

ZIF-8/DMAC 浆液分离 H₂/CO₂: 相平衡实验与流程模拟

曹 潘¹, 杨明科², 邓 春¹, 陈光进¹

(1. 中国石油大学(北京) 化学工程与环境学院, 重质油全国重点实验室, 北京 102249;

2. 中石化石油化工科学研究院有限公司, 北京 100083)

摘要: 多孔浆液融合了液体吸收剂的优良流动性与传质传热性能, 兼具多孔固体吸附剂的大比表面积和发达孔隙特性, 有望成为新一代 CO₂ 捕集介质。为了探究 ZIF-8/DMAC 浆液脱碳过程的工艺指标与能量消耗, 在气-浆液相平衡实验基础上, 利用 Aspen Plus 建立了 ZIF-8/DMAC 浆液处理 300000 m³/h 变换气(H₂/CO₂) 的全流程工艺模型, 分析了操作条件对工艺指标及处理单位原料气能耗的影响, 并与传统碳酸丙烯酯(PC) 脱碳工艺进行了对比。结果表明, H₂、CO₂ 在浆液中溶解度模拟计算值与实验值平均相对误差小于 5.00%, 模型准确度良好。对于 CO₂ 物质的量分数为 40% 的变换气, 在吸收压力 1.8 MPa、吸收温度 30 °C、气体与浆液体积之比 90 和解吸压力 0.01 MPa 条件下, ZIF-8/DMAC 浆液工艺的 H₂ 回收率为 98.73%, CO₂ 捕集率达 99.11%, 净化气 CO₂ 物质的量分数为 0.60%, 能耗为 0.026 (kW·h)/m³。相同脱碳任务情况下, 与 PC 工艺对比, ZIF-8/DMAC 浆液工艺溶剂循环量减小 50.10%, 能耗下降 38.10%, 具有明显的节能优势。

关键词: 多孔浆液; CO₂ 捕集; 相平衡; 流程模拟; 工艺对比

中图分类号: TQ424; X773

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2026)04-118-08

H₂/CO₂ separation via ZIF-8/DMAC slurry: Phase equilibrium experiment and process simulation

CAO Pan¹, YANG Mingke², DENG Chun¹, CHEN Guangjin¹

(1. College of Chemical Engineering and Environment, State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China; 2. SINOPEC Research Institute of Petroleum Processing Co., Ltd., Beijing 100083, China)

Abstract: The porous slurry integrates the excellent fluidity and mass/heat transfer properties of liquid absorbents, and has the high specific surface area and well-developed pore structure of porous solid adsorbents, which is expected to become a new generation medium for CO₂ capture. To explore the indicators and energy consumption of CO₂ removal process using ZIF-8/DMAC porous slurry, a full-process model of slurry treating 300000 m³/h shift gas (H₂/CO₂) was established by Aspen Plus, based on the gas-slurry phase equilibrium experiments. The operating conditions and energy consumption per unit feed gas were analyzed and compared with the traditional propylene carbonate (PC) CO₂ capture process. The mean relative error between the simulation and the experiment solubility is less than 5.00%, indicating that the model results show good agreement with experimental data. For shift gas with 40% (mole fraction) CO₂, under the conditions of absorption pressure of 1.8 MPa, absorption temperature of 30 °C, gas-liquid volume ratio of 80, and desorption pressure of 0.01 MPa, the H₂ recovery ratio of the ZIF-8/DMAC porous slurry process is 98.73% and the CO₂ capture ratio is 99.11%, and the CO₂ concentration in the purified gas is as low as 0.60%, and the energy consumption is 0.026 (kW·h)/m³. Compared with the PC process under the same CO₂ capture task, the ZIF-8/DMAC slurry process reduces solvent circulation by 50.10% and energy consumption by 38.10%, showing a clear energy-saving advantage.

Keywords: porous slurry; CO₂ capture; phase equilibrium; process simulation; process comparison

2023 年, 全球 CO₂ 排放量达 32.72 Gt, 创历史新高^[1], 经济高效的 CO₂ 捕集技术是短期内应对温室

效应加剧的有力手段^[2]。化学吸收、物理吸收、变压吸附和膜分离等是常用的 CO₂ 捕集方法。目前, 针

收稿日期: 2025-10-29; 修回日期: 2025-12-02。

基金项目: 国家自然科学基金(22278429)。

第一作者: 曹 潘(1995—), 博士研究生, 研究方向为 CO₂ 捕集材料与工艺开发, E-mail: hellocp2021@163.com。

通信作者: 邓 春(1984—), 博士, 教授, 研究方向为化工过程系统工程, E-mail: chundeng@cup.edu.cn。

对低 CO_2 分压气源的脱碳处理,以醇胺溶液为吸收剂的化学吸收法应用最为广泛^[3-4],然而醇胺溶液再生的解吸能耗较高^[5-6]。针对高压、高浓度 CO_2 气源的脱碳处理,物理吸收法因其能量效率更高而备受青睐^[7-8]。常见的物理脱碳吸收剂有聚乙二醇二甲醚(DEPG)^[9]、甲醇和碳酸丙烯酯(PC)^[10-11]。变压吸附法在变换气(CO_2/H_2)、天然气脱碳时具有综合能耗低的优势,为避免吸附材料性能下降,气源洁净度要求较高。膜分离法无吸收剂和吸附剂损耗,但受限于膜组件性能瓶颈,暂未实现大规模工业化应用。许多新型溶剂如疏水聚合物^[12]、多醚/酯基类溶剂^[13]和离子液体^[14]等在 CO_2 吸收和分离方面表现出良好的选择性^[15],有望成为新一代 CO_2 捕集介质。

多孔浆液法是由 LIU 等^[16]提出的新兴碳捕集和气体分离技术,该技术将多孔颗粒分散于溶剂中组成具有永久孔隙率的流体介质,具有连续操作能力且耦合了吸附与吸收作用。与纯液相吸收剂相比,多孔浆液中多孔颗粒能明显提升其 CO_2 吸收容量,通过调节多孔颗粒的孔径、分散相溶剂种类以及颗粒和溶剂配比可调控多孔浆液的分离性能,使其在处理不同条件的含 CO_2 气源时具有较强灵活性^[17]。选择合适的多孔颗粒与溶剂是制备多孔浆液的关键^[18],沸石咪唑骨架材料 ZIF-8 具有良好的水热稳定性、化学稳定性和较大比表面积,在 CO_2 捕集领域具有应用前景^[19]。课题组先前开发了 ZIF-8 的低成本、大批量制备技术^[20],为制备 ZIF-8 基多孔浆液脱碳溶剂提供了基础。LIU 等^[16]将 ZIF-8 悬浮于乙二醇/二甲基咪唑溶剂中制备了多孔浆液,发现在 0.1 MPa 时,其 CO_2 吸收量可达 1.25 mol/L, CO_2/H_2 、 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 的选择性分别为 951、394 和 144。PENG 等^[21]采用 ZIF-8 和异构烷烃 C_{16} 形成多孔浆液,发现其 CO_2 吸收量较大且挥发性、黏度(2.75~11.02 mPa·s)较低。YANG 等^[22]采用 ZIF-8 与二甲基乙酰胺(DMAC)配制多孔浆液,发现其在变换气分离方面表现出更高的 CO_2 捕集速率与优良的选择性,解吸热仅为 16 kJ/mol 左右,且经过多次吸收/解吸循环操作后,浆液中 ZIF-8 结构保持完好。然而,目前大多数多孔浆液研究都处于实验阶段^[23],对于应用多孔浆液捕集 CO_2 流程的操作条件、捕集效果及能量消耗仍然缺乏系统性的探索与分析。

本文基于 Aspen Plus 流程模拟软件,通过相平衡实验数据拟合二元交互作用参数,建立 CO_2 、 H_2 与浆液的相平衡模型,并对比溶解度与混合气分离实验数据,检验模型可靠性,从而建立浆液法变换气

脱碳的全流程模型。基于该模型,分析操作条件对浆液法变换气脱碳工艺的 H_2 回收率、 CO_2 捕集率、净化气纯度及能耗的影响,并以 300000 m^3/h 处理量为基准,与传统碳酸丙烯酯(PC)脱碳工艺进行客观对比,以探究 ZIF-8/DMAC 多孔浆液脱碳工艺的特点与优势,以期为其工业化应用提供数据支持。

1 实验与建模方法

1.1 实验试剂

DMAC、PC,分析纯,购自 Sigma-Aldrich 公司; H_2 、 CO_2 ,体积分数为 99.99%,购自北京海普气体有限公司;ZIF-8 按照课题组先前报道方法合成^[20]。

1.2 相平衡实验装置和方法

相平衡实验装置示意图见图 1。该装置主要由恒温水浴、盲釜、平衡釜、温度和压力传感器、数据采集模块以及气相色谱等组成。其中,盲釜体积为 160 mL(内直径约 5 cm,高约 8 cm),平衡釜体积为 133 mL(内直径约 5 cm,高约 6.5 cm)。温度传感器为热电偶型,压力传感器为压阻式。气相色谱仪采用 Agilent 公司 7890A 型,色谱柱为 Porapak Q 填充柱,柱温箱恒温 50 $^{\circ}C$,进样口温度为 150 $^{\circ}C$,检测器温度为 200 $^{\circ}C$,以高纯 N_2 、He 为载气,载气流速 30 mL/min。实验开始时,将待测气体与浆液分别存储于盲釜和平衡釜,两釜置于恒温水浴中,控制水浴温度稳定后,打开阀门使气体从盲釜进入平衡釜,平衡釜压力达到目标值后,关闭阀门,等待平衡釜压力稳定即完成一次相平衡实验。

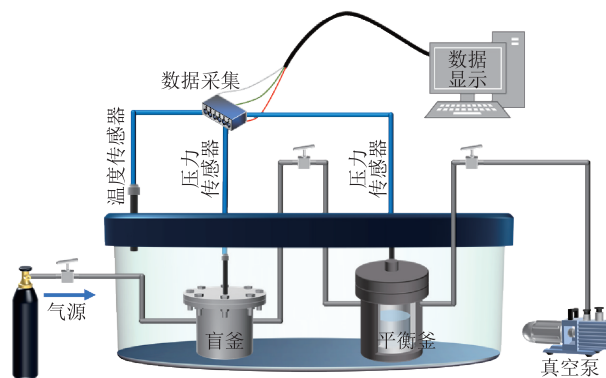


图 1 相平衡实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup for phase equilibrium

相平衡实验数据采用等体积法进行计算,其中气相非理想性通过真实气体状态方程进行修正。进入平衡釜的气体物质的量(n_i , mol)的计算方法见式(1)。

$$n_i = \frac{p_0 V_i}{Z_0 RT} - \frac{p_1 V_i}{Z_1 RT} \quad (1)$$

式中, p_0 和 p_1 分别为进气前、后盲釜的压力, Pa; V_i 为盲釜及其连接的管道有效体积, m^3 ; Z_0 和 Z_1 分别为盲釜压力为 p_0 和 p_1 时气体的压缩因子; R 为气体摩尔常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为体系温度, K。

达到相平衡后平衡釜内气体物质的量(n_E, mol)计算方法见式(2)。

$$n_E = \frac{p_E V_g}{Z_E RT} \quad (2)$$

式中, p_E 为平衡釜中的气体压力, Pa; V_g 为平衡釜中气相体积, m^3 ; Z_E 为压力为 p_E 时平衡釜内气体压缩因子。

根据物质守恒定律, 待测浆液中溶解气体物质的量(n_i, mol)计算方法见式(3)。

$$n_i = n_i z_i - n_E y_i \quad (3)$$

式中, z_i 为盲釜中气体 i (i 为 H_2 或 CO_2)物质的量分数, %; y_i 是平衡釜中气体 i 物质的量分数, %。

浆液相中气体物质的量分数($x_i, \%$)(即为溶解度)与浆液相中干基气体物质的量分数($x_{i, \text{dry}}, \%$)计算方法分别见式(4)与式(5)。

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + n_{\text{solvent}}} \times 100\% \quad (4)$$

$$x_{i, \text{dry}} = \frac{n_i}{n_1 + n_2} \times 100\% \quad (5)$$

式中, n_1, n_2 为液相中溶解的 CO_2, H_2 物质的量, mol; n_{solvent} 是液相中浆液物质的量, mol。

相平衡实验中, 气体与浆液的体积之比(简称气-浆比)(φ_{Eq})计算方法见式(6)。

$$\varphi_{\text{Eq}} = \frac{V_m n_i}{V_s} \quad (6)$$

式中, V_m 为理想气体摩尔体积, L/mol ; V_s 为浆液体积, L。

实验装置及实验步骤详细信息参照本课题组前期工作^[22]。

1.3 热力学相平衡模型

研究体系是以非极性气体 H_2, CO_2 为主的物理吸收过程, 其中ZIF-8/DMAC浆液以虚拟组分代替。PENG-ROB方程作为一种立方型状态方程, 具有良好的普适性, 能够准确描述非极性气体的相行为, 同时适用于多组分混合体系, 通过调整参数和混合规则可有效处理气体与浆液的相互作用。选用Aspen Plus内PENG-ROB物性方法描述气-浆液相平衡关系, H_2, CO_2 和ZIF-8/DMAC浆液三者之间的二元交互作用参数(k_{ij})由气-浆液相平衡实验数据经Aspen Plus“回归”模块拟合。选用闪蒸模块对相

平衡关系进行检验(图2)。对于纯组分溶解度检验: 过量纯气体与浆液进入闪蒸模块, 设置闪蒸罐温度、压力与溶解度实验条件相同, 经相平衡计算后得到液相中气体溶解度 x 。对于混合气单平衡级分离检验: 混合气体与浆液按照实验气-浆比进入闪蒸模块, 设置闪蒸罐温度、压力与单平衡级分离实验条件相同, 经相平衡计算后得到组成为 y_i 的平衡气相与组成为 $x_{i, \text{dry}}$ 的平衡液相, 本研究所述论的平衡液相组成为不含浆液的干基物质的量分数。

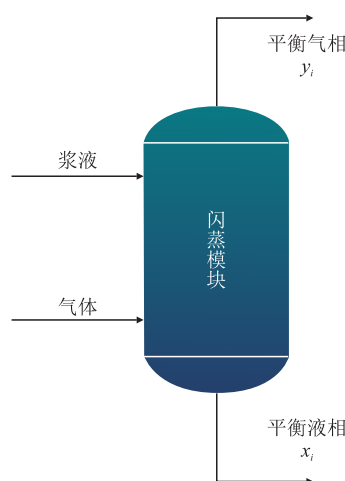


图2 相平衡模型

Fig. 2 Phase equilibrium model

以溶解度或平衡液相的平均相对误差(MRE, %)来衡量模型计算值与实验值的准确程度(式(7))。由于平衡气相组成较小, 因此选择平均绝对误差(MAE)衡量模型计算值与实验值的准确程度(式(8))。

$$\text{MRE} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|x_{i, \text{cal}} - x_{i, \text{exp}}|}{x_{i, \text{exp}}} \times 100\% \quad (7)$$

$$\text{MAE} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_{i, \text{cal}} - y_{i, \text{exp}}| \quad (8)$$

式中, N 为有效实验点数; $x_{i, \text{cal}}, x_{i, \text{exp}}, y_{i, \text{cal}}$ 和 $y_{i, \text{exp}}$ 分别为组分 i 达到相平衡后液相组成的计算值、液相组成的实验值、气相组成的计算值和气相组成的实验值, 均为物质的量分数。

1.4 全流程工艺模拟

在相平衡基础上, 针对变换气脱碳需求, 建立了典型的吸收-解吸全流程工艺(图3)。原料气进入吸收塔T101塔底, 与自上而下的溶剂(浆液或PC)逆流接触。富液先进入闪蒸罐D101进行常压解吸, 再进入真空解吸塔T102真空解吸, 贫液分别经泵P101增压和补冷器E101降温后返回吸收塔T101塔顶。模拟变换气参数见表1。

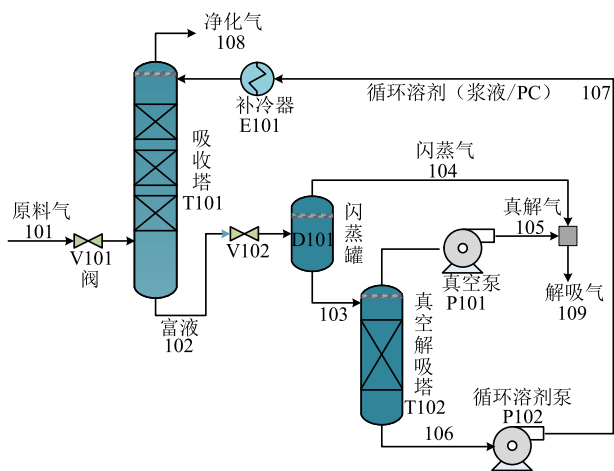


图 3 模拟变换气脱碳工艺流程

Fig. 3 Process flow of decarbonization for simulation shift gas

表 1 模拟变换气参数

Table 1 Parameters of simulation shift gas

项目	数值	
原料气温度 /°C	30	
压力 /MPa	2.5	
物质的量分数 /%	CO ₂	40
	H ₂	60

1.5 工艺评价指标

采用 CO₂ 捕集率 (R_{CO_2} , %) 和 H₂ 回收率 (R_{H_2} , %) 为主要评价指标对工艺进行评价, 具体计算方法分别见式(9)和式(10)。此外, 在变换气脱碳过程中, 净化气中 CO₂ 浓度 (物质的量分数) 是体现净化效果的关键指标。较低的 CO₂ 浓度不仅能提升下游产品的质量, 还能提高整个系统的能源利用效率。

$$R_{CO_2} = \frac{F_{Feed, CO_2} - F_{Purified, CO_2}}{F_{Feed, CO_2}} \times 100\% \quad (9)$$

$$R_{H_2} = \frac{F_{Purified, H_2}}{F_{Feed, H_2}} \times 100\% \quad (10)$$

式中, F_{Feed, CO_2} 与 $F_{Purified, CO_2}$ 、 F_{Feed, H_2} 与 $F_{Purified, H_2}$ 分别为进料气与净化气中 CO₂、H₂ 流量, kmol/h。

本工艺流程涉及真空泵 P101、循环溶剂泵 P102 和补冷器 E101 3 个耗能设备, 其能耗分别记为 W_{vacuum} (kW)、 W_{pump} (kW) 和 Q_C (kW), 均由 Aspen Plus 相应模块计算, 其中泵效率取 0.72。处理单位原料气能耗 E_{unit} ((kW·h)/m³) 计算方法见式(11)。

$$E_{unit} = \frac{W_{vacuum} + W_{pump} + Q_C}{V_{Feed}} \quad (11)$$

式中, V_{Feed} 为原料气流量, 300000 m³/h。

2 结果与讨论

2.1 溶解度与参数拟合

不同温度下 CO₂、H₂ 溶解度实验值与计算值见图 4。由图 4 可知, 在相同压力下, CO₂、H₂ 溶解度随温度升高而降低; 在相同温度下, 二者溶解度随压力升高而升高, 符合热力学基本规律, 且相同条件下 CO₂ 溶解度远高于 H₂ 溶解度, 表明 ZIF-8/DMAC 浆液具备变换气脱碳应用潜力。基于单流体混合规则的 k_y 拟合结果见表 2。采用 1.3 节中的闪蒸模型计算 CO₂、H₂ 在 ZIF-8/DMAC 浆液中的溶解度, 将计算结果与实验值进行了比较, 以检验闪蒸模块是否正常运行。CO₂ 溶解度数据共 39 组有效实验值, 计算值与实验值之间 MRE 为 3.61%, H₂ 溶解度共有 21 组有效实验值, 计算值与实验值之间 MRE 为 3.02%, 溶解度计算值与实验数据吻合良好, 该模型可作为后续模拟计算的基础。

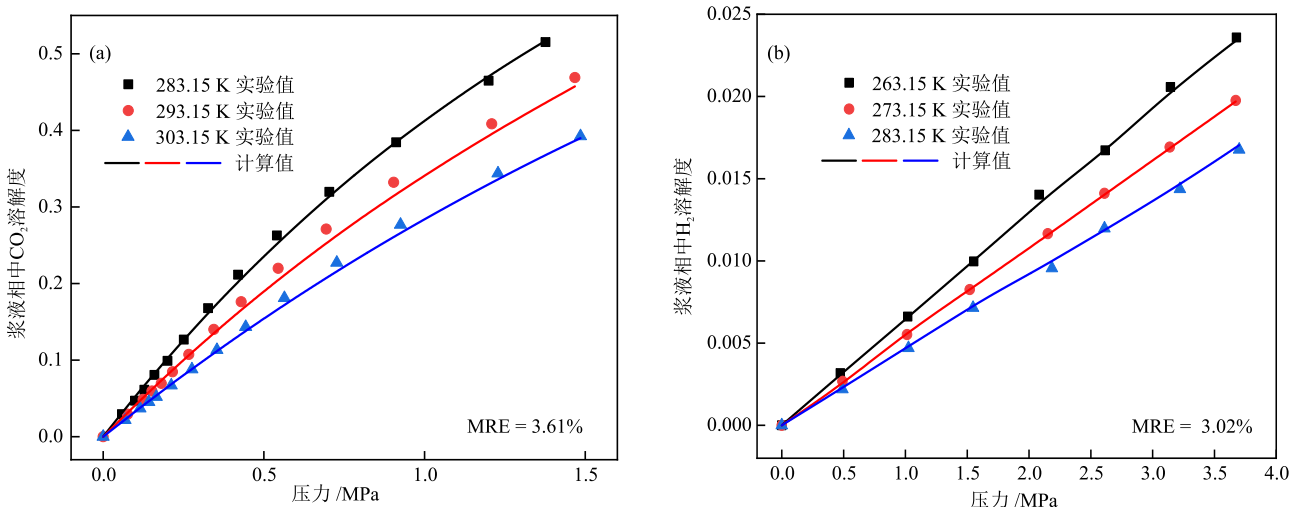


图 4 不同温度下 CO₂ (a) 和 H₂ (b) 溶解度实验值与计算值

Fig. 4 Experiment and simulation solubility values of CO₂ (a) and H₂ (b) under different temperatures

表2 组分间二元交互作用参数

组分		$k_{j,1}$	$k_{j,2}$	$k_{j,3}$
i	j			
CO ₂	H ₂	-0.16 ^①	0 ^①	0 ^①
浆液	CO ₂	-1.40	0.0023	188.56
浆液	H ₂	23.94	-0.043	-3640.28

注:①数据来自 Aspen Plus。

2.2 单平衡级分离实验与模拟结果分析

不同闪蒸罐温度、气-浆比、平衡压力和原料气组成下,CO₂/H₂单平衡级分离实验值与模拟值见

表3 CO₂/H₂单平衡级分离实验值与模拟值Table 3 Experimental and simulation results of the CO₂/H₂ single equilibrium stage separation

闪蒸罐温度 /°C	平衡压力 /MPa	气-浆比	原料气 CO ₂ 物质的量分数 /%	y_{CO_2}			$x_{CO_2, dry}$		
				实验值	计算值	绝对误差	实验值	计算值	相对误差 /%
10.00	1.72	92	39	0.141	0.160	0.019	0.92	0.88	4.12
30.00	1.98	92	39	0.182	0.197	0.015	0.91	0.89	2.57
20.00	2.77	200	39	0.190	0.216	0.026	0.95	0.91	4.67
20.00	2.77	114	39	0.137	0.149	0.012	0.90	0.86	4.38
20.00	2.10	114	39	0.153	0.177	0.024	0.92	0.89	3.72
20.00	4.30	114	39	0.109	0.109	0.000	0.83	0.81	2.83
20.00	2.77	195	75	0.480	0.466	0.014	0.99	0.97	2.39

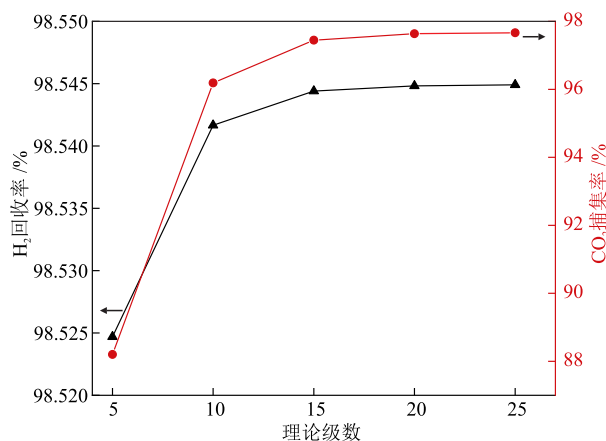
2.3 流程参数模拟与灵敏度分析

相平衡研究表明,ZIF-8/DMAC浆液是一种具有应用潜力的新型变换气脱碳溶剂。为了确定浆液脱碳工艺合适的运行条件,建立了300000 m³/h处理量的吸收-解吸变换气CO₂捕集全流程模型(图3),通过灵敏度分析确定了吸收塔理论级数、吸收塔压力、气-浆比和解吸压力。结合单平衡级分离数据,确定了工况基本值:理论级数20,吸收压力2.0 MPa,气-浆比80,闪蒸压力0.15 MPa,解吸压力0.03 MPa。在以下灵敏度分析中,除变量外,其他操作条件均使用上述基本值。

2.3.1 吸收塔理论级数

选取吸收塔理论级数为5~25进行了流程建模分析,结果见图5。由图5可知,H₂回收率与CO₂捕集率随着理论级数增大而增大,当理论级数大于18后,H₂回收率与CO₂捕集率增大趋势减缓。考虑到塔设计高度和制造成本,选择理论级数为18。

表3。由表3可知,前6组实验数据中,原料气(CO₂物质的量分数为39%)经单平衡级分离后,平衡气相CO₂物质的量分数接近15%,表明ZIF-8/DMAC浆液对CO₂/H₂具有良好的分离效果。基于2.1节溶解度模型,建立了CO₂/H₂单平衡级分离模型,由于平衡气相CO₂物质的量分数较小,因此以实验值与计算值之间的MAE为标准。平衡后气相CO₂物质的量分数与平衡后液相干基CO₂物质的量分数的MAE和MRE分别为0.016与3.53%,表明单平衡级模拟结果与实验数据吻合较好,模型准确预测了CO₂/H₂在ZIF-8/DMAC浆液中的相平衡行为,可用于后续流程建模。

图5 理论级数对H₂回收率与CO₂捕集率的影响Fig. 5 Effect of theoretical stage number on H₂ recovery rate and CO₂ capture rate

2.3.2 吸收压力

考察了吸收压力对H₂回收率和CO₂捕集率的影响,结果见图6。由图6可知,随着吸收压力增大,H₂回收率减小,CO₂捕集率增大,这源于吸收压力增大同时增大了该浆液的H₂-CO₂吸收量,因此富液吸

收更多 CO₂ 的同时也带走了更多 H₂, 导致 H₂ 回收率减小, 因此吸收压力不宜过大。考虑到 1.8 MPa 之后 CO₂ 捕集率趋于平缓, 吸收压力最终选择 1.8 MPa。

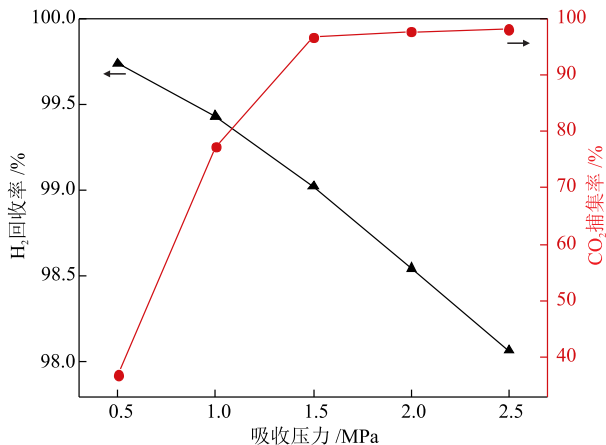


图 6 吸收压力对 H₂ 回收率与 CO₂ 捕集率的影响

Fig. 6 Effect of absorption pressure on H₂ recovery rate and CO₂ capture rate

2.3.3 气-浆比

气-浆比决定着浆液与原料气的相对用量, 考察了气-浆比对 H₂ 回收率和 CO₂ 捕集率的影响, 结果见图 7。由图 7 可知, 随着气-浆比增大即浆液用量减小, 富液对 H₂ 与 CO₂ 的吸收量均减小, 因此 H₂ 回收率增大而 CO₂ 捕集率减小, 考虑到气-浆比过大会引起 CO₂ 捕集率减小, 气-浆比过小会增大浆液循环量, 最终选择气-浆比为 90。

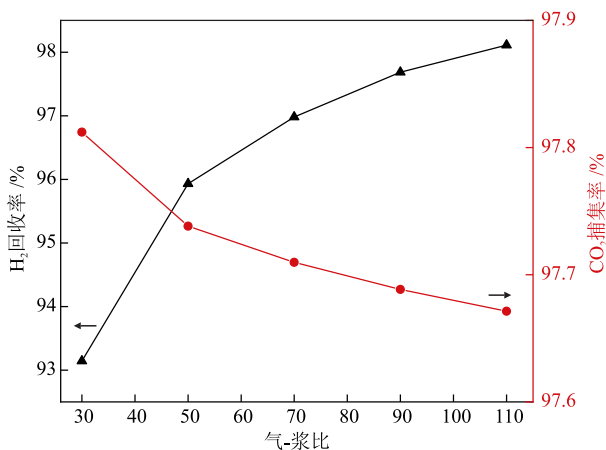


图 7 气-浆比对 H₂ 回收率与 CO₂ 捕集率的影响

Fig. 7 Effect of gas-slurry ratio on H₂ recovery rate and CO₂ capture rate

2.3.4 解吸压力

考察了解吸压力对 H₂ 回收率和 CO₂ 捕集率的影响, 结果见图 8。由图 8 可知, 解吸压力增大不利于富液解吸, 导致循环浆液对 H₂ 与 CO₂ 吸收量减小, H₂ 回收率增大而 CO₂ 捕集率减小, 为达到较好的

脱碳效果, 同时考虑工业真空能力, 解吸压力选择 0.01 MPa。

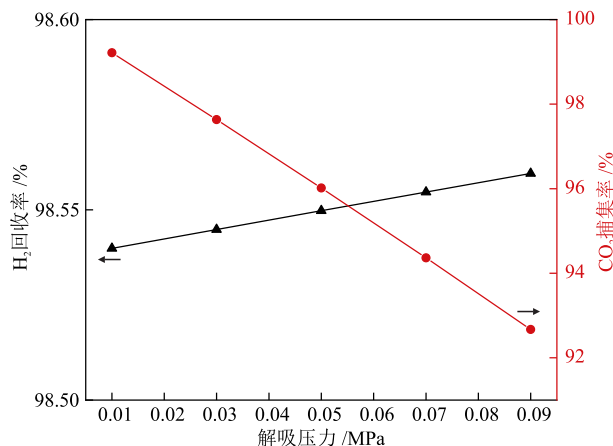


图 8 解吸压力对 H₂ 回收率与 CO₂ 捕集率的影响

Fig. 8 Effect of desorption pressure on H₂ recovery rate and CO₂ capture rate

2.3.5 模拟结果与检验

根据以上分析, 最终确定了浆液法吸收-解吸变换气 CO₂ 捕集全流程工艺的操作参数, 即吸收塔理论级数为 18, 吸收压力为 1.8 MPa, 气-浆比为 90, 闪蒸压力为 0.15 MPa, 解吸压力为 0.01 MPa。在该工况下, 工艺流程(图 3)主要物流数据见表 4。由表 4 可知, 原料气(CO₂ 物质的量分数为 40%)经过吸收塔处理后, 大部分 CO₂ 被吸收, 净化气中 CO₂ 含量减小至 0.60%, H₂ 含量增大至 99.38%。吸收 CO₂ 后的富液经闪蒸解吸与真空解吸, CO₂ 被富集至闪蒸气与真解气, 最终汇聚成 CO₂ 含量为 96.71% 的解吸气。通过式(9)与式(10)计算可得, 浆液法工艺在该工况下的 CO₂ 捕集率与 H₂ 回收率分别为 99.11% 与 98.73%。

表 4 工艺主要物流数据

Table 4 Main stream data of process

项目	温度 / °C	压力 / MPa	流量 / (kmol·h ⁻¹)	组成(物质的量分数) / %		
				浆液	H ₂	CO ₂
原料气	30.00	2.50	13575.00	0.00	60.00	40.00
闪蒸气	31.42	0.15	3873.52	0.30	2.70	97.00
真解气	30.13	0.01	1690.84	4.00	0.01	95.99
净化气	30.00	1.80	8092.10	0.02	99.38	0.60
解吸气	30.72	0.10	5564.36	1.43	1.86	96.71

2.4 浆液工艺与 PC 工艺对比

为了评估 ZIF-8/DMAC 浆液脱碳工艺的性能和应用潜力, 以 PC 脱碳工艺为对象, 对比了两种工艺的工艺指标、操作条件与能耗情况。PC 脱碳工艺采

取 Aspen Plus 内置的酸性气体脱除工艺模板。两种工艺输入相同条件的原料气,采用相同的吸收-解吸全流程,并采用一致的能耗计算标准,以保证对比结果公正。

2.4.1 工艺参数对比

ZIF-8/DMAC浆液工艺与PC工艺工况对比见表5。由表5可知,PC工况一采用与ZIF-8/DMAC浆液工艺几乎完全相同的操作条件,即吸收压力1.80 MPa,吸收温度30℃左右、循环溶剂流量3369.46 m³/h和解吸压力0.01 MPa,PC工艺的CO₂捕集率仅为51.75%,远低于ZIF-8/DMAC浆液工艺(99.11%),PC工艺的净化气CO₂含量为24.42%,远高于ZIF-8/DMAC浆液工艺(0.60%)。显然相同操作条件下,ZIF-8/DMAC浆液工艺的脱碳效果优于PC工艺。

PC工况二选取与ZIF-8/DMAC浆液工艺几乎相同的边界条件,即净化气CO₂含量0.60%、H₂回收率98.73%和CO₂捕集率99.11%,考虑到吸收塔中压降损失,此时PC工艺的吸收压力调整至2.30 MPa,循环溶剂流量增大至6752.93 m³/h(ZIF-8/DMAC浆液工艺减小了50.10%),均大于ZIF-8/DMAC浆液工艺。即相同处理任务情况下,PC工艺需要更高的吸收压力与更大的溶剂循环量,意味着PC工艺能耗需求将更高。

表5 ZIF-8/DMAC浆液工艺与PC工艺工况对比

Table 5 Comparison of operating conditions between ZIF-8/DMAC slurry process and PC process

项目	工艺		
	ZIF-8/DMAC 浆液	PC 工况一	PC 工况二
原料气流量/(m ³ ·h ⁻¹)	300000	300000	300000
原料气CO ₂ 含量/%	40	40	40
净化气CO ₂ 含量/%	0.60	24.42	0.61
H ₂ 回收率/%	98.73	99.60	98.72
CO ₂ 捕集率/%	99.11	51.75	99.09
吸收塔理论级数	18	18	18
吸收塔压力/MPa	1.80	1.80	2.30
吸收塔塔顶温度/℃	30.02	30.32	30.17
吸收塔塔底温度/℃	34.56	34.78	34.82
循环溶剂流量/(m ³ ·h ⁻¹)	3369.46	3369.46	6752.93
闪蒸罐压力/MPa	0.15	0.15	0.15
闪蒸罐温度/℃	31.36	31.38	31.64
解吸塔压力/MPa	0.01	0.01	0.01
解吸塔温度/℃	30.13	30.38	30.66

2.4.2 能耗对比

为了考察ZIF-8/DMAC浆液脱碳工艺的能耗情况,在相同的边界条件(表5)基础上,对浆液脱碳工

艺与PC脱碳工艺的能量消耗与占比进行了分析,结果见图9。由图9可知,ZIF-8/DMAC浆液脱碳工艺处理单位原料气能耗为0.026 (kW·h)/m³,其中61.60%用于真空泵,25.56%用于循环浆液泵,11.84%用于贫液补冷器。PC脱碳工艺处理单位原料气能耗为0.042 (kW·h)/m³,其中25.40%用于真空泵,39.86%用于循环浆液泵,34.47%用于贫液补冷器。由于ZIF-8/DMAC浆液的CO₂吸收量大于PC^[22],因此在完成相同的分离任务时,ZIF-8/DMAC浆液工艺可采用较低的压力与更少的循环溶剂用量,导致其溶剂循环泵能耗与贫液补冷能耗更低。整体上看,ZIF-8/DMAC浆液脱碳工艺处理单位原料气的能耗相比PC工艺下降了38.10%,具有明显的节能优势。

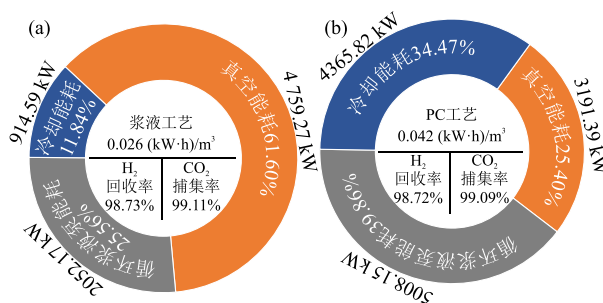


图9 ZIF-8/DMAC浆液工艺(a)和PC工艺(b)能耗对比

Fig. 9 Comparison of energy consumption between ZIF-8/DMAC slurry process (a) and PC process (b)

3 结论

本文结合相平衡实验与流程模拟,利用 Aspen Plus 建立了 ZIF-8/DMAC 多孔浆液变换气脱碳的相平衡与全流程模型,对吸收塔理论级数、吸收压力、气-浆比和解吸压力等关键工艺参数进行了灵敏度分析与优化,并将浆液脱碳工艺与传统PC脱碳工艺进行了对比,得出如下主要结论。

(1)CO₂、H₂在浆液中的溶解度计算值与实验值MRE分别为3.61%与3.02%,CO₂/H₂混合气分离的平衡气、液相CO₂物质的量分数MAE和MRE分别为0.016与3.53%。表明气-浆液相平衡模型准确性良好。

(2)对于CO₂物质的量分数为40%的变换气,在吸收压力1.8 MPa、吸收温度30℃、气-浆比90和解吸压力0.01 MPa条件下,ZIF-8/DMAC多孔浆液工艺的H₂回收率为98.73%,CO₂捕集率达99.11%,净化气CO₂含量为0.60%。

(3)相同操作条件下,ZIF-8/DMAC浆液工艺的脱

碳效果优于PC工艺。相同边界条件下,ZIF-8/DMAC浆液工艺的吸收塔操作压力需求更低,溶剂循环量可减小50.10%,能耗下降38.10%,节能效果明显。

参考文献

- [1] International Energy Agency. CO₂ Emissions in 2023 [R]. Paris: IEA, 2024.
- [2] 惠武卫, 姬存民, 赵合楠, 等. 低浓度CO₂捕集技术研究进展[J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2022, 47(4): 19-24.
HUI W W, JI C M, ZHAO H N, et al. Research progress of low concentration CO₂ capture technology [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2022, 47(4): 19-24.
- [3] WU H L, ZHANG X L, WU Q. Research progress of carbon capture technology based on alcohol amine solution [J]. Separation and Purification Technology, 2024, 333: 125715.
- [4] FISHER J C, SIRIWARDANE R V, STEVENS R W. Process for CO₂ capture from high-pressure and moderate-temperature gas streams [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(14): 5273-5281.
- [5] 熊波, 陈健, 李克兵, 等. 工业排放气二氧化碳捕集与利用技术进展[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(1): 9-18.
XIONG B, CHEN J, LI K B, et al. Technical progress in carbon dioxide capture and utilization of industrial vent gas [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(1): 9-18.
- [6] 程静星, 鲁厚芳, 岳海荣, 等. 醇胺溶液二氧化碳解吸能力的定量构效关系研究[J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2019, 44(6): 70-75.
CHENG J X, LU H F, YUE H R, et al. Quantitative structure-activity study on the carbon dioxide desorption ability of alkylolamine solutions [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2019, 44(6): 70-75.
- [7] 姚良琼, 李玉富, 赵丹, 等. 用变换气代替脱碳气作氢源的加氢脱硫研究[J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2012, 37(3): 30-33.
YAO L C, LI Y F, ZHAO D, et al. Study on hydrodesulfurization using shift gas instead of decarbonized gas as hydrogen source [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2012, 37(3): 30-33.
- [8] BAN Z H, KEONG L K, MOHD SHARIFF A. Physical absorption of CO₂ capture: A review [J]. Advanced Materials Research, 2014, 917: 134-143.
- [9] JANSEN D, GAZZANI M, MANZOLINI G, et al. Pre-combustion CO₂ capture [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2015, 40: 167-187.
- [10] LI H W, TANG Z G, HE Z M, et al. Structure-activity relationship for CO₂ absorbent [J]. Energy, 2020, 197: 117166.
- [11] BAHRAMI A, MALEH M S, RAISI A. Enhancement CO₂ separation performance of three-component Pebax-1657-based mixed matrix membranes containing ZIF-67/amine functionalized CNT dual nanofillers [J]. Scientific Reports, 2025, 15: 45258.
- [12] LI Y, YOU Y H, DAI M, et al. Physical properties and CO₂ absorption capacity of propylene carbonate + poly(propylene glycol) monobutyl ether systems [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2020, 65(2): 896-905.
- [13] LI Y, CHEN X, HUANG W J, et al. Below the room temperature measurements of CO₂ solubilities in six physical absorbents [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2018, 122: 133-141.
- [14] ZHAI H B, RUBIN E S. Systems analysis of physical absorption of CO₂ in ionic liquids for pre-combustion carbon capture [J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(8): 4996-5004.
- [15] SMITH K H, ASHKANANI H E, MORSI B I, et al. Physical solvents and techno-economic analysis for pre-combustion CO₂ capture: A review [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2022, 118: 103694.
- [16] LIU H, LIU B, LIN L C, et al. A hybrid absorption-adsorption method to efficiently capture carbon [J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 5147.
- [17] CAO P, XING D F, LYU Q L, et al. Hybrid absorption-adsorption of CO₂ capture using type III porous liquids: Experimental and rigorous phase equilibrium models [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, 13(30): 11823-11834.
- [18] 汪静雯, 王德超, 辛洋洋, 等. 多孔液体在CO₂捕集与利用领域的研究进展[J]. 精细化工, 2024, 41(1): 1-12.
WANG J W, WANG D C, XIN Y Y, et al. Research progress on porous liquids for CO₂ capture and utilization [J]. Fine Chemicals, 2024, 41(1): 1-12.
- [19] DING R, ZHENG W G, YANG K, et al. Amino-functional ZIF-8 nanocrystals by microemulsion based mixed linker strategy and the enhanced CO₂/N₂ separation [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 236: 116209.
- [20] LI H, CHEN W, LIU B, et al. A purely green approach to low-cost mass production of zeolitic imidazolate frameworks [J]. Green Energy & Environment, 2023, 8(3): 775-784.
- [21] PENG X W, PENG Y L, HUO M, et al. High efficient pre-combustion CO₂ capture by using porous slurry formed with ZIF-8 and isoparaffin C16 [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 305: 122424.
- [22] YANG M K, HAN Y, ZOU E B, et al. Separation of IGCC syngas by using ZIF-8/dimethylacetamide slurry with high CO₂ sorption capacity and sorption speed but low sorption heat [J]. Energy, 2020, 201: 117605.
- [23] DONG Z, XIN Y Y, XIANG B W, et al. Interface layer-assisted construction of metal organic framework based porous liquids for high performance CO₂ selective separation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(6): 119292.