

# 基于 COSMO-RS 方法整体煤气化联合循环碳捕集物理吸收剂的评选

李 云 黄维佳 郑丹星\* 糜 玥  
(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

**摘 要:** 本文针对整体煤气化联合循环碳捕集原料气的特性,采用 COSMO-RS 软件,计算了温度为 298.15 K, 150 种不含 N 原子的常用有机溶剂与 CO<sub>2</sub> 体系的亨利系数。结果发现溶剂分子含羟基数目越多, CO<sub>2</sub> 的溶解量越低; 醚、酮、酯类溶剂溶解 CO<sub>2</sub> 性能较好; 酸、醇、烷烃溶解 CO<sub>2</sub> 能力较差。采用等温合成法测定了温度为 298.15 K, 压力范围为 0~1.3 MPa, CO<sub>2</sub> 在 4 种富含醚基酯基吸收剂中的溶解度, 计算了体系的亨利系数。结果发现实验数据与预测值一致性较好, 其中卡必醇醋酸酯表现最为优异, 是适合整体煤气化联合循环碳捕集、并具有进一步研究价值的物理吸收剂。

**关键词:** 整体煤气化联合循环; 碳捕集; 吸收剂; 亨利系数

**中图分类号:** TQ013

## 引 言

CO<sub>2</sub> 等温室气体的过量排放会导致全球变暖和海平面上升等气候问题。如今, CO<sub>2</sub> 捕获和封存技术已经成为研究热点。碳捕集有 3 种形式: 燃烧前捕集, 燃烧后捕集, 富氧燃烧。其中, 燃烧前捕集主要用于整体煤气化联合循环(IGCC), 是一项至关重要的洁净发电技术。煤在气化炉中经过高压富氧生成煤气, 继而煤气经过水汽变换, 产生气流压力较大, CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 体积分数约为 35%~45% 和 50%~65% 的原料气。这个过程中, 一般采用物理吸收剂吸收, 整体能耗较低。常用的物理吸收剂有甲醇(MeOH)、聚乙二醇二甲醚(DEPG)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和碳酸丙烯酯(PC)等。

COSMO-RS 是一种基于真实体系的类导体屏蔽模型。它通过量子化学分子表面之间彼此的作用, 预测任何组分混合体系的热力学性质, 它不需要实验数据, 因此得到了广泛的应用。该软件被多次用于预测物理吸收剂与 CO<sub>2</sub> 体系的相平衡关系, 并取

得较好的预测结果。如 Zhang 等<sup>[1]</sup> 采用此方法预测温度为 298.15 K, CO<sub>2</sub> 在 408 种不同离子液体中的亨利系数, 发现了溶解 CO<sub>2</sub> 性能最优的离子液体; 并在此基础上, 作了相应的实验, 实验结果与预测结果吻合情况较好。Sumon 等<sup>[2]</sup> 和 Gonzalez-Miquel 等<sup>[3]</sup> 采用此方法预测不同气体 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 在离子液体中的亨利系数, 分析离子液体结构对 CO<sub>2</sub> 溶解性及选择性的影响, 用于指导设计出适用于碳捕集的离子液体。Miller 等<sup>[4]</sup> 采用此方法计算了温度为 298.15 K 时, CO<sub>2</sub> 在 15 种低分子量吸收剂中的溶解度, 发现除了预测含 N 原子的吸收剂存在较大的偏差外, 其余预测结果与实验值一致性较好。

本文采用 COSMO-RS 软件, 探寻物理吸收剂对 CO<sub>2</sub> 溶解性的规律, 评选出溶解 CO<sub>2</sub> 性能优的吸收剂, 最后采用等温合成法测定了 CO<sub>2</sub> 在所选吸收剂中的溶解度数据。

## 1 COSMO-RS 计算与分析

### 1.1 CO<sub>2</sub> 在物理吸收剂中的亨利系数计算结果

本文应用 COSMO-RS 软件, 采用其内部的有机溶剂数据包, 计算了 CO<sub>2</sub> 在 150 种不含 N 原子的吸收剂中的亨利系数( $H$ )。原料气的成分不同, 工艺净化要求不同, 碳捕集流程中吸收剂的温度设定不一致。为统一比较, 基于多篇文献<sup>[1-4]</sup>, 选择了较为常用的比较温度 298.15 K。

收稿日期: 2013-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(51276010/21306007); 国家“973”计划(2011CB201306)

第一作者: 女, 1987 年生, 博士生

\* 通讯联系人

E-mail: dxzh@mail.buct.edu.cn

<http://www.journal.buct.edu.cn>

表 1 计算了温度为 298.15 K 时,CO<sub>2</sub> 在工业常用碳捕集吸收剂甲醇与碳酸丙烯酯中的亨利系数,并与实验数据<sup>[5-7]</sup>进行比较。结果发现甲醇体系的平均相对偏差为 8.82%,碳酸丙烯酯体系的平均相对偏差为 10.20%。说明该软件能够较好地预测 CO<sub>2</sub> 在溶剂中的溶解度。表 2 中,列出了温度为 298.15 K,CO<sub>2</sub> 在 150 种常用有机溶剂中的亨利系数计算结果。

表 1 温度为 298.15 K CO<sub>2</sub>/MeOH 及 CO<sub>2</sub>/PC 体系亨利系数预测值与实验结果比较

Table 1 Comparison of the predicted and experimental values of Henry's constant for the systems CO<sub>2</sub>/MeOH and CO<sub>2</sub>/PC at T=298.15 K

工业吸收剂	$H_{cal}/\text{MPa}$	$H_{exp}/\text{MPa}$	$ H_{cal} - H_{exp} /H_{exp}/\%$
MeOH	13.18	13.62 <sup>[5]</sup>	3.23
		15.40 <sup>[6]</sup>	14.41
PC	7.37	6.69 <sup>[6]</sup>	10.16
		8.21 <sup>[7]</sup>	10.23

1.2 吸收剂对 CO<sub>2</sub> 溶解性的规律

碳骨架为直链的各类吸收剂,有醇、醚、酯、酮、烷烃、卤代烃等,比较它们的碳链长度,碳链越长,亨利系数越小,即吸收剂对 CO<sub>2</sub> 溶解性能越好。Gwinner 等<sup>[8]</sup>认为吸收剂吸收 CO<sub>2</sub>,首先吸收剂分子间作用力被破坏形成空腔,然后 CO<sub>2</sub> 分子进入空腔,最后吸收剂与 CO<sub>2</sub> 分子间产生新作用力,标志着吸收过程完成。碳链越长,吸收 CO<sub>2</sub> 能力有所提升,这可能是由于碳原子数目增加,吸收剂分子间作用力减弱,越容易被破坏形成空腔,从而增强吸收能力。

进一步比较丙醇、丙二醇和丙三醇发现,随着羟基数目增加,亨利系数依次升高。对乙醇和乙二醇亦如是。也就是说,在碳链上增加羟基基团,反而降低吸收剂溶解 CO<sub>2</sub> 的能力。这一结果与 Gui 等<sup>[5]</sup>的实验结果一致,分析原因为吸收剂分子上羟基越多,分子之间产生的氢键越多,作用力越强,使吸收剂分子间作用力难以被破坏,从而导致空腔数目减少,吸收 CO<sub>2</sub> 能力下降。

当碳原子数目相同时,比较含不同官能团吸收剂吸收 CO<sub>2</sub> 能力,发现醚、酮、酯类的吸收效果最好;芳香烃、氯代烃类次之;醇、烷烃、酸类吸收 CO<sub>2</sub> 效果最差。酯类中,又以丙酸酯的效果最优,乙酸酯和甲酸酯依次变差。如前面所述,醇、酸类吸收效果不理想的原因,同样皆由于分子含有羟基。芳香烃

类吸收 CO<sub>2</sub> 性能不优,可能是由于苯环上电子较多,分子电离势小,色散力大,那么吸收剂分子间作用力较大,难以破坏,空腔数目较少,从而吸收能力下降。烷烃、氯代烃吸收效果不好的原因为烷烃及氯代烃,具有四面体结构,酮及酯类官能团部位具有平面结构。前者空间位阻较大,吸收剂与 CO<sub>2</sub> 分子之间不容易产生新的作用力,固定 CO<sub>2</sub> 能力较后者较弱。

酮、酯类吸收效果最优,Gui 等<sup>[5]</sup>和 Kazarian 等<sup>[9]</sup>给出了如下解释。前者认为酮、酯类吸收剂含有羰基,CO<sub>2</sub> 分子中也含有羰基,二者结构相似,使得它们相溶性较好。后者认为酯、酮类吸收剂上所含羰基为极性基团,被看做是电子的接受体,是常见的路易斯酸。而 CO<sub>2</sub> 含有孤对电子,被看作是电子的给予体,是常见的路易斯碱。根据酸碱电子理论,吸收剂吸收 CO<sub>2</sub>,电子对接受体与电子对给予体之间强而有力的作用力,使得酮、酯类吸收剂固定 CO<sub>2</sub> 能力优于其他不含羰基的吸收剂。这可能也正是 Fluor 流程所用吸收剂,含有羰基的碳酸丙烯酯,被广泛用于碳捕集的原因。醚类吸收剂对 CO<sub>2</sub> 溶解性较大,Gui 等<sup>[5]</sup>认为,低极性的醚类吸收剂与非极性的 CO<sub>2</sub> 极性相近,所以二者相溶性较优。例如,Selexol 流程所用吸收剂聚乙二醇二甲醚,对称性好,极性为 0,常用于工业大规模碳捕集。

酮、酯类吸收剂,环状比链状结构更好地溶解 CO<sub>2</sub>;烷烃类吸收剂,情况则恰恰相反,链状结构溶解 CO<sub>2</sub> 能力优于环状结构。

在考察中,二乙二醇二乙醚、乙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、3-甲氧基丁基醋酸酯、乙二醇丁醚醋酸酯和卡必醇醋酸酯,这 6 种均带有醚基和酯基的有机溶剂的亨利系数相对较低,它们对 CO<sub>2</sub> 均有很好的溶解性。6 种吸收剂中,选择乙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、乙二醇丁醚醋酸酯和卡必醇醋酸酯进行 CO<sub>2</sub> 溶解度的测定。

2 实验测定

2.1 实验试剂

CO<sub>2</sub>,质量分数高于 99.999%,北京兆格气体有限公司;乙二醇甲醚醋酸酯、3-甲氧基丁基乙酸酯,质量分数分别高于 98.0% 和 99.0%,东京化学工业有限公司;丙二醇甲醚醋酸酯、卡必醇醋酸酯,质量分数均高于 99.0%,Acros 化学工业有限公司。所有的化学品直接使用。

表2 298.15 K 时 CO<sub>2</sub> 在 150 种物理吸收剂中的亨利系数预测结果表  
Table 2 Predicted value of Henry's constant of CO<sub>2</sub> in 150 absorbents at T=298.15 K

物质名称	H/MPa	物质名称	H/MPa	物质名称	H/MPa	物质名称	H/MPa
甲醇	13.18	3-戊酮	4.73	丙酸丁酯	4.63	正己烷	7.38
乙醇	10.17	3-甲基-2-丁酮	4.68	丁酸丙酯	4.63	环己烷	7.77
乙二醇	20.90	2-己酮	4.67	异丁酸丙酯	4.62	正庚烷	7.23
正丙醇	8.56	3-己酮	4.69	丙二酸二乙酯	4.78	正辛烷	7.11
异丙醇	4.87	3-甲基-2-戊酮	4.57	二乙酸甘油酯	6.55	碳酸二甲酯	5.50
1,2-丙二醇	10.44	2-甲基-3-戊酮	4.60	马来酸二乙酯	4.76	碳酸丙烯酯	6.45
1,3-丙二醇	13.67	3,3-二甲基-2-丁酮	4.64	丁二酸二乙酯	4.48	乙酸丙烯酯	5.19
丙三醇	15.47	4-甲基-2-戊酮	4.78	己二酸二甲酯	4.46	戊二酸	12.37
正丁醇	8.36	环己酮	4.32	甲酸辛酯	4.84	碳酸二乙酯	4.71
异丁醇	8.62	2-庚酮	4.68	乙酸庚酯	4.62	丙二酸二乙酯	4.78
仲丁醇	8.07	3-庚酮	4.65	戊酸丁酯	4.61	乙二醇甲醚	8.20
叔丁醇	7.69	4-庚酮	4.66	三乙酸甘油酯	5.07	丙二醇甲醚	5.81
1,2-丁二醇	10.41	2,4-二甲基-3-戊酮	4.60	丁酸	8.15	乙二醇二甲醚	4.65
1,3-丁二醇	11.25	2-辛酮	4.65	异丁酸	8.08	乙二醇乙醚	7.39
1,4-丁二醇	10.75	2-壬酮	4.60	戊酸	7.42	二甘醇	11.38
2,3-丁二醇	11.10	5-壬酮	4.62	2-甲基丁酸	7.55	二乙二醇单甲醚	6.58
1-戊醇	7.87	2,6-二甲基-4-庚酮	4.89	3-甲基丁酸	7.63	二乙二醇二甲醚	4.44
1-己醇	7.16	γ-丁内酯	5.19	2,2-二甲基丙酸	7.71	二乙二醇二乙醚	4.38
1-庚醇	7.27	甲酸丙酯	5.25	己酸	7.17	二乙二醇丁醚	5.79
1-辛醇	7.06	乙酸乙酯	4.84	2-乙基丁酸	7.24	乙二醇乙醚醋酸酯	4.62
1-壬醇	6.63	丙酸甲酯	4.85	正庚酸	6.74	乙二醇甲醚醋酸酯	4.72
2-壬醇	6.56	γ-戊内酯	4.80	2,2-二甲基戊酸	6.02	丙二醇甲醚醋酸酯	4.56
二甲醚	4.82	甲酸丁酯	5.08	苯	5.65	3-甲氧基丁基醋酸酯	4.42
甲乙醚	4.87	甲酸异丁酯	5.13	甲苯	5.59	3-乙氧基丙酸乙酯	4.50
甲基异丙基醚	4.93	乙酸正丙酯	4.73	苯甲醚	5.37	乙酸-1-乙氧基-2-丙醇酯	4.57
乙醚	4.99	乙酸异丙酯	4.75	乙苯	5.58	乙二醇丁醚醋酸酯	4.49
甲基叔丁基醚	4.95	ε-己内酯	4.36	邻二甲苯	5.52	二乙二醇单乙基醚醋酸酯	4.39
异丙醚	5.11	甲酸戊酯	4.98	间二甲苯	5.58	环丁砜	5.02
正丙醚	5.09	乙酸正丁酯	4.75	对二甲苯	5.58	1-氯丙烷	5.59
正丁醚	5.13	乙酸异丁酯	4.73	苯乙醚	5.23	氯代异丁烷	5.64
异丁醚	5.83	乙酸仲丁酯	4.68	α-苯乙醇	6.79	1-氯丁烷	5.56
仲丁醚	5.06	乙酸叔丁酯	4.84	β-苯乙醇	6.85	1-氯戊烷	5.55
叔丁醚	5.24	丙酸丙酯	4.65	苯乙酮	5.16	1,4-二氯丁烷	5.42
丙酮	5.20	马来酸二甲酯	5.49	丙苯	5.55	溴代丙烷	5.57
丁酮	4.93	乙二醇二乙酸酯	4.98	邻乙基甲苯	5.50	硫酸二甲酯	6.29
2,3-丁二酮	5.76	甲酸己酯	4.91	对乙基甲苯	5.61	硫酸二乙酯	5.15
环戊酮	4.47	乙酸戊酯	4.65	正戊烷	7.53		
2-戊酮	4.79	乙酸异戊酯	4.65	环戊烷	7.71		

2.2 实验装置

采用等温合成法测定 CO<sub>2</sub> 在物理吸收剂中的溶解度。实验装置参考文献[10-11],并略有改动,实验装置示意图如图1所示。主要包括气体室和平衡釜两个容器,体积分别为1031.3 mL和332.9 mL,它们均由不锈钢制造,能够耐受6 MPa 的压力。整个系统采用 Julabo 公司生产的,精度为±0.03 K 温度控制器水浴控温。气体室和平衡釜的温度由两个铂电阻传感器测得,测温范围为273.15~373.15 K、精度为0.1 K;压力由 PTX5072 型压力传感器(美国通用公司)测得,测压范围为0~1500 kPa,精度为0.2 kPa;吸收剂的密度由 DMA4500M 数字玻璃管振动密度仪(Anton Paar 公司)测得,精度为10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup>。

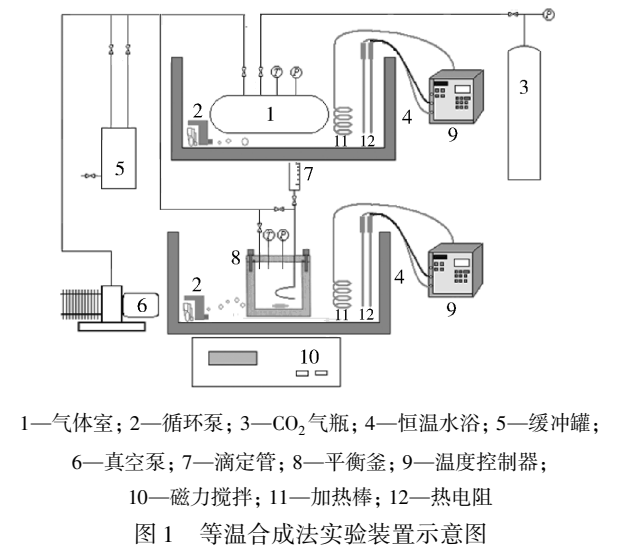


图1 等温合成法实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the isothermal synthesis apparatus

首先,采用真空泵对气体室平衡釜以及管路抽真空,除去系统中的空气。负压下,通过滴定管将物理吸收剂加入平衡釜。在气体室和平衡釜的温度达到设定值  $T$  后,记下二者的压力分别为  $p_1$  和  $p_v$ 。然后由气体室向平衡釜中加入一定量的 CO<sub>2</sub>,同时,开启磁力搅拌器,加速平衡釜中的气液吸收。当压力值不变,平衡釜中达到气液相平衡,气体室和平衡釜的压力分别为  $p_2$  和  $p_E$ 。为保证气液完全平衡,每个点测定时间为1~4 h。CO<sub>2</sub> 的溶解度可以通过式(1)计算

$$x_1 = n_g / (n_g + n_1) \tag{1}$$

式(1)中, $x_1$  为 CO<sub>2</sub> 的溶解度, $n_g$  为 CO<sub>2</sub> 的吸收量, $n_1$  为吸收剂的物质的量,根据式(2)计算

$$n_1 = \rho V_1 / M \tag{2}$$

式(2)中, $\rho$ 、 $M$  和  $V_1$  分别为吸收剂的密度、分子量和体积。 $n_g$  可以通过式(3)计算

$$n_g = n_1 - n_2 - n_E \tag{3}$$

式(3)中, $n_1$  和  $n_2$  为吸收过程前后气体室 CO<sub>2</sub> 物质的量, $n_E$  为平衡釜中 CO<sub>2</sub> 气体物质的量。上述数值根据  $p$ 、 $V$ 、 $T$  数据,通过 Peng-Robinson 方程求得。CO<sub>2</sub> 分压可以通过式(4)计算

$$p(\text{CO}_2) = p_E - (1 - x)p_v \tag{4}$$

不确定度的计算详见文献[10],本文不再赘述。

2.3 装置可靠性验证

测定了温度为298.15 K, N-甲基吡咯烷酮(NMP)吸收 CO<sub>2</sub> 的溶解度数据。表3给出了实验值与文献数据[7]的比较结果,发现最大相对偏差及平均相对偏差分别为1.02%和0.34%,表明实验装置准确并可靠。

表3 CO<sub>2</sub> 在 NMP 中的溶解度数据与实验结果比较  
Table 3 Comparison of CO<sub>2</sub> solubility for CO<sub>2</sub>/NMP systems

$p(\text{CO}_2)/\text{MPa}$	$x_{1,\text{exp}}$	$x_{1,\text{lit}}$	$ x_{1,\text{exp}} - x_{1,\text{lit}} /x_{1,\text{lit}}/\%$
0.6431	0.0975	0.0976	1.02
0.8610	0.1285	0.1286	0.08
1.1463	0.1690	0.1692	0.12
1.4097	0.2064	0.2067	0.15

2.4 测定结果

测定了温度为298.15 K,压力范围为0~1.3 MPa,CO<sub>2</sub> 在所选吸收剂中的溶解度,结果见表4。由表4可知,在该测定压力范围内,所选吸收剂的溶解度随着压力的增加线性上升,符合亨利定律。根据文献[11],亨利常数可以通过式(5)计算

$$H_x(T,p) = \lim_{x_1 \rightarrow 0} (p\phi_1(T,p)/x_1) \approx p(\text{CO}_2)/x_1 \tag{5}$$

式(5)中, $H_x(T,p)$  指的是基于摩尔分数的亨利常数, $\phi_1(T,p)$  指的是 CO<sub>2</sub> 的逸度系数, $p(\text{CO}_2)$  指的是 CO<sub>2</sub> 的分压, $x_1$  指的是 CO<sub>2</sub> 在溶剂中的溶解度。压力值较小时,可以认为  $\phi_1(T,p) = 1$  [12]。即亨利常数可由  $p$ - $x$  线的斜率求出。

温度为298.15 K时,所选吸收剂的亨利常数实验值,及预测值列于表5中。由表5可知,CO<sub>2</sub> 在所选吸收剂中的亨利系数实验结果与预测值相对偏差较小,且大小趋势一致。上述结论说明 COSMO-RS



表 4 298.15 K 时 CO<sub>2</sub> 在 4 种所选吸收剂中的溶解度  
Table 4 CO<sub>2</sub> solubility in four selected absorbents at T=298.15 K

吸收剂	$p(\text{CO}_2)/\text{MPa}$	$x_1$	$\delta x_1$	吸收剂	$p(\text{CO}_2)/\text{MPa}$	$x_1$	$\delta x_1$	吸收剂	$p(\text{CO}_2)/\text{MPa}$	$x_1$	$\delta x_1$	吸收剂	$p(\text{CO}_2)/\text{MPa}$	$x_1$	$\delta x_1$
乙二醇甲醚醋酸酯	0.0974	0.0207	0.0001	丙二醇甲醚醋酸酯	0.0746	0.0165	0.0001	3-甲氧基丁基乙酸酯	0.0735	0.0172	0.0001	卡必醇醋酸酯	0.0845	0.0193	0.0001
	0.2456	0.0496	0.0001		0.2364	0.0540	0.0001		0.2245	0.0505	0.0001		0.2047	0.0482	0.0001
	0.4781	0.0987	0.0001		0.4123	0.0913	0.0001		0.4126	0.0937	0.0002		0.4359	0.1026	0.0002
	0.6475	0.1391	0.0002		0.6243	0.1430	0.0002		0.6849	0.1604	0.0002		0.6718	0.1549	0.0002
	0.8526	0.1814	0.0002		0.8326	0.1882	0.0002		0.8751	0.2049	0.0003		0.8579	0.1978	0.0003
	1.0345	0.2201	0.0003		1.0214	0.2332	0.0003		1.0416	0.2452	0.0003		1.0346	0.2459	0.0004
	1.2331	0.2637	0.0003		1.2789	0.2934	0.0003		1.2647	0.2962	0.0004		1.2549	0.2970	0.0004

表 5 CO<sub>2</sub> 在所选吸收剂中的 Henry 系数预测数据与实验结果的比较  
Table 5 Comparison of the predicted and experimental values of Henry's constant for systems of CO<sub>2</sub> and selected absorbents

所选吸收剂	$H_{\text{cal}}/\text{MPa}$	$H_{\text{exp}}/\text{MPa}$	$ H_{\text{cal}} - H_{\text{exp}} /H_{\text{exp}}/\%$
乙二醇甲醚醋酸酯	4.72	4.70	0.43
丙二醇甲醚醋酸酯	4.56	4.38	4.11
3-甲氧基丁基醋酸酯	4.42	4.27	3.51
卡必醇醋酸酯	4.39	4.25	3.29

软件能够较好地预测 CO<sub>2</sub> 在不含 N 原子的有机溶剂中的亨利系数。

2.5 IGCC 碳捕集适宜吸收剂评选

由 2.4 节讨论得知,所选 4 种吸收剂中,卡必醇醋酸酯(CB)溶解 CO<sub>2</sub> 性能最优。比较它与常用工业物理吸收剂的物性<sup>[13]</sup> 及亨利系数,结果列于表 6。

表 6 温度为 298.15 K 时各物理吸收剂的性质  
Table 6 The properties of physical absorbents at T=298.15 K

吸收剂	亨利系数/MPa	黏度/mPa·s	沸点/K	蒸汽压/Pa	毒性
MeOH	13.62 <sup>[5]</sup>	0.6	338	16665	低毒
DEPG	4.68 <sup>[14]</sup>	5.8	548	0.1	低毒
PC	8.21 <sup>[7]</sup>	3.0	513	11	低毒
NMP	6.38 <sup>[7]</sup>	1.65	475	53	中毒
CB	4.25	1.03	492	12	低毒

由表 6 可知,卡必醇醋酸酯作为碳捕集吸收剂,沸点较高,饱和蒸汽压较低,吸收 CO<sub>2</sub> 能力强,且毒性低,具有进一步的研究价值。针对 IGCC 碳捕集工业化,卡必醇醋酸酯仍需要大量的探索与研究,例如,它对 CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 的选择性,对 H<sub>2</sub>S 的溶解性等

问题。

3 结论

(1) 利用 COSMO-RS 软件,计算了温度为 298.15 K,150 种不含 N 原子的常用有机溶剂与 CO<sub>2</sub> 体系的亨利系数。结果发现醚类分子极性低,易与非极性的 CO<sub>2</sub> 相溶;酮、酯类分子中的羰基与 CO<sub>2</sub> 结构相似,且吸收剂与 CO<sub>2</sub> 分子间形成较强的作用力,因此均表现出较强的吸收 CO<sub>2</sub> 能力。

(2) 采用等温合成法测定了温度为 298.15 K, CO<sub>2</sub> 在 4 种吸收剂中的溶解度,计算了亨利系数。结果发现实验数据与预测值一致性较好,COSMO-RS 软件能够较好地预测 CO<sub>2</sub> 在不含 N 原子的吸收剂中的亨利系数;卡必醇醋酸酯溶解 CO<sub>2</sub> 的能力优于传统工业碳捕集流程所用吸收剂,具有进一步的研究价值。

参考文献:

[1] Zhang X C, Liu Z P, Wang W C. Screening of ionic liquids to capture CO<sub>2</sub> by COSMO-RS and experiments[J]. AIChE Journal, 2008, 54(10): 2717-2728.

[2] Sumon K Z, Henni A. Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture using COSMO-RS: Effect of structure, properties and molecular interactions on solubility and selectivity[J]. Fluid Phase Equilibria, 2011, 310: 39-55.

[3] Gonzalez-Miquel M, Palomar J, Omar S, et al. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity prediction in supported ionic liquid membranes (SILMs) by COSMO-RS[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 5739-5748.

[4] Miller M B, Chen D L, Luebke D R, et al. Critical assessment of CO<sub>2</sub> solubility in volatile solvents at 298.15 K [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56: 1565-1572.

- [5] Gui X, Tang Z G, Fei W Y. Solubility of CO<sub>2</sub> in alcohols, glycols, ethers, and ketones at high pressures from (288.15 to 318.15) K[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56: 2420–2429.
- [6] Bara J E, Carlisle T K, Gabriel C J, et al. Guide to CO<sub>2</sub> separation in imidazolium-based room-temperature ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 2009, 48: 2739–2751.
- [7] Murrieta-Guevara F, Romero-Martinez A, Trejo A. Solubilities of carbon dioxide and hydrogen sulfide in propylene carbonate, N-methylpyrrolidone and sulfolane [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1988, 44: 105–115.
- [8] Gwinner B, Roizard D, Lapicque F, et al. CO<sub>2</sub> capture in flue gas: semiempirical approach to select a potential physical solvent[J]. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 2006, 45: 5044–5049.
- [9] Kazarian S G, Vincent M F, Bright F V, et al. Specific intermolecular interaction of carbon dioxide with polymers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118: 1729–1736.
- [10] Dong L, Zheng D X, Sun G M, et al. Vapor-liquid equilibrium measurements of difluoromethane + [Emim] OTf, difluoromethane + [Bmim] OTf, difluoroethane + [Emim] OTf and difluoroethane + [Bmim] OTf systems[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2011, 56: 3663–3668.
- [11] 孙光明, 郑丹星, 黄维佳, 等. 氮在 [Dmim]DMP 离子液体中溶解度的测定[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2012, 39(4): 17–21.
- Sun G M, Zheng D X, Huang W J, et al. The measurement of ammonia solubility in the ionic liquid 1, 3-dimethylimidazolium dimethylphosphate ([Dmim] DMP) [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science*, 2012, 39(4): 17–21. (in Chinese)
- [12] Li J, Ye Y M, Chen L F, et al. Solubilities of CO<sub>2</sub> in poly(ethylene glycols) from (303.15 to 333.15) K[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57: 610–616.
- [13] 程能林. 溶剂手册[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社 2008: 1133–1146.
- Cheng N L. *Solvents handbook* [M]. 4th ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 1133–1146. (in Chinese)
- [14] Gainar L, Anitescu G. The solubility of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in a mixture of dimethylether polyethylene glycols at high pressures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 109: 281–289.

## Absorbent selection based on the COSMO-RS method for carbon capture in integrated gasification combined cycle plant

LI Yun HUANG WeiJia ZHENG DanXing MI Yue

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Around 150 commonly used industrial solvents, with and without N atoms in their molecules, have been compared as absorbents at  $T = 298.15$  K for carbon capture in IGCC plants according to the feed gas characteristics. Henry's constants of the CO<sub>2</sub> + absorbent systems were calculated using the COSMO-RS software. It was found that the amount of CO<sub>2</sub> absorbed decreased with the increasing number of hydroxyl groups in the absorbent molecule. Absorbents having ether, ketone or ester groups show excellent absorption behavior for CO<sub>2</sub>. However, acids, alcohols and alkanes show the worst dissolving ability for CO<sub>2</sub>. The isothermal synthesis method was employed for the determination of CO<sub>2</sub> solubility in four selected absorbents with ether and ester groups at  $T = 298.15$  K and pressures up to 1.3 MPa. In addition, Henry's constants of the above systems were calculated. It was found that the experimental data showed good agreement with the predicted values. It was found that diethylene glycol monoethyl ether acetate (carbitol acetate) was the best absorbent for CO<sub>2</sub> and this material should be studied further for use in carbon capture in an integrated gasification combined cycle(IGCC) plant.

**Key words:** integrated gasification combined cycle; carbon capture; absorbent; Henry's constant

<http://www.journal.buct.edu.cn>