

# CO<sub>2</sub> 分离捕集技术的现状与进展

韩永嘉<sup>1</sup> 王树立<sup>1</sup> 张鹏宇<sup>2</sup> 朴文英<sup>3</sup>

1.江苏省“油气储运技术”重点实验室·江苏工业学院 2.中国石化胜利油田石油化工有限公司一分公司

3.中国石油大庆油田设计院

韩永嘉等.CO<sub>2</sub> 分离捕集技术的现状与进展.天然气工业,2009,29(12):79-82.

**摘要** 捕集来自煤、石油、天然气及其他燃料燃烧而产生的 CO<sub>2</sub>,用于提高油田采收率的方法(EOR),既可以缓解资源短缺问题,同时可以缓解由温室效应引起的环境问题。为此,比较了吸附法、胺吸收法、离子液吸收法、CO<sub>2</sub> 水合物分离法、膜分离法和膜基吸收法等 CO<sub>2</sub> 捕集方法,认为膜基吸收法由于其可操作性强、工业放大性好、吸收液再生循环效率高等优点,将是未来 CO<sub>2</sub> 捕集的主要方法。同时指出应借鉴国外发展经验,进行自主技术创新,研究 CO<sub>2</sub> 分离、富集、输送过程的技术难题,进一步克服技术障碍、降低 CO<sub>2</sub> 捕集成本,尽早实现 CO<sub>2</sub> 分离捕集的工业化,逐步建立适合中国国情的碳捕集技术体系。

**关键词** CO<sub>2</sub> 分离 捕集 提高油田采收率 水合物分离 膜吸收

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2009.12.025

目前,以 CO<sub>2</sub> 驱为基础的三次采油技术在油气田提高采收率中获得较好效果,将 CO<sub>2</sub> 注入衰竭的油藏中可以提高原油采收率 7%~25%,在合理利用资源的同时,还缓解了由温室效应引起的环境问题<sup>[1-2]</sup>。注入油层中的 CO<sub>2</sub> 溶于水后,可使水的黏度增加 20%~30%,运移性能提高 2~3 倍;溶于油后使原油体积膨胀,黏度降低 30%~80%,油水界面张力降低,大大增加了采油速度,提高洗油和收集残余油效率。在提高采收率的同时,亦可延长油井生产寿命。目前多数 CO<sub>2</sub> 驱提高石油采收率项目使用的 CO<sub>2</sub> 都来自天然 CO<sub>2</sub> 气藏<sup>[3-4]</sup>,只有少量项目的 CO<sub>2</sub> 来自人工捕获的 CO<sub>2</sub>。我国国内缺少天然 CO<sub>2</sub> 气源,而油田应用 CO<sub>2</sub> 的规模一般都很大,在 CO<sub>2</sub> 减排的大背景下,避免开采地下天然 CO<sub>2</sub> 矿藏,通过捕集来自各种燃料废气中的 CO<sub>2</sub> 以回收再利用技术的研究显得尤为必要。

## 1 CO<sub>2</sub> 分离回收技术

捕集来自煤炭、石油、天然气等燃料中的 CO<sub>2</sub> 目前有 3 个系统,即燃烧前、燃烧后和氧燃烧系统<sup>[5]</sup>。燃烧前系统是将烃类燃料转化为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>,从燃气中分离出 CO<sub>2</sub> 集中应用,H<sub>2</sub> 可用于氨和化肥的生产,以及石油提炼等;燃烧后捕集系统多指燃料燃烧

后从烟气中捕集 CO<sub>2</sub> 技术,由于烟气中 80% 的成分为 CO<sub>2</sub>,所以该系统也是目前捕集 CO<sub>2</sub> 最具前景的;氧化燃料系统是用氧代替空气作为燃料进行一次性燃烧,产生以水汽和 CO<sub>2</sub> 为主的烟道气体。这种方法产生的烟道气体含 CO<sub>2</sub> 的浓度很高(占体积的 80% 以上),但此法需要首先从空气中分离出氧气,这就致使总的能耗大大增加。氧化燃料作为在锅炉中捕集 CO<sub>2</sub> 的一种方法,目前尚处于研究阶段。

### 1.1 吸附法

吸附法是利用固态吸附剂对原料混合气中 CO<sub>2</sub> 的选择性、可逆吸附作用来分离回收 CO<sub>2</sub>。吸附剂在高温(或高压)时吸附 CO<sub>2</sub>,降温(或降压)后解析 CO<sub>2</sub>,通过周期性的温度(或压力)变化,从而使 CO<sub>2</sub> 分离出来。其关键是吸附剂的载荷能力,主要决定因素是温差(或压差)<sup>[6]</sup>。常用的吸附剂有天然沸石、分子筛、活性氧化铝、硅胶和活性炭等。

南京工业大学对硅胶的 CO<sub>2</sub> 吸附性能及其与微孔结构的关系进行了研究<sup>[7]</sup>,比较了两种硅胶吸附剂对 CO<sub>2</sub> 吸附穿透曲线和吸附性能的差异及硅胶的微孔结构特性对吸附 CO<sub>2</sub> 性能的影响。结果表明:比表面大、孔径分布趋向细孔有利于硅胶对 CO<sub>2</sub> 的吸附,而适当的孔分布则有利于硅胶吸附剂减小扩散阻力,为硅胶吸附剂的改进以及变压吸附在合成

**作者简介** 韩永嘉,1986年生,硕士研究生;主要从事膜法天然气净化技术的研究工作。地址:(213016)江苏省常州市江苏工业学院(白云校区)油气储运技术重点实验室。电话:15961299610。E-mail:yongjiahai@yahoo.com.cn

气脱碳过程中的应用提供了理论依据。

目前工业上应用较多的是变压吸附工艺<sup>[8]</sup>。其作用机理是利用吸附剂对气体的吸附容量随压力变化而变化,以及吸附剂具有强选择性的特性得到提纯气体,它属于干法工艺,无腐蚀,整个过程由吸附、漂洗、降压、抽真空和加压5步组成,系统运行压力在1.26~6.66 MPa之间变化。吸附法的主要优点是工艺过程简单、能耗低、适应能力强,但此法的吸附容量有限,需要大量的吸附剂,吸附解吸频繁,自动化程度要求较高。由成都天立化工科技有限公司建成的世界上最大、技术最先进的变压吸附脱碳装置于2005年1月投产,一次开车成功,产品CO<sub>2</sub>纯度最高可达98.5%。

## 1.2 胺化合物吸收法

胺化合物吸收法主要有热钾碱法(苯菲尔法、砷碱法及空间位阻法等)和烷基醇胺法(MEA法、DEA法、MDEA法等)<sup>[9]</sup>。目前使用的常规单一吸收剂均存在吸收效率高,但同时再生能耗高(如MEA、DEA),或者是再生能耗较低,但同时吸收效率低(如MDEA)等特点。对此,很多研究者都试图找到一种同时满足“高吸收率和高吸收负荷、低能耗、低腐蚀性”的吸收剂来取代常规吸收剂进行工业应用,混合吸收剂的研究开发成为热点。

### 1.2.1 改良 MEA 法

MEA与CO<sub>2</sub>反应生成的产物氨基甲酸盐较稳定,但其再生温度高,蒸汽耗量大。其生成物氨基甲酸盐具有较强的腐蚀性,CO<sub>2</sub>负荷较高时其腐蚀更为严重。针对MEA法存在的缺点,20世纪60年代末,美国联碳公司(UCC)着手研究缓蚀剂,亦称胺保护剂,将其加到MEA水溶液中,可使MEA的浓度提高至40%~45%,大大增加了脱碳负荷,再生能耗减少1/3以上<sup>[10]</sup>。国内目前比较成功的案例是南化集团研究院开发的专利复合胺溶剂<sup>[11]</sup>,它是在MEA水溶液中添加了活性胺、抗氧化剂和防腐剂的复合溶液,能使溶液吸收CO<sub>2</sub>能力提高15%~40%,而再生能耗下降15%~40%,胺与CO<sub>2</sub>降解率下降80%以上,并有效解决MEA对设备的腐蚀问题。

### 1.2.2 活化 MDEA 法

MDEA水溶液的发泡倾向和腐蚀性均低于伯胺和仲胺,与CO<sub>2</sub>生成亚稳定的氨基甲酸氢盐,再生容易,能耗低,但MDEA溶液与CO<sub>2</sub>反应速率较慢,需要加入某些添加剂才能提高其吸收CO<sub>2</sub>的速率。目前进行的研究有采用PZ、DEA、MEA、烯胺、2,3-丁二酮等来活化叔醇胺等。德国BASF公司开发了

改良MDAE脱碳工艺<sup>[12]</sup>,以MDEA水溶液为主体,添加少量活化剂如哌嗪、甲基乙醇胺、咪唑或甲基取代咪唑,提高了CO<sub>2</sub>的吸收速度。20世纪90年代法国Elf集团对该工艺进行改进后应用于天然气净化<sup>[13]</sup>,主要用于处理H<sub>2</sub>S含量甚微而CO<sub>2</sub>含量很高的天然气。道达尔公司开发的专利产品AP-814吸收剂<sup>[14]</sup>是特制的MDEA溶液,具有更高的CO<sub>2</sub>吸收能力,可减少胺处理装置的再生负荷。

### 1.2.3 空间位阻胺法

研究发现,在胺分子中引入某些具有空间位阻效应的基团,可明显改善吸收剂的脱碳脱硫效果。20世纪80年代初,美国Exxon公司通过对数十种位阻胺的筛选<sup>[15]</sup>,推出了4种新型吸收剂,代号分别是FlexsorbSE、FlexsorbSEPlus、FlexsorbHP及FlexsorbPS。前两种用于脱硫,后两种适用于合成气脱碳,同时也能脱硫。该吸收剂的主要优点是:吸收效率高,溶剂循环量少,能耗和操作费用低,节能效果和经济效益显著。在空间位阻胺类混合吸收剂的研究上,较为成功的例子是关西电力公司和三菱重工联合开发的空间位阻胺类专利产品KS-1、KS-2和KS-3系列吸收剂<sup>[16]</sup>。KS-1型吸收剂在马来西亚得到了商业化应用,被用于处理CO<sub>2</sub>体积分数为8%的烟气CO<sub>2</sub>脱除工艺中,CO<sub>2</sub>脱除率为90%。其缺点是再生能耗较大。

## 1.3 离子液体循环吸收法

与传统的有机溶剂不一样,离子液体由于蒸气压非常低,在脱碳过程中不会产生挥发性有机物且使用方便,同时,离子液体可以反复多次使用。在美国能源部化石能源办公室和美国国家能源技术实验室的共同支助下,SCOTT M K等进行了多种离子液体的物理特性和CO<sub>2</sub>吸收机理研究<sup>[17]</sup>,结果表明在给定的离子液体中,相对于O<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等气体而言,离子液体对CO<sub>2</sub>具有更好的选择性;同时发现离子液体具有很高的CO<sub>2</sub>吸收负荷和更低的再生热需求。

南京大学吴永良等在实验室合成了一种-1(1-氨基丙基)-3-甲基咪唑溴盐([NH<sub>2</sub>p-mim]Br)含氨基离子液体<sup>[18]</sup>。研究表明,该离子液体能够有效吸收CO<sub>2</sub>。在40℃、106 kPa下,质量分数为45%的离子液体吸收CO<sub>2</sub>至饱和时,每摩尔溶液中CO<sub>2</sub>含量可达0.444 mol,接近理论吸收量(0.5 mol);在90℃的真空状态下,吸收的CO<sub>2</sub>能够完全解吸。重复吸收实验表明,该离子液体吸收CO<sub>2</sub>的能力无明显下降。离子液体的高黏度是其作为CO<sub>2</sub>吸收剂的最大

障碍,采用分子设计和分子模拟相结合的方法为开发低黏度离子液体提供理论指导是一条重要途径。

#### 1.4 CO<sub>2</sub> 水合物分离法

水合物分离技术作为一种新型的分离手段,近年来受到国内外的广泛关注。由于不同气体形成水合物的难易程度不一样<sup>[19]</sup>,因此可通过生成水合物使易生成水合物的组分优先进入水合物相,从而实现气体混合物的分离。

对气体水合物相平衡进行研究后发现,CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 生成水合物的条件存在显著差异,0℃时,其生成压力分别为 2.56、1.26 MPa。基于水合物中的组成与其在原相态中不同,通过控制压力使易生成水合物的 CO<sub>2</sub> 组分发生相态转变,形成水合物,可实现 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 混合物的分离,即将混气中的 CO<sub>2</sub> 分离出来达到捕集的目的。

图 1 为利用水合物分离技术进行天然气中捕集 CO<sub>2</sub> 的流程:将经过预处理过酸性天然气通入水合反应器,在合适的操作条件下使混合气中易生成水合物的 CO<sub>2</sub> 组分生成 CO<sub>2</sub> 水合物,被提浓的 CH<sub>4</sub> 自反应器顶部引出。所生成的 CO<sub>2</sub> 水合物经脱水后可直接利用<sup>[20]</sup>,或随水转入水合物分解器中,分解后回注油气藏以提高采收率。分解后的水或水与添加剂的混合物返回水合反应器,循环利用。

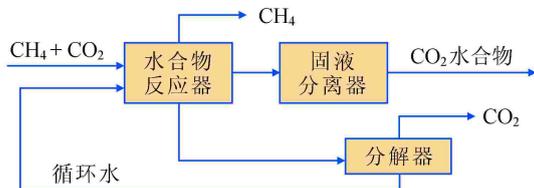


图 1 水合物法天然气脱碳概念流程图

水合物分离与其他分离相比,有压力损失小、分离效率高、工艺流程简单、设备投资小、可连续生产等特点,因此具有明显的技术经济优势。水合物分离在液相环境中进行,CO<sub>2</sub> 会对净化过程产生一定影响。通过对净化装置采取合理选材、进行表面处理、采用阴极保护、添加缓蚀剂等措施,可有效解决装置腐蚀防护的问题。

#### 1.5 膜分离法

膜分离法是利用某些聚合材料制成的薄膜对不同气体具有不同渗透率来选择分离气体的。膜分离的驱动力是膜两侧的压差,在压差条件下,渗透率高的气体组分优先透过薄膜,形成渗透气流,渗透率低的气体则在薄膜进气侧形成残留气流,两股气流分别引出从而达到分离的目的<sup>[21]</sup>。适用于 CO<sub>2</sub> 分离

的膜材料为醋酸纤维、聚砜、聚酰胺等,由于膜本身或膜组件的其他材料耐热性能差,150℃是其操作温度的上限。近年来一些性能优异的新型膜材质正不断涌现,如聚酰亚胺膜、聚苯氧改性膜、二胺基聚砜复合膜、含二胺的聚碳酸酯复合膜、丙烯酸酯的低分子含浸膜等均表现出优异的 CO<sub>2</sub> 渗透性。最近也有一些硅石、沸石和碳素无机膜的研制,但均存在使用温度高、成本高,长期运行可靠性差等问题。图 2 为两级膜分离富集 CO<sub>2</sub> 流程图。

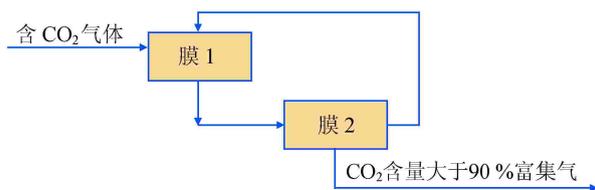


图 2 两级膜分离装置示意图

气体进入膜分离系统,CO<sub>2</sub> 优先通过膜组件 1,富集在渗透侧,浓缩至原料气 CO<sub>2</sub> 含量的 2~8 倍。截留侧的气体 CO<sub>2</sub> 含量达到输送要求。富集 CO<sub>2</sub> 气体进入下一级膜分离器,进一步被提浓,含量最高可达到 95%。所用膜化学稳定性好、使用寿命长的橇装式结构,体积小、重量轻,适用于偏远地区使用,具有便于维护、节约维修费用、工艺简单、易操作、无污染等特点。膜分离技术是有着光明前景的高新技术,甚至有人将膜技术的应用称之为“第三次工业革命”。其缺点是使用温度高、成本较高、长期运行可靠性差。

#### 1.6 膜基吸收法

膜基吸收法是膜技术与气体吸收技术相结合的新型膜分离技术<sup>[22]</sup>。它采用中空基质膜作为支撑体,使气体与吸收液的接触面积显著增大(600~1 200 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>),克服了气液两相直接接触所带来的夹带现象,具有传质界面稳定、比表面积大、传质效率高、能耗低、装置体积小和操作弹性大等优势。通常膜采用疏水性微孔中空纤维,其在传质过程中起到气液两相隔膜的作用,气体从膜一侧的气相穿过膜微孔扩散到另一侧的液相,被液相吸收,膜对气体本身无选择性,吸收剂对组分的选择性起关键作用。QI 和 CUSSLER<sup>[23]</sup> 首先提出将其用于工业的可能性,随后这项技术得到了迅速的发展。江苏工业学院就膜基吸收 CO<sub>2</sub> 做了大量研究<sup>[24]</sup>,开发了一种对吸收了 CO<sub>2</sub> 的活化 MDEA 水溶液进行再生的方法,此法再生效率高,可达 98%,能耗低,所用能耗可全部由燃烧后废气供给,具有广阔的工业应用前景。

膜基吸收法与传统塔式吸收器相比,具有装填密度高、气液接触界面稳定、无泡沫、无液泛等优点,对于处理量小、浓度低的情况,膜分离—溶剂吸收耦合技术具有优势。膜基吸收法的优点是膜的渗透性和选择性均好且能耗低,是未来的发展趋势。

## 2 结论

通过产学研结合的方式,研究 CO<sub>2</sub> 分离、富集、输送过程的技术难题,以期逐步建立适合中国国情的碳捕集技术体系。

1)CO<sub>2</sub> 是宝贵的碳资源,对其捕集并利用于 EOR 技术,不但缓解了温室效应所致环境问题,同时创造了经济效益,在资源、能源短缺的今天对该技术的研究显得更为必要。

2)CO<sub>2</sub> 水合物法以其不造成二次污染、经济可行性强等优点受到越来越多的关注,但是由于形成 CO<sub>2</sub> 水合物的条件苛刻,需要低温高压等条件,就燃料燃烧后捕集 CO<sub>2</sub> 说,该法不具优势。

3)膜基吸收法是膜分离和液体吸收耦合的新型膜分离技术,适合于 CO<sub>2</sub> 捕集的膜材料是聚丙烯中空纤维膜,吸收液为活化 MDEA 水溶液,混气中 CO<sub>2</sub> 组分优先通过膜被 MDEA 水溶液吸收,然后废液经过膜蒸馏再生,其再生率可超过 98%,不仅占地面积少,操作条件友好,且中空纤维膜面积大,CO<sub>2</sub> 通过率高,溶液再生率高等优点使得该法将成为未来 CO<sub>2</sub> 捕集的趋势。

## 参 考 文 献

- [1] JOSE D, TIMOTHY FOUT, SEAN PLASYNSKI, et al. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology — The U.S. department of energy's carbon sequestration program [J]. International journal of Greenhouse gas control, 2008; 9: 20.
- [2] IPCC. Carbon dioxide capture and storage [M]. London: Cambridge University, 2005.
- [3] 喻西崇,李志军,郑晓鹏,等. CO<sub>2</sub> 地面处理、液化和运输技术[J]. 天然气工业, 2008, 28(8): 99-101.
- [4] 关振良,谢丛姣,齐冉,等. 二氧化碳驱提高石油采收率数值模拟研究[J]. 天然气工业, 2007, 27(4): 142-144.
- [5] 田牧,安恩科. 燃煤电站锅炉二氧化碳捕集封存技术经济性分析[J]. 锅炉技术, 2009, 40(3): 36-41.
- [6] 孙正平. 工业废气二氧化碳的回收利用[J]. 中国高新技术企业, 2009, 13: 88-89.
- [7] 梅华,陈道远,姚虎卿,等. 硅胶的二氧化碳吸附性能及其与微孔结构的关系[J]. 天然气化工, 2004, 29(5): 12-15.
- [8] 陈玉保,宁平,谢有畅,等. 变压吸附提纯工业尾气中 CO<sub>2</sub> [J]. 化学工程, 2009, 37(5): 57-61.
- [9] 张学模,陆峰. 多胺法(改良 MDEA)脱碳工艺[J]. 气体净化, 2007, 7(B08): 8-12.
- [10] 陈赓良. 醇胺法脱硫脱碳工艺的回顾与展望[J]. 石油天然气与化工, 2003, 32(3): 134-138.
- [11] 梁锋. 位阻胺脱硫脱碳系列溶剂的研究开发通过验收[J]. 气体净化, 2005(2): 20-21.
- [12] 张宏伟. BASF 活化 MDEA 脱碳工艺的应用[J]. 化工设计, 2005(6): 3-4.
- [13] 钱伯章. 专用胺类溶剂回收烟气 CO<sub>2</sub> 用于提高石油采收率[J]. 气体净化, 2008, 8(2): 25.
- [14] LEO E, HAKKA. Removal and recovery of sulphur dioxide from gas streams: US, 5019361 [P]. 1991-05-28.
- [15] LIN S H, TLING K L, CHEN W J, et al. Absorption of carbon dioxide by mixed piperazine-alkanolamine absorbent in a plasma-modified polypropylene hollow fiber contactor [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 333(5): 30-37.
- [16] 荻原. 三菱重工将向巴林石化公司提供 CO<sub>2</sub> 回收技术用于增产尿素和甲醇 [EB/OL]. [2007-12-35]. <http://madeinchn.cn/thread-27-25769-1-1.htm>.
- [17] ANTHONY J L, SUDHIR N V, MAGINN E J, et al. Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture [J]. International Journal of Environmental Technology and Management, 2009, 333(5): 30-37.
- [18] 吴永良,焦真,王冠楠,等. 用于 CO<sub>2</sub> 吸收的离子液体的合成、表征及吸收性能[J]. 精细化工, 2007, 24(4): 324-327.
- [19] 郑志,王树立. 基于水合物的混空煤层气分离技术[J]. 过滤与分离, 2008, 21(4): 5-9.
- [20] TAKASHI HATAKEYAMA, EISUKE AIDA, TAKASHI YOKOMORI, et al. Fire extinction using carbon dioxide hydrate [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2009, 48(8): 4083-4087.
- [21] FERON P H, JANSEN A E. CO<sub>2</sub> separation with polyolefin membrane contactors and dedicated absorption liquids—performances and prospects [J]. Separation and Purification Technology, 2002, 34(27): 231-242.
- [22] LI J L, CHEN B H. Review of CO<sub>2</sub> absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors [J]. Separation and Purification Technology, 2005, 41(2): 109-122.
- [23] QI Z, CUSSLER E L. Microporous hollow fibers for gas absorption I. Mass transfer in the liquid [J]. Journal Membrane Science, 1985, 267(23): 321-332.
- [24] CAI PEI, WANG SHULI, ZHAO SHUHUA. Study on regeneration MDEA solution using membrane distillation [J]. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2008(10): 45-51.

(收稿日期 2009-06-19 编辑 何明)