

水合物法分离生物质气化气中CO₂的研究

高 鹏¹, 刘建坤², 李晓伟², 吕宗焱¹, 朱 军², 张大雷²

(1. 沈阳航空航天大学能源与环境学院, 沈阳 110866; 2. 辽宁省能源研究有限公司, 营口 115003)

摘 要: 以生物质气化气中的CO₂为研究对象, 研究压力、气液比、四丁基溴化铵(TBAB)浓度和洗焦废水对CO₂分离效率的影响。结果表明: CO₂的分离效率(分离因子)随进气压力的增大先增大后减小; 随气液比的增加先减小后增大; 达到水合物形成的平衡压力后, 随TBAB浓度的增大而减小。较低浓度的洗焦废水由于可增加气体的溶解速率并减少水合物的诱导时间而增加水合物的形成速率。在2.1 MPa、气液比14.63、TBAB物质的量浓度为0.29%时, CO₂分离效率最高, 分离后气相CO₂气体含量由17.85%下降到8.71%, 目标气体H₂、CO损失率约为5%, 水合物相中CO₂含量达81.63%。

关键词: CO₂; 分离; 水合物; 生物质气化; 洗焦废水

中图分类号: TK6

文献标志码: A

0 引 言

生物质气化技术是将生物质中大分子转化为小分子化合物最快捷的方法。该方法产生的气化气可用于发电或制作合成气等。但由于生物质气化气中含有大量CO₂, 在制作合成气时会降低单位体积的气体热值, 降低单程转化率, 增加能耗比。CO₂的存在限制了生物质气化气的应用范围, 所以脱除生物质气化气中的CO₂有利于拓宽生物质气化气的应用范围^[1-2]。目前气体分离CO₂的方法有变压吸附、膜分离法、吸收法等。吸附法吸收CO₂的量是有限的; 膜方法中膜材料本身价格较高; 吸收法一般不能用于大规模的CO₂分离^[3]; 而水合物法具有节能环保、工艺流程简单、介质可循环利用、分离过程速度快等优点, 因而得到快速发展^[4-5]。如黄强等^[6]研究了水合物分离乙烯裂解气, 水合物形成受温度压力气液比等影响。徐纯刚等^[7]研究了水合物法分离电厂烟气中的CO₂的多级分离, 二级分离后CO₂浓度达90%。聂江华等^[8]研究了水合物法分离天然气中的CO₂, 将天然气中CH₄物质的量分数提升了17.4%。鲁涛等^[9]研究了四丁基溴化铵(TBAB)和四氢呋喃(THF)为添加剂下水合物形成条件。水合物法应用在很多种类气体分离过程, 本文采用水合物法以TBAB溶液和洗焦废水为介质来分离生物质气化气中的CO₂。

1 分离原理

气体水合物是一种非化学当量的晶体结构化合物, 其中水分子在适宜的外界条件下通过氢键的作用形成固定结构的主体晶格, 俗称笼状物。而气体分子则作为客体分子被裹在主体晶格(即笼状物)中并且稳定地存在^[10]。不同气体形成水合物的平衡压力不同, 生物质气化气中目标气体是H₂、CO、少量CH₄和其他小分子烃类, 无效气体是N₂和CO₂(富氧氧化产生的气体中N₂很少), 而目标气体的平衡压力大于CO₂的平衡压力, 在相同温度下, CO₂更容易形成水合物。当用水合物法分离生物质气化气中CO₂时, 混合气的平衡压力高于CO₂, 低于目标气体的相平衡压力, 生成水合物后, 水合物相中CO₂浓度大大高于目标气体浓度, 从而实现CO₂与目标气体的分离。

图1中, 气体进入反应装置, 反应后形成水合物的气体保留在反应容器中, 反应完的气体由上部分排出并收集, 形成的水合物浆液由管道进入分离器, 升高温度、减小压强可使水合物分解放出水合物中的气体。这样原来的气体就分成水合物中气体(CO₂多的气体)和反应完的气体(CO₂少的气体)。混合气体某一组分形成水合物的量与该组分在混合气体的含量有关, 含量越大形成的量越多, 从而分离效率越高; 反之, 含量越少形成的量越少, 目标气体损失率越小。可将分离后得到的

收稿日期: 2017-09-08

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFD0800802)

通信作者: 张大雷(1963—), 男, 博士、研究员, 主要从事生物质能利用技术与产品开发方面的研究。daleizhang@163.com

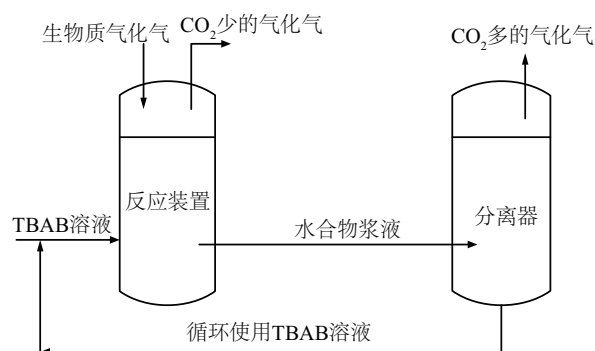


图1 水合物法分离生物质气化气示意图

Fig. 1 Separation of biomass gasification gas schematic diagram of hydrate method

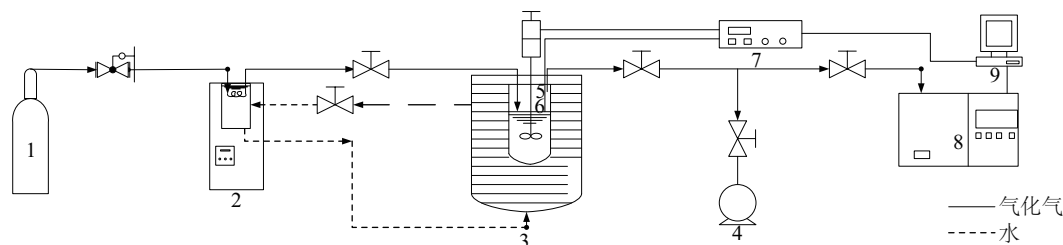
CO₂少的气体和生物质气化气混合继续循环分离,CO₂含量多的再次循环达到更高的分离效率,理论上循环次

数越多损失率越小,分离效率越高。水合物形成的平衡压力较高,并且需低温条件,所以在分离过程需热力学添加剂如TBAB等,可降低水合物形成的平衡压力,升高形成的平衡温度。

2 实验

2.1 实验装置图

图2为实验装置图,实验时通过减压阀将气瓶中气体减压到实验所用压力,管路中气体经过低温冷却循环泵中的水冷却到实验温度,泵中的水进入反应釜给反应釜降温。真空泵将反应体系抽真空。反应釜控制仪记录反应釜内压力和温度的数值。反应后的气体通过气相色谱进行测量。



1. 气瓶 2. 低温冷却循环泵 3. 高压反应釜 4. 循环水式真空泵 5. K型热电偶 6. 压力传感器 7. 反应釜控制仪 8. 气相色谱 9. 电脑

图2 水合物法分离生物质气化气中CO₂实验装置图Fig. 2 CO₂ experimental device diagram in gasification of biomass gasification by hydrate method

2.2 实验器材

高压反应釜(有效容积 900 mL, 10 MPa, GSG-I), 反应釜控制仪, 低温冷却循环泵(DLSB-20/30), 精密压力表, 循环水式真空泵(SHZ-D(III)), 精密天平(FA1004), K型热电偶, 气相色谱(A.T.7820A)。

2.3 实验材料

生物质气化气(营口嘉禾气体有限公司), 组分为: H₂ 11.18%, N₂ 46.74%, CO₂ 17.86%, CO 21.38%, CH₄ 2.64%。四丁基溴化铵(纯度 99.0%, 天津科密欧化学试剂有限公司), 自制蒸馏水, 洗焦废水。

2.4 实验过程

- 1) 实验前向反应釜内加 3 MPa 压力气体, 关闭阀门, 静止 24 h, 压力不变, 装置气密性良好;
- 2) 配置实验所用溶液;
- 3) 用蒸馏水多次冲洗反应釜内槽, 再用配置好的溶液润洗反应釜内槽;
- 4) 将配好的溶液加入反应釜内槽, 组装好反应釜;
- 5) 打开真空泵, 将反应釜抽真空 5 min;

6) 打开低温冷却循环泵设定实验温度;

7) 打开气瓶阀门调节减压阀, 用实验气体对管路内气体置换一段时间, 然后向反应釜内注入实验气体达到设定压力, 关闭气瓶阀门, 关闭反应釜阀门;

8) 待反应釜内温度压力达到设定值时, 打开反应釜控制仪, 开启搅拌并开始记录数据。当反应釜内的温度、压力稳定后, 关闭控制仪, 取气样通过气相色谱检测气样。

3 分离效果计算

气体物质的量 n 用 p - R 方程计算, 用迭代法求出压缩因子 Z , 再由式(1)计算, 求出各组分气体的 n 。CO₂ 水合率定义为水合物相中 CO₂ 物质的量与进气中 CO₂ 总量之比。H₂ 的水合率即 H₂ 损失率定义为水合物相中 H₂ 物质的量与进气中 H₂ 总量之比。CO 的水合率(即 CO 损失率)定义为水合物相中 CO 的物质的量与进气中 CO 总量之比。CO₂ 的分离因子 S 是水合物中的 CO₂ 浓度和其他气体浓度和之比与进气中 CO₂ 浓度与其他气体浓度和之比, 表示 CO₂ 气体与其他气体的分离程度。

$$n = pV / ZRT \tag{1}$$

式中, p —— 进气压力, MPa; V —— 气体体积, L;
 T —— 温度, K。

4 结果与讨论

4.1 进气压力对CO₂分离效率的影响

实验条件:进液量 400 mL,气液比 32.93,TBAB 溶液物质的量浓度为 0.29%,温度 5 ℃,反应釜搅拌速率 600 r/min,实验压力 1.02~3.18 MPa。由图 3 可看出,反应釜内压力下降的速度表示气体溶解和形成水合物的速率。起初曲线下降,系统压力下降,气体开始溶解。之后曲线平缓,系统压力稳定较短时间,是水合物形成的诱导时间,而后曲线下降,且斜率比开始时大,即压力下降速度变大,这是水合物形成过程。曲线基本在 12 min 后趋于平缓,即压力基本在 12 min 后保持稳定,说明

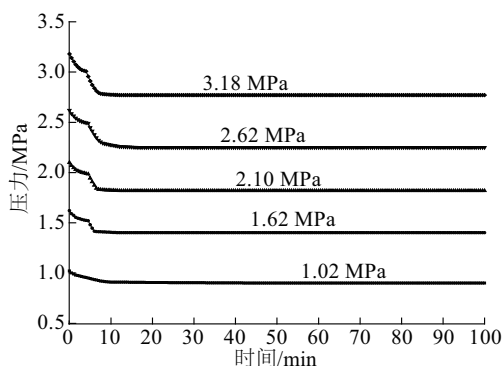


图3 不同进料压力下反应釜内压力变化图

Fig. 3 Pressure change in reactor under different feed pressure

12 min 后水合物形成过程结束。随着反应压力的增大曲线斜率增加,水合物形成速率增大,这是因为随着压力的增大增加了反应驱动力。

由表 1 可得出,压力由 1.02 MPa 变化到 3.18 MPa 的过程中,气体进料物质的量由 0.29 mol 增加到 0.89 mol,气体水合的物质的量由 0.034 mol 增大到 0.131 mol。 H_2 水合率(损失率)在 6.16%~10.37%之间变化, CO 水合率在 6.55%~7.93%之间变化, CH_4 的水合率在 6.40%~9.16%之间变化。这些气体的水合率随压力的增大而增大。 CO_2 的水合率在 45.10%~52.29%之间变化。压力 1.62~2.62 MPa 之间时, CO_2 的水合率逐渐增大,但到 3.18 MPa 时反而减小,是因为反应压力增大,进气量总物质的量增大,反应溶液量一定,形成水合物的增加量比例小于进气量变化比例。 CH_4 含量虽少,却有很好的水合率,这是由于 CH_4 的水合物形成的平衡压力较低,仅次于 CO_2 。但 CH_4 占气体总组分含量很少,虽然水合率较高但损失率可忽略。由表 1 可知, CO_2 的分离因子在 6.93~10.31 之间变化。通过计算, CO_2 在水合物相浓度在 63.45%~70.00%之间。在 2.1 MPa 时, CO_2 分离因子最高,而后随着压力的增大 CO_2 分离因子降低,这是因为随着反应压力的增大, H_2 和 CO 的水合率开始增大,而 CO_2 水合物量增加不多,造成 CO_2 在水合物相中含量降低,分离因子降低。因此,用水合物法分离生物质气化气中 CO_2 时要选择合适的压力。该试验条件下,2.1 MPa 时, CO_2 分离效率最高。此时分离后气相中 CO_2 含量由起始的 17.85%降为 10.79%,而水合物相中 CO_2 浓度为 70.00%。

表 1 压力对CO₂分离效率的影响

Table 1 Effect of pressure on separation efficiency of CO₂

进气压力/ MPa	进气量/ mol	水合量/ mol	平衡气相组分/%					气体水合率/%					分离 因子
			[H ₂]	[N ₂]	[CO ₂]	[CO]	[CH ₄]	[H ₂]	[N ₂]	[CO ₂]	[CO]	[CH ₄]	
1.02	0.29	0.034	11.60	52.34	10.94	22.34	2.78	8.57	1.33	45.10	7.93	6.40	10.31
1.62	0.45	0.061	12.12	51.38	10.51	23.08	2.90	6.16	4.84	49.06	6.55	9.05	8.61
2.10	0.59	0.078	11.90	51.50	10.79	22.96	2.85	8.05	4.43	47.36	7.07	9.16	10.75
2.62	0.73	0.104	11.68	53.01	9.92	22.60	2.78	10.37	2.63	52.29	7.55	7.82	6.93
3.18	0.89	0.131	11.93	51.96	10.39	22.82	2.87	7.06	3.18	47.90	7.04	6.55	7.98

4.2 不同气液比对CO₂分离效率的影响

实验条件:进气压力 2.1 MPa,TBAB 溶液物质的量浓度为 0.29%,温度 5 ℃,搅拌速率 600 r/min,气液比 R 定义为:

$$R = \frac{22400n_0}{V_L} \tag{2}$$

式中, V_L —— 液体进液体积, mL; n_0 —— 进气物质的量, mol。

由表 2 可得,气液比由 14.63 增大到 87.81,进气量由 0.78 mol 减少到 0.39 mol,随着气液比的降低, CO_2 的水合率由 29.03%增加到 57.33%,增加了 0.975 倍。 H_2 的水合率在 5.77%~8.05%, CO 的水合率在 3.13%~

7.07%之间。气液比对 CO₂ 的水合率影响较大,而对其 气体未达到水合物形成压力。
他气体影响不大。这是因为该压力下,除了 CO₂,其他

表2 气液比对CO₂分离效率的影响
Table 2 Effect of gas-liquid ratio on CO₂ separation efficiency

气液比	进气量/ mol	水合量/ mol	平衡气相组分/%					气体水合率/%				
			[H ₂]	[N ₂]	[CO ₂]	[CO]	[CH ₄]	[H ₂]	[N ₂]	[CO ₂]	[CO]	[CH ₄]
87.81	0.78	0.056	11.32	49.80	13.65	21.98	2.74	5.98	1.06	29.03	4.54	3.46
51.22	0.69	0.065	11.54	50.80	11.93	22.41	2.77	4.85	1.64	38.27	3.13	3.50
32.93	0.59	0.078	11.90	51.50	10.79	22.96	2.85	8.05	4.43	47.09	7.07	9.16
21.95	0.49	0.056	11.88	52.21	9.57	23.07	2.84	5.88	1.07	52.54	4.43	4.72
14.63	0.39	0.049	12.04	53.14	8.71	23.21	2.90	5.77	0.52	57.33	5.01	3.88

从图4可看出,CO₂的分离因子随气液比的增加先升高后降低。当气液比大于32.93,随着气液比的增加,进气量总量增加,进液量减少,此时有利于气体形成水合物,CO₂分离因子增加,但随着进液量的减小,溶液吸收CO₂的量达到饱和,之后继续增加气液比CO₂分离因子会降低。当气液比小于32.93,随着气液比减少时,进气量减少,液体量增加,溶液吸收CO₂能力增加,CO₂被充分吸收,CO₂分离因子增加,但随着气液比的减少,进气总量减少,会造成CO₂水合总量减少,此时分离因子虽高但分离总量很少。因此要达到较高的分离效率应

选择低气液比,但同时要分离较多总量的CO₂,应选择合适气液比,即在保证较高分离因子下有可观的分离总量。在该试验条件下,气液比为14.63时,CO₂的分离因子最高,分离后气相CO₂含量由17.85%降为8.71%,其他气体损失率约为5%,水合物相中CO₂含量达到81.63%。

4.3 不同浓度的TBAB溶液对CO₂分离效的影响

实验条件:压力为2.1 MPa,温度为5℃,进液量为400 mL,搅拌速率600 r/min。由表3可得出,随着TBAB溶液浓度的增大,CO₂的水合率在47.09%~49.04%之间变化,变化幅度很小。当增加到1%(mol)时,CO₂的水合率略有提升。H₂的水合率由5.05%增大到8.30%,CO的水合率由4.85%增大到8.32%。H₂和CO的水合率增加较大是因为TBAB溶液可降低水合物形成的平衡压力和升高水合物形成的平衡温度,相当于变相增加了H₂、N₂、CO气体形成水合物反应的驱动力,所以使这些气体水合率增加。而在2.1 MPa,5℃条件下,CO₂本身早已达到形成水合物平衡压力和温度,所以TBAB浓度的增大对CO₂的水合率影响不及对H₂、N₂、CO显著。

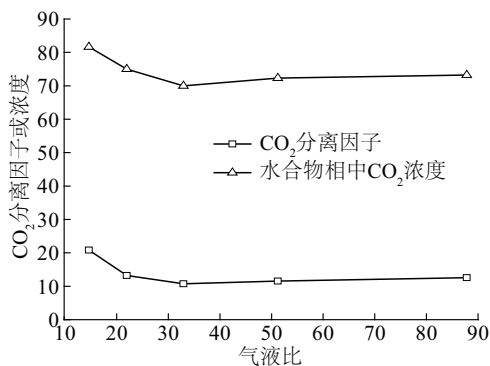


图4 气液比对CO₂分离效率的影响
Fig. 4 Effect of gas-liquid ratio on separation efficiency of CO₂

表3 TBAB浓度对CO₂分离效率的影响
Table 3 Effect of TBAB concentration on separation efficiency of CO₂

TBAB浓度/ mol·L ⁻¹	进气量/ mol	水合量/ mol	平衡气相组分/%					气体水合率/%				
			[H ₂]	[N ₂]	[CO ₂]	[CO]	[CH ₄]	[H ₂]	[N ₂]	[CO ₂]	[CO]	[CH ₄]
0.0010	0.59	0.067	11.98	51.72	10.46	22.96	2.89	5.05	2.81	47.39	4.85	3.00
0.0020	0.59	0.078	11.95	51.45	10.65	22.95	2.86	7.29	4.52	47.57	6.90	6.04
0.0029	0.59	0.078	11.90	51.50	10.79	22.96	2.85	8.05	4.43	47.09	7.07	9.16
0.0060	0.59	0.081	11.85	52.34	10.38	22.94	2.84	8.61	3.45	48.20	7.48	5.46
0.0100	0.59	0.084	11.82	52.39	10.35	22.60	2.85	8.30	2.78	49.04	8.32	6.36

由图 5 可看出:CO₂分离因子在 TBAB 物质的量浓度为 0.1%时最大,但由于 TBAB 浓度较低,在该压力、温度下未生成水合物,是单纯的 CO₂溶解,因为 CO₂的溶解度远大于其他气体,所以其分离因子较高。随着 TBAB 物质的量浓度增大到 0.2%,才达到水合物形成条件,随着 TBAB 浓度的增大,由于目标气体水合率增加,所以 CO₂分离因子降低。TBAB 作为添加剂一般用来降低水合物形成的平衡压力,升高水合物形成的平衡温度,在压力、温度不变的情况下(已达到水合物平衡压力和温度),过量的添加会造成目标气体损失率增加,使 CO₂分离效率降低,所以选择的 TBAB 浓度应与反应压力与温度相对应。

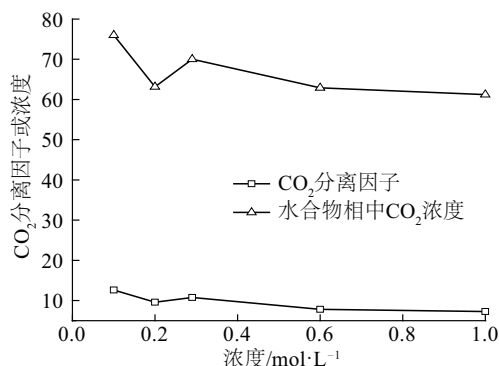


图5 TBAB浓度对CO₂分离效率的影响

Fig. 5 Effect of TBAB concentration on separation efficiency of CO₂

表4 洗焦废水为介质对CO₂分离效率的影响

Table 4 Effect of coke washing wastewater as medium on separation efficiency of CO₂

进液种类	进气量/ mol	水含量/ mol	平衡气相组分/%					气体水合率/%				
			[H ₂]	[N ₂]	[CO ₂]	[CO]	[CH ₄]	[H ₂]	[N ₂]	[CO ₂]	[CO]	[CH ₄]
TBAB溶液	0.59	0.078	11.90	51.50	10.79	22.96	2.85	8.05	4.43	47.09	7.07	9.16
洗焦废水	0.59	0.056	12.20	51.01	10.72	23.30	2.83	1.27	1.26	45.69	1.40	2.99
16倍稀释洗焦废水	0.59	0.728	11.88	51.70	10.73	23.01	2.82	5.10	3.08	47.36	5.70	6.38

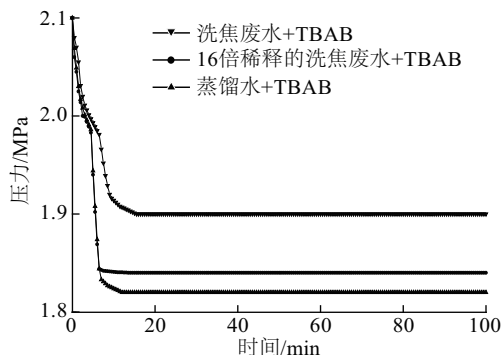


图6 洗焦废水为介质时反应釜内压力变化图

Fig. 6 Pressure change of reactor in reaction kettle was used as dielectric

4.4 洗焦废水为介质对CO₂分离效率的影响

生物质气化过程产生了一定的洗焦废水,洗焦废水难以处理,若随意排放会对环境造成污染,但其中含有较多有机物(如木醋酸和其他芳香类化合物等)和一些灰分,这些物质可能会在一定程度上促进水合物的形成,并且用洗焦废水做介质,也为洗焦废水提供了一种利用途径,所以本实验采用洗焦废水作为介质。

实验条件:进气压力为 2.1 MPa,温度为 5 ℃,进液量 400 mL,即气液比为 32.93, TBAB 物质的量浓度为 0.29%,反应釜搅拌速率 600 r/min。生物质气化过程洗焦废水本身浓度较高,本文分别选用浓度较高和稀释后浓度较低的洗焦废水加入 TBAB 作为反应溶液进行实验并和相同条件下蒸馏水加 TBAB 溶液进行比较。由图 6 可看出,较浓的洗焦废水的曲线斜率比正常 TBAB 溶液的小,即较浓的洗焦废水为反应溶液时,系统压力下降速度比正常的 TBAB 溶液慢。但稀释后的洗焦废水曲线斜率比正常 TBAB 溶液的斜率大,即稀释后的洗焦废水作为反应溶液时系统压力下降速度比正常的 TBAB 溶液快。由表 4 可看出,以较浓的洗焦废水为反应溶液,气体水合率较低,H₂、CO、N₂水合率减少。虽然此时分离因子达到 27.60,但实际水合物形成总量较少。这是因为浓度较高的洗焦废水中灰分和有机物和木醋酸较多,TBAB 溶液总量相对减少,所以水合物形成速率减少,生成量降低。但稀释后的洗焦废水对气体水合率影响较小。

由图 6 可看出,稀释的洗焦废水的加入使得水合速率增大。这是因为洗焦废水中的有机物在搅拌的作用下产生大量气泡,增大了气体和液体的接触面积,并且其中的灰分在搅拌时增大了溶液的扰动,在一定程度上增大了气体溶解速度,并减少了水合物诱导时间。并且 TBAB 溶液总量变化很小,水合物形成总量基本未减少。所以,稀释的洗焦废水来作为水合物吸收的介质,可增加气体溶解速率,减少水合物诱导时间。

5 结 论

1)随着进气压力的升高,H₂、N₂、CO 等气体的水合率增大,而 CO₂的水合率变化不大,这导致 CO₂的水合

率和分离因子降低,所以反应压力不宜过高,在本文试验条件下 2.1 MPa 为最适压力。

2)气液比对 CO₂分离效率影响较大,在气液比小于 32.93,随着气液比的减小,CO₂分离因子变大,且变化较显著。在本文实验条件下,气液比为 14.63 时,分离效率最高。

3)当达到水合物形成的平衡压力和温度,再增大 TBAB 溶液的浓度会增加目标气体损失率,而降低 CO₂ 的分离效率。因此选择的 TBAB 浓度应与反应压力和温度相对应。

4)洗焦废水含有有机物和木醋液,如果不稀释直接作为水合物反应介质,会减小 CO₂的分离因子。但浓度较低的洗焦废水作为反应介质由于洗焦废水中的有机物在搅拌时产生泡沫,增大了气体和液体的接触面积,并且其中的灰分增加了溶液的扰动,可增加气体溶解速率并减少水合物诱导时间,从而增大反应速率,基本不影响分离因子。

实验分析结果表明,在 2.1 MPa, TBAB 物质的量浓度为 0.29%,气液比为 14.63 时,分离后气相 CO₂气体含量由 17.85%下降到 8.71%,目标气体 H₂、CO 损失率约为 5%,水合物相中 CO₂含量达 81.63%。

[参考文献]

- [1] 刘建坤,王贵路,李晓伟,等. 固定床生物质富氧气化中试实验研究[J]. 太阳能学报, 2013, 34(3): 355-370.
LIU J K, WANG G L, LI X W, et al. Experimental study on pilot scale oxygen enriched gasification of fixed bed biomass[J]. Acta energiae solaris sinica, 2013, 34 (3): 355-370.
- [2] 刘华财,阴秀丽,吴创之. 生物质气化发电能耗和温室气体排放分析[J]. 太阳能学报, 2015, 36(10): 2553-2558.
LIU H C, YIN X L, WU C Z. Analysis of energy consumption and greenhouse gas emissions from biomass gasification power generation[J]. Acta energiae solaris sinica, 2015, 36(10): 2553-2558.
- [3] 王明坛,谢圣林,许子通. 二氧化碳捕集技术的现状与最新进展[J]. 当代化工, 2016, 45(6): 1002-1005.
WANG M T, XIE S L, XU Z T. Present state and latest development of CO₂ capture technology[J]. Contemporary chemical industry, 2016, 45(6): 1002-1005.
- [4] ZHONG D L, WANG J L, LU Y Y, et al. Precombustion CO₂ capture using a hybrid process of adsorption and gas hydrate formation[J]. Energy, 2016, 102: 621-629.
- [5] BABU P, LINGA P, KUMAR R, et al. A review of the hydrate based gas separation (HBGS) process for carbon dioxide pre-combustion capture[J]. Energy, 2015, 85: 261-279.
- [6] 黄强,王秀林,张凌伟,等. 水合物法分离乙烯裂解气的相平衡研究[J]. 石油化工, 2006, 35(3): 241-244.
HUANG Q, WANG X L, ZHANG L W, et al. Study on vapor hydrate phase equilibrium in separation of ethene pyrolysis gases by forming hydrates[J]. Petrochemical industry, 2006, 35(3): 241-244.
- [7] 邹颖楠,徐纯刚. 水合物法模拟烟气分离的研究[J]. 天然气化工, 2015, 40(5): 41-46.
ZOU Y N, XU C G. CO₂ separation from simulated flue gas by hydrate method[J]. Natural gas chemical industry, 2015, 40(5): 41-46.
- [8] 聂江华,樊栓狮,郎雪梅,等. 水合物法快速脱除天然气中二氧化碳[J]. 现代化工, 2011, 31(2): 45-51.
NIE J H, FAN S S, LANG X M, et al. Quick capture of CO₂ from natural gas with hydrate[J]. Modern chemistry, 2011, 31(2): 45-51.
- [9] 鲁涛,张郁,李小森,等. CO₂-N₂-TBAB 和 CO₂-N₂-THF 体系的水合物平衡生成条件[J]. 过程工程学报, 2009, 9(3): 541-544.
LU T, ZHANG Y, LI X S, et al. Equilibrium conditions of hydrate formation in the systems of CO₂-N₂-TBAB and CO₂-N₂-THF[J]. Journal of process engineering, 2009, 9(3): 541-544.
- [10] 臧小亚,梁德青,吴能友. 基于水合物技术分离天然气沼气中的研究进展[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 engineering, 2015, 35 (2): 13-17.

STUDY ON SEPARATION OF CO₂ FROM BIOMASS GASIFICATION BY HYDRATE METHOD

Gao Peng¹, Liu Jiankun², Li Xiaowei², Lyu Zongyan¹, Zhu Jun², Zhang Dalei²

(1. *College of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110866, China;*

2. *Liaoning Institute of Energy and Resources Limited Company, Yingkou 115003, China*)

Abstract: Taking CO₂ in biomass gasification as the research object, the effects of pressure, gas liquid ratio, tetrabutyl bromide (TBAB) concentration and pyrolytic wastewater on the separation efficiency of CO₂ were studied in this paper. The results show that the separation efficiency of CO₂(separation factor) increases first and then decreases with the increase of input pressure, with the increase of the gas-liquid ratio decreases first and then increases, with the increase of the concentration of TBAB decreases after the equilibrium pressure formed by hydrate. The formation rate of hydrate can be increased by increasing the dissolution rate of the gas and reducing the induction time of hydrate. When the input pressure is 2.1 MPa, the gas-liquid ratio is 14.63 and the concentration of TBAB is 0.29%(mol), the CO₂ separation efficiency is the highest. The content of the gas phase is decreased from 17.85% to 8.71%, the target gas H₂, CO loss rate is about 5% and the CO₂ content in the hydrate is 81.63%.

Keywords: CO₂; separation; hydrate; biomass gasification; washing wastewater