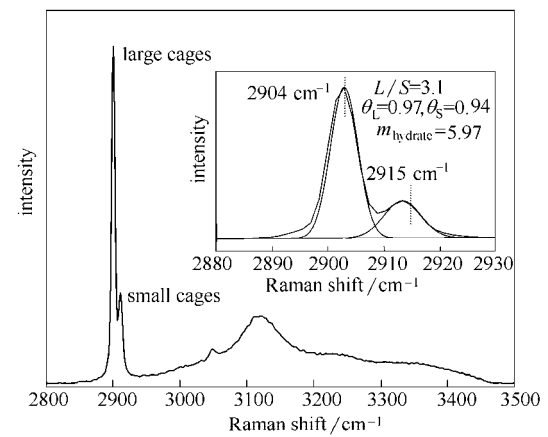
图 5 分别给出了纯水甲烷、1%SDS 甲烷、2%SDS 甲烷体系的拉曼光谱图。经过纯水甲烷体系的验证本实验测得甲烷在大笼中的拉曼位移为 2904 cm<sup>-1</sup>，在小笼中的拉曼位移为 2915 cm<sup>-1</sup>。通过去卷积的方法可以将两个重叠峰分为单独的两个峰，具体结果如图 5 所示，计算出两个单独峰的面积可以大致估算出甲烷在大笼和小笼中的比例  $L/S$ 。根据相关的热力学方程可以进一步计算出甲烷在大笼和小笼中的绝对占有率，具体计算方法参考相关文献<sup>[31-32]</sup>，此处给出简化后的直接计算式 (1)，其中  $k=L/3S$ 。

$$(1-k\theta_s)^3(1-\theta_s)-2.1913 \times 10^{-6}=0 \quad (1)$$

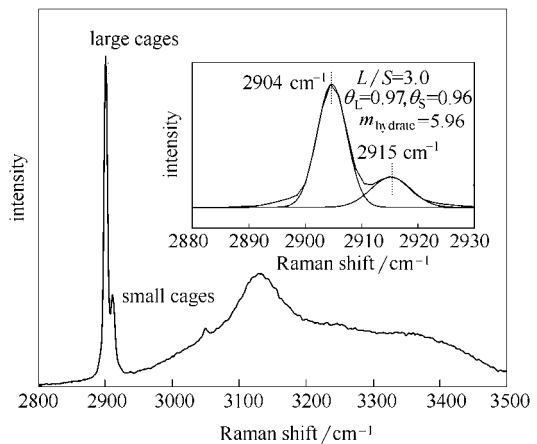
从计算的结果发现，SDS 的添加同样没有影响甲烷在大笼小笼中拉曼位移峰的位置，与 X 射线衍射结果相一致，SDS 的添加不改变水合物的笼型结构和晶型结构。但添加 SDS 的体系  $L/S$  的值有所下降，原因可能是  $\theta_L$  减小或者是  $\theta_S$  增大。结果表明 3 组实验所测得的  $\theta_L$  的值均为 0.97，而  $\theta_S$  的值依次为 0.88、0.94 和 0.96。在实验的条件下  $\theta_L$  达到 0.97 很难再进一步提高，而  $\theta_S$  为 0.88 仍然可以进一步提高，SDS 的添加可以通过减小传质阻力而增加小笼的绝对占有率。定义实验压力与该温度下水合物相平衡压力之间的差值为水合物生成过程的驱动力  $\Delta P$ 。结合吴强等<sup>[31]</sup>的实验结论可以对 SDS 促进甲烷水合物的过程做出如下分析：在驱动力小的情况下（4 MPa，2 °C， $\Delta P=0.78$  MPa），甲烷会占据大部分的小笼，此时添加 SDS 后可以提升甲烷在大笼中的占有率；在驱动力大的情况下（6 MPa，2.2 °C， $\Delta P=2.71$  MPa），甲烷会占据几乎百分之百的大笼（本实验中为  $\theta_L=0.97$ ），此时大笼的绝对占有率已无法增加，添加 SDS 后会进一步提高甲烷在小笼中的占有率。综上所述在相同条件下 SDS 可以增加或促进甲烷占据大笼和小笼，所表现出来的宏观结果是水合物的生长速度加快、储气量增加、水合数下降。SDS 促进水合物的生长对于水合物技术工业化应用具有较大的推动作用。



(a) pure water methane hydrate



(b) methane hydrate in presence of 1% SDS



(c) methane hydrate in presence of 2% SDS

图 5 甲烷水合物拉曼光谱图

Fig.5 Raman spectra of methane hydrate

未来的工作中需要进一步定量地探究各种促进剂对于水合物生成速率的影响，从传质传热的角度出发，寻找出更加普遍适用的动力学模型，并将其应用于指导水合物储运以及水合物法气体分离等技术，推动水合物技术工业化应用的进程。

### 3 结 论

本文通过 X 射线衍射和拉曼光谱两种微观手段验证了 SDS 对甲烷水合物生成过程的部分宏观规律, 具体得到以下结论。

(1) 宏观上 SDS 表现为对甲烷水合物生成过程诱导时间的缩短、对甲烷水合物生长速度的加快。6 MPa, 2.2 °C, SDS 浓度为 0.5% 时, 水合物的生长速度提高了 15.2 倍。

(2) 拉曼和 X 射线衍射的结果证明了 SDS 的添加对甲烷水合物晶型和大笼小笼的结构均没有影响。

(3) 在大笼绝对占有率接近饱和时, 添加 SDS 可以促进甲烷进一步占据小笼, 其促进效果随浓度的增加而增加。

#### 符 号 说 明

$d_{hkl}$  —— 晶面间距, nm

$k$  —— 比例系数

$L/S$  —— 大笼小笼中甲烷含量的比值

$\theta_{hkl}$  —— 衍射角, (°)

$\theta_L$  —— 大笼的绝对占有率

$\theta_S$  —— 小笼的绝对占有率

下角标

$hkl$  —— 晶面指数

L —— sI 型水合物大笼

S —— sI 型水合物小笼

#### References

- [1] 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.  
CHEN G J, SUN C Y, MA Q L. Gas Hydrate Science and Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [2] SLOAN E D, KOH C. Clathrate Hydrates of Natural Gases[M]. 3rd ed. New York: CRC Press, 2007.
- [3] FAN S S, YANG L, WANG Y H, *et al.* Rapid and high capacity methane storage in clathrate hydrates using surfactant dry solution[J]. Chemical Engineering Science, 2014, **106**(6): 53-59.
- [4] YANG L, CUI G M, LIU D P, *et al.* Rapid and repeatable methane storage in clathrate hydrates using gel-supported surfactant dry solution[J]. Chemical Engineering Science, 2016, **146**: 10-18.
- [5] LINGA P, KUMAR R, ENGLEZOS P. The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, **149**(3): 625-629.
- [6] MAO W L, MAO H K, GONCHAROV A F, *et al.* Hydrogen clusters in clathrate hydrate[J]. Science, 2002, **297**(5590): 2247-2249.
- [7] KANG S P, LEE H. Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gas using gas hydrate: thermodynamic verification through phase equilibrium measurements[J]. Environmental Science & Technology, 2000, **34**(20): 4397-4400.
- [8] NAM P K, HONG S Y, LEE J W, *et al.* A new apparatus for seawater desalination by gas hydrate process and removal characteristics of dissolved minerals (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, B<sup>3+</sup>)[J]. Desalination, 2011, **274**(1): 91-96.
- [9] YOON J H, LEE H. Clathrate phase equilibria for the water-phenol-carbon dioxide system[J]. AIChE Journal, 1997, **43**(7): 1884-1893.
- [10] LI H J, WANG L G. Hydrophobized particles can accelerate nucleation of clathrate hydrates[J]. Fuel, 2015, **140**: 440-445.
- [11] SONG Y M, WANG F, LIU G Q, *et al.* Promotion effect of carbon nanotubes-doped SDS on methane hydrate formation[J]. Energy & Fuels, 2017, **31**(2): 1850-1857.
- [12] VELUSWAMY H P, CHEN J Y, LINGA P. Surfactant effect on the kinetics of mixed hydrogen/propane hydrate formation for hydrogen storage as clathrates[J]. Chemical Engineering Science, 2015, **126**: 488-499.
- [13] ZHONG Y, ROGERS R E. Surfactant effects on gas hydrate formation[J]. Chemical Engineering Science, 2000, **55**(19): 4175-4187.
- [14] WANG F, JIA Z Z, LUO S J, *et al.* Effects of different anionic surfactants on methane hydrate formation[J]. Chemical Engineering Science, 2015, **137**: 896-903.
- [15] VERRETT J, POSTERARO D, SERVIO P. Surfactant effects on methane solubility and mole fraction during hydrate growth[J]. Chemical Engineering Science, 2012, **84**(52): 80-84.
- [16] QIN X L, WU Q, ZHANG B Y. Effect of sodium dodecyl sulfate on the process of methane hydrate formation[J]. Chemistry, 2006, **69**(7): 519-523.
- [17] ZHONG Y, ROGERS R E. Surfactant effects on gas hydrate formation[J]. Chemical Engineering Science, 2000, **55**(19): 4175-4187.
- [18] 李文昭, 潘振, 马贵阳, 等. 表面活性剂吸附对促进甲烷水合物生成效果的影响[J]. 化工学报, 2017, **68**(4): 1542-1549.  
LI W Z, PAN Z, MA G Y, *et al.* Promotion effects of surfactant adsorption on formation of methane hydrates[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(4): 1542-1549.
- [19] LIN W, CHEN G J, SUN C Y, *et al.* Effect of surfactant on the formation and dissociation kinetic behavior of methane hydrate[J]. Chemical Engineering Science, 2004, **59**(21): 4449-4455.
- [20] VELUSWAMY H P, ANG W J, ZHAO D, *et al.* Influence of cationic and non-ionic surfactants on the kinetics of mixed hydrogen/tetrahydrofuran hydrates[J]. Chemical Engineering Science, 2015, **132**: 202-215.
- [21] QIN X L, QIANG W, ZHANG B Y. Effect of sodium dodecyl sulfate on the process of methane hydrate formation[J]. Chemistry, 2006, **69**(7): 519-523.
- [22] BISHNOI P R, NATARAJAN V. Formation and decomposition of gas hydrates[J]. Fluid Phase Equilibria, 1996, **117**(1/2): 168-177.
- [23] SKOVBOG 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.
- [24] YOUSUF M, QADRI S B, KNIES D L, *et al.* Novel results on structural investigations of natural minerals of clathrate hydrates[J]. Applied Physics A, 2004, **78**(6): 925-939.
- [25] MICHAEL T, KIRCHNER, ROLAND B, *et al.* Gas hydrate single-crystal structure analyses[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, **126**(30): 9407-9412.

- [26] 付娟, 吴能友, 卢海龙, 等. 激光拉曼光谱在气体水合物研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, **2015**(11): 2996-3002.  
FU J, WU N Y, LU H L, *et al.* Laser Raman spectroscopy and its application in gas hydrate studies[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, **2015**(11): 2996-3002.
- [27] 刘昌岭, 李承峰, 孟庆国. 天然气水合物拉曼光谱研究进展[J]. 光散射学报, 2013, **25**(4): 329-337.  
LIU C L, LI C F, MENG Q G. Progress of Raman spectroscopic research on natural gas hydrate[J]. Chinese Journal of Light Scattering, 2013, **25**(4): 329-337.
- [28] ZHOU X B, LIANG D Q, LIANG S, *et al.* Recovering CH<sub>4</sub> from natural gas hydrates with the injection of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gas mixtures[J]. Energy & Fuels, 2015, **29**(2): 1009-1106.
- [29] HONG S Y, JIM J I, KIM J H, *et al.* Kinetic studies on methane hydrate formation in the presence of kinetic inhibitor *via in situ* Raman spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 2012, **26**(11): 7045-7050.
- [30] ZHANG Q, SHEN X D, ZHOU X B, *et al.* Inhibition effect study of carboxyl-terminated polyvinyl caprolactam on methane hydrate formation[J]. Energy & Fuels, 2017, **31**(1): 839-846.
- [31] 吴强, 赵子琪, 刘传海. SDS 影响下煤层气水合物储气特性的 Raman 光谱分析[J]. 黑龙江科技大学学报, 2016, **26**(1): 25-30.  
WU Q, ZHAO Z Q, LIU C H. Study on SDS effect on characteristic of gas storage for CMM hydrate *via* Raman spectroscopy[J]. Journal of Heilongjiang Institute of Science and Technology, 2016, **26**(1): 25-30.
- [32] 雷怀彦, 官宝聪, 刘建辉, 等. 笼状水合物拉曼光谱特征与结构水合数的耦合关系[J]. 现代地质, 2005, **19**(1): 83-88.  
LEI H Y, GUAN B C, LIU J H, *et al.* Coupled relationship among hydrate structure, hydration number, and Raman spectrum[J]. Geoscience, 2005, **19**(1): 83-88.