

胺法碳捕集工艺贫富液换热分流技术分析

冷雪冰*

(中国昆仑工程有限公司, 北京 100037)

摘要:对化学吸收法二氧化碳捕集工艺流程及不同贫富液换热分流技术进行了详细介绍,分析了不同富液分流技术能耗指标的差异,同时对不同形式换热设备特点及性能进行了分析介绍。化学吸收法碳捕集工艺中,富液分流技术作为一种节能优化手段可以在一定程度上减少解吸蒸气消耗,从而降低装置的综合能耗。传统富液分流技术一般分为贫富液换热器换热后分流和换热前分流,其优缺点各有不同,一般在工程实施过程中需要根据蒸气及循环冷却水单价及装置一次性投资数额进行经济性分析比较,从而选择相适应的分流方案。而在新型高效低解吸温度胺液出现后,富液分流技术优化空间得到了极大的提升。因为胺液可以在较低温度下发生解吸,可以根据胺液特性与余热资源温度进行匹配后,选择多级分流技术,从而提高碳捕集装置的节能降耗效果。

关键词:二氧化碳;CCUS;化学吸收;富液分流;碳捕集;贫富液换热器;余热利用

中图分类号:TQ028;X701

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)11-0241-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.11.041

Analysis on heat exchange and diversion technologies for rich and lean liquids in amine-route carbon dioxide capture process

LENG Xue-bing*

(China Kunlun Contracting & Engineering Corporation, Beijing 100037, China)

Abstract: The carbon dioxide capture process, heat exchange and diversion technologies based on chemical absorption are introduced in detail, and the differences of energy consumption indexes of different rich liquid diversion technologies are analyzed. The characteristics and performances of different forms of heat exchange equipment are analyzed and introduced. In the chemical absorption carbon dioxide capture process, the rich liquid diversion technology, as an energy-saving optimization measurement, can reduce the consumption of desorption steam to a certain extent, thereby reducing the overall energy consumption of the plant. Traditional rich liquid diversion technologies can be categorized into post-heat exchange diversion and pre-heat exchange diversion, each with its own advantages and disadvantages. Project feasibility is often conducted upon economic analyses considering factors such as steam prices, circulating cooling water cost, and initial investment, therefore choosing a suitable diversion scheme. However, after the emergence of a new type of amine solution with high-efficiency and low-desorption temperature, the optimization space of rich liquid diversion technology has been greatly improved. Because this amine solution can be desorbed at a lower temperature, the multi-stage flow diversion technology can be selected according to the characteristics of the amine solution and the temperature of the remaining heat, so as to improve the energy saving and consumption reduction effect of carbon dioxide capture plant.

Key words: carbon dioxide; CCUS; chemical absorption; rich liquid diversion; carbon dioxide capture; heat exchanger between rich liquid and lean liquid; utilization of afterheat

为应对全球气候变化挑战,1997年《京都议定书》诞生,这是人类历史上首次以法规的形式限制温室气体排放的文件。而到了2015年,在中国和世界各国的共同努力下,里程碑式的《巴黎协定》^[1]达成,标志着全球应对气候变化迈出了卓越的一步。中国作为世界最大的发展中国家,在全球气候峰会上宣布提高国家自主贡献力度,采取措施力争2030年前二氧化碳排放达到峰值^[2],努力争取2060年前实现碳中和。中国“双碳”目标的提出向全世界展现了我们的大国担当,和福泽世界人民的决心。要实现“双碳”目标,碳捕集、利用与封存(CCUS)^[3]这

一被世界各国公认的碳减排技术是必不可少的的手段。其中碳捕集尤其是低浓度碳源的碳捕集技术是重中之重,而化学吸收法是目前全球范围内可大规模工程化实施的比较成熟的低浓度碳源碳捕集技术之一。但化学吸收法也存在能耗及投资高的弊端,所以对于化学吸收法节能降耗的研究和技术攻关一直都是世界各国业内人士的关注重点。本文中对基于传统胺液和低解吸温度新型高效复合胺液的碳捕集工艺进行了介绍,并分析了其中作为重要节能优化手段的富液分流技术的多样形式特点,以及采用不同分流技术后的装置能源消耗情况。对于化学吸

收稿日期:2025-02-20;修回日期:2025-09-08

基金项目:中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(2021ZZ01)

作者简介:冷雪冰(1980-),女,本科,高级工程师,研究方向为石油化工及CCUS,通讯联系人,lengxuebing@cnpc.com.cn。

收法碳捕集技术未来的工程化实施,节能降耗技术的发展,低成本碳捕集装置的建设等方面提供强有力的技术支撑。

1 化学胺吸收法碳捕集基本流程

1.1 典型工艺流程

化学胺吸收法碳捕集工艺典型流程^[4]是原料气从吸收塔底部进入吸收塔,在吸收塔内原料气中 CO_2 与来自解吸塔釜的贫胺液发生吸收反应,吸收 CO_2 净化后的原料气从吸收塔顶排出。贫胺液在吸收塔内吸收 CO_2 饱和后形成富胺液从吸收塔底排出,经贫富胺液换热器升温后进入解吸塔进行热解吸。解吸过程所需的热量由塔釜设置的蒸气再沸器提供。解吸后的贫胺液由解吸塔塔底排出,经贫富胺液换热器及后冷却器冷却后进入吸收塔循环吸收 CO_2 。产品二氧化碳通过解吸塔顶排出送往后续工段。典型流程如图 1 所示。

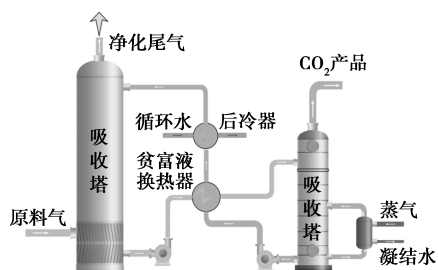


图 1 典型化学胺吸收法碳捕集流程

1.2 典型传统碳捕集流程富液分流技术

早期典型传统碳捕集流程中换热系统较为简单,原因在于传统试剂的解吸温度高,同时在贫富液换热器中因受制于换热器的端差限制,贫富液换热器中的富液很难气化,所以富液仅能以显热形式换取贫液热量,从而造成系统内贫液的热量无法实现充分利用,后续还要在后冷器中消耗额外冷量进行贫液的冷却以满足吸收温度要求。基于上述原因,对于能够进行能量优化的富液分流技术的运用就会受到一定的限制。为了充分利用系统内外的低品位热量,降低捕集系统能耗,富液分流位置可以设在贫富液换热器前(图 2)或后(图 3)。

图 2 中分流位置处富液温度较低,分流富液可以与更低温度余热资源换热,与此同时,因贫富液换热器内发生的是显热换热,受换热器端差限制^[3],富液温升与不分流流程是一致的,所以富液能够从贫液中带走的热量比不分流工艺有所减少,这就造成进入后冷器的贫液温度比不分流工况下有所提高,

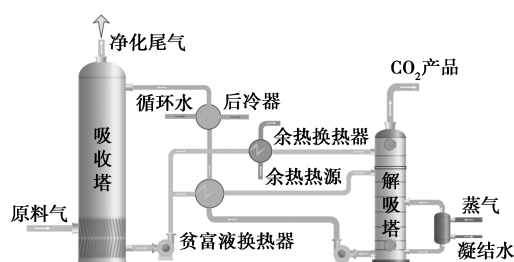


图 2 富液分流流程—贫富液换热器前分流

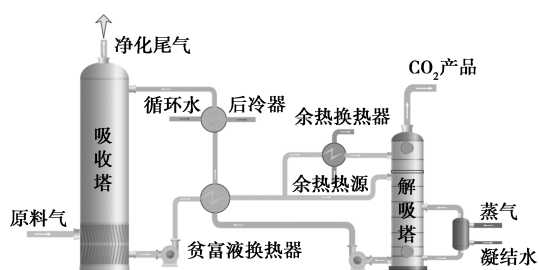


图 3 富液分流流程—贫富液换热器后分流

从而需要消耗更多冷量对其进行降温,捕集系统冷耗增加,所以工程中应根据余热资源品味进行能量优化分析,经过计算在可回收余热总量大于额外增加的冷量消耗的前提下,再进行一次投资和运行成本的经济性分析从而决定是否采用贫富液换热前富液分流技术。而图 3 中分流位置富液温度较高,对所需换热余热资源的品味要求就会相应提高,但此分流方案能够回收的热量会全部抵消不分流工艺中的解吸热量消耗,而不额外增加系统胺液所需冷耗^[5],工程实施中同样需要根据一次投资和运行成本的经济性分析来确定是否采用此富液分流技术。

1.3 系统内外余热资源

余热热源可以选用系统内或系统外资源,但需要对余热品味提出一定的要求。系统内的余热资源主要分为 3 部分,一是解吸塔再沸器排出的蒸气凝结水,二是解吸塔顶产品气,三是换热后的贫液,以 100 万 t/a 碳捕集装置系统为例,3 股热源信息汇总见表 1。

表 1 100 万 t/a 碳捕集装置系统内余热信息统计表

	蒸气凝结水	解吸塔顶气相	换热后贫液
余热温度/ $^{\circ}\text{C}$	130~140	80~90	50~60
流股状态	液相	气相	液相
余热流股流量/ $(\text{t}\cdot\text{h}^{-1})$	~160	~140	~3000

从上述系统内余热资源情况看,贫液品味最低,余热利用难度较高,除非采取新型高效设备如热泵等才可以实现回收。塔顶气利用难度次之,蒸气凝

结晶水一般温度在 130~140℃ 范围内,可以考虑与富胺液直接换热回收热量。

目前对于很多行业尤其是石化行业,全厂余热资源已经进行过多轮回收利用改造,高品位热源基本已经完成回收,可利用在碳捕集装置的外部余热资源并不丰富,当然也不排除少数可用资源。工程中根据项目具体情况选用温度 100℃ 以上余热资源进行回收利用,达到节能降耗的目的。

1.4 余热资源利用案例分析

假设基于传统胺液的 100 万 t/a 碳捕集装置可利用余热资源仅为再沸器出口 140℃ 凝结水,3 种流程主要操作参数及能耗情况见表 2。

表 2 基于传统胺液的 100 万 t/a 碳捕集装置主要操作参数和能耗

	图 1 流程	图 2 流程	图 3 流程
贫富液换热器中富液是否气化	否	否	否
胺液循环量/(t·h ⁻¹)	3000	3000	3000
凝结水进出口温度/℃	—	140~60	140~110
凝结水量/(t·h ⁻¹)	160	140	150
富液分流量/(t·h ⁻¹)	300	300	300
富液出吸收塔温度/℃	50	50	50
贫液出解吸塔温度/℃	110	110	110
贫富液换热后富液温度/℃	100	100	100
贫液进吸收塔温度/℃	40	40	40
进后冷器贫液温度/℃	60	65	60
后冷消耗循环水量/(t·h ⁻¹)	5250	6563	5250
解吸蒸气耗量/(t·h ⁻¹)	160	140	150

从表 2 可以看出,不同分流技术带来的能耗变化比较明显,图 2 流程蒸气消耗最小,但是循环冷却水的消耗却最大。经济性分析的结果会根据不同地区的公用工程单价而发生变化,同时考虑一次投资成本,同一分流流程在不同地域的项目中不一定完全适用,需要根据实际情况一地一策。

2 新型高效低解吸温度吸收剂贫富液换热分流工艺流程

2.1 新型高效低解吸温度吸收剂特性

随着 CCUS 技术的发展,全球各国都在投入大量资源进行碳捕集技术的研究。在化学吸收法领域,高效吸收剂的研究是核心要素,在此基础之上同时开展工艺流程的优化,深度挖掘匹配冷热流股,达到更低能耗的目标。在此期间低解吸热、低解吸温度的新型复合胺液是所有从业者争相研究的理想试

剂。新型吸收剂的低解吸热对降低解吸能耗起到至关重要的作用,而低解吸温度特性则可在低解吸热基础之上继续优化换热网络,进一步节能降耗。

新型高效低解吸温度胺液在较低温度即发生解吸和二氧化碳气化,在整个贫富胺液换热过程中因富液发生相变吸热,所以可以带走更多贫液的热量,从而减少了解吸塔釜热量的消耗。同时基于上述特性可以在流程中优化换热网络,充分匹配利用系统内外余热资源,以达到更加节能的目的,常见新型低解吸温度胺液富液分流流程见图 4。

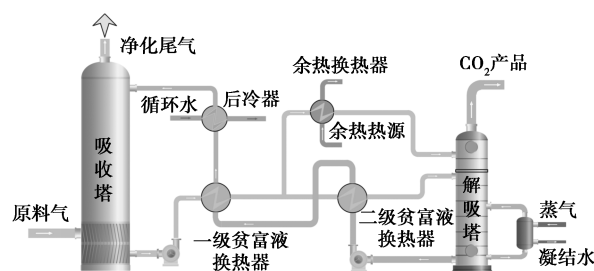


图 4 低泡点新型高效胺液富液分流流程

2.2 基于低解吸温度新型胺液的富液分流技术及特点

基于低解吸温度新型胺液特性,图 4 流程优化换热方案,设置两级贫富液换热器,在一级贫富液换热器后进行富液分流。该流程方案充分考虑了能量的梯级利用以及换热设备的工程实施难度,两级换热设备实现不同的换热功能。通过对二级贫富液换热器形式进行特殊设计,以实现二级换热器内发生富液低温高效气化,尽可能多带走贫液中的热量,同时又通过一级贫富液换热器实现全流量贫富液的液液换热,保证换热后贫液温度足够低。在一二级贫富液换热器中间位置设置富液分流,既能保证一级贫富液换热后贫液温度降到足够低,又能使分流富液尽可能多换取外部余热资源。该流程中,二级贫富液换热器的设计选型尤为重要,需要对贫富液流量及热量进行合理匹配,对换热器形式及压降要求等也需要重点关注。基于低解吸温度新型胺液的碳捕集装置主要操作参数和能耗指标见表 3。

表 3 基于低解吸温度新型胺液的 100 万 t/a 碳捕集装置主要操作参数和能耗

	图 4 流程
贫富液换热器中富液是否气化	是
胺液循环量/(t·h ⁻¹)	3000
凝结水进出口温度/℃	140/60
凝结水量/(t·h ⁻¹)	130

续表

	图 4 流程
富液分流量/(t·h ⁻¹)	500
富液出吸收塔温度/℃	42
贫液出解吸塔温度/℃	110
贫富液换热后富液温度/℃	100
贫液进吸收塔温度/℃	40
进后冷器贫液温度/℃	45
后冷消耗循环水量/(t·h ⁻¹)	1320
解吸蒸气耗量/(t·h ⁻¹)	130

由表 3 可以看出,新型胺液因解吸热低所以热耗水平较低,而较低的解吸温度特性又可以进一步进行节能分流优化,所以最终的蒸气消耗及冷却水消耗值都较低。

3 不同富液分流技术能耗分析

现以年产百万吨碳捕集流程为例,通过实例分析(图 1~图 4) 4 种不同分流流程的能耗变化情况,详见表 4。表中数据基于胺液循环量为 3 000 t/h;余热资源为 140℃ 蒸气凝结水。

表 4 100 万 t/a 碳捕集装置不同富液分流工艺技术能耗变化分析表

	图 1	图 2	图 3	图 4
贫富液换热器中富液是否气化	否	否	否	二级气化
凝结水进口温度/℃	—	140	140	140
凝结水出口温度/℃	—	60	110	70
富液分流量/(t·h ⁻¹)	—	300	300	300
进后冷器贫液温度/℃	60	65	60	45
后冷器循环水年变化量/(万 t·h ⁻¹)	—	+1050	0	-3150
蒸气年变化量/(万 t·h ⁻¹)	—	-16	-8	-24
吨产品综合能耗变化量/(GJ·t ⁻¹)	—	-0.318	-0.172	-0.595

注:表中图 1 流程为无富液分流基础流程,图 2、图 3、图 4 流程为采用不同技术的富液分流流程,能耗增减量都基于图 1 流程。

由表 4 分析结果可以看出,不同的富液分流流程都会不同程度减少解吸蒸气的消耗量,图 2 流程蒸气减少量较大,可达 16 万 t/a,但同时该流程每年会增加 1 050 万 t 循环冷却水的消耗。而图 4 流程无论是蒸气还是冷却水消耗都明显降低,该流程的关键在于二级贫富液换热器内发生了富液低温气化反应,富液通过相变用潜热及反应热带走贫液显热。

理论上希望用尽可能少的富液去换取贫液热量,其余富液尽可能和外部余热换热,但实际实施中不可能无限制减少,因为在贫富液换热过程中,流量和热量的匹配非常关键,如果极致追求小富液量、大气化量,计算时就会发生换热器内冷热流体温度交叉的问题,即局部冷流体的温度高于热流体温度,这个在实际过程中是不可能实现的。所以虽然以增大换热面积为代价也不可能无限制减少富液流量,实际工程项目中需要根据胺液的泡点、反应热等参数进行详细数据匹配。另外图 4 流程对于换热器性能要求较高,需要在工程实施过程中重点关注。

4 贫富液换热器形式的选择

4.1 贫富液换热器的重要性

贫富液换热器是碳捕集装置整个流程中非常关键的换热设备,作用是将捕集系统内的自有余热热量转化为被期望热量送至解吸工段。该设备的效率高对捕集流程蒸气和循环冷却水的消耗影响非常大。经计算贫富液换热器端差每降低 5℃,蒸气消耗可减少 10%,循环冷却水的消耗可减少 8%。另外低解吸温度新型胺液会在贫富液换热器内实现富液气化,而不同的富液分流形式及温压参数选取会使换热设备内的富液气化率有所不同。富液气化对贫富液换热器的性能及设计制造要求会更加苛刻。

4.2 贫富液换热器形式及特点

贫富液换热器的形式可以采用列管式换热器、胶垫式板式换热器、全焊接板式换热器、降膜式换热器等各种形式。传统上用得较多的为胶垫式板式换热器和列管式换热器,胶垫式板式换热器具有明显优势。胶垫式板式换热器是由具有一定波纹形状的金属片叠装而成的高效换热设备,具有换热效率高、热损失小、结构紧凑、占地面积小等特点,传热系数比列管式换热器高 3~5 倍,占地面积为列管式换热器的二分之一到三分之一,换热端差比列管式换热器低 5~7℃,所以在现有碳捕集运行装置中被广泛采用。列管式换热器具有结构简单、坚固耐用的特点,但是换热效率远不及胶垫式板式换热器。胶垫式板式换热器虽然有很多优点,但由于板片之间采用橡胶密封垫片密封^[6],不耐高温和高压。密封胶垫多采用三元乙丙、丁晴橡胶、氟橡胶等材质,使用过程中存在老化问题,尤其是有机胺的溶胀问题,实际工程中需要根据具体胺液性能配置抗溶胀胶垫。

全焊接板换整个板片束全部采用本体材料焊接而成,不采用任何非金属密封材料,因而有较高的耐温、耐压性能。其具有类似板式换热器的波纹板结构,同时采用更为先进的全焊接工艺密封,无垫片设计,加上多种金属及合金材料的选择,确保全焊式换热器适用于更大温度范围以及更高设计压力的工艺场合。板壳式换热器作为全焊接板式换热器的一种崭新形式,在两相换热领域具有更高换热效率,尤其在冷流体气化工况表现突出。

降膜换热器的结构由器体、器帽、器底3部分组成,器帽中有物料布液盘和分配板。布液装置可以根据降膜换热器的尺寸和需求设计成多管束分配器形式,以实现均匀分布物料。降膜换热器多用于降膜蒸发,过程是将料液自降膜蒸发器加热室上管箱加入,经液体分布及成膜装置,均匀分配到各换热管内,在重力和真空诱导及气流作用下,呈均匀膜状自上而下流动。流动过程中,被壳程加热介质加热气化,产生的蒸气与液相共同进入蒸发器的分离室,气液充分分离。

降膜换热器优点是维修和清洗方便,传热面积大、气化率高、操作弹性大。目前降膜式换热器广泛用于水或有机溶液的蒸发浓缩过程以及废液处理工段,而在胺法碳捕集工艺中涉及到富液气化的贫富液换热器也可以考虑降膜换热形式,但该领域的应

用目前还在研究阶段,尚未实现工业应用。

5 结论

化学吸收法二氧化碳捕集工艺流程中,吸收剂的选择至关重要,吸收剂的性能决定了能耗剂耗水平。而根据吸收剂的性能特点进行流程优化尤其是贫富液自换热流程的优化可以进一步节能降耗。对于不同试剂选用不同贫富液换热流程的同时,还需要根据每段换热特点匹配选择相适应的换热器形式,才能达到预期节能目标。

参考文献

- [1] 徐小峰.通往《巴黎协定》之路[J].气象科技进展,2024,14(5):2-8.
- [2] 胡山鹰,金涌,张臻烨.发展新质生产力实现碳中和[J/OL].发电技术,2024.DOI:10.12096/j.2096-4528.pgt.24222.
- [3] 张道伟,李利军,谢振威,等.石油行业碳捕集技术[M].北京:石油工业出版社,2023:1-6,57-58.
- [4] 魏青,张振涛,王瑞祥,等.醇胺法碳捕集技术的研究进展[J].环境工程技术学报,2025,15(1):90-99.
- [5] 中国石油天然气集团有限公司,中国昆仑工程有限公司.一种二氧化碳捕集系统及二氧化碳处理系统:CN ZL202320948879.7[P].2023-08-18.
- [6] 李强.CO₂化学吸收系统高效全焊接板式换热器研究[D].杭州:浙江大学,2021.■
- [7] 孙启文,杨正伟,张宗森.一种从费托合成油品中分离含氧化合物和1-己烯的方法:CN 201610226865.9[P].2016-04-13.
- [8] 孙启文,杨正伟,张宗森.一种从碳氢混合物料中分离提纯1-己烯的方法:CN 201410062062.5[P].2014-02-24.
- [9] 杨正伟,孙启文.萃取精馏脱高温费托合成C₆馏分中的含氧化合物[J].石油化工,2016,45(4):402-407.
- [10] 孙启文,杨正伟,张宗森.一种从碳氢(氧)混合物料中分离提纯1-辛烯的方法:CN 201310303047.0[P].2013-07-15.
- [11] 孙汝柳.促进传递膜在烯烃/烷烃分离中的应用进展[J].石油化工,2017,46(3):376-383.
- [12] 徐志康,刘振梅,戴清文.基于溶解-扩散机理的聚合物膜分离烯烃/烷烃的研究进展[J].石油化工,2002,31(2):135-140.
- [13] Yoshino M, Satoshi N S, Kita H, et al. Olefin/paraffin separation performance of carbonized membranes derived from an asymmetric hollow fiber membrane of 6FDA/BPDA-DDBT copolyimide[J]. Journal of Membrane Science,2003,215(1/2):169-183.
- [14] 孙振海,李滨,郭春叁,等.介孔二氧化硅合成及其吸附分离性能研究[J].无机盐工业,2021,53(7):68-72.
- [15] 赵闯,李彝,范景新,等.多孔材料烷烃/烯烃分离技术的研究[J].无机盐工业,2019,51(8):79-82.
- [16] 赵闯,苏文利,臧甲忠,等.两种AgX改性吸附剂的烷烃/烯烃的分离技术[J].无机盐工业,2019,51(7):100-103.
- [17] 李阳,屈一新,王际东.费托合成油C₆馏分中提取烯烃的工艺优化模拟[J].北京服装学院学报:自然科学版,2019,39(3):59-65.
- [18] Li R L, Xing H B, Yang Q W, et al. Selective extraction of 1-hexene against n-hexane in ionic liquids with or without silver salt[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(25):8588-8597.
- [19] 李如龙.离子液体在乙烯/乙烷、1-己烯/正己烷分离中的应用基础研究[D].杭州:浙江大学,2012.
- [20] Zhu L, Li F F, Zhu J Q, et al. Liquid-liquid equilibria of ternary systems of 1-hexene/hexane and extraction solvents[J]. Chemical Papers,2016,70(5):585-593.
- [21] Wang Y, Hao W Y, Jacquemin J, et al. Enhancing liquid-phase olefin-paraffin separations using novel silver-based ionic liquids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data,2015,60(1):28-36.
- [22] 于睿,韩学芹,张凡龙,等.离子液体作为正己烷/1-己烯精馏萃取剂的实验研究[J].山东化工,2022,51(22):6-8.
- [23] 李虎,张自生,陈久州,等.新型银基低共熔溶剂制备及其在1-己烯/正己烷分离中的应用[J].化工学报,2021,72(8):4204-4214.■

(上接第240页)