

文章编号: 1003-9015(2016)06-1241-08

## 不同浓度 TBAB 半笼型水合物法分离沼气中 CO<sub>2</sub> 过程的研究

臧小亚<sup>1,2,3</sup>, 梁德青<sup>1,2,3</sup>, 吴能友<sup>4</sup>

- (1. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640; 4. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266000)

**摘要:** 沼气是含 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的混合气, 它的利用需要去除杂质 CO<sub>2</sub>。四丁基溴化铵(TBAB)半笼型水合物法分离 CO<sub>2</sub> 是一种新型分离技术。研究了在不同 TBAB 水溶液浓度体系中, 摩尔比为 50:50 的 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气水合物在 277 K 和 5 MPa 条件下的生成过程及 CO<sub>2</sub> 的分离效果。结果表明, 当 TBAB 水溶液质量浓度为 0.79% 和 1.57% 时, 水合物生成过程存在“二次生成”现象。当 TBAB 的浓度为 0.79% 和 2.91% 时, 气体消耗量为 0.42 mol, 大于其它的 TBAB 水溶液浓度条件下体系的气体消耗量。综合得出, CO<sub>2</sub> 分离效果并非与 TBAB 水溶液浓度呈比例, 而是存在一个最佳的 TBAB 浓度最适宜 CO<sub>2</sub> 气体的分离。在实验条件下, 当 TBAB 水溶液质量浓度为 1.57% 时, 有效反应时间最短且 CO<sub>2</sub> 分离效果最好。

**关键词:** 水合物; CO<sub>2</sub> 分离; 四丁基溴化铵(TBAB); 沼气

中图分类号: TE64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2016.06.002

## CO<sub>2</sub> Removal from Simulated Biogas Using Semi-Clathrate Hydrates of Different Concentration Tetra-*n*-Butyl Ammonium Bromide Aqueous Solutions

ZANG Xiao-ya<sup>1,2,3</sup>, LIANG De-qing<sup>1,2,3</sup>, WU Neng-you<sup>4</sup>

- (1. CAS Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China; 3. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 4. Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266000, China)

**Abstract:** Semi-clathrate hydrates of tetra-*n*-butyl ammonium bromide (TBAB) offer potential solution for CO<sub>2</sub> separation from biogas. In this work, binary CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas hydrate formation processes in different concentration TBAB aqueous solutions were examined under 277 K and 5 MPa. The composition change in residual gas phase is continually analyzed during the hydrate formation process, which showed “second formation” phenomenon when the concentrations of the TBAB aqueous solution are 0.79% and 1.57%. The maximum gas consumption is 0.42 mol with TBAB aqueous solution concentrations of 0.79% and 2.91%. CO<sub>2</sub> separation factor is not proportional to TBAB solution concentration, and there is an optimum TBAB concentration for CO<sub>2</sub> separation. When the TBAB aqueous solution concentration is 1.57%, the effective reaction time is the shortest with the best CO<sub>2</sub> separation performance.

**Key words:** gas hydrate; CO<sub>2</sub> separation; tetra-*n*-butyl ammonium bromide(TBAB); biogas

### 1 前言

沼气的主要成分是由 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 混合组成, CH<sub>4</sub> 的摩尔含量一般介于 50%~70%, CO<sub>2</sub> 的摩尔含量介

收稿日期: 2016-03-23; 修订日期: 2016-06-16。

基金项目: 国家自然科学基金(51676197, 41276043, 51206169); 国家海洋地质专项项目(GHZ2012006003); 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGZD-EW-301); 国家高技术研究发展计划项目(2012AA061403-03)。

作者简介: 臧小亚(1983-), 女, 河南漯河人, 中国科学院广州能源研究所副研究员, 博士。通讯联系人: 梁德青, E-mail: liangdq@ms.giec.ac.cn

于 30%~50%<sup>[1]</sup>。因此在沼气利用的过程中,去除 CO<sub>2</sub> 是一个必须的步骤及难题。传统的去除沼气中 CO<sub>2</sub> 的方法主要有低温分馏法、化学吸附法、物理吸收法以及膜分离法等。但是在实际的工业应用中,这些方法都各自存在不同的缺点,例如重污染、大能耗、高成本以及分离容量小等。因此,有必要研究一种有别于传统方法的全新高效且经济实用的分离技术。

天然气水合物是一种非化学计量的笼型晶体化合物,常常在低温和高压的条件下形成,不同的客体分子可以形成不同的天然气水合物<sup>[2]</sup>。水合物法分离混合气(HBGS-hydrate based gas separation)的基本原理为利用混合气中不同气体组分形成水合物的温压条件不同<sup>[3-5]</sup>,通过控制温度、压力等条件使容易生成水合物的气体尽可能多的参与生成水合物,难生成水合物的气体留在气相,从而实现提纯或净化某种气体的目的。水合物法分离 CO<sub>2</sub> 需要首先将混合气体增压,然后再利用水合反应进行分离。目前,水合物法气体分离技术主要应用于烟道气及电厂气中的 CO<sub>2</sub> 分离<sup>[6-10]</sup>,而关于水合物法分离沼气中的 CO<sub>2</sub> 的研究还相对比较少。同时水合物法分离 CO<sub>2</sub> 的过程也存在一些问题,例如操作压力高,水合反应速率低,CO<sub>2</sub> 分离效果不佳等,需要合适的添加剂才能克服这些缺陷。

四丁基溴化铵(TBAB)是一种季铵盐,它的阴离子 Br<sup>-</sup> 能与水结合形成半笼型水合物,阳离子 TBA<sup>+</sup> 可以作为客体分子进入水合物笼。TBAB 是典型的离子型表面活性剂<sup>[11,12]</sup>,能显著降低 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气水合物的相平衡条件,具有热力学添加剂和动力学添加剂的双重效果,因此,它可以作为添加剂应用在水合物法 CO<sub>2</sub> 气体分离中<sup>[13-15]</sup>。目前关于 TBAB 在烟道气气体分离中的应用已有较多研究<sup>[16,17]</sup>,而关于 TBAB 在 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气分离中的应用还相对比较少。Mohammadi<sup>[18]</sup>测定了不同 TBAB 浓度(5%(wt)和 30%(wt))中 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气(摩尔比 60:40)的相平衡条件,结果表明两种浓度的 TBAB 水溶液均能有效降低 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 水合物的相平衡条件。樊栓狮等<sup>[19-21]</sup>分别研究了纯水体系, TBAB 水溶液体系及离子液体 1-乙基-3 甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIm]BF<sub>4</sub>)+TBAB 体系中 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气(摩尔比 67:33)水合物的生成过程及 CO<sub>2</sub> 的分离效果,结果表明, TBAB 对水合物法分离 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气中 CO<sub>2</sub> 有促进作用,当采用 1200 ppm 的 [BMIm]BF<sub>4</sub> 离子溶液与 TBAB 结合作为共同添加剂时, CO<sub>2</sub> 分离效果较好,水合物反应后气相中 CH<sub>4</sub> 的含量最高可以达到 84%。这些研究结果说明,利用 TBAB 半笼型水合物法分离 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气中的 CO<sub>2</sub> 是可行的,但是目前的研究比较少,而且集中在单一的 TBAB 水溶液浓度中,并未研究不同的 TBAB 水溶液浓度对 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气水合物的生成过程及 CO<sub>2</sub> 分离效果的影响。因此本文重点研究不同浓度的 TBAB 水溶液中 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气水合物的生成过程,分析 TBAB 浓度对混合气水合物生成动力学特征及 CO<sub>2</sub> 分离效果的影响,得出 TBAB 水溶液浓度与 CO<sub>2</sub> 分离效果的依变关系。

## 2 实验部分

### 2.1 实验装置及材料

实验装置如图 1 所示,装置主要由气体管路、真空泵、可控温度水浴和不锈钢反应釜所组成。反应釜体是实验装置的主体部分,采用 316<sup>#</sup> 不锈钢制成,反应釜内部容积为 500 cm<sup>3</sup>,最大承受压力为 15 MPa。反应釜前后各有一个透明玻璃视窗,可以在反应中随时观测反应釜内的状态。

反应釜内设有 Pt-100 温度传感器,分别监测反应釜内气相以及液相的温度,温度压力传感器的精度为 ±0.1 K。反应釜内气相设有压力传感器,监测气相压力的变化,压力传感器精度为 ±0.01 MPa。反应釜内设有机械搅拌装置,保证水合物反应过程中的气液界面充分接触,以促进水合物的生成。

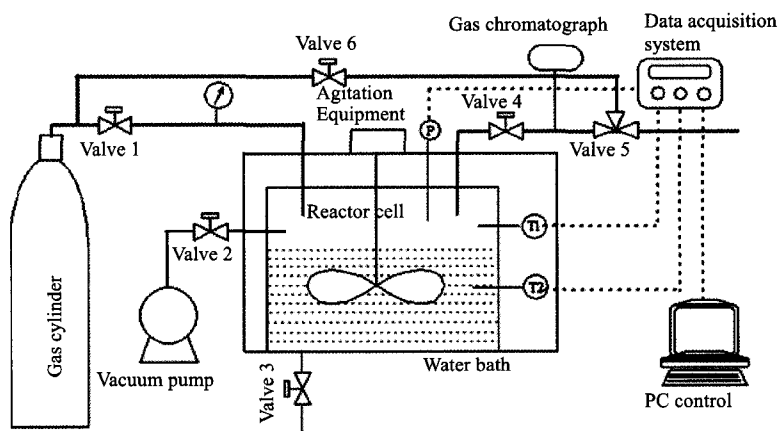


图 1 实验装置简图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

实验所采用的CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的混合气体是采用高纯CO<sub>2</sub>(99.99%)和高纯CH<sub>4</sub>(99.99%)配比而成,二者的摩尔比例为0.5/0.5,气体购自广州市谱源气体厂。由于水合物的生成过程需要在较高的压力下进行,因此实验中采用高压气体,实际应用中需要对沼气进行提前增压。四丁基溴化铵(TBAB)采购自上海润捷化学有限公司,纯度为>99.9%。所用蒸馏水为实验室自制。

## 2.2 实验流程

首先,按照不同比例配制好实验所用的TBAB水溶液,同时冲洗反应釜并自然风干。然后将反应釜与气体管路连接,打开真空泵,对反应系统抽真空约10 min。待反应釜内真空度接近-0.1 MPa时,利用负压将250 mL配置好的TBAB水溶液吸入反应釜内,并再次进行抽真空约5 min。然后打开进气阀门,缓慢进气,当进气压力达到实验所需压力时,停止进气,关闭阀门。由于进气过程会引起反应釜内温度的上升,因此,进气过程应保持缓慢。当反应釜内气体压力以及温度都保持恒定时,打开机械搅拌装置,开始水合物生成反应。在反应的过程中,每隔一段时间就会对反应釜内气相组分进行采样分析,判断此时反应釜内气相中CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的摩尔比例。采样采用体积为10 mL的采样袋,反应过程中共计采样约140 mL(0.006 mol),相对于反应初始时气体的量来说,基本可以忽略不计。反应过程中,反应釜内气体的温度及压力值均由Agilent数据采集仪进行采集。

## 2.3 气体消耗量的计算

根据反应釜内气相的温度以及压力值,可以利用气体状态方程计算此时反应釜内的气体量。

$$n_g = \frac{VP}{ZRT} \quad (1)$$

其中, $V$ 是反应釜内气体所占据的体积,本实验中气体体积为250 cm<sup>3</sup>; $P$ 是气相的压力; $T$ 是气相的温度; $R$ 是气体常数, $R = 8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ; $Z$ 是压缩因子,可以通过Pitzer's方程<sup>[22]</sup>来得到。

反应进行中某一时刻 $t$ 时反应釜中的剩余气体量 $n_g^t$ 可以通过同样的方法获得,因此,反应消耗的气体体积可以通过反应初始时釜内气体量 $n_g^0$ 与 $n_g^t$ 的差值获得。

$$\Delta n_g^t = n_g^0 - n_g^t \quad (2)$$

## 2.4 CO<sub>2</sub>气体分离系数

为了评价水合物法分离CO<sub>2</sub>的效果,文章中定义了CO<sub>2</sub>气体的分离系数 $x$ ,如式(3)所示。

$$x = \frac{y_{\text{CH}_4,\text{g}}/y_{\text{CO}_2,\text{g}}}{y_{\text{CH}_4,\text{f}}/y_{\text{CO}_2,\text{f}}} \quad (3)$$

其中, $y_{\text{CH}_4,\text{g}}$ 为反应结束后气相中CH<sub>4</sub>的摩尔比例, $y_{\text{CO}_2,\text{g}}$ 为反应结束后气相中CO<sub>2</sub>的摩尔比例, $y_{\text{CH}_4,\text{f}}$ 为反应初始气相中CH<sub>4</sub>的摩尔比例, $y_{\text{CO}_2,\text{f}}$ 为反应初始气相中CO<sub>2</sub>的摩尔比例。当 $x > 1$ 时,该方法具有CO<sub>2</sub>分离效果,且 $x$ 值越大,分离效果越好。

## 3 结果与讨论

通过以前的研究可以得知,不同的温度压力条件下,TBAB水溶液的浓度能显著改变CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气水合物生成的相平衡条件,对CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气水合物的生成过程具有明显的影响规律。而在纯水体系中,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气水合物生成条件相对比较苛刻,当温度为277 K时,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气水合物相平衡条件约为2.5 MPa。实际应用中,沼气的压力比较低,为了促进水合物的快速生成,增加CO<sub>2</sub>的分离效果,可以先对沼气进行增压,然后进行水合物法CO<sub>2</sub>分离过程。因此,在本实验中,为促进CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气水合物的快速生成,选用较大的驱动力(大于2.5 MPa)。固定温度和压力条件,研究在5 MPa以及277 K时,不同的TBAB水溶液浓度对CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气水合物生成过程的影响,其中反应釜内气体和液体占据的体积比为1:1。表1总结了实验的条件及实验结果。实验主要研究了TBAB浓度从0.05%到20.0%时,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气水合物的生成过程特性、气体消耗量及CO<sub>2</sub>的分离系数。为了比较分析,表1中列出了相同的温压条件下纯水中CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气的实验结果。从表1中可以得出,气体消耗量及CO<sub>2</sub>分离

系数并非与 TBAB 的浓度呈正比, 存在一个最佳的 TBAB 浓度使得气体消耗量最大和  $\text{CO}_2$  分离效果最好。当 TBAB 水溶液质量浓度为 1.57% 时,  $\text{CO}_2$  分离系数最高。过大的 TBAB 水溶液浓度虽然能显著降低  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气水合物的相平衡条件, 但是同时会削弱  $\text{CO}_2$  的分离效果。

### 3.1 水合物生成过程 $P$ - $T$ 变化

实验中为了使水合物反应

充分进行, 实验时间进行了 1 h, 在这个时间段内, 所有浓度的 TBAB 水溶液体系中,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气水合物的生成过程都进行完毕。由于不同浓度 TBAB 水溶液中  $\text{CO}_2$  及  $\text{CH}_4$  的水合物相平衡条件都有所不同, 因此, 在不同的 TBAB 水溶液浓度体系中, 混合气水合物的生成过程也有很大区别。当 TBAB 浓度较低如 0.79% 和 1.57% 时, 水合物生成过程皆存在两次明显的温升过程, 这说明体系内水合物存在二次大量的放热现象。而在其余的 TBAB 浓度体系中却并未发现这个规律。为方便阐述, 本文分别选取 TBAB 浓度为 1.57% 和 4.76% 的体系中水合物生成过程的  $P$ - $T$  变化规律来表征, 对比水合物生成过程中的不同现象。如图 2(a)所示为典型的水合物二次生成过程, 反应开始后, 反应釜内的温度迅速上升至 278.4 K 附近, 然后下降, 在此阶段内可以看出反应釜内气相压力下降的幅度变缓。当温度下降至 278 K 时, 压力下降幅度变大, 大量水合物二次生成, 此时, 反应釜内温度再次上升至 278.4 K, 并保持了大约 5 min 后开始慢慢下降。这个水合物的二次生成现象说明了在混合气水合物的生成过程中, 存在两次大量的放热过程。首先, TBAB 与水反应生成半笼型水合物, 阴离子通过氢键与水结合形成半笼型水合物结构,  $\text{TBA}^+$  阳离子作为客体分子进入水合物笼中, 同时, 大量气体溶解进入 TBAB 水溶液中, 生成水合物。其次, 气相中的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  参与反应, 进入到水合物笼型结构中, 形成混合气水合物。由于水合物的生成过程是典型的放热反应, 因此这两个阶段水合物的生成过程均可以导致系统内温度的上升。而在其它浓度的 TBAB 水溶液体系中则未发现类似现象存在, 这说明在其它的 TBAB 水溶液浓度区间内, 水合物生成速度及气体消耗量比较集中, TBAB 半笼型水合物及  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气水合物几乎在同时生成, 并非按时间顺序先后生成, 没有明显的时间区分, 故而没有明显的二次温升现象, 如图 2(b)所示。

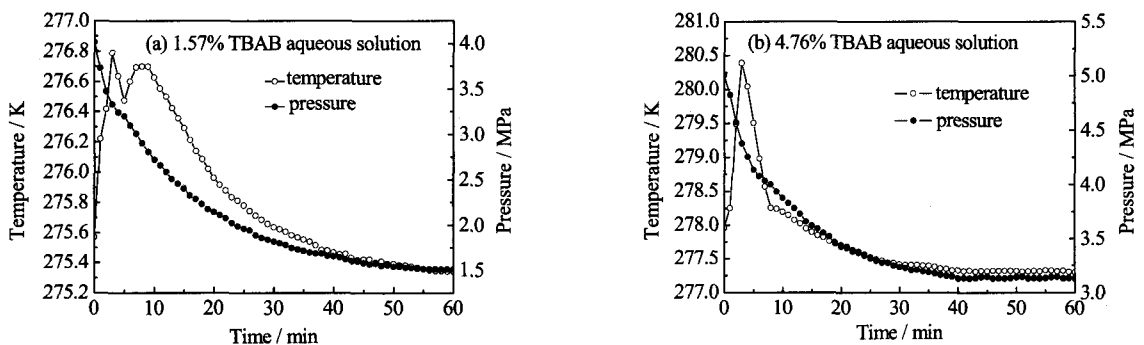


图2 不同浓度 TBAB 水溶液中,  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合气水合物生成过程  $P$ - $T$  变化规律

Fig.2  $P$ - $T$  profiles during hydrate formation in 1.57% and 4.76% TBAB aqueous solutions

引起这个现象的原因可能是由于 TBAB 水合物的半笼型结构与纯甲烷水合物的笼型结构不同,  $\text{Br}^-$  阴离子会参与水合物笼子的构建, 通过氢键与水结合形成半笼型水合物结构。而水合物的生成过程一般包括水合物笼的搭建过程以及气体等客体分子进入水合物笼的过程。当 TBAB 浓度较低时, TBAB 对混

表 1 实验条件及结果

Runs	TBAB mass concentration / %	$\Delta n_g$ / mol	$y_{\text{CH}_4, \text{g}}$	$y_{\text{CO}_2, \text{g}}$	$x$	$t_1$ / min
1	0.05%	0.43	68.84	31.16	2.21	54
2	0.1%	0.33	70.22	29.78	2.36	49
3	0.2%	0.40	71.39	28.61	2.50	47
4	0.4%	0.41	72.01	27.99	2.61	43
5	0.79%	0.42	72.31	27.69	2.58	41
6	1.57%	0.41	73.24	26.76	2.74	37
7	2.91%	0.42	71.36	28.64	2.49	49
8	4.76%	0.36	71.12	28.88	2.46	40
9	7.41%	0.34	71.04	28.96	2.45	44
10	9.09%	0.33	69.48	30.52	2.28	47
11	13.04	0.30	69.19	30.81	2.24	49
12	16.67%	0.20	60.58	39.42	1.54	20
13	20.00%	0.15	58.17	41.83	1.39	16

Note:  $\Delta n_g$ : gas consumption after hydrate formation completed,  $y_{\text{CH}_4, \text{g}}$ :  $\text{CH}_4$  gas ratio in gas phase after hydrate formation,  $y_{\text{CO}_2, \text{g}}$ :  $\text{CO}_2$  gas ratio in gas phase after hydrate formation,  $x$ :  $\text{CO}_2$  separation factor,  $t_1$ : efficient reaction time

合气水合物相平衡条件的影响比较小, TBAB 在水合物生成过程中起动力学促进剂的作用, 加快水合物笼子的构建速率。而水合物生成反应是典型的放热过程, 半笼型水合物笼型结构的搭建会释放出一定的热量, 然后气相中的混合气会大量进入水合物笼型结构生成混合气水合物, 由于 TBA<sup>+</sup> 阳离子占据水合物笼的数量比较少, 水合物中可以存储大量的气体, 从而使得体系温度再次上升。当 TBAB 浓度增加时, TBAB 会影响混合气水合物的相平衡条件, 使得水合物在温度更高压力更低的条件下生成。在实验条件下, 混合气驱动力比较大, 水合物笼型结构生成的同时大量的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气也参与反应生成水合物, 因此体系温度并未发生二次变化, 可以说水合物生成过程中未存在二次温升现象。

### 3.2 气体消耗量

TBAB 作为一种添加剂可以影响 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气水合物的相平衡条件, 从而改变体系生成水合物的驱动力。同时, Br<sup>-</sup> 阴离子可以参与水合物笼型结构的搭建, 而 TBA<sup>+</sup> 阳离子可以进入到水合物笼, 这些因素都会影响水合物生成过程中气体的消耗量。图 3 所示为不同浓度 TBAB 水溶液体系水合物生成过程中气体消耗量的变化。当 TBAB 的浓度为 0.79% 和 2.91% 时, 气体消耗量为 0.42 mol, 大于其它 TBAB 水溶液浓度条件下的气体消耗量。这个结果说明在当 TBAB 水溶液浓度为 0.79% 和 2.91% 时, TBA<sup>+</sup> 占据的半笼型水合物的笼型结构空间相对比较少, 而 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气客体分子占据的笼型比例较多。同时, 在这个 TBAB 浓度条件下, 最适宜于 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 生成水合物。当 TBAB 水溶液浓度为 20.00% 时, 水合物消耗量最小, 只有 0.15 mol。这是由于当 TBAB 水溶液浓度过高时, 有大量的半笼型水合物生成, 阳离子 TBA<sup>+</sup> 占据了大量的水合物笼, 因此, 气体可占据的水合物笼大幅减少, 导致气体消耗量降低。同时, 通过图 3 可以得知, 水合物生成过程的气体消耗量在初始的 30 min 内增加很快, 在反应的初始阶段反应速率比较大, 大量的气体参与水合物反应中。80% 以上的气体消耗量在这个阶段被水合物反应所消耗。伴随着反应的进行, 水合物反应速率越来越小, 气体消耗速率也大幅降低。

### 3.3 气相中 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 气体摩尔比例变化

从沼气合成气中分离 CO<sub>2</sub> 的最终目的是提纯 CH<sub>4</sub>, 减少气相中的 CO<sub>2</sub>。图 4 为不同浓度 TBAB 水溶液体系内, 水合物反应过程中 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 两种气体在气相中的组分比例变化。初始时 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的摩尔比例为 50/50, 伴随着反应的开始, CO<sub>2</sub> 摩尔比例快速降低, CH<sub>4</sub> 比例急剧升高。这是由于 CO<sub>2</sub> 的溶解度要远远大于 CH<sub>4</sub> 的溶解度, 当磁力搅拌打开时, 极大促进了气体与水的界面接触, 使得大量的 CO<sub>2</sub> 气体

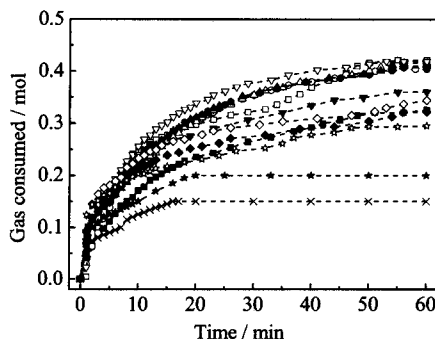


图3 不同浓度 TBAB 水溶液中 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气体消耗量

Fig.3 Gas consumption in different concentration TBAB aqueous solution systems

- 0.05%    ■ 0.10%    ○ 0.20%    ● 0.40%    △ 0.79%
- ▲ 1.57%    ▽ 2.91%    ▼ 4.76%    ◇ 7.41%    ◆ 9.09%
- ☆ 13.04%    ★ 16.67%    × 20.00%

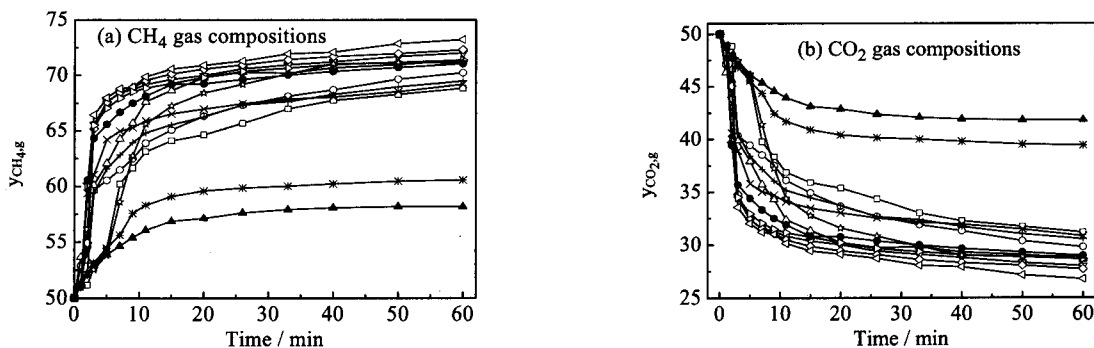


图4 水合物生成过程气相中 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的摩尔比例变化

Fig.4 Molar ratio changes of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> during hydrate formation

- 0.05% TBAB    ○ 0.10% TBAB    △ 0.20% TBAB    ▽ 0.40% TBAB    ◇ 0.79% TBAB    ◁ 1.57% TBAB    ▷ 2.91% TBAB
- ☆ 4.76% TBAB    ● 7.41% TBAB    + 9.09% TBAB    × 13.04% TBAB    \* 16.67% TBAB    ▲ 20.00% TBAB

溶解于溶液中。同时,在相同的温度下,CO<sub>2</sub>水合物的相平衡压力要低于CH<sub>4</sub>水合物的相平衡压力,因此,在同样的实验条件下,CO<sub>2</sub>水合物反应的驱动力要远大于CH<sub>4</sub>水合物的驱动力。这两种因素共同作用导致CO<sub>2</sub>的水合反应速率要大于CH<sub>4</sub>,促使CO<sub>2</sub>在初始阶段得到大量消耗,气相中CH<sub>4</sub>的含量相应增加。10 min后,CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的气体消耗速率差别逐渐缩小,40 min后二者的组分比例基本不发生变化,CO<sub>2</sub>的分离过程结束。

当TBAB水溶液浓度为1.57%时,水合反应结束后,气相中CH<sub>4</sub>的浓度最高,CO<sub>2</sub>的浓度最低,分别为73.24%和26.76%。当TBAB水溶液的浓度为16.67%和20.00%时,CO<sub>2</sub>的分离效果比较差,水合反应结束后,CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的摩尔比例变化很小,气相中CH<sub>4</sub>的摩尔比例分别为60.58%和58.17%。这个结果说明,当TBAB水溶液浓度超过一定比例后,虽然能有效降低CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气水合物生成水合物的相平衡条件,但是,由于半笼型水合物生成过程中TBA<sup>+</sup>占据了大量的水合物笼,留给CO<sub>2</sub>的笼型结构就相应减少,使得CO<sub>2</sub>参与水合物的量大大降低,从而削弱了CO<sub>2</sub>分离的能力。因此,对于不同的反应条件都存在一个最佳的TBAB水溶液浓度,在这个浓度下,水合物法分离CO<sub>2</sub>的效果最佳。

同时,从实验结果可以看出,虽然TBAB水溶液的浓度对CO<sub>2</sub>最终的分离效果有影响,但是对CO<sub>2</sub>分离过程中两种气体的组分变化规律影响不大。

### 3.4 有效反应时间

为了更好地表征水合物法分离CO<sub>2</sub>的效率,作者定义了一个有效反应时间。当反应釜内进气完毕且温度和压力稳定之后,开启机械搅拌装置,水合物反应开始,此时定义为 $t_0$ ,即水

合物反应开始的时间。当水合物反应进行到一定阶段,反应釜内的压力变化不大,每分钟内压力下降的幅度( $\Delta P \cdot \text{min}^{-1}$ )小于0.1 MPa时,认为水合物反应基本结束,此时定义为时间 $t_1$ 。 $t_1$ 即为有效反应时间,不同TBAB水溶液浓度条件下的 $t_1$ 如表2所示。

为方便阐述,将表中所列数据作图,如图5所示。当气体消耗量比较接近时, $t_1$ 较小则表示反应速率比较快。当气体消耗量与 $t_1$ 值均比较小时表示水合反应很快结束,CO<sub>2</sub>分离效果不佳。根据有效反应时间 $t_1$ 与气体消耗量可以计算得出水合反应的平均气体消耗量,即平均反应速率。从表2中的计算结果可以看出,当TBAB水溶液为1.57%时, $t_1$ 值为37 min,而气体消耗量为0.41 mol,这个实验条件下水合反应的平均气体消耗量最大,为 $1.11 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在这个浓度条件下,最适宜水合物的生成,CO<sub>2</sub>分离效果最好。因此,这个结果可以说明在一定的温度压力条件下,质量浓度为1.57%的TBAB水溶液最适宜用来分离摩尔比例为50/50的CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气体。

从本文的实验结果看,沼气中CO<sub>2</sub>的含量比较高,常见的其它气体分离技术,如吸附法及膜分离法等来说,这些技术都在沼气的分离上都存在一定的局限性,对CO<sub>2</sub>的分离效果有限,且CH<sub>4</sub>损失量比较

表2 不同TBAB水溶液浓度体系下水合反应有效反应时间及平均反应速率

Table 2 Efficient reaction times and mean reaction rates in different systems

No.	TBAB aqueous concentration / %	$\Delta n_g / \text{mol}$	$t_1 / \text{min}$	Mean reaction rate $\times 10^2 / \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
1	0.05	0.43	54	0.79
2	0.10	0.33	49	0.67
3	0.20	0.40	47	0.85
4	0.40	0.41	43	0.95
5	0.79	0.42	41	1.02
6	1.57	0.41	37	1.11
7	2.91	0.42	49	0.86
8	4.76	0.36	40	0.90
9	7.41	0.34	44	0.77
10	9.09	0.33	47	0.70
11	13.04	0.30	49	0.61
12	16.67	0.20	20	1.00
13	20.00	0.15	16	0.94

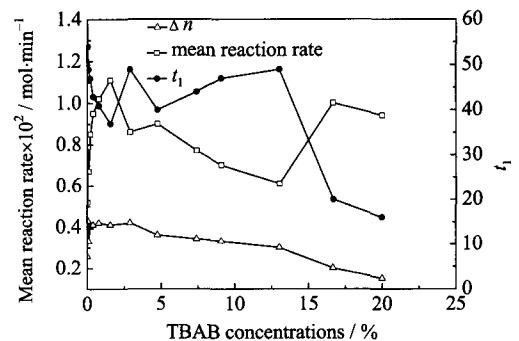


图5 水合反应有效反应时间及平均反应速率随TBAB水溶液浓度的变化

Fig.5 Profiles of efficient reaction time and mean reaction rate as a function of TBAB aqueous solution concentration

大, 工艺繁复, 因此水合物法具有一定的应用基础。

## 4 结 论

研究了不同浓度的 TBAB 水溶液中 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合气水合物的生成过程, 同时比较分析了 TBAB 水溶液浓度对混合气水合物生成过程的影响规律, 计算水合物反应过程中的气体消耗量, 并对水合物反应后气相中 CO<sub>2</sub> 及 CH<sub>4</sub> 的组分摩尔比例进行了分析。实验结果表明 TBAB 水溶液的浓度能显著影响水合物的生成过程, 在实验所用的 5 MPa 及 277 K 的条件下, 气体消耗量及 CO<sub>2</sub> 分离系数并非与 TBAB 的浓度成正比, 存在最佳的 TBAB 水溶液浓度使得 CO<sub>2</sub> 分离效果最好。当 TBAB 水溶液浓度为 0.79% 和 1.57% 时, 水合物反应过程中存在二次生成现象。同时, 当 TBAB 的浓度为 0.79% 和 2.91% 时, 气体消耗量为 0.42 mol, 大于其它浓度体系中的气体消耗量。当 TBAB 浓度为 1.57% 时, 水合反应过程所需的有效反应时间最短为 37 min, 且反应后气相中 CO<sub>2</sub> 的摩尔比例最高。综合考虑, 当 TBAB 水溶液浓度为 1.57% 时, 水合物反应消耗气体量较大, 反应有效时间最短, 水合反应结束后气相中 CH<sub>4</sub> 的摩尔比例为 73.24%, CO<sub>2</sub> 摩尔比例为 26.76%, CO<sub>2</sub> 分离系数为 2.74, 水合物法 CO<sub>2</sub> 分离效果最理想。而这个 TBAB 的关键浓度是半笼型水合物法分离 CO<sub>2</sub> 的应用基础, 因此, 在后续的研究中将继续对此 TBAB 水溶液浓度条件下不同 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 摩尔比例及不同温度压力体系中水合物法 CO<sub>2</sub> 分离的过程进行研究, 找到最佳的 CO<sub>2</sub> 分离条件。

### 符号说明:

$n_g$	— 气体摩尔量, mol	$y_{CO_2}$	— 气相中 CO <sub>2</sub> 的摩尔比例
$\Delta n_g$	— 气体消耗量, mol	$y_{CH_4}$	— 气相中 CH <sub>4</sub> 的摩尔比例
$P$	— 气相压力, MPa	$Z$	— 压缩因子
$R$	— 气体常数, $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	下标	
$t_1$	— 有效反应时间	0	— 初始时刻
$T$	— 气相温度, K	f	— 反应初始时气相
$V$	— 反应釜内气体所占据的体积, cm <sup>3</sup>	g	— 反应结束后气相
$x$	— CO <sub>2</sub> 气体的分离系数	t	— $t$ 时刻

### 参考文献:

- [1] Jiang J W. Charged soc metal-organic framework for high-efficacy H<sub>2</sub> adsorption and syngas purification: atomistic simulation study [J]. *AIChE Journal*, 2009, 55(9): 2422-2432.
- [2] Sloan E D, Koh C A. *Clathrate hydrates of natural gases* [M]. 3rd ed. New York: CRC Press, Taylor & Francis group, 2008.
- [3] Duc N H, Chauvy F, Herri J M. CO<sub>2</sub> capture by hydrate crystallization- a potential solution for gas emission of steelmaking industry [J]. *Energy Conversion and Management*, 2007, 48(4): 1313-1322.
- [4] SUN Qiang (孙强), LIU Ai-xian (刘爱贤), GUO Xu-qiang (郭绪强). Experimental study on separation of syngas via hydrate formation (水合物法分离合成气实验研究) [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2010, 24(5): 739-744.
- [5] Wang Y H, Lang X M, Fan S S. Hydrate capture CO<sub>2</sub> from shifted synthesis gas, flue gas and sour natural gas or biogas [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(1): 39-47.
- [6] LI Xiao-sen (李小森), LU Tao (鲁涛). Present development situation of techniques separating carbon dioxide separation techniques infrom flue gas separation (二氧化碳分离技术在烟气分离中的发展现状) [J]. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2009, 29(4): 25-30.
- [7] Linga P, Kumar R, Englezos P. The clathrate hydrate process for post and precombustion capture of carbon dioxide [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3): 625-629.
- [8] Kang S P, Lee H. Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gas using gas hydrate: thermodynamic verification through phase equilibrium measurements [J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(20): 4397-400.
- [9] Linga P, Kumar R, Lee J D, *et al.* A new apparatus to enhance the rate of gas hydrate formation: application to capture of carbon dioxide [J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2010, 4(4): 630-637.
- [10] CHEN Guang-yin (陈广印), SUN Qiang (孙强), GUO Xu-qiang (郭绪强), *et al.* Experimental study on the continuous separation process of coal bed methane via forming hydrate (水合物法连续分离煤层气实验研究) [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities* (高校化学工程学报), 2013, 27(4): 561-566.

- [11] Shimada W, Ebinuma T, Oyama H, *et al.* Free-growth forms and growth kinetics of tetra-*n*-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate crystals [J]. **Journal of Crystal Growth**, 2005, 274(1-2): 246-250.
- [12] Arjmandi M, CHapoy A, Tohidi B. Equilibrium data of hydrogen, methane, nitrogen, carbon dioxide, and natural gas in semi-clathrate hydrates of tetrabutyl ammonium bromide [J]. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2007, 52(6): 2153-2158.
- [13] Kamata Y, Oyama H, Shimada W, *et al.* Gas separation method using tetra-*n*-butyl ammonium bromide semi-clathrate hydrate [J]. **Japanese Journal of Applied Physics**, 2004, 43(1): 362-365.
- [14] Lee S, Park S, Lee Y, *et al.* Guest gas enclathration in semiclathrates of tetra-*n*-butyl ammonium bromide: stability condition and spectroscopic analysis [J]. **Langmuir**, 2011, 27(17): 10597-10603.
- [15] Lee S, Lee Y, Park S, *et al.* Thermodynamic and spectroscopic identification of guest gas enclathration in the double tetra-*n*-butyl ammonium fluoride semiclathrates [J]. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2012, 116(30): 9075-9081.
- [16] Fan S S, Li S F, Wang J Q, *et al.* Efficient capture of CO<sub>2</sub> from simulated flue gas by formation of TBAB or TBAF semiclathrate hydrates [J]. **Energy Fuels**, 2009, 23(8): 4202-4208.
- [17] Li S F, Fan S S, Wang J Q, *et al.* CO<sub>2</sub> capture from binary mixture via forming hydrate with the help of tetra-*n*-butyl ammonium bromide [J]. **Journal of Natural Gas Chemistry**, 2009, 18(1): 15-20.
- [18] Mohammadi A H, Eslamimanesh A, Richon D. Semi-clathrate hydrate phase equilibrium measurements for the CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>+tetra-*n*-butyl ammonium bromide aqueous solution system [J]. **Chemical Engineering Science**, 2013, 94(3): 284-290.
- [19] NIE Jiang-hua (聂江华), FAN Shuan-shi (樊栓狮), LANG Xue-mei (郎雪梅), *et al.* Quick capture of CO<sub>2</sub> from natural gas with hydrate (水合物法快速脱除天然气中二氧化碳) [J]. **Modern Chemical Industry (现代化工)**, 2011, 31(S2): 45-51.
- [20] Fan S S, Li Q, Nie J H, *et al.* Semiclathrate hydrate phase equilibrium for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas mixtures in the presence of Tetrabutyl ammonium Halide (Bromide, Chloride, or Fluoride) [J]. **Journal of Chemical and Engineering Data**, 2013, 58(11): 3137-3141.
- [21] Li Q, Fan S S, Wang Y H, *et al.* CO<sub>2</sub> removal from biogas based on hydrate formation with tetra-*n*-butyl ammonium bromide solution in the presence of 1 butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. **Energy Fuels**, 2015, 29(5): 3143-3148.
- [22] Smith J M, Van Ness HC, Abbott M. **Introduction to chemical engineering thermodynamics** [M]. New York: McGraw-Hill, 2001.