

國立臺灣大學工學院化學工程學研究所

碩士論文

Department of Chemical Engineering

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

添加物對甲烷水合物相平衡影響之實驗量測

Experimental Measurements for the Phase Equilibrium of
Methane Hydrate in the Presence of Additives



Ping-Chen Kuo

指導教授：陳延平 博士

Advisor: Yan-Ping Chen, Ph.D.

中華民國 98 年 7 月

July, 2009

誌 謝

本論文能夠順利完成，首先要感謝的是指導教授 陳延平教授在學業上及日常生活上的指導與鼓勵，使我能夠不僅在學術研究與學習上，更在做人處事方面獲益良多。猶記得當初在剛考上台大化工系時，因轉換環境而在選擇指導教授方面曾面臨到一些困境，在此也特別感謝老師能夠收我為徒，使我能夠與老師一同在研究上一起努力，貢獻出微薄的心力。另外也感謝口試委員陳立仁教授以及蘇至善博士的批評與指教，由於你們的指導與建議，也使得本論文能夠更加完整。

感謝實驗室裡所有的成員們，因為有大家的陪伴、支持與鼓勵，使得這兩年時間過的非常充實、愉快。感謝至善學長對於實驗上的建議及鼓勵，使我能夠更清楚的瞭解做研究的真諦。感謝彥銘學長對於新進研究生特別的關懷與照顧，使得當初還是新生的我能夠很快融入實驗室這個環境。感謝柏青、豐年學長及淑鈺學姐，感謝你們的帶領讓我逐漸認識台大周邊的環境與美食以及體驗研究生的生活，使我能夠渡過美好的碩一生活。感謝我的同學們，耀鈞、志清以及司豪，我永遠不會忘記在實驗失敗，感到煩悶的時候，大家聚在一起吐吐苦水、講講垃圾話的時光，在閒暇之餘一同去打球、吃吃喝喝的時光，或者是去擎天崗看夜景吐真言的時光，這些都是我們共同努力所留下珍貴的記憶。感謝學妹們，柯柯、房子、瓊云、綉惠、彩霞，因為你們的加入使得實驗室的氣氛活絡了起來，並且隨時都保持著歡愉的學習氛圍。因為有大家的陪伴，才能讓匆促、繁忙的碩二生活顯得多采多姿、充實又美好。

我要感謝昱蓉，感謝妳當初鼓勵我考台大碩士班並且在這兩年的時間中給予包容及支持，使我能夠順利完成我的碩士學位。最後我要將我最深的感謝留給我的家人，因為你們的支持讓我能沒有經濟壓力下讀完碩士學位，因為你們的悉心栽培才造就現在的我，我珍惜一切的成功與榮耀，謝謝你們。

摘 要

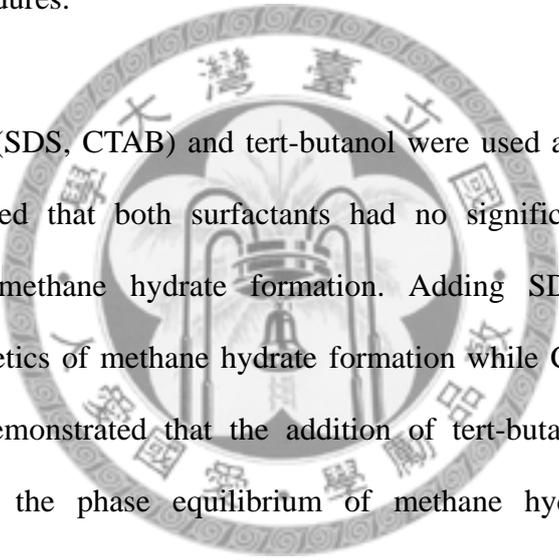
本研究建立一套實驗設備以研究甲烷水合物之熱力學性質，主要研究內容為量測水相-水合物相-汽相三相平衡之平衡條件，在量測平衡條件方面使用等容溫度循環法來進行量測。在本研究中，主要研究甲烷+水+添加劑之水合物系統的相平衡條件，探討加入添加劑後對於甲烷水合物之相平衡條件所產生的效應。在加入添加劑前，本研究首先進行甲烷+純水系統之水合物平衡點量測，設定標準實驗流程，並與過去文獻結果比對以確定本實驗設備所量測結果之準確度。

在添加劑方面選用界面活性劑(SDS、CTAB)及第三丁醇(*tert*-butanol)進行實驗。實驗結果發現加入界面活性劑時，對於水合物系統熱力學上沒有顯著的影響，其平衡點量測結果與純水系統時相同。然而發現加入 SDS 時在動力學上有明顯的促進效應，但 CTAB 方面則僅有些微的影響。當加入第三丁醇時，實驗結果發現其對於水合物系統熱力學上有明顯的促進效應，且在加入濃度為 20wt% 時達到最佳的促進效果，在相同的平衡壓力下可增加平衡溫度值約 6 K。本研究中也量測甲烷+鹽水+第三丁醇之水合物系統相平衡條件，探討在海水環境下加入第三丁醇對於水合物熱力學之效應。由實驗結果發現，在此系統中加入第三丁醇對於水合物系統熱力學上仍然具有促進的效應，但此時因受到鹽度之影響，其促進效應較純水系統低。

關鍵字：天然氣水合物、相平衡、添加劑、等容溫度循環法、界面活性劑、第三丁醇、鹽水

Abstract

An experimental apparatus was established in this study to investigate the thermodynamic properties of gas hydrate. The Lw-H-V three-phase equilibrium conditions were measured using the isochoric method. The experimental systems consist of methane + water + additives where the effect of hydrate formation due to various amounts of additives was discussed. The thermodynamic phase equilibrium measurements for methane with pure water had been firstly conducted in this study. Satisfactory agreement with literature data confirmed the validity of our experimental equipments and procedures.



Two surfactants (SDS, CTAB) and tert-butanol were used as the additives in this study. It was observed that both surfactants had no significant influence on the thermodynamics of methane hydrate formation. Adding SDS showed a strong promotion on the kinetics of methane hydrate formation while CTAB had a relatively lower effect. It is demonstrated that the addition of tert-butanol had a significant promotion effect on the phase equilibrium of methane hydrate formation. The equilibrium temperature increased 6K at a given pressure with the concentration of 20wt% tert-butanol. Finally, the methane hydrate phase equilibrium data for brine system with the addition of tert-butanol were measured in this study. Tert-butanol again showed promotion effect on the thermodynamics of methane hydrate in seawater environments. The promotion effect in the presence of salt was, however, less than that in pure water.

Keywords : Gas hydrate, phase equilibrium, additive, isochoric method, surfactants, tert-butanol, brine

目 錄

口試委員會審定書	
誌謝	
中文摘要	I
英文摘要	II
目錄	III
表目錄	V
圖目錄	VI
第一章 緒論	1
1.1 天然氣水合物(gas hydrates)簡介	1
1.2 天然氣水合物發現起源	3
1.3 天然氣水合物相關研究	5
1.3.1 抑制天然氣水合物	6
1.3.2 天然氣水合物探勘、開採	7
1.3.3 天然氣水合物相關技術應用	9
1.4 研究動機	12
第二章 文獻回顧	14
2.1 相關理論回顧	14
2.2 相關文獻與研究結果	20
2.2.1 熱力學研究	20
2.2.2 動力學研究	23
第三章 實驗裝置與方法	26
3.1 實驗方法	26
3.2 實驗裝置與藥品	27
3.3 實驗步驟	28
3.4 實驗數據分析	30
第四章 結果與討論	31
4.1 實驗測試階段	31
4.1.1 二氧化碳(CO ₂)水合物測試	31
4.1.2 甲烷(CH ₄)水合物測試	33
4.1.3 實驗流程改良	34
4.2 實驗數據量測	39
4.2.1 甲烷+水之水合物相平衡數據	39

4.2.2 甲烷+水+界面活性劑之水合物相平衡數據	40
4.2.3 甲烷+水+第三丁醇之水合物相平衡數據	42
4.2.4 甲烷+鹽水+第三丁醇之水合物相平衡數據	46
第五章 結論	48
參考文獻	86



表目錄

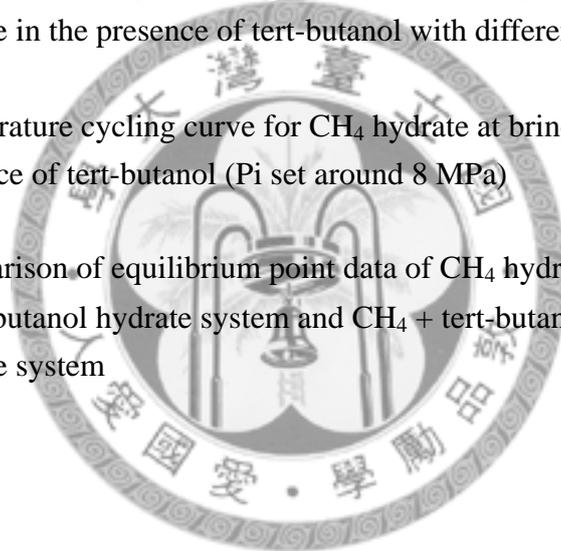
Table 1-1	Geometry of cages in three hydrate crystal structures	50
Table 1-2	Calculated maximum methane storage potential in the small cavities of all three hydrate structures by stabilizing the large cavity with large molecule	50
Table 2-1	Hydrate promoters for sII structure formers in literature	51
Table 2-2	Hydrate promoters for sH structure formers in literature	52
Table 3-1	Chemicals used in this study	53
Table 3-2	List of experimental apparatus	54
Table 4-1	Experimental parameters for Exp. 1.1-1.7	56
Table 4-2	Modified method for heating rate	56
Table 4-3	Discussion on heating rate	57
Table 4-4	Equilibrium points of methane + water gas hydrate system	58
Table 4-5	Equilibrium points of methane + water + surfactants gas hydrate system	58
Table 4-6	Experimental procedure for methane + water + tert-butanol gas hydrate system	59
Table 4-7	Equilibrium points of methane + water + tert-butanol gas hydrate system	60
Table 4-8	Synthetic sea water composition	61
Table 4-9	Equilibrium points of methane + brine + tert-butanol gas hydrate system	61

圖目錄

Figure 1-1	Three type of hydrate structures and their cage arrangement	62
Figure 1-2	Illustration of gas hydrate dissociation	62
Figure 1-3	Chemical structures of hydrate kinetic inhibitors	63
Figure 1-4	Method of exploration gas hydrate	63
Figure 2-1	Pressure-temperature diagrams	64
Figure 2-2	Temperature-composition diagrams for methane and water	65
Figure 2-3	Autocatalytic reaction mechanism for hydrate formation	66
Figure 2-4	Gas consumption vs. time for hydrate formation	66
Figure 2-5	Temperature and pressure trace for formation of simple methane hydrates	67
Figure 2-6	Pressure search method at constant temperature	67
Figure 3-1	Experimental apparatus for gas hydrate equilibrium point measurement	68
Figure 3-2	Expectation P-T diagram	69
Figure 4-1	CO ₂ hydrate formation test	70
Figure 4-2	Isochoric method for CO ₂ hydrate test	71
Figure 4-3	Isochoric method for CH ₄ hydrate test	72
Figure 4-4	Schematic diagram of a typical temperature cycling curve	73
Figure 4-5	Comparison of equilibrium point data from methods 1 and 2	74

Figure 4-6	Comparison of equilibrium point data from different pre-equilibrium times	74
Figure 4-7	Improvement of isochoric experiment results for CH ₄ hydrate from possible gas leakage to no gas leakage	75
Figure 4-8	Comparison of equilibrium point data from methods 2 and 3	75
Figure 4-9	Comparison of equilibrium point data between different critical temperature interval	76
Figure 4-10	Comparison of equilibrium point data by lowering heating rate gradually	76
Figure 4-11	Comparison of equilibrium point data with extremely slow heating rate	77
Figure 4-12	Comparison of CH ₄ hydrate equilibrium point data by extremely slow heating rate with literature	77
Figure 4-13	Photograph of methane hydrate formation and dissociation	78
Figure 4-14	Temperature cycling curve for CH ₄ hydrate under P _i from 7 to 10 MPa	79
Figure 4-15	Comparison of CH ₄ hydrate equilibrium point data with literature	80
Figure 4-16	Temperature cycling curve for CH ₄ hydrate in the presence of SDS	81
Figure 4-17	Comparison of equilibrium point data of CH ₄ hydrate and CH ₄ hydrate in the presence of SDS with different concentrations	81
Figure 4-18	Temperature cycling curve for CH ₄ hydrate in the presence of 10000ppm SDS	82

Figure 4-19	Comparison of equilibrium point data of CH ₄ hydrate and CH ₄ hydrate in the presence of CTAB with different concentration	82
Figure 4-20	Test temperature cycling curve for CH ₄ hydrate in the presence of 10wt% tert-butanol by method 3	83
Figure 4-21	Test temperature cycling curve by method 3 and change temperature interval	83
Figure 4-22	Temperature cycling curve for CH ₄ hydrate in the presence of tert-butanol (Pi set around 8 MPa)	84
Figure 4-23	Comparison of equilibrium point data of CH ₄ hydrate and CH ₄ hydrate in the presence of tert-butanol with different concentration	84
Figure 4-24	Temperature cycling curve for CH ₄ hydrate at brine system in the presence of tert-butanol (Pi set around 8 MPa)	85
Figure 4-25	Comparison of equilibrium point data of CH ₄ hydrate system、CH ₄ + tert-butanol hydrate system and CH ₄ + tert-butanol + brine hydrate system	85



第一章、緒論

1.1 天然氣水合物(gas hydrates)簡介

天然氣水合物(gas hydrates)或簡稱氣水合物，是在高壓與低溫條件下，例如：壓力大於 5.5 MPa、溫度為 280 K 以下，由氣體分子與水結合所形成外觀與冰相似白色結晶固體，也就是由水分子所組成的籠狀晶體 (clathrate) 結構中包覆著氣體分子。自然界產出的天然氣水合物，其包含的氣體分子有許多種，如甲烷、乙烷、正丁烷、異丁烷、二氧化碳、氮、硫化氫等。由於其 90% 以上之天然氣水合物主要包含的氣體分子是甲烷，因此也通稱作「甲烷水合物」。

氣體與水形成固態水合物的溫度、壓力條件，會隨著氣體成分不同而改變。在天然氣中，若氣體成分皆為甲烷氣體，則需要更高的壓力才能使水合物生成。若除了甲烷氣體外，還包含著乙烷或丙烷等其他碳氫化合物時，則所需要形成水合物的壓力較小。在氣體水合物結構中，氣體分子只是被水分子所包覆而形成固態的結晶體，所以氣體分子與水分子之間並沒有任何的化學或離子鍵結，與一般以庫倫力鍵結所形成的結晶水合物不同。

目前已被確認的晶體結構有結晶構造 I (structure I)、結晶構造 II (structure II) 以及結晶構造 H (structure H) 三種結構(Sloan, 1998)。這三種不同結晶構造的天然氣水合物籠形結構所形成的單位晶胞之空隙大小與幾何關係列於表 1-1。以下詳細介紹此三種結構：

(1) 結晶構造 I (structure I)：

由水分子以體心立方堆積(body-centered cubic packing；簡稱BCC)之緊密排列方式所構成的冰晶結構，屬立方晶系（等軸晶系），一般存在於海域沉積物的天

然氣水合物多以此種結晶構造產出。此等冰晶籠狀構造空隙所能容納的氣體分子需小於丙烷，大多以甲烷、硫化氫和二氧化碳為主。由於這些氣體組成與有機質經微生物作用產生之氣體產物的組成相近，故部分學者認為海域沈積物中甲烷水合物的氣體來源主要源自微生物作用。

(2) 結晶構造 II (structure II) :

由水分子以面心立方最緊密堆積 (face-centered cubic packing; 簡稱FCC) 排列方式所構成的冰晶結構，亦屬立方晶系。此等結構所形成的空隙較大，可容納半徑大小介於乙烷與戊烷之間的油氣分子。一般在產油或煉油的環境下或是源自熱分解作用所形成的氣水合物多以此種結晶構造產出。

(3) 結晶構造 H (structure H) :

水分子以六方最密堆積 (hexagonal closest packing; 簡稱HCP) 的排列方式所構成的冰晶結構，屬六方晶系，此種結構形成的籠狀空隙更大。其空隙大小甚至足以容納石腦油(naphtha)或汽油(gasoline)分子。

不同結晶構造的甲烷水合物，所形成的單位晶格(unit cell)之空隙大小與幾何關係亦不同，如圖 1-1 所示(Khokhar et al., 1998)。每個籠狀構造空隙中可容納一個氣體分子。結晶構造 I 的晶格中，理論上是每 46 個水分子構成的籠狀結構，最多可包住 8 個氣體分子，其理論化學式以 $2[5^{12}]6[5^{12}6^2]46\text{H}_2\text{O}$ 表示，代表 2 個氣體分子被包含於 5^{12} 籠狀構造空隙中，另外 6 個氣體分子則被包含於 $5^{12}6^2$ 籠狀構造空隙中。同理，結晶構造 II 的氣體水合物之理論化學式為 $16[5^{12}]8[5^{12}6^4]136\text{H}_2\text{O}$ ，代表每 136 個水分子構成的籠狀晶格中，最多有 16 個氣體分子被包於 5^{12} 籠狀構造空隙，8 個氣體分子被包於 $5^{12}6^4$ 籠狀構造空隙。結晶構造 H 的氣水合物之理論化學式為 $3[5^{12}]2[4^35^66^3]1[5^{12}6^8]34\text{H}_2\text{O}$ ，代表每 34 個水分子構成的籠狀結構，最多有 3

個氣體分子被包於 5^{12} 籠狀構造空隙，2 個氣體分子則被包合於 $4^3 5^6 6^3$ 籠狀構造空隙，1 個氣體分子被包於 $5^{12} 6^8$ 籠狀構造空隙。

在常溫常壓下時，天然氣水合物會快速分解，通常 1 單位體積的天然氣水合物，分解時可以產生 150~180 單位體積的甲烷及 0.8 體積的水，因此當遇到火源時可以持續的燃燒，形成冰火共存之特異現象，如圖 1-2 (鐘三雄等人，2007) 所示，因具有此特性，故又有人將甲烷水合物稱作「可燃冰」。

1.2 天然氣水合物發現起源

天然氣水合物開始被廣泛注意與研究，起源在 1930 年代 Hammerschmidt (1934) 指出在輸送油氣時，因為輸送天然氣管線常含有水分，且其溫度、壓力在低溫及高壓的範圍，符合水合物的生成條件，水合物往往在輸送油氣的管件內部生成，而影響了輸送管線的便利性，因為管線的堵塞造成管線中壓力不同，形成一高壓端與低壓端，因為其壓力差的不同，高壓端在輸送時造成管線因為壓力過高而炸開破裂的情形，造成輸送管線零件的損壞。此情形造成了許多研究學者的關切，其相關的研究也紛紛的展開。早期的研究目的，在於防止輸氣管線被固態的水合物晶體所阻塞。

除了在輸氣管線中發現天然氣水合物外，在自然環境中也發現了天然氣水合物的存在。其相關重大發現如下所述 (鄧瑞彬，2003)：1965 年在西西伯利亞的麥蘇雅漢的天然氣田中，首次發現含有天然氣水合物的地層帶。隨後在 1970 年代，美國東岸大西洋中在海底的沈積物也發現了天然氣水合物的存在。接著 1974 年，北加拿大三角洲淺部地層，也發現了天然氣水合物，後來在世界各海洋海底沉積物中陸續發現天然氣水合物富存的證據。例如：北太平洋的白令海域、北極洋的畢佛特海、北大西洋的西部、台灣西南海域等海域地區。目前探測方式常藉由岩

心或氣體樣品、海底仿擬反射、電測、海底氣體噴柱、岩心間隙水的氯離子濃度異常低等指標，來確認天然氣水合物的賦存與分布。到2005年為止，科學期刊（鐘三雄與劉家瑄, 2007）上所報導的天然氣水合物分布區，已經多達93處，預期未來還會陸續確認更多的賦存區。而除了地球以外，也發現部分行星外層及其衛星也含有天然氣水合物存在，如冥王星的表面與哈雷慧星中皆發現可能含有天然氣水合物存在。

天然氣水合物主要埋藏在海洋沈積物以及永凍帶中，以及少數的深水湖泊或內海等地區。推測水合物形成方式可能為海底海床細菌以動植物遺骸為食物，於過程中產生甲烷並經海底水壓常期增強積壓而成。永凍土帶的天然氣水合物經估計約為海底天然氣水合物的四分之一。近來，許多知名的研究學者紛紛對天然氣水合物蘊藏量進行估計，不同學者進行估計的估計量也不相同。在各個不同的估計量中，估計蘊藏量最少之結果為海底埋藏量約為 $3.1 \times 10^{15} \text{m}^3$ ，永凍帶約為 $3.1 \times 10^{13} \text{m}^3$ ；而估計量最多之結果則估算海底埋藏量約為 $7.6 \times 10^{18} \text{m}^3$ ，永凍帶約為 $3.4 \times 10^{16} \text{m}^3$ 。而這些估算值雖然不盡相同，但由這些數據已可知道天然氣水合物在地球上的蘊藏量十分驚人。全世界天然氣蘊藏量為 $1.5 \times 10^{14} \text{m}^3$ ，石油蘊藏量則相當於 $1.75 \times 10^{14} \text{m}^3$ 等量天然氣，而煤之蘊藏量則為 $8.1 \times 10^{14} \text{m}^3$ 等量天然氣。將天然氣水合物之蘊藏量與石油、天然氣、煤等燃料之蘊藏量比較，可發現天然氣水合物蘊藏量約相當於這些燃料的兩倍。而台灣的研究學者(鍾三雄、張碩芳, 2001)近來指出，在中國南海、台灣西南海域一帶，偵測到天然氣水合物存在之訊號，根據估算發現，此區域之天然氣水合物資源量約相當於中國大陸陸上和近海天然氣資源量的二分之一，含量十分龐大。

天然氣水合物是一種非傳統的化石能源，甲烷能源密度（每單位體積的能源礦產所產生的甲烷體積）是傳統化石能源，例如天然氣田的2~5倍以上，煤、油

田、油頁岩等能源礦產的 10 倍以上。和其他的傳統化石能源比較，甲烷氣是一種比較潔淨的能源，燃燒後不會排放硫氧化合物，而氮氧化合物的排放量也只有燃煤的 20~37%或燃油的 33~50%，二氧化碳的排放量只有燃煤的 57%或燃油的 67%。由於天然氣水合物具有分布廣、儲量大、潔淨等優勢，越來越多的科學家與政府機構把天然氣水合物視為 21 世紀最有潛力的替代能源，若能妥善開發利用，對 21 世紀全球能源的供應會有很大的助益。

1.3 天然氣水合物相關研究

回顧早期對於天然氣水合物之研究，在水合物早期的研究上，主要研究項目為避免水合物在管線中生成，所以研究學者以抑制水合物為首要的目標。學者們也提出了許多的方法來抑制水合物，最早的想法為量測水合物的熱力學性質，並且在系統中加入其他化學藥劑，改變系統的熱力學性質，使水合物無法在管線中的溫度、壓力環境生成，達到抑制的效果。然而在 1988 年時，Kvenvolden (1988) 和 Makogon (1988) 指出，天然氣水合物在地殼中的儲存含量仍有目前石化燃料的兩倍之多，此後又掀開了新的一波研究天然氣水合物的熱潮。一方面是因為原油量慢慢的減少，使得人們逐漸意識到能源這個議題，於是許多開採與探勘的研究工作紛紛展開，另一方面則是因為在此次進一步的研究中，學者發現了水合物技術可以在許多領域方面進行應用。因此在現今對於天然氣水合物的研究，Jager et al., (1999)提出主要分為三個方面在進行，第一方面即為研究水合物阻塞輸油管線設備之問題，針對如何有效抑制水合物此項議題進行。第二方面則為開採天然氣水合物的相關研究，針對開採及探勘等方面議題，結合各領域的學者進行研究。第三方面為利用水合物的相關特性，發展相關技術在應用層面上，例如：二氧化碳封存、氣體的儲存與運送、分離程序、冷凍程序等相關應用。

1.3.1 抑制天然氣水合物

對於天然氣水合物的研究，自1930年代起，便開始研究高壓油氣管道產生天然氣水合物的機制，以解決天然氣水合物結晶析出所衍生管道堵塞的問題。然而根據統計數據，目前為了避免天然氣水合物在高壓輸氣管線上產生導致阻塞管線設備，全世界每年加入抑制劑的費用超過兩億元以上，故在此項議題上的研究仍持續的進行中。

目前一般常見的防治辦法分為水力學方式、熱傳學方式、機械方式及化學方式。水力學的方式，利用降壓的方式使水合物不能夠達到形成的壓力進而造成水合物裂解。熱傳方式則為在管線中供給熱量，使系統中的溫度上升，此時水合物便無法在管線中形成。而機械性質上則為在輸送管件上進行改造，管件內部塗佈上非親水性材質之薄膜，抑制水合物成簇聚集的作用，使管件能夠減少水合物的生成。而化學方式為在水合物中加入化學添加劑，使得水合物熱力學或動力學特性受到改變。在以上這些方法中，最適用者還是在系統中添加化學試劑的方式，因為其較不受管線操作環境的限制，且使用上的成本較為低廉，只需要添加微量的化學試劑進入管線中，不需要更動設備或者是新添加額外的系統操作。

而在添加化學試劑方面，又分為熱力學及動力學兩種抑制機制，在熱力學方面，經過實驗後證實某些化學試劑確實可以有效的抑制水合物的形成，這些常加入的試劑為甲醇(Ng and Robinson, 1985)、乙二醇(Elgibaly and Elkamel, 1999)等抗凍劑系統以及電解質的水溶液(Jager et al., 2002)，加入這些抑制劑可造成形成水合物的溫壓條件改變進而達到抑制的效果。

而在動力學方面，因在一般的抑制方式，如：加熱、減壓、添加熱力學抑制劑方面，需花費較高的成本。為了減少這些費用，近年來其他的抑制方式也紛紛

開始被研究，如在動力學方面的抑制方式，目前已知可在系統中加入低劑量的水合物抑制劑(Low dosage hydrate inhibitors，簡稱為 LDHIs)，添加此種抑制劑可比傳統的熱力學抑制劑更符合成本效益。目前已知 LDHIs 可分為兩種類型，分別為動力學抑制劑(Kinetic inhibitors，簡稱為 KHIs)以及反凝聚劑(Anti-agglomerants，簡稱為 AAs)。添加 KHIs 於系統時，可造成水合物成核時間延遲，使得輸送油氣工作能在水合物形成前進行，目前已商業化的 KHIs 主要為某些水溶性的高分子。AAs 此類型抑制劑則可預防水合物晶體凝聚與沈澱聚集現象，如此可防止管線受到阻塞，使得輸送仍可正常進行。AAs 主要為特定的界面活性劑或乳化劑。添加 KHIs 與 AAs 時僅需加入低濃度，約 0.1-1.0wt%即可達到效果，並根據不同的實際情況來選擇使用此兩種抑制劑。相關的研究如 Lederhos et al. (1996) 測試了 1500 種化學試劑在水合物中的動力學抑制效果，並進行溫度、壓力、鹽度等參數效應實驗，結果顯示 PVCAP、VC-713 以及 VP/VC 三種化學藥品如圖 1-3 所示，可使水合物生成的速率減緩，且經過實地的測試實驗過後也表現出優良的抑制效果。故在抑制水合物的研究當中，加入化學試劑改變其熱力學與動力學性質的方式，最為研究者所重視，直至目前仍然還有許多此方面的研究在進行。

1.3.2 天然氣水合物探勘、開採

自發現自然環境中蘊藏的豐富天然氣水合物資源後，對於天然氣水合物開採及探勘的工作便紛紛的展開。一般而言，天然氣水合物的探勘方式一般先使用地球物理方法，例如反射震測、海底地電阻等方式，辨識是否富含水合物資源。接著再採用地球化學分析，直接鑽探岩心，採集標本進行分析，如圖1-4 (Hyndman and Dallimore, 2001)所示。對於這些探勘步驟分述如下：

一、反射震測—對於天然氣水合物的探勘，初步是利用反射震測進行調查，將聲波傳遞至海底地層經反射接收訊號，而研究發現通常陸緣海床下有大量的沉積物時，此時會具有平衡海床的反射面，此可稱之為海底仿擬反射 (Bottom Simulating

Reflector, BSR), 研究顯示若有海底仿擬反射強信號, 則表示此區應有天然氣水合物賦存, 此項技術可作為判斷指標。

二、分析海床—海床地層若含有天然氣水合物, 因甲烷氣溢出供應食物源, 海床表面會有生物聚集和逸氣表面特徵, 利用水中攝影技術或聲納等技術可直接觀測到海底下是否有天然氣水合物賦存。

三、電測及鑽探—因甲烷水合物賦存層具有特定的物理特性, 如高電阻係數、高孔隙率、高氣泥比及高聲波傳遞速度, 因此可利用纜線進行電測工作。而直接進行鑽探工作更是獲得地質資料的最直接方法, 但因工程浩大、成本昂貴等因素, 故需審慎評估。

四、岩心物理、化學特性—若岩心中含有甲烷水合物, 則因水合物解離、氣體膨脹等因素會造成吸熱反應使得岩心溫度變低。國外研究也顯示, 含天然氣水合物的岩心中發現有黃鐵礦增生, 會降低岩心磁感率, 故可藉由量測岩心標本特性, 進行水合物蘊藏分析。

而針對水合物之開採方式, 主要採用改變溫度、壓力及熱力學平衡方式來使甲烷水合物分解產生甲烷氣體, 並導引到地面使用。目前開採技術則分為下列三種:

一.熱激發法 (Thermal Stimulation) —利用注入熱水、電磁加熱及微波加熱等方式增加地層溫度, 使甲烷水合物內溫度升高, 進而分解成甲烷氣體與水, 目前此法用在永凍層區水合物之開採。

二.減壓法 (Depressurization) —利用將地層流體抽出或先使用熱激發法使水合物中游離氣層釋出等方式, 使甲烷水合物內壓力降低, 進而分解成甲烷氣體與水, 過程中控制系統內壓力即可進行水合物分解。

三.化學試劑激發法(Inhibitor Stimulation)—將海水、鹽水、甲醇等抑制劑加入甲烷水合物賦存區中, 使甲烷水合物平衡溫度降低, 進而使水合物分解方式, 得到甲

烷氣體。此方法對於解離速率較熱激發法慢，但所需熱源成本較低。

目前此部分研究仍持續在進行，由以上所提及的開採方式得知，在開採過程時仍然需要許多關於熱力學上的數據作為基礎，由這些數據點可得知相關的物理性質，作為工程上進行模擬、評估及設計方面之應用。但進行開採動作對環境之衝擊也必須審慎評估，因天然氣水合物賦存地殼之深度淺，在開採時受到減壓或升溫之效應，會使得地層結構強度變弱，可能引發海床塌陷、滑移等災害，而釋出大量的甲烷氣體。甲烷氣體同時也是溫室氣體，其對溫室效應之影響為二氧化碳的數十倍，若氣體釋放出來會改變大氣中氣體成分，嚴重影響到全球氣候，並且可能造成生態浩劫，這些可能對環境造成的影響，使得開採方面工作面臨許多困難，有待一一克服。

1.3.3 天然氣水合物相關技術應用

在研究天然氣水合物相關議題上，研究學者發現可針對氣體水合物的特有物理性質發展相關技術，綜觀水合物技術的應用方面可以分成四個部份，分別應用於二氧化碳封存、氣體儲存及運送媒介、分離程序及冷凍程序。在二氧化碳封存方面，因二氧化碳減量漸漸成為與人類關係密切的議題，故在運用此技術方面，希望能夠在深海的地層中，通入二氧化碳使其在深海的壓力及溫度條件能夠形成水合物，穩定的封存在海底地層中，達到二氧化碳減量的目標。在分離程序上，則希望利用海水形成水合物時，水將氣體包籠而將其他不相關的溶質、溶劑排離之原理。此技術能夠分離其他鹽水溶液，來進行海水淡化、去鹽化的作用。也可運用在分離混合氣體上，經多次反應、循環後可得到純度高之氣體。而儲存與運送特性則運用水合物可大量壓縮氣體特性，將水合物作為媒介進行氣體儲存及運送，隨著天然氣水合物合成技術的進展，採用固態天然氣水合物的方式來運送、儲存天然氣，是未來天然氣輸送儲存方法的另項選擇。冷凍程序應用為利用水合

物相變化的特性，在分離裂解時需吸收大量潛熱來進行工程上的應用，如：蓄冰冷凍空調的新技術、環保型製冷劑、相變儲能的材料等相關應用。

然而在水合物技術應用方面，又以儲存與運送方面的技術，最為研究學者所關切。早在 1994 年，Gudmundsson et al. (1994) 便提出利用水合物的高度壓縮氣體特性，來作為天然氣儲存、運送方面的媒介，此項新的技術程序包含了水合物的合成、輸送至預定地的用途，以及分解水合物結構重新提取氣體的技術。因為水合物在常溫、常壓下會導致其產生分解與不穩定性，故在這些程序中，皆需要保持在低的溫度以及高的壓力中來儲存氣體。在使用水合物儲氣方面，Kohokhar et al. (1998) 提出不同結構的水合物，其壓縮、儲存氣體的特性也不同。甲烷氣體儲存在 sI 結構型態時，因甲烷氣體同時佔據 sI 結構中大孔隙($5^{12}6^2$)及小孔隙(5^{12})部分，使得其平衡壓力需在高壓時才能保持結構穩定。而為了減少此平衡壓力，在其研究內容中提出可在 sI 結構型態中大的孔隙($5^{12}6^2$)內部加入較大的可溶性分子或稱客體分子 (guest molecular)，如：環氧乙烷 (ethylene oxide) 和四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF) 等分子，而其小的孔隙(5^{12})此時僅會填入甲烷氣體，利用此型式儲存，便可減少形成水合物時需要的壓力，而因填入較大的分子，也可能造成水合物結構轉變為 sII、sH 結構，因此可改變原來水合物系統的平衡條件。在 sII、sH 水合物結構中，也可採取相同的方式填入較大的客體分子來儲存甲烷氣體。表 1-2 (Kohokhar et al., 1998) 中列出三種不同結構的水合物，對於儲存甲烷的體積及其能量密度。

表 1-2 中，第一欄表示水合物三種型態皆儲存於 5^{12} 比較小的孔隙中，第二欄則為在 STP 下甲烷氣體可儲存於其內的最大體積，第三欄則為其分別產生的能量密度。由表中可看出，當將甲烷氣體以此方式儲存於 sI 型結構時，其所能儲存的氣體體積最小，當以 sII 或 sH 型結構儲存時，其所能儲存的氣體體積皆明顯增加，

又以 sH 型結構儲存時，所能達到的體積為最大。而在與 LNG 比較上則可以發現，LNG 液化所需達到的低溫為 -160°C ，其儲存體積為 sH 結構的三倍，可使用的能量密度為 $6 \times 10^6 \text{ kcal/m}^3$ ，也為 sH 型結構的三倍，但其所需的溫度則遠低於利用水合物儲存的形態，為了達到此操作溫度，降溫時會造成更多能源上的消耗。故學者們也紛紛的開始研究如何利用水合物的型態來儲存氣體，如此一來既可以減少能源上的消耗，降低生產成本的需求，同時利用水合物的技術來儲存天然氣也較為安全。

近年來，Gudmundsson et al. (1994)以及 Stern et al. (2001)在研究中指出甲烷水合物在特殊情況下可在其熱力學穩定區域外保持介穩 (metastable) 的狀態，此時甲烷水合物會產生「自我保存」(self-preservation) 的效果，此自我保存的效果可使水合物在高於正常平衡溫度($193 \text{ K at } 1 \text{ atm}$)約 $50 \sim 75^{\circ}\text{C}$ 時仍可不快速解離。有關自我保存 (self-preservation) 的形成因素目前推斷為當水合物在高壓下迅速的降壓時，在水合物的表面會形成薄的冰膜，此形成的冰膜會使得氣體分子無法穿透到外面，減緩了水合物進一步的分解。於是有些研究也針對此自我保存的效果，以利用此項特性來達成儲存氣體的功用。

在其他水合物相關技術方面，也可由氣體水合物特有的物理性質作為實際上的應用，目前許多其他相關的技術已紛紛的展開，水合物的熱力學性質可提供這些技術在設計應用上的依據。如水合物技術可應用在能源供給設備中，從設備中產生的燃燒氣體中分離二氧化碳，Kang and Lee (2000) 發表了一套分離程序，利用水合物技術可有效的由多成分燃氣中去除、回收二氧化碳，研究中利用 THF 作為水合物的穩定劑 (hydrate stabilizer)，可有效的降低水合物形成壓力並且促進其形成速率。此技術也可用在分離有機污染物上，Seo and Lee (2001) 便利用此項技術，進行由水溶液中分離含氯碳氫化物(Chlorinated hydrocarbons, CHC)之程序。

由以上所述可知，在運用水合物技術方面知識背景仍不足，在工程上仍需要大量的熱力學數據作為基礎，以提供進一步的應用。目前相關的技術與配套措施未成熟，導致現階段還無法在工業上實際應用，在此方面的研究工作仍在密切進行中。

1.4 研究動機

綜觀以上所述情況，可知目前對於氣體水合物的研究方向中，可分為抑制及促進兩種目的進行研究。在預防水合物在管線中生成以及天然氣水合物開採方面，為抑制方向之研究，此方面欲使水合物無法在正常情況下形成，或使已形成之水合物受到破壞、分解。而在應用水合物相關技術方面，為促進方面的研究，因在應用水合物技術方面，目前最大的困境為水合物生成條件太過於嚴苛，造成水合物無法保持穩定，故在此方面的目標為使水合物能夠在較溫和的條件中保持穩定以利其技術的開發、應用。然而不論抑制或促進方面，又可分為熱力學及動力學兩部份的研究。在熱力學部份，主要針對水合物平衡相邊界及其他熱力學參數進行研究，而在動力學部份，則針對水合物的形成速率、成核方式及水合物轉化率等方面進行探討。在此兩方面的研究中，皆可加入特定的添加劑於系統中，使其改變系統的相邊界或是改變系統成核的機制，達成抑制或促進方面的效果。

在本研究中，主要針對氣體水合物在熱力學部分進行研究，由目前的研究方向中可知，不論是在抑制以及促進方面的研究都需要準確、可信賴的熱力學數據作為工程上之基礎。故在本研究中，研究內容為量測氣體水合物在不同系統中的相平衡情形，主要針對甲烷+水+添加劑系統量測水合物的相平衡邊界，探討在加入不同濃度或不同種類添加劑時，對於相平衡邊界所產生的效應。並由此基礎進行甲烷+鹽水+添加劑系統之水合物相平衡邊界量測，以鹽水模擬真實海水情況，比對在純水環境與真實海水環境時之差異。在工程上，便可根據所量測出之

熱力學數據，與分子模擬、理論計算上進一步結合，進而預測出不同狀態、不同組成下，添加劑對水合物系統所產生的影響，以期得到更準確的實驗結果，並期望這些數值可作為基礎的數據資源，進一步的應用在氣體水合物開採、儲存及運輸工業上，作為實際工程設計上重要參考依據。

在添加劑的選擇上，可選擇添加入化學試劑及界面活性劑進行研究。在化學試劑方面，在過去文獻中有許多關於此部分的研究。在熱力學抑制方面主要針對添加醇類以及電解質等化學試劑進行研究，而在熱力學促進方面，則是添加可改變水合物結構的化學試劑，如環醚類等化學試劑進行研究。然而在過去的研究中，目前已知的化學試劑種類僅為少數幾種。故在本研究中可選擇目前尚未被使用過的化學試劑作為添加劑，進行水合物平衡點的量測，探討此化學試劑對水合物系統之效應。而在界面活性劑方面，由於最近在與動力學相關的研究中，許多學者紛紛表示添加界面活性劑於水合物系統時，可使系統中氣液交界面的表面張力下降，提高氣體溶解度，使得氣體分子較容易在水相中質傳，加速水合物的形成速率且增加氣體的儲存效益，因此在動力學上會產生促進效應。然而加入界面活性劑對於水合物熱力學的研究則較少人提到，在此部分的文獻仍然不多，故在本研究也可選擇界面活性劑作為添加劑，進行水合物平衡點量測，探討界面活性劑之影響。

第二章、文獻回顧

2.1 相關理論回顧

在進行水合物系統相平衡之量測時，首先必須將此系統中所包含的相與成分以及可能存在系統中之變數都確立清楚，這是在研究熱力學上不可或缺的要素，可根據 Gibbs' Phase Rule 來計算系統中之自由度，以確定系統中之變數。Gibbs' Phase Rule 的方程式如下所示：

$$F = C - P + 2$$

F=系統中之自由度，即系統中可獨立改變的示性性質 (intensive property) 數目

C=組成系統之化學成分數(component)

P=系統中所含相的數目(phase)

進行水合物研究時，一般最常被問到的問題為”在一給定的壓力條件下，溫度幾度時，系統中能夠生成水合物？”在進行此問題之計算以及實驗時，必須要確定此問題之變數，以及系統中之自由度，判斷系統中是否在固定的壓力條件下只含有一種解，即一種溫度，或者是此溫度為一個範圍。根據 Gibbs' Phase Rule 計算自由度，在水+甲烷之系統可知系統中化學成分數 $C=2$ ，系統中相數目為水、甲烷及甲烷水合物三相 (Lw-V-H)， $P=3$ ，故系統中自由度 $F=2-3+2=1$ ，也就是說在水+甲烷系統中，只要確定溫度或是壓力二者中任一者，便可以得到另外一個變數。如在固定的壓力下，則可得到一對應的平衡溫度；若改變壓力，則可得到另一平衡溫度點。將所得到的點繪成壓力-溫度圖形，則可得到水合物之平衡曲線。圖 2-1 中 (Sloan and Koh, 2008) 列出四種不同的水合物系統，其壓力-溫度(P-T)之圖形。甲烷+水之系統為 2-1(a)圖形，除了甲烷+水系統外，氮氣+水系統也類似此圖形。其中標示 Lw-H-V 曲線即為可生成水合物之平衡曲線。在圖 2-1(a)中， Q_1 點 (lower quadruple point) 代表的意義為四相共存 (冰-水-水合物-甲烷, I-Lw-H-V)，

計算四相共存狀態之自由度，系統中成分 $C=2$ ，相數 $P=4$ ，故 $F=2-4+2=0$ ，由自由度為零可知不需決定任何變數，便可得到此四相共存點，此四相共存點為固定溫度及固定壓力。此情況類似於純水之三相點，皆為在固定的壓力及溫度。

然而考慮在甲烷+水系統中，加入其他種化學添加劑時，經由自由度的計算可知，系統中此時成分為水、甲烷及化學添加劑，成分 $C=3$ ，系統中相數 $P=3$ ，故 $F=3-3+2=2$ ，此時因自由度為 2，除了溫度或壓力外，還需要固定一個變數才可知平衡狀況、得到數據點。在此可固定溫度、壓力或化學添加劑之濃度，三者中固定任意二者得到另外一變數，如在固定的化學添加劑濃度下，在一固定壓力值時可得到一溫度點；若改變此時壓力值，則可得另一溫度點，將所得數據點連結則可得此化學添加劑濃度下之平衡曲線。圖 2-1(d)中，系統為甲烷+水+甲醇，當甲醇濃度為零時，可得到一條平衡曲線，此即為甲烷+水之平衡曲線，而當加入甲醇濃度為 10wt%時，可得到另外一條平衡曲線，曲線往左上方移動，即往更高壓力及更低溫度方向移動，此時因加入甲醇關係，改變了原始甲烷+水系統之相平衡狀態。而加入甲醇濃度為 20wt%時，曲線則持續往左上方移動。故由此可知當加入甲醇在系統內時，儘管系統處於正常可形成甲烷水合物的溫度及壓力條件，但此時仍無法生成水合物，因此加入甲醇具有抑制水合物之效果。同理，若加入的添加劑使系統平衡曲線朝右下方移動時，此時可知此添加劑具有促進水合物的效果。

圖形 2-1(b)為碳氫化合物+水系統之壓力對溫度圖形，此處之碳氫化合物則包括乙烷 (C_2H_6 , ethane)、丙烷 (C_3H_8 , propane) 及異丁烷 ($i-C_4H_{10}$, isobutane) 等，而二氧化碳 (CO_2 , carbon dioxide) 及硫化氫 (H_2S , hydrogen sulfide) 等不燃性氣體之圖形也類似此圖。在此系統中圖形與甲烷+水系統不同，因其氣體具有在加壓後容易液化之特性，故在此系統中多了 L_{HC} 此相，使得相圖變為更複雜。

在此圖中有兩個四相點 (quadruple point)，分別為 Q_1 (I-Lw-H-V) 及 Q_2 (Lw-H-V-L_{HC})。 Q_1 部分與甲烷+水系統相同，而 Q_2 則是因為此系統具有 L_{HC} 相緣故所形成之四相點，在 Q_1 與 Q_2 之間為 Lw-H-V 三相平衡線，而 Q_2 之上 Lw-H-L_{HC} 三相平衡線接近垂直之直線，此表示此系統中形成水合物的最高溫限制為 Q_2 點，由相平衡曲線可知溫度若再升高則無法形成水合物相，此是因在高溫時氣體經加壓會液化之緣故，故在 Q_2 右邊區域則為 Lw-V-L_{HC} 三相。而因為水相 (Lw) 之蒸氣壓值非常低之因素，圖中 Lw-V-L_{HC} 三相曲線非常近似於純碳氫化合物系統 V-L_{HC} 曲線。圖 2-1 (c) 為多成分天然氣+水之系統之壓力對溫度圖形，圖形的左下方與甲烷+水系統圖形類似，在此區域 Lw-H-V 三相仍為一條曲線，與其他系統皆類似，而若天然氣的成分改變時，此三相線之位置也會改變。在此系統中，Lw-H-V 三相線與碳氫化合物+水系統類似，落在 Q_1 與 Q_2 點之間。然而值得注意的是在此圖形中 Q_2 點變成一條線，此是因在此系統中其成分非單一碳氫化合物，而是多成分的碳氫化合物系統，不同的成分具有不同蒸氣壓值，固定溫度下各成分液化之壓力不同，故在圖 2-1(b) 中 Lw-V-L_{HC} 三相線變成一寬廣的區域，因此 Q_2 點也變成一條線段 (Q_{2L} - Q_{2U})。

上述為氣體+水系統中常遇到的幾種壓力-溫度(P-T)圖形，而等壓下溫度-組成(T-x)之圖形也有學者進行研究討論，歷經了幾次修改後，Huo et al., (2003) 提出定壓下，甲烷+水系統之溫度-組成 (T-x) 圖形，如圖 2-2 所示。圖中之線段區域不是真正合乎實際尺度，有些區域經過擴張處理以更能清楚在圖形中表示。如此表示是因為甲烷與水彼此之間非常不互溶，造成某些組成區域非常的窄小。在圖中包含三個單相區域，分別為最上方的氣相 (V)、左方的水相 (Lw) 及組成濃度會有些微變動的水合物相 (H)，而其他區域則皆是兩相平衡之區域，圖中水平線則是代表三相平衡線。若由圖中氣相開始降溫，降溫路徑在圖中以虛線表示，直到降溫至點 1 前皆為氣相區域範圍，而點 1 為水的露點 (dew point)，此時有微量的

甲烷溶入水相中。經過持續的降溫，因氣體溶解度隨溫度下降而增加，導致兩相平衡中液相的量也漸增加。降溫至點 2 時，此時水合物相在氣相與液相中生成，線段 6-7-8 為三相 (Lw-H-V) 平衡線，故平衡點即為此時三相平衡線所對應之溫度。而與 2-1 (a) 圖相互對應，此平衡點則代表 2-1 (a) 中 Lw-H-V 三相線中之一點。同時由此圖可知，在特定的壓力下，甲烷與水在系統中之組成，不會影響水合物的平衡溫度。此時不論甲烷與水組成為何，皆得到一個固定溫度(線段 6-7-8 上為不同組成，對應相同溫度)。而由點 2 繼續降溫則會達 H-V 兩相共存區域，在此區域因水相皆轉變為水合物相，故已無水相之存在。

以上介紹了不同系統水合物形成的相圖以及相關理論，而在進行氣體水合物的研究之前，還必須了解氣體水合物形成之機制，以得知水合物如何生成、在實驗室中合成之方法步驟以及如何量取數據點等實驗方面理論。在過去研究氣體水合物的文獻中，Lederhos et al. (1996) 提出相關於水合物形成的機制，在一篇研究氣體水合物之動力學抑制劑的文獻當中，提出了水合物形成機制之假說 (hypothesis)，如圖 2-3 所示。在圖 2-3 中指出了水合物形成的過程，過程中由[A]階段將水與氣體置於系統中，隨著經過介穩階段 (metastable) [B]與[C]，接著成長穩定的晶核[D]。在一開始時，液態的水與氣體存在於系統中([A])，兩相態互相作用下形成有大有小的團聚物([B])，相似於水合物之籠狀結構 (cage)，在點 [B]時這些籠狀結構為易變的 (labile) 結構—存在時間相當長但不穩定。這些籠狀結構可能會受刺激而消失或者是進一步聚集結塊形成介穩 (metastable) 的晶核 ([C])，形成介穩的晶核後因其晶核為次臨界 (sub-critical) 尺寸，此時這些介穩的晶核仍然可能受到刺激而被破壞。直到晶核成長達到臨界尺寸後 ([D])，晶核便迅速的成長形成水合物晶體。在水合物形成之機制中，若系統被加熱或是系統中受到減壓時，則圖形中之機制方向便相反的向左移動，此時穩定的水合物晶體便開始分解，情形與上述形成相反，此四步驟即為水合物形成之機制。

圖 2-4 為水合物成核與成長過程中，氣體消耗量相對於時間之關係圖(Lederhos et al., 1996)。此實驗在一個包含氣體及水的高壓槽中進行，系統的溫度及壓力設定在可生成水合物之區域，過程中不斷進行攪拌。在過程中系統內部會形成水合物，此時系統內部的壓力會下降，而在此同時可迅速再次補充氣體使其回到固定壓力，過程中不斷填補氣體使系統壓力保持定值，經由量測補充氣體的量，便可得知形成水合物時的氣體消耗量。圖形中將水合物成核與成長過程區分為四個部分，圖形中標示 1 的部分定義為水合物的誘導時間(induction time)，此誘導時間定義為產生水合物之時間，由實驗開始直到產生第一顆水合物晶粒之時間，其可等同於氣體開始消耗之時間。在此誘導時間之區間時，系統之溫度及壓力雖已達到水合物形成之條件，但系統中仍因處於介穩(metastability) 狀態使得水合物無法立即生成。而在標示 2 的區域時，此區域水合物形成速率非常快，由圖形即可看出氣體消耗曲線陡峭，在此區間同時，氣體分子迅速的被濃縮包籠至水合物的籠狀格隙中。當系統中水合物已完全形成，系統中之水完全消耗時，圖形中曲線之斜率則隨時間慢慢減少。(點 3→點 4)

圖 2-5 (Sloan and Koh, 2008) 之溫度循環圖形曲線為進行等容之相平衡實驗所得出之結果，而上述所介紹的水合物形成機制可以與此圖形相關連。實驗在等容的容器下進行，過程中進行攪拌。點 A 為實驗之起始點，系統由此開始等速率的降溫，直到系統壓力產生劇烈的下降時(點 B→點 C)，表示在系統中水合物開始形成。此時因水合物開始形成使系統中氣體被包籠至水中，造成系統壓力值劇烈的下降，在此圖形中誘導時間(induction time)即是點 A 至點 B 時所經過之時間。當水合物開始形成時，過程中保持系統中的溫度恆定(點 B 至點 C)直到水合物形成停止，接著系統以緩慢的升溫程序以分解水合物(點 C 至點 A)。在圖形中，由斜率的改變以判斷水合物分解情形，當水合物完全分解時，圖形斜率改變且與降溫之曲線產生交點 D，此時點 D 即為水合物之熱力學平衡溫度、壓力。在水合

物分解時點 D 之狀態不為介穩狀態 (metastability)，但在降溫時曲線通過點 D，此時系統為介穩狀態 (metastability)，水合物無法在此時生成，需再經過一段誘導時間(induction time)，直至 B 點水合物才開始生成。而 B 點與 D 點間之溫度差，則稱為過冷溫度 (subcooling, $\Delta T_{\text{sub}}=T_{\text{eqm}}(D)-T(B)$)。為了避免得到不準確的數據點，在水合物分解時其升溫速率必須以緩慢的速率進行 (0.12 K/hr, Sloan and Koh, 2008)，在此方面，各個研究者所使用的方式不一定相同。用緩慢的速率升溫是為了確保在實驗中各個階段下，系統中皆能達到平衡。在圖 2-5 中所顯示之結果與圖 2-3 作關連後，可對水合物之形成機制產生更進一步的瞭解。

在大多數的測量決定水合物形成以及分解的實驗中，會使用靜態的方法 (static method)，在水合物形成的高壓槽中提供內部混和以增加氣液界面之間接觸面及更新速率，而混和可利用轉動、震盪等方式進行。一般來說，研究水合物相平衡的測量方法主要分為兩大類，分別為觀察法以及圖形法 (Ng and Robinson, 1985)。

在觀察法中，利用反應槽具有透明的可視化視窗 (如：藍寶石)，以觀察水合物的形成與分解，確定其相平衡數據。觀察法的量測方法如下所述：首先在一定的條件下 (溫度、壓力)，使一定量的水合物在反應槽中形成，接著保持其中的一個參數不變，改變另外一個參數使水合物分解。若保持溫度不變，則採用降低壓力；若保持壓力不變，則升高溫度來使系統中水合物分解，利用觀察的方式來找尋水合物的平衡條件。在大多數使用觀察法之實驗儀器皆會具有可變體積之設備以進行系統壓力之調整。圖 2-6 (孫至高等人，2001) 為使用觀察法進行實驗，在定溫的條件下先將壓力升高以形成水合物，當水合物形成時則降低壓力使水合物分解，反覆的改變升降壓的幅度，實驗中透過可見視窗觀察系統內是否含有水合物晶體，直至改變壓差幅度小於 0.05MPa 時，此時壓力即為此溫度條件下之平衡壓力。故在觀察法中，實驗系統皆須具備有可見視窗的設備。

圖形法則與上述觀察法過程相似，不同點則是利用記錄之數據作出圖形以更精確的得到水合物的平衡條件。圖形法主要使用等容的方式，實驗時保持系統為固定的體積，對於系統進行溫度循環，利用壓力對於溫度的變化，已判斷並取得平衡點。在圖 2-5 中，所使用的實驗方法即為使用等容法測量水合物相平衡之實驗方式。其實驗的步驟就如之前所述，實驗結果可由圖形 2-5 判斷 D 點為水合物的平衡點。故一般使用圖形法進行實驗時，不需可見視窗即可進行實驗，對實驗設備的限制較小，但若有可見視窗，也可由視窗中驗證水合物的生成及分解情形。

2.2 相關文獻與研究結果

在上節中已針對水合物的形成機制、相平衡研究方式及系統中自由度等理論，做了基本的介紹，而在水合物方面的研究及詳細的成果則在此節中做歸納介紹。目前在水合物系統中加入添加劑方面之研究分為兩方面在進行，分別為抑制水合物及促進水合物兩種不同的動機。然而不論在抑制或促進水合物的研究，皆可分為熱力學及動力學部分，在過去皆有許多學者進行相關研究。以下則介紹此兩方面的研究情形。

2.2.1 熱力學研究

在熱力學研究方面，過去進行的研究內容包含理論計算以及實驗量測部分，此兩部分為相輔相成，理論計算所預測的結果可由實驗量測來驗證。關於水合物的相平衡理論計算部分，早在研究水合物初期，便有許多的學者分別提出。最初為 Parrish and Prausnitz (1972) 提出的理論計算方法，可預測水加上氣體所形成的純水系統下水合物的形成條件，之後此模型被 Ng and Robinson (1976) 以及 Holder et al. (1980) 改良修正。而在加入抑制劑方面的理論計算，Anderson and Prausnitz (1986) 以及 Moshfeghian and Maddox (1993) 也提出水合物系統加入醇類的理論計算模型，而加入電解質方面則以 Englezos and Bishnoi (1988) 所提出的方法來進行

計算。但當電解質與醇類同時存在系統中時，上述所說的理論計算模型皆無法預測水合物的形成條件。之後 Yousif and Young (1994)與 Nasrifar et al. (1998) 則研究在電解質與醇類同時存在系統中的理論計算方法，經過改良與修正後，目前在他們的模型中已可準確預測醇類與電解質共存的系統。而在之後也有許多相關的理論計算模型陸續被學者們所提出，可加入的添加物也不限於醇類或電解質，有更多其他的化學試劑被加入水合物系統中進行研究計算工作。

在熱力學實驗方面，同於理論計算部分的發展，在此最初研究主要針對抑制水合物的部分，所加入的添加劑為醇類及電解質等具抗凍效果之成分。De Roo et al. (1983) 量測在甲烷+水+氯化鈉系統的水合物相平衡，Ng and Robinson (1985) 則量測甲烷+水+甲醇系統的水合物相平衡點，而 Bishnoi et al. (1999) 則進行系統中同時加入醇類與電解質部分之研究，量測在此系統下的相平衡點，在以上的研究結果中顯示所加入的醇類及電解質都有良好的抑制效果。而在此部分的研究中，Jager et al. (2002) 提到在混和醇類與電解質時，此時所造成的效應甚至大於醇類與電解質的效應線性相加的結果，此顯示在混和兩種抑制劑後可對水合物系統造成更大的效應，由此實驗結果可知，混和的抑制劑添加於系統時可用較少的量來達到同樣的效果。

而近年來，在研究抑制的部分，Richon 及其研究團隊(Mohammadi and Richon, 2007、Afzal et al., 2007、Mohammadi et al., 2008^a、Mohammadi et al., 2008^b、Afzal et al., 2008)也發表了一系列的成果，其量測的系統主要仍為氣體+水+添加劑部分，然而在氣體上除了甲烷外，也使用了乙烷、丙烷、二氧化碳等氣體，而添加劑則選用了乙醇、丙醇與二醇類等較少使用的化學試劑，在其結果中也顯示這些溶劑可顯現良好的抑制效果。

然而在研究熱力學促進部份，主要是希望能應用在水合物技術方面，與熱力學抑制方面相同，也可於系統中加入添加劑以達到促進效果。在本論文第一章中有提到，Khokhar et al. (1998) 指出在 sI 結構的甲烷水合物中，加入較大的客體分子時，因其能被填入水合物結構中較大的孔隙，此時便可使水合物平衡壓力下降，達成促進的效果。故在熱力學促進方面，可以此方向進行研究，加入促進劑或稱為穩定劑進行實驗，量測其促進的效應。

Ng and Robinson (1994) 發現丙酮(acetone)可為水合物的穩定劑，因其也為一種客體分子或稱水合物形成物(hydrate former)並可溶於水中，研究中發現添加丙酮於甲烷與水形成的水合物系統時，隨著丙酮所加入的濃度不同，會對水合物會產生抑制或促進不同的影響。Saito et al. (1996) 發現了一組有水溶性的醚類群組(ethers)，當其加入少量的濃度進入系統中時，可穩定水合物。Jager et al. (1999) 則量測甲烷+水+1,4-二氧陸園(1,4-dioxane)系統中之水合物平衡數據，實驗結果證實了加入 1,4-二氧陸園可使 sI 型結構轉變為 sII 型結構，且濃度直至 5mol%時可有效的降低水合物平衡壓力。Seo et al. (2001) 研究三成分水合物的相平衡，系統為甲烷+水+環醚類(cyclic ether)以及氮氣+水+環醚類兩種，加入的環醚類分別為四氫呋喃(THF)、氧化丙烯(propylene oxide)、1,4-二氧陸園(1,4-dioxane)及丙酮(acetone)，結果顯示加入環醚類後，同樣可形成 sII 型之水合物而使平衡壓力下降，促進的趨勢為四氫呋喃 > 氧化丙烯 > 1,4-二氧陸園 > 丙酮(linear ether)。加入的添加劑除了可使原來 sI 型水合物結構形成 sII 型結構以外，若加入更大的客體分子(large-molecule guest substances)，也可使水合物結構轉變為 sH 型結構。Ohmura et al. (2003) 研究了甲烷+水+pinacolone or pinacolyl alcohol 所形成的 H 型水合物系統，pinacolone 和 pinacolyl alcohol 為 neohexane 之衍生物，加入系統後可改變原來水合物結構，與甲烷氣體一起形成 H 型之水合物。結果顯示在固定的溫度下，造成平衡壓力的下降，分別降低了約 1.8MPa 及 1.3MPa。之後許多研究者也紛紛開

始研究其可能加入的水溶性分子以及研究加入後系統的熱力學相平衡特性，此部份詳細研究成果列於表 2-1、2-2 中，在應用方面除了氣體儲存及運送外，也有學者研究其他相關技術，如：冷凍技術、CO₂ 封存等。

2.2.2 動力學研究

在動力學方面的研究，由其研究動機的不同也可分為抑制以及促進兩方面。在動力學抑制方面，由於過去的熱力學抑制方式在成本上過於昂貴，故近年來動力學上的抑制方式也開始逐漸受到關注。在本論文第一章有提到，在此方面可在系統中加入 LDHIs，以達成抑制的效果。以下便介紹在此方面的研究發展，LDHIs 可分為 KHIs 及 AAs 兩種不同機制的抑制劑，在 KHIs 方面，最初由 Lederhos et al. (1996) 進行研究，在本論文第一章有提到，其發現了 PVCAP、VC-713 以及 VP/VC 三種化學試劑可表現出良好的抑制效果。隨後 Cohen et al. (1998) 表示在某些特定 KHIs 中，加入小分子量的化學試劑，如 2-丁氧基乙醇(2-butoxyethanol) 可延長水合物形成前的誘導時間，增加抑制效果，其抑制的效果比 KHIs 單獨加入系統中更顯著。在最近的研究中，Lee et al. (2007) 則研究一些天然的高分子抑制劑，如：澱粉(starch)，此類天然物質具有無毒性以及生物可降解性等優點，可減少對環境的污染，在其研究工作中，測試了一系列澱粉類產品的抑制行為，並且也評估了同時加入 PEO 對於抑制的效果。

在 AAs 方面，此類型之抑制劑目前已有商業化的產品，並已實際應用在不同的環境下。這些 AAs 均為具有四級銨之界面活性劑，並有丁基或戊烷基結構，性質上可為油溶性或水溶性。而 AAs 在不同結構方面也有其他相關的研究，Kelland et al. (2006) 研究以兩性離子之界面活性劑作為 AAs 之效果，不同於上述結構，研究中發現兩性離子之界面活性劑在兩離子群分散相隔一段距離時，也可有良好的抑制效果，且此效果隨著過冷狀態的不同而改變。在最近的研究中，Kelland et al.

(2009) 研究加入 polypropoxylates 方面，發現此抑制劑可均勻分散在水與液態碳氫相態中，表現出良好的反凝聚效果，但同時也發現此種 AAs 與 KHIs 混摻時，反而會產生不好的抑制效果。

而在動力學促進方面，其動機同為發展水合物相關技術，而此部份研究主要針對氣體儲存及運送方面。這些研究文獻內容皆為探討加入界面活性劑後，對水合物的形成速率、穩定性及儲存效率做探討研究。而發現界面活性劑可用於動力學的部分，其起因於 Kalogerakis et al. (1993) 在研究加入界面活性劑對水合物的抑制效應時，恰巧發現了在某些濃度範圍時，添加的活性劑對水合物會產生促進的效果。接著 Zhong and Roger (2000) 發表在乙烷水合物系統中加入界面活性劑 sodium dodecyl sulfate (SDS)，且超過其臨界微胞濃度情況時，可在靜止的系統中增加乙烷水合物的生成速率，且速率增加幅度十分顯著。隨後 Han et al. (2002) 則在包含 90% 甲烷氣體的天然氣成份系統中，研究界面活性劑 SDS 對於水合物的影響情形，實驗結果發現在濃度 300ppm 時，水合物所儲存氣體的含量為最高。由以上結果可知，SDS 此界面活性劑確實能夠在水合物系統中產生促進的效應。

而在其他類型的界面活性劑方面，Karaaslan et al. (2002) 研究 linear alkyl benzene sulfonic acid (LABSA) 此種界面活性劑對於 sI 及 sII 結構水合物的生成效率之影響，結果顯示此種界面活性劑也能夠增加水合物的生成效率，但在 sI 結構產生的效果較明顯。而 Sun et al. (2003) 在研究中也比較了不同類型界面活性劑的效果，在其實驗中加入陰離子型活性劑 sodium dodecyl sulfate (SDS) 及非離子型界面活性劑 dodecyl polysaccharide glycoside (DPG) 於天然氣成份系統中。探討對於氣體儲存含量的影響，結果發現陰離子界面活性劑的效應遠高於非離子界面活性劑。而在 Ganji et al. (2007) 的研究中，比較了 SDS、LABS、CTAB、ENP 四種不同類型的界面活性劑對於形成速率、穩定性及儲存容量的影響，實驗結果顯示 SDS

在此三方面皆有不錯的表現，為最適合作為儲存及運送之界面活性劑。以上皆是研究加入界面活性劑於水合物系統中，在動力學上所產生之影響，由此方面文獻的回顧可發現，在大部分的研究中皆以 SDS 此界面活性劑作為研究對象，由結果可知 SDS 在動力學方面確實有顯著的促進效果，然而此部分目前在熱力學上的量測則較少人進行研究，故在此方面仍然具有研究的潛力。

經過了在熱力學與動力學方面的文獻回顧後，可知目前在化工、化學領域在研究氣體水合物時的研究方向，並可得知至目前為止研究的進展。目前在熱力學方面的文獻回顧，已知有許多不同的添加劑已受到研究，但此方面仍然需要有更多的數據資料。而由動力學方面的文獻回顧，則可知在動力學上具有效果之添加劑種類，但目前仍未知其對於熱力學方面的效果。在本研究中，延續過去的研究內容，針對添加劑對於水合物系統熱力學上的效應進行研究，添加劑除了一般化學試劑外，也加入對於動力學上有效用的添加劑，如：界面活性劑進行量測。



第三章、實驗裝置與方法

3.1 實驗方法

研究水合物熱力學相平衡對於水合物的形成、儲存、運輸、裂解速率以及在實際運用上都有重要的影響。本研究的目的，在於探討添加劑成分對於氣體水合物系統相平衡所產生的影響。經由高壓的相平衡實驗，來測量水+甲烷氣體+添加劑三相之相平衡溫度與壓力關係。目前在國內在此相關方面研究仍然十分稀少，本研究欲建立一個天然氣水合物的熱力學實驗方式，實驗中所得出的數據，可以提供水合物在工程應用上所需的設計參數，以增進在開採、運輸及儲存技術上的用途。

實驗首要之務為組裝一個高壓低溫相平衡設備，以便進行水合物相平衡實驗量測。相平衡設備組裝完成後，便利用此套設備進行氣體水合物形成與分解之實驗。首先針對水+甲烷之水合物系統進行測試實驗，已確立實驗系統的精準度，確認可得到準確的實驗數值後，接著開始著手進行在系統內加入添加物的工作，探討添加物加入對相平衡的影響。一開始我們欲加入的添加物為界面活性劑系統，因為在此方面，實驗的數據仍然相當稀少，在研究上具有前瞻與新穎性。同時也會選用尚未被量測過的化學試劑加入系統中進行實驗。以期能夠得到未被發表過的實驗數據點。

在此實驗中，實驗方法如同上一章節所述，使用圖形法進行實驗。在等容體積之高壓槽體中，設定預設的壓力，以溫度的循環法進行實驗，在系統中先加入甲烷氣體及配置好之水溶液，接著在固定的體積中降低溫度，因為系統溫度的降低造成壓力隨之下降，並將系統連接到電腦中，每隔固定的時間記錄實驗數據。再將所得的數據繪製成壓力對溫度的圖形，由圖形中我們可以進行觀察以及分

析，可得到水合物形成與裂解的曲線，並且得知水合物開始形成點與裂解平衡點，同時系統中也裝設可觀察的視窗，結合影像的擷取系統，這樣一來，便可配合實際的觀察，更精確的量測在裂解過程中水合物最終的平衡點。

實驗中水合物形成的區域因為在降溫時，會產生過冷之現象，此時狀態為非穩定狀態，故水合物的形成點不具有再現性，無法進行量測，因此在量測時利用循環的曲線進行水合物的分解，以得到水合物具有再現性的分解點，以此點為所量測的平衡點。實驗中欲比較加入添加劑之系統與純水系統兩者之間所得結果，在添加劑方面，可改變添加劑的濃度以及種類等變因，與純水系統之數據做比較，觀察添加劑對於水合物系統相平衡所產生的效應。比較不同種類及濃度的添加劑，對於水合物相平衡的影響，而所得到的數據對於水合物開採及工程應用方面也有相當的助益。

3.2 實驗裝置與藥品

本研究所使用實驗藥品名稱、純度及來源列於表 3-1 中，而實驗裝置如圖 3-1 所示。裝置設計流程如下所述：由甲烷鋼瓶(CH_4 Cylinder, 1)送出氣體，因甲烷鋼瓶之桶壓高達 14 MPa，若直接通入管線，恐會造成管線損壞，故在甲烷鋼瓶出口處需先安裝調壓閥(Regular valve, B)，調整通入管線氣體壓力值。在設計管線通路時，管線間安裝兩向針閥(Two-Way Needle Valve, A)以緩衝氣體，使氣體通入管線時，壓力緩慢累積，不致損傷管線。並且安裝一洩壓出口，作為緊急洩壓用途，以三向針閥(Three-Way Needle Valve, C)控制管路流向。氣體由管線導入高壓幫浦(ISCO pump, 2)中，經過幫浦控制器(Pump controller, 3)設定壓力值，高壓幫浦可加壓氣體達欲實驗之壓力。接著將管線連接至高壓平衡槽(Thar equilibrium cell, 4)，高壓平衡槽上具有可見視窗(Visual window, 5)，可由視窗直接觀察平衡槽內部情形。平衡槽放置在壓克力水槽(Water reservoir, 7)內，而壓克力水槽與溫度循

環水浴槽(NESLAB water bath, 8)相連接,使水能夠在兩槽體之間循環,溫度循環水浴槽經其微電腦控制,具有程控溫度功能,藉此來控制高壓平衡槽溫度。壓克力水槽下另放置磁石攪拌器(Magnetic agitator, 6),使磁石攪拌器可對高壓平衡槽內進行攪拌。高壓平衡槽並配置了數個接頭,可與轉接閥件配合將管線鎖緊,避免洩漏,並且連接上溫度顯示器(Thermometer, 9)以及壓力傳送器(Pressure transducer, 10)量測高壓槽系統內之溫度、壓力。同時連接上數據記錄系統(Data acquisition, 12)將即時測量之數據記錄下來,並且傳送至外接電腦(Computer, 13),以進行數據處理工作。實驗過程中之影像可由 CCD 攝影系統(CCD camera, 11)紀錄下來。詳細實驗器材規格列於表 3-2 中。

3.3 實驗步驟

在 3.1 節所述為此實驗所進行之方法及概念,詳盡的實驗操作步驟則在本節中介紹,所使用之實驗儀器如 3.1 節所述。實驗的步驟則分為 6 個部分:

(1)配置添加劑水溶液

實驗進行前,預先配置添加劑水溶液,水溶液量為100mL,配置到預先設定的濃度值。若量測純水系統水合物平衡點,則不需配置添加劑溶液。

(2)進料操作

將平衡槽上方旋蓋鬆開,並將配置完成之水溶液倒入平衡槽中。水溶液倒入後,將平衡槽旋蓋套上墊片,再次栓入平衡槽中,直至槽蓋緊密。接著由甲烷鋼瓶通入甲烷至平衡槽中,同時打開後端排氣針閥,使甲烷氣體再次排出,並重複進行一次此操作,此項操作目的為使甲烷氣體通入趕走平衡槽內空氣。通入約半分鐘,其內氣體成份應已完全為甲烷氣體,便將針閥關閉。累積平衡槽壓力直至壓力值約5 MPa。

(3)升壓及恆溫操作

利用高壓泵浦(ISCO Pump)再次通入甲烷氣體，使平衡槽內部壓力升高至待測壓力值，同時並開啟溫度控制循環水槽(NESLab water bath)調整溫度至固定值。待溫度保持穩定後，再次利用高壓泵浦(ISCO Pump)微調平衡槽內壓力至預設壓力值，接著將與平衡槽連接之針閥關閉，使平衡槽為一等容密閉系統。待系統中溫度與壓力值皆達穩定後，再進行下一步驟。

(4)降溫及升溫步驟

平衡槽內部達穩定後，設定循環水槽控制器，使循環水槽在一溫度區間內以固定速率降溫，在降溫過程中可由視窗觀察到水合物產生。待溫度已降至設定之最低溫且水合物生成完全後，便接著進行升溫動作，再次設定循環水槽控制器，使循環水槽以固定速率升溫，升溫時必須以低速率進行，以確保平衡槽內系統在升溫階段皆達到平衡。

(5)電腦記錄及數據處理

在進行降溫步驟以及升溫步驟時，同時將溫度計及壓力計所紀錄之數據，連線到電腦中，利用電腦中之終端機程式進行資料擷取功能，將升降溫過程中之溫度、壓力數據記錄下來。接著將所記錄之溫度、壓力數據繪出圖形進行分析，而攝影系統也可透過電腦進行攝影記錄工作。

(6)洩壓及清洗

實驗結束後，將後端排氣針閥打開，將甲烷氣體慢慢排放出去。當壓力完全洩掉後，將平衡槽上方旋蓋打開，清除槽內水溶液，再經多次純水洗滌，直至槽體已完全乾淨後，以拭鏡紙將槽體擦乾，以便進行下次實驗。

3.4 實驗數據分析

圖 3-2 (Gnanendran and Amin, 2004)為參考文獻中，加入其他成分的化學試劑，進行實驗所得到的 P-T 圖形，此圖形與圖 2-5 相同，表示當加入添加劑時量測平衡點的方式仍然相同。分析數據方式如上節所介紹，在圖中由曲線的變化可清楚的觀察到水合物形成以及分解情況，可由實驗圖形曲線的轉折變化來決定平衡點。而在實驗時，因數據擷取系統可設定每分鐘擷取一數據點，故可即時了解目前壓力變化幅度，當升溫過程中發現壓力變化幅度轉為趨緩且停滯時，便可知水合物已完全分解，此時壓力及溫度已達平衡點，同時也可由可見視窗觀察系統內狀況來驗證。

實驗中不同的起始壓力值，可得到不同的平衡壓力以及平衡溫度，透過改變起始壓力值得到不同平衡點，將所有得到之平衡點連接起來，便可得到系統之相平衡曲線。在本研究中，會先進行純水系統之測量，並與文獻所量測數值進行比對，確定目前所架設儀器之準確性以及實驗之再現性。當確認可以此套儀器量測出準確數據點後，再於系統中加入添加劑進行測量，實驗時添加不同濃度及不同種類的添加劑於系統中進行測量，並且比較實驗結果，進行分析討論。

第四章、結果與討論

4.1 實驗測試階段

實驗初期時，先以二氧化碳(CO₂)氣體進行測試實驗，目的在於證明氣體水合物可在此套實驗系統中形成。在本論文第一章提到，除了甲烷以外，尚有其他小分子的氣體，如：二氧化碳、氮氣、硫化氫等，可在低溫以及高壓的環境中與水作用，形成氣體水合物。以二氧化碳氣體進行實驗時，同時由可見視窗以及壓力的變化量來確定系統中水合物的形成，並且經由溫度探棒及壓力傳送器得到系統中即時溫度及壓力數據點。

4.1.1 二氧化碳(CO₂)水合物測試

進行二氧化碳水合物測試時實驗步驟如上章所述，先將純水與二氧化碳通入高壓平衡槽中至預設的初始壓力及溫度，待達到平衡後便開始降溫步驟。在測試階段時，降溫區間設定為由 293.15 K 降溫至 274.15 K，在過程中觀察平衡槽內是否有氣體水合物產生。在此次的測試實驗中，進行兩次實驗測試，主要比較系統中進行攪拌及不攪拌對氣體水合物的影響。此次測試結果如圖 4-1 所表示，圖 4-1(a) 為過程中不進行攪拌的情形，實驗中因溫度下降，導致壓力也隨著下降，但直到約 274.15 K 左右時，氣體水合物仍然無法形成，經過長時間等待後，仍然未見水合物的產生，接著便在系統中開啟攪拌，當攪拌開始進行後，便可由可見視窗觀察到平衡槽中馬上形成水合物，壓力下降幅度也逐漸變大，如圖中標記處之情況。圖 4-1(b) 則為過程中全程採用攪拌的情形，由圖中可知一開始時，氣體水合物還未形成，系統中之壓力隨著溫度下降而規律的向下遞減，直到溫度下降至約 278 K 時，此時圖形中曲線產生明顯的轉折，壓力下降幅度明顯的增加，由可見視窗同時觀察到水合物的生成。經過此兩次測試，可證實攪拌對於氣體水合物生成的重要性，當系統中進行攪拌時，由於不斷更新水與氣體間之界面，增加兩相間之接

觸面積，同時增加氣體於水中之溶解度，並且使系統中保持擾動狀態，刺激水合物的成核作用，故可使氣體水合物較容易形成，減少水合物生成的誘導時間(induction time)。

經過對攪拌因素的測試後，接著便針對轉速快慢以及初始壓力設定值進行實驗探討。詳細的實驗參數皆列於表 4-1 中，在實驗 1.1~1.4 部分，升降溫部分採用 276.15 K~293.15 K 之溫度區間，初始壓力、轉速與升降溫速率等實驗參數如表 4-1 所示。1.1 採用中轉速(400rpm)進行實驗，在圖 4-2(a)中可觀察出，圖形曲線變化不明顯，水合物形成時，壓力變化幅度小；1.2 則採用中轉速至高轉速(400→800rpm)方式，在圖 4-2(b)中溫度下降至約 282 K 時，水合物開始生成，此時將轉速由 400rpm 調整至 800rpm，此時由圖形中可發現壓力下降幅度些微增加，下降幅度較前次明顯。而此兩次實驗在進行升溫時，皆無法清楚的由圖形觀察水合物分解之情形，僅可由曲線趨勢大概判斷水合物之平衡點。實驗 1.3 與 1.4 則皆採用高轉速(800rpm)進行實驗，結果如圖 4-2(c)(d)所示，此次可發現在水合物形成時，壓力變化幅度明顯增加，顯示攪拌轉速也會影響水合物形成的速率，當形成水合物的速率愈快，則壓力變化幅度愈明顯。圖 4-2(c)(d)中，在升溫階段水合物完全分解後，末段升溫曲線與初始降溫曲線呈現平行狀態，因此時系統平衡槽內僅含有二氧化碳氣體與水兩相，故壓力數值僅隨著溫度而變動。然而在文獻的結果中，最後曲線會重合成一直線，但目前的實驗圖形並沒有重合，產生此差異的原因為高壓平衡槽體仍有漏氣的現象發生，在往後的實驗中須改進此狀況。同時在實驗 1.3 及 1.4 也設定不同的初始壓力值進行實驗，測試是否可得到不同的平衡點，結果顯示設定高的初始壓力值時，能夠得到較高的平衡壓力及溫度，證實在不同的初始壓力進行實驗，可得到不同的平衡點，實驗中經由改變初始壓力值，來量測不同壓力範圍的平衡點數值。在攪拌、轉速以及初始壓力設定值等因素皆測試過後，接著便開始使用甲烷氣體進行實驗。

4.1.2 甲烷(CH₄)水合物測試

在實驗 1.5、1.6、1.7 中以甲烷氣體進行實驗，觀察甲烷水合物生成的情形並比對所量測數據點準確性。此三次實驗之實驗參數以先前二氧化碳之實驗參數為基礎，分別實驗三種不同起始壓力，實驗參數列於表 4-1 中。在升降溫速率方面，過去文獻的研究中，在升溫速率方面強調需使用慢速的升溫方式 (0.12 K/hr, Sloan and Koh, 2008) 進行，此項操作是為了使升溫階段時，系統在各個溫度區間皆已達到平衡的狀態，避免因系統內部尚未平衡而得到錯誤的實驗數據。但此速率過於緩慢，若整體溫度區間皆以此速率升降溫需耗費過多時間，且推測不同實驗系統可能對於升溫速率的要求不一定相同，故在此組實驗中先採用較可接受的速率進行實驗，以所得實驗數據結果判定是否需要修正。在此組實驗中，溫度範圍採用 275.15 K~293.15 K、升降溫時間則各 360min，即升降溫速率為 0.05 K/min 進行實驗，實驗所需時間達 12 小時。所得平衡點分別為 P=6.85 MPa, T=288.25 K；P=6.99 MPa, T=288.47 K；P=8.07 MPa, T=289.02 K，如圖 4-3 (a)(b)(c)所示，由平衡點結果可知，平衡溫度及壓力值同樣會隨著起始壓力設定值而改變，而將甲烷+水系統圖形與二氧化碳+水系統圖形比較，發現二氧化碳+水系統圖形在降溫過程中，當水合物形成時，降低壓力的幅度較小，造成此結果之因素為二氧化碳水合物在較低的壓力值時便可形成水合物，其形成條件比甲烷水合物溫和，此時因系統壓力較低使得形成水合物時，壓力下降幅度也較小。而甲烷水合物形成時所需的系統壓力較大，進而導致形成水合物時會產生較大的壓力下降幅度，由此可知不同氣體形成水合物時，其具備的特性也不相同。而當系統中甲烷水合物完全分解後，末段升溫曲線也呈現與初始降溫曲線平行的現象，且可從圖形讀取所量測之平衡點。將此次所得平衡點結果與近年之文獻 (Nakamura et al., 2003) 所量測數值比較，如圖 4-3 (d) 所示，可得知目前所量得數據點與文獻數值仍然有很大的誤差，在接下來的實驗必須使誤差減小，使實驗數據點與文獻值吻合。

4.1.3 實驗流程改良

在之前所得到的結果中，本實驗所得到的平衡點與文獻值仍有很大的誤差，推測此誤差可能由兩個原因所造成：(1) 過快的升溫速率 (2) 高壓平衡槽漏氣量。在高壓槽體漏氣部分，唯有透過儀器廠商尋找更合適的墊片減少漏氣量，此因素並非實驗過程上的瑕疵。然而在升溫速率方面，可透過改變溫度控制的方式，採取階段性的升降溫步驟完成溫度循環，以此方式改良。而由文獻資料可以得知甲烷水合物的分解溫度，故在水合物可能分解的溫度區間，採用緩慢的升溫速率，在其他的溫度區間，則採用較快的升溫速率來進行實驗，以此方式改善升溫速率的問題以量測準確之數據點。將改良後的實驗步驟列於表 4-2 中，分為三種方式對於此次改良進行討論。

(1) 方法一

在方法一中，將升降溫步驟進行修正。在之前所使用的實驗方式，升降溫速率全程皆為 0.05 K/min，以此速率進行實驗時，因升溫速率過快而得到不準確的數據點。由文獻可得知在量取平衡點時，升溫速率為能否得到準確數據點的關鍵。故在接下來的實驗中，實驗流程皆改為階段性的升降溫，過程中各個階段採用不同的升降溫速率。此次方法的實驗圖形如圖 4-4，實驗流程如圖形所說明，過程中分為六個階段，在溫度區間方面採用 288.15 K -275.15 K 循環，第一階段先由 288.15 K 以較快速率降溫至 275.15 K，第二階段則在 275.15 K 維持一段時間以確保水合物形成；接著在第三階段時，由 275.15 K 快速的升溫至預平衡溫度(以 T_p 表示)，在此溫度時系統中水合物尚未完全分解，第四階段在溫度 T_p 維持一段時間使系統達平衡；第五階段則由 T_p 緩慢的升溫至 (T_p+4) K，使水合物在此階段分解，在此階段時，使用緩慢速率升溫以得到較精準平衡數據點。水合物在第五階段已完全分解後，在第六階段則可快速的升溫回到 288.15 K，完成溫度循環並由數據繪出實驗圖形。然而在不同起始壓力下進行實驗時，水合物的平衡點也會不同，故流

程中 T_p 數值也會跟著變動。而在設定 T_p 值時，可先由參考過去文獻上數據得知平衡點位置，從而估算 T_p 值。在攪拌方面，因發現若轉速太快，會干擾到溫度紀錄的數值，故在轉速上做些微調整，由 800rpm 調整至 650rpm，方法一詳細的升降溫流程列於表 4-2 中。

在方法一中，以此升降溫方式量測三個平衡點，所得結果分別為 $P=7.37$ MPa, $T=284.13$ K； $P=7.63$ MPa, $T=284.56$ K； $P=7.74$ MPa, $T=284.48$ K，將此結果與文獻數據比較，在圖 4-5 以空心正方形表示，可知在數據點的準確度方面有大幅的改善，顯示實驗過程中升溫速率的確是影響數據點準確性之因素。而此次結果雖然有顯著的改善，但在相同壓力下平衡點溫度仍然與文獻上數據有約 0.8 K 的差距，且在平衡點趨勢方面也有些微不一致的現象，欲改善實驗結果推測必須繼續改良預平衡時間及升溫速率兩項流程。方法一中，在預平衡時間以及升溫速率選擇上，皆先選定一固定時間進行實驗，接著以此次實驗結果再逐步進行修正，故接下來的改良方式可繼續降低升溫速率並且增加預平衡時間以期得到較準確的實驗結果。

(2) 方法二

在方法二中，以方法一實驗流程為基礎進行改良，此次預平衡時間增加為 60 分鐘，而升溫速率方面透過減少升溫區間來降低速率，將關鍵升溫區間調整為 3 K，在此區間同樣以 330 分鐘升溫，故其速率由 0.012 K/min 減低為 0.0091 K/min，以此升溫速率進行實驗並與之前結果比較，方法二詳細升降溫步驟可見於表 4-2。此次以七個不同起始壓力進行實驗，除了與文獻數據比較準確度外，也比對所得平衡點數據是否有一致的趨勢。經過七次溫度循環實驗後，發現此七次實驗形成水合物時的壓力、溫度點都不相同。此現象在文獻中有提及，因水合物的形成為一成核的反應，此成核反應處在介穩狀態，此在熱力學上為不穩定的狀態，故水

合物形成時沒有固定的溫度及壓力點。而水合物分解時，在熱力學上為穩定的狀態，故在分解時會有固定的溫度及壓力值。圖 4-5 中實心三角形為方法二所得到平衡數據點，可觀察到因初始壓力設定由高壓至低壓，所量測的平衡點也由高至低循序排列，顯示出數據趨勢的一致性。將此次結果與方法一做比較，由圖中也可知方法二再次改善了實驗點的準確點，在相同壓力下平衡點溫度與文獻上數據差距減小至約 0.5 K，顯然實驗點準確性與升溫速率有密切的關係。接著預平衡時間由 60 分鐘調整至 100 分鐘，其他步驟不改變，再次進行實驗。圖 4-6 比較兩不同預平衡時間實驗結果，由圖形中可知預平衡時間拉長至 100 分鐘後，對於實驗結果影響不大。

而在之前初步的判斷，影響數據點準確度有兩個因素，分別為升溫速率及漏氣現象，由於目前方法二中將升溫速率降低至 0.0091 K/min，所量測之數據與文獻數據比較下誤差已減低許多，確定了升溫速率對於數據準確性的影響。但在目前實驗圖形中，初始降溫與末段升溫曲線仍未重合，可知高壓平衡槽在實驗過程中仍然存在些微漏氣情形，因此在之後的實驗中必須先釐清漏氣因素對準確度所造成的影響，才能繼續針對升溫速率探討，尋找最適合的參數條件。

(3) 方法三

在方法三中，便著手改善高壓平衡槽的氣密性，改良方法為在高壓平衡槽中加裝一組墊片，此組墊片為三個同心圓環套在一起所構成，三同心圓環可吻合的套在一起並且緊密的套入平衡槽上方蓋中，以增加平衡槽的氣密性。接著以方法二所使用的實驗流程進行實驗，以此方式釐清漏氣現象是否會影響實驗數據的準確性。此次以三個不同起始壓力進行實驗，與之前不同的是在於起始壓力的選擇上，在方法一與二的實驗中起始壓力設定在 7~9 MPa 範圍，而此次的起始壓力則設定 8.2MPa、10.22 MPa 與 11.58 MPa，低壓部分的設定可與之前結果比對，而高

壓的設定則可確認在其他壓力範圍數據點之準確性。在圖 4-7(a)(b)中，比較了加裝墊片前與加裝墊片後所進行的溫度循環實驗圖形，由圖形可知加裝墊片後初始降溫與末段升溫的曲線已可達重合，表示高壓平衡槽已無洩漏現象。而將此次實驗的結果與方法二結果比對，如圖 4-8 所示，因此次量測的平衡點數值範圍超過文獻數值 (Nakamura et al., 2003) 範圍，故另外以一個預測氣體水合物平衡點的程式 (Heriot-Watt University Hydrate Program, HWHYD model) 計算在高壓範圍的平衡點，在圖中數值以實線表示。由圖中可知此次所量測的三個平衡點不論在低壓及高壓的情況下，皆與之前數據點趨勢吻合。而此次實驗過程中高壓平衡槽已無漏氣現象，但所得數據點準確性仍然沒有提高，顯示漏氣此項因素對於平衡點數據準確性影響不大。判定平衡點數據準確性主要受升溫速率影響，因此要得到更準確的數據點仍然需要以更緩慢的升溫速率進行實驗。

(4) 升溫速率及溫度控制流程討論

在排除了漏氣程度此項因素後，便針對升溫速率之數值及溫度控制流程深入進行研究，並且實驗系統中增加數據擷取系統，設定每分鐘自動擷取一次壓力與溫度數據，以求得更精準的實驗點。而此部分所討論的溫度控制流程，詳細步驟皆列於表 4-3 中。在加裝了數據自動擷取系統後，為了確認人工紀錄數據的準確性，比照之前升降溫方式 $T_p \rightarrow (T_p+3) K$ 重複做了三個實驗點，此三個實驗點皆與平衡點趨勢吻合，可證明人工紀錄數據的準確性以及實驗的再現性，接著逐步討論升溫速率對平衡點所造成的影響。

首先將關鍵升溫區間改為 $T_p \rightarrow (T_p+2) K$ ，同樣以 330 分鐘進行升溫，此時升溫速率由 0.0091 K/min 變為 0.0061 K/min，比較兩種速率所得到的平衡點結果，經過比較後由圖 4-9 可知，以此兩種速率進行實驗所得結果趨勢相同，在平衡點準確性上沒有改變，推測可能需使用更緩慢的升溫速率。接著再將關鍵升溫區間減小

至 $T_p \rightarrow (T_p+1)$ K，此時因升溫區間減小至 1 K，需更精確的預測水合物平衡點以利選擇 T_p 值。此次在 1°C 的溫度區間中，升溫時間由 330、400、450 分鐘逐漸增加，逐步減少升溫速率，將此三種速率各實驗一次，實驗結果由圖 4-10 可知升溫速率減少時，實驗點的準確度提高，但不是很明顯。接著將升溫時間增加為 500 分鐘，此時升溫速率為 0.002 K/min，此速率即為 Sloan and Koh (2008) 所建議的升溫速率值。以此速率進行五次實驗，圖 4-10 與之前數據比較結果後得知，平衡點準確度又再次提高，圖中以升溫速率 0.002 K/min 所得平衡點數據與文獻數據點比較後可知，在相同壓力下平衡點溫度與文獻上數據差距已減小至 0.3 K。目前實驗結果雖然準確度再次提高，但仍與文獻上結果有些微差距，此結果顯示出 Sloan and Koh (2008) 所建議的升溫速率不適用於本實驗系統，似乎需使用更慢的升溫速率來提高數據之準確度，以得到此實驗系統所量測數據點的最佳精準度。

為了找尋適合的升溫速率，接著將關鍵升溫時間大幅拉長，使升溫速率大幅減小，並且重新設定升降溫步驟。詳細步驟列於表 4-3 中，步驟大致上相同，改變的部分為在第二階段維持 275.15 K 時間增加為 120 分鐘，增加時間是為了促使水合物生成的量增加，使水合物分解時能有明顯的轉折曲線。而第四階段預平衡時間則增加至 330 分鐘，因在先前的實驗中發現快速升溫後，雖以 100 分鐘保持系統為預平衡狀態，但壓力值上升幅度仍然很大，故推測此時仍未達到平衡，系統需要更長的預平衡時間。而在預平衡階段時間達 330 分鐘時，系統內壓力值上升幅度非常緩慢，表示水合物在此階段幾乎停止分解，可視為系統達成平衡。接著第五階段由 $T_p \rightarrow (T_p+1)$ K 此溫度間隔以 800、1000、1200、1500 分鐘等時間升溫，大幅降低升溫速率，此四個升溫速率已比 0.002 K/min 降低 1.6、2、2.4、3 倍。實驗結果如圖 4-11 實心三角形所示。經過調整升降溫步驟並以此四個升溫速率值進行實驗後，所得到的實驗結果已幾乎與文獻數據點吻合，相互比較此四個速率所得到的結果可知平衡點的趨勢相同。顯示在目前的實驗流程中，以此四個速率

進行升溫時，其升溫速率已足夠緩慢至使實驗系統達成平衡。而為了證明目前所得數據點為最佳的實驗結果，又再次以 $T_p \rightarrow (T_p + 0.5)$ K 此溫度間隔，以 1200 分鐘升溫進行實驗，由圖 4-11 中也可看出在使用更緩慢的升溫速率後，所得的平衡點趨勢結果仍然相同，顯示目前使用的四個速率所得平衡點已是最佳的實驗結果，將此實驗結果列於表 4-4 中。圖 4-12 將目前實驗結果、文獻上結果以及預測平衡點程式做比對，可知預測程式在預測平衡點方面與文獻上實際實驗量測結果會有些微差異，而將目前實驗結果與兩者比較可知，目前實驗結果在 error band 等於 0.5K 時能夠與預測程式及文獻上之結果吻合，顯示目前本實驗所量測數據已有相當的準確度。故在之後的實驗中，便以此溫度控制流程來進行實驗，而在升溫速率選擇上則考量實驗上所需時間長度及系統中加入添加物後仍可確保實驗準確性等因素，選擇升溫速率為 8.33×10^{-4} K/min；即 $T_p \rightarrow T_p + 1$, 1200 分鐘，以此升溫速率及實驗流程作為在本實驗系統的標準溫度操作流程。

4.2 實驗數據量測

確認目前實驗所得數據結果的準確度與文獻相符及建立標準操作流程後，即進行本研究之實驗數據量測。實驗規劃量測甲烷+水之水合物系統以及甲烷+水+添加劑之水合物系統的相平衡數據，量測平衡點的範圍在壓力值 6 MPa~10 MPa 之間，而在添加劑的選擇上可選擇界面活性劑以及化學試劑，並改變加入添加劑之濃度來進行實驗，量測甲烷水合物系統在加入添加劑後之平衡點，以了解加入添加劑後對水合物系統產生的效應。

4.2.1 甲烷+水之水合物相平衡數據

在甲烷+水之水合物系統中，量測水-水合物-甲烷氣體(Lw-H-V)之三相平衡數據點，過去已有相當多量測此系統的文獻數據，而在本實驗中，選擇量測壓力值 7 MPa~10 MPa 之間的平衡點，壓力值每間隔 1 MPa 量測一個實驗點，在此範圍中

量測 4 個實驗點，確立在此量測範圍中本實驗系統的再現性與準確度，實驗中所採用溫度控制流程為已討論完成之標準操作流程。圖 4-13 記錄了實驗過程-在不同時間時，系統內甲烷水合物的形成及分解情況。由圖可知當時間為一小時，水合物還未在平衡槽中產生，當時間為三小時，水合物開始在平衡槽中產生，而當時間為五小時，此時水合物形成量變多，且有些水合物晶體貼在平衡槽壁上，當時間為六小時，因開始進行升溫步驟，此時可發現水合物開始逐漸分解。

進行實驗時，起始壓力值分別設定為 7.38、8.33、9.31、10.54 MPa，各個起始壓力值皆間隔約 1 MPa。實驗結果如圖 4-14 所示，圖形曲線分別代表在不同起始壓力進行溫度循環實驗，曲線由每分鐘所記錄的壓力及溫度數據點所構成，分析圖形曲線後可得平衡點，所量測結果也列於表 4-4 中。由實驗圖形可知，在系統壓力及溫度達平衡點時，系統內甲烷水合物已完全分解，接著末段升溫曲線重合於初始降溫曲線，完成溫度循環。而以等容溫度循環法進行實驗時可知，在各個曲線中平衡點的壓力值皆會略低於初始壓力值，平衡點的溫度值也隨著初始壓力值變動，由此特性可助於在實驗時推估平衡點壓力值及評估系統狀態。圖 4-15 將量得的平衡點數據與過去文獻數值做比對，可知本實驗系統所量測之數據結果與文獻上結果一致，且在 error band 為 0.5 K 的情況下，可同時符合預測程式及文獻數據結果。

4.2.2 甲烷+水+界面活性劑之水合物相平衡數據

量測甲烷+水+添加劑的系統中，添加劑初步選擇以界面活性劑來進行實驗，在本實驗中界面活性劑選用十二烷基硫酸鈉(SDS)以及十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)添加入系統中進行實驗，量測加入界面活性劑對於甲烷水合物平衡點的影響。SDS 為陰離子型界面活性劑，由本論文第二章可知過去已有許多關於添加此界面活性劑的研究，大多數的研究內容皆關注在動力學方面，如：形成速率、氣

體儲量等，在熱力學量測上的研究不多，故本實驗選用此界面活性劑進行熱力學量測。而 CTAB 為陽離子型界面活性劑，過去的文獻中較少此界面活性劑的研究，在本實驗中可將添加此界面活性劑所得結果與 SDS 進行比對，比較添加後對於系統造成的效應。此次量測範圍同樣選擇在壓力區間 7~10 MPa 之間，壓力間隔 1 MPa。在此系統中量測水合物相平衡點時，同樣使用上述的最佳流程進行實驗以得到準確的數據點。

實驗中首先添加陰離子型界面活性劑 SDS 進行量測，以濃度為 1000ppm 的 SDS 水溶液添加於系統中，初始壓力設定為 7.26、8.26、9.38、10.31 MPa 進行實驗，各個初始壓力值約間隔 1 MPa，實驗方法及流程與量測純水系統時相同。在圖 4-16 (a) 中為初始壓力設定為 8.26 MPa 所進行的溫度循環曲線結果，由圖中可發現曲線的形狀與純水系統之曲線不同，在降溫階段系統壓力會產生大幅度的變化，由圖形可知系統在約 8 MPa、280 K 時水合物開始形成，使壓力開始下降，而下降至約 7 MPa 後保持穩定一段時間，接著壓力又瞬間下降至約 3.5 MPa，之後隨著溫度增加，水合物開始分解後，壓力值又逐漸增加。而在其它初始壓力進行實驗時，在降溫階段同樣會產生類似於此圖的曲線。在過去文獻中提到加入 SDS 後，形成水合物的速率顯著提高，故推測此現象為 SDS 提高水合物形成速率造成系統中壓力變化幅度增加所造成。而由溫度循環圖形曲線同樣能測到平衡點，將此實驗所得到的平衡點與純水系統時做比較，由圖 4-17 可知加入 SDS 1000ppm 於系統後，對於水合物系統的平衡點沒有顯著的影響。接著增加 SDS 的濃度至 10000ppm，再次進行實驗量測，圖 4-16 (b) 為初始壓力 8.29 MPa，添加 SDS 10000ppm 進行實驗所得結果，可知在添加 10000ppm 時圖形曲線依然會產生不規則變化，變化幅度與添加 1000ppm 時相同。此次實驗同樣可由溫度循環曲線得到平衡點，由圖 4-17 比對平衡點後得知，增加濃度後 SDS 對於系統平衡點仍然沒有顯著影響。

目前已知添加陰離子型界面活性劑 SDS 並沒有顯著影響，在添加陽離子型界面活性劑 CTAB 方面，則選擇用 1000ppm、5000ppm、10000ppm 三種不同濃度，各個濃度初始壓力皆設定在約 8 MPa 及 9 MPa 進行實驗。圖 4-18 中(a) (b)分別為加入 CTAB10000ppm 在不同初始壓力之實驗曲線，在加入 CTAB 後圖形曲線與純水系統時相似，降溫階段形成水合物時壓力變化幅度不大，顯示 CTAB 對於水合物動力學上的影響較小，圖 4-18 (b)中僅在水合物剛形成時，有些微不連續之現象，而在加入其他濃度的實驗中，實驗曲線情形皆與純水系統時類似。將此次實驗所得平衡點與純水系統時做比較，圖 4-19 中顯示在加入不同濃度的 CTAB 後，對於平衡點也沒有顯著的效應，仍然與純水系統時相同。在此部分的研究顯示添加界面活性劑於系統中後，在熱力學上沒有顯著的效應產生，所量測的平衡點仍然與純水系統時相同，詳細的平衡點數據列於表 4-5 中。但動力學上與文獻所提及的結果相同，加入 SDS 的確有增加水合物形成速率的現象，而 CTAB 則沒有明顯的效應產生。

4.2.3 甲烷+水+第三丁醇之水合物相平衡數據

由上節可知加入界面活性劑於系統後，對於水合物系統熱力學上沒有顯著效應產生，此時考慮加入其他不同類型添加劑觀察其效應。在本論文第二章時提到，文獻上指出在加入某些特定化學試劑後，會對水合物系統熱力學上產生效應，如：加入醇類(alcohol)、二醇類(glycol)、電解質(electrolyte)等會形成抑制的效應，而加入環醚類(cyclic ether)則會產生促進的效應。在參考文獻上之實驗結果後，本實驗中選擇用第三丁醇 (tert-butanol)此項化學試劑作為添加劑。文獻中在添加量方面，界面活性劑皆添加極少量，以 ppm 為基本單位；然而添加化學試劑時則加入較大量，以重量百分濃度(wt%)或莫耳濃度(mol%)為單位，故本實驗在添加方式上參考文獻作法選擇加入 10~50wt %的第三丁醇進行實驗，觀察其對於水合物熱力學所造成的效應。

實驗時先加入 10wt % 第三丁醇進行實驗，溫度循環區間同樣設定為 288.15 K-275.15 K 進行升降溫工作，並以較快的速率進行溫度循環，在此採方法三之升降溫流程來進行初步測試。測試過後發現此次實驗之圖形曲線與正常的溫度循環曲線不同，如圖 4-20 所示。降溫過程時發現在較高的溫度便可開始形成水合物，而升溫過程時一開始當溫度達 279 K 時壓力緩慢上升，水合物開始緩慢分解，然而溫度達 282 K 後壓力又緩慢的下降，顯示在此時系統中仍然會形成水合物，接著在溫度 284 K 時水合物又開始快速的分解。在之前的實驗圖形中並不會產生此情形，而此次圖形在溫度達約 289 K 時才有明顯的轉折，由結果顯示加入第三丁醇對於系統熱力學上確實有造成影響。

因原本設定的溫度循環區間無法量測到此系統下水合物的平衡點，故在溫度循環區間上需做些微的調整，參考此次實驗結果後可將原來的 288.15-275.15 K 區間改為 293.15-282.15 K 區間，同樣在此溫度區間中分為六個階段進行升降溫步驟。然而在溫度操作流程中 T_p 值的設定方面，在之前的實驗中為根據文獻中平衡點數值來進行 T_p 值的設定，但此系統因加入第三丁醇後會造成平衡點的位置改變，此時因未知平衡點數值造成無法設定 T_p 值。為了預測平衡點的位置以設定 T_p 值，在進行此系統的量測時，可先以較快的速率進行粗略的平衡點量測，溫度流程上在預平衡時間及升溫速率方面皆沿用方法三的設定，同時可將得到的平衡點結果與之前使用方法三量測的結果做比較，便可知第三丁醇對於此系統熱力學上的效應，詳細的溫度操作流程如表 4-6 所示。圖 4-21 為進行快速溫度操作流程後所得結果，在圖中可得大略平衡點位置在 $P=8.09$ MPa、 $T=289.3$ K，由此平衡點結果便可設定適當的 T_p 值。此例中可設定 T_p 值為 288.8 K，使用慢速升溫程序來量測準確的平衡點，在慢速升溫程序中預平衡時間與升溫速率皆與之前已定義之標準溫度操作流程相同，而此詳細的溫度操作流程也列於表 4-6 中。在量測此系統時，因需要進行兩次溫度循環實驗，故在量測實驗點上需花費較多時間。

量測時初始壓力範圍選定在 6-10MPa 間，同樣相隔 1 MPa 量測一實驗點，量測方式如上段所述，先用較快速率測試平衡點位置，再以慢速升溫來取得準確的平衡點。以標準操作流程進行之實驗曲線如圖 4-22 所示，以此兩個溫度循環曲線作為代表，4-22(a)為加入 10wt%第三丁醇且初始壓力值設定在約 8 MPa 之實驗曲線，曲線為連續的溫度與壓力數據點所構成，曲線形狀與純水系統時相同。因曲線的幅度並沒有太大的變化，可知加入 10wt%第三丁醇時，對於水合物的動力學方面沒有顯著影響。而 4-22(b)為加入 20wt%第三丁醇之實驗曲線，初始壓力同樣設定在約 8 MPa，可與 4-22(a)比較，由圖形可知降溫過程中形成水合物時數據點會產生些微不連續的情況，顯示壓力變化幅度增加，此時溫度值有升高的現象，此為形成水合物時所產生放熱的現象，可解釋為水合物形成速率增加導致放熱效果變明顯之故，且在形成水合物時壓力的下降幅度也有明顯的增加，由圖中可知在形成水合物時壓力由約 8 MPa 下降至約 3 MPa，且以其它初始壓力進行實驗時仍有上述現象產生，由此現象可知加入 20wt%第三丁醇時，在動力學上具有些微促進的效應。

在熱力學部分，圖 4-23 中為加入第三丁醇進行平衡點量測之實驗結果，4-23(a)為加入 10wt%及 20wt%第三丁醇與純水系統比較之結果，由圖形可知在加入 10wt%第三丁醇時，所量測到的平衡點有顯著的移動，在同個壓力值時與純水系統之平衡點比較，加入 10wt%第三丁醇時其平衡溫度約增加 5 K，顯示加入第三丁醇後在熱力學上可明顯促進水合物在更溫和的條件下形成。而在加入 20wt%第三丁醇後，發現其促進效果又再次提高，在同個壓力值下比較，加入 20wt%第三丁醇後其平衡溫度比 10wt%時又增加了約 1 K，由此可知當加入成分不同時，對平衡點產生的效應也會產生影響。接著濃度繼續增加至 30wt%、40wt%、50wt%，4-23(b)為比較加入不同濃度第三丁醇之平衡點結果，由圖可知在當濃度超過 20wt%後，平衡點又些微的向左移動，顯示產生些微抑制的現象，且隨著添加濃度由 30wt%

增加至 50wt%，平衡點也逐漸向左移動。在此部分則顯示，添加濃度與促進的效應並非成正比，在超過 20wt%後，當添加濃度增加時反而會產生抑制的作用，但整體來說與純水系統比較時，仍然為產生促進之效應。詳細平衡點數據列於表 4-7 中。

經由上述實驗結果可知加入第三丁醇後，確實對於水合物系統中產生促進的效應，不同於其他醇類結果，如：甲醇、乙醇等醇類加入水合物系統後，產生抑制的效應。在此可解釋為在加入第三丁醇後，使得甲烷水合物系統中結構發生改變所造成。在本論文第一章時提到 Khokhar et al. (1998) 表示可在甲烷水合物系統中加入第二種較大的客體分子(guest molecule)，此客體分子會填入 sI 結構之大孔隙($5^{12}6^2$)或是 sII 結構之大孔隙($5^{12}6^4$)中，使甲烷分子僅填入小孔隙(5^{12})中，此時便會造成水合物平衡壓力下降。而由本實驗結果可知，第三丁醇可作為客體分子填入水合物結構中較大孔隙的部分使得平衡壓力減低，達成促進效果。而在促進的效果方面，由本實驗結果可知在加入濃度 20wt%時，此時產生促進之效果最佳，此方面由文獻中 Jager et al. (1999) 提到在 sII 型結構中，可填入大孔隙的分子數與水分子的分子數比率為 $\frac{1}{17}$ (=0.0588)，此表示當加入大孔隙分子的莫耳濃度為 5.88mol%時，大孔隙中可完全填入添加的客體分子，此時結構為最穩定的狀態，故可產生最佳的促進效果。在本實驗中，將第三丁醇之重量百分濃度換算成莫耳百分濃度：10wt%=2.63mol%、20wt%=5.73mol%、30wt%=9.4mol%、40wt%=13.9mol%、50wt%=19.55mol%，由此可知當加入 20wt%時，加入的第三丁醇分子數最接近完全填入大孔隙的量，故此時確實可得到最佳的促進效果。而當加入量超過可填入大孔隙的量時，除了填入孔隙的分子外，仍有無法填入孔隙的分子在系統環境中，因此便減低了促進水合物生成的效應。

本實驗結果也與文獻上結果類似，Jager et al. (1999)以 1,4-dioxane 為添加劑，

量測其加入甲烷水合物系統之效應，其結果在加入 5mol%及 7mol%之 1,4-dioxane 時可得到最佳的促進效果，而 Seo et al. (2001)則量測了四種添加劑加入甲烷水合物及氮氣水合物系統之效應，添加劑分別選擇用 THF、propylene oxide、1,4-dioxane 及 acetone，其中針對 THF 濃度對於氮氣水合物系統之效應作探討，同樣發現在加入 5mol%時可達到最佳的促進效果。由以上所述便可推論於甲烷水合物系統中加入第三丁醇後可造成甲烷水合物結構的改變，形成 sII 結構進而改變水合物的平衡條件。

4.2.4 甲烷+鹽水+第三丁醇之水合物相平衡數據

目前已知加入第三丁醇可對純水系統之甲烷水合物造成熱力學上促進的效果，然而因在自然界中的甲烷水合物大部分都是在環境為海水的情況下產生，故海水中的鹽分可能也會對平衡條件產生效應。因此在本實驗中，也針對添加促進劑於海水系統之甲烷水合物進行研究，探討鹽分及促進劑同時存在時對於平衡條件所產生的效應。因在真實海水成分中具有多種不同離子，詳細的海水成分如表 4-8 所示，其中列出三個不同文獻所配置的合成海水成分，由表中可知文獻上配置的海水總鹽度約為 3.5wt%，且其中以氯化鈉(NaCl)之含量為最多。故在本實驗中便配置氯化鈉濃度 3.5wt%的鹽水溶液當作合成海水。在第三丁醇濃度部分則可添加 10wt%及 20wt%之濃度於系統中進行量測，因在添加此兩濃度時所造成的促進效果差異較明顯，如此便可將所得結果與純水系統比較鹽分之效應。

在量測的壓力區間方面，同樣選擇 6-10 MPa 之區間進行量測，區間範圍相隔 1 MPa，在量測方法上與之前相同，先使用較快的速率進行量測，再以標準的溫度操作流程取得準確的平衡點，詳細的實驗結果列於表 4-9 中。圖 4-24 為此部分實驗所得到的結果，皆僅列出初始壓力設定約 8 MPa 在添加濃度 10wt%與 20wt%第三丁醇之結果。由實驗圖形可知在含有鹽水的系統中加入第三丁醇時，此時促進

效果似乎有變小的趨勢，在降溫時需降至更低的溫度以利形成水合物。而在加入 20wt% 第三丁醇於純水系統，降溫過程中當形成水合物時，圖形曲線點會有些微不連續的現象，此可推斷為形成速率增加之原因，但在鹽水系統加入 20wt% 第三丁醇時，則無此現象產生，圖形仍為連續的點，沒有產生明顯的變化，顯示此時在形成速率上沒有影響。圖 4-25 將此次實驗結果與其他系統之平衡點比較，由圖中比較在鹽水系統與純水系統中加入第三丁醇之結果，發現鹽水系統的平衡點在同個壓力值下又下降了約 1 K 左右，可知在鹽水系統下確實會造成抑制的效果。而在鹽水系統中比較加入 10wt% 及 20wt% 第三丁醇之效應可知，雖與純水系統中加入第三丁醇之趨勢相同，當加入濃度為 20wt% 時可提高平衡溫度，往促進方向移動，但在鹽水系統時促進效果較不佳，比較此系統加入 10wt% 與 20wt% 時之結果發現，在同個壓力值下 20wt% 之平衡溫度僅比 10wt% 增加了約 0.3 K。此次實驗結果顯示系統中存在鹽度會造成促進效果的減弱，而整體來說將此系統平衡曲線與未加促進劑之純水系統相比時，仍具有促進的效應。由此可推斷在真實海水系統之水合物添加第三丁醇時，在熱力學上也能夠造成促進的效果。

第五章、結論

- (1) 目前在本研究中，已建立一套高壓實驗裝置可供量測天然氣水合物相平衡條件。實驗過程中經由反覆的測試、探討，已建立一套標準的實驗程序可量測準確的數據點。在準確度方面，經由與過去文獻數據點比較，本研究所量測之數據點結果與文獻數據一致，可證明本實驗設備目前已具備足夠準確度及再現性。
- (2) 在量測甲烷+水系統之水合物相平衡方面，在本研究中量測壓力範圍為 7-10MPa，在此範圍中量測 8 個數據點，所量測數據點與過去文獻結果吻合。
- (3) 在量測甲烷+水+界面活性劑之水合物相平衡方面，在本研究中選用十二烷基磺酸鈉(SDS)及十六烷基三甲基溴化銨(CTAB)此兩種界面活性劑進行實驗，由實驗結果顯示添加界面活性劑後，對於水合物系統熱力學上並沒有顯著的影響，所量測之平衡點仍與純水系統時相同。在動力學方面，加入 SDS 後明顯的增加水合物的形成速率，具有促進水合物生成之效果。而加入 CTAB 時，在低濃度時其結果則與純水系統時相同，僅在加入高濃度時具有些微的促進效果，整體來看其促進的效應沒有 SDS 明顯。
- (4) 在量測甲烷+水+第三丁醇之水合物相平衡方面，由實驗結果顯示添加第三丁醇後，其可作為客體分子(guest molecular)填入水合物結構中較大的孔隙使水合物穩定，並造成水合物的結構由 sI 型結構轉變為 sII 型結構，使水合物系統的相平衡發生改變。加入第三丁醇後能夠有效移動水合物系統的相邊界，在特定的壓力下使平衡溫度增加達到熱力學促進的效應。因在 sII 型結構中，可填入大孔隙分子數與水分子分子數比率為 $\frac{1}{17}$ (=0.0588)，故當加入濃度為 20wt% (0.0573) 第三丁醇時，第三丁醇分子可幾乎完全填入大孔隙中，因此可得到最佳的促進效果。當加入濃度超過 20wt% 時，則會產生些微的抑制效果。
- (5) 在量測甲烷+鹽水+第三丁醇之水合物相平衡方面，本研究中在模擬海水環境

下形成水合物，並添加化學試劑以量測在此系統下的相平衡條件。實驗中以濃度 3.5wt% 的氯化鈉配置模擬海水，並添加濃度 10wt% 及 20wt% 的第三丁醇進行量測。由實驗結果顯示添加第三丁醇仍然可在此系統達到熱力學促進之效應，促進效果 20wt% 同樣大於 10wt%，但因系統中含有鹽分的影響，會減低第三丁醇對水合物系統的促進效應，但整體來說其平衡曲線仍在純水系統曲線之右側，可知仍具有促進的效應。



**Table1-1 、 Geometry of cages in three hydrate crystal structures
(Sloan et al., 1998)**

結晶構造	構造I		構造II		構造H		
Cavity	小	大	小	大	小	中	大
Description	5^{12}	$5^{12}6^2$	5^{12}	$5^{12}6^4$	5^{12}	$4^35^66^3$	$5^{12}6^8$
Number of cavities/unit cell	2	6	16	8	3	2	1
Average cavity radius(Å)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Variation in radius (%)	3.4	14.4	5.5	1.73	—	—	—
Coordination number	20	24	20	28	20	20	36
Number of waters molecules/unit cell	46		136		34		

Table 1-2 、 Calculated maximum methane storage potential in the small cavities of all three hydrate structures by stabilizing the large cavity with large molecule (Kohokhar et al., 1998)

Small cages for methane	Vol. of methane(m ³)	Energy density(kcal/m ³)
sI in 5^{12}	56.02	5.32×10^5
sII in 5^{12}	154.08	1.46×10^6
sH in 5^{12} and $4^35^66^3$	200.93	1.90×10^6
LNG @ -160°C	600.0	6×10^6

Table 2-1、Hydrate promoters for sII structure formers in literature

sII structure formers	System	Application	Reference
1,4-dioxane	Methane	Storage/transportation	Jager et al. (1999)
Tetrahydropyran (THP)、cyclobutanone (CB)、 fluoroform (CHF ₃)、tetrafluoromethane (CF ₄)	Methane	Storage/transportation	Mooijer-van den Heuvel et al. (2000)
Tetrahydrofuran (THF)、propylene oxide、 1,4-dioxane、acetone	Methane Nitrogen	Storage/transportation	Seo et al. (2001)
Tetrahydropyran (THP)、cyclobutanone (CB)、 cyclohexane (CH)	Propane	Storage/transportation	Mooijer-van den Heuvel et al. (2002)
2-propanol	Methane	Storage/transportation	Ohmura et al. (2004)
Cyclopentane、tetra-n-butylammonium bromide	Difluoromethane (HFC-32)	Refrigeration	Imai et al. (2005)
Fluorocyclopentane	Difluoromethane (HFC-32) Krypton	Refrigeration	Imai et al. (2006)
Cyclopentane、fluorocyclopentane、cyclopentene、 tetrahydropyran	Methylfluoride	Refrigeration	Takeya et al. (2008)
Tetrahydrofuran (THF)、propylene oxide、 1,4-dioxane	Carbon dioxide	CO ₂ capture	Seo et al. (2008)
1-propanol、2-propanol	Methane	Storage/transportation	Maekawa (2008)

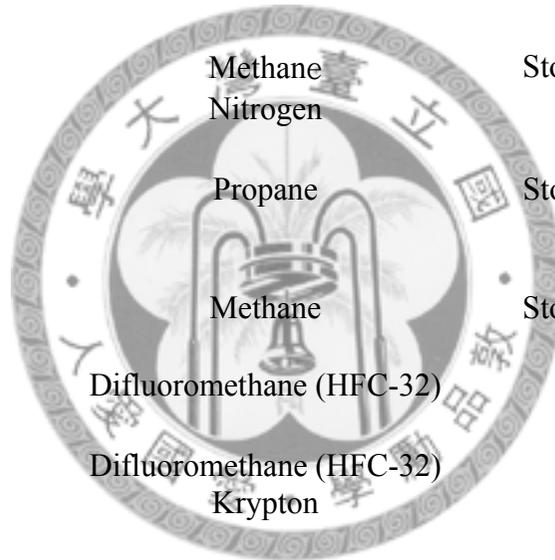


Table 2-2、Hydrate promoters for sH structure formers in literature

sH structure formers	System	Application	Reference
1,3-dimethylcyclohexane	Methane	Storage/transportation	Khohhar et al. (1998)
Methylcyclohexane (MCH)	Methane	Storage/transportation	Mooijer-van den Heuvel et al. (2000)
Isopentane、methylcyclopentane、methylcyclohexane	Natural gas	Thermodynamic modeling	Ostergaard et al. (2001)
Methylcyclohexane (MCH)	Propane	Storage/transportation	Mooijer-van den Heuvel et al. (2002)
3,3-dimethyl-2-butanone、3,3-dimethyl-2-butanol	Methane	Storage/transportation	Ohmura et al. (2003)
1,1-dimethylcyclohexane	Methane	Storage/transportation	Hara et al. (2005)
3-methyltetrahydropyran、2-methyltetrahydrofuran	Methane	Storage/transportation	Ohmura et al. (2005)
2,2-dimethylbutane	Krypton	Refrigeration	Ohmura et al. (2006)
2,2-dimethylpentane	Methane	Storage/transportation	Kozaki et al. (2008)

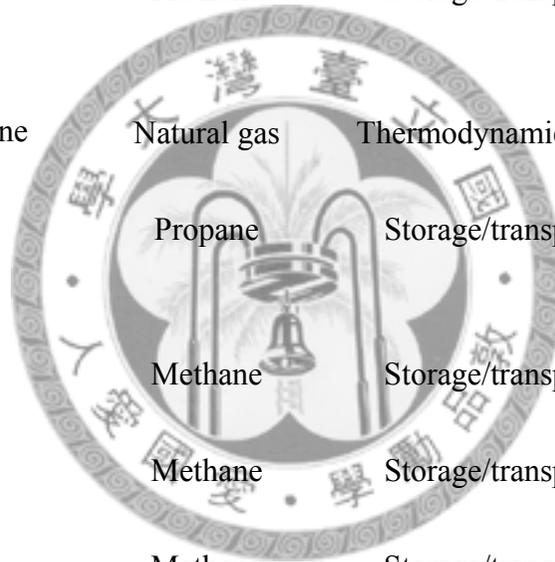


Table 3-1、Chemicals used in this study

名稱	分子式	分子量	廠牌	純度
甲烷 (Methane)	CH ₄	16.01	Air Product (六祥氣體代理)	≥99.9%
十二烷基磺酸鈉 (Sodium dodecyl sulfate)	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	288.38	SIGMA	≥99%
十六烷基三甲基溴化銨 (Cetyltrimethylammonium bromide)	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N(Br)(CH ₃) ₃	364.45	SIGMA	≥99%
第三丁醇 (Tert-butanol)	(CH ₃) ₃ COH	74.12	SIGMA	≥99%
氯化鈉 (Sodium chloride)	NaCl	58.44	SIGMA	≥99.5%

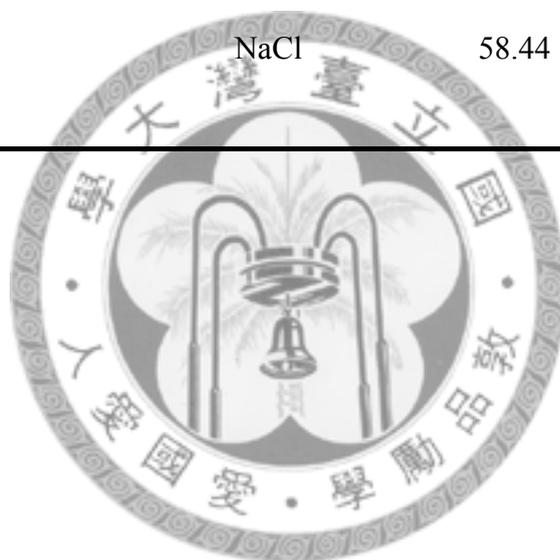


Table 3-2、List of experimental apparatus

名稱	說明	規格	廠牌	型號
雙向針閥 Two way needle valve	控制管路開關	耐壓 15000psi，1/8”	Autoclave	10V2071
雙向針閥 Two way needle valve	控制管路開關	耐壓 15000psi，1/8”	Hip	15-11AF2
三向針閥 Three way needle valve	控制管路、緊急洩壓	耐壓 2500psi，1/8”	Swagelok	SS-41XS2
管接頭組 Tube fittings	管線組裝用途	各式管件接頭	Swagelok	-----
分子篩 Molecular sieve	吸附雜質用	3A，8~12 mesh	ARCOS	197255000
調壓閥 Regular valve	調整鋼瓶出口壓力	耐壓 1500psi	Tiber	CGA-350

Table 3-2、List of experimental apparatus (cont.)

名稱	說明	規格	廠牌	型號
高壓幫浦 High pressure pump	加壓甲烷氣體	10-7500 psi	ISCO	D-series 260D
高壓平衡槽 High pressure equilibrium cell	水合物實驗主體	耐壓 6000 psi	Thar	R100W
溫度控制循環水槽 Temperature control circulator	控制平衡槽溫度	-25°C~+150°C ±0.01°C	NESLAB	RTE-10
磁石攪拌器 Magnetic agitation	對系統進行攪拌	0~1200 rpm	IKA	RCT-basic
壓克力水槽 Acrylic water bath	連接溫度控制水槽，進行 平衡槽溫度控制	32*32*27 cm ³	台製	-----
壓力傳送與顯示器 Pressure transducer and indicator	量測系統壓力與記錄功能	壓力顯示至 0.01bar	Heise	PM
溫度計 Thermometer	量測系統壓力與記錄功能	溫度顯示至 0.01°C	FLUKE	1529
攝影系統 CCD camera	記錄實驗過程影像	30 萬畫素	GeoVision	GV-600

Table 4-1、Experimental parameters for Exp. 1.1-1.7

Experimental No.	Decrease temperature rate (K/min)	Increase temperature rate (K/min)	Rotate speed (rpm)	Starting conditions		Equilibrium point	
				P, MPa	T, K	P, MPa	T, K
CO ₂ hydrate							
1.1	0.0472	0.0472	400	5.11	292.97	4.20	282.21
1.2	0.0472	0.0472	400 → 800	5.12	292.97	4.09	282.37
1.3	0.0472	0.0472	800	4.38	293.1	3.61	284
1.4	0.0472	0.0472	800	3.37	293.23	2.51	281.51
CH ₄ hydrate							
1.5	0.05	0.05	800	7.57	293.55	6.85	288.25
1.6	0.05	0.05	800	7.82	293.78	6.99	288.47
1.7	0.05	0.05	800	8.63	293.56	8.07	289.02

Table 4-2、Modified method for heating rate

方法	步驟	關鍵升溫速率(步驟五)	備註	
Method 1	288.15 → 275.15 275.15 → 275.15 275.15 → T _p T_p → T_p T_p → T_p+4 T _{eq} → 288.15	210min 30min 60min 40min 330min	0.012 K/min	1.溫度區間4°C 2.升溫時間330min 3.預平衡時間40min
Method 2	288.15 → 275.15 275.15 → 275.15 275.15 → T _p T_p → T_p T_p → T_p+3 T _{eq} → 288.15	210min 30min 60min 60,100min 330min	0.0091 K/min	1.溫度區間3°C 2.升溫時間330min 3.預平衡時間 60min、100min
Method 3	288.15 → 275.15 275.15 → 275.15 275.15 → T _p T_p → T_p T_p → T_p+3 T _{eq} → 288.15	210min 30min 60min 100min 330min	0.0091 K/min	1.加裝墊片避免漏氣 2.其餘條件同方法二

※轉速固定在 650rpm

※T_p 為預平衡溫度、T_{eq} 為平衡溫度

Table 4-3、Discussion on heating rate

	步驟	時間	關鍵升溫速率(步驟五)	溫度控制流程	
No1.	Tp→Tp+3	330min	0.0091 K/min	288.15 → 275.15	210min
No2.	Tp→Tp+2	330min	0.0061 K/min	275.15 → 275.15	30min
				275.15 → Tp	60min
				Tp → Tp	100min
No3.	Tp→Tp+1	330min	0.0030 K/min	Tp→Tp+ (3.2.1)	
		400min	0.0025 K/min	Teq → 273.15	
		450min	0.0022 K/min		
		500min	0.0020 K/min		
No4.	Tp→Tp+1	800min	0.00125 K/min	288.15 → 275.15	210min
		1000min	0.001 K/min	275.15 → 275.15	120min
		1200min	8.33×10^{-4} K/min	275.15 → Tp	60min
		1500min	6.70×10^{-4} K/min	Tp → Tp	330min
				Tp → Tp+1	
				Teq → 288.15	
No5.	Tp→Tp+0.5	1200min	4.17×10^{-4} K/min	288.15 → 275.15	210min
				275.15 → 275.15	120min
				275.15 → Tp	60min
				Tp → Tp	330min
				Tp → Tp+0.5	1200min
				Teq → 288.15	

※以 No.4 (Tp→Tp+1,1200min) 為標準升溫速率，並以此溫度控制流程為標準操作流程

Table 4-4 · Equilibrium points of methane + water gas hydrate system

System	P (MPa)	T (K)
Methane + water	7.70	283.93
(Results of heating rate discussion)	7.57	283.82
	7.48	283.70
	7.96	284.24
Methane + water	7.11	283.21
(Results of systematic measurement)	8.03	284.28
	9.03	285.36
	10.28	286.50

Table 4-5 · Equilibrium points of methane + water + surfactants gas hydrate system

System	P (MPa)	T (K)
Methane + water + 1000ppm SDS	6.98	283.28
	8.07	284.49
	9.21	285.58
	10.19	286.49
Methane + water + 10000ppm SDS	8.08	284.50
Methane + water + 1000ppm CTAB	7.98	284.24
	8.96	285.29
Methane + water + 5000ppm CTAB	8.03	284.30
	9.08	285.39
Methane + water + 10000ppm CTAB	7.91	284.15
	9.17	285.48

Table 4-6 · Experimental procedure for methane + water + tert-butanol gas hydrate system

	步驟		關鍵升溫速率(步驟五)	備註
Test for equilibrium point	293.15 → 282.15	210min	0.0091 K/min	預平衡時間與升溫速率與方法三相同
	282.15 → 282.15	30min		
	282.15 → T _p	60min		
	T_p → T_p	100min		
	T_p → T_p+3	330min		
	T _{eq} → 293.15			
Standard experimental procedure	293.15 → 282.15	210min	8.33 × 10 ⁻⁴ K/min	預平衡時間與升溫速率以標準操作程序設定
	282.15 → 282.15	120min		
	282.15 → T _p	60min		
	T_p → T_p	330min		
	T_p → T_p+1	1200min		
	T _{eq} → 293.15			

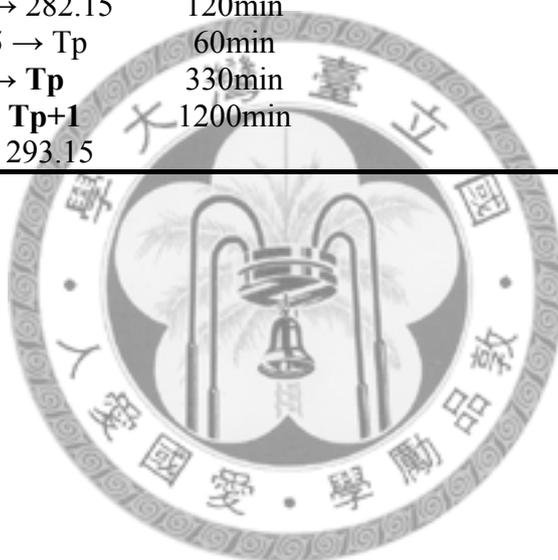


Table 4-7 · Equilibrium points of methane+ water+ tert-butanol gas hydrate system

System	P (MPa)	T (K)
Methane + water + 10wt% tert-butanol	4.15	283.74
	5.11	285.34
	6.13	287.05
	7.18	288.26
	8.22	289.35
	9.06	290.11
	10.06	290.95
Methane + water + 20wt% tert-butanol	4.18	284.87
	5.15	286.52
	6.19	288.05
	7.20	289.24
	8.20	290.26
	9.27	291.24
	10.36	292.07
Methane + water + 30wt% tert-butanol	4.17	284.55
	5.16	286.27
	6.17	287.80
	7.17	288.97
	8.16	290.03
	9.21	290.97
	10.17	291.75
Methane + water + 40wt% tert-butanol	4.15	284.30
	5.11	286.05
	6.12	287.60
	7.23	288.90
	8.15	289.90
	9.17	290.82
	10.15	291.63
Methane + water + 50wt% tert-butanol	4.12	284.03
	5.10	285.85
	6.11	287.36
	7.09	288.55
	8.09	289.63
	9.10	290.60
	10.14	291.46

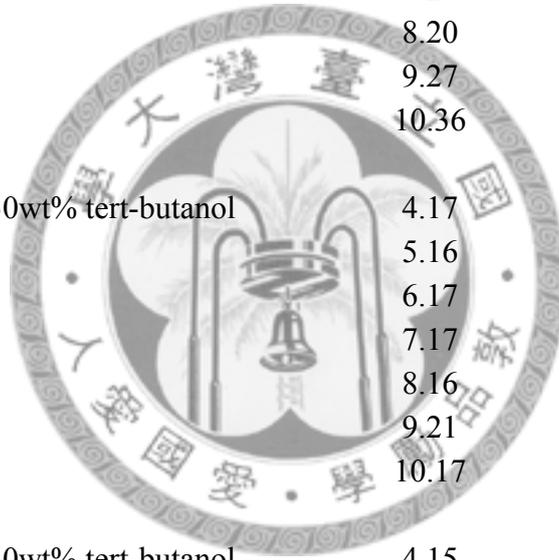


Table 4-8 、 Synthetic sea water composition

Component	Conc. (wt%)	Component	Conc. (wt%)	Component	Conc. (wt%)
Stewart and Munjal (1970)		Dholabhai et al.,(1991)		Bishnoi and Dholabhai, (1993)	
NaCl	2.6518	NaCl	2.3940	NaCl	2.6436
KCl	0.0725	KCl	0.0690	KCl	0.0740
MgCl ₂	0.2447	MgCl ₂	0.5080	MgCl ₂	0.2560
CaCl ₂	0.1141	CaCl ₂	0.1150	CaCl ₂	0.0713
MgSO ₄	0.3305	Na ₂ SO ₄	0.4010	Na ₂ SO ₄	0.3310
NaHCO ₃	0.0202	SrCl ₂	0.0020	SrCl ₂	0.0020
NaBr	0.0083	NaF	0.0090		
		KBr	0.0110		
Total	3.4420	Total	3.5090	Total	3.3779

Table 4-9 、 Equilibrium points of methane+ brine+ tert-butanol gas hydrate system

System	P (MPa)	T (K)
Methane + brine + 10wt% tert-butanol	4.13	282.55
	5.09	284.33
	6.11	285.78
	7.10	287.02
	8.08	288.06
	9.10	288.97
	10.13	289.83
Methane + brine + 20wt% tert-butanol	4.15	283.01
	5.13	284.76
	6.13	286.23
	7.11	287.42
	8.07	288.36
	9.11	289.33
	10.13	290.16

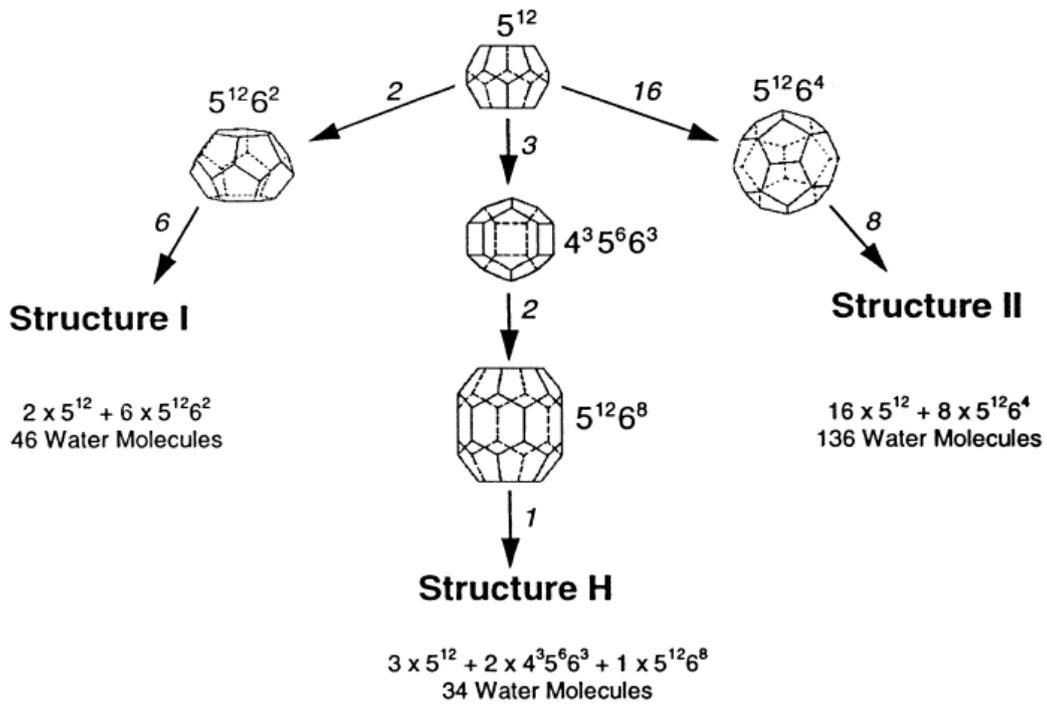


Fig. 1-1、Three type of hydrate structures and their cage arrangement (Khokhar et al., 1998)

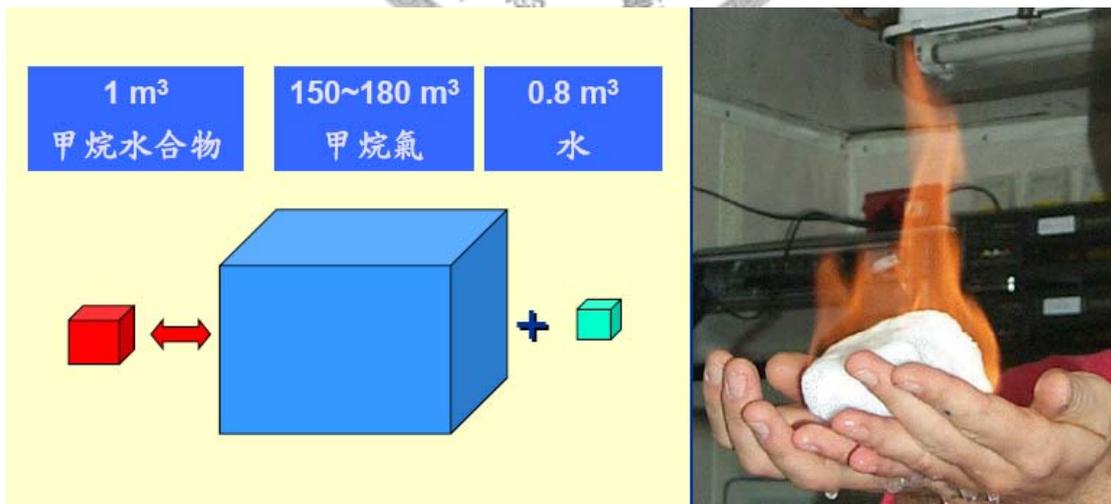


Fig. 1-2、Illustration of gas hydrate dissociation (鐘三雄等人，2007)

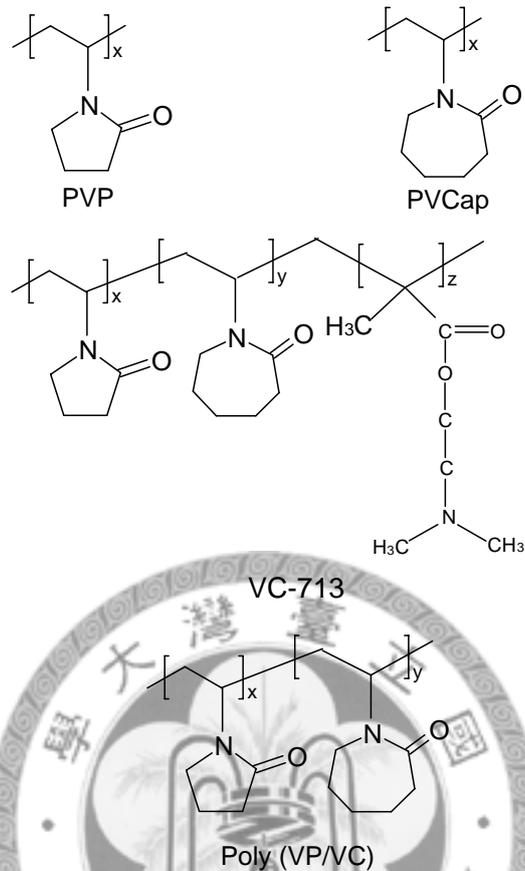


Fig.1-3 、 Chemical structures of hydrate kinetic inhibitors
(Lederhos et al., 1996)

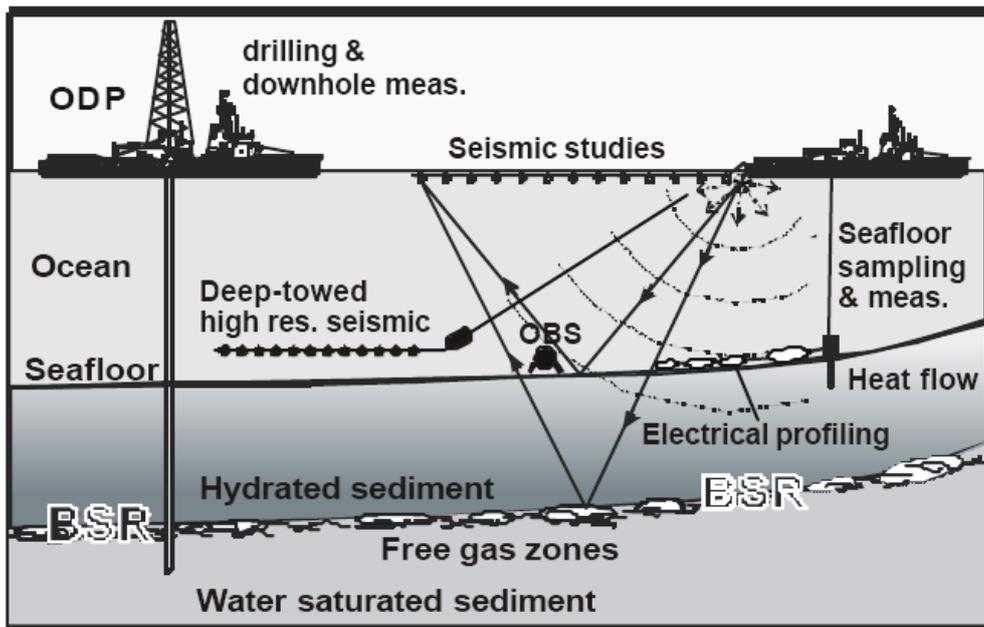


Fig.1-4 、 Method of exploration gas hydrate (Hyndman and Dallimore, 2001)

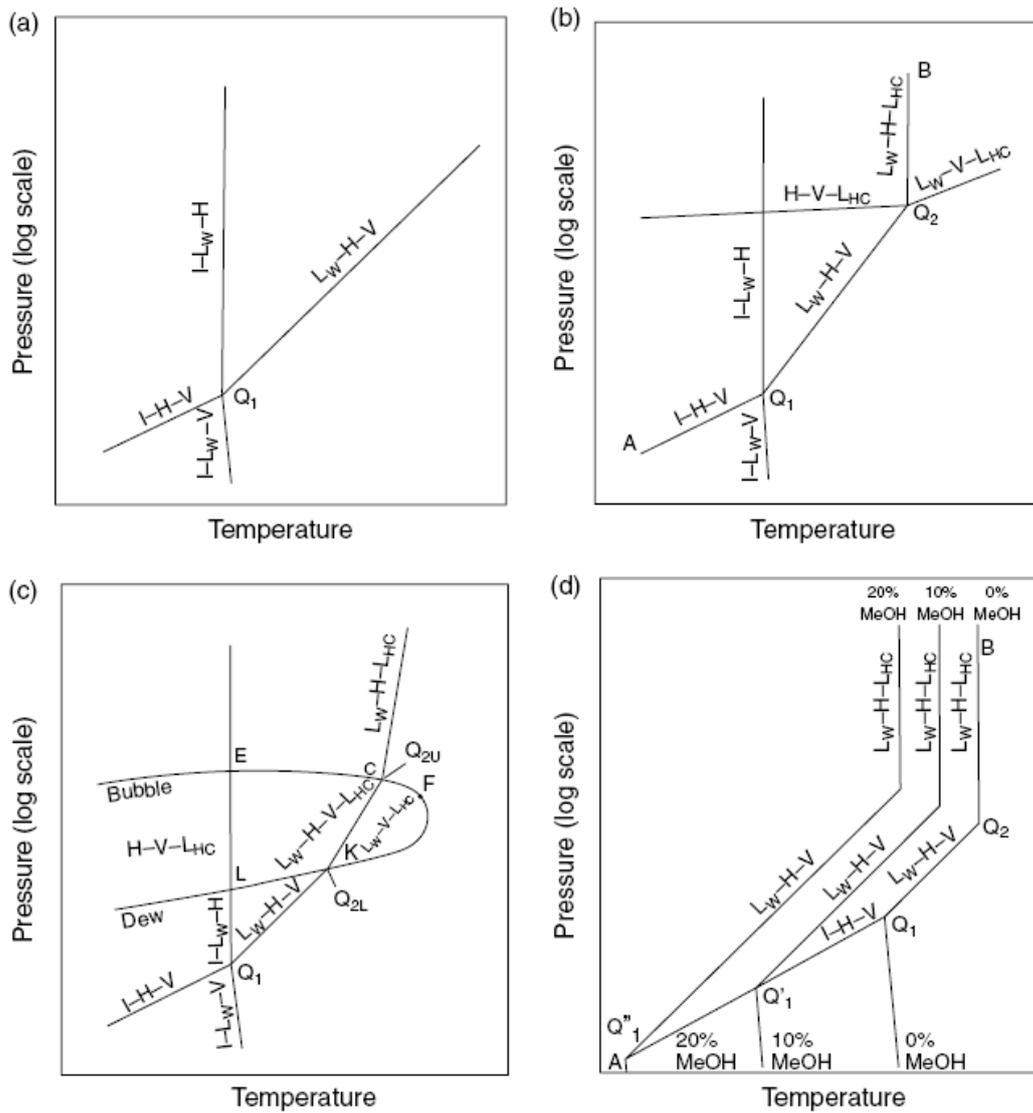


Fig. 2-1 Pressure-temperature diagrams. (a)Methane + water or nitrogen + water system (b)Hydrocarbon + water systems(c)Multicomponent natural gas + water systems(d)Hydrocarbon + water + inhibitors systems (Sloan and Koh, 2008)

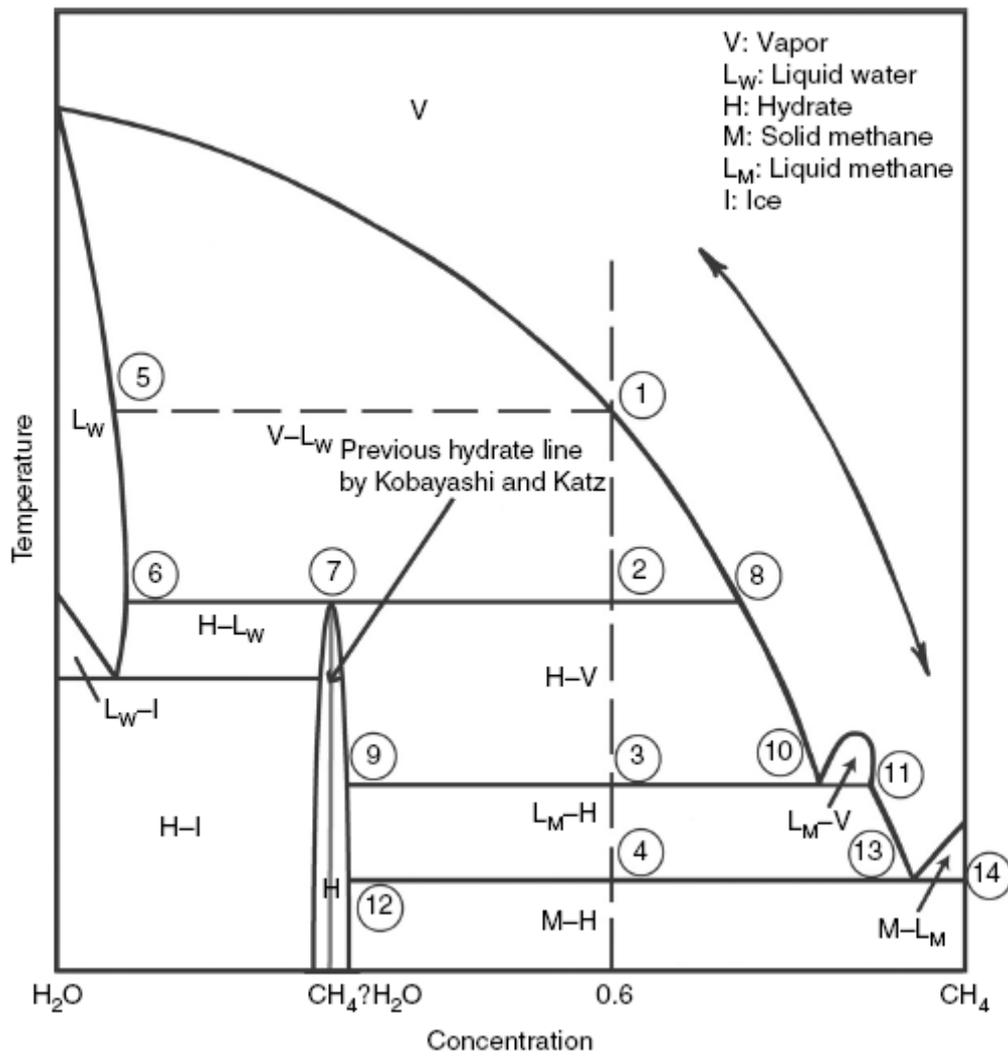


Fig. 2-2 、 Temperature-composition diagrams for methane and water (Huo et al., 2003)

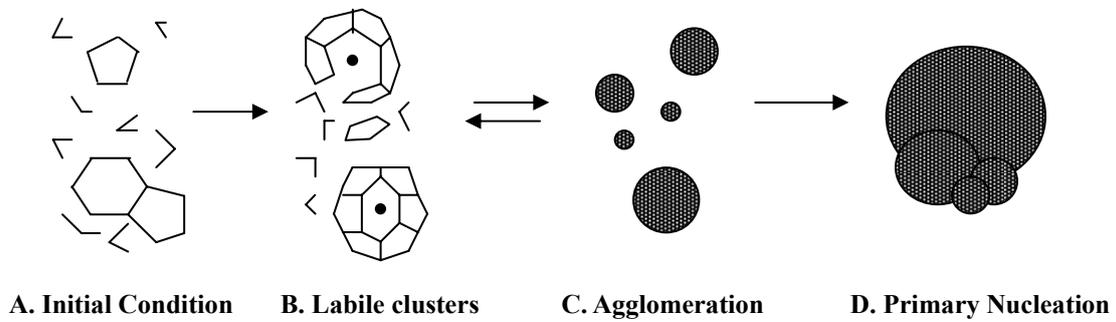


Fig. 2-3 、 Autocatalytic reaction mechanism for hydrate formation
(Lederhos et al., 1996)

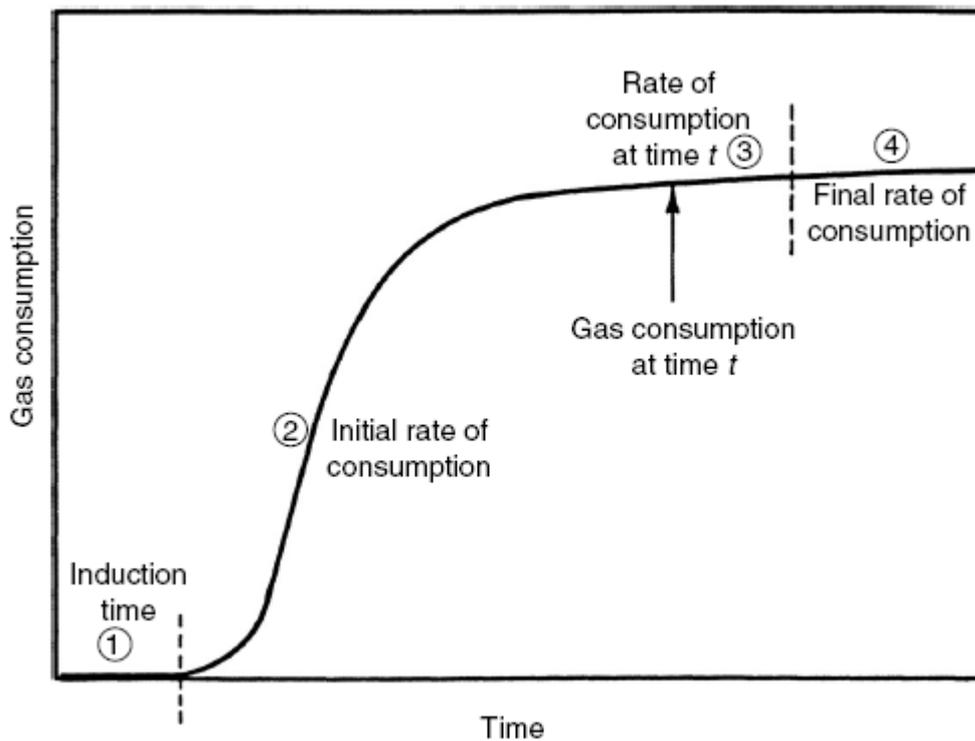


Fig. 2-4 、 Gas consumption vs. time for hydrate formation.
(Lederhos et al., 1996)

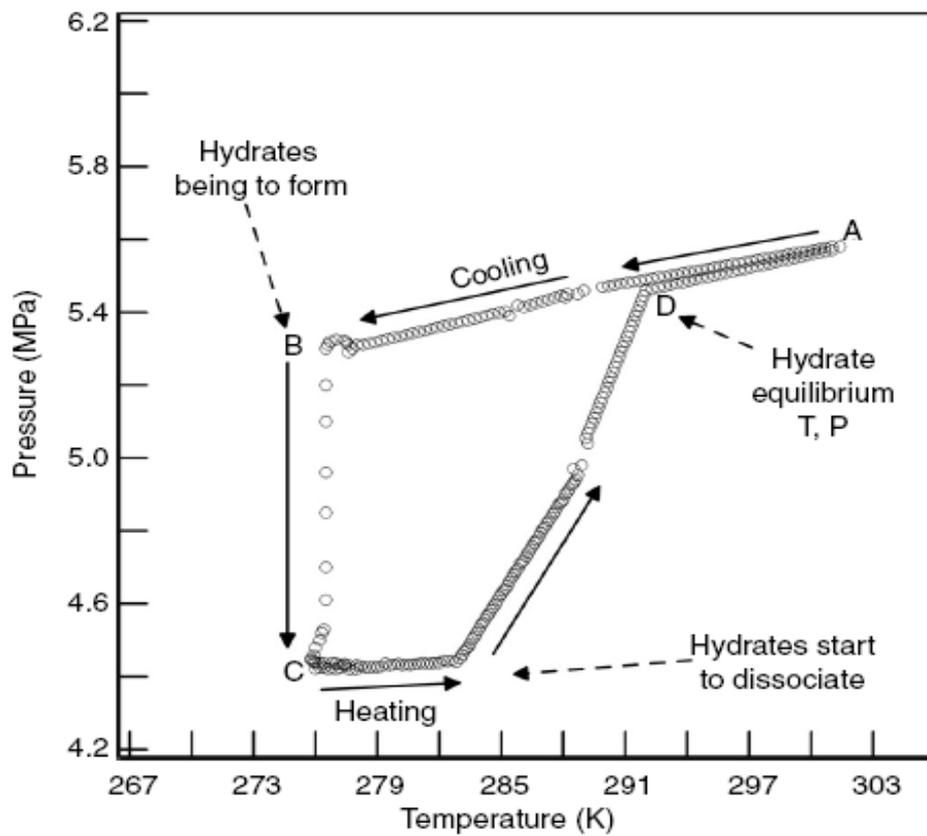


Fig. 2-5、Temperature and pressure trace for formation of simple methane hydrates (Sloan and Koh, 2008)

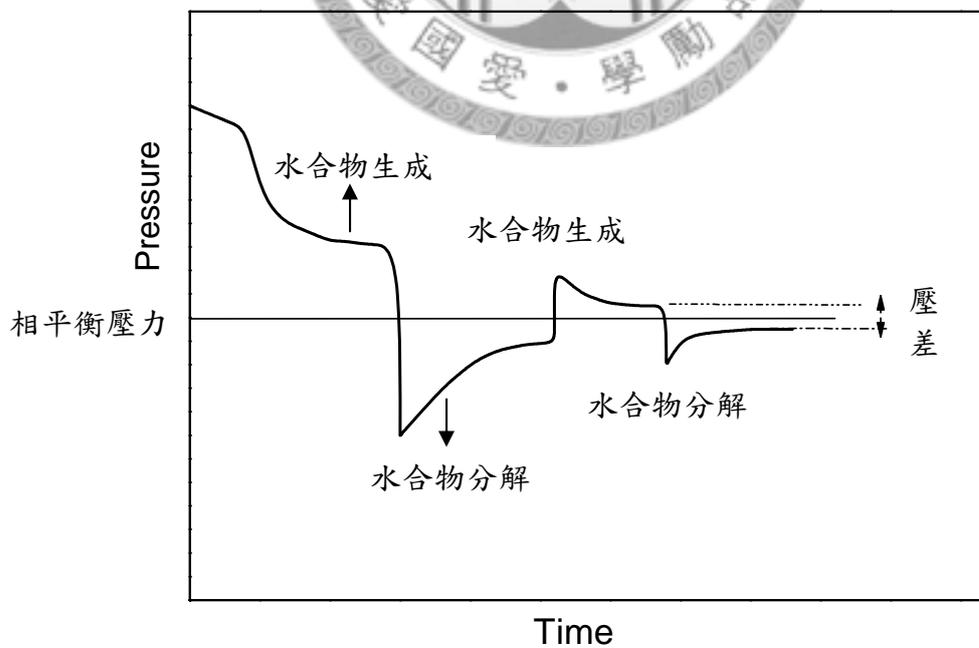
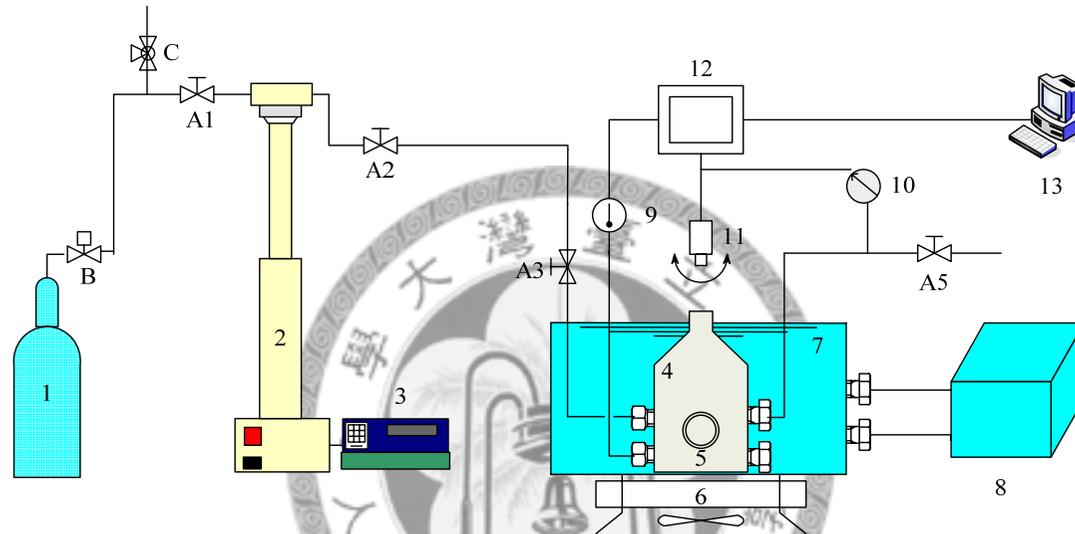


Fig. 2-6、Pressure search method at constant temperature (孫至高等人, 2001)



Valve description

- A : Two way needle valve
- B : Regular valve
- C : Three way needle valve

Element description

- | | |
|------------------------------|------------------------------------|
| 1 : CH ₄ cylinder | 8 : Temperature control circulator |
| 2 : ISCO pump | 9 : Thermometer |
| 3 : Pump controller | 10 : Pressure transducer |
| 4 : Equilibrium cell | 11 : CCD camera |
| 5 : Visual window | 12 : Data acquisition |
| 6 : Magnetic agitator | 13 : Computer |
| 7 : Water reservoir | |

Fig. 3-1 、 Experimental apparatus for gas hydrate equilibrium point measurement

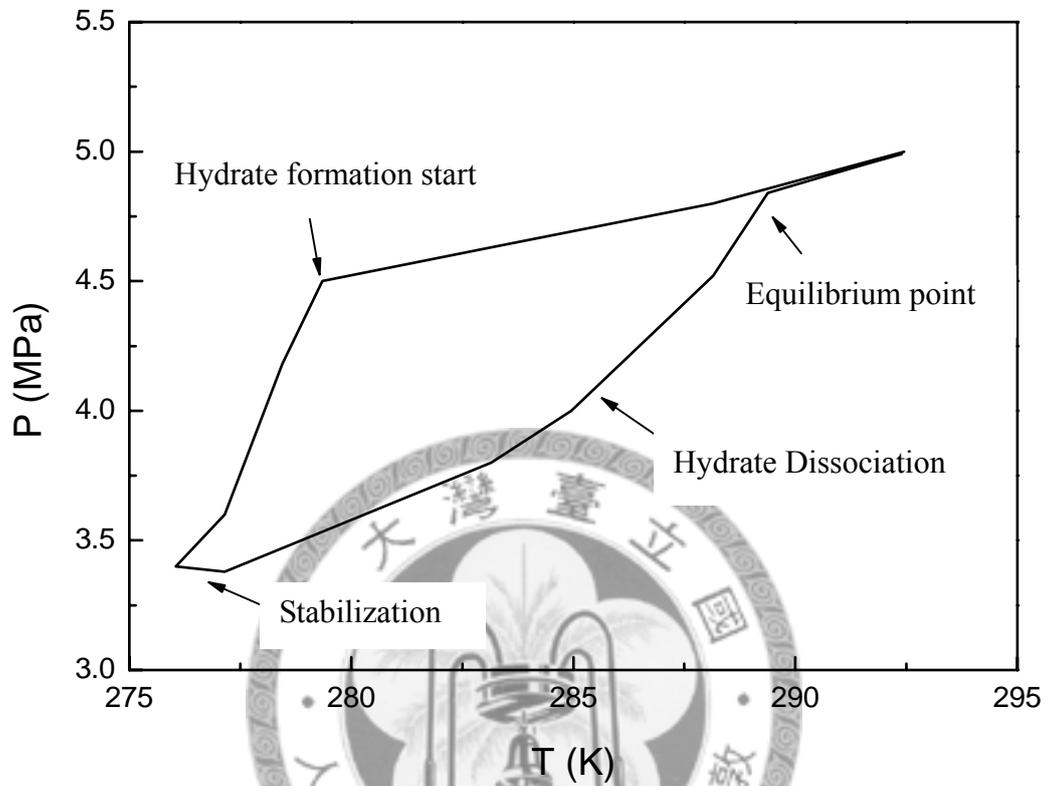


Fig. 3-2、Expectation P-T diagram (Gnanendran and Amin, 2004)

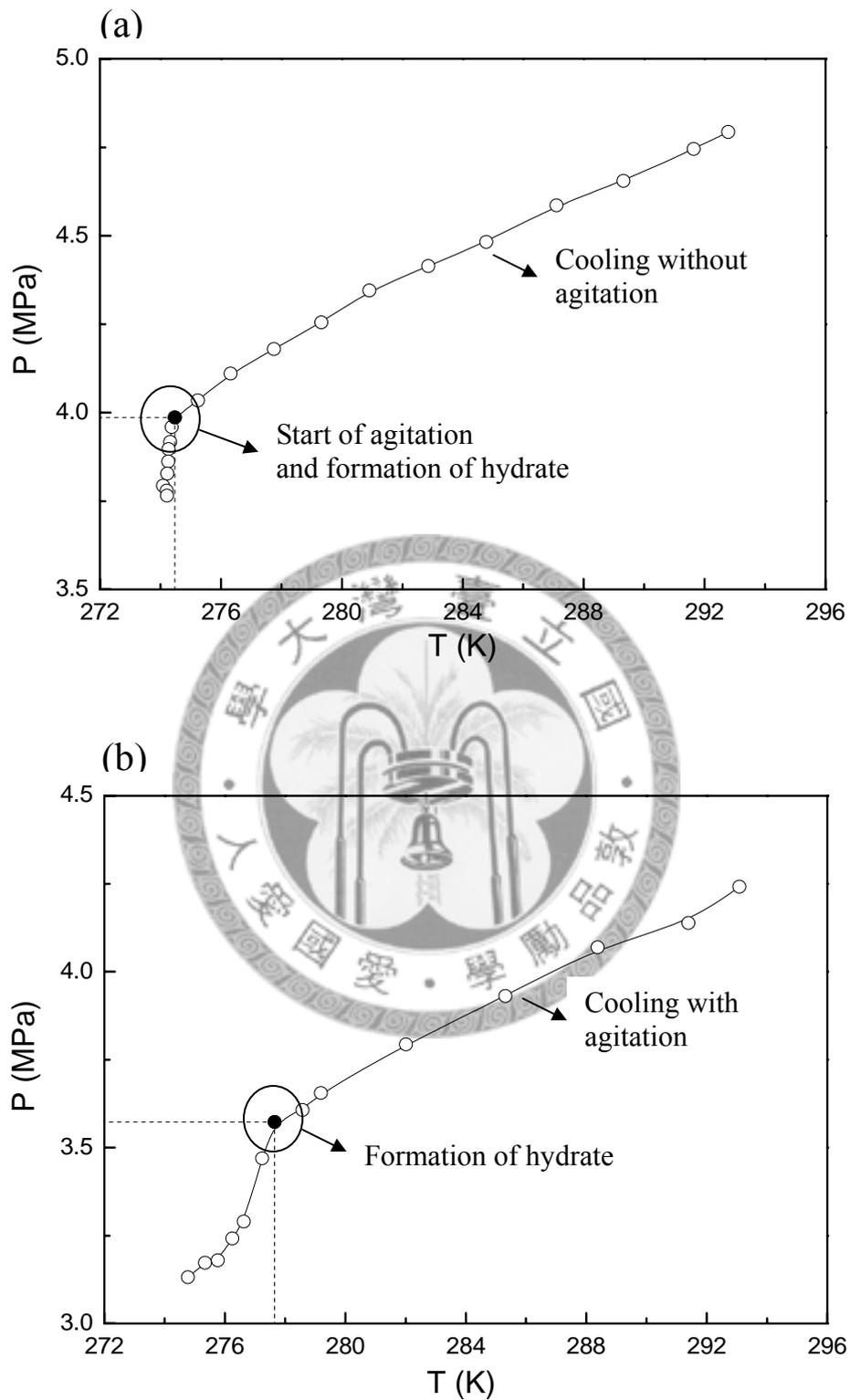


Fig. 4-1 · CO₂ hydrate formation test (a) Cooling without agitation (b) Cooling with agitation

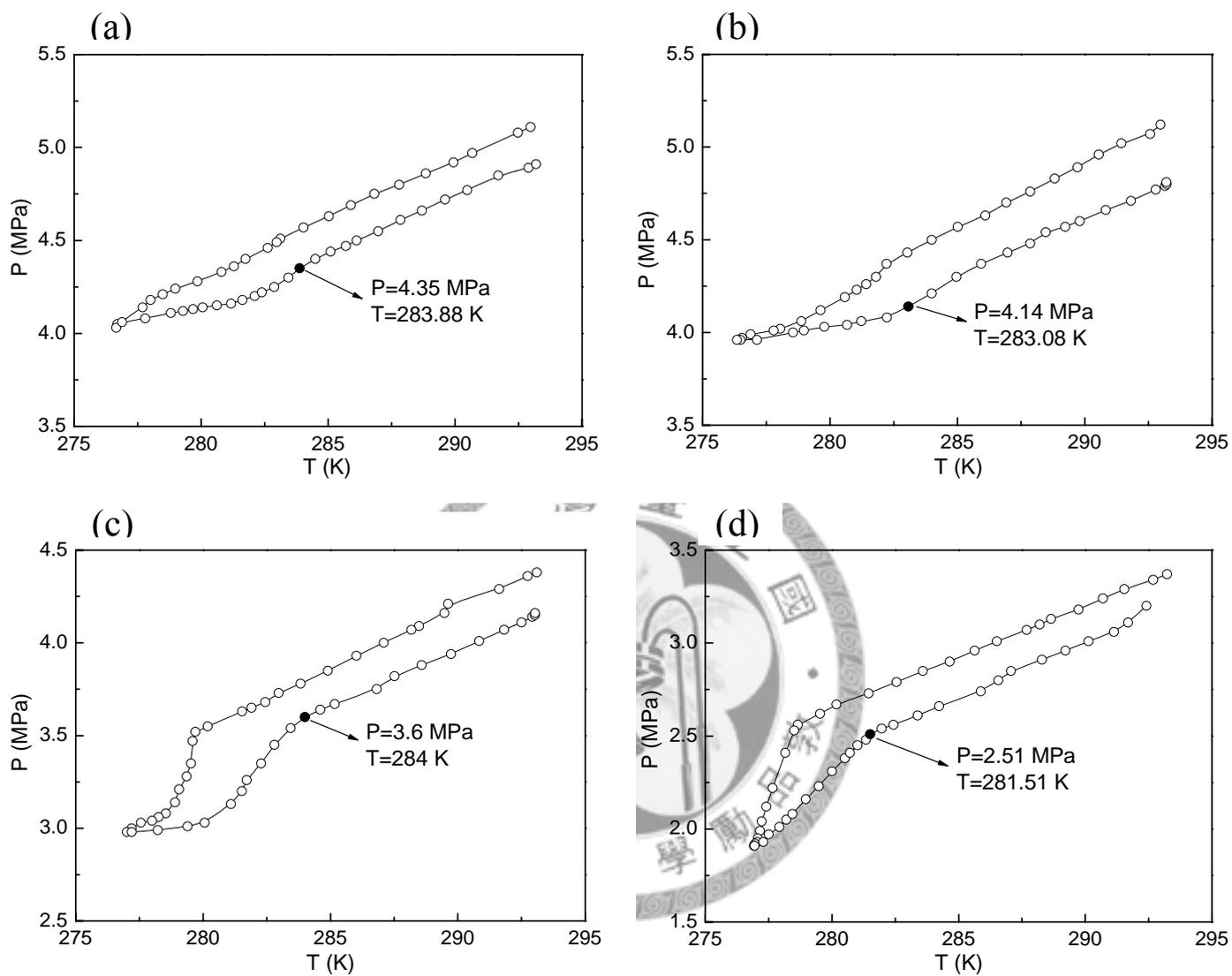


Fig. 4-2 、Isochoric method for CO₂ hydrate test (a)Slow agitation at 400 rpm (b)Change of agitation from 400 to 800 rpm (c)Strong agitation at 800 rpm ($P_i=4.38$ MPa, $T_i=293.10$ K) (d)Strong agitation at 800 rpm ($P_i=3.37$ MPa, $T_i=292.23$ K)

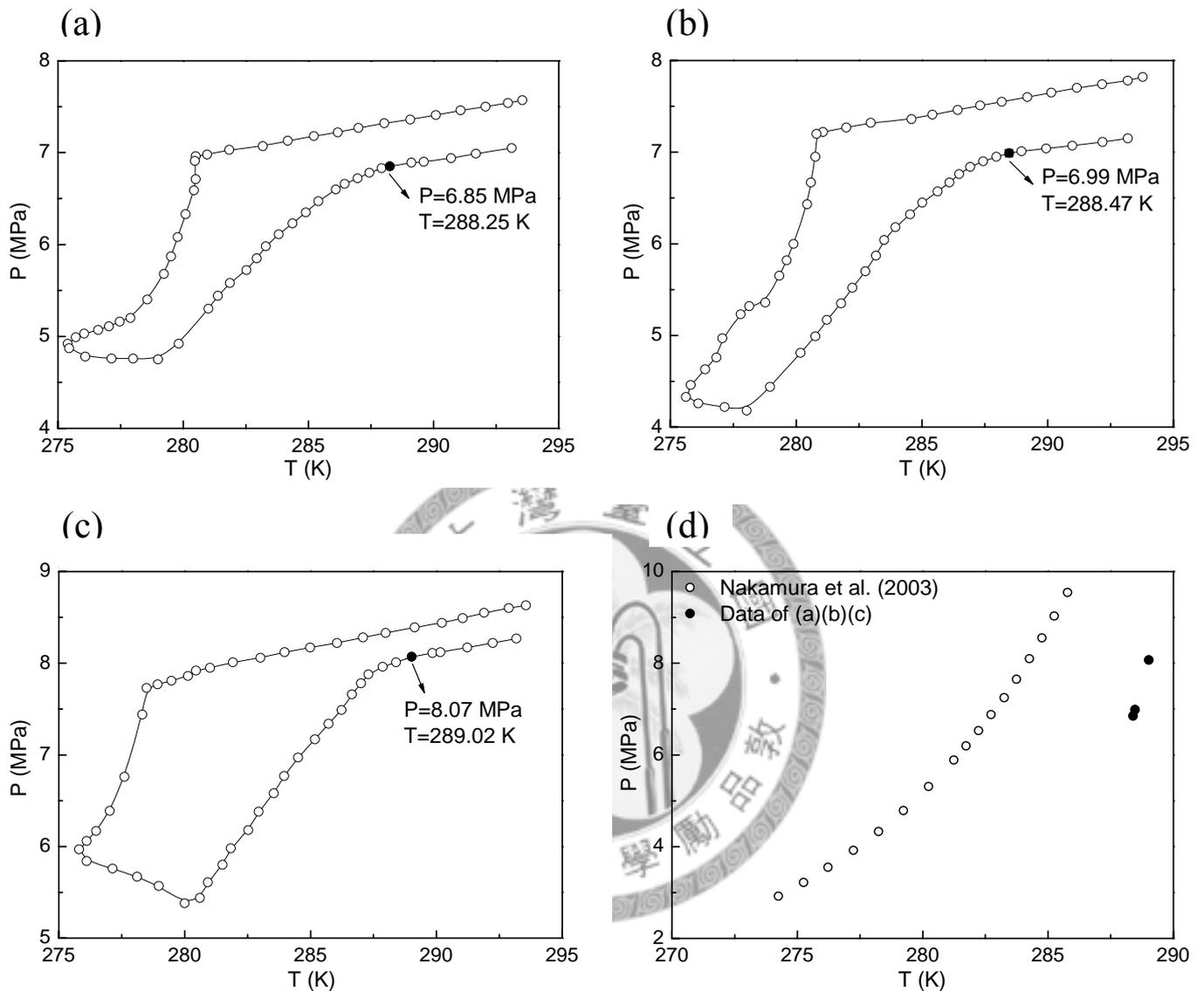


Fig. 4-3 Isochoric method for CH₄ hydrate test (agitation at 800rpm, cooling and heating rates at 0.05K/min) (a) $P_i = 7.57$ MPa, $T_i = 293.55$ K (b) $P_i = 7.82$ MPa, $T_i = 293.78$ K (c) $P_i = 8.63$ MPa, $T_i = 293.56$ K (d) Comparison of CH₄ hydrate equilibrium point data with literature

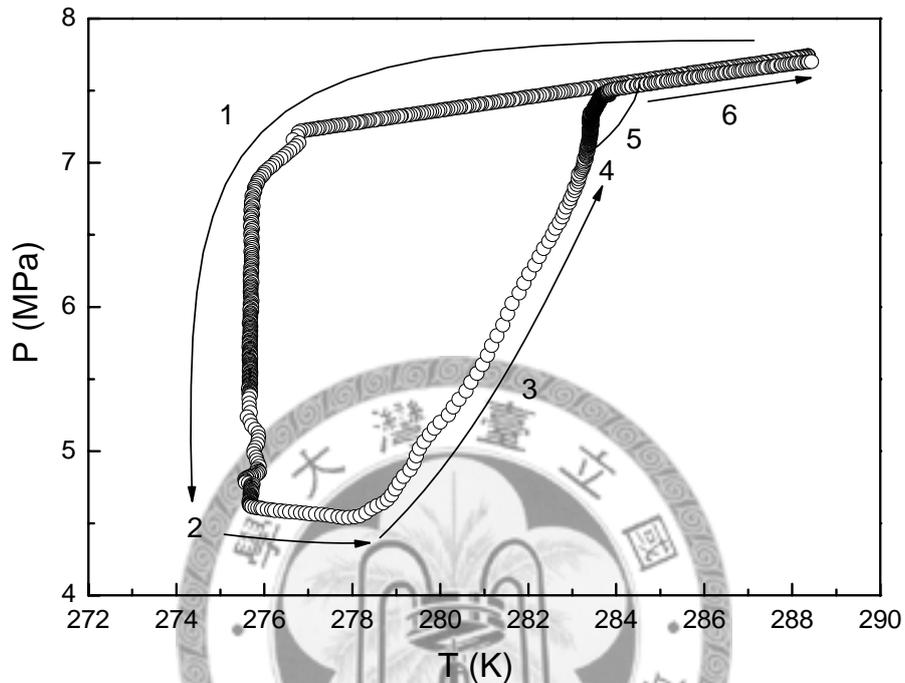


Fig. 4-4 、 Schematic diagram of a typical temperature cycling curve

- Step 1 : fast cooling from 288.15 to 275.15 K
- Step 2 : stay at 275.15 K to ensure hydrate formation
- Step 3 : fast heating from 275.15 K to T_p (pre-equilibrium temperature)
- Step 4 : stay at T_p to ensure equilibrium
- Step 5 : slow heating from T_p to (T_p+4) K to observe hydrate decomposition
- Step 6 : fast heating to 288.15 K

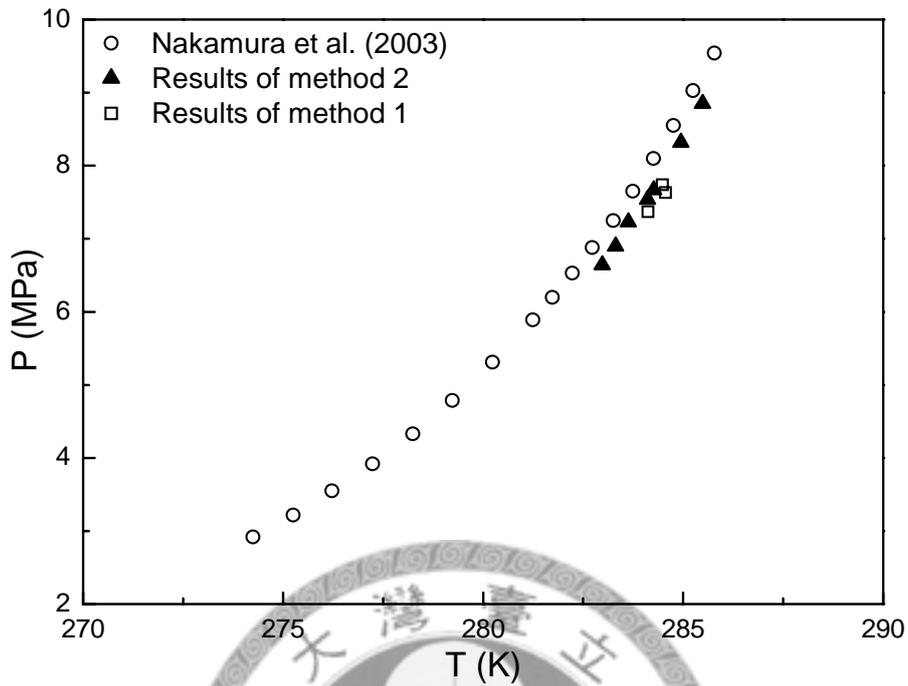


Fig. 4-5、Comparison of equilibrium point data from methods 1 and 2

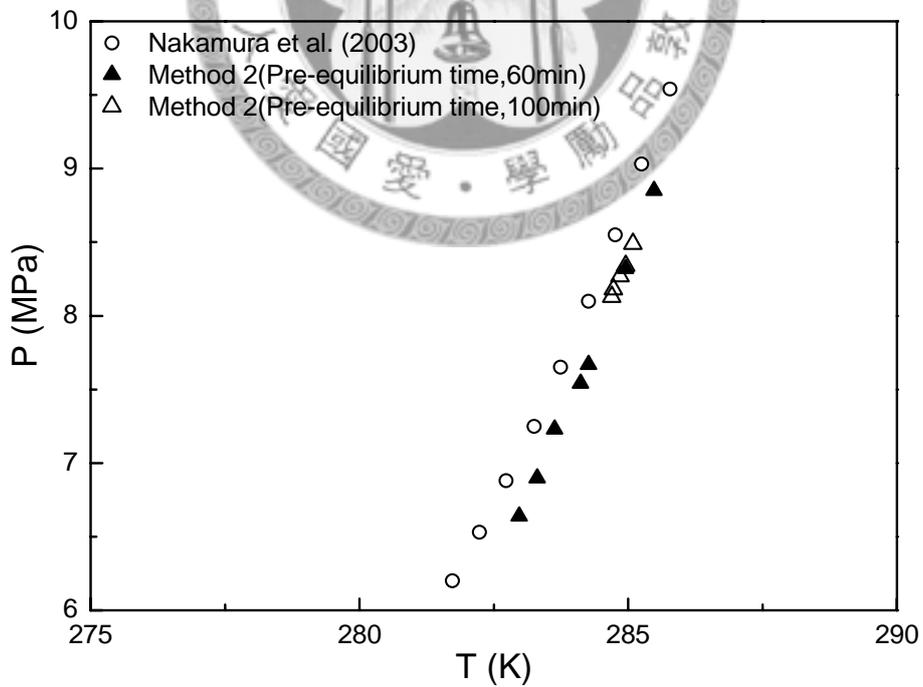


Fig. 4-6、Comparison of equilibrium point data from different pre-equilibrium times

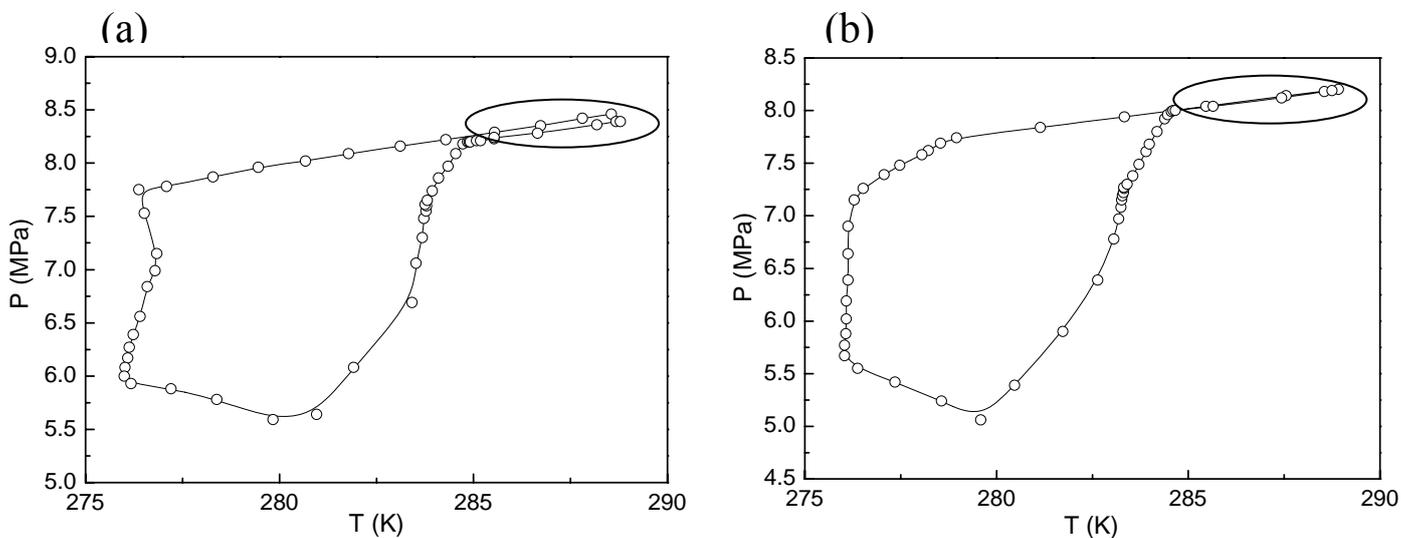


Figure 4-12

Fig. 4-7 · Improvement of isochoric experiment results for CH₄ hydrate from possible gas leakage (a, method 2) to no gas leakage (b, method 3)

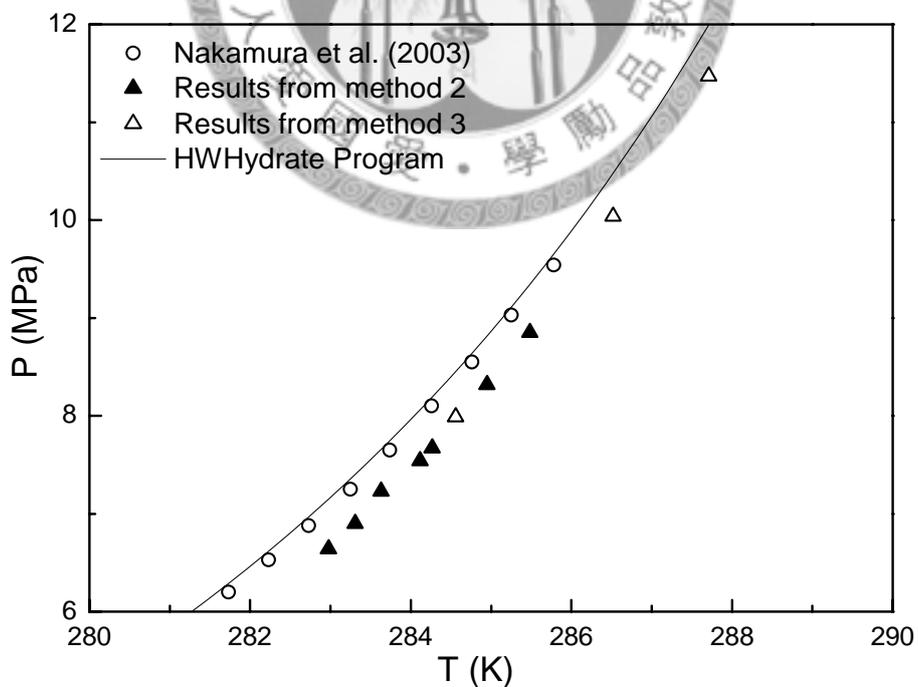


Fig. 4-8 · Comparison of equilibrium point data from methods 2 and 3

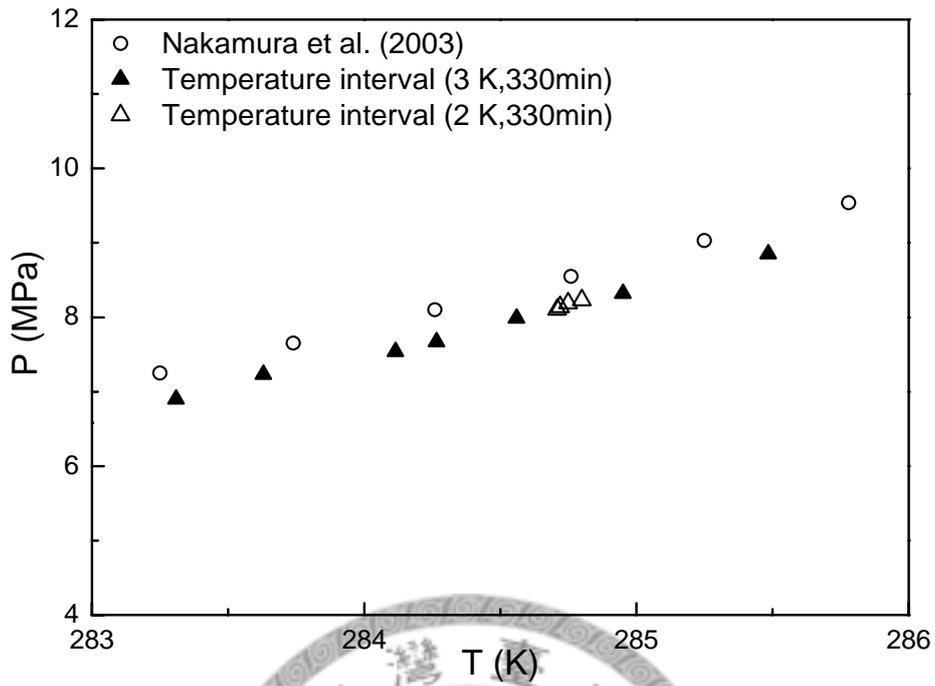


Fig. 4-9、Comparison of equilibrium point data between different critical temperature interval

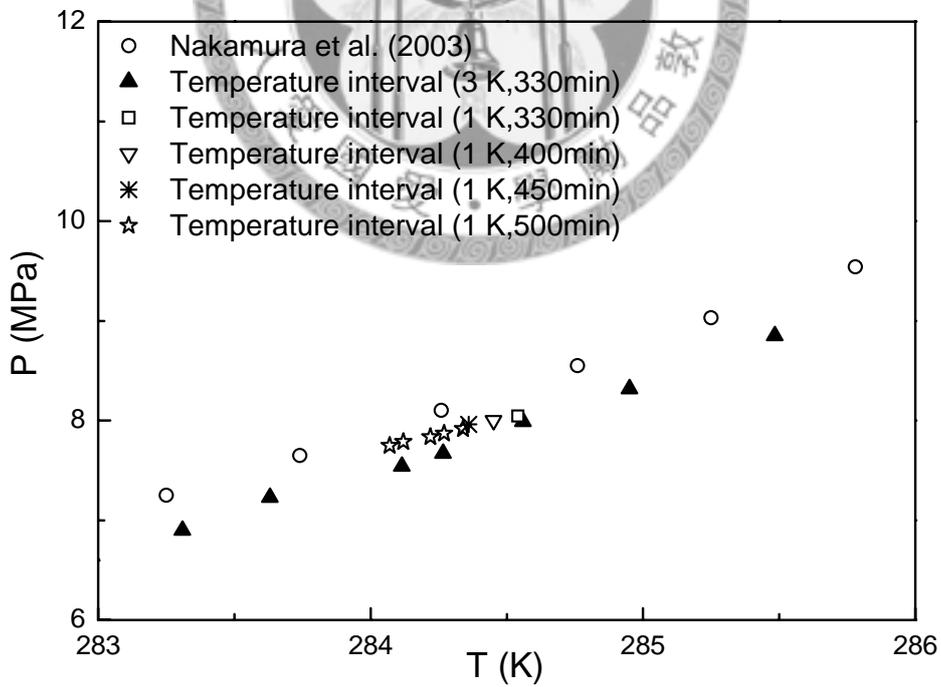


Fig. 4-10、Comparison of equilibrium point data by lowering heating rate gradually

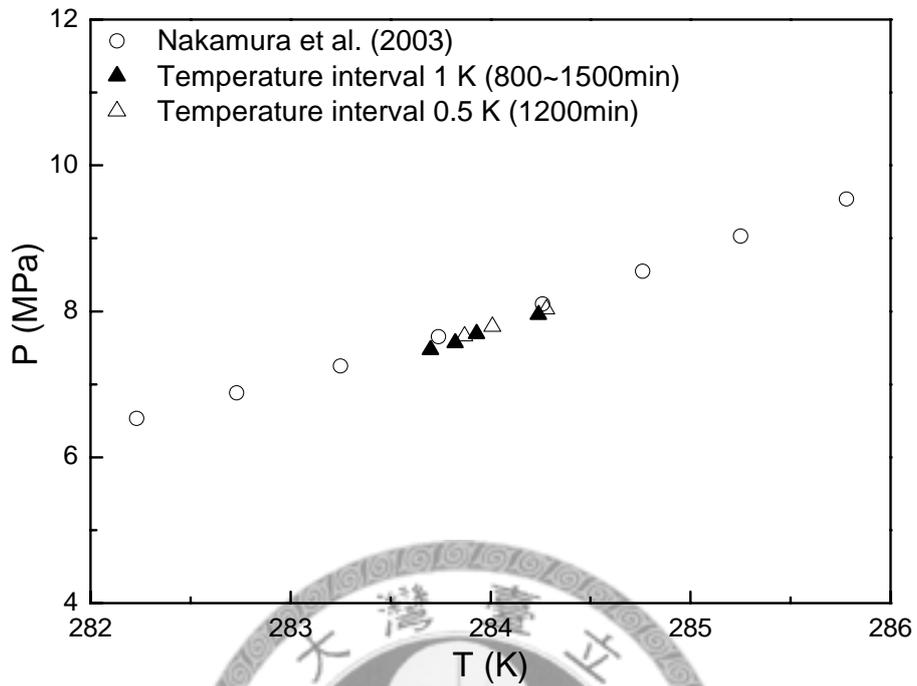


Fig. 4-11、Comparison of equilibrium point data with extremely slow heating rate

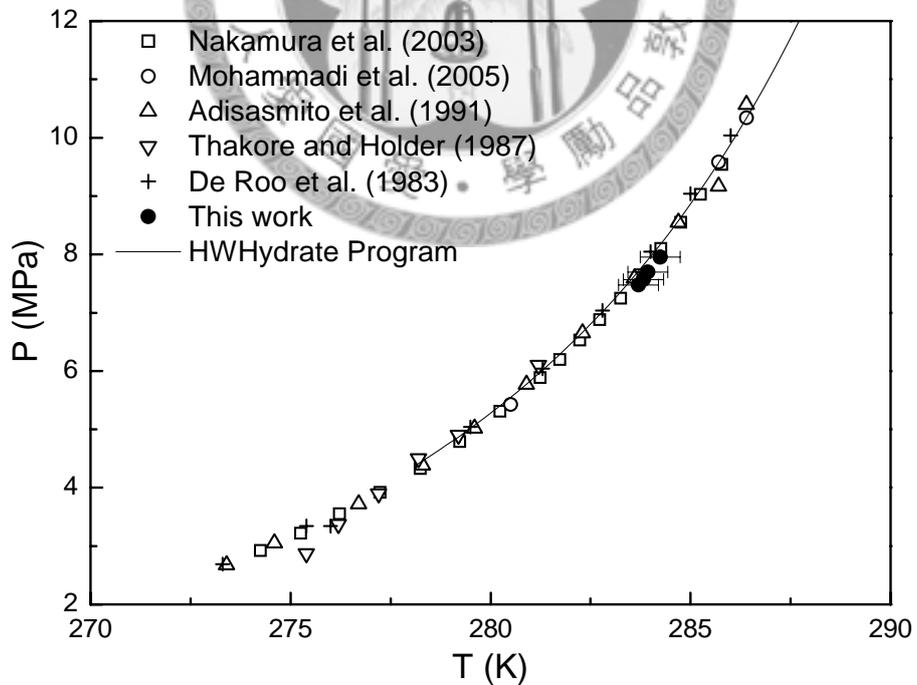


Fig. 4-12、Comparison of CH₄ hydrate equilibrium point data by extremely slow heating rate with literature

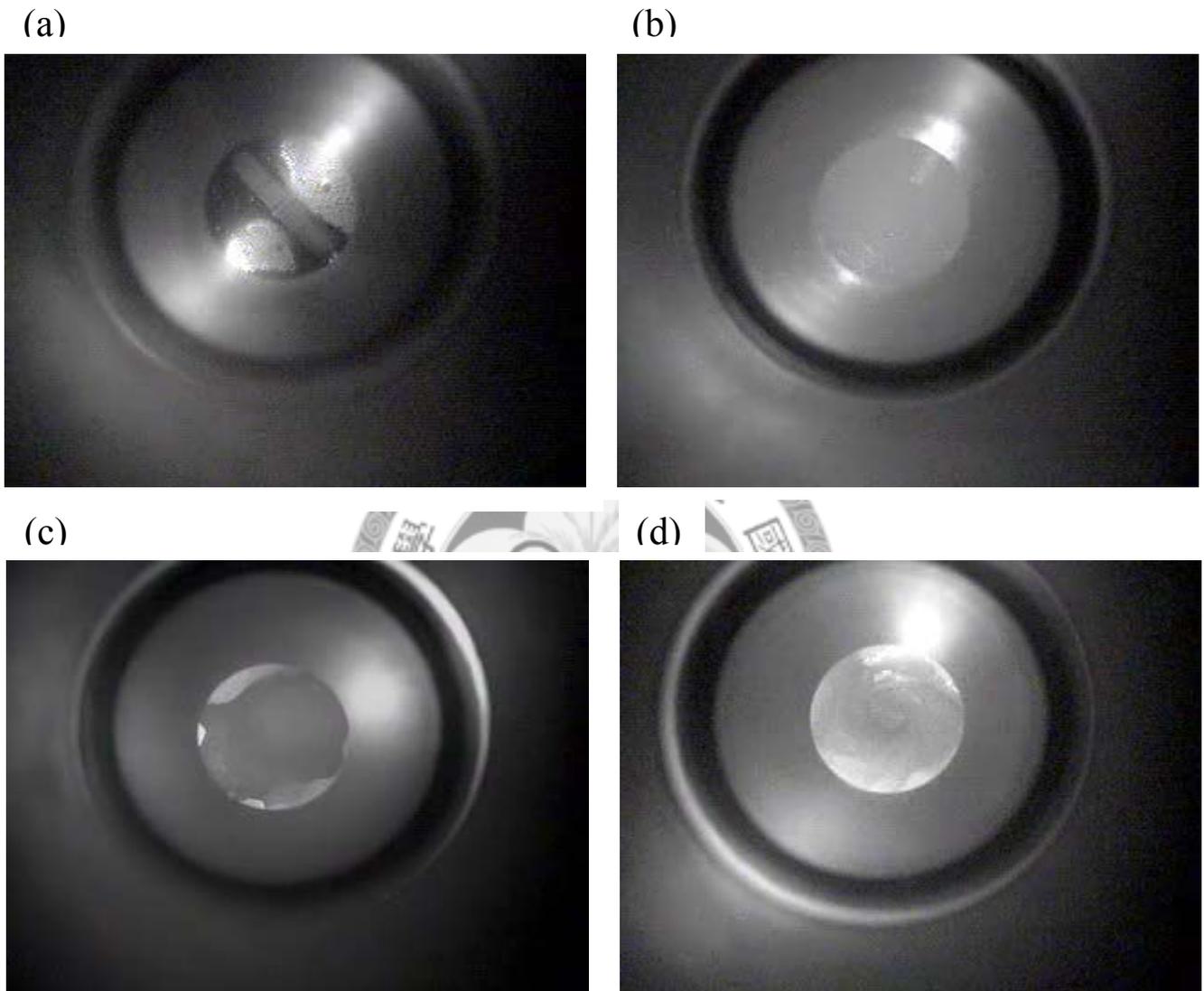


Fig. 4-13 、 Photograph of methane hydrate formation and dissociation
(a)t =1 hr (b)t = 3hr (c)t = 5hr (d) t=6 hr

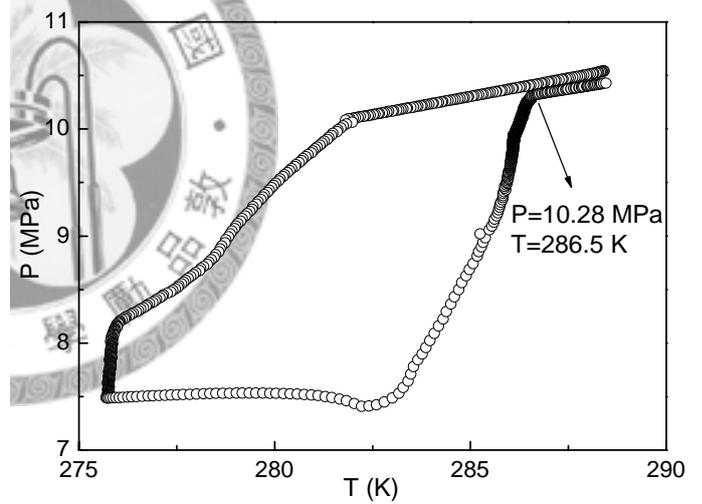
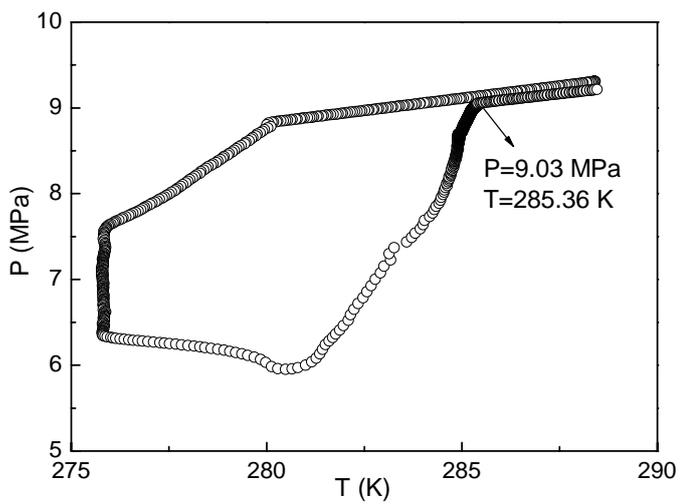
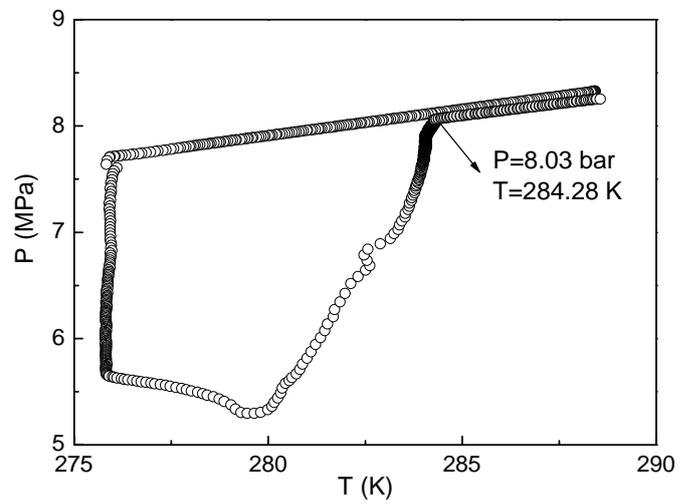
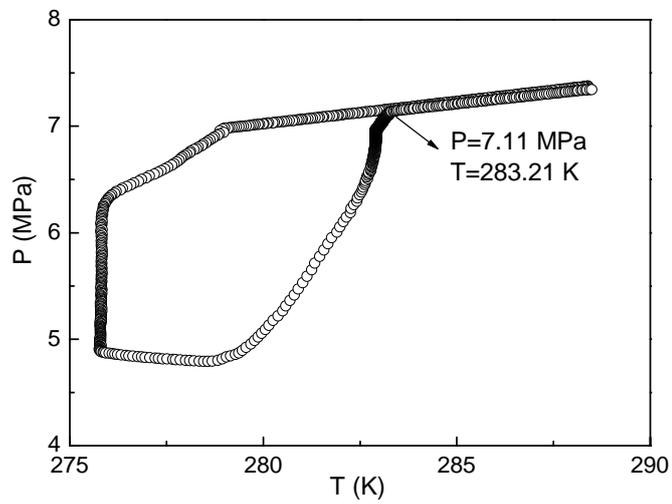


Fig. 4-14、Temperature cycling curve for CH₄ hydrate under P_i from 7 to 10 MPa

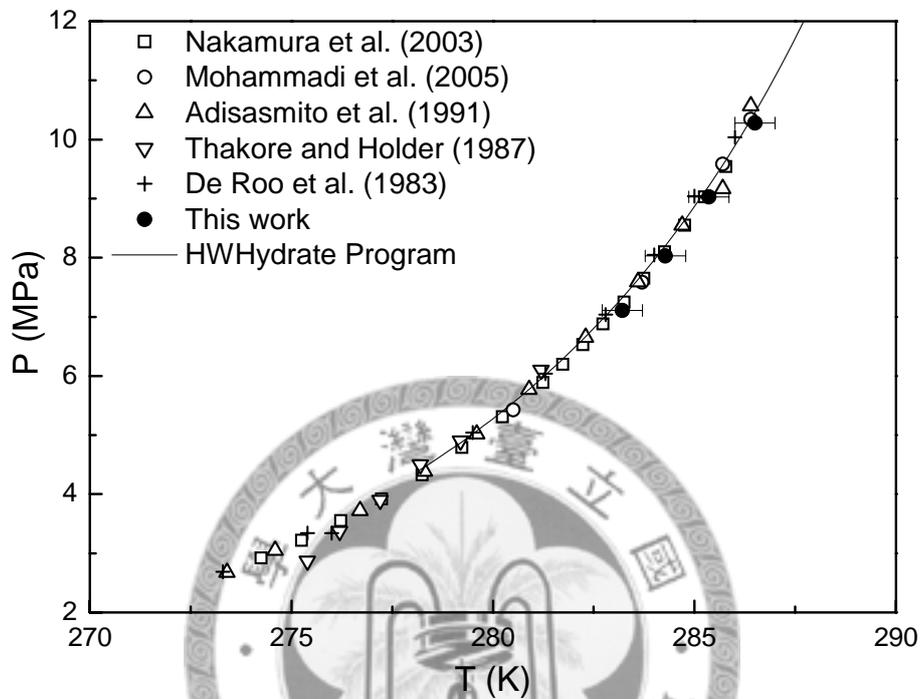


Fig. 4-15 、 Comparison of CH₄ hydrate equilibrium point data with literature

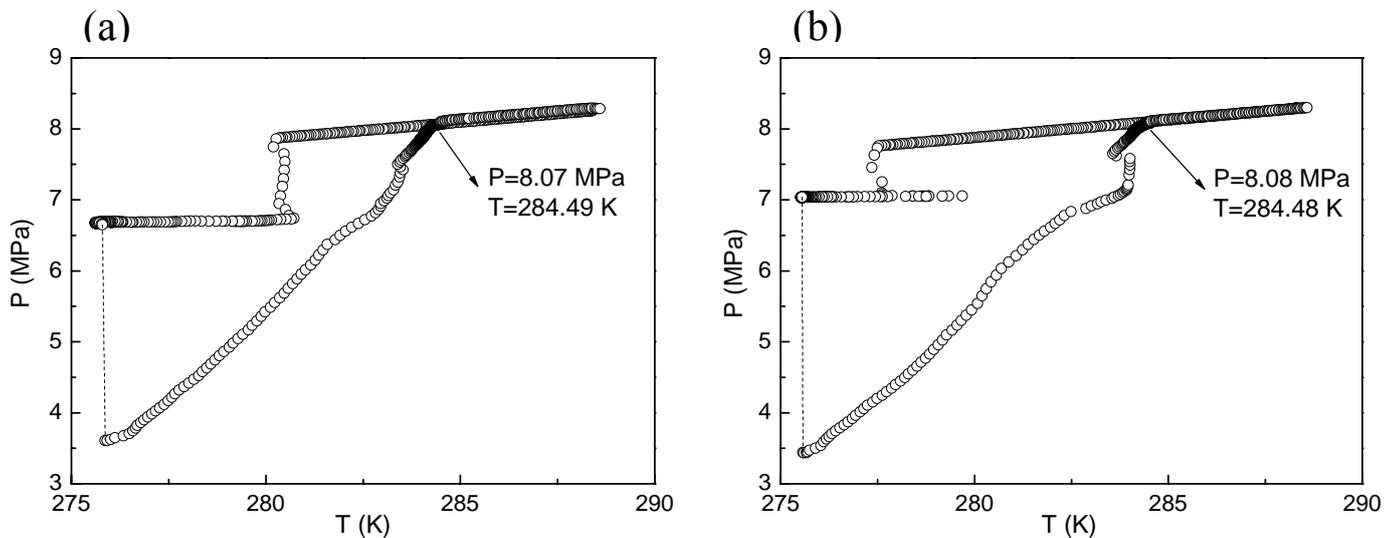


Fig. 4-16 · Temperature cycling curve for CH_4 hydrate in the presence of SDS
 (a) 1000ppm SDS (P_i set around 8 MPa) (b) 10000ppm SDS (P_i set around 8 MPa)

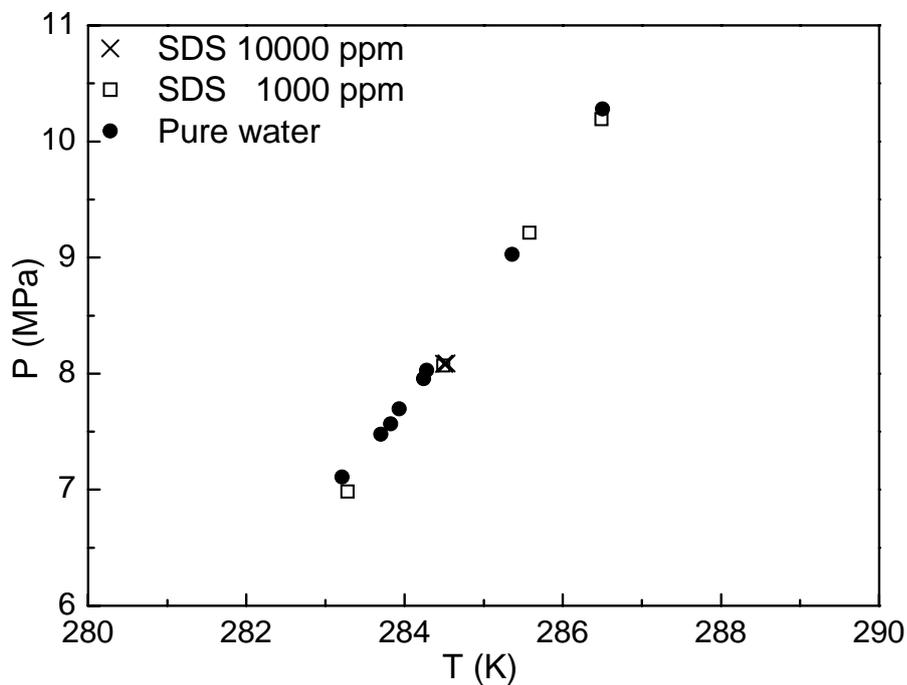


Fig. 4-17 · Comparison of equilibrium point data of CH_4 hydrate and CH_4 hydrate in the presence of SDS with different concentrations

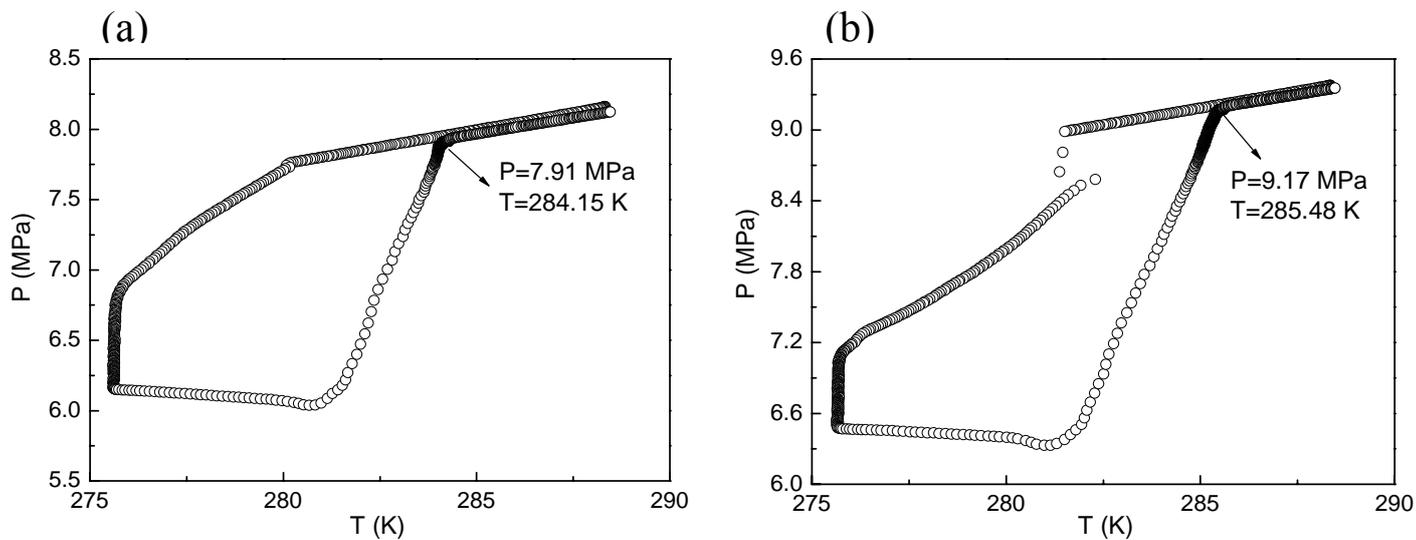


Fig. 4-18 Temperature cycling curve for CH₄ hydrate in the presence of 10000ppm SDS (a) P_i set around 8 MPa (b) P_i set around 9 MPa

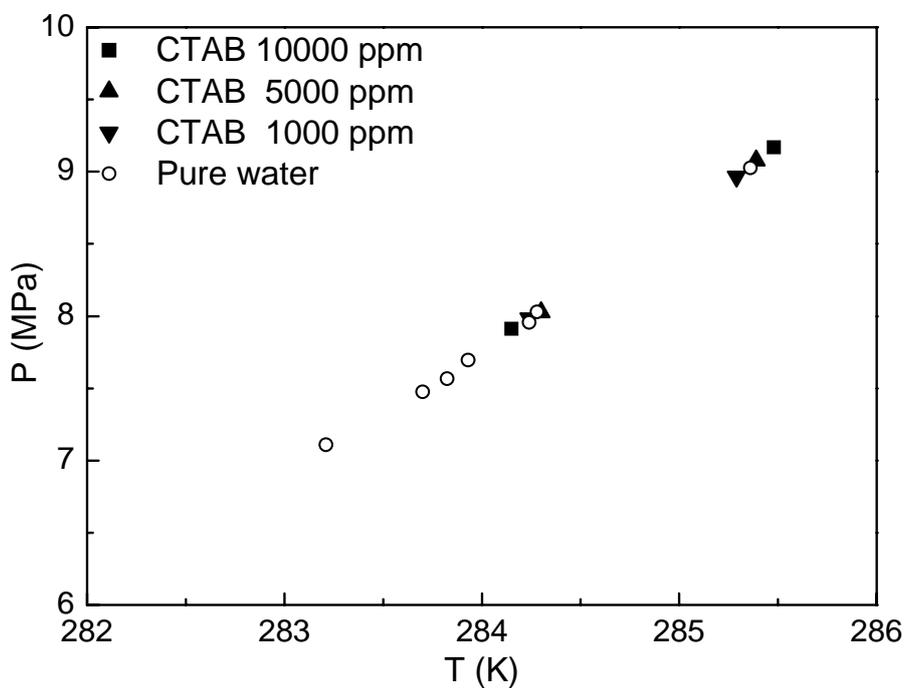


Fig. 4-19 Comparison of equilibrium point data of CH₄ hydrate and CH₄ hydrate in the presence of CTAB with different concentrations

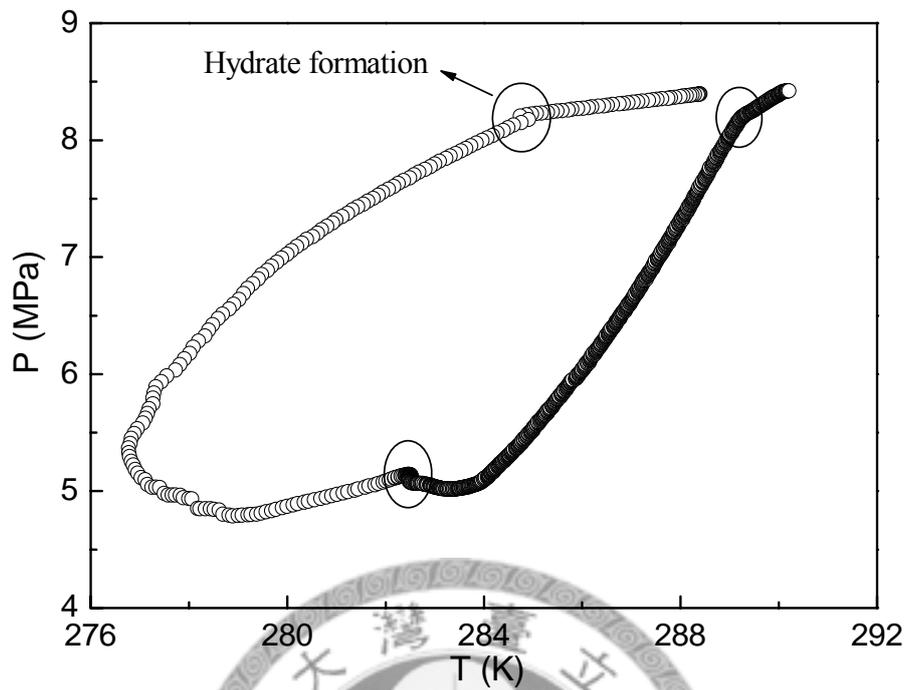


Fig. 4-20、Test temperature cycling curve for CH₄ hydrate in the presence of 10wt% tert-butanol by method 3

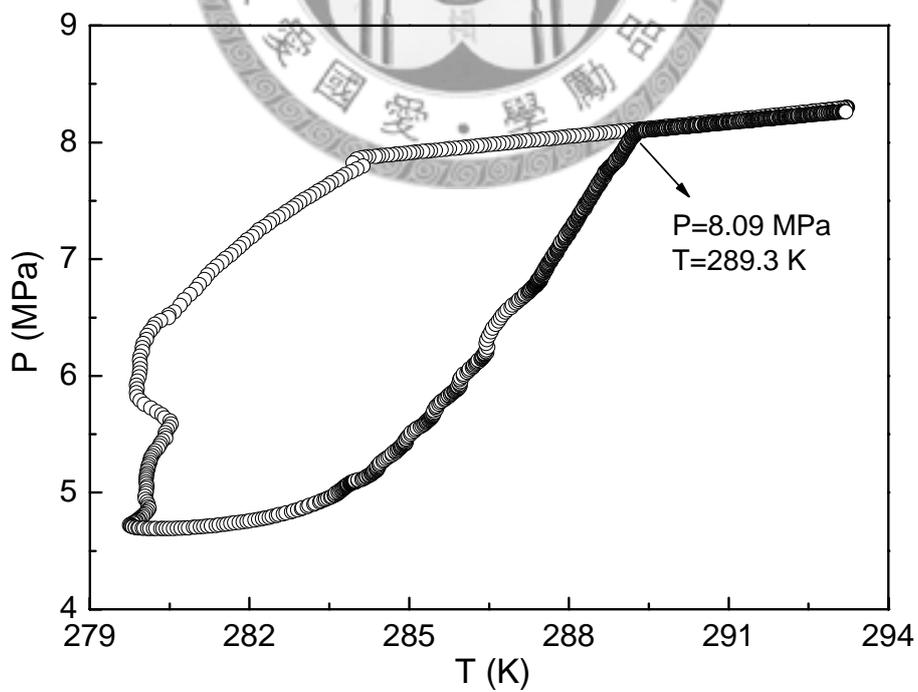


Fig. 4-21、Test temperature cycling curve by method 3 and change temperature interval

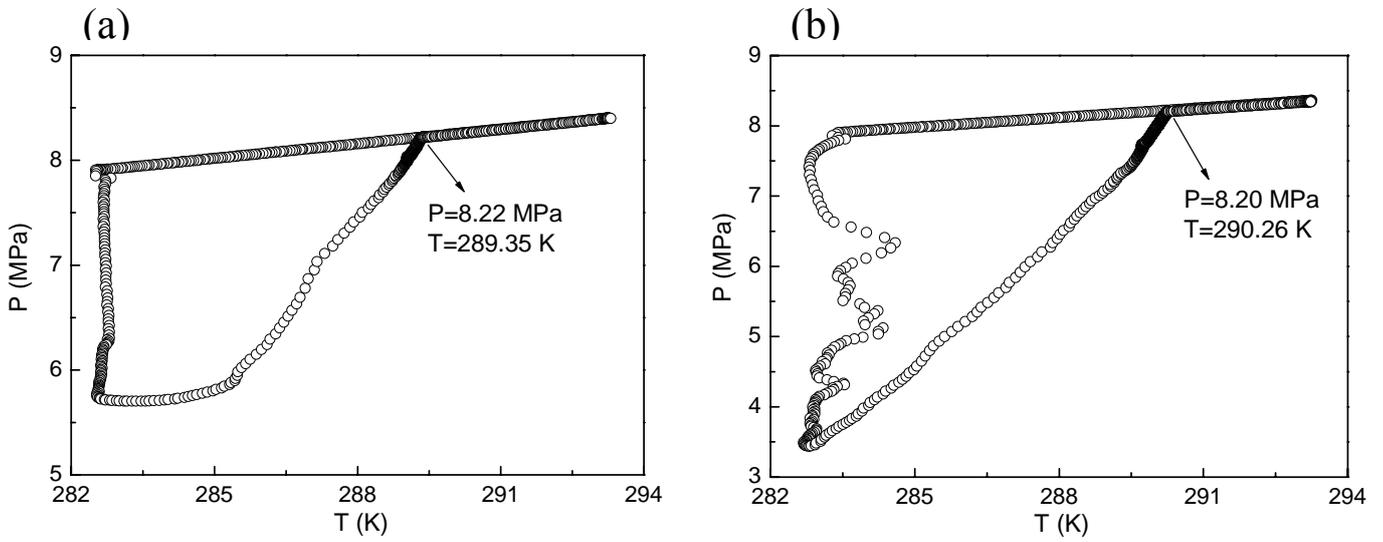


Fig. 4-22、Temperature cycling curve for CH₄ hydrate in the presence of tert-butanol (Pi set around 8 MPa) (a)10wt% tert-butanol (b)20wt% tert-butanol

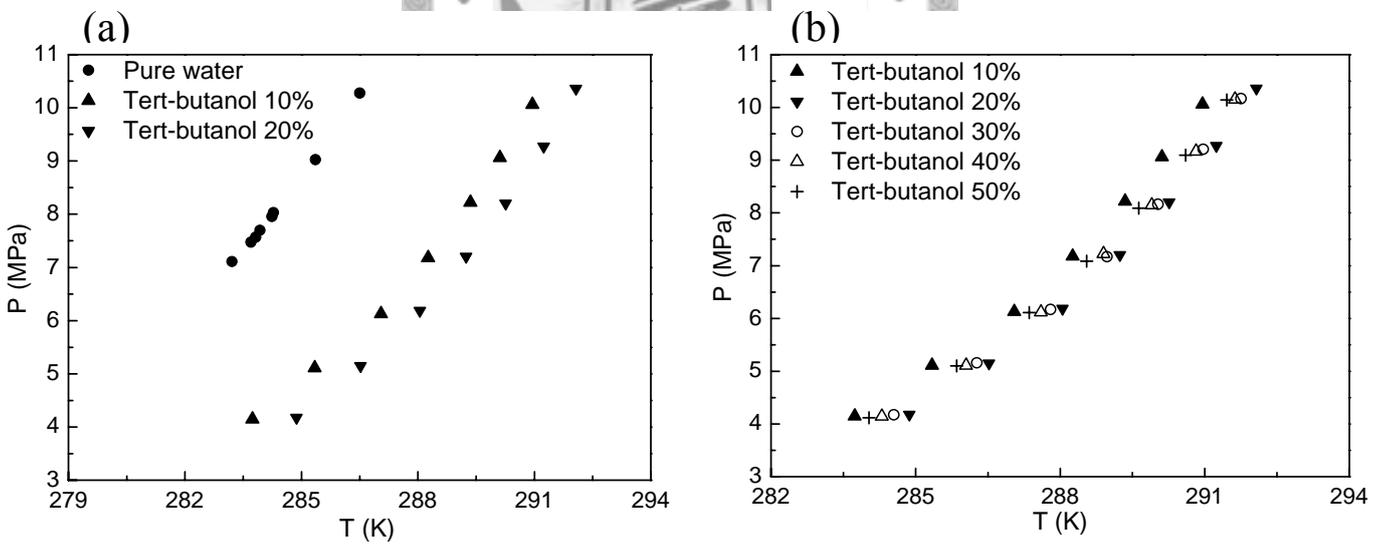


Fig. 4-23、Comparison of equilibrium point data of CH₄ hydrate and CH₄ hydrate in the presence of tert-butanol with different concentration (a) pure water and 10wt%, 20wt% tert-butanol (b) 10wt% - 50wt% tert-butanol

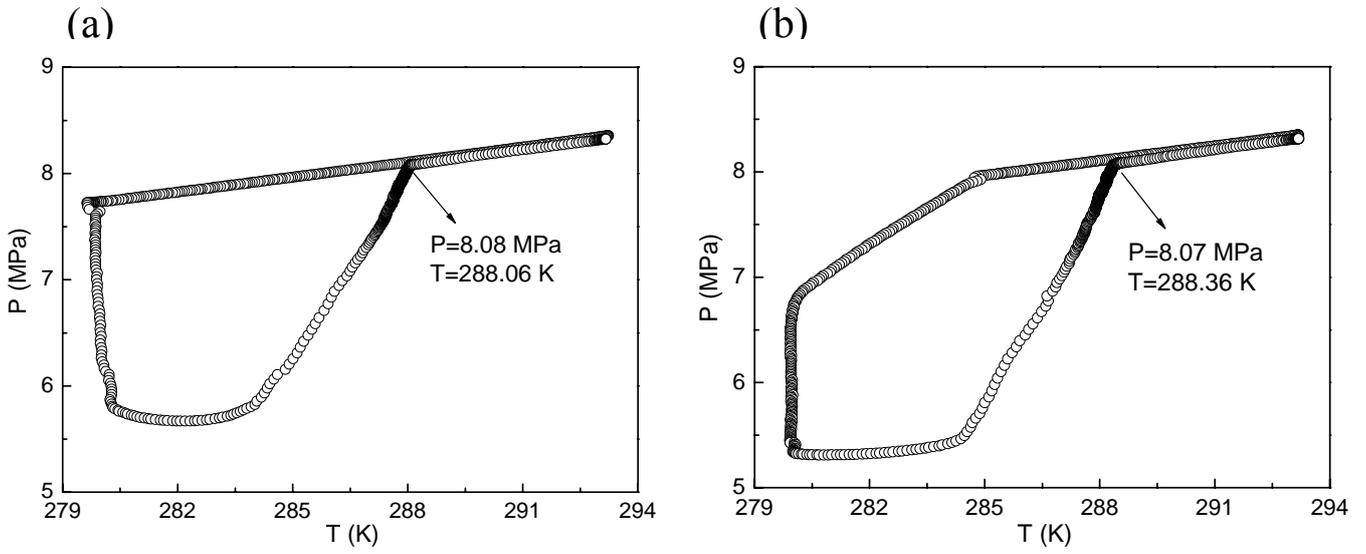


Fig. 4-24、Temperature cycling curve for CH_4 hydrate at brine system in the presence of tert-butanol (P_i set around 8 MPa)
 (a)10wt% tert-butanol (b)20wt% tert-butanol

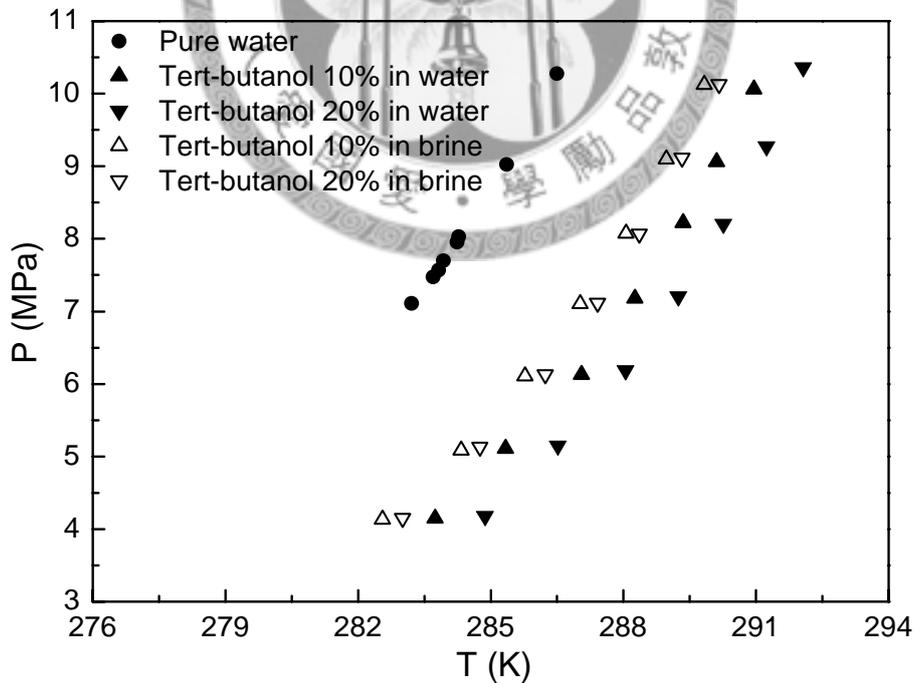


Fig. 4-25、Comparison of equilibrium point data of CH_4 hydrate system、 CH_4 + tert-butanol hydrate system and CH_4 + tert-butanol + brine hydrate system

參考文獻

- Afzal, W., Mohammadi, A.H., Richon, D., Experimental measurements and predictions of dissociation conditions for carbon dioxide and methane hydrates in the presence of triethylene glycol aqueous, *J. Chem. Eng. Data*, 52, 2053-2055 (2007).
- Afzal, W., Mohammadi, A. H., Richon, D., Experimental measurements and predictions of dissociation conditions for methane, ethane, propane and carbon dioxide simple hydrates in the presence of diethylene glycol aqueous solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 53 663-666 (2008).
- Anderson, F. E., Prausnitz, J. M., Inhibition of gas hydrates by methanol, *AIChE J.*, 32, 1321-1333 (1986).
- Bishnoi, P. R., Dholabhai, P.D., Experimental study on propane hydrate equilibrium conditions in aqueous electrolyte solutions, *Fluid Phase Equilib.*, 83, 455-462 (1993).
- Bishnoi, P. R., Dholabhai, P.D., Equilibrium conditions for hydrate formation for a ternary mixture of methane, propane and carbon dioxide, and a natural gas mixture in the presence of electrolytes and methanol, *Fluid Phase Equilib.*, 158-160, 821-827 (1999).
- Cohen, J. M., Wolf, P. F., Young, W. D., Enhanced hydrate inhibitors : powerful synergism with glycol ethers, *Energy Fuels*, 12, 216–218 (1998).
- De Roo, J. L., Peters, C.J., Lichtenthaler, R. N., Diepen, G. A. M., Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure, *AIChE J.*, 29, 651-667 (1983).
- Dholabhai, P.D., Englezos, P., Kalogerakis, N., Bishnoi, P.R., Equilibrium conditions for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions, *Can. J. Chem. Eng.*, 69, 800-805 (1991).

- Elgibaly, A., Elkamel, A., Optimal hydrate inhibition policies with the aid of neural networks, *Energy Fuels*, 13, 105–113 (1999).
- Englezos, P., Bishnoi, P.R., Prediction of gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions, *AIChE J.*, 34, 1718-1721 (1988).
- Ganji, H., Manteghian, M., Sadaghiani zadeh, K., Omidkhah, M. R., Mofrad, H. R., Effect of different surfactants on methane hydrate formation rate, stability and storage capacity, *Fuel*, 86, 434-441 (2007).
- Gnanendran, N., Amin, R., Equilibrium hydrate formation conditions for hydrotrope -water-natural gas system , *Fluid Phase Equilib.*, 221, 175-187 (2004).
- Gudmundsson, J.S., Parlaktuna, M., Khokhar, A.A., Storing natural gas as frozen hydrates, *SPE Prod. Fac.*, 69–73 (1994).
- Hammerschmidt, E.G., Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 26, 851–855 (1934).
- Han, X., Wang, S., Chen, X., Liu, F., Surfactant accelerates gas hydrate formation, In: *Proceedings fourth International conference on natural gas hydrates*, Yokohama, Japan, 1036–1039, (2002).
- Hara, T., Hashimoto, S., Sugahara, T., Ohgaki, K., Large pressure depression of methane hydrate by adding 1,1-dimethylcyclohexane, *Chem. Sci. Eng.*, 60, 3117-3119 (2005).
- Heriot – Watt University Hydrate model, <http://www.pet.hw.ac.uk/research/hydrate/>, (2008).
- Holder, G.D., Corbin, G., Papadopoulos, K.D., Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon, and krypton, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19, 282-286 (1980).

- Huo, Z., Hester, K., Miller, K.T., Sloan, E.D., Methane Hydrate Nonstoichiometry and Phase Diagram, *AIChE J.*, 49, 1300-1306 (2003).
- Hyndman, R.D., Dallimore, S.R., Natural Gas Hydrate Studies in Canada, *Canadian Society of Exploration Geophysicists*, 26, 11-20 (2001).
- Imai, S., Okutani, K., Ohmura, R., Mori, Y. H., Phase equilibrium for clathrate hydrates formed with difluoromethane + either cyclopentane or tetra-n-butylammonium bromide, *J. Chem. Eng. Data.*, 50, 1783-1786 (2005).
- Imai, S., Miyake, K., Ohmura, R., Mori, Y. H., Phase equilibrium for clathrate hydrates formed with difluoromethane or krypton, each coexisting with fluorocyclopentane, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 2222-2224 (2006).
- Jager, M. D., De Deugd, R. M., Peters, C. J., De Swaan Arons, J., Sloan, E. D., Experimental determination and modeling of structure II hydrate in mixtures of methane + water + 1,4-dioxane, *Fluid Phase Equilib.*, 165, 209-223 (1999).
- Jager, M.D., Peters, C.J., Sloan, E.D., Experimental determination of methane hydrate stability in methanol and electrolyte solutions, *Fluid Phase Equilib.*, 193, 17-28 (2002).
- Kalogerakis, N., Jamaluddin, A. K. M., Dholabhai, P. D., Bishnoi, P. R., Effects of surfactants on hydrate formation kinetics, *Society of Petroleum Engineers*, 25188, 375-383 (1993).
- Kang, S. P., Lee, H., Recovery of CO₂ from flue gas using gas Hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4397-4400 (2000).
- Karaaslan, U., Uluneye, E., Parlaktuna, M., Effect of an anionic surfactant on different type of hydrate structures, *J Pet. Sci. Eng.*, 35, 49-57 (2002).

- Kelland, M. A., Svartaas, T. M., Ovsthus, J., Tomita, T., Chosa, J., Studies on some zwitterionic surfactant gas hydrate anti-agglomerants, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 4048-4059 (2006).
- Kelland, M. A., Svartaas, T. M., Andersen, L. D., Gas hydrate anti-agglomerant properties of polypropoxylates and some other demulsifiers, *J. Pet. Sci. Eng.*, 64, 1-10 (2009).
- Khokhar, A. A., Gudmundsson, J. S., Sloan, E. D., Gas storage in structure H hydrates, *Fluid Phase Equilib.*, 150-151, 383-392 (1998).
- Kozaki, T., Takeya, S., Ohmura, R., Phase equilibrium and crystallographic structures of clathrate hydrates formed in methane + 2,2-dimethylpentane + water system, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 2820-2823 (2008).
- Kvenvolden, K.A., Methane hydrate – a major reservoir of carbon in the shallow geosphere, *Chem. Geol.*, 71, 41–51 (1988).
- Lee, J. D., Wu, H., Englezos, P., Cation starches as gas hydrate kinetic inhibitors, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 6548-6555 (2007).
- Lederhos, J. P., Long, J.P., Sum, A., Christiansen, R.L., Sloan, E.D., Effective kinetic inhibitors for natural gas hydrates, *Chem. Eng. Sci.*, 51, 1221-1229 (1996).
- Maekawa, T., Equilibrium conditions for clathrate hydrates formed from methane and aqueous propanol solutions, *Fluid Phase Equilib.*, 267, 1-5 (2008).
- Makogon, Y.F., Natural gas hydrates: the state of study in the user and perspectives for its use, In: Third chemical congress of North America, Toronto, Canada, (1988).
- Mohammadi, A. H., Richon, D., Experimental gas hydrate dissociation data for methane, ethane, and propane + 2-propanol aqueous solution and methane + 1-propanol aqueous systems, *J. Chem. Eng. Data*, 52, 2509-2010 (2007).

Mohammadi, A. H., Afzal, W., Richon, D., Experimental data and predictions of dissociation conditions for ethane and propane simple hydrates in the presence of distilled water and methane, ethane, propane, and carbon dioxide simple hydrates in the presence of ethanol aqueous solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 73-76 (2008^a).

Mohammadi, A. H., Afzal, W., Richon, D., Experimental data and predictions of dissociation conditions for ethane and propane simple hydrates in the presence of methanol, ethylene glycol, and triethylene glycol aqueous solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 683-686 (2008^b).

Mooijer-van den Heuvel, M. M., Peters, C. J., De Swaan Arons, J., Influence of water-insoluble organic components on the gas hydrate equilibrium conditions of methane, *Fluid Phase Equilib.*, 172, 79-91 (2000).

Mooijer-van den Heuvel, M. M., Peters, C. J., De Swaan Arons, J., Gas hydrate phase equilibria for propane in the presence of additive components, *Fluid Phase Equilib.*, 193, 245-259 (2002).

Moshfeghian, M., Maddox, R.N., Method predicts hydrates for high-pressure gas streams, *Oil Gas J.*, 78-81 (1993).

Nakamura, T., Makino T., Sugahara, T., Ohgaki K., Stability boundaries of gas hydrates helped by methane—structure-H hydrates of methylcyclohexane and cis- 1,2-dimethylcyclohexane, *Chem. Eng. Sci.*, 58, 269-273, (2003).

Nasrifar, K.H., Moshfeghian, M., Maddox, R.N., Prediction of equilibrium conditions for gas hydrate formation in the mixtures of both electrolytes and alcohol, *Fluid Phase Equilib.*, 146, 1-13 (1998).

Ng, H. J., Robinson, D. B., The measurement and prediction of hydrate formation in liquid hydrocarbon-water systems, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 293-298 (1976).

- Ng, H.J., Robinson, D.B., Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol, *Fluid Phase Equilib.*, 21, 145–155 (1985).
- Ng, H. J., Robinson, D.B., New developments in the measurement and prediction of hydrate formation for processing needs, *Ann.NY Acad. Sci.*, 715, 450-462 (1994).
- Ohmura, R., Uchida, T., Takeya, S., Nagao, J., Minagawa, H., Ebinuma, T., Narita, H., Phase equilibrium for structure-H hydrates formed with methane and either pinacolone (3,3-dimethyl-2-butanone) or pinacolyl alcohol (3,3-dimethyl-2-butanol), *J. Chem. Eng. Data*, 48, 1337-1340 (2003).
- Ohmura, R., Takeya, S., Uchida, T., Ebinuma, T., Clathrate hydrate formed with methane and 2-propanol : confirmation of structure II hydrate formation, *Ind. Chem. Res.*, 43, 4964-4966 (2004).
- Ohmura, R., Matsuda, S., Takeya, S., Ebinuma, T., Narita, H., Phase equilibrium for structure-H hydrates formed with methane and methyl-substituted cyclic ether, *Int. J. Thermophys.*, 26, 1515-1523 (2005).
- Ohmura, R., Takeya, S., Maekawa, T., Uchida, T., Phase equilibrium for structure-H hydrate formed with krypton and 2,2-dimethylbutane, *J. Chem. Eng. Data*, 51, 161-163 (2006).
- Ostergaard, K. K., Tohidi, B., Burgass, R. W., Danesh, A., Todd, A. C., Hydrate equilibrium data of multicomponent system in the presence of structure-II and structure-H heavy hydrate formers, *J. Chem. Eng. Data*, 46, 703-708 (2001).
- Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., Dissociation pressures of gas hydrates formed by gas mixtures, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 11, 26-35 (1972).
- Saito, S., Kawasaki, T., Okui, T., Kondo, T., Hiraoka, R., Methane Storage in Hydrate Phase with Soluble Guests, In: *Proceedings of the 2nd International Conference On*

National Gas Hydrates, Toulouse, France, (1996).

Seo, Y. T., Kang, S. P., Lee, H., Experimental determination and thermodynamic modeling of methane and nitrogen hydrates in the presence of THF, propylene oxide, 1,4-dioxane and acetone, *Fluid Phase Equilib.*, 189, 99-110 (2001).

Seo, Y., Lee, H., A new hydrate-based recovery process for removing chlorinated hydrocarbons from aqueous solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 3386-3390 (2001).

Seo, Y., Kang, S. P., Lee, S., Lee, H., Experimental measurements of hydrate phase equilibria for carbon dioxide in the presence of THF, propylene oxide, and 1,4-dioxane, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 2833-2837 (2008).

Sloan, E. D., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, (1998).

Sloan, E. D., Koh, C.A., *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3rd ed., Taylor & Francis Group, LLC, (2008).

Stern, L., Circone, S., Kirby, S., Durham, W., Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm, *J. Phys. Chem. B*, 105, 1756-1762 (2001).

Stewart, P. B., Munjal, P., Solubility of carbon dioxide in pure water, synthetic sea water, and synthetic sea water concentrates at -5.deg. to 25.deg. and 10- to 45-atm. pressure, *J. Chem. Eng. Data*, 15, 67-71 (1970).

Sun, Z.G., Wang, R.Z., Ma, R.S., Guo, K.H., Fan, S.S., Natural gas storage in hydrate with the presence of promoters, *Energy Conv. Manag.*, 44, 2733-2742 (2003).

Takeya, S., Yasuda, K., Ohmura, R., Phase equilibrium for structure II hydrates formed with methylfluoride coexisting with cyclopentane, fluorocyclopentane, cyclopentene, or tetrahydropyran, *J. Chem. Eng. Data*, 53, 531-534 (2008).

Yousif, M.H., Young, D.B., A simple thermodynamic model to predict the hydrate temperature suppression in aqueous solutions of salts and alcohol, Proceedings of 73rd GPA Annual Convention, 94-99 (1994).

Zhong, Y., Rogers, R., Surfactant effects on gas hydrate formation, Chem. Eng. Sci., 55, 4177-4187 (2000).

鄧瑞彬，天然氣水合物採收技術之研究，國立成功大學資源工程研究所碩士論文，(2003).

鐘三雄、張碩芳，甲烷氣水包合物的研究調查回顧與展望，經濟部中央地質調查所彙刊，第 14 號，35-82，(2001).

鐘三雄、劉家瑄，新型潔淨能源天然氣水合物，科學發展，412期，(2007).

鐘三雄、王詠絢、陳松春、陳柏淳、費立沅，未來新能源—台灣西南海域的可燃冰(天然氣水合物)資源，(2007).

孫志高、石磊、樊栓獅、郭開華、王如竹，氣體水合物相平衡測定方法研究，石油與天然氣化工，164-166 (2001).