

## CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TBAB 和 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-THF 体系的水合物平衡生成条件

鲁涛, 张郁, 李小森, 陈朝阳, 颜克凤

(中国科学院广州能源研究所广州天然气水合物中心, 可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:** 利用等温压力搜索法测定了 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TBAB 与 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-THF 体系的水合物平衡生成压力. 实验的压力范围为 0.69~14.55 MPa, 温度范围为 275.75~288.15 K. 结果表明, TBAB 与 THF 均可作为添加剂有效降低气体水合物的平衡生成压力. 在较低的药剂浓度下, CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TBAB 的水合物平衡生成压力低于 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-THF 体系. 在较高的浓度下, 两种体系的水合物平衡生成压力没有明显差别.

**关键词:** 水合物平衡生成压力; TBAB; THF; 二氧化碳; 氮气

**中图分类号:** TQ028      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2009)03-0541-04

### 1 前言

全球变暖的现实正在不断地向人们敲响警钟, 而温室效应的最大元凶为 CO<sub>2</sub>, 煤炭发电燃烧后烟气中将排放出大量的 CO<sub>2</sub>. 因此, 减排电厂的 CO<sub>2</sub> 迫在眉睫. CO<sub>2</sub> 控制主要包括分离回收、运输与处理(包括储存与转化)3 个方面, 而作为核心技术的分离回收技术能耗最高, 经济性最差, 因此成为 CO<sub>2</sub> 控制取得突破的关键.

传统上分离含 CO<sub>2</sub> 气体混合物的方法主要有化学吸收、深冷分离、变压吸附与膜分离等, 各种分离方法各有优缺点和适用领域, 但普遍存在 CO<sub>2</sub> 分离能耗高、成本高的缺陷<sup>[1]</sup>, 因此, 发展全新的高效 CO<sub>2</sub> 气体分离提纯方法具有重要的经济意义. 水合物法分离气体混合物是在多年水合物相关实验研究的基础上提出的一种全新技术. 气体水合物是由合适的小分子气体与水在一定的温度、压力条件下形成的一种非计量型笼型化合物, 1 体积的水合物最多可含 184 体积气体<sup>[2]</sup>. CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气是电厂烟气的主要组成部分, Spencer<sup>[3,4]</sup>提出了利用水合物法从混合气中分离 CO<sub>2</sub> 的技术. 与传统的分离方法相比, 水合物分离技术在电厂烟气中 CO<sub>2</sub> 的分离提浓方面更具潜力: 第一, 水合物分离技术在 0℃ 以上进行, 可节约大量制冷所需的能量; 第二, 水合物法分离得到的气体压力高, 分离前后压差小, 可节约气体增压所需的能量; 第三, 水合物分解后的纯水可循环利用, 整个过程理论上没有原料损失, 工艺流程也相对简单. 水合物分离技术作为新型分离手段具有广阔的应用前景.

水合物法分离烟气中 CO<sub>2</sub> 首先要确定操作条件, 主

要确定水合物的平衡条件(温压条件), 主要问题在于烟气的平衡压力较高. 需要合适的促进剂参与水合物晶体结构建设, 降低水合物相平衡压力, 以减少水合物分离烟气所消耗的能量.

纯 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 水合物的相平衡研究较成熟, 其相平衡条件主要取决于 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气的相对浓度. 电厂烟气中的 CO<sub>2</sub> 为 15%~20%(mol), 生成水合物的相平衡压力较高, 如 CO<sub>2</sub> 浓度为 17.61%(mol)的 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气在 274.05 和 277.45 K 下的相平衡压力分别为 8.12 和 10.65 MPa<sup>[5]</sup>.

四丁基溴化铵(Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide, TBAB)与四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)可作为添加剂有效降低水合物的生成压力<sup>[6-8]</sup>. Duc 等<sup>[9]</sup>以 TBAB 为添加剂进行了 CO<sub>2</sub> 分离实验, 测定了含 TBAB 的气体水合物的平衡生成压力. 实验中, 首先在一定温度压力下生成水合物, 之后体系的温度以 1.5 K/h 的速度升高. 整个分解过程可分为 3 个阶段, 第 1 与第 3 阶段没有水合物分解, 体系的压力升高非常缓慢. 第 2 阶段对应水合物分解平衡曲线, 水合物的相平衡条件可根据曲线得出. 他们测量了 0.29%(mol) TBAB 浓度下, CO<sub>2</sub> 的摩尔浓度分别为 15.5%, 19.2%, 21.5%, 23.4%的 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 水合物平衡生成压力. 实验的温度范围为 282.25~292.25 K, 压力范围为 0.55~5.32 MPa. 相对 Englezos 等<sup>[10]</sup>采用的压力搜索法需要使水合物保持稳定 4~5 h, Duc 等<sup>[9]</sup>采用的升温速度太快, 体系的温度、压力可能并未达到稳定, 实验结果并不可靠. Kang 等<sup>[5]</sup>研究了不同浓度的 THF 溶液中 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 水合物平衡生成压力, 混合气的 CO<sub>2</sub> 为 17% 和 70%(mol), THF 浓度为 1% 与 3%(mol), 实验温度

收稿日期: 2008-11-14, 修回日期: 2009-02-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20676133, 20773133); 国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(编号: 2006AA05Z319); 中国科学院重大科研装备基金资助项目(编号: YZ200717); 中国科学院知识创新工程重要方向基金资助项目(编号: KGCX2-YW-3X6)

作者简介: 鲁涛(1984-), 男, 陕西省渭南市人, 硕士研究生, 热能工程专业; 李小森, 通讯联系人, E-mail: lixs@ms.giec.ac.cn.

274.85~296.45 K, 压力 0.2~12.905 MPa, 实验采用等温压力搜索法. 可以看出, 对  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$  和  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$  体系水合物相平衡的研究还较少, 测量的 TBAB 和 THF 浓度较少, 范围窄, 实验方法各不相同, 可能会对实验结果造成影响, 并且没有 TBAB 与 THF 两种物质对  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  水合物生成的促进效果的比较.

本工作利用等温压力搜索法测定了  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$  与  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$  体系的水合物平衡生成压力, 并对 TBAB 和 THF 两种物质对  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  水合物生成的促进作用进行了比较. 另外, 还测定了不含化学药剂的  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  水合物的平衡生成压力.

## 2 实验

### 2.1 实验原料

$\text{CO}_2$  摩尔浓度为 15.9% 的  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  混合气(佛山豪文气体有限公司), TBAB(纯度 99.0%, 天津科密欧化学试剂有限公司), THF(纯度 99.0%, 国药集团化学试剂有限公司), 去离子水用 GREEN-10T 高纯水机(南京易普

易达科技发展有限公司)制取.

### 2.2 实验装置

图 1 为实验装置示意图, 实验系统的主要组成模块有供液模块、稳压供气模块、反应釜、环境模拟模块和数据采集模块. 供液模块主要包括电子天平和平流泵, 电子天平为 Sartorius BS2202S 型, 量程 2200 g, 测量精度 0.01 g, 精确测量注入反应釜的液体质量; 平流泵为北京卫星制造厂制造的 2PB00C 型平流泵, 流量范围 0~9.99 mL/min, 压力范围 0~20 MPa. 稳压供气模块包括气瓶、压力调节阀、稳压器. 反应釜材质为不锈钢, 耐压 20 MPa, 两侧安装可视窗口, 底部安装活塞, 可改变反应釜容积, 最大容积为 416 mL. 反应釜内有温度传感器和压力传感器, 分别实时记录容器内温度、压力. 其中, 温度传感器为 Pt1000 铂电阻, 精度范围  $\pm 0.05\text{ }^\circ\text{C}$ . 压力传感器量程为 20 MPa, 精度  $\pm 0.25\%$ . 反应釜安装在恒温水浴中, 水浴的控温精度为  $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ . 反应釜中的溶液通过磁力搅拌器搅拌, 搅拌速度在 0~1000 r/min 范围内可变.

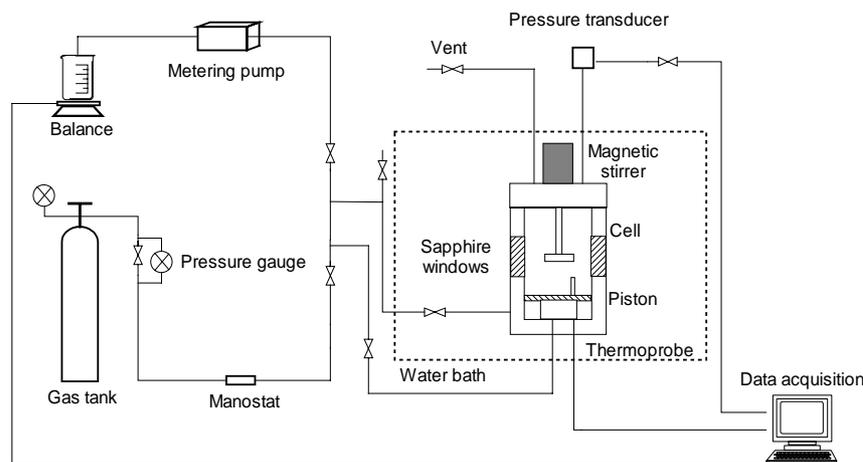


图 1 实验系统图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental system

### 2.3 实验方法

实验采用等温压力搜索法<sup>[10]</sup>. 首先将反应釜用去离子水清洗 3 遍, 去除杂质并烘干. 向反应釜中注入约 200 mL TBAB 或 THF 溶液, 达到观察窗一半的位置, 以方便实验中进行观察. 安装好反应釜后, 用实验气体冲洗实验装置 4~5 次, 确保没有空气残留. 设定水浴温度到实验温度, 进行 TBAB 实验时, 温度高于生成纯 TBAB 水合物的温度(纯 TBAB 水合物的生成温度由文献[11]给出). 温度稳定后, 向反应釜中注入气体到预测的水合物平衡生成压力以上 1 MPa 左右, 并开始搅拌. 当反应釜中出现少量水合物时, 通过移动反应釜底部的

活塞改变反应釜体积降低压力, 使水合物完全分解. 每组实验均重复生成、分解 3 次以消除滞后效应. 然后将反应釜压力增加到预测的平衡生成压力以上 0.05~0.15 MPa, 当有微量水合物生成时将压力迅速下降到预测的平衡生成压力, 保持 5 h, 如果反应釜中仍有水合物存在, 且温度和压力保持稳定, 则反应釜中的压力、温度可看成该体系的平衡生成条件. 如果没有水合物存在, 说明压力低于平衡生成压力, 则提高预测的平衡生成压力, 重复上面的实验步骤, 直到有少量水合物存在并能保持 5 h 以上.

### 3 结果与讨论

在混合气实验开始前,首先测定了 CO<sub>2</sub> 水合物的平衡生成压力,实验温度 275.45~280.15 K,实验结果与 Adisasmito 等<sup>[12]</sup>的结果进行比较,见图 2.可以看出,本实验结果与文献[12]的结果非常吻合,说明本实验结

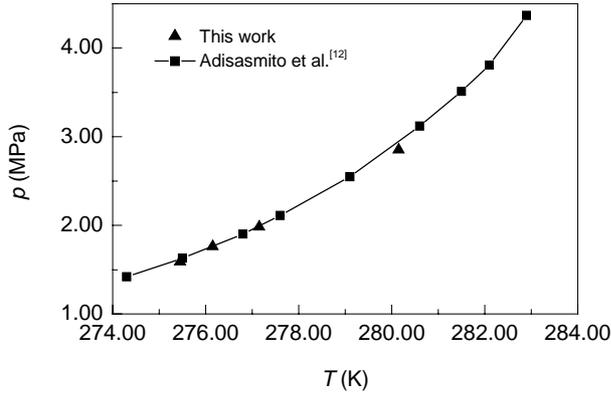


图2 二氧化碳水合物平衡生成条件  
Fig.2 Equilibrium data of CO<sub>2</sub> hydrate

果真实可信.

实验测量了 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TBAB 和 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-THF 体系的水合物平衡生成条件,另外还测量了 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气体水合物的平衡生成压力.实验条件见表 1~3,结果见图 3~5.

从图 3 可以看出 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气体水合物的平衡生成压力非常高,而 TBAB 可有效降低水合物的平衡生成压力,在相同的温度下,水合物的平衡生成压力随 TBAB 浓度升高而降低,当浓度由 0.29% 升高到 1.00% (mol) 时,水合物的平衡生成压力降低较大,浓度继续升高水合物的平衡生成压力降低幅度很小.

从图 4 可看出, THF 可显著降低 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气体水合物的平衡生成压力.与 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TBAB 体系相同,在相同的温度下,随 THF 浓度增加,水合物的平衡生成压力降低,当 THF 浓度由 0.29% (mol) 增加到 2.90%

表 1 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 水合物平衡生成条件

Table 1 Equilibrium formation pressure of CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> hydrate					
T (K)	275.35	276.45	277.15	277.65	278.15
p (MPa)	10.48	11.17	12.06	12.66	13.68

表 2 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TBAB 体系水合物平衡生成条件

Table 2 Equilibrium formation pressure of CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -TBAB hydrate											
TBAB (% , mol)	T (K)	p (MPa)	TBAB (% , mol)	T (K)	p (MPa)	TBAB (% , mol)	T (K)	p (MPa)	TBAB (% , mol)	T (K)	p (MPa)
0.29	278.05	1.17	1.0	283.45	1.22	2.9	285.85	2.44	3.7	286.95	3.10
	278.15	1.32		284.6	2.05		286.15	2.87		287.55	3.85
	280.15	2.72		285.2	3.01		286.85	3.59	286.35	1.91	
	283.15	6.58		286.2	3.92		287.65	4.78	286.75	2.31	
	285.15	9.05		286.95	4.80		286.15	2.04	287.35	3.03	
	287.15	14.55		287.7	5.84		286.35	2.34	287.85	3.63	

表 3 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-THF 体系水合物平衡生成条件

Table 3 Equilibrium formation pressure of CO <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -THF hydrate												
THF (% , mol)	T (K)	p (MPa)	THF (% , mol)	T (K)	p (MPa)	THF (% , mol)	T (K)	p (MPa)	THF (% , mol)	T (K)	p (MPa)	
0.29	277.25	3.31	1.0	275.75	0.69	2.9	282.9	1.57	4.0	282.85	1.47	
	280.85	6.12		281.6	2.84		284.2	2.04		284.35	1.96	
	283.75	8.83		283.6	3.81		286.2	2.98		286.05	2.54	
	285.45	11.03						287.55		3.78	287.05	3.16
								288.15		4.28	288.05	3.69

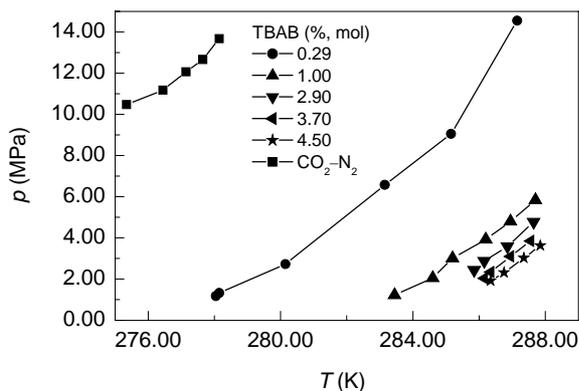


图3 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TBAB 体系水合物平衡生成条件  
Fig.3 Hydrate equilibrium data of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-TBAB system

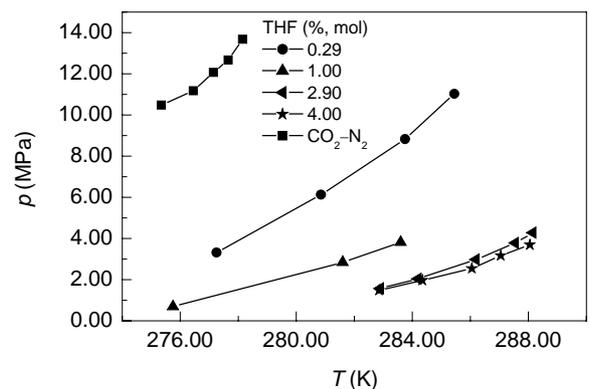


图4 CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-THF 体系水合物平衡生成条件  
Fig.4 Hydrate equilibrium data of CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-THF system

(mol)时,水合物生成压力下降较大,而当浓度由2.90%(mol)升高到4.00%(mol)时,水合物的平衡生成压力下降很小。THF浓度为2.90%(mol)和4.00%(mol)时的平衡生成压力非常接近。

TBAB和THF对 $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 水合物平衡生成压力的影响如图5所示,可见在较低的同浓度、相同温度下, $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ 体系水合物平衡生成压力低于 $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$ 体系,但随浓度升高,当2种药剂的浓度为2.90%(mol)时, $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ 体系与 $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$ 的水合物平衡生成压力没有明显区别。

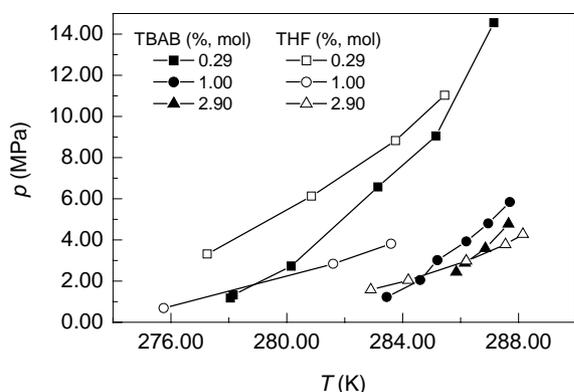


图5  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ 和 $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$ 体系水合物平衡生成条件  
Fig.5 Hydrate equilibrium data of  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$  and  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$  systems

## 4 结论

实验研究了 $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ 与 $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$ 体系水合物平衡生成压力,结果表明TBAB和THF都能显著降低 $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 水合物平衡生成压力,在一定温度下,水合物平衡生成压力随TBAB和THF浓度升高而降低,当TBAB和THF浓度达到一定值时,再继续增加浓度,水合物生成压力变化很小。在较低的同浓度、相同温

度下, $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ 体系水合物平衡生成压力低于 $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$ 体系,但在较高浓度时,2种体系的水合物平衡生成压力没有明显区别。

## 参考文献:

- [1] Aaron D, Tsouris C. Separation of  $\text{CO}_2$  from Flue Gas: A Review [J]. Sep. Sci. Technol., 2005, 40: 321-348.
- [2] Sloan E D. Clathrate Hydrate of Natural Gases [M]. New York: Marcel Dekker, 1998. 19.
- [3] Spencer D F. Methods of Selectively Separating  $\text{CO}_2$  from a Multicomponent Gaseous Stream [P]. US Pat.: 5700311, 1997-11-23.
- [4] Spencer D F. Methods of Selectively Separating  $\text{CO}_2$  from a Multicomponent Gaseous Stream [P]. US Pat.: 6106595, 2000-08-22.
- [5] Kang S P, Lee H, Lee C S, et al. Hydrate Phase Equilibria of the Guest Mixtures Containing  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  and Tetrahydrofuran [J]. Fluid Phase Equilib., 2001, 185: 101-109.
- [6] Hashimoto S, Murayama S, Sugahara T, et al. Phase Equilibria for  $\text{H}_2+\text{CO}_2+\text{Tetrahydrofuran}+\text{Water}$  Mixtures Containing Gas Hydrates [J]. J. Chem. Eng. Data, 2006, 51: 1884-1886.
- [7] Kamata Y, Yamakoshi Y, Ebinuma T, et al. Hydrogen Sulfide Separation Using Tetra-*n*-butyl Ammonium Bromide Semi-clathrate (TBAB) Hydrate [J]. Energy Fuels, 2005, 19: 1717-1722.
- [8] Hashimoto S, Murayama S, Sugahara T, et al. Thermodynamic and Raman Spectroscopic Studies on  $\text{H}_2+\text{Tetrahydrofuran}+\text{Water}$  and  $\text{H}_2+\text{Tetra-}n\text{-butyl Ammonium Bromide}+\text{Water}$  Mixtures Containing Gas Hydrates [J]. Chem. Eng. Sci., 2006, 61: 7884-7888.
- [9] Duc N H, Chauvy F, Herri J M.  $\text{CO}_2$  Capture by Hydrate Crystallization—A Potential Solution for Gas Emission of Steelmaking Industry [J]. Energy Convers. Manage., 2007, 48: 1313-1322.
- [10] Englezos P, Ngan Y T. Effect of Polyethylene Oxide on Gas Hydrate Phase Equilibria [J]. Fluid Phase Equilib., 1994, 92: 271-288.
- [11] Oyama H, Shimada W, Ebinuma T, et al. Phase Diagram, Latent Heat, and Specific Heat of TBAB Semiclathrate Hydrate Crystals [J]. Fluid Phase Equilib., 2005, 234: 131-135.
- [12] Adisasmito S, Frank R J, Sloan E D. Hydrates of Carbon Dioxide and Methane Mixtures [J]. J. Chem. Eng. Data, 1991, 36: 68-71.

## Equilibrium Conditions of Hydrate Formation in the Systems of $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$ and $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$

LU Tao, ZHANG Yu, LI Xiao-sen, CHEN Zhao-yang, YAN Ke-feng

(Center for Gas Hydrate Research, Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

**Abstract:** Equilibrium conditions of hydrate formation for the gas mixture of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  with TBAB (tetra-*n*-butyl ammonium bromide  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBr}$ ) and THF (tetrahydrofuran) respectively were determined by employing the pressure search method. The data showed that TBAB and THF could reduce the formation pressure of gas hydrate as the additives. The experiments were carried out in the pressure range of 0.69~14.55 MPa and the temperature range of 275.75~288.15 K. The equilibrium pressures of  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$  and  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$  systems were lower than those of  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  hydrate at the same temperature. The equilibrium hydrate formation pressure of  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-TBAB}$  system was lower than that of  $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-THF}$  at the certain temperature with the same low concentration of TBAB and THF. With 2.90%(mol) of the above additives, the equilibrium formation pressure of two systems did not have significant difference.

**Key words:** equilibrium hydrate formation conditions; TBAB; THF; carbon dioxide; nitrogen