

科研与开发

# 水合物法分离烟气( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ )中 $\text{CO}_2$ 的实验研究

李小森<sup>1,2,3</sup>, 鲁涛<sup>1,2,3</sup>, 陈朝阳<sup>1,2,3</sup>, 颜克凤<sup>1,2,3</sup>, 吴慧杰<sup>1,2,3</sup>, 李刚<sup>1,2,3</sup>

1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640;
3. 中国科学院广州天然气水合物研究中心, 广东 广州 510640)

**摘要:**利用四丁基溴化铵(TBAB)作为促进剂进行了水合物法分离烟气( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ )的实验研究。结果表明较高 TBAB 浓度下生成的水合物较多,其中包含更多的未填充气体的纯 TBAB 水合物;解析气中的  $\text{CO}_2$  含量受到气体消耗率及实验初始压力的影响;TBAB 浓度、实验温度在实验条件范围内对解析气中的  $\text{CO}_2$  含量影响并不明显。 $\text{CO}_2$  摩尔分数为 17.4% 的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合气通过二级水合物/膜分离流程可回收  $\text{CO}_2$  摩尔分数为 95.0% 的解析气。

**关键词:**水合物;TBAB;二氧化碳;分离技术

中图分类号:TQ028

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2009)10-0037-04

## An experimental study on hydrate separation of $\text{CO}_2$ from $\text{CO}_2/\text{N}_2$ gas mixture

LI Xiao-sen<sup>1,2,3</sup>, LU Tao<sup>1,2,3</sup>, CHEN Zhao-yang<sup>1,2,3</sup>, YAN Ke-feng<sup>1,2,3</sup>, WU Hui-jie<sup>1,2,3</sup>, LI Gang<sup>1,2,3</sup>

1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou 510640, China;
2. Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, CAS, Guangzhou 510640, China;
3. Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, CAS, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Experiments for separating  $\text{CO}_2$  from  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  gas mixture are conducted by the hydrate crystallization using TBAB(tetra-*n*-butyl ammonium bromide,  $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{NBr}$ ) as an additive. The results indicate that more hydrate can be formed at higher TBAB concentration and more hydrate is pure TBAB hydrate, which captures no gas. Both the gas consumption rate and the initial experimental pressure can affect the relative  $\text{CO}_2$  amount in decomposed gas, however, the TBAB concentration and experimental temperature have little corresponding effects in the experimental range. The relative  $\text{CO}_2$  amount in gas obtained can be up to 95.0%, from the gas mixture containing 17.4% of  $\text{CO}_2$  following a hybrid hydrate-membrane process.

**Key words:** hydrate; TBAB; carbon dioxide; separation technique

$\text{CO}_2$  对温室效应的贡献占到 60%<sup>[1]</sup>, 分离回收技术是控制  $\text{CO}_2$  排放的关键。水合物法分离  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合气是一种全新技术, 生成的水合物几乎为纯  $\text{CO}_2$  水合物, 可以直接以水合物的形式封存。初步经济评估表明, 在 IGCC 电厂中利用水合物法分离  $\text{CO}_2$  进行碳控制的花费约为 10 美元/ $\text{t}(\text{CO}_2)$ <sup>[2]</sup>。但水合物法分离烟气中  $\text{CO}_2$  主要面临的挑战是烟气的相平衡压力较高, 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, 以减少水合物法分离烟气所消耗的能量。Linga 等<sup>[3-4]</sup>进行了纯水体系和四氢呋喃(THF)体系下  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合气分

离研究, 纯水体系下通过三级连续分离流程可得到  $\text{CO}_2$  摩尔分数为 98% ~ 99% 的气体, 缺点是操作压力过高, 一级操作压力为 10.0 MPa。THF 体系下的操作压力有所降低, 不利条件是 THF 分子本身也占据空的晶穴, 降低了单位水合物分离气体的能力, 分离效率有所降低<sup>[5]</sup>。四丁基溴化铵(TBAB)是另一种优秀的促进剂, 可显著改善水合物的相平衡条件<sup>[6]</sup>。Kamata 等<sup>[7]</sup>应用 TBAB 水合物进行了多种二元和三元混合气体的分离研究, 认为 TBAB 非常适用于类似  $\text{H}_2\text{S}$  这样的小分子气体的提纯回收。笔者利用 TBAB 促进剂进行了水合物法分离  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混

收稿日期:2009-06-15;修回日期:2009-08-24

基金项目:国家自然科学基金项目(20773133, 20676133);中科院知识创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-3X6);国家高技术研究发展计划项目(2006AA05Z319);中科院重大科研装备项目(YZ200717)

作者简介:李小森(1967-),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事天然气化工、天然气水合物方面的研究,通讯联系人,020-87057037,lixs@ms.giec.ac.cn。

合气的实验研究,探讨了 TBAB 浓度对水合物生成过程的影响,以及实验条件的影响,并提出二级水合物/膜分离流程。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置及原料

反应釜主体材料为透明树脂玻璃,容积为 56.4 mL,耐压 10.0 MPa。反应釜中的搅拌棒由磁力搅拌器(85-1A)控制,最高转速为 2 000 r/min。反应釜温度由置于其中的 Pt 100 铂电阻测量,精度为  $\pm 0.1$  K。反应釜压力由压力传感器(Setra-206)测量,量程为 25.0 MPa,精度范围为  $\pm 0.1\%$ 。气体通过取样器连接到气体色谱仪(HP6890)。反应釜安装在恒温水浴中,水浴的温度由外置恒温槽(THD-2006)控制,精度为  $\pm 0.1$  °C。实验所用的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气由广州华特气体有限公司提供;TBAB 纯度为 99.0%;去离子水,由高纯水机(GREEN-10T)制备。

### 1.2 实验方法

首先将配制好的 TBAB 溶液注入已冲洗干净的反反应釜,用原料气冲洗反应釜 3 次,确保反应釜中无残余空气。将实验气体缓慢注入反应釜至预定压力,待反应釜温度稳定后,开启搅拌器。由于溶解和水合物的生成,反应釜压力逐渐降低。当反应釜压力降低至预定值,关闭搅拌器。利用气体色谱仪分析剩余气体组分。剩余气体分析完毕之后,冷冻水合物浆至  $-1.0$  °C,以确保排空反应釜剩余气体过程中水合物不会分解。排空反应釜剩余气体并抽真空后,升高反应釜温度至 25 °C,并开启搅拌器以加速水合物分解。水合物完全分解后,反应釜压力不再升高;关闭搅拌器并放置约 2 h,使气液到达平衡。然后分析水合物分解得到的析出气体组分。各分析剩余气和解析气 4~5 次,分别取其平均值作为 2 种气体的组分。

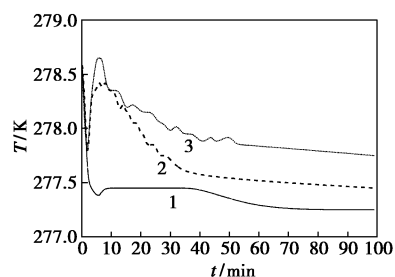
## 2 结果与分析

水合物分离实验中,各种气体之间存在以下关系: $n_1 = n_2 + n_3 - n_4$ ,其中  $n_1$  代表水合物分解后析出气体量, $n_2$  代表进入水合物相的气体量, $n_3$  代表水合物生成过程中溶解的气体量, $n_4$  代表水合物分解后残留在溶液中的气体量。水合物分解后回收得到的气体(解析气  $n_1$ )是本文所关心的。假设整个实验过程中气体所占体积没有变化,各种气体量由 RSK 方程计算得到。可计算得到 CO<sub>2</sub> 的分离系数  $S = z(1-y)/y(1-z)$ 、回收率  $R = zn_1/xn_0$ 、气体消

耗率  $C_g = (n_0 - n_5)/n_0$ ,其中  $n_0$  代表原料气, $n_5$  代表剩余气, $x$ 、 $y$ 、 $z$  分别指原料气、剩余气、解析气的 CO<sub>2</sub> 摩尔分数。

### 2.1 TBAB 浓度对水合物生成过程的影响

图 1 是水合物生成过程中体系温度随时间的变化曲线,可以看出气体注入完毕后体系温度逐渐降低。水合物开始生成时,逐渐释放出相变潜热,反应釜温度开始上升。浓度为 0.16、0.27、0.56 mol/L 的 TBAB 溶液生成水合物过程中的最大温升幅度分别为 0.2、0.7、1.0 K。由图 1 还可看出,在 TBAB 浓度为 0.16 mol/L 时,水合物生成过程中最大温升出现一个平台。这是因为在此浓度下水合物生成放出的潜热及时地释放到水浴环境中,也就是能够及时地被环境吸收。此时水合物生成放出的热量和环境吸收的热量相等。而 TBAB 在 0.27 mol/L 和 0.56 mol/L 浓度下,体系中相对有更多的水合物生成,水合物生成放出的热量相对较大,来不及很快地释放到环境中去,水合物生成放出的热量大于环境吸收的热量,故体系温升不出现平台。随着 TBAB 浓度的增加,水合物生成过程中反应釜的温升幅度逐渐变大,说明在短时间内生成大量水合物。另外,假设溶液中的 TBAB 全部生成水合数为 38 的 B 型水合物,那么对于 TBAB 浓度为 0.56 mol/L 的水合物浆的自由水率(摩尔分数)为 61.85%,比较黏稠,不利于连续分离流程。



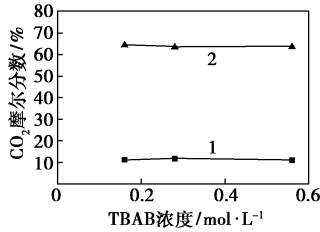
TBAB 浓度/mol·L<sup>-1</sup>:1—0.16;2—0.27;3—0.56  
温度 276.95 K,初始压力 3.10 MPa

图 1 水合物生成过程中体系温度随时间的变化曲线

### 2.2 TBAB 浓度对析出气组分的影响

从图 2( $p_1$  是指水合物生成前体系的初始压力,下同)可以看出,TBAB 浓度对解析气组分几乎没有影响,这与预料的一致,因为 TBAB 浓度在 0.16~0.56 mol/L 范围内对 CO<sub>2</sub> 的溶解度影响很小<sup>[8]</sup>。另外随着 TBAB 浓度的增加,形成的是更多的纯的 TBAB 水合物而非 TBAB/CO<sub>2</sub> 水合物。以下研究选

择 TBAB 浓度为 0.16 mol/L。

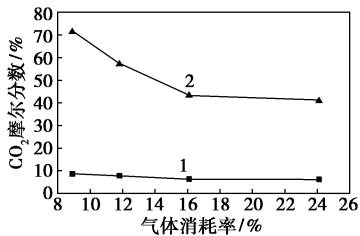


1—剩余气体;2—解析气体  
277.45 K,  $p_1 = 3.10$  MPa, 溶液 25.0 mL

图2 不同 TBAB 浓度下剩余气体和析出气体组分

### 2.3 气体消耗率对解析气组分的影响

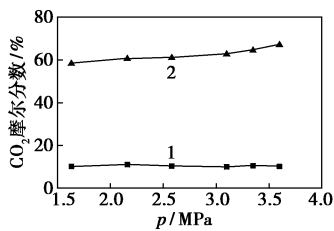
从图3可以看出随着气体消耗率的增加,解析气的CO<sub>2</sub>摩尔分数逐渐变小。这是因为实验初始阶段,溶液中溶解了相对大量的CO<sub>2</sub>,而几乎没有N<sub>2</sub>,所消耗的气体中主要是CO<sub>2</sub>;随着实验的进行,气体继续溶解,溶液中的CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>都有所增加,由于N<sub>2</sub>比CO<sub>2</sub>易于填充TBAB水合物小晶穴,所以随着气体消耗率的增加,水合物相的N<sub>2</sub>逐渐增多。也就是说,实验初始阶段,溶液中因缺少N<sub>2</sub>,而使进入水合物相的主要是CO<sub>2</sub>,随着实验进行,进入水合物相的N<sub>2</sub>逐渐增多。



1—剩余气体;2—解析气体  
274.95 K,  $p_1 = 3.10$  MPa, TBAB 浓度 0.16 mol/L, 溶液 40.0 mL

图3 不同气体消耗率下剩余气体和析出气体CO<sub>2</sub>的组分

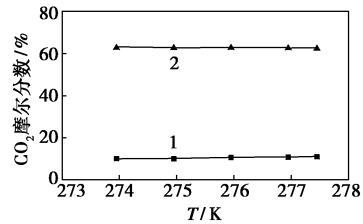
### 2.4 初始压力、环境温度对解析气组分的影响



1—剩余气体;2—解析气体  
274.59 K,  $C_g = 9.9\%$ , TBAB 浓度 0.16 mol/L, 溶液 25.0 mL

图4 不同实验初始压力下剩余气体和析出气体的CO<sub>2</sub>组分

从图4可以看出,随着初始压力的变大,解析气中CO<sub>2</sub>摩尔分数逐渐变大。因为较高压力下CO<sub>2</sub>在TBAB溶液中溶解度更大,进而更多的CO<sub>2</sub>优先进入水合物相。图5表明实验温度对解析气中CO<sub>2</sub>摩尔分数几乎没有影响,因为在此温度范围内,CO<sub>2</sub>的溶解度变化很小。



1—剩余气体;2—解析气体  
 $p_1 = 3.10$  MPa, TBAB 浓度 0.16 mol/L, 溶液 25.0 mL

图5 不同实验温度下剩余气体和析出气体的CO<sub>2</sub>组分

### 2.5 实验条件对剩余气组分的影响

气体消耗率( $C_g$ )、实验初始压力、温度以及TBAB浓度对解析气组分影响的同时也影响剩余气组分。如图3所示,当气体消耗率变化较大时,即气体消耗率(摩尔分数)从8.9%增加到24.1%,剩余气CO<sub>2</sub>摩尔分数仅从8.7%下降到6.3%。然而,从图2、图4、图5可以看出,实验初始压力、环境温度以及TBAB浓度的变化对剩余气组分的影响很小,其CO<sub>2</sub>摩尔分数保持在10.0%~11.8%。

## 3 水合物法分离流程

经过水合物生成和分解过程,CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>分别富集于解析气和剩余气中对于CO<sub>2</sub>摩尔分数为17.4%的原料气,由表1可以看出,选择一级分离实验温度为274.95 K,初始压力为3.35 MPa,解析气和剩余气的CO<sub>2</sub>摩尔分数分别为64.5%和10.5%,以此解析气进行二级分离实验,选择同样的操作条件,二级解析气和剩余气的CO<sub>2</sub>摩尔分数分别为95.0%和49.7%。此连续二级分离过程中CO<sub>2</sub>的分离系数、回收率等有关参数也列于表1。笔者进而提出了一个二级水合物/膜分离流程,如图6所示。一级剩余气采用膜分离法处理;二级剩余气返回与

表1 二级水合物法分离流程操作条件及实验结果

实验阶段	实验条件	y/%	z/%	$C_g$ /%	R	S
第1阶段	274.95 K, 3.35 MPa	10.5	64.5	9.9	0.47	15.5
第2阶段	274.95 K, 3.35 MPa	49.7	95.0	30.8	0.48	19.2

注:y、z、 $C_g$ 均为摩尔分数。

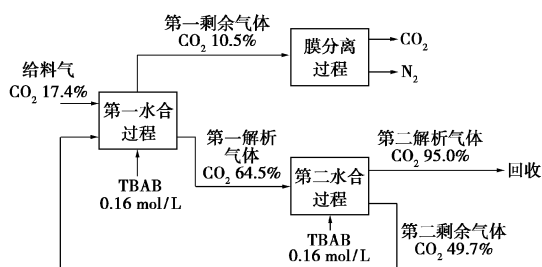


图 6 二级水合物-膜分离法烟气中  
CO<sub>2</sub> 分离示意图

原料气混合,继续进入下一轮分离过程;二级解析气用于其他工业应用或封存处理。

#### 4 结语

利用 TBAB 促进剂进行了水合物法分离 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气的实验研究,CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 分别富集于解析气和剩余气。实验结果表明当 TBAB 浓度较大时,生成更多的未填充气体的纯 TBAB 水合物,水合物浆更加黏稠。TBAB 浓度和实验温度对解析气组分几乎没有影响。气体消耗率对解析气组分影响明显,随着气体消耗率的增加,解析气的 CO<sub>2</sub> 含量逐渐降低。实验初始压力通过影响其溶解度而影响到解析气组分,随着初始压力的变大,解析气的 CO<sub>2</sub> 摩尔分数逐渐变大。一个二级水合物/膜分离流程被提出,CO<sub>2</sub>

摩尔分数为 17.4% 的原料气经此流程,可得到 CO<sub>2</sub> 摩尔分数为 95.0% 的解析气体。

#### 参考文献

- [1] Sommerfeld R A, Mosier A R, Musselman R C. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O flux through a Wyoming snowpack and implications for global budgets[J]. Nature, 1993, 361: 140 - 142.
- [2] Spencer D F, Tam S S, Deppe G, et al. Carbon dioxide separation from a high pressure shifted synthesis gas[C]//Proceedings of 19th Annual International Pittsburgh Coal Conference. Pittsburgh, 2002: 1497 - 1513.
- [3] Linga P, Kumar R, Englezos P. Gas hydrate formation from hydrogen/carbon dioxide and nitrogen/carbon dioxide gas mixtures[J]. Chem Eng Sci, 2007, 62: 4268 - 4276.
- [4] Linga P, Kumar R, Englezos P. The clathrate hydrate process for post and pre-combustion capture of carbon dioxide[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149: 625 - 629.
- [5] Kang S P, Lee H. Recovery of CO<sub>2</sub> from flue gas using gas hydrate: Thermodynamic verification through phase equilibrium measurements[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 4397 - 4400.
- [6] Davidson D W. Waters: A comprehensive treatise[M]. Franks F. New York: Plenum Press, 1973.
- [7] Kamata Y, Yamakoshi Y, Ebinuma T, et al. Hydrogen sulfide separation using tetra-*n*-butylammonium bromide semi-clathrate (TBAB) hydrate[J]. Energy & Fuels, 2005, 19: 1717 - 1722.
- [8] Lin W, Delahaye A, Fournaison L. Phase equilibrium and dissociation enthalpy for semi-clathrate hydrate of CO<sub>2</sub> + TBAB[J]. Fluid Phase Equilibria, 2008, 264: 220 - 227. ■

### 携手 GE 颜巴赫逾 10 年,捷成助力中国新能源

作为大中华地区领导市场的优质产品市场规划和分销企业——捷成洋行(捷成)近日与 GE 能源集团颜巴赫合作,为山东某农业产业化国家重点龙头企业提供世界级燃气内燃机,利用鸡粪产生的沼气进行发电。

这一项目的实施肯定了捷成将继续支持中国新能源发展的坚定承诺,也响应了中国面临的两大挑战课题——控制废气以及提高国内采燃煤火力发电的独立性。

今年早些时候,作为捷成洋行四大战略性业务部门之一的捷成工业就已与 GE 颜巴赫携手,在京郊北部的大型养鸡场建成了首座鸡粪发电站,以每年 1 460 万 kWh 的发电量开创了鸡粪发电的先河。

最近,由捷成工业提供的 3 台 GE 颜巴赫燃气内燃机已在山东蓬莱安装完毕,用于将 500 万只养殖鸡的废弃物向电能的转换。这些燃气内燃机通过每天把 500 t 鸡粪产生的沼气转换为 72 000 kWh 的电能,有效地减少了甲烷气体排放,并缓解了该地区电力紧张问题。

捷成工业作为中国最主要的燃气内燃机经销商之一,负责发电引擎产品的市场和销售,提供包括工厂布置与介面设计在内的技术增值服务和售后服务。同时,历经近 50

年,奥地利 GE 颜巴赫公司更是凭借其创新科技已在天然气及各种可燃气体的利用方面居世界领先地位。

捷成工业与 GE 颜巴赫燃气内燃机的战略合作至今已逾 10 年,业务横跨山东、华东和华南的沿海地区,致力于有效利用包括填埋气、沼气以及由工业生产和钢铁厂产生的废气等可替代燃料来源,进而帮助中国减少温室气体排放源。同时,这也大大减轻了传统发电系统的压力。“捷成工业从未停止关注并支持中国的能源事业,一直坚持不懈地为新能源开发与环境保护引进先进的技术与服务”,捷成工业董事 Lorenz Zimmermann 先生表示,“如今,绿色清洁能源在中国能源行业的发展中不容小觑,因此,捷成工业也将一如既往地投入该领域,为中国扩大可再生能源的生产利用尽一己之力”。

目前,历经商海磨砺的捷成工业凭借其丰富的市场经验,通过旗下 4 个专业部门携手来自欧洲和世界各地的 80 多个业务伙伴,致力于中国各种工业领域提供最先进的工业、科学和技术机械设备,多年来更是紧紧把握中国工业发展脉搏,努力提升产业发展水平。(徐敏)