

γ -Al₂O₃ 性质对费托蜡加氢裂化 反应性能的影响

杨天华¹,程秋香^{1*},苏涛²,刘树伟¹,韩磊¹,刘亚青¹

(1.陕西延长石油(集团)有限责任公司碳氢高效利用技术研究中心,陕西 西安 710075;
2.陕西延长石油(集团)有限责任公司延安能源化工集团有限责任公司,陕西 延安 716000)

摘要:选取2种不同氧化铝作为载体制备催化剂,利用费托蜡加氢裂化小试装置评价2种加氢裂化催化剂对反应性能的影响,同时采用低温氮气吸脱附、X射线衍射和吡啶-红外漫反射等表征手段对2种氧化铝及其加氢裂化催化剂的结构和物化性质进行分析。结果表明,Cat.-B催化剂重质蜡油转化率为98.46%,轻质燃料油选择性为92.76%;而Cat.-A催化剂重质蜡油转化率为94.7%,轻质燃料油选择性高达95.58%,表现出优异的催化活性。因此,具有更大的介孔孔道和孔径的A型氧化铝更适合作费托蜡加氢裂化催化剂的载体。

关键词:载体;加氢裂化;催化剂;孔径;催化活性

中图分类号:TE65

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)08-0101-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.08.021

Effect of γ -Al₂O₃ properties on performance of catalyst for Fischer-Tropsch wax hydrocracking

YANG Tian-hua¹, CHENG Qiu-xiang^{1*}, SU Tao², LIU Shu-wei¹, HAN Lei¹, LIU Ya-qing¹

(1.Hydrocarbon High-efficiency Utilization Technology Research Center, Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Xi'an 710075, China; 2.Yan'an Energy and Chemical Co., Ltd., Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd., Yan'an 716000, China)

Abstract:Two kinds of alumina are chosen as support respectively to prepare two kinds of catalyst. The reaction performance of two catalysts is evaluated on a Fischer-Tropsch wax hydrocracking pilot. The structure, and physical and chemical properties of the alumina and the catalysts are characterized via low-temperature nitrogen adsorption and desorption, X-ray diffraction and pyridine-infrared diffuse reflection. Over Cat.-B catalyst, the conversion rate of heavy wax oil can reach 98.46%, the selectivity of light fuel oil achieves 92.76%. Over Cat.-A catalyst, the selectivity for light fuel oil reaches 95.58% and the conversion rate of heavy wax oil is 94.7%, showing an excellent catalytic activity. Type A alumina with larger mesoporous pores and pore diameter is more suitable as a carrier for Fischer-Tropsch wax hydrocracking catalyst.

Key words: support; hydrocracking; catalyst; pore diameter; catalytic activity

基于煤炭清洁高效化利用及能源战略安全需求,以低温费托合成反应为主的煤间接液化技术在我国发展迅速。费托蜡是低温费托合成反应的主要产物,因无硫、无氮、燃烧性能好以及热值高等特性,是生产清洁燃料油的优质原料。但是,费托蜡以C₄~C₇₀的正构烷烃为主^[1-2],重质蜡(C₂₂₊)的质量分数可占到产物的50%以上,由于其凝点高、流动性差,难以直接作为燃料油使用,需要对其长链大分子进行裂化反应生成轻质燃料油。

加氢裂化技术是石油基蜡油轻质化、清洁燃料油生产的重要手段^[3-5]。相对于石油基蜡油,以长直链烷烃组成的费托蜡稳定性较低,裂化过程中容易裂解为小分子烃类,降低轻质燃料油产率^[6],影响装置运行的整体经济效益。因此,如何提高对轻质燃料油选择性是费托蜡加工利用研究的重点。加氢裂化催化剂是一种双功能催化剂,一般由分子筛、Al₂O₃及负载金属组成。其中,Al₂O₃为催化剂提供主要的孔道结构和加氢反应场所^[7-9]。在费托蜡的

收稿日期:2020-09-04;修回日期:2021-06-11

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFB0604600)

作者简介:杨天华(1971-),男,本科,高级工程师,研究方向为能源化工,415256303@qq.com;程秋香(1990-),女,硕士,工程师,研究方向为能源化工,cheng090206@126.com。

加氢处理过程中,长链大分子穿过孔道扩散到酸性活性中心裂化为碳正离子/自由基小分子烃类,并在金属活性中心加氢饱和^[10]。因此,Al₂O₃的孔道性质对大分子扩散效应和负载金属分散性具有重要作用,从而影响催化剂的反应活性、轻质燃料油选择性和稳定性。

前期研究中发现,丰富的介孔孔道结构或适宜酸性质有利于抑制费托蜡的过度裂解,提高产品的异构烃含量^[10-11]。为了进一步确定影响费托蜡加氢裂化催化剂性能的因素,笔者选用 2 种孔道结构的 γ -Al₂O₃ 制备了 Ni/W-SAPO-11/USY/Al₂O₃ 加氢裂化催化剂,考察 γ -Al₂O₃ 性质对负载金属催化剂的费托蜡加氢裂化反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

拟薄水铝石(Al₂O₃ 质量分数为 73%),烟台恒辉石化有限责任公司生产;自制 USY 分子筛及 SAPO-11 分子筛提供酸性活性中心^[12-14];硝酸镍、偏钨酸铵,分析纯,国药集团试剂有限公司生产。其中,具有更大的介孔孔道和孔径的氧化铝命名为 A,另外一种氧化铝命名为 B。

1.2 催化剂的制备

将氧化铝、USY 分子筛和 SAPO-11 分子筛搅拌均匀,混捏挤条,干燥焙烧后即得催化剂的载体。将硝酸镍和偏钨酸铵按一定的质量比例混合形成金属溶液,利用等体积浸渍的方法配制一定量的金属盐溶液并对载体进行浸渍,干燥、焙烧后获得 Ni/W-SAPO-11/USY/Al₂O₃ 加氢裂化催化剂,分别命名为 Cat.-A 和 Cat.-B。

1.3 催化剂的表征

利用日本岛津生产的 XRD-6100 型 X-射线衍射仪对催化剂晶体结构进行分析,采用 Cu K α 射线($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$),扫描范围 2θ 为 $5 \sim 70^\circ$,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。利用美国赛默飞集团生产的 Nicolet Is50 红外光谱仪对催化剂的表面酸性进行分析,扫描范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 。催化剂的比表面积、孔结构采用美国康塔公司生产的 NOVA2000e 多功能吸附仪进行测试,以高纯氮为吸附介质、液氮为冷阱。比表面积通过 BET 法测算,微孔和中孔分别采用 HK、BJH 法测定。通过日本日立高新技术公司生产的 SU5000 扫描电子显微镜对催化剂及载体样品进行 SEM 表征,观察催化剂及载体的表面形貌特征。

加氢裂化尾气采用 Agilent 7890B 气相色谱仪(美国安捷伦生产)进行组成分析;原料及液相产物的 H、C 元素含量采用 EA3000 元素分析仪(意大利欧唯特生产)进行检测;原料及液相产物的 S、N 元素含量采用 EA5000 硫氮分析仪(德国耶拿生产)进行检测;C、H、S、N 元素检测完成后对其进行归一化处理。

1.4 催化剂的性能评价

利用北京拓川公司生产的 30 mL 固定床加氢反应装置考察 2 种不同催化剂在费托蜡加氢裂化反应过程中的表现,以伊泰集团 160 kt/a 费-托合成装置的产物为原料油,原料油性质如表 1 所示。催化剂的硫化采用器内预硫化方法,以二甲基二硫醚(DMDS)质量分数为 2%的煤油溶液为硫化剂对催化剂进行两段程序升温预硫化:第 1 段硫化的条件为 1.8 h^{-1} 、氢油体积比为 1 000、 $40^\circ\text{C}/\text{h}$,升温至 250°C 并维持 4 h;第 2 段硫化条件为 10 h^{-1} 、氢油体积比为 800、升温速率为 $30^\circ\text{C}/\text{h}$,温度升至 350°C 后保持 4 h。反应工艺条件为:反应温度为 350°C 、反应压力为 4.0 MPa、质量空速为 1.5 h^{-1} 、氢油体积比为 1 000。反应过程中取样周期为 12 h,每次取样时间为 4 h,装置平衡取样误差不高于 2%。

表 1 原料油性质

| 项目 | 数据 | 项目 | 数据 |
|---------------------------------------|-------|--------------|-------|
| 凝点/ $^\circ\text{C}$ | 76 | 元素组成(质量分数/%) | |
| 密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$ | 0.76 | C | 83.90 |
| 馏程/ $^\circ\text{C}$ | | H | 14.34 |
| 10% | 192.5 | N | 0 |
| 50% | 442.5 | S | 0 |
| 90% | 652.7 | O | 1.75 |

重质蜡油($\geq 370^\circ\text{C}$ 馏分)转化率、轻质燃料油($\leq 350^\circ\text{C}$ 馏分油)及裂解气选择性的计算式为:

$$\text{重质蜡油转化率} = \frac{[(\text{原料重质蜡 } W - \text{产品重质蜡 } W) / \text{原料重质蜡 } W] \times 100\%}{\text{轻质燃料油选择性} = \frac{[(\text{柴油馏分油 } W + \text{汽油馏分油 } W) / (\text{原料总量 } W - \text{产品中重质蜡 } W)] \times 100\%}{\text{裂解气选择性} = \frac{[\text{产品中裂解气 } W / (\text{原料总量 } W - \text{产品中重质蜡 } W)] \times 100\% \quad (1)}$$

$$\text{裂解气选择性} = \frac{[\text{产品中裂解气 } W / (\text{原料总量 } W - \text{产品中重质蜡 } W)] \times 100\%}{\text{裂解气选择性} = \frac{[\text{产品中裂解气 } W / (\text{原料总量 } W - \text{产品中重质蜡 } W)] \times 100\% \quad (2)}$$

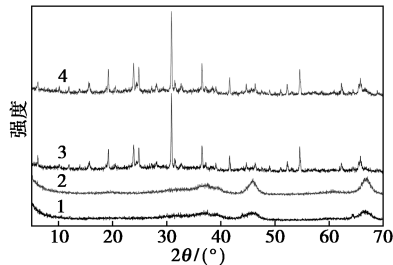
$$\text{裂解气选择性} = \frac{[\text{产品中裂解气 } W / (\text{原料总量 } W - \text{产品中重质蜡 } W)] \times 100\%}{\text{裂解气选择性} = \frac{[\text{产品中裂解气 } W / (\text{原料总量 } W - \text{产品中重质蜡 } W)] \times 100\% \quad (3)}$$

式中:W 为各物质的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

4种材料的X射线粉末衍射分析结果如图1所示。



1—A; 2—B; 3—Cat.-A; 4—Cat.-B

图1 X射线粉末衍射分析结果

由图1可知, A和B样品在 38.01° 、 45.86° 、 67.03° 处均出现 γ - Al_2O_3 的特征衍射峰(PDF#29-0063)^[15-17]。在负载金属组分后, Cat.-B和Cat.-A催化剂的 γ - Al_2O_3 特征峰强度大幅降低, 在 6.17° 、 10.23° 、 11.87° 、 15.69° 、 19.23° 及 23.80° 处出现USY分子筛的特征衍射峰, 24.95° 处出现SAPO-11分子筛特征衍射峰, 19.5° 、 24.88° 、 30.88° 、 36.50° 、 54.58° 处出现 NiWO_4 的特征衍射峰, 且Cat.-B的特征峰较强, 未发现 WO_3 、 NiO 晶粒的特征衍射峰, 表明负载金属的分散性相对较好, 金属组分主要是以 NiWO_4 的形式存在, 酸性组分USY分子筛和异构化助剂SAPO-11很好地保持其特有晶型且均匀分散在载体表面。

2.2 SEM 表征

2种不同载体及其对应催化剂的SEM图如图2所示。

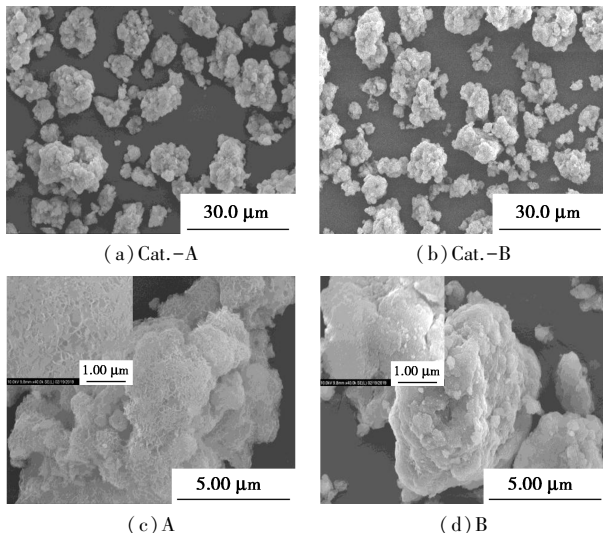


图2 载体及其催化剂的SEM图

从图2可以看出, 氧化铝A具有大量的网状结构, 网状结构之间相互堆叠形成蓬松的堆积结构, 经过焙烧后可形成催化剂的大孔结构; 而氧化铝B表面相对光滑, 颗粒间形成较为紧凑的堆积结构。

2.3 元素分析

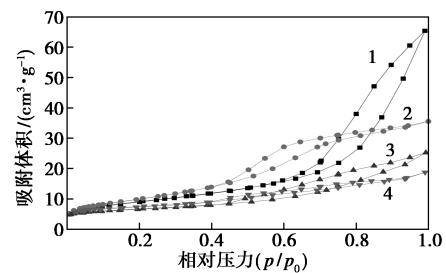
2种氧化铝及其催化剂的元素分析结果如表2所示。由表2可知, 2种催化剂的元素种类相同, 但元素质量分数存在着一定差别。相对于Cat.-A催化剂, Cat.-B催化剂中磷元素和硅元素较多, 而镍和钨金属元素较少, 从而导致Cat.-B催化剂在费托蜡加氢裂化反应过程中酸性功能较强, 金属加氢功能较弱, 是导致Cat.-B催化剂裂化性能较强的原因之一。

表2 催化剂与氧化铝的元素组成

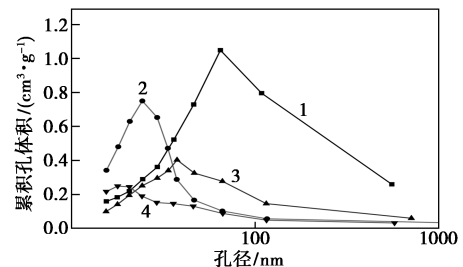
| 催化剂 | 质量分数/% | | | | | |
|--------|-------------------------|------------------------|----------------|-----------------------|--------------|---------------|
| | Al_2O_3 | P_2O_5 | SiO_2 | Na_2O | NiO | WO_3 |
| A | 98.11 | 0.04 | 1.12 | 0.054 | 0 | 0 |
| B | 98.87 | 0.01 | 0.54 | 0.032 | 0 | 0 |
| Cat.-A | 52.91 | 3.91 | 8.88 | 0.640 | 8.64 | 25.01 |
| Cat.-B | 50.23 | 5.24 | 12.11 | 0.650 | 8.21 | 23.55 |

2.4 孔道性质

催化剂的 N_2 吸脱附曲线和孔径分布曲线如图3所示。



(a) N_2 吸附-脱附曲线



(b) 孔径分布

1—A; 2—B; 3—Cat.-A; 4—Cat.-B

图3 催化剂与氧化铝的 N_2 吸附-脱附曲线和孔径分布

由图3可知, 载体A和载体B的吸脱附曲线差

别很大,尤其是高压段滞后回环的类型,载体 A 具有 III 型等温吸附曲线, H3 型滞后回环;载体 B 具有 V 型等温吸附曲线, H1 型滞后回环。鉴于其低压端吸附量小以及明显的滞后回环可以判断 2 种载体主要含有介孔结构。相对于载体 A 和 B, Cat.-A 和 Cat.-B 的滞后回环明显减小,可以推断金属及分子筛负载在载体的介孔结构表面,从而减小介孔的含量^[18]。同时, A 和 B 的介孔结构无论是数量还是孔径都会由于负载过程而迅速减小;说明载体 A 和 B 在负载后,孔道结构发生了明显变化,尤其是介孔数量和孔径都明显降低。

催化剂与氧化铝的比表面积和孔道结构参数如表 3 所示。由表 3 可知,载体 A 的总比表面积、介孔孔容及平均孔径均比载体 B 大,在负载分子筛和金属组分后得到的 Cat.-A 的总比表面积为 186 m²/g,而 Cat.-B 的总比表面积为 176 m²/g, Cat.-A 的介孔孔容占比也明显高于 Cat.-B, Cat.-A 的平均孔径为 33 nm,远高于 Cat.-B 的孔径,这样,丰富的介孔孔道一方面有利于原料油进入孔道,与催化剂充分接触;另一方面有利于裂解产物的及时加氢离开,抑制了产物的二次裂化,提高了油品的选择性^[19]。

表 3 催化剂与氧化铝的比表面积和孔道结构

| 样品 | $S_{\text{Total}}/$ (m ² · g ⁻¹) | $S_{\text{Micro}}/$ (m ² · g ⁻¹) | $S_{\text{Meso}}/$ (m ² · g ⁻¹) | $V_{\text{Total}}/$ (cm ³ · g ⁻¹) | $V_{\text{Meso}}/$ (cm ³ · g ⁻¹) | $D_{\text{Meso}}/$ nm |
|--------|---|---|--|--|---|--------------------------|
| A | 265 | 41 | 224 | 0.846 | 0.811 | 69 |
| B | 219 | 19 | 200 | 0.333 | 0.305 | 26 |
| Cat.-A | 186 | 73 | 113 | 0.334 | 0.287 | 33 |
| Cat.-B | 176 | 91 | 85 | 0.211 | 0.153 | 22 |

2.5 Py-IR 表征

2 种不同载体及其对应催化剂的吡啶-红外漫反射分析结果如图 4 所示。

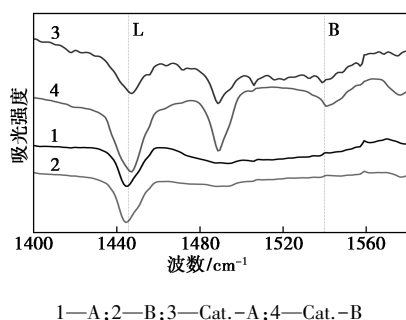


图 4 吡啶-红外漫反射分析结果

由图 4 中可以看出, 1 450 cm⁻¹ 处的峰对应的

Lewis 酸, 1 540 cm⁻¹ 处的峰对应的 Bronsted 酸。载体 A 和 B 的酸性质基本相同, 具有相同量的 L 酸, 同时都不存在 B 酸, 说明 2 种载体的酸性质无明显差别; 而相对于载体 A 和 B, 催化剂 Cat.-A 和 Cat.-B 除 L 酸酸量有大幅度增加外, 同时均出现 B 酸酸性位, 原因在于 2 种催化剂在制备过程中加入了含有 B 酸和 L 酸的 USY 及 SAPO-11 分子筛作为酸性组分和异构化助剂; Cat.-B 催化剂的 L 酸和 B 酸要明显强于 Cat.-A 催化剂, 从而解释了费托蜡加氢裂化反应过程中 Cat.-B 催化剂的裂化性能明显强于 Cat.-A 催化剂的原因。综上所述, 2 种氧化铝载体具有相同的酸性质, 而在制备条件相同情况下得到的加氢裂化催化剂酸性质却存在着巨大差异。

2.6 催化剂反应性能测试结果

在催化剂其他组分保持不变仅 γ -Al₂O₃ 不同的情况下, 2 种不同催化剂的反应性能如表 4 所示。

表 4 2 种加氢裂化催化剂的反应性能对比表

| | 费托蜡转化率/% | 油品选择性/% | 裂解气选择性/% |
|-----------|----------|---------|----------|
| Cat.A 催化剂 | 94.70 | 95.58 | 4.42 |
| Cat.B 催化剂 | 98.46 | 92.76 | 7.24 |

由表 4 可知, Cat.B 催化剂的费托蜡转化率和裂解气选择性分别为 98.46% 和 7.24%, 相对于 Cat.A 催化剂的 94.70% 和 4.42%, 分别增加了 3.76% 和 2.82%, 而 Cat.B 催化剂的油品选择性比 Cat.A 催化剂低 2.82%。与 Cat.A 催化剂相比, Cat.B 催化剂表现出油收率低、裂解气产率高的特点, 表明其裂化性能明显优于 Cat.A 催化剂。

3 结论

对 2 种不同氧化铝载体及其制备的催化剂进行分析, 得出以下结论: 不同氧化铝会因为金属组分和分子筛在其表面负载及分散不同, 从而影响到催化剂的金属加氢功能和酸性裂化功能的匹配性, 最终导致催化剂的加氢裂化性能不同; Cat.-B 催化剂重质蜡油转化率为 98.46%, 轻质燃料油选择性为 92.76%; 而 Cat.-A 催化剂在重质蜡油转化率为 94.7% 的情况下, 轻质燃料油选择性高达 95.58%, 表现出了优异的催化活性; A 型氧化铝载体拥有更大的比表面积、介孔孔道结构和孔径, 适合作为费托蜡加氢裂化催化剂的载体。

参考文献

- [1] Bouchy C, Hastoy G, Guillon E, et al. Fischer-tropsch waxes upgra-

- ding via hydrocracking and selective hydroisomerization[J]. *Oil Gas Sci Technol*, 2009, 64(1): 91-112.
- [2] Bolder F H A. Fischer-tropsch wax hydrogenation over a sulfide nickel-molybdenum catalyst[J]. *Energy Fuels*, 2007, 21(3): 1396-1399.
- [3] Penghui Yan, Zhichao Tao, Kun Hao, *et al.* Effect of impregnation methods on nickel-tungsten catalysts and its performance on hydrocracking Fischer-Tropsch wax [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(6): 691-697.
- [4] Jiang Jian, Yang Chao, Lu Zhongjiang, *et al.* Characterization and application of a Pt/ZSM-5/SSMF catalyst for hydrocracking of paraffin wax[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 60: 1-4.
- [5] Janardhan L Hodala, Jae-Sun Jung, Eun-Hyeok Yang, *et al.* Hydrocracking of FT-wax to fuels over non-noble metal catalysts [J]. *Fuel*, 2016, 185: 339-347.
- [6] Xander Dupain, Ralph A Krul, Jacob A Moulijn, *et al.* Production of clean transportation fuels and lower olefins from Fischer-Tropsch Synthesis waxes under fluid catalytic cracking conditions: The potential of highly paraffinic feedstocks for FCC[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63: 277-295.
- [7] 赵鹏泽, 刘冬梅, 王海彦, 等. 大孔介孔氧化铝的制备及加氢性能研究[J]. *应用化工*, 2017, 46(2): 335-339, 359.
- [8] Puron H, Pinilla J L, Montoya J A, *et al.* Effect of metal loading in NiMo/ Al_2O_3 catalysts on maya vacuum residue hydrocracking[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5): 4843-4850.
- [9] 崔敏. 重油裂解活性氧化铝的制备及催化性能研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2014.
- [10] 韩磊, 刘树伟, 程秋香, 等. 温和反应下的费托蜡加氢裂化反应性能[J]. *石油化工*, 2019, 48(1): 11-17.
- [11] 韩磊, 黄传峰, 刘树伟, 等. 富含介孔 Ni/W-USY/ Al_2O_3 催化剂的费托蜡加氢裂化性能[J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(3): 329-337.
- [12] Qin Zhengxing, Shen Baojian, Yu Zhiwu, *et al.* A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 298: 102-111.
- [13] Yu Gan, Chen Xinqing, Xue Wenjie, *et al.* Melting-assisted solvent-free synthesis of SAPO-11 for improving the hydroisomerization performance of n-dodecane[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(4): 620-630.
- [14] Sheng Na, Xu Hua, Liu Xiaolong, *et al.* Self-formation of hierarchical SAPO-11 molecular sieves as an efficient hydroisomerization support[J]. *Catalysis Today*, 2020, 350: 165-170.
- [15] Pan Kunming, Wang Feihong, Wei Shizhong, *et al.* Low-temperature solution synthesis and characterization of enhanced titanium dioxide photocatalyst on tailored mesoporous γ - Al_2O_3 support [J]. *Composites Communications*, 2020, 19: 82-89.
- [16] Wang Xilong, Zhao Zhen, Chen Zhentao, *et al.* Effect of synthesis temperature on structure-activity-relationship over NiMo/ γ - Al_2O_3 catalysts for the hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT[J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 161: 52-61.
- [17] Gao Xinqian, Lu Wenduo, Hu Shouzhao, *et al.* Rod-shaped porous alumina-supported Cr_2O_3 catalyst with low acidity for propane dehydrogenation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(2): 184-191.
- [18] 柳来栓, 裴甜婕, 安文平, 等. 螯合剂对 Co-Mo/ Al_2O_3 成型加氢脱硫催化剂性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(6): 738-742.
- [19] 韩蕾, 欧阳颖, 罗一斌, 等. 分子筛孔结构对轻烃催化裂解性能的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 2018, 34(6): 1057-1066. ■

(上接第 100 页)

- [5] Linga P, Daraboina N, Ripmeester J A, *et al.* Enhanced rate of gas hydrate formation in a fixed bed column filled with sand compared to a stirred vessel [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 68: 617-623.
- [6] 李明川, 樊栓狮, 赵金洲. 多孔介质中天然气水合物形成实验研究[J]. *天然气工业*, 2006, 26(5): 27-28.
- [7] Wang F, Liu G Q, Meng H L, *et al.* Improved methane hydrate formation and dissociation with nanosphere-based fixed surfactants As promoters[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2016, 4: 2107-2113.
- [8] Wang F, Luo S J, Fu S F, *et al.* Methane hydrate formation with surfactants fixed on the surface of polystyrene nanospheres[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 8316-8323.
- [9] Chong Z R, Yang M, Khoo B C, *et al.* Size effect of porous media on methane hydrate formation and dissociation in an excess gas environment [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, (29): 7981-7991.
- [10] Bagherzadeh S A, Moudrakovski I L, Ripmeester J A, *et al.* Magnetic resonance imaging of gas hydrate formation in a bed of silica sand particles[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 5496-5507.
- [11] Sloan E D, Koh C A. *Clathrate hydrates of natural gases* [M]. New York: CRC Press, 2008.
- [12] Botimer J D, Dunn-dankin D, Taborek P. Evidence for immobile transitional state of water in methane clathrate hydrates grown from surfactant solutions [J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 142(3): 89-96.
- [13] Gayet P, Dicharry C, Marion G, *et al.* Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(21): 5751-5758.
- [14] 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.
- [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] Jacobson L C, Hujo W, Molinero V. Nucleation pathways of clathrate hydrates: Effect of guest size and solubility [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2010, 114(43): 796-807.
- [17] Gayet P, Dicharry C, Marion G, *et al.* Experimental determination of methane hydrate dissociation curve up to 55 MPa by using a small amount of surfactant as hydrate promoter[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(21): 5751-5758. ■