

## TBAB-CO<sub>2</sub> 水合物形成过程的微观实验

陈玉凤<sup>1</sup>, 周雪冰<sup>2, 3, 4</sup>, 梁德青<sup>2, 3, 4\*</sup>, 吴能友<sup>5</sup>

1. 梧州学院化学工程与资源再利用学院, 广西 梧州 543000
2. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640
3. 中国科学院天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640
4. 中国科学院广州天然气水合物中心, 广东 广州 510640
5. 中国地质调查局青岛海洋地质研究所自然资源部天然气水合物重点实验室, 山东 青岛 266071

**摘要** 四丁基溴化铵(TBAB)半笼型水合物在二氧化碳(CO<sub>2</sub>)捕集和封存技术中具有巨大的发展与应用潜力。由于晶体结构的复杂性, TBAB半笼型水合物的动力学过程尚未得到充分的研究。为了解TBAB半笼型水合物在储气方面的动力学特性, 实验采用原位激光拉曼技术和多晶粉末X射线衍射仪(PXRD)对 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 和 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ 水合物的光谱特征进行了鉴别与分析, 利用原位激光拉曼技术考察了CO<sub>2</sub>分子分别进入2种晶体结构的动力学过程。研究表明, 2种晶体结构的拉曼光谱具有较高的相似性, 值得注意的是 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 中位于1 309.5和1 326.9 cm<sup>-1</sup>的拉曼峰为TBA<sup>+</sup>阳离子中C—C键的变形振动峰, 在 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ 水合物中峰基本不发生改变, 但半峰宽降低, 峰形也变得相对清晰; 同时,  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 中位于1 446.6和1 458 cm<sup>-1</sup>的拉曼峰为TBA<sup>+</sup>阳离子中C—H键的剪切振动峰, 在 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ 水合物中分别向左、右两边发生了位移, 峰形的重叠度也随之下降。依据上述2处拉曼光谱特征可以对2种晶体结构进行辨别。通过PXRD图谱可以发现2种晶体结构的衍射图谱存在着比较明显的差距。 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 晶体属于四方晶系, 空间群(*P4/m*), 而 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ 属于正交晶系, 空间群(*Pmma*)。图谱中 $2\theta=8.406^\circ$ 和 $10.941^\circ$ 分别为 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ 的(200)和(220)晶面的特征峰, 而 $2\theta=5.976^\circ$ 和 $6.969^\circ$ 分别为 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 的(012)和(003)晶面特征峰, 可以用来判别样品中水合物的晶体结构。在原位拉曼测量过程中,  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 和 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ 分别在已经合成好的TBAB·26H<sub>2</sub>O和TBAB·38H<sub>2</sub>O水合物表面形成。在276 K, 2 MPa条件下, 气相中的CO<sub>2</sub>分子分别进入2种晶体结构中用于储气的5<sup>12</sup>笼形结构, 在1 275.4和1 379.3 cm<sup>-1</sup>处形成特征峰并逐渐增长。实验以2种TBAB水合物位于1 110.3 cm<sup>-1</sup>的拉曼峰作为参考, 比较了CO<sub>2</sub>在水合物中的增长速率。研究发现在反应初期的75 min内CO<sub>2</sub>在2种水合物中的含量基本保持线性增长且上升速率的差别不大。由于测量点位于水合物表面, 受气体在水合物中扩散的阻力较小同时2种TBAB水合物均采用5<sup>12</sup>笼形结构储气导致了储气速率相近。以上的微观晶体结构研究结果对TBAB水合物法捕集和封存CO<sub>2</sub>技术应用具有重要的意义。

**关键词** 气体水合物; 动力学; 二氧化碳; 拉曼; X射线衍射

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)09-2889-05

## 引言

二氧化碳(carbon dioxide, CO<sub>2</sub>)的过量排放是导致全球气候变化的主要原因之一。2014年, 全球二氧化碳浓度达到

了百万分之四百, 而且依然保持着快速上升的趋势。为了控制CO<sub>2</sub>浓度的快速上升, CO<sub>2</sub>捕集和封存技术逐渐得到世界各国的重视<sup>[1]</sup>。半笼型水合物是一种性能良好的储气材料。相比于经典的I型、II型气体水合物, CO<sub>2</sub>可以在较为温和的条件下, 例如284 K, 0.8 MPa, 稳定的存储在由水分

收稿日期: 2018-07-27, 修订日期: 2018-12-19

基金项目: 国家自然科学基金项目(51706230)及广西自然科学基金项目(2015GXNSFBA139242)资助

作者简介: 陈玉凤, 1985年生, 梧州学院化学工程与资源再利用学院讲师 e-mail: chenylfw@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: liangdq@ms.giec.ac.cn

子构成的笼形结构中,形成  $\text{CO}_2$  半笼型水合物<sup>[2]</sup>。同时,半笼型水合物的储气密度高,对混合气体中  $\text{CO}_2$  表现出良好的选择吸收的特性<sup>[3]</sup>。因此,半笼型水合物在  $\text{CO}_2$  捕集和封存技术中具有巨大的发展与应用潜力。

半笼型水合物通常由水分子和季铵盐构成。水分子之间和季铵盐中的阴离子分别通过氢键和弱离子键相互连接,将作为客体分子的季铵盐阳离子包裹在笼形结构中,而晶胞中空余的  $5^{12}$  笼形结构则为捕集  $\text{CO}_2$  分子提供了空间。四丁基溴化铵(tetrabutylammonium bromide, TBAB)具有低毒性和较好的可降解性,因此得到了广泛的研究。TBAB 半笼型水合物主要包含 2 种晶体结构,分别为  $\text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ <sup>[4]</sup>。 $\text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  水合物晶体结构属于正交晶系( $Pmma$ ),晶胞中包含 6 个  $5^{12}$  笼,4 个  $5^{12}6^2$  笼和 4 个  $5^{12}6^3$  笼,2 个  $\text{TBA}^+$  阳离子分别被 2 个  $5^{12}6^2$  笼和 2 个  $5^{12}6^3$  笼所包裹; $\text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  水合物晶体结构属于四方晶系( $P4/m$ ),晶胞中包含 10 个  $5^{12}$  笼,16 个  $5^{12}6^2$  笼和 4 个  $5^{12}6^3$  笼,6 个  $\text{TBA}^+$  以 2 种形式包覆于水合物笼中<sup>[5-7]</sup>。由于 2 种半笼型水合物中较大的笼形结构,例如  $5^{12}6^2$  笼和  $5^{12}6^3$  笼,均被  $\text{TBA}^+$  阳离子所占据,只有较小的  $5^{12}$  笼用来容纳气体分子,有利于对混合气体的选择性吸收。大量实验研究表明, TBAB 水合物对氢气和氮气中的  $\text{CO}_2$  的捕集效果相比于经典的 I 型、II 型气体水合物得到了显著提升<sup>[8]</sup>。

至今,半笼型水合物的相平衡条件已经有了比较充分的测量。由于晶体结构的复杂性,半笼型水合物的动力学过程尚未得到充分的研究。Oyama 等<sup>[4]</sup>指出 TBAB 水合物 2 种晶体结构的相变潜热差异较大,但在较宽泛的温度和浓度条件下能够共存,这为 TBAB 水合物形成动力学过程的分析带来困难。Nguyen 等<sup>[9]</sup>发现低浓度的 TBAB 溶液会抑制水合物的形成。另外,高压环境下的稀有气体会诱导半笼型水合物发生晶体结构的转变<sup>[10-11]</sup>。因此,可以推断不同结构的 TBAB 水合物在动力学特性和热力学稳定性上存在着差异。

在过往对半笼型水合物研究中,高压二氧化碳通常在水合物形成之前注入反应釜中,因此,无法判定溶液中哪一种水合物会率先形成,也无法判定 2 种水合物的储气速率上的差异<sup>[12]</sup>。激光拉曼光谱法,因其能够获得水合物的结构、组成、笼占有率等重要参数,已被广泛地用于水合物分析<sup>[13]</sup>。为了更好地了解 2 种 TBAB 水合物在储气方面的特性,本实验对每种晶体进行单独制备,利用拉曼光谱和低温多晶粉末 X 射线衍射仪(powder X-ray diffractometer, PXRD)对晶体结构进行了测量分析和表征,最后采用原位激光拉曼考察了晶体在不同  $\text{CO}_2$  压力环境下的储气速率。这为 TBAB 水合物法捕集  $\text{CO}_2$  工艺技术提供了理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 装置与材料

实验所需的原位拉曼装置为自主设计搭建的原位拉曼移动测试平台,如图 1 所示。其中原位拉曼反应釜为不锈钢材质,底部设有冷却液夹套,顶部为蓝宝石玻璃窗口,设计耐压 14 MPa。原位拉曼反应釜两端连接缓冲罐,用于稳定反应

釜内压力。关于本装置的详细说明可参考文献<sup>[14]</sup>。实验采用质量分数高于 0.99 的四丁基溴化铵,由东京化学工业株式会社(Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)提供。 $\text{CO}_2$  气体摩尔浓度不低于 0.999,由南海豪文气体厂提供。所需的去离子水由实验室制备。

激光拉曼光谱仪采用 Horiba, LabRAM HR 拉曼光谱仪,配备有开放式显微镜和 Linkam BSC 型冷热台,冷热台采用液氮冷却。光谱仪采用波长为 532 nm 的  $\text{Ar}^+$  激光,测试功率 50 mW,光栅刻线数  $600 \text{线} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。多晶粉末 X 射线衍射仪(PXRD)采用 PANalyticalX 射线粉晶衍射仪,  $\text{CuK}\alpha$  射线( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ),扫描范围  $2\theta=5^\circ \sim 70^\circ$ ,扫描速率  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描步长为  $0.017^\circ$ 。PXRD 配备 TCU100 型温度控制单元(Anton Paar),用来控制样品温度。

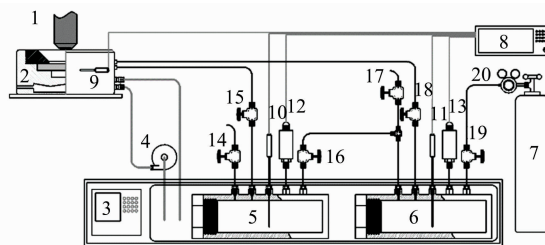


图 1 原位拉曼测试平台示意图

1: 激光拉曼物镜; 2: 拉曼反应釜; 3: 低温恒温槽; 4: 冷却液循环泵; 5, 6: 缓冲罐; 7: 气瓶; 8: 数据采集仪; 9—11: 热电阻温度计; 12, 13: 压力变送器; 14—20: 针阀

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

1: Object lens; 2: Pressure cell; 3: Thermostatic bath; 4: Coolant pump; 5, 6: High pressure vessel; 7: Gas cylinder; 8: Data acquisition; 9—11: Thermometer; 12, 13: Pressure transducer; 14—20: Valves

### 1.2 方法

首先在常压下分别制备 2 种 TBAB 水合物晶体,配置条件如表 1 所示。在常压下两种晶体具有各自相对独立的相平衡曲线。图 2 为 TBAB 水合物相平衡图,从图中可以看出 2 种晶体的 TBAB 水合物的相平衡曲线存在交叉。因此,控制合成溶液中 TBAB 的浓度和温度处于两条相平衡曲线之间即可以有效抑制两种晶体同时在溶液中生成。 $\text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  晶体呈方形的薄片,在溶液底部螺旋堆叠生长;而  $\text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  晶体在溶液的底部和气液接触面出现,呈针状并以晶簇中某点为核心放射状生长<sup>[15]</sup>。当晶体从溶液中析出后,将晶体取出,并在低温环境下将晶体表面残留的溶液用滤纸拭干。最后,将得到的晶体放入盛有液氮的研钵中充分研磨,得到的粉体放入冻存管中备用。

表 1 TBAB 半笼形水合物合成条件

Table 1 Formation conditions of TBAB semi-clathrate hydrate

晶体	合成溶液/Wt%	合成温度/K	晶体形貌
$\text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	39	285	薄片
$\text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$	10	278	针状

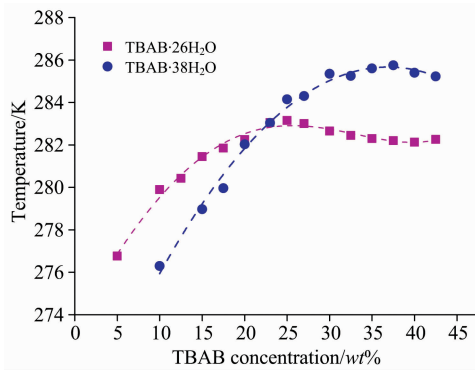


图 2 TBAB 半笼型水合物的相平衡图

Fig. 2 Phase diagram of TBAB semi-clathrate hydrates at atmospheric pressure

在 PXRD 低温测试中, 先将低温冷台冷却至 233 K, 然后将研磨好的粉体放在低温载物台上进行测试。在原位激光拉曼测试中, 先将载物台预冷至设定温度, 然后将液氮中保存的水合物粉体快速转移至载物台上。当温度恒定以后, 在水合物粉末表面选定待测点。最后, 向原位拉曼反应釜注入一定压力的  $\text{CO}_2$  气体并利用原位激光拉曼对测量点进行定期扫描, 扫面间隔为 5 min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TBAB 水合物的光谱特性

图 3 为  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  和  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  的激光拉曼图谱。可以看出 2 种晶体结构中的客体分子相同, 其光谱的差异并不大。但是, 由于客体分子所处的笼形结构不同, 部分峰的形状存在一定差异。 $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  中位于  $1309.5$  和  $1326.9 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰为

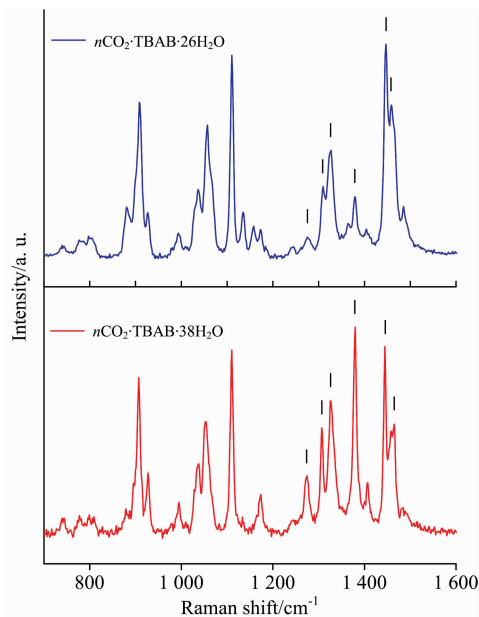


图 3 TBAB 半笼型水合物的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of TBAB semi-clathrate hydrate

$\text{C}-\text{C}$  键的变形振动峰, 在  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  水合物中峰位移基本不发生改变, 但半峰宽降低, 峰形也变得相对清晰。同时,  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  中位于  $1446.6$  和  $1458 \text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰作为  $\text{C}-\text{H}$  键的剪切振动峰, 在  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  水合物中分别向左、右两边发生了位移, 且峰形的重叠度也随之下降。由于 2 种半笼型水合物只有  $5^{12}$  小笼可以容纳  $\text{CO}_2$  分子, 因此, 在  $\text{CO}_2$  的特征峰基本保持不变, 分别位于  $1275.4$  和  $1379.3 \text{ cm}^{-1}$ , 与参考文献[13]一致。另外, 从图 3 中可以看出  $\text{CO}_2$  分子在  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  中的相对拉曼峰强要明显高于  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ , 表明  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  水合物的储气能力要高于  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ 。

图 4 为  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  和  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  的 PXRD 图谱。由于  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  晶体属于四方晶系, 而  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  属于正交晶系, 因此衍射图谱存在着比较明显的差异。可以看到  $2\theta = 8.406^\circ$  和  $10.941^\circ$  分别为  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  的 (200) 和 (220) 晶面的特征峰, 而  $2\theta = 5.976^\circ$  和  $6.969^\circ$  分别为  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  的 (012) 和 (003) 晶面特征峰。因此, 依据 PXRD 谱图可以对 2 种晶体结构进行比较清晰的判别。

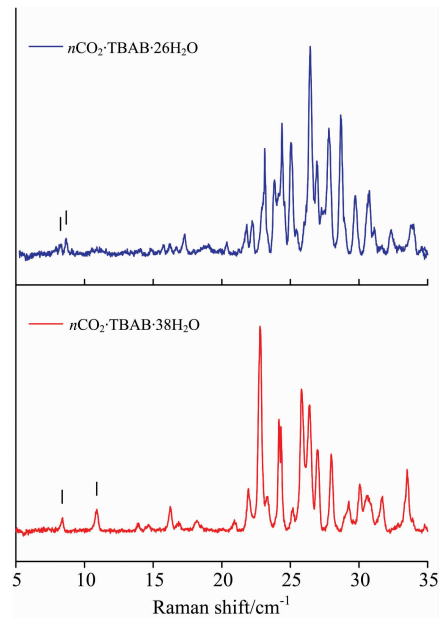


图 4 TBAB 半笼型水合物的 X 射线粉晶衍射谱图

Fig. 4 Powder X-ray diffraction patterns of TBAB semi-clathrate hydrate

### 2.2 TBAB 水合物的储气过程

在 276 K, 2 MPa 条件下, 对 2 种半笼型水合物的储气过程进行了原位拉曼测量。图 5 为  $\text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  水合物原位拉曼图谱。由于两种水合物晶体均可在 276 K 保持结构稳定, 因此, 初期过程中晶体不会发生剧烈相变, 同时体积也不会发生明显的改变, 有利于原位观测过程的进行。从图中可以看到, 2 种水合物的图谱基本不发生改变, 证明了晶体结构在储气过程中良好的稳定性。

然而,依然可以看到在位于  $\text{CO}_2$  气相峰 ( $1\ 284.3$  和  $1\ 387.5\ \text{cm}^{-1}$ ) 左侧存在 2 个小峰逐渐上升。这 2 个拉曼峰位于  $1\ 275.4$  和  $1\ 379.3\ \text{cm}^{-1}$ , 即为  $\text{CO}_2$  在  $5^{12}$  小笼中的峰位<sup>[13]</sup>。

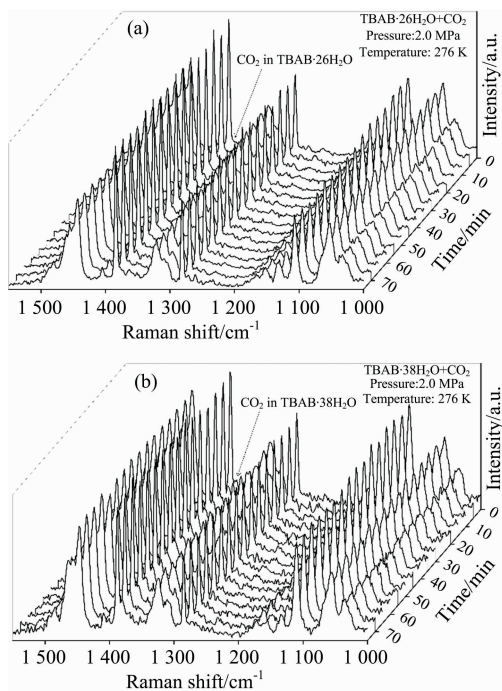


图 5 TBAB·26H<sub>2</sub>O (a) 和 TBAB·38H<sub>2</sub>O (b) 水合物原位拉曼图谱

Fig. 5 In situ Raman spectra of TBAB·26H<sub>2</sub>O (a) and TBAB·38H<sub>2</sub>O (b)

为了进一步对两种 TBAB 水合物的储气速率进行定量分析,对  $\text{CO}_2$  在  $1\ 379.3\ \text{cm}^{-1}$  处拉曼峰的峰面积进行计算。由于激光拉曼测量样品表面某一点的光谱信息,在不同测试点所表现出来的光谱峰强存在较大的差异,因此,实验以各自 TBAB 水合物位于  $1\ 110.3\ \text{cm}^{-1}$  的拉曼峰作为参考,如图 6 所示。位于  $1\ 110.3\ \text{cm}^{-1}$  的拉曼峰属于 TBAB 中 C—C 键的拉曼振动峰,该峰在 TBAB 水合物的储气过程中峰强不发生改变且峰形相对独立,有利于进行峰面积计算。尽管晶体

结构存在着差异,2 种晶体结构的水合物在储气过程的前 75 min 内基本保持线性增长且上升速率的差别不大。这主要因为测量点位于水合物表面,受气体在水合物中扩散的阻力较小。另外,  $\text{CO}_2$  分子均存储于  $5^{12}$  笼形结构中,进笼所需克服的能垒基本相同,因此在外部环境条件相同的情况下,  $\text{CO}_2$  分子的进笼速率也基本相同。

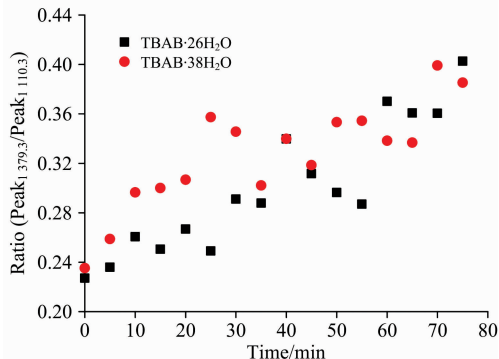


图 6  $\text{CO}_2$  在水合物中的相对含量随时间的变化

Fig. 6 Profiles of relative content of  $\text{CO}_2$  in hydrate phase

### 3 结论

采用激光拉曼和 PXRD 对 TBAB·26H<sub>2</sub>O 和 TBAB·38H<sub>2</sub>O 水合物的光谱特性进行了分析,利用原位激光拉曼测量了 276 K, 2 MPa 条件下,  $\text{CO}_2$  分子分别进入 2 种晶体结构的动力学过程。研究结果表明,位于  $1\ 309.5$  和  $1\ 326.9\ \text{cm}^{-1}$  的 C—C 键变形振动峰和位于  $1\ 446.6$  和  $1\ 458\ \text{cm}^{-1}$  的 C—H 键剪切振动峰在 TBAB·38H<sub>2</sub>O 水合物中相比于 TBAB·26H<sub>2</sub>O 水合物半峰宽较小,峰形更加独立,有利于对 2 种晶体进行辨别。同时,  $\text{CO}_2$  分子在水合物中峰位分别位于  $1\ 275.4$  和  $1\ 379.3\ \text{cm}^{-1}$ 。原位激光拉曼测量结果发现,在反应初期的 75 min 内  $\text{CO}_2$  在 2 种水合物中的含量基本保持线性增长且上升速率的差别不大。2 种晶体结构中用于储气的笼形结构相同以及储气环境的相同可能是导致储气速率相同的主要原因。以上的微观实验结果为 TBAB 水合物法捕集  $\text{CO}_2$  工艺技术的应用提供了理论依据。

### References

- [1] Zhang Z H, Huisingh D. J. Clean. Prod., 2017, 142(10): 55.
- [2] Li Q, Fan S S, Wang Y H, et al. Energ Fuel, 2015, 29(5): 3143.
- [3] XU C G, Zhang S H, Cai J, et al. Energy, 2013, 59(1): 719.
- [4] Oyama H, Shimada W, Ebinuma T. J. Chem. Thermodynamics, 2018, 123: 32.
- [5] ZHAO Guang-hua(赵光华). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2016, 35(S2): 396.
- [6] Rodionova T V, Komarov V Y, Villevald G V, et al. J. Phys. Chem. B, 2013, 117(36): 10677.
- [7] Muromachi S, Udachin K A, Shin K, et al. Chem. Commun., 2014, 50(78): 11476.
- [8] Hashimoto H, Yamaguchi T, Kinoshita T, et al. Energy, 2017, 129(29): 2.
- [9] Nguyen N N, Nguyen A V, Nguyen K T, et al. Fuel, 2016, 185: 517.
- [10] Park S, Kang H, Shin K, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17(3): 1949.
- [11] Jin Y, Nagao J. J. Phys. Chem. C, 2013, 117(14): 6924.
- [12] Renault-Crispo J S, Coulombe S, Servio P. Energy, 2017, 128: 414.

- [13] FU Juan, WU Neng-you, LU Hai-long, et al(付娟, 吴能友, 卢海龙, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2015, 35(11): 2996.
- [14] Zhou X B, Lin F H, Liang D Q. J. Phys. Chem. C, 2016, 120(45): 25668.
- [15] Veluswamy H P, Yang T, Linga P. Cryst Growth & Design, 2014, 14(4): 1950.

## Microscopic Experimental Study on the Crystallization of TBAB-CO<sub>2</sub> Hydrate

CHEN Yu-feng<sup>1</sup>, ZHOU Xue-bing<sup>2, 3, 4</sup>, LIANG De-qing<sup>2, 3, 4\*</sup>, WU Neng-you<sup>5</sup>

1. Department of Chemical Engineering and Resource Recycling, Wuzhou University, Wuzhou 543000, China

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

3. Key Laboratory of Gas Hydrate, Guangzhou Center for Gas Hydrate Research, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

4. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China

5. Key Laboratory of Natural Gas Hydrate, Ministry of Land and Resources, Qingdao Institute of Marine Geology, China Geological Survey, Qingdao 266071, China

**Abstract** TBAB semi-clathrate hydrate has a huge potential for effective application of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture. Because of the complexity of the crystal structure, the kinetics of TBAB hydrate remains poorly understood. In this work, the spectral characteristics of  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  and  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  were analyzed by Raman and powder X-ray diffraction (PXRD). To understand the gas storage characteristics of TBAB hydrate, the processes of CO<sub>2</sub> molecules entering 2 kinds of crystal structures were measured using in situ Raman spectroscopy. Results showed that the Raman spectra of 2 crystal structures had high similarity. The Raman peaks at 1 309.5 and 1 326.9 cm<sup>-1</sup> were assigned to be the C—C deformation vibration mode of TBA<sup>+</sup> cations in  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  hydrate. They did not shift in  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  hydrate, but became detached and narrow in half-peak width. Meanwhile, the peaks at 1 446.6 and 1 458 cm<sup>-1</sup> were assigned to be the C—H shear vibration mode of TBA<sup>+</sup> cations in  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  hydrate. They shifted away from each other and had lower less overlap region in  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  hydrate. Those features in Raman spectra were helpful to distinguish the 2 kinds of structures. The PXRD patterns of the 2 TBAB hydrates showed large difference from each other.  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  hydrate was tetragonal which had the space group of (*P4/m*), while  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  hydrate was orthorhombic which had the space group of (*Pmma*). In the PXRD patterns, the peaks at  $2\theta=8.406^\circ$  and  $10.941^\circ$  were (200) and (220) planes of  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  hydrate respectively. The structure of  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  hydrate was characterized by the (012) and (003) planes at  $2\theta=5.976^\circ$  and  $6.969^\circ$  respectively. During the in situ Raman measurements,  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  and  $n\text{CO}_2 \cdot \text{TBAB} \cdot 38\text{H}_2\text{O}$  hydrates grew directly from the prepared TBAB  $\cdot$  26H<sub>2</sub>O and TBAB  $\cdot$  38H<sub>2</sub>O hydrates at 276 K, 2 MPa. The CO<sub>2</sub> molecules were captured by the 5<sup>12</sup> hydrate cages in the 2 kinds of hydrates, formed the characteristic peaks of CO<sub>2</sub> at 1 275.4 and 1 379.3 cm<sup>-1</sup> and increased continuously. The Raman peaks at 1 110.3 cm<sup>-1</sup> were chosen as reference peak to compare the CO<sub>2</sub> concentration growth in the 2 kinds of hydrates. In the initial 75 minutes of in situ Raman measurements, the content of CO<sub>2</sub> in hydrate phase grew linearly with generally the same growth rates in 2 kinds of crystals. As the measuring spots were on the hydrate surface where the gas diffusion resistance in hydrate phase could be neglected and the cage structures used for gas storage were all 5<sup>12</sup> cage, the similar gas storage rates were obtained. The microcosmic experimental study provides a theoretical basis for CO<sub>2</sub> capture technology by forming TBAB semi-clathrate hydrate.

**Keywords** Natural gas hydrate; Kinetics; Carbon dioxide; Raman; X-ray diffraction

(Received Jul. 27, 2018; accepted Dec. 19, 2018)

\* Corresponding author