



水合物法提纯沼气技术研究进展

孟凡飞, 王海波, 廖昌建

(中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院, 辽宁 大连 137800)

摘要: 沼气是一种重要的可再生能源, 对沼气进行充分高值利用对于缓解我国能源需求和环境压力具有重要意义。沼气在高值利用前必须进行脱碳提纯处理, 本文介绍了一种可用于沼气提纯的新技术——水合物分离技术。介绍了水合物分离技术的基本理论, 调研总结了水合物法提纯沼气和可用于沼气体系 (CH_4/CO_2) 的水合物分离技术研究进展, 包括相平衡研究、热力学促进剂、动力学促进剂、机械强化、外场强化、添加多孔介质/纳米流体等和采用油/水乳液促进技术, 并对各种水合物分离促进技术进行了分析: 相平衡研究为水合物法提纯沼气提供了理论基础; 合理地选用热力学和动力学促进剂能够有效改善气体水合物相平衡条件, 促进水合物生成, 增加储气效果和提高分离效率; 机械强化及外场作用通过强化水合反应过程的传质传热效果促进水合物生成; 添加多孔介质和纳米流体等能够增大气液接触面积, 对水合过程发挥促进作用; 采用油/水乳液不但能够强化气液接触, 而且微乳状态下的水合物具有很好的流动性, 具有良好工业应用前景。最后对水合物法提纯沼气技术进行了展望, 水合物提纯沼气研究虽处在起步阶段, 但随着研究的不断深入, 该技术凭借操作条件温和, 对原料气要求低, 并且具有操作简单灵活、安全性高、环保无污染等优点, 必将在我国沼气产业发展过程中发挥作用。

关键词: 水合物; 沼气; 分离; 提纯; 甲烷; 二氧化碳

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2018) 01-0068-12

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-0798

Research progress of hydrate separation technology for biogas purification

MENG Fanfei, WANG Haibo, LIAO Changjian

(Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Dalian 137800, Liaoning, China)

Abstract: Biogas is an important renewable energy source, and the full use of biogas is of great significance to alleviate energy demand and environmental pressure. Biogas must be purified by decarbonization before high value utilization. A new technology—hydrate-based separation technology, for the biogas purification is introduced. The basic theories of hydrate-based separation technology were introduced, and the research progress of hydrate-based separation technology biogas (CH_4/CO_2) was summarized, including phase equilibrium research, thermodynamic promoters, kinetic promoters, mechanical strengthening, field strengthening, adding porous media/nano-fluids, and using oil/water emulsion. Various technologies of hydrate-based separation were analyzed. Phase equilibrium study provided the theoretical basis for the purification of biogas by hydrate method. Reasonable selection of thermodynamic and kinetic promoters could effectively improve gas hydrate phase equilibrium conditions, promote hydrate formation, increase gas storage effect and improve separation efficiency. Mechanical strengthening and field action promoted hydrate formation by enhancing the mass and heat transfer effect in the hydration process. Adding porous media/nano-fluids could increase

收稿日期: 2017-04-30; 修改稿日期: 2017-05-24.

第一作者及通讯作者: 孟凡飞 (1985—), 男, 硕士研究生, 工程师。

E-mail: mengfanfei.fshy@sinopec.com.

the gas-liquid contact area and promote the hydration process. The use of oil/water emulsion not only strengthened the gas-liquid contact, but also improved the fluidity of the hydrate in the microemulsion state with a good industrial application prospects. Finally, the application of hydrate-based biogas purification technology was proposed. The hydrate purification biogas research is still in the early stage. This technology has the advantages of mild operation conditions, low requirement for raw biogas, simple and flexible operation, high safety, and environmental protection without pollution. It will certainly play an important role in the development of biogas industry in China.

Key words: hydrate; biogas; separation; purification; methane; carbon dioxide

随着全球经济的发展, 能源紧缺与环境污染问题日益突出, 清洁可再生能源成为时代的新宠。沼气是一种重要的可再生能源, 主要成分是 CH_4 、 CO_2 及少量 H_2S 等。沼气净化提纯后可得到生物天然气, 其品质与商业天然气无异^[1], 能够并入天然气管网, 用于车用燃料以及化工原料, 具有清洁、高效、安全和可再生等特点。对沼气进行高值利用既能降低对石化能源的依赖, 还能实现能源利用过程中 CO_2 的近零排放, 具有能源替代和环境保护双重效益^[2-3]。

我国沼气资源丰富, 开发潜力巨大, 但国内用户小沼气主要用于炊事, 利用价值很低, 大型沼气工程及沼气提纯技术方面与发达国家也有差距^[4]。截止 2013 年, 我国沼气产量达 160 亿立方米左右, 如经提纯可取代全国天然气消费量 13% 左右^[4]。我国发展和改革委员会《可再生能源中长期发展规划》已将沼气作为重点发展领域, 到 2020 年沼气利用量预计达到 440 亿立方米, 相当于 240 亿立方米天然气^[5], 在此过程中, 我国沼气工程将逐步实现产业化。沼气中的 CO_2 降低了沼气热值和能量密度, 脱除 CO_2 是提高沼气品质的首要任务。沼气脱碳方法众多, 主要有高压水洗、变压吸附、物理吸收、化学吸收、膜分离和低温液化等技术^[6-10], 各种技术原理不同, 各具特色, 但应用过程中也均存在各自缺点, 如设备庞大、吸附容量小、吸收剂毒性大、分离效率低、能耗及运行成本高等^[6,11], 选择有效、经济的提纯技术对沼气进行脱碳处理是实现沼气产业化发展的关键。

水合物技术是近年来国内外研究的热点, 除了作为能源开发利用, 气体水合物相关技术衍生出了许多新的应用, 用于气体储运、混合气及溶液分离、污水处理、海水淡化、 CO_2 封存、蓄冷技术等诸多领域。2014 年, “第八届国际天然气水合物大会”在北京召开, 是该项大会首次在发展中国家举行, 表明我国水合物研究水平已得到世界认可, 同时也将势必引发国内新一轮能源开发和水合物相关技术研

究的热潮。在众多水合物技术应用中, 混合气分离技术凭借流程简单、条件温和、操作灵活、绿色无污染等优点受到大量关注。目前, 水合物分离技术被报道应用于天然气^[12-13]、烟气^[14]、煤层气^[15]、合成气^[16]、炼厂气^[17-18]等诸多领域气体净化和提纯的研究。近年来, 随着沼气作为一种清洁可再生能源受到重视, 新型的水合物分离技术也逐渐应用于沼气提纯领域, 并取得大量研究成果。本文对我国沼气利用现状进行了简要分析, 调研总结了水合物法提纯沼气和可用于沼气体系 (CH_4/CO_2) 的水合物分离技术研究进展, 并对该技术应用前景进行了展望。

1 水合物分离技术概述

1.1 水合物结构特征

气体水合物是水与气体分子形成的非化学计量性笼状晶体物质, 故又称笼型水合物。在水合物中, 水分子通过氢键形成空间主体点阵结构, 客体气体分子以范德华力与水分子连接填充于点阵结构间的孔穴中, 水分子和气体分子之间没有化学计量关系。气体水合物具有很强的储气能力, 标准状态下, 单位体积水合物理论上可储存 160~180 倍的气体^[19]。目前发现的水合物按晶体结构可分为 I 型、II 型和 H 型。I 型和 II 型水合物的结构中存在两种不同类型孔穴, H 型水合物则具有 3 种孔穴结构。

结构 I 型、II 型和 H 型水合物的相关参数如表 1

表 1 3 种水合物的结构参数^[20]

水合物类型	晶胞结构	孔穴大小	孔穴结构	孔穴数目	孔穴直径/nm
I	立方体	小	5^{12}	2	0.391
		大	$5^{12}6^2$	6	0.433
II	立方体	小	5^{12}	16	0.391
		大	$5^{12}6^4$	8	0.473
H	六面体	小	5^{12}	3	0.391
		中	$4^35^66^3$	2	0.406
		大	$5^{12}6^8$	1	0.571

所示^[20]。客体分子的大小是决定其能否形成水合物、形成何种结构及水合物是否稳定的重要因素。结构 I 型水合物能包含甲烷 (CH₄)、乙烷 (C₂H₆) 及 N₂、CO₂、H₂S 等小分子; 结构 II 型水合物除了能包含 I 型中的小分子外, 还可容纳丙烷 (C₃H₈) 和异丁烷 (*i*-C₄H₁₀) 等; 结构 H 型则可包含较大的异戊烷 (*i*-C₅H₁₂)、环己烷 (*c*-C₆H₁₂) 及其他直径在 0.75~0.86nm 之间的分子。

1.2 水合物法分离基本原理

不同气体形成水合物的压力相差很大, 利用不同气体形成水合物的压力差异, 通过控制生成条件, 即可实现混合气体组分的分离, 表 2^[21]列出了 273.15K 下几种气体在纯水中形成水合物的相平衡压力。

表 2 273.15K 下几种气体在纯水中形成水合物的相平衡压力^[21]

气体	相平衡压力/MPa	气体	相平衡压力/MPa
CH ₄	2.63	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0.11
C ₂ H ₆	0.53	H ₂	200
C ₂ H ₄	0.56	N ₂	14.3
C ₃ H ₈	0.17	CO ₂	1.26
C ₃ H ₆	0.48	H ₂ S	0.09

沼气的主要成分 CH₄、CO₂ 及少量 H₂S 都可以形成水合物, 表 3 为沼气主要成分的相平衡温度和压力, 通过表 3 可以看出, 在相同的温度条件下它们在纯水中形成水合物的压力有较大差别, 因此可利用水合物技术将沼气分离提纯。

表 3 沼气主要成分的相平衡温度和压力^[22]

沼气组分	相平衡温度/K	相平衡压力/MPa
CH ₄	273.2	2.64
	283.2	7.12
CO ₂	273.7	1.32
	283.1	4.50
H ₂ S	272.8	0.09
	283.2	0.28

图 1 为水合物法提纯沼气的原理示意图: 由于 CO₂、H₂S 形成水合物的压力低于 CH₄, 故先在一定温度和压力条件下 (压力控制在该温度下高于 CO₂ 水合物形成压力而低于 CH₄ 水合物形成压力), 使 CO₂ 形成水合物进入水合物相, CH₄ 则在气相中富集, 实现 CH₄ 与 CO₂ 分离, 对含 CO₂ 气体水合物进行分解, 则可以回收得到高纯度的 CO₂ 气体, 分解后的水溶液循环使用。

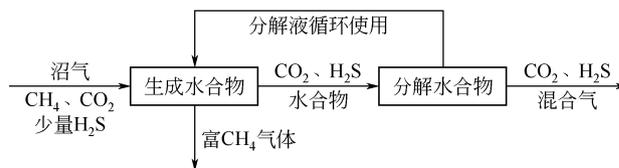


图 1 水合物法提纯沼气原理示意图

由表 3 和图 1 可以看出, 由于 H₂S 气体形成水合物的相平衡压力低于 CO₂ 气体, 更易形成水合物, 所以 CO₂ 气体形成水合物时, H₂S 气体分子也进入了水合物相。H₂S 气体形成水合物后, 对设备的腐蚀将大幅降低, 因此, 在利用水合物法提纯沼气时可以对原料气做最低限度的处理^[23], 本文提到的水合物法沼气提纯技术主要是指 CO₂ 气体的脱除。

2 水合物法提纯沼气技术研究进展

水合物的自然生成速度缓慢, 不能满足工业应用的需求, 尽管目前已有学者提出了利用水合物技术提纯沼气的方法^[24-25], 但仅存在于构思方面, 要想实现真正的工业化, 还需要做大量的基础研究工作。如何缓和反应条件、缩短水合物生成诱导时间、提升水合物生成速率、增加储气能力和分离效率、促进水合物流动性等是水合物法提纯沼气技术的研究重点。

2.1 相平衡

20 世纪 50 年代, NOAKER 等^[26]测定了 CH₄ 和 H₂S 二元体系在纯水中水合物的形成条件。ROBINSON 等^[27]考察了 CH₄/CO₂/H₂S 三元体系的水合物生成条件, 但所考察浓度范围较窄。1990 年, ADISASMITO 等^[28]研究了 CH₄/CO₂ 混合气水合物相平衡条件, 发现混合气的水合物相平衡条件受 CH₄/CO₂ 比例影响而变化, 当 CO₂ 摩尔分数从 0 到 100%、温度在 273~288K 范围内时, 混合气的相平衡压力为 1.2~11.0MPa。2000 年, SEO 等^[29-30]研究了 CH₄/CO₂ 体系水合物相平衡特性, 并首次提出水合物法分离含 CO₂ 混合气技术, 研究发现在相对较低压力下, CO₂ 比 CH₄ 优先占据孔穴而生成水合物, 从而为水合物法分离 CH₄/CO₂ 体系提供了理论基础。

GOEL^[31]对 CH₄ 和 CO₂ 水合物的生成过程进行了实验研究, 发现在一定的温度 (260~270K) 和压力 (0.6~1.7MPa) 范围内, CO₂ 以稳定的水合物形式存在, 而 CH₄ 则不易形成水合物。BELANDRIA 等^[32]测定了一系列 CH₄/CO₂ 混合气水合物相平衡条件, 发现体系达到平衡后, 水合物相中 CO₂ 浓度要远高于原料气中的初始浓度, 表明水合物法可以

用来对 CH_4/CO_2 体系进行脱碳提纯。

黄强等^[33]在温度 274.2~299.7K、压力 0.58~8.68MPa 条件下,考察了 H_2S 和 CO_2 摩尔分数分别为 4.95%~26.62% 和 6.81%~10.77% 的 $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 混合气的水合物形成条件,并采用 Chen-Guo 模型对实验数据进行了计算。王林军等^[34-35]对水合物法分离提存沼气进行了大量研究,对沼气形成水合物的条件进行了模拟计算,并提出了一种沼气净化方法,通过控制体系的温度和压力条件,促使 H_2S 和 CO_2 生成水合物,而不让 CH_4 生成水合物,从而得到高纯 CH_4 气体,也可控制 CO_2 和 H_2S 水合物的分解温度和压力,分别得到纯度较高的 CO_2 气体和 H_2S 气体。

2.2 热力学促进剂

考虑到实际应用过程中的操作能耗问题,一些大分子被加入到水溶液中用以改变相平衡条件,降低水合物生成温度和压力,此类添加剂称为热力学促进剂,主要有四氢呋喃(THF)、四氢吡喃(THP)、四丁基溴化铵(TBAB)、四丁基氟化铵(TBAF)、环戊烷(CP)和丙酮等。

LEE 等^[36]研究了 THF 为促进剂时, CH_4/CO_2 体系水合物相平衡条件,研究表明 THF 能显著改变混合气的相平衡条件,降低相平衡压力和提高相平衡温度。通过 X 射线衍射和拉曼光谱分析发现,当混合气中 CH_4/CO_2 体积比为 50/50 时,生成 I 型和 II 型 2 种水合物结构。研究同时发现加入 THF 虽然能降低相平衡压力,但形成水合物后水合物相中 CO_2 的摩尔分数却低于初始气相中 CO_2 的摩尔分数,说明单一 THF 作为促进剂不利于 CH_4/CO_2 体系的脱碳。

LINO 等^[37]研究了 THP 为促进剂时, CH_4/CO_2 体系水合物生成特性,发现压力不变情况下,THP 虽然提高了混合气生成水合物的相平衡温度,但却使得 CH_4 在 THP 水溶液中比 CO_2 更容易生成水合物。

ZHANG 等^[38]采用 CP 为促进剂考察水合物法分离 CO_2 气体,虽然能够在较低压力和较高温度下形成水合物,但是由于 CP 形成 II 型结构的 CP 水合物,占据着水合物中较大的孔穴结构,只把小孔穴留给了 CO_2 气体分子,因此储气量及分离效果也受到了一定的限制。

以上研究表明,无论是 THF、THP 还是 CP 作为水合物促进剂,虽然能降低 CH_4/CO_2 形成水合物的相平衡压力,但是形成的 II 型水合物结构中,

THF、THP、CP 作为大分子占据了大孔穴,气体分子只能进入小孔穴中,使得水合物储气量受到很大限制,从而影响了 CH_4/CO_2 体系的选择脱除 CO_2 效果。因此,人们希望能找到一种既能显著降低水合物相平衡压力,又不与被分离气体分子竞争孔穴的新型添加剂。TBAB 能在一定条件下形成半笼型水合物结构,极大缓和了形成水合物的相平衡条件,同时 TBAB 还具有环保特性,受到了研究者的关注。

LONG 等^[39]系统考察了 TBAB 对 CH_4/CO_2 体系水合物相平衡的影响,在温度 273.6~294.2K、压力 0.54~14.57MPa 条件下,考察了 TBAB 质量分数为 1.76%~14.00% 范围内,体系水合物的相平衡条件。实验结果表明,在低浓度 TBAB 溶液中(质量分数 1.76%),溶液在低压力下(低于 3MPa)对改善水合相平衡具有促进作用,在高压条件下则不显著,同时发现 CH_4/CO_2 气体水合物相平衡不依赖于混合气体的浓度变化,而主要由 TBAB 溶液浓度决定。

MOHAMMADI 等^[40]研究了不同 TBAB 浓度下, CH_4/CO_2 (摩尔比 40/60) 体系的水合物相平衡条件,结果表明, TBAB 不仅能显著降低水合物相平衡压力,而且能够促进 CO_2 的分离,提高 CO_2 的分离效率。KAMATA 等^[41]研究了 TBAB 水溶液对沼气的典型组成 ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 体系)中 H_2S 的分离效果,结果表明, TBAB 通过促进形成半笼型水合物对沼气中 H_2S 的脱除率大于 90%,而且脱除率受压力、冷却速率因素影响较小。

詹昊等^[42]在 TBAB 和 CP 双添加剂体系下进行了一级水合物法分离烟气中 CO_2 的研究,研究表明纯 TBAB 体系中添加 CP,对 CO_2 的分离能起到很明显的效果。在温度 276.15K、压力 2.0~3.3MPa、初始液气比 0.78、TBAB 摩尔分数 0.29%、CP 体积分数 6% 条件下,双添加剂体系是纯 TBAB 体系水合储气量的 1.5~2.0 倍,反应后气相中 CO_2 摩尔分数由 17% 降至 7%,去除率由 40%~50% 上升到 60%~70%。

FAN 等^[43-44]分别研究了纯水、TBAB、TBAB+[BMIm]BF₄ (离子液体,1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐)体系中 CH_4/CO_2 (摩尔比 67/33) 水合物生成过程及 CO_2 分离效果。结果表明, TBAB 对 CH_4/CO_2 混合气中 CO_2 的分离有促进作用,在温度 278K、压力 3.0MPa 条件下, TBAB 溶液中添加 1200×10^{-6} 的 [BMIm]BF₄ 离子液体时,体系的 CO_2 分离效果最好,经过单级水合物法分离,气相中 CH_4

的体积分数达到 84%。

臧小亚等^[45]在初始摩尔比 $\text{CH}_4/\text{CO}_2=50/50$ 、温度 277K、压力 5MPa 条件下,研究了不同浓度 TBAB 半笼型水合物法分离沼气中 CO_2 的过程。当 TBAB 水溶液质量分数为 0.79%和 1.57%时,发现水合物生成过程存在二次升温,认为 TBAB 半笼型水合物和 CH_4/CO_2 存在先后两个阶段形成水合物,导致“二次生成”现象,而其他 TBAB 浓度下并未发现类似现象。当 TBAB 质量分数为 0.79%和 2.91%时,气体消耗量最大,最利于 CH_4/CO_2 生成水合物;而对于 CH_4/CO_2 体系 CO_2 气体的分离,最适宜 TBAB 质量分数为 1.57%,此时耗气量较大,有效反应时间最短,反应结束后气相 CH_4 摩尔分数提升为 73.24%, CO_2 分离系数为 2.74, CO_2 分离效果最理想。

TBAF 和 TBAB 结构相同,不同的是 TBAF 阴离子是氟离子。相对于 TBAB 的溴离子,氟离子极性更强,体积也更小,FAN 等^[46]以 TBAF 为促进剂分离 CO_2 混合气,也取得了良好效果,并指出 TBAB 和 TBAF 均能有效提高含 CO_2 气体的分离速率和分离效果,且都优于 THF。不过由于氟离子相对于溴离子腐蚀性也更强,因此与 TBAB 相比,TBAF 的环保型较差,而 TBAB 无毒无害,作为水合物促进剂更加符合环保要求。

2.3 动力学促进剂

热力学促进剂通过改变水合物的相平衡条件促进水合物的生成,而有些添加剂可以降低气液界面张力,增加气体在液相中的溶解度和扩散系数,起到破乳、增溶等作用来促进水合物的生成,此类添加剂称为动力学促进剂,主要有十二烷基硫酸钠(SDS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、线性烷基磺酸钠(LABS)、烷基多苷(APG)等。

RICAURTE 等^[47-48]建立了一套水合物法分离 CH_4/CO_2 混合气中 CO_2 的实验装置,并研究了复配添加剂对 CO_2 脱除效果的影响,发现 SDS 和 THF 组成的复配添加剂对 CO_2 分离效果很好。此外,他们对多种添加剂的促进效果进行了比较,结果表明在动力学促进剂方面,不同促进剂的效果排序为 $\text{SDS} > \text{SDBS} > \text{十二烷基三甲基氯化铵}(\text{DATCl})$ 。

KUMAR 等^[49]研究了 SDS(阴离子型)、DTACl(阳离子型)、十水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚(TWEEN-80 非离子型)对多孔陶瓷膜反应器中 CO_2 水合物生成的影响,结果显示添加剂 SDS 和 TWEEN-80 的效果优于 DTACl,SDS 作为促进剂的水合物生成速率最快,生成量也高于采用另外两种

添加剂。

TANG 等^[50]研究了不同浓度的 THF+SDS 复配添加剂下, CH_4/CO_2 混合气的分离过程。研究表明,THF 促使 CO_2 气体有选择地进入到水合物孔穴中,SDS 增加了气体分子溶解度,从而促进了水合物的生成。在所考察范围内,SDS 质量分数为 $100 \times 10^{-6} \sim 300 \times 10^{-6}$ 时, CO_2 分离效果最佳。

CASTELLANI 等^[51]设计并搭建了一套较大的水合物法提纯沼气装置(25L),采用 SDS 作为添加剂,研究了沼气的脱碳效果。结果表明,初始摩尔比 $\text{CH}_4/\text{CO}_2=60/40$ 经过 30min 的水合反应处理,水合物中 CO_2 的摩尔分数可以达到 81.18%。

XIA 等^[52]在温度为 274.15~294.95K、压力为 6.72MPa 条件下,对沼气体系(CH_4/CO_2 摩尔比 55/45)水合物分离技术进行了系统研究,考察了二甲基亚砜(DMSO)、THF、TBAB 单独添加和复配添加时对沼气水合物生成的影响,采用添加剂的摩尔分数分别为 DMSO 0.0165、THF 0.0556、TBAB 0.0234。结果表明,THF 和 TBAB 可以显著降低沼气水合物相平衡压力,且在高温区时 THF 作为促进剂的效果更好,而 DMSO 不能改变体系的相平衡压力,但可以促进 CO_2 气体的溶解,复配添加剂 THF+DMSO 和 TBAB+DMSO 则不但能增加 CO_2 的溶解,而且能极大降低形成水合物的相平衡压力。XIA 等^[53]还研究了沼气体系分离过程的动力学、分离效率和水合物微观结构,并采用拉曼光谱对其促进机制进行了探讨,DMSO 是一种酸性气体溶剂,能够增加混合气中 CO_2 气体溶解和扩散速率,提高了 CO_2 水合物的生成速率和选择性,从而使得复配添加剂具有很好的混合气分离促进协同作用,拉曼光谱分析表明,混合气形成 II 型水合物结构, CH_4 仅存在于 II 型水合物结构中的小孔穴(5^{12}),整个水合过程中 DMSO 仅作为酸性气体溶剂,并未参与水合物结构的形成。

FAN 等^[54]研究了过氧化 2-乙基己酸叔丁酯(TBPO)对沼气体系(CH_4/CO_2 摩尔比 67/33)水合物法脱除 CO_2 过程的作用。结果表明,将 TBPO 加入溶液中,有效地实现了混合气中 CO_2 的分离,且随着气/液比降低,剩余气体中 CH_4 含量增加。在温度 287K、压力 2MPa 条件下,采用质量分数 5.0% 的 TBPO 溶液,经过一级水合分离处理后,气相中 CH_4 摩尔分数从 67.0%增加到 89.6%, CH_4 回收率为 91%,若通过补压手段维持分离前后系统压力保持恒定,剩余气相中 CH_4 摩尔分数可达 93.3%。

以上研究表明,动力学添加剂可以有效降低水合物生成诱导时间,促进水合物生成速率,增加储气效果和提高分离效率,在使用过程中可以与热力学促进剂复配使用,对水合物的生成过程起到双重促进作用,但对于沼气 CH_4/CO_2 体系的分离需要进一步研究,筛选最优添加剂组合和使用剂量。

2.4 机械强化

水合物一般在气液界面处生成,属于传质传热耦合过程,增加气液接触面积、强化传质传热可以有效促进水合物的生成。机械强化就是通过改善反应器内传质传热效果促进水合物的生成,目前常用的水合物机械强化形式有搅拌式、喷雾喷淋式和鼓泡式。

ROOSTA 等^[55]考察了搅拌转速对 CO_2 水合物生成过程的影响,搅拌转速为600r/min时, CO_2 水合物生成促进效果最好,温度越低效果越明显。ROSSI 等^[56]对不同添加剂体系条件下喷雾反应器中水合物的生成动力学进行了研究,并优化了反应器的操作参数。

刘妮等^[57]在研究搅拌对 CO_2 水合物生成特性影响的过程中,发现搅拌可以极大提高 CO_2 溶解速率,使其在3min内即可达到溶解饱和,效果优于静态单纯SDS对 CO_2 的增溶作用;搅拌时机对 CO_2 水合物生成过程影响显著,在 CO_2 溶解和成核过程中实施搅拌(35min)大大提高了 CO_2 水合物生成速率,与静态反应相比,反应过程可缩短700min,与连续搅拌相比不但缩短了搅拌时间,还降低能耗12%左右。

GOLOMBOK 等^[58]研究 CH_4/CO_2 体系中 CO_2 的脱除,发现搅拌转速对 CO_2 水合物诱导时间影响更敏感,搅拌转速增加, CO_2 水合物诱导时间减少比 CH_4 显著,在500r/min的搅拌条件下, CO_2 水合物诱导时间高于 CH_4 ;当搅拌转速提高至1000r/min时, CO_2 诱导时间远小于 CH_4 ,当 CO_2 生成水合物后, CH_4 还在气相中,可以实现 CH_4 与 CO_2 的分离。

LINGA 等^[59]在传统搅拌釜的搅拌叶片下方设置了气体喷嘴,利用喷出的气泡在液相强化气液接触,提高水合反应效率。与传统搅拌釜相比,相同的实验条件下,新型反应釜内水的转化率由7.1%提升到14.9%, CO_2 的分离效率由46%提升到63%。

由于传统的搅拌、喷雾、喷淋或鼓泡反应器大多用于间歇或半连续水合物生产,不能满足大规模水合物生成及气体分离过程,为实现水合物快速、连续、规模化制备,一些新型反应器被用于水合物

应用研究。

静态混合器是一种被动式混合设备,与传统搅拌装置不同,其内部虽然没有运动部件,但可以依靠机泵动量提供初始动能使混合流体通过具有特殊结构的静态混合单元,增强流体的传质效果,具有体积小、能耗低的优点。TAJIMA 等^[60]采用Kenics静态混合器(KSM)研究了 CO_2 水合物的形成过程,比较了KSM和搅拌器中 CO_2 水合物的生成过程及能耗,发现KSM水合物生成过程能耗明显低于搅拌器,并认为静态混合器可以用于水合物的连续制备。

刘有智等^[61]采用超重力旋转床制备水合物,通过床层的高速旋转产生强大离心力场,巨大的剪切力将液体切割为微米甚至纳米级的液膜、液丝和液滴,极大提高了传质效果,促进了气体水合物的溶解成核过程,提高了晶体孔穴的填充率,并且能及时移除反应热,利于晶核的生长。在温度277.15K、压力5.0MPa条件下,采用质量分数 300×10^{-6} 的SDS溶液作为促进剂,最佳液气比为10L/m³,最终储气量可达175.1倍。

白净等^[62]开发并搭建了一套静态超重力水合物连续生产装置,考察了超重力因子对 CO_2 水合物生成过程的影响。实验发现, CO_2 水合物生产速率与超重力因子呈指数增长关系,超重力因子为390时, CO_2 水合物生产速率达到最大值36.85kg/h; CO_2 转化率与超重力因子为抛物曲线关系,超重力因子为250时, CO_2 转化率达到最大值27%左右。白净等^[63]进一步对静态超重力反应器中 CO_2 水合物生成过程进行了分析,发现其生成过程可以分为成核诱导生成和稳定快速生成两个阶段,第一个阶段内生量很少,第二个阶段 CO_2 水合物生成速率可达249.8mol/h,生成过程的反应器热量利用效率与超重力因子呈线性增长关系,最大值为87.39%。

2.5 外场强化

在水合物的生成和分解过程中,反应环境提供微波、超声波、电磁场等外部条件,对水合物的生成和分解都有一定的促进作用。

LIANG 等^[64]研究发现微波可以缩短水合物生成诱导时间,改变相平衡条件,降低过冷度。当微波场强度为1MV/cm时,开始影响水合物的相平衡,强度高于5MV/cm后将极大地影响水合物相平衡。分析认为在相同的微波场强度条件下,自由水的介电常数大于水合物,使得自由水的化学势增长得更快,当吉布斯自由能增加时,相平衡温度右移,即

微波场下,自由能能量差变大,因此更容易形成水合物。在 20W 微波条件下,水合物生成诱导时间从 4.5h 缩短到 1.3h,并且相同压力下,相平衡温度得到提升。研究同时发现微波可使水合物快速分解,随着水合物的分解,产生的分解水进一步促进水合物分解,分解水与微波具有协同作用。

微波加热属于体加热,热量能够在物质内部产生,加热均匀、热效率高,非常利于化学反应的进行。吴冬宇等^[65]针对水合物在多孔介质中分布不均匀的问题,设计了专用微波加热装置,采用微波加热法制备多孔介质水合物样品,该装置可满足制备多孔介质中均匀分布水合物样品的要求。LI 等^[66]研究了微波对水合物分解过程的影响,随微波功率的增大,水合物分解速度增大,微波加热法水合物的分解远比水浴加热迅速,但微波能耗却远小于水浴加热,因此,微波法分解水合物是一个经济有效的方法。

刘永红等^[67]研究了超声波作用下气体水合物结晶过程,发现在超声波的声场作用下,可以附加体系分子有规律的运动,使水合体系中做无规则运动的晶核与客体分子间碰撞机会增加,促进成核概率,同时使得混合液的分子混合均匀,从而缩短诱导时间,还发现超声波功率过大会破坏水合物的笼型结构,导致水合物不能生成;而功率过小,难以逾越气液两相界面处的能量势垒,分子不能完全混合,致使水合物生成困难,促进水合物生长的超声波功率范围为 50~1000W。PARK 等^[68]研究发现超声波可以降低水合物诱导时间和增加储气量,在功率 150W 的超声波作用下,水合物的储气量是不加入超声波外场作用时的 4 倍。ZHONG 等^[69]向过冷水中引入 5s 的 100W 超声波,水合物能够迅速结晶,但是在加入表面活性剂的系统中超声波对水合物的成核结晶无明显影响。孙始财等^[70]也进行了超声波(频率 20kHz,功率 0~150W)与表面活性剂 SDS 协同作用对水合物诱导期的影响,发现同时采用超声波和 SDS 促进水合物生成时,由于超声波“空化作用”产生的搅动、微射流、冲击波等效应,促使 SDS 分子已携带的气体立刻释放,导致 SDS 浓度对气体的溶解、气液接触和成核速率没有明显的影响,水合物生成诱导期变化也不明显。

磁场的顺、逆磁性能能够在混合液中产生混合、乳化、扩散等效果,从而影响水合物诱导时间、晶核生成及成核速率^[71]。刘勇等^[72]研究了磁场作用下气体水合物的生成过程,发现在没有磁场作用时,

水合物的诱导时间为 527min,水合率最高 25.11%,并且水合物仅在水相中生成;当引入磁场外部环境时,水合物的诱导时间缩短至 40min,水合率可达 100%。磁场的添加显著降低了水合诱导时间,提高了水合效率。此外,磁场环境使得水合物的生长方向发生改变,扩展了水合物的生长区域,在水相及水合物相均可生长。

目前,微波、超声波等外场强化用于水合物分解的研究较多,并显示出了操作简单、热效率高、水合物分解速度快的优点,但外场作用对水合物生成的影响研究较少,对 CH₄/CO₂ 沼气体系水合物脱碳更是罕见报道。现有研究已经表明,合理运用外场是促进水合物生成的一种有效手段,但其影响规律和机理有待进一步探索和确定。

2.6 添加多孔介质、纳米流体等

一般情况下,水合物成核多为非均质成核,添加高比表面积介质材料能够增大气液接触面积,而且多孔介质结构会显著影响水合物的生成情况^[73],对水合过程发挥促进作用。

SEO 等^[74]利用核磁共振技术研究了多孔硅胶中 CO₂ 混合气的分离情况,分散于硅胶中的水与 CO₂ 气体非常迅速地发生反应,随着 CO₂ 形成水合物,体系的相平衡压力逐渐升高,研究发现 CO₂ 气体形成结构 I 型水合物,且主要富集在 I 型水合物结构中的大孔穴(5¹²6²),可以通过 3 次水合物的形成和分解过程将 CO₂ 气体的摩尔分数提高至 96% 以上。

KANG 等^[75]研究了孔径为 100nm 硅胶中 CO₂ 水合物的生成过程,得出 CO₂ 气体水合物的生成速率随驱动力的增大而快速增加的结论。ADEYEMO 等^[76]采用孔径分别为 60~120μm、100~200μm 和 230~400μm 的 3 种多孔陶瓷膜,研究了多孔膜对 CO₂ 水合物生成的影响,结果表明这种将水合物与多孔膜结合的方法可以增加气体水合物储气量,提高 CO₂ 混合气的分离效果,加大水合物转化率,并缩短诱导时间,且孔径越大效果越好。

ZHONG 等^[77]采用 13X 分子筛,研究了固定床上 CH₄/CO₂ (摩尔比 60/40) 体系的脱碳过程,考察了压力驱动力、表面活性剂、固定床饱和度对水合物的形成及 CO₂ 分离因子的影响。发现采用 13X 分子筛,在温度 277.15K 条件下,随着压力由 2.5MPa 增至 4.0MPa,水合物的生成明显加快,但是 CO₂ 分离因子却下降;在体系中添加 SDS 对水合物的生成有一定促进作用,在温度 277.15K、初始压力

2.5MPa条件下,固定床饱和度为75%时,CO₂分离效果要优于固定床饱和度为100%和50%的情况,他们还同搅拌反应器进行了比较,发现13X分子筛固定床的脱碳效果要低于搅拌反应器,因此,13X分子筛可以用来提高水合物的形成,但对CH₄/CO₂体系的选择性脱碳并不适用。

纳米流体是纳米粉末稳定悬浮在水中形成的多相系统,具有良好的传热、传质特性。常温下固体材料比流体的导热系数大2~3个数量级,因此在水合物反应过程中添加纳米粒子,能显著促进水合物的生成。纳米流体在20世纪末首次被提出,被认为是一种促进水合物生成的完美添加剂^[78]。ZHOU等^[79]通过实验探究了纳米石墨流体中CO₂水合物的生成过程,发现纳米粒子能显著提高水合物的成核速率。周诗崇等^[80]进一步将传统的动力学促进剂SDS与纳米石墨颗粒进行复配,并探究了二者复配体系对CO₂水合物生成的影响。结果表明,随着压力升高,水合物生成诱导时间降低,平均降幅达5.8min/MPa。在温度277.15K、压力4.5MPa时,纳米石墨颗粒与SDS复配体系的诱导时间较纯水体系显著缩短,0.5%纳米石墨与0.03%SDS复配体系比相同条件下纯水体系的诱导时间降低61.8%。

氧化石墨烯具有超高的比表面积和优良的传热性,在水中分散性优越,具有类似纳米颗粒的优势,可以增加气液接触面,增强水合反应中的传热传质效率。代文杰等^[81]探索了质量浓度为0.2g/L的氧化石墨烯对CO₂水合物生成的影响,结果表明:氧化石墨烯具有动力学促进和热力学促进的双重作用,能够加快CO₂水合物体系的传热传质效率,促进CO₂气体溶解,提高成核速率和气体消耗量,降低相平衡压力。氧化石墨烯显著提高了气液接触面积,加快了体系传热传质效率、避免了水合反应过程释放的热量影响水合物生成。同时,由于氧化石墨烯分子表面具有丰富的羟基、羧基、环氧基等官能团,具有极强的亲水性,与水分子极易形成氢键,提高了成核速率。与去离子水相比,氧化石墨烯体系下CO₂水合物生成诱导时间缩短了74%~85%;温度为6℃时,相平衡压力为2.2MPa,降幅达20%,在6℃、4MPa条件下储气密度提高17.2%。结论认为氧化石墨烯可以满足在较低压力条件下实现水合物的工业化生产。

目前已报道的多孔介质-水-添加剂体系在水合物生成和气体分离方面表现的效果差异较大,但随着越来越多新型、高比表面积的多孔介质如石墨烯、

金属有机骨架材料(MOFs)、共价有机骨架材料(COFs)等的开发^[82],多孔介质在水合物分离技术中必将得到重要应用。

2.7 采用油/水乳液

水合物的生成过程与结晶生成机理相似,包括成核和生长两个过程,传统水合物法分离气体的液相采用水溶液,生成的水合物一般为结晶形态,水合物会在气-液界面处结块,阻碍气-液两相接触,降低水合速度,并且形成的水合物流动性较差,容易聚集堵塞,直接制约了水合物相关技术的连续性和规模化应用。近年来,油水乳液被用于进行水合物分离技术研究,水在油水乳液中能形成微乳液,不但增加了气液接触面积,加快水合反应速率,而且生成的水合物被增溶在微乳中,不产生结块现象,改善了液相流动性,因此,油水乳液相比纯水体系在工业应用中更具优势。

LIU等^[83]针对IGCC混合气(CO₂/H₂)的分离,选用TBAB水溶液/柴油-CP混合乳液作为分离介质,对混合气进行水合物法分离,发现在TBAB和CP的协同作用下,经过两级分离,气相中CO₂的摩尔分数能从46.82%降到近2%,分离平衡后水合物/柴油浆液分散良好,分离平衡浆液中分散的水合物颗粒平均粒径只有6μm左右,没有出现水合物的聚集和堵塞现象,整个浆液体系表现出了良好的流动性。

TALATORI等^[84]考察了含水率50%~80%,搅拌转速300~600r/min,对原油水溶液中水合反应速率的影响,发现乳液的状态对于水合反应速率影响很大,含水率50%的乳液水合物生成速率远高于含水率80%的乳液体系,同时发现油包水乳液的反应速率大于水包油乳液体系。

李永红等^[85]研究了以SPAN80+TWEEN80为添加剂的微乳体系水合物生成实验,结果表明油相的气体吸收能力为纯水体系的3倍左右,搅拌转速增加、温度降低、SPAN80含量越多,水合反应速率越快,但储气性能不呈线性,压力6.8MPa、温度273.35K、转速700r/min、SPAN80质量分数2%为最佳反应条件,储气量可达120倍,同时研究了分解工作液的“记忆效应”,分解后工作液分子结构排列更规则,利于成核,从而一定程度提高水合反应速率,但不具备叠加效果。

刘焯等^[86]采用柴油-水乳液体系对沼气(CH₄/CO₂摩尔比69/31和CH₄/CO₂摩尔比81/19)进行了水合物法分离研究,SPAN20被加入到乳液

中以分散水滴和水合物颗粒。实验结果表明, 该吸收-水合耦合分离效果明显优于单独的吸收分离, 且平衡后的浆液中水合物分散均匀, 流动性良好。在温度 270.15K、压力 3.2MPa 条件下, 经过两级模拟分离, 气相中 CO_2 摩尔分数能从 31% 降到 10%, 超过 87% 的 CO_2 气体被水合物浆液捕集。该实验验证了使用柴油-水乳液体系连续分离提纯沼气的可行性, 沼气经多级水合分离可得到高浓度 CH_4 气体, 具有良好的工业应用前景。

3 结语与展望

沼气作为一种清洁可再生能源, 具有巨大的开发潜力, 对沼气进行脱碳提纯处理是实现沼气高值利用的前提。水合物分离技术操作条件温和, 可在 0°C 以上对混合气进行分离, 且操作压力适中, 极大降低了能耗, 对原料气要求低, 并且操作简单灵活、安全性高、环保无污染, 这些优点使得该技术十分适合混合气的分离。但目前该技术还没有达到工业化的程度, 要将水合物技术运用到实际应用中, 仍有很长的路要走。

国内外对于沼气体系的水合物提纯研究还处在起步阶段, 但已有大量 CH_4 和 CO_2 气体水合物生成和分离的研究成果, 解决了部分基础问题, 提出了很多关键技术和思路, 均可为沼气提纯提供很好的技术参考。现有的水合物分离强化手段主要可分为添加促进剂和强化传质两个方面, 促进剂根据目的及原理分为热力学添加剂和动力学添加剂, 强化传质可分为机械强化、外场强化、添加多孔介质、添加纳米流体和采用油/水乳液等。如何有效利用各种促进技术实现沼气体系提纯还需要做更深入的研究, 今后的研究重点应放在以下几个方面。

(1) 筛选适合沼气体系 (CH_4/CO_2) 分离的高效添加剂和复配组合添加剂, 缓和操作条件, 促进分离效果。

(2) 开发和改良高效的水合物分离设备, 可配合添加外场环境, 实现强化水合生成及分离效果、减少投资占地、降低能耗的目的。

(3) 考察多种水合促进技术的结合效果, 如采用超重力或撞击流等新型反应器, 研究不同促进剂并配合多孔介质等强化手段进行分离实验。

(4) 加强水合物分离沼气技术的连续性和规模化试验。

(5) 对不同水合物分离技术方案进行系统的经济性评估。

(6) 为最大限度地发挥各分离方法的优势, 还可以考虑不同工艺的组合方式对沼气进行提纯, 如水合+吸收、水合+吸附或水合+膜分离等工艺的耦合。

总之, 水合物分离沼气技术现在虽不成熟, 但已展现了良好的工业应用潜力, 相信随着人们对该技术研究的不断深入和开发, 水合物法提纯沼气技术必将在我国沼气产业发展过程中发挥作用。

参考文献

- [1] 陈利洪, 贾敬敦, 雍新琴. 我国沼气产业化发展战略模式及其措施[J]. 中国沼气, 2016, 34 (1): 84-89.
CHEN L H, JIA J D, YONG X Q. Strategic model and measures of biogas industrialization development of our country[J]. China Biogas, 2016, 34 (1): 84-89.
- [2] ABATZOGLOU N, BOIVIN S. A review of biogas purification processes[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining, 2009, 3(1): 42-71.
- [3] BASU S, KHAN A L, CANO-ODENA A, et al. Membrane-based technologies for biogas separations[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 39 (2): 750-768.
- [4] 冉毅, 蔡萍, 黄家鹤, 等. 国内外沼气提纯生物天然气技术研究及应用[J]. 中国沼气, 2016, 34 (5): 61-66.
RAN Y, CAI P, HUANG J H, et al. A review on research and application of biogas upgrading technologies in China and abroad[J]. China Biogas, 2016, 34 (5): 61-66.
- [5] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 可再生能源中长期发展规划[EB/OL]. [2007-08-31]. <http://www.sdpc.gov.cn/zcfb/zcfbghwb/200709/W020140220601800225116.pdf>.
National Development and Reform Commission of People's Republic of China. Long-term development plan for renewable energy[EB/OL]. [2007-08-31]. <http://www.sdpc.gov.cn/zcfb/zcfbghwb/200709/W020140220601800225116.pdf>.
- [6] 丁键, 任佳佳, 李峥, 等. 二段式吸收塔强化水洗技术提纯沼气过程[J]. 化工学报, 2016, 67 (10): 4203-4210.
DING J, REN J J, LI Z, et al. Process of two-stage absorption column to strengthen water scrubbing technology to purify biogas[J]. CIESC Journal, 2016, 67 (10): 4203-4210.
- [7] 王骏成, 胡明振, 孙林兵, 等. 碳分子筛变压吸附提纯沼气的性能[J]. 化工进展, 2015, 34 (9): 3452-3455.
WANG J C, HU M Z, SUN L B, et al. Biogas purification using carbon molecular sieves by pressure swing adsorption[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34 (9): 3452-3455.
- [8] 刘应书, 魏广飞, 张辉, 等. 沼气提纯过程中醇胺溶液吸收 CO_2 传质性能[J]. 化工学报, 2013, 64 (11): 4096-4104.
LIU Y S, WEI G F, ZHANG H, et al. Mass transfer in CO_2 absorption by alkanolamine aqueous solution for biogas purification[J]. CIESC Journal, 2013, 64 (11): 4096-4104.
- [9] 贺清尧, 蔡凯, 晏水平, 等. 有机胺基氨基酸盐混合吸收剂对沼气和 CO_2 的分离特性[J]. 化工进展, 2015, 34 (3): 857-862.
HE Q X, CAI K, YAN S P, et al. Performance of CO_2 removal from biogas by using amine-based amino acid salts blended absorbents[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(3): 857-862.
- [10] 周淑霞, 董玉平, 张玉林, 等. 基于 Aspen HYSYS 的沼气中 CO_2 气体低温液化分离技术[J]. 农业机械学报, 2011, 42 (8): 111-116.

- ZHOU S X, DONG Y P, ZHANG Y L, et al. Low temperature liquid separation technology of CO₂ from biogas based on Aspen HYSYS[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42 (8): 111-116.
- [11] 臧小亚, 梁德青, 吴能友. 基于水合物技术分离天然气/沼气中 CO₂ 的研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35 (2): 13-17.
- ZANG X Y, LIANG D Q, WU N Y. Research progress in hydrate-based carbon dioxide separation from natural gas/biogas[J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35 (2): 13-17.
- [12] 张学民, 李金平, 吴青柏, 等. CO₂ 置换开采冻土区天然气水合物中 CH₄ 的可行性研究[J]. 化工进展, 2014, 33 (1): 133-140.
- ZHANG X M, LI J P, WU Q B, et al. Feasibility study on replacement of CH₄ gas from methane hydrate with CO₂ in frigid permafrost region[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33 (1): 133-140.
- [13] 徐纯刚, 李小森, 蔡晶, 等. 二氧化碳置换法模拟开采天然气水合物的研究进展[J]. 化工学报, 2013, 64 (7): 2309-2315.
- XU X G, LI X S, CAI J, et al. Advance on simulation exploitation of natural gashydrate by replacement with CO₂[J]. CIESC Journal, 2013, 64 (7): 2309-2315.
- [14] 朱玲, 王金渠, 樊栓狮. 水合物膜法捕集烟道气中 CO₂ 新技术[J]. 化工进展, 2009, 28 (1): 279-283.
- ZHU L, WANG J J, FAN S S. A new technique for capturing CO₂ from flue gas by hydrate technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28 (1): 279-283.
- [15] 吕秋楠, 李小森, 徐纯刚, 等. 低浓度煤层气分离提纯的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32 (6): 1267-1272.
- LV Q N, LI X S, XU C G, et al. Progress of purification technology for low concentration coal-bed methane[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32 (6): 1267-1272.
- [16] 徐纯刚, 李小森, 陈朝阳, 等. 提高 IGCC 合成气水合物形成速度及提纯其中 H₂ 的工艺[J]. 化工学报, 2011, 62 (6): 1701-1707.
- XU C G, LI X S, CHEN C Y, et al. Process for improving rate of hydrate formation and H₂ purity from IGCC syngas[J]. CIESC Journal, 2011, 62 (6): 1701-1707.
- [17] LI X, LI Y, ZHANG L, et al. Absorption-hydration hybrid method for ethylene recovery from refinery dry gas: simulation and evaluation[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2016, 109: 258-272.
- [18] 刘晶晶, 李鑫钢. 从催化干气中回收 C₂ 的工艺模拟与优化[J]. 化工学报, 2016, 67 (8): 3476-3480.
- LIU J J, LI X G. Process simulation and optimization of recycling C₂ from refinery gas[J]. CIESC Journal, 2016, 67 (8): 3476-3480.
- [19] 吕秋楠, 陈朝阳, 李小森. 气体水合物快速生成强化技术与方法研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30 (1): 74-79.
- LV Q N, CHEN C Y, LI X S. Advances in technology and method for promoting gas hydrate rapid formation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30 (1): 74-79.
- [20] SLOAN E D. Clathrate hydrate measurements: microscopic, mesoscopic, and macroscopic[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2003, 35 (1): 41-53.
- [21] 王海秀, 郑度奎, 王伟, 等. 水合物法气体分离技术研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35 (8): 59-62.
- WANG H X, ZHENG D K, WANG W, et al. Progress of gas separation technology by forming hydrate[J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35 (8): 59-62.
- [22] 陈光进, 孙长宇, 马庆兰. 气体水合物科学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 365-380.
- CHEN G J, SUN C Y, MA Q L. Gas hydrate science and technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 365-380.
- [23] 孟凡飞, 江皓, 吴全贵, 等. 水合物技术在沼气配送中的应用[J]. 可再生能源, 2012 (5): 69-74.
- MENG F F, JIANG H, WU Q G, et al. Application of hydrate technology in biogas storage and transportation[J]. Renewable Energy Resources, 2012 (5): 69-74.
- [24] 罗显平. 水合物法从沼气中连续分离甲烷、二氧化碳、硫化氢的方法及其装置: 105087093A[P]. 2015-11-25.
- LUO X P. Method and device for continuous separation of methane, carbon dioxide and hydrogen sulfide from methane by hydrate method: 105087093A[P]. 2015-11-25.
- [25] 中国科学院广州能源研究所. 一种基于水合物法分离沼气中 CO₂ 的方法及装置: 104403711A[P]. 2015-03-11.
- Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences. A method and device for separating CO₂ from biogas by hydrate technology: 104403711A[P]. 2015-03-11.
- [26] NOAKER L J, KATZ D L. Gas hydrates of hydrogen sulfide-methane mixtures[J]. Journal of Petroleum Technology, 1954, 6 (9): 135-137.
- [27] ROBINSON D B, HUTTON J M. Hydrate formation in systems containing methane, hydrogen sulphide and carbon dioxide[J]. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1967, 6 (1): 6-9.
- [28] ADISASMITO S, FRANK R J, SLOAN E D. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 1991, 36 (1): 68-71.
- [29] SEO Y T, KANG S P, LEE H, et al. Hydrate phase equilibria for gas mixtures containing carbon dioxide: a proof-of-concept to carbon dioxide recovery from multicomponent gas stream[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2000, 17 (6): 659-667.
- [30] SEO Y T, LEE H, YOON J H. Hydrate phase equilibria of the carbon dioxide, methane, and water system[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2001, 46 (2): 381-384.
- [31] GOEL N. *In situ* methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: current knowledge and issues[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2006, 51 (3/4): 169-184.
- [32] BELANDRIA V, ESLAMIMANESH A, MOHAMMADI A H, et al. Compositional analysis and hydrate dissociation conditions measurements for carbon dioxide + methane + water system[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50 (9): 5783-5794.
- [33] 黄强, 孙长宇, 陈光进, 等. 含 (CH₄+CO₂+H₂S) 酸性天然气水合物形成条件实验与计算[J]. 化工学报, 2005, 56 (7): 1159-1163.
- HUANG Q, SUN C Y, CHEN G J, et al. Hydrate formation conditions of (CH₄+CO₂+H₂S) ternary sour natural gases[J]. CIESC Journal, 2005, 56 (7): 1159-1163.
- [34] 王林军, 李金平, 王建森, 等. 沼气水合物形成条件的模拟计算[J]. 中国沼气, 2008, 26 (5): 15-17.
- WANG L J, LI J P, WANG J S, et al. Simulated calculation for biogas hydrate formation[J]. China Biogas, 2008, 26 (5): 15-17.
- [35] 王林军, 张学民, 张东, 等. 从沼气中分离高纯甲烷的研究进展-水合物分离法[J]. 中国沼气, 2011, 29 (5): 34-37.
- WANG L J, ZHANG X M, ZHANG D, et al. Separation of high pure methane from biogas with hydrate method[J]. China Biogas, 2011, 29 (5): 34-37.
- [36] LEE Y J, KAWAMURA T, YAMAMOTO Y, et al. Phase equilibrium

- studies of tetrahydrofuran (THF) +CH₄, THF+CO₂, CH₄+CO₂, and THF+CO₂+CH₄ hydrates[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, 57 (12): 3543-3548.
- [37] LINO K, TAKEYA S, OHMURA R. Characterization of clathrate hydrates formed with CH₄, or CO₂, plus tetrahydropyran[J]. Fuel, 2014, 122 (15): 270-276.
- [38] ZHANG J, YEDLAPALLI P, LEE J W. Thermodynamic analysis of hydrate-based pre-combustion capture of CO₂[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64 (22): 4732-4736.
- [39] LONG X, WANG Y, LANG X, et al. Hydrate equilibrium measurements for CH₄, CO₂, and CH₄ + CO₂ in the presence of *tetra-n-butyl* ammonium bromide[J]. 2016, 61 (11): 3897-3901.
- [40] MOHAMMADI A H, ESLAMIMANESH A, RICHON D. Semi-clathrate hydrate phase equilibrium measurements for the CO₂+H₂/CH₄+*tetra-n-butyl* ammonium bromide aqueous solution system [J]. Chemical Engineering Science, 2013, 94 (5): 284-290.
- [41] 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 (4): 1717-1722.
- [42] 詹昊, 徐纯刚, 李小森, 等. TBAB 和 CP 双添加剂水合物法分离烟气中的 CO₂[J]. 化工进展, 2012, 31 (7): 1442-1448.
- ZHAN H, XU C G, LI X S, et al. An experimental study on CO₂ hydrate-based separation from flue gas with *tetra-n-butyl* ammonium bromide/cyclopentane solution[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31 (7): 1442-1448.
- [43] FAN S, LI Q, NIE J, et al. Semiclathrate hydrate phase equilibrium for CO₂/CH₄ gas mixtures in the presence of tetrabutylammonium halide (bromide, chloride, or fluoride) [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58 (11): 3137-3141.
- [44] LI Q, FAN S, WANG Y, et al. CO₂ 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.
- [45] 臧小亚, 梁德青, 吴能友. 不同浓度 TBAB 半笼型水合物法分离沼气中 CO₂ 过程的研究[J]. 高校化学工程学报, 2016, 30 (6): 1241-1248.
- ZANG X Y, LIANG D Q, WU N Y. CO₂ removal from simulated biogas using semi-clathrate hydrates of different concentration *tetra-n-butyl* ammonium bromide aqueous solutions[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2016, 30 (6): 1241-1248.
- [46] FAN S, LI S, WANG J, et al. Efficient capture of CO₂ from simulated flue gas by formation of TBAB or TBAF semiclathrate hydrates[J]. Energy & Fuels, 2009, 23 (8): 4202-4208.
- [47] RICAURTE M, DICHARRY C, BROSETA D, et al. CO₂ Removal from a CO₂-CH₄ gas mixture by clathrate hydrate formation using THF and SDS as water-soluble hydrate promoters[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52 (2): 899-910.
- [48] RICAURTE M, DICHARRY C, RENAUD X, et al. Combination of surfactants and organic compounds for boosting CO₂ separation from natural gas by clathrate hydrate formation[J]. Fuel, 2014, 122 (122): 206-217.
- [49] KUMAR A, SAKPAL T, LINGA P, et al. Influence of contact medium and surfactants on carbon dioxide clathrate hydrate kinetics[J]. Fuel, 2013, 105 (1): 664-671.
- [50] TANG J, ZENG D, WANG C, et al. Study on the influence of SDS and THF on hydrate-based gas separation performance[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2013, 91 (9): 1777-1782.
- [51] CASTELLANI B, ROSSI F, NICOLINI A, et al. Purification of biomethane from biogas through hydrate-based technology[C]// Proceedings of the 8th International Conference on Gas Hydrates. Beijing, 2014.
- [52] XIA Z M, CHEN Z Y, LI X S, et al. Thermodynamic equilibrium conditions for simulated landfill gas hydrate formation in aqueous solutions of additives[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, 57 (11): 3290-3295.
- [53] XIA Z M, LI X S, CHEN Z Y, et al. Hydrate-based CO₂ capture and CH₄ purification from simulated biogas with synergic additives based on gas solvent[J]. Applied Energy, 2016, 162: 1153-1159.
- [54] FAN S, LI Q, WANG Y, et al. Removal of CO₂ from biogas by using *tert-butyl* peroxy-2-ethylhexanoate and water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55 (29): 7958-7963.
- [55] ROOSTA H, VARAMINIAN F, KHOSHARAY S. Experimental study of CO₂ hydrate formation kinetics with and without kinetic and thermodynamic promoters[J]. Scientia Iranica, 2014, 21 (3): 753-762.
- [56] ROSSI F, FILIPPONI M, CASTELLANI B. Investigation on a novel reactor for gas hydrate production[J]. Applied Energy, 2012, 99 (6): 167-172.
- [57] 刘妮, 李菊, 陈伟军, 等. 机械强化制备二氧化碳水合物的特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, 31 (2): 51-54.
- LIU N, LI J, CHEN W J, et al. Performance investigations on CO₂ hydrate production with stirring[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, 31 (2): 51-54.
- [58] GOLOMBOK M, INEKE E, LUZARDO J C R, et al. Resolving CO₂, and methane hydrate formation kinetics[J]. Environmental Chemistry Letters, 2009, 7 (4): 325-330.
- [59] 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, 2013, 4 (4): 630-637.
- [60] TAJIMA H, AKIHIRO Y A, KIYONO F. Continuous formation of CO₂ hydrate via a kenics-type static mixer[J]. Energy & Fuels, 2004, 18 (5): 1451-1456.
- [61] 刘有智, 邢银全, 崔磊军. 超重力旋转填料床中天然气水合物含气量研究[J]. 化工进展, 2007, 26 (6): 853-856.
- LIU Y Z, XING Y Q, CUI L J. Experimental study on capacity of gas hydrate in a rotating packed bed[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26 (6): 853-856.
- [62] 白净, 梁德青, 吴能友, 等. 超重力因子对 CO₂ 水合物生成过程的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2013, 34 (4): 85-89.
- BAI J, LIANG D Q, WU N Y, et al. Influence of the higher factor on the CO₂ hydrate formation process[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2013, 34 (4): 85-89.
- [63] 白净, 李栋梁, 梁德青, 等. 静态超重力水合反应器中二氧化碳水合物生成过程热量分析[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2010, 35 (4): 30-34.
- BAI J, LI D L, LIANG D Q, et al. Thermal analysis on the process of CO₂ hydrate formation in static HiGee reactor[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2010, 35 (4): 30-34.
- [64] LIANG D Q, HE S, LI D L. Effect of microwave on formation/decomposition of natural gas hydrate[J]. Science Bulletin, 2009, 54 (6): 965-971.
- [65] 吴冬宇, 罗永江, 彭视明, 等. 微波加热辅助多孔介质水合物制

- 样方法与装置[J]. 国防科技大学学报, 2016, 38 (2): 165-170.
- WU D Y, LUO Y J, PENG J M, et al. Sample preparation method and apparatus of porous medium hydrate based on microwave heating[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2016, 38 (2): 165-170.
- [66] LI D L, LIANG D Q, FAN S S, et al. *In situ* hydrate dissociation using microwave heating: preliminary study[J]. Energy Conversion & Management, 2008, 49 (8): 2207-2213.
- [67] 刘永红, 郭开华, 梁德青, 等. 超声波作用下的制冷剂水合物结晶过程研究[J]. 工程热物理学报, 2003, 24 (3): 385-387.
- LIU Y H, GUO K H, LIANG D Q, et al. Study on refrigerant hydrate crystallization process in the action of ultrasonic[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24 (3): 385-387.
- [68] PARK S S, KIM N J. Study on methane hydrate formation using ultrasonic waves[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2013, 19 (5): 1668-1672.
- [69] ZHONG Y, ROGERS R E. Surfactant effects on gas hydrate formation[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55 (19): 4175-4187.
- [70] 孙始财, 刘玉峰, 吕爱钟, 等. 超声波与表面活性剂协同影响水合物诱导期[J]. 化工学报, 2006, 57 (1): 160-162.
- SUN S C, LIU Y F, LV A Z, et al. Effect of ultrasonic and surfactant on induction time of natural gas hydrate[J]. CIESC Journal, 2006, 57 (1): 160-162.
- [71] 周诗崇, 张锦, 徐涛, 等. 天然气水合物生成促进因素的研究进展[J]. 石油化工, 2015, 44 (1): 127-132.
- ZHOU S D, ZHANG J, XU T, et al. Progresses in research for the factors of promoting natural gas hydrate formation[J]. Petrochemical Technology, 2015, 44 (1): 127-132.
- [72] 刘勇, 郭开华, 梁德青, 等. 在磁场作用下 HCFC-141b 制冷剂气体水合物的生成过程[J]. 中国科学 (B 辑), 2003, 33 (1): 89-96.
- LIU Y, GUO K H, LIANG D Q, et al. The formation of HCFC-141b refrigerant gas hydrate under magnetic field[J]. Science in China (Series B), 2003, 33 (1): 89-96.
- [73] 丁麟, 史博会, 吕晓方, 等. 天然气水合物形成与生长影响因素综述[J]. 化工进展, 2016, 35 (1): 57-64.
- DING L, SHI B H, LV X F, et al. Review of influence factors of natural gas hydrate formation and growth[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, 35 (1): 57-64.
- [74] SEO Y T, ANDI L M, RIPMEESTER J A, et al. Efficient recovery of CO₂ from flue gas by clathrate hydrate formation in porous silica gels[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39 (7): 2315-2319.
- [75] KANG S P, LEE J W. Kinetic behaviors of CO₂ hydrates in porous media and effect of kinetic promoter on the formation kinetics[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65 (5): 1840-1845.
- [76] ADEYEMO A, KUMAR R, LINGA P, et al. Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010, 4 (3): 478-485.
- [77] ZHONG D L, LI Z, LU Y Y, et al. Investigation of CO₂ capture from a CO₂ + CH₄ gas mixture by gas hydrate formation in the fixed bed of a molecular sieve[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55 (29): 7973-7980.
- [78] KHALEDUZZAMAN S S, MAHBUBUL I M, SHAHRUL I M, et al. Effect of particle concentration, temperature and surfactant on surface tension of nanofluids[J]. International Communications in Heat & Mass Transfer, 2013, 49 (4): 110-114.
- [79] ZHOU S D, YU Y S, ZHAO M M, et al. Effect of graphite nanoparticles on promoting CO₂ hydrate formation[J]. Energy & Fuels, 2014, 28 (7): 4694-4698.
- [80] 周诗崇, 张锦, 赵永利, 等. 纳米石墨颗粒与 SDS 复配对 CO₂ 水合物生成诱导时间的影响[J]. 科学技术与工程, 2016 (1): 58-62.
- ZHOU S D, ZHANG J, ZHAO Y L, et al. Effect of graphite nanoparticles and SDS on induction time of gas hydrate formation[J]. Science Technology and Engineering, 2016 (1): 58-62.
- [81] 代文杰, 王树立, 饶永超, 等. 氧化石墨烯作为新型促进剂加速 CO₂ 水合物生成实验[J]. 天然气工业, 2016, 36 (11): 83-88.
- DAO W J, WANG S L, RAO Y C, et al. Experiment on a new accelerant-graphene oxide for accelerating the formation of CO₂ hydrate[J]. Natural Gas Industry, 2016, 36 (11): 83-88.
- [82] 杨西萍, 刘煌, 李赟. 水合物法分离混合物技术研究进展[J]. 化工学报, 2017, 68 (3): 831-840.
- YANG X P, LIU H, LI Y. Research progress of separation technology based on hydrate formation[J]. CIESC Journal, 2017, 68(3): 831-840.
- [83] LIU H, WANG J, CHEN G, et al. High-efficiency separation of a CO₂/H₂ mixture via hydrate formation in W/O emulsions in the presence of cyclopentane and TBAB[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39 (15): 7910-7918.
- [84] TALATORI S, BARTH T. Rate of hydrate formation in crude oil/gas/water emulsions with different water cuts[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2011, 80 (1): 32-40.
- [85] 李永红, 周文涛, 陈英楠, 等. 微乳体系下甲烷水合物生成和储气性能研究[J]. 天津大学学报 (自然科学与工程技术版), 2016, 49 (3): 267-272.
- LI Y H, ZHOU W T, CHEN Y N, et al. Methane hydrate formation and storage capacity in micro-emulsion[J]. Journal of Tianjin University (Science and Technology), 2016, 49 (3): 267-272.
- [86] 刘煌, 吴雨晴, 陈光进, 等. 油水乳液分离沼气实验研究[J]. 化工学报, 2014, 65 (5): 1743-1749.
- LIU H, WU Y Q, CHEN G J, et al. Separation of biogas with W/O emulsion[J]. CIESC Journal, 2014, 65 (5): 1743-1749.