

# 离子液体强化二氧化碳水合物生成实验研究

李建敏<sup>1</sup>, 王树立<sup>1\*</sup>, 饶永超<sup>1</sup>, 张琳<sup>2</sup>, 戴源<sup>1</sup>, 刘墨夫<sup>1</sup>

(1. 常州大学石油工程学院, 江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏常州 213016;

2. 东南大学能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏南京 210096)

**摘要:** 实验研究了搅拌体系下离子液体 1-(3-磺酸基)丙基-3-甲基咪唑十二烷基磺酸盐 ([MIMPS]DBSA)、1-(3-磺酸基)丙基哌啶十二烷基磺酸盐 ([PIPS]DBSA)、1-(3-磺酸基)丙基吡咯烷十二烷基磺酸盐 ([PYPS]DBSA)、鼠李糖脂 (Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>) 在 2~10℃ 内对 CO<sub>2</sub> 水合物生成的影响。结果表明, 上述试剂对 CO<sub>2</sub> 水合物生成相平衡压力的影响受到温度及浓度的双重影响。[MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub> 降低 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力最大幅度分别为 16.4%、10.8%、17.0%、16.0%, 促进 CO<sub>2</sub> 水合物生成最佳质量分别为 100、500、500、500 mg/kg。最后, 计算了各个最佳浓度化学试剂体系 CO<sub>2</sub> 耗气量, 发现 [MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub> 增大 CO<sub>2</sub> 耗气量最大幅度分别为 31.9%、32.5%、48.9%、33.1%。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 水合物; 离子液体; 相平衡压力; 耗气量; 最佳浓度

中图分类号: TQ047.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)12-0124-04

## Experimental study on carbon dioxide hydrate formation strengthened by ionic liquid

LI Jian-min<sup>1</sup>, WANG Shu-li<sup>1\*</sup>, RAO Yong-chao<sup>1</sup>, ZHANG Lin<sup>2</sup>, DAI Yuan<sup>1</sup>, LIU Mo-fu<sup>1</sup>

(1. School of Petroleum Engineering Changzhou University, Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and

Transportation Technology, Changzhou 213046, China; 2. Southeast University, Key Laboratory of

Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, Nanjing 213016, China)

**Abstract:** The CO<sub>2</sub> hydrate formation under stirring conditions is studied in the aqueous solution system strengthened by ionic liquid in a high pressure magnetic force stirring reactor. The effects of ionic liquids such as [MIMPS]DBSA, [PIPS]DBSA, [PYPS]DBSA and Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub> on the hydrate formation at 2~10℃ are performed. The results show that hydrate formation strengthened by ionic liquid is influenced by temperature and concentration. The phase equilibrium pressure of hydrate formation in presence of [MIMPS]DBSA, [PIPS]DBSA, [PYPS]DBSA and Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub> is decreased by 16.4%, 10.8%, 17.0% and 16.0%, respectively. And their corresponding optimum concentrations are 100 mg/kg, 500 mg/kg, 500 mg/kg and 500 mg/kg, respectively. At last, CO<sub>2</sub> gas consumptions in [MIMPS]DBSA, [PIPS]DBSA, [PYPS]DBSA and Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub> solution system are also calculated. The CO<sub>2</sub> gas consumptions are increased by [MIMPS]DBSA, [PIPS]DBSA, [PYPS]DBSA and Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub> for 31.9%, 32.5%, 48.9% and 33.1%, respectively.

**Key words:** CO<sub>2</sub> hydrate; ionic liquid; phase equilibrium pressure; gas consumption; optimum concentration

由于 CO<sub>2</sub> 的大量排放而导致的全球温室效应已引起各国政府及学者的高度关注<sup>[1]</sup>。水合物法 CO<sub>2</sub> 分离技术是一种新兴的 CO<sub>2</sub> 捕集技术, 相对于其他气体水合物(如甲烷水合物、氢气水合物、氮气水合物等), CO<sub>2</sub> 水合物更容易生成。故在一定的温压条件下, 混合气体中的 CO<sub>2</sub> 生成水合物时其他气体组分仍为气态, 基于此原理可实现气体分离<sup>[2]</sup>。要实现水合物法 CO<sub>2</sub> 捕集技术的工业应用, 首先要解决自然条件下 CO<sub>2</sub> 水合物生成速率慢、储气密度低的问题<sup>[3]</sup>。表面活性剂能够显著降低气液界面

张力, 促进水合物生成<sup>[4]</sup>。杨晓西等<sup>[5]</sup>认为质量浓度为 0.8 g/L 的十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液对 CO<sub>2</sub> 水合物生成具有最好的促进效果。余汇军等<sup>[6]</sup>认为在 2~8℃, SDBS 促进 CO<sub>2</sub> 水合物生成的最佳质量浓度为 240 mg/L。王树立等<sup>[7-8]</sup>发现质量浓度为 265 mg/L 的十二烷基硫酸钠(SDS)和 SDBS 质量比为 1:1 的溶液可明显加快 CO<sub>2</sub> 水合物的生成速率。Li 等<sup>[9]</sup>发现四丁基溴化铵(TBAB)可促进 CO<sub>2</sub> 水合物的生成, 并将其运用到烟气脱除 CO<sub>2</sub> 技术中。Fan 等<sup>[10]</sup>发现四丁基氟化铵三(TBAF)可降低

收稿日期: 2014-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51176015)

作者简介: 李建敏(1988-), 男, 硕士生; 王树立(1957-), 男, 教授, 主要从事天然气水合物储运技术、天然气净化处理技术、埋地金属管道腐蚀及防护等研究工作, 通讯联系人, 0519-83293890, wsl@cczu.edu.cn。

CO<sub>2</sub> 水合物生成条件,并提高其生成速率。Zhang 等<sup>[11]</sup>发现 CP 可促使 CO<sub>2</sub> 水合物在气-液表面生成并生长,并且 CO<sub>2</sub> 水合物生成诱导时间缩短至不到 0.2 h。刘妮等<sup>[12]</sup>发现 CO<sub>2</sub> 水合物生成量会随单组分表面活性剂浓度的增大而增大,但当质量分数超过 0.1% 后,效果不明显。

实验考察了具有表面活性的离子液体 [MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub> 对 CO<sub>2</sub> 水合物生成相平衡压力的影响。结果表明, [MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub> 降低 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力最大幅度分别为 16.4%、10.8%、17.0%、16.0%, 促

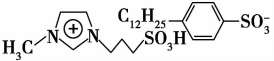
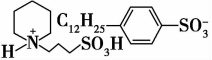
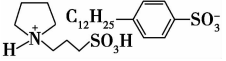
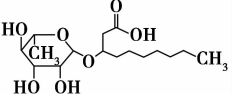
进 CO<sub>2</sub> 水合物生成最佳质量浓度分别为 100、500、500、500 mg/kg。此外, [MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub> 增大 CO<sub>2</sub> 耗气量最大幅度分别为 31.9%、32.5%、48.9%、33.1%。

## 1 水合物生成实验

### 1.1 试剂与仪器

本实验气体为体积分数 99.9% 的 CO<sub>2</sub>, 由常州市京华工业气体有限公司提供。化学添加剂为 [MIMPS]DBSA、[PYPS]DBSA、[PIPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>, 具体参数见表 1。实验用去离子水为实验室自制。

表 1 实验试剂

名称	分子式	英文缩写	分子结构
1-(3-磺酸基)丙基-3-甲基咪唑十二烷基磺酸盐	C <sub>25</sub> H <sub>42</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	[MIMPS]DBSA	
1-(3-磺酸基)丙基哌啶十二烷基苯磺酸盐	C <sub>26</sub> H <sub>47</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> N	[PIPS]DBSA	
1-(3-磺酸基)丙基吡咯烷十二烷基苯磺酸盐	C <sub>25</sub> H <sub>45</sub> S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> N	[PYPS]DBSA	
鼠李糖脂 (R4 型)	C <sub>26</sub> H <sub>48</sub> O <sub>9</sub>	Rha-C <sub>10</sub> -C <sub>10</sub>	

实验依托高压磁力搅拌反应釜式水合物生成实验装置进行,该装置主要包括高压反应釜、恒温水浴系统、高压配气系统、光纤摄像系统、数据采集系统等,如图 1 所示。反应釜为球形,设计压力 30 MPa,容积 500 mL;恒温水浴系统 (THD-2030 型) 温度控制范围 -15 ~ 20℃,温控精度 ±0.01℃;高压配气系统采用气驱增压方式,温度由 Pt100 铂电阻温度计

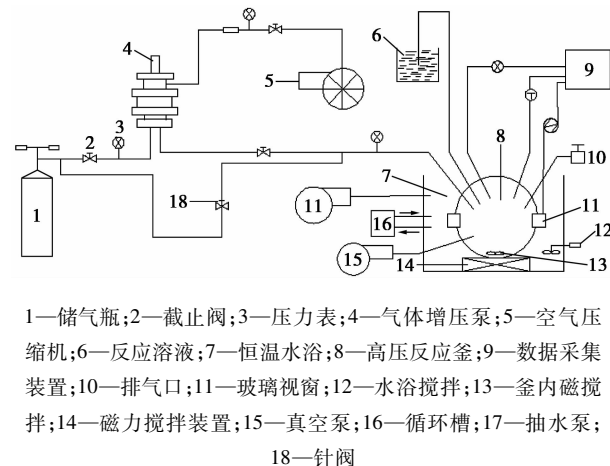


图 1 高压反应釜式气体水合物生成实验装置

测得,量程 -20 ~ 50℃,精度 ±0.1℃;压力传感器量程 0 ~ 10 MPa,精度 ±5%。压力传感器一端与反应器的压力测量口相连,另一端与数据采集卡相连。温度和压力信号通过数据采集卡传输给模拟转换器,温度、压力信号转变为数字信号后通过 COM 口输入计算机,并进行记录和分析。

### 1.2 实验方法

实验前先用去离子水清洗反应釜 2 ~ 3 次,注入 200 mL 质量浓度一定的化学试剂,对反应釜与管路抽真空 3 ~ 6 min,打开恒温水浴系统,控制温度,用增压泵和空压机向反应釜内通入 CO<sub>2</sub> 气体,达到特定压力后停止进气,通过光纤摄像装置观察 CO<sub>2</sub> 水合物生成情况以及反应时间。待气液界面有水合物膜层形成,水合物不再明显生成时开启釜内磁力搅拌器 (400 ~ 600 r/min),使 CO<sub>2</sub> 水合物快速生成,观察记录,压力达到稳定不再下降时结束实验。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 实验试剂对相平衡压力的影响

通过实验测定了 2 ~ 10℃ 内不同质量浓度的

[MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>试剂溶液体系下 CO<sub>2</sub> 水合物的相平衡条件,并确定了各实验试剂促进 CO<sub>2</sub> 水合物生成的最佳浓度。具体情况如图 2 所示。

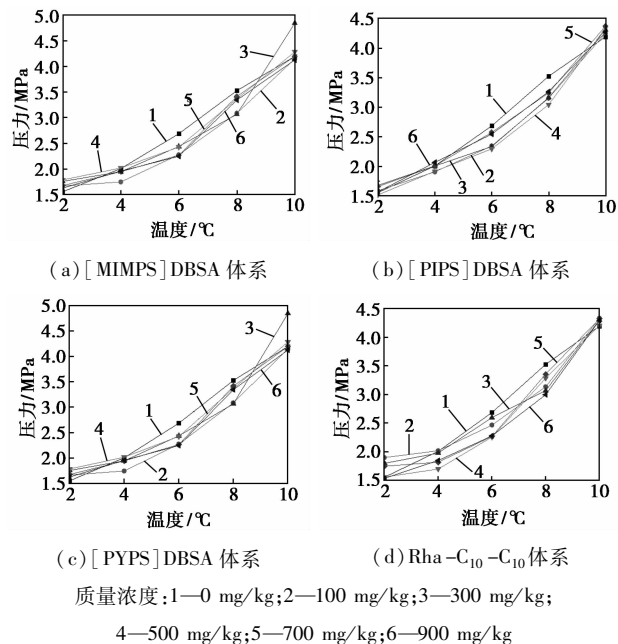


图 2 添加不同体系 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡点

由图 2 可知, 2 ~ 4℃ 内各浓度的 [MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>试剂溶液对 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力几乎没有影响。4 ~ 8℃ 内各浓度的 [MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>试剂溶液均可显著降低 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力,即能够促进 CO<sub>2</sub> 水合物的生成。其中,[MIMPS]DBSA 降低 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力最大幅度为 16.4%,出现在 6℃、900 mg/kg [MIMPS]DBSA 溶液的工况下;[PIPS]DBSA 降低 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力最大幅度为 17.0%,出现在 6℃、500 mg/kg [PIPS]DBSA 溶液的工况下;[PYPS]DBSA 降低 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力最大幅度为 10.8%,出现在 6℃、700 mg/kg 及 8℃、100 mg/kg [PYPS]DBSA 溶液的工况下;Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>降低 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力最大幅度为 16.0%,出现在 6℃、500 mg/kg Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液的工况下。8 ~ 10℃ 内各浓度的 [MIMPS]DBSA 溶液不仅不能降低 CO<sub>2</sub> 水合物的相平衡压力,反而会提高 CO<sub>2</sub> 水合物的相平衡压力,即抑制 CO<sub>2</sub> 水合物的生成。8 ~ 10℃ 内各浓度的 [PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液对 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力几乎没有影响。

## 2.2 实验试剂对耗气量的影响

由于实验条件与测量手段的限制,直接测得 CO<sub>2</sub> 水合物生成体积是不现实的。因为实验过程中的耗气量与水合物生成体积直接呈比例,所以目前普遍采用实验过程中的耗气量来表征水合物的生成量。实验过程中 CO<sub>2</sub> 耗气量计算方法由实际气体状态方程:

$$pV = ZnRT \quad (1)$$

得反应釜内 CO<sub>2</sub> 气体剩余量:

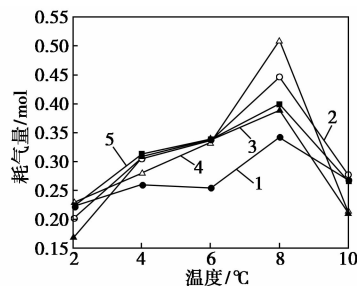
$$n = pV/ZRT \quad (2)$$

则反应停止时,CO<sub>2</sub> 气体消耗量:

$$\Delta n = n_s - n_z = (p_s/Z_s - p_z/Z_z)(V/RT) \quad (3)$$

式中, $p$  为反应釜内 CO<sub>2</sub> 气相压力,MPa; $V$  为反应釜内气相体积,取为 300 mL; $Z$  为 CO<sub>2</sub> 气体压缩因子,通过查表获得; $n$  为反应釜内 CO<sub>2</sub> 气体剩余量,mol; $R$  为通用气体常数,取为 8.314 J/(mol·K); $T$  为实验体系热力学温度,K; $\Delta n$  为水合物生成过程中的 CO<sub>2</sub> 耗气量,mol; $s$  为实验开始时系统状态参数; $z$  为实验终了时系统状态参数。

利用上述方法,计算了各个促进 CO<sub>2</sub> 水合物生成最佳浓度的实验试剂在不同温度下的实验过程中 CO<sub>2</sub> 耗气量,计算结果如图 3 所示。



1—去离子水;2—[MIMPS]DBSA;3—[PIPS]DBSA;  
4—[PYPS]DBSA;5—Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>

图 3 实验试剂对耗气量的影响

由图 3 可知,对于特定类型及浓度的化学试剂体系 CO<sub>2</sub> 气体消耗量受到温度的影响,趋势与温度对特定类型及浓度的化学试剂体系 CO<sub>2</sub> 水合物相平衡压力影响趋势相同。在 4 ~ 10℃ 内与去离子水体系相比较,100 mg/kg 的 [MIMPS]DBSA 溶液、500 mg/kg 的 [PIPS]DBSA 溶液、500 mg/kg 的 [PYPS]DBSA 溶液及 500 mg/kg 的 Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液均可有效增大 CO<sub>2</sub> 气体消耗量,CO<sub>2</sub> 气体消耗量增加的最大幅度分别为 31.9%、48.9%、32.5%、33.1%。

### 3 结论

实验研究了不同浓度(100、300、500、700、900 mg/kg)的[MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液在2~10℃内对CO<sub>2</sub>水合物相平衡压力的影响,并计算了上述试剂体系CO<sub>2</sub>气体消耗量,得到以下结论。

(1)实验试剂[MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液对CO<sub>2</sub>水合物相平衡压力受到温度及试剂浓度的双重影响。

(2)2~4℃内各浓度的[MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液对CO<sub>2</sub>水合物相平衡压力几乎没有影响。4~8℃内各浓度的[MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液均可显著降低CO<sub>2</sub>水合物相平衡压力;8~10℃内各浓度的[MIMPS]DBSA溶液不仅不能降低CO<sub>2</sub>水合物的相平衡压力,反而会提高CO<sub>2</sub>水合物的相平衡压力,而各浓度的[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液对CO<sub>2</sub>水合物相平衡压力几乎没有影响。

(3)实验试剂[MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液促进CO<sub>2</sub>水合物生成的最佳质量浓度分别为100、500、500、500 mg/kg。

(4)实验试剂[MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液降低相平衡压力最大幅度分别为16.0%、10.8%、17.0%、16.4%。

(5)实验试剂[MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液在适当温度下不仅可以降低CO<sub>2</sub>水合物相平衡压力,而且还能增大CO<sub>2</sub>耗气量,其影响CO<sub>2</sub>耗气量趋势与影响CO<sub>2</sub>水合物相平衡温度趋势相同。

(6)实验试剂[MIMPS]DBSA、[PIPS]DBSA、[PYPS]DBSA、Rha-C<sub>10</sub>-C<sub>10</sub>溶液增大CO<sub>2</sub>耗气量最大幅度分别为33.1%、32.5%、48.9%、31.9%。

### 参考文献

- [1] 王文举,邢兵,王杰.用于燃烧前二氧化碳捕集的固体吸附剂研究进展[J].精细石油化工,2013,30(5):76-82.
- [2] 王晓静.水合物法CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>分离技术机理研究[D].大连:大连理工大学,2013.
- [3] 徐纯刚,李小森,陈朝阳.水合物法分离二氧化碳的研究现状[J].化工进展,2011,30(4):701-708.
- [4] 张琳,徐小军,周诗崇,等.1-甲基咪唑离子液体促进CO<sub>2</sub>水合物生成实验探究[J].天然气化工,2013,38(5):1-5.
- [5] 杨晓西,丁静,杨建平,等.水合物分离二氧化碳气体的研究[J].东莞理工学院学报,2006,4(13):51-56.
- [6] 余汇军,王树立,宋琦.添加剂对二氧化碳水合物生成特性的影响[J].化学工业与工程,2010,27(5):411-414.
- [7] 王树立,余汇军,石清树,等.复合添加剂对二氧化碳水合物生成条件影响的实验研究及动力学模型建立[J].天然气化工:C<sub>1</sub>化学与化工,2011,36(1):20-22,33.
- [8] 余汇军,王树立,江光世,等.表面活性剂对CO<sub>2</sub>水合物生成影响的实验研究[J].常州大学学报:自然科学版,2011,23(2):55-59.
- [9] Li X S, Xu C G, Chen Z Y, et al. Tetra-*n*-butyl ammonium bromide semi-clathrate process for post-combustion capture of carbon dioxide in the presence of dodecyl trimethyl ammonium chloride[J]. Energy, 2010, 35(9):3902-3908.
- [10] 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.
- [11] Zhang J S, Lee J W. Enhanced kinetics of CO<sub>2</sub> hydrate formation under static conditions[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(13):5934-5942.
- [12] 刘妮, Zhang G C, Rogers R E. 添加剂对CO<sub>2</sub>水合物生成的影响[J]. 天然气工业, 2008, 28(12):104-106. ■

### SABIC 助力 BMWVisio. M 联盟推进全新超轻量概念电动汽车项目

2014年10月20日,来自BMW、Daimler、慕尼黑科技大学的科学家及业界专家联合在慕尼黑科技大学(TUM)为世人带来了轻量化城市电动概念车。该概念车拥有包括全塑料车窗设计在内的一系列创新技术,车窗采用了SABIC提供的轻量化材料LEXAN树脂和其他热塑性塑料以及技术支持。

与传统车窗的玻璃相比,SABIC的LEXAN树脂车窗可减轻车体质量13kg以上。PC材料卓越的隔热性能还可进一步减轻汽车供暖与空调(HVAC)系统的压力,所节省的能源可进一步延长15公里的行驶距离。在车辆安全方面,LEXAN树脂的耐撞击性是玻璃的100倍。

作为Visio. M (Visionary Mobility)项目一部分,这款电动概念车的研发历经两年半多的时间。这项联合研究项目受到了德国联邦教育研究部(BMBF)的资金资助,专注于生产高效、安全以及可市场化的特轻型电动汽车。联合研究团体除了BMW、戴姆勒(Daimler)和慕尼黑科技大学以外,还包括Autoliv、德国的联邦公路研究机构(BAST)、德国大陆、E.ON、翡叶动力(Finepower)、HYVE、IAV、InnoZ、Intermap科技、LION Smart、德国汽车零部件制造商NeumayerTekfor、西门子、德州仪器和TUV南德意志集团。(Angelina Zhang)