



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Green Chemical Engineering—Perspective

## 聚乙烯胺促进传递膜用于燃烧后二氧化碳捕集——从材料到工艺的挑战和前景

何雪忠<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim N-7491, Norway

<sup>b</sup> Department of Chemical Engineering, Guangdong Technion Israel Institute of Technology (GTIT), Shantou 515063, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 26 May 2019

Revised 29 October 2019

Accepted 19 November 2019

Available online 13 November 2020

#### 关键词

促进传递膜

烟道气排放

中空纤维

二氧化碳捕集

过程模拟

### 摘要

由于气体分离膜具有高效、相对较低的成本和环境影响，通过气体分离膜捕集二氧化碳（CO<sub>2</sub>）变得越来越具有吸引力。在过去的十年中，人们开发了基于聚乙烯胺（PVAm）的促进传递（FT）膜来捕集CO<sub>2</sub>。本文讨论了聚乙烯胺促进传递膜应用于发电厂和水泥厂的燃烧后CO<sub>2</sub>捕集从材料到工艺的挑战。我们可以基于先前中试示范中获得的经验来指导设计其他类型的膜捕集CO<sub>2</sub>。特别强调了组件和工艺设计对实现高性能膜系统的重要性。此外，过程模拟和成本估算的结果表明，三级膜系统对于实现95%的高CO<sub>2</sub>纯度是可行的。我们发现单位CO<sub>2</sub>的捕集成本在很大程度上取决于所需的CO<sub>2</sub>捕集率，在50%的中等CO<sub>2</sub>捕集率下，捕集每吨CO<sub>2</sub>的成本为63.7美元。因此，我们发现FT膜系统对于部分CO<sub>2</sub>捕集更具竞争力。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

为了应对全球变暖这一严重的环境问题，应减少发电厂和高耗能行业（如水泥厂、钢铁厂和炼钢厂）的温室气体（尤其是CO<sub>2</sub>）排放[1]。不同的CO<sub>2</sub>捕集技术，如燃烧后捕集、燃烧前捕集和富氧燃烧技术，以及从工业气体中去除CO<sub>2</sub>都已经被设计并验证[2]。其中，燃烧后捕集CO<sub>2</sub>被认为是改型现有工厂的可行方案。目前，利用胺类溶剂的化学吸收被认为是燃烧后CO<sub>2</sub>捕集的最成熟技术，并且已在大规模范围内采用[3]。最近，人们在开发新一代和先进的溶剂时，在减少整个捕集过程的能耗方面付出了巨大的努力。然而，相对较大的环境影

响和较高的资金支出（如吸收塔）仍然为碳捕集的广泛实施制造了障碍。研究人员已开发出几种基于离子液体溶剂[4,5]、固体吸附剂[6–8]和化学链式循环（如金属氧化物）[9,10]的分离技术来捕集CO<sub>2</sub>，并有望实现成本缩减效益。近年来，人们对固体吸附剂的开发产生了浓厚的兴趣，如用于捕集CO<sub>2</sub>的金属有机骨架(MOF) [11]，因为与其他吸附剂相比，它们具有更高的CO<sub>2</sub>吸附能力和相对较低的能耗。但是，固体吸附剂对CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>相对较低的选择性阻碍了它的规模化应用[11]。气体分离膜已经用于空气分离（来自Air Products & Chemicals, Inc.的Prism<sup>®</sup>）、生物沼气浓缩净化（如Evonik SEPURAN<sup>®</sup> Green）和天然气脱碳（如Separex<sup>™</sup>、Cynara<sup>®</sup>和Medal

\* Corresponding author.

E-mail address: [xuezhong.he@gtit.edu.cn](mailto:xuezhong.he@gtit.edu.cn)

[12]; 与其他技术 (低温分离、化学链式工艺和吸附) 相比, 这些膜被认为是最成熟、最有前景的CO<sub>2</sub>捕集方法之一[13]。在膜领域, 人们为改善不同CO<sub>2</sub>分离过程的膜性能付出了巨大努力[14–18]。特别是由包含氨基官能团的聚合物制成的促进传递 (FT) 膜的开发。这种膜由于CO<sub>2</sub>与官能团的化学反应而产生了额外促进传递贡献, 因此表现出很高的分离性能[19–25]。在考虑膜技术捕集CO<sub>2</sub>的商业化时, 需要设计出节能、低成本的膜系统。此外, 膜材料应在暴露于含有SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>杂质的烟道气的情况下具有长期稳定性。目前, 只有少数种类的膜在中试规模的CO<sub>2</sub>捕集中得到验证, 如Membrane Technology & Research, Inc. (MTR)的Polaris<sup>®</sup>膜、挪威科技大学开发的固定载体膜 (授权给Air Products and Chemicals, Inc.) 以及Helmholtz-Zentrum Geesthacht的PolyActive<sup>®</sup>膜[1]。

值得注意的是, 将膜材料从实验室规模带到中试示范并非易事, 并且可能需要10~15年以上的时间。例如, 基于聚乙烯胺 (PVAm) 的促进传递膜最初是在2004年通过将薄选择层涂覆到聚砜平板 (PSf) 载体上而开发的[26]。在此后的十多年里, 通过不断优化制膜条件, 膜的分离性能逐步提高[19,20]。几个中试示范系统已经在电厂[27]和水泥厂[28,29]中使用板框式和中空纤维组件进行了测试。此外, 通过暴露在真实烟道气中200 ppm以上的SO<sub>2</sub>中进行高负荷的稳定性测试, Hägg等[29]报道了在较长的测试期间内, 膜的渗透侧具有CO<sub>2</sub>纯度大于60% (体积分数) 的稳定性能。然而, 这些试验系统的测试结果表明, 组件设计对于有效利用整个膜面积进行气体分离至关重要。为了基于数值模拟设计出高效的中空纤维膜组件, 必须对纤维直径、纤维长度、装填密度等重要组件参数进行优化[30]。除了基于聚乙烯胺的促进传递 (FT) 膜外, 俄亥俄州立大学 (OSU) 的膜研究小组还报道了一种高选择性的含胺FT膜, 专门用于CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>分离, CO<sub>2</sub>渗透率为1450气体渗透单元[GPU, 1 GPU = 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup>(STP) · (cm<sup>2</sup> · s · cmHg)<sup>-1</sup>], 其中, STP表示标准温度和压力, 1 cmHg = 1.33 × 10<sup>3</sup> Pa], CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性大于150 [31,32]。需要注意的是, 由于平均推动力被大大低估, 他们通过使用COMSOL Multiphysics<sup>®</sup> [32]对实验数据进行拟合得出的气体渗透率可能被高估。尽管如此, 这些FT膜已被证明在从真实烟道气中捕集CO<sub>2</sub>方面具有良好的性能, 但为了证实膜技术的先进性, 需要对整厂级工艺进行成本评估。因此, 在这项研究中, 我们讨论了基于PVAm的

FT膜从材料到组件以及中试系统设计和测试的现状和挑战, 并对三级FT膜系统进行了工艺可行性分析, 用于指导设计从烟道气中捕集CO<sub>2</sub>的高效膜分离系统。

## 2. 促进传递膜

基于PVAm聚合物的平板FT膜最初是由NTNU的Memfo小组[33]开发的, Kim等[26]报道了其良好的CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离性能。PVAm的相对分子质量对CO<sub>2</sub>透过膜的影响显著, 较高相对分子质量的PVAm膜由于聚合物链较长、流动性较低而具有相对较低的气体渗透性, 但具有高选择性[26]。总体而言, 这种膜的CO<sub>2</sub>渗透率较低, 为0.014 m<sup>3</sup>(STP) · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup> · bar<sup>-1</sup> (1 bar = 1 × 10<sup>5</sup> Pa)。后来, Deng等[20]报道了超薄的PVAm/聚乙烯醇 (PVA) 混合FT膜, 具有显著改善的CO<sub>2</sub>渗透性能 (图1)。通过在2 bar和25 °C下的混合气体渗透测试, 这些膜表现出了高达174的良好CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>选择性和0.58m<sup>3</sup>(STP) · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup> · bar<sup>-1</sup>的CO<sub>2</sub>渗透率。值得注意的是, 原料气湿度对膜分离性能有很大的影响[20]。2013年, Kim等[19]报道, 铸膜液的pH值对FT膜的性能有重要影响, 因为质子化的氨基 (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) 对CO<sub>2</sub>促进传递不起作用。他们成功地从高pH溶液制备了小试规模的平板膜 (30 cm × 30 cm), 在1.1 bar的进气压力下, 其CO<sub>2</sub>渗透率更高, 为5 m<sup>3</sup>(STP) · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup> · bar<sup>-1</sup>。这些基于PVAm的高性能膜具有从烟道气中捕集CO<sub>2</sub>的巨大潜力, 并已在实际烟道气中进行了测试[17,27–29]。如He等[17]所报道, 其中一个4.2 m<sup>2</sup>的中试组件在实际烟道气中进行了测试, 用以表征CO<sub>2</sub>通量对驱动力 (分压差) 的相关性。他们的测试结果清楚地表明, FT对CO<sub>2</sub>通量的贡献很大, 尤其是在低进料压力区 (即低推动力) 时。CO<sub>2</sub>渗透通量 $J_{CO_2}$ 是Fickian扩散和促进传递贡献之和, 可以由以下公式表示[17]:

$$J_{CO_2} = \frac{D_{CO_2}}{l} (c_{CO_2,0} - c_{CO_2,l}) + \frac{D_{CO_2-C}}{l} (c_{CO_2-C,0} - c_{CO_2-C,l}) \quad (1)$$

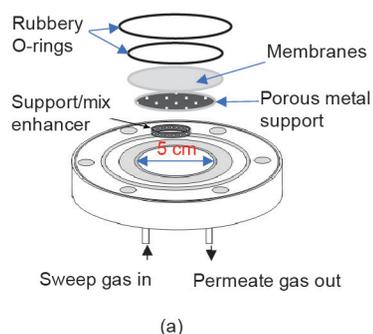
$$J_{CO_2} = P_{CO_2}^{S-D} \Delta p_{CO_2} + P_{CO_2}^{FT} \Delta p_{CO_2} = P_{CO_2}^A \Delta p_{CO_2} \quad (2)$$

式中,  $D_{CO_2}$ 和 $D_{CO_2-C}$ 分别为Fickian扩散系数和促进传递扩散系数;  $l$ 为FT膜选择层的厚度。其他气体分子, 如N<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>, 只能基于溶解-扩散 (S-D) 机理通过膜。目前, 该促进传递贡献是通过实验中的分压差来估算的, 即 $P_{CO_2}^{FT} \Delta p_{CO_2}$  [17]。值得注意的是, 由于膜基质中存在大量的载体和水分子, FT

贡献的 $\text{CO}_2$ 渗透率 $P_{\text{CO}_2}^{\text{FT}}$ 很高,这有助于 $\text{CO}_2$ 反应。因此当分压推动力很低时,可以从式(2)中获得较高的 $\text{CO}_2$ 表观渗透率( $P_{\text{CO}_2}^{\text{A}}$ )。在相同的推动力下,FSC膜展现出比普通S-D膜更高的 $\text{CO}_2$ 通量[17]。因此,选择较低的进料压力操作以使基于PVAm的FSC膜获得较高的膜性能,并且可以避免因为压缩大量烟道气而产生的高能耗。此外,由于水分子充当了 $\text{CO}_2$ 与氨基官能团( $-\text{NH}_2$ )反应的催化剂,气体中较高的水分含量(即在给定条件下较高的相对湿度)会提高 $\text{CO}_2$ 通过膜时的促进传递贡献。因此,在实际应用中,为了实现较高的膜分离性能,需要解决维持原料气中高水蒸气含量的问题。从工程角度来看,增加推动力(即跨膜分压)可以提高 $\text{CO}_2$ 通量,并且可以减小用于特定分离所需的膜面积。但是,过高的推动力(压力)会使载体饱和,导致促进传递机理的贡献降低,致使 $\text{CO}_2$ 渗透性降低。另一方面,较低的(压力)推动力会导致较高的 $\text{CO}_2$ 渗透率,由式(2)计算的 $\text{CO}_2$ 总通量会较低。尽管已证明这种膜在实验室规模和小试规模下具有出色的 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 分离性能,但其性能取决于纯化的PVAm质量(如聚合物纯度和相对分子质量)。通过质量控制工艺进行大规模PVAm生产是实现低成本FSC膜商业化的挑战之一。

### 3. 膜组件放大的挑战

采用Deng [34]设计的板框式膜组件[图2(a)]对FT膜进行实验室规模的气体渗透测试。组件的两部分之间安装有圆形片式膜,形成进料和渗透气室。在支撑膜底部的圆形边缘上放置多孔金属支撑,并用橡胶O形圈密封平板FT膜。由于这种基于交叉流模式的有效膜面积较小,预计这种实验室规模的组件效率将非常低。将板框式组件从实验室规模转移到小型中试规模是一个很大的挑战,这与组件内部的密封和气体流动分布有关。



Small pilot module, 2 m<sup>2</sup>



4.2 m<sup>2</sup> HF module

图2. 实验室规模 (a) [34]和小型中试规模 (b) [27]的板框式组件; (c) 4.2 m<sup>2</sup>的中空纤维 (HF) 组件[17]。

Yodfat Engineers公司设计了一个膜面积为2 m<sup>2</sup>的中试板框式组件[图2(b)],并在EDP的发电厂[27]和Norcem水泥厂[28]进行了测试。其中试测试结果表明,在组件内部实现良好的气体分配非常具有挑战性,并且发现有效膜面积比估计的表观膜面积要小得多。因此,为了在逆流模式下实现高组件效率,引入了聚砜中空纤维膜组件(由Air Products & Chemicals, Inc.提供)。需要注意的是,在组件内部的聚砜中空纤维上原位涂覆PVAm选择层相当具有挑战性,因为涂层技术不易从平板膜迁移到中空纤维膜上。尽管如此,最终还是成功制备了4.2 m<sup>2</sup> PSf中空纤维膜组件[图2(c)],并用于从两种不同烟道气中捕集 $\text{CO}_2$  [17,29]。尽管通过测试发现基于PVAm的FSC膜在中试规模上表现出良好的性能,但控制组件涂层的质量仍需要进一步研究。

中空纤维膜之间的空间很小,基于方节距模式[17]估算其值为0.82 mm。因此,由于聚乙烯胺中空纤维膜组件具有较高的装填密度,在PSf中空纤维表面均匀地涂覆PVAm薄层是非常具有挑战性的。管内涂层可在载

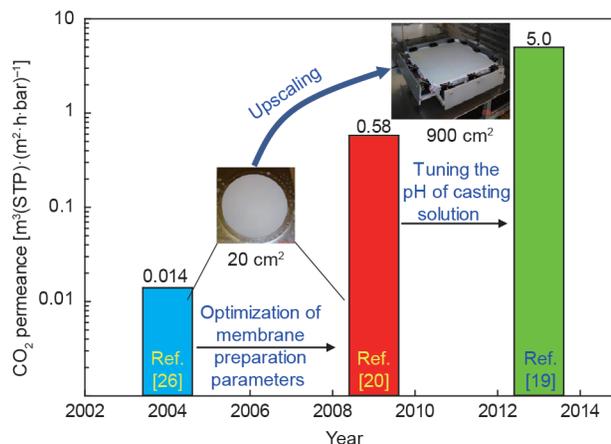


图1. 聚乙烯胺促进传递膜的开发历程。

体上提供更均匀的选择层, 但需要寻找其他的支持膜。由于目前使用的PSf膜(超滤膜截留相对分子质量50 K)有自己的外选择层, 而且内层的孔径太大, 因此很难在没有明显孔渗的情况下涂覆超薄的PVAm内层。此外, 在壳程进料时, 通过实验测得的壳程压降和管程压降分别为70 mbar和6.7 mbar, 这表明中空纤维组件的压降非常低。也有报道称, 即使证实了良好的膜材料性能能与实验室规模的测试结果相当, 膜组件的性能也未得到优化[17]。

Chu等[30]对中空纤维膜组件设计进行了数值模拟, 其结果表明中空纤维膜的内径和长度显著影响膜内侧的压降。此外, 组件装填密度可能会对壳程的压降有很大影响。可以预期, 低压操作(即燃烧后的碳捕集)的压降将比高压下(如天然气处理)的压降大得多。沿着组件长度方向, 即使相对低的压降(如200 mbar)也可引起推动力的大幅降低, 从而显著增加所需的膜面积。因此, 为了提高膜组件的性能, 未来的工作将集中在设计高效的组件, 使其在进料侧和渗透侧均无显著的压降。降低CO<sub>2</sub>捕集成本的一种可能的解决方案是在较高温度下使用设计更好的组件以减少所需的膜面积(例如, 保持相同的选择性以实现更高的气体渗透性); 这是未来研究的工程挑战。

#### 4. 中试膜测试实例

Yodfat Engineers公司设计并建造了专门的测试台, 于2014年1月安装在Brevik的Norcem水泥厂[28]。经过一个较长的试车阶段后, 系统在饱和水蒸气进气工况下稳定运行了6个月。在整个系统正常运行的短时间内, 中试系统的透过侧产生了高达72% (体积分数) 的高纯度CO<sub>2</sub> [28]。同时据报道, 稳定运行比预期更难实现, CO<sub>2</sub>渗透通量和纯度都低于预期, 并且

由于测试时间相对较短以及其他影响因素, 难以确定膜的耐用性和其他参数[28]。因此, 2015年7月启动了第二阶段项目, 以测试聚乙烯胺中空纤维膜的新中试系统。在该中试系统中安装了三个总膜面积为20 m<sup>2</sup>的组件, 并使用压缩机代替鼓风机, 为调控进料压力[29]提供了灵活性。值得注意的是, 虽然压缩机的设计容量高达7 bar, 但由于压缩大量烟道气需要高能耗, 该系统并未在高于5 bar的进气压力下进行测试。Hägg等[29]报道了在长时间的测试期间, 渗透侧的CO<sub>2</sub>纯度高于60% (体积分数) 且膜性能稳定, 如图3 (a) 所示。此外, 在Tiller (Trondheim, Norway) 的丙烷燃烧器工厂中, 测试了另一套膜中试系统从烟道气中捕集CO<sub>2</sub>, 那里的进料中CO<sub>2</sub>含量低得多[约9.6% (体积分数)] [17]。该中试系统为改变工艺参数(如气体成分、进料流量、操作压力和温度)提供了更大的灵活性。根据这两个中试系统的测试结果, 发现聚乙烯胺膜在从CO<sub>2</sub>含量较高的烟道气(如水泥厂)中捕集CO<sub>2</sub>比从CO<sub>2</sub>含量较低的烟道气(如发电厂)中捕集CO<sub>2</sub>更具备经济可行性。此外, 如图3 (b) [17]所示, 在相对较高的温度下运行的膜系统表现出较高的气体渗透性, 而选择性没有明显的下降, 这表明该系统适合在适中温度下工作。为了提高膜系统的性能, 未来需要在更高温度下测试膜系统。然而, 在较高温度下, 保持整个系统中进料气流始终含有高水蒸气含量是一个工程上的挑战。中试测试的主要结果[17,28]可以总结如下:

- (1) 安装烟道气预处理装置(如颗粒过滤器和冷凝器等)以保护膜装置;
- (2) 应避免在冷凝器/冷却器后的膜系统内产生任何冷凝水, 以保护所有的仪器、控制器和压缩机, 因为冷凝水(酸性)会严重腐蚀设备并降低膜的性能和使用寿命;
- (3) 如果膜材料可以承受较高的温度, 则为了使促

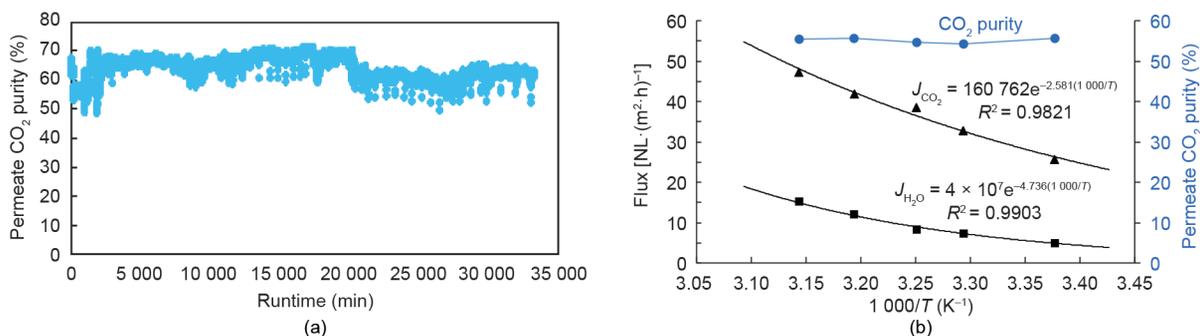


图3. (a) 中试系统的耐久性测试结果[29]; (b) 基于PVAm的膜受温度的影响[17]。NL: 标准升。

进传递膜发挥更高分离性能，需要优先选择适合的操作温度；

(4) 组件和工艺的设计与优化是在实际应用中实现组件高分离性能的关键。

根据中试结果，在技术完备水平 (TRL) 为5的情况下，对使用聚乙烯胺促进传递膜从烟道气中捕集CO<sub>2</sub>进行了评估；在实施整厂级碳捕集之前，应在更高的TRL 6~7下进一步开展两级或多级膜系统的示范。同样，应充分考虑膜级间再压缩和再增湿相关的工艺设计。此外，使用吹扫气代替真空泵操作有望减少能耗。

## 5. 工业规模的膜系统设计与模拟

### 5.1. 工艺说明和模拟依据

膜系统通常位于烟道气预处理装置的下游，以便去除大部分杂质，如SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub> [35]。应当采用烟道气预处理装置（如颗粒过滤器和冷凝器）来保护膜装置。我们模拟了进料流量为 $2.2 \times 10^5 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (Nm<sup>3</sup>表示标准立方米)，按体积计算含9.6% CO<sub>2</sub>/80.9% N<sub>2</sub>/5% O<sub>2</sub>/4.5% H<sub>2</sub>O的烟道气。在烟道气中，所有这几种气体都进行了分离。烟道气中较高的O<sub>2</sub>含量将使我们难以获得高纯度的CO<sub>2</sub>，因为CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>的选择性通常较低 (< 10 [36])，并且可能无法达到CO<sub>2</sub>压缩和管道输送所需的纯度。水在大多数促进传递膜中至关重要，因为它促进了CO<sub>2</sub>与中性氨基载体的反应，但是过多的冷凝水可能会阻碍气体在膜内的传输。而且，如果水的渗透性太高，则膜可能变干（具有非常低的相对湿度），从而使膜在滞留侧出口的分选效率降低。因此，控制工艺条件以维持整个膜区域内原料气的高水蒸气含量是至关重要的。

值得注意的是，模拟中热交换器/冷却器未设置压降（即使通常每个单元操作都存在约10 mbar压降）。任何压降都会导致压缩机能耗增加（如每步60 kW）。然而，这个值可以忽略不计，因为在膜组件内部设置了200 mbar的压降（管程进料[30]），这对总能耗是主要影响。所有过程模拟都是根据表1和表2中提供的模拟依据进行的。需要注意的是，在渗透侧的高真空情况（如

200 mbar）会吸引过多的水通过膜，导致可用于贡献促进传递的水分子将会大大减少。与第二级和第三级膜在相对较低的真空度（如350 mbar）下操作相比，这将导致较低的CO<sub>2</sub>渗透率（第一级膜）和较低的选择性（表2）。但是，在较低真空度下，CO<sub>2</sub>通量会降低，这通常会导致所需的膜面积更大。在所有模拟中，水的渗透率均设置为CO<sub>2</sub>渗透率的10倍，这高于在2 bar的进料压力下测试的H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>选择性5 [17]。设定的95%（体积分数）的CO<sub>2</sub>纯度用于下游CO<sub>2</sub>的存储或利用。例如，可以将捕集的CO<sub>2</sub>压缩并运输给温室工厂，并用作液态CO<sub>2</sub>源，以有益地实施CO<sub>2</sub>捕集技术。值得注意的是，追求很高的CO<sub>2</sub>捕集率，如大于90%时，会大大增加CO<sub>2</sub>捕集成本[37]，因而在这项研究中并未考虑。

### 5.2. 工艺设计与模拟

为了证实基于聚乙烯胺促进传递膜用于燃烧后CO<sub>2</sub>捕集技术的经济可行性，本文设计了一个三级膜系统（图4）来完成分离要求。应该注意的是，在合理的回收率下，具有这种膜性能的两级膜系统不能达到大于95%（体积分数）的CO<sub>2</sub>纯度。将烟道气（F1）压缩至2 bar，然后送入第一级膜装置以预浓缩CO<sub>2</sub>。通过使用ADJ-1调节总回收率来调节膜面积（其中，ADJ是HYSYS中的调节装置，而1表示第一级膜装置），从而控制CO<sub>2</sub>捕集率。然后将P1的渗透气体（即第一级膜装置中的渗

表1 模拟依据

Parameter	Value
Flue gas flow rate (Nm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	$2.2 \times 10^5$
Temperature (°C)	45
Feed pressure (bar)	2
Flue gas composition <sup>a</sup> (vol%)	
CO <sub>2</sub>	9.6
N <sub>2</sub>	80.9
O <sub>2</sub>	5.0
H <sub>2</sub> O	4.5
CO <sub>2</sub> purity requirement (vol%)	95
CO <sub>2</sub> capture ratio (%)	30–90

<sup>a</sup> Impurities of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, and fly ashes are not included here.

表2 用于模拟的膜性能

Membrane stage	Feed/permeate pressure (bar)	Temperature (°C)	Permeance <sup>a</sup> [Nm <sup>3</sup> ·(m <sup>2</sup> ·h·bar) <sup>-1</sup> ] [17]		
			CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
1	2.0/0.2	45	0.63	0.018	0.095
2 & 3	1.50/0.35	40	2.18	0.023	0.105

<sup>a</sup> H<sub>2</sub>O permeance is assumed to be 10 times the CO<sub>2</sub> permeance.

透气流)重新压缩至1.5 bar,以便在第二级和第三级装置中进一步纯化。ADJ-2还用于控制CO<sub>2</sub>捕集率,而ADJ-3用于实现大于95% (体积分数)的CO<sub>2</sub>纯度要求。应该注意的是,总回收率对于实现分离要求至关重要,无论是对CO<sub>2</sub>的纯度还是捕集率而言[35];应该通过调整工艺参数和膜面积来进行调整。VP-2和VP-3的真空泵的渗透压力设定为350 mbar (图4)。此外,膜系统的每级压降均设置为200 mbar。由于第三段滞留物中O<sub>2</sub>浓度高于第二段进料,将第三段滞留物(R3)提高到1.5 bar后加入到第二段进料中;这样做可以在必要时实现更高的CO<sub>2</sub>捕集率。尽管控制原料气中的水含量对于维持较高的总体膜系统性能很重要,但由于加湿器的成本明显低于其他主要设备的成本,因此模拟中未考虑膜级之间的再加湿。在过程模拟中做了以下假设:

- 利用Tiller中试系统[17]获得的膜性能数据进行模拟;
- 假设压缩机、膨胀机和泵的效率为85%;
- 选择了ChemBrane中的逆流模式;
- 捕集的CO<sub>2</sub>被压缩至110 bar,用于管道运输,并有可能用于CO<sub>2</sub>的存储或供给其他终端用户,如温室工厂;
- 每级膜分离均采用单个膜组件,压降为200 mbar。

基于从实验室规模和(或)中试规模的实验获得的气体分离性能数据(主要是气体渗透率和选择性),下一步将进行过程模拟,以评估膜系统用于整厂级燃烧后CO<sub>2</sub>捕集的技术经济可行性。在这项研究中,通过使用与ChemBrane集成的HYSYS [38]对烟道气中的CO<sub>2</sub>捕集

进行了过程模拟,以评估所需的膜面积和能耗。同时还进行了成本估算,以评估其经济可行性并为进一步的研究和开发提供建议。

### 5.3. 成本和占地面积估算模型

在这项研究中,我们使用了文献中报道的成本模型来估算CO<sub>2</sub>捕集成本,并根据CAPCOST 2012程序计算了压缩机和膜装置等主要设备的成本[39]。此外,考虑到用于大规模膜生产的材料较便宜,膜组件成本选择了35 USD·m<sup>-2</sup>,而膜组成本则基于50 USD·m<sup>-2</sup>膜面积的中等价格进行估算(这包括膜安装成本和管道连接成本,但不包括预处理单元和控制仪器)。根据中试耐久性测试结果,膜寿命预计为5年。年度资本相关成本(CRC)估计为项目总成本的20%,其中包括折旧、利息和设备维护(对于膜单元,考虑到使用寿命短,假定为30%)。值得注意的是,冷却单元的运行对成本的影响可以忽略不计,因此不包括在内。[冷却塔通常建在工厂(如发电厂)中,膜工艺中使用的冷却水成本很小。]运行支出(OPEX)主要是根据驱动设备的电费估算的。然后使用以下公式估算单位CO<sub>2</sub>捕集成本(美元·t<sup>-1</sup>):

$$\text{CO}_2 \text{ capture cost} = \frac{\text{CRC} + \text{OPEX}}{\text{Annual captured CO}_2} \quad (3)$$

为了估算这一膜系统的占地面积,使用了一个40 ft (12.2 m)长的容器[29](内部容积为67.5 m<sup>3</sup>),其中,中空纤维膜组件的装填密度为2000 m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>。使用三倍的系数来覆盖组件之间的歧管和阀门连接,以及每个组膜

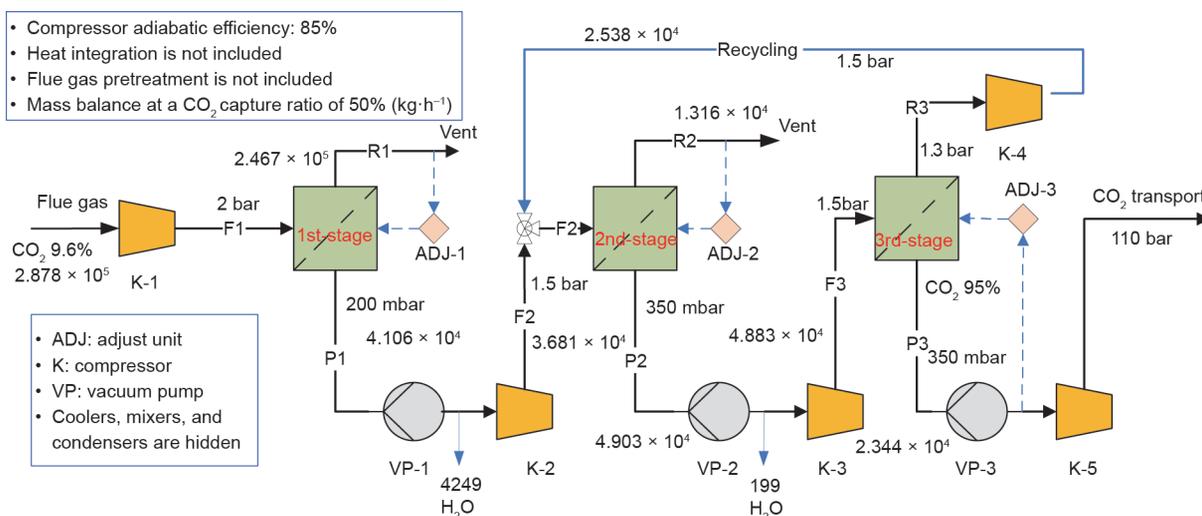


图4. 用于捕集CO<sub>2</sub>的三级膜系统的工艺流程图。

表3 关键模拟结果

CO <sub>2</sub> capture ratio (%)	Total power consumption for compressors and pumps (kW)	Total membrane area (m <sup>2</sup> )	Footprint (number of containers)	CO <sub>2</sub> capture flow (kmol·h <sup>-1</sup> )	Specific energy consumption (GJ <sub>e</sub> per tonne CO <sub>2</sub> captured)
30	$9.84 \times 10^3$	$1.81 \times 10^5$	4	282.48	2.85
50	$1.26 \times 10^4$	$3.79 \times 10^5$	8	472.83	2.18
70	$1.58 \times 10^4$	$6.88 \times 10^5$	15	659.71	1.96
90	$2.03 \times 10^4$	$1.35 \times 10^6$	29	847.71	1.96

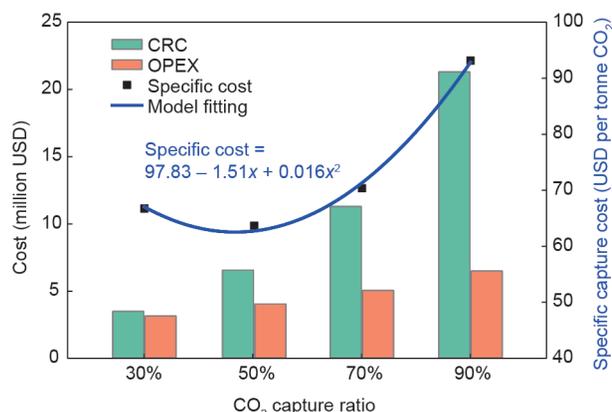
组件的大集管。因此，这种类型的容器使用的表观组件装填密度为 $700 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ 。

#### 5.4. 技术经济可行性分析

表3总结了不同CO<sub>2</sub>捕集率（30%~90%）下压缩机总功耗和总膜面积的关键模拟结果。可以看出，提高CO<sub>2</sub>捕集率极大地增加了所需的膜面积和压缩机的总功率消耗。可以预期，增加的成本不会抵消增加的CO<sub>2</sub>生产率。因此，对于中低CO<sub>2</sub>捕集率下，膜系统在经济上是可行的，这与Roussanaly等[37]报道的结果一致。此外，我们发现捕集每吨CO<sub>2</sub>的单位能耗比我们先前报道的结果要高[29,40]，这主要是由于从中试试验获得的气体渗透率相对较低。根据所需的总膜表面积，膜组件的占地面积估计为4~30个容器大小，这是可以接受的，特别是对于中等CO<sub>2</sub>捕集率为50%的情况。还应注意的，在这项研究中，操作压力是根据中试条件来选择的。

由于促进传递膜的性能与操作参数有关，在不同的测试条件下，不能没有实验数据就简单地进行工艺优化。因此，在未来的研究中应获得与工艺条件有关的气体渗透率，以进一步研究该膜的技术可行性。此外，值得注意的是，对于高O<sub>2</sub>含量的烟道气，CO<sub>2</sub>捕集工艺更具挑战性，因为所测试的促进传递膜对CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>的选择性非常低。可以预期，尤其是对于提高采收率（EOR）过程而言，捕集的CO<sub>2</sub>中的O<sub>2</sub>杂质必须非常低。因此，可能需要采用低温精馏进行最终纯化。

根据表3中列出的能耗和所需的膜面积，估算了年度CRC、运行成本和单位CO<sub>2</sub>捕集成本（图5）。已发现单位CO<sub>2</sub>捕集成本很大程度上取决于捕集率，因此追求很高的CO<sub>2</sub>捕集率将大大增加捕集成本，尤其是膜单元的投资成本。因此，建议对膜系统采用适度的CO<sub>2</sub>捕集率进行CO<sub>2</sub>捕集。当FT膜采用50%的捕集率时，得到了捕集每吨CO<sub>2</sub>的单位CO<sub>2</sub>捕集成本为63.7美元。研究还发现预估的CO<sub>2</sub>捕集成本（每吨CO<sub>2</sub>为63~93美元）高于文献报道的CO<sub>2</sub>捕集成本[35,40]，如表4所示。这种差异主要是由于在特定条件下的现场测试中使用了更

图5. 成本与CO<sub>2</sub>捕集率的相关性。

真实的膜性能（较低的气体渗透率和选择性）。此外，Hussain等[41]报道，通过使用两种不同的膜材料，最低的CO<sub>2</sub>捕集成本可达每吨CO<sub>2</sub> 20.5美元。值得注意的是，在Hussain等的研究中，所使用的N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>选择性膜仍处于较早的研究阶段，并且没有提供CO<sub>2</sub>对O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O的选择性，这使得结果比较非常困难。然而，他们报道的 $6.9 \times 10^5 \text{ m}^2$ 的膜面积非常接近在这项研究中以70%的CO<sub>2</sub>捕集率获得的结果。同时可以预期，在其研究中采用的4 bar的高进料压力需要更高的运行成本和资本成本。因此，他们报道的较低成本可能是由于采用了不同的成本估算模型。根据中试结果估算的CO<sub>2</sub>捕集成本仍然很高，并且与胺吸收法相比，成本竞争力较低。但是，通过设计更好的组件并优化工艺条件（尤其是涂层均匀的组件和操作温度），可以在某种程度上改善膜材料、组件和工艺性能。此外，如果可以在其他测试条件下获得良好的膜性能，则可以通过改变操作压力进一步优化所设计的三级膜系统。此外，引入吹扫气可能是降低系统能耗的一种方案。

## 6. 结论与展望

聚乙烯胺促进传递膜被认为是一种很有前景的燃烧后CO<sub>2</sub>捕集的气体分离膜。其膜材料的高性能归因于溶

表4 模拟结果与文献对比

CO <sub>2</sub> capture cost (USD per tonne CO <sub>2</sub> )	Membrane system	Membrane performances		Operating pressure (bar)	Ref.
		CO <sub>2</sub> permeance [m <sup>3</sup> (STP)·(m <sup>2</sup> ·h·bar) <sup>-1</sup> ]	Selectivities		
63.7 (capture ratio of 50%)	Three-stage with recycling	Table 2	Table 2	1st stage: 2/0.2; 2nd stage: 1.5/0.35	This work
43.98 (capture ratio of 80%)	Two-stage with recycling	0.17 Nm <sup>3</sup> ·(m <sup>2</sup> ·h) <sup>-1</sup> (CO <sub>2</sub> flux)	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 87 O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 14 H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub> = 167 (feed composition: 19.4% CO <sub>2</sub> /74.8% N <sub>2</sub> /4% O <sub>2</sub> /1.8% H <sub>2</sub> O)	1st & 2nd stage: 3.3/0.2 (feed pressure drop of 0.5 bar)	[29]
47.87 (capture ratio of 80%)	Two-stage with recycling and heat integration	2	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 135 (feed composition: 12.9% CO <sub>2</sub> /87.1% N <sub>2</sub> )	1st & 2nd stage: 2.5/0.25	[35]
47.3 (capture ratio of 90%)	Two-stage with recycling	2	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 135 CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> = 30 CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O = 1 (feed composition: 13.74% CO <sub>2</sub> /72.88% N <sub>2</sub> /3.65% O <sub>2</sub> /9.73% H <sub>2</sub> O)	1st & 2nd stage: 2.5/0.25	[40]
20.5 (capture ratio of 90%)	Two-stage with recycling	1	1st stage: N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> = 20 2nd stage: CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> = 200 (feed composition: 11.9% CO <sub>2</sub> /70.6% N <sub>2</sub> /4.9% O <sub>2</sub> /12.6% H <sub>2</sub> O)	1st stage: 4/1; 2nd stage: 4/0.2	[41]

解扩散和促进传递机理相结合带来的独特性能。为了提高中空纤维促进传递膜的性能，人们发现了原位涂层的技术挑战，为了控制膜的重现性，应该好好解决这个问题。未来工作采用管内涂层可能会为固定载体膜提供均匀和质量可控的选择层。此外，为了提高组件性能，还应该设计高效的中空纤维膜组件，使壳程和管程的压降都更低。目前，聚乙烯胺促进传递膜用于CO<sub>2</sub>捕集TRL为5；在将这种类型的膜商业化之前，应该进行更高TRL下的两级或多级膜系统测试。但是，应当完全考虑级间再加湿相关的工艺设计。

基于过程模拟和成本估算，发现使用三级膜系统，聚乙烯胺促进传递膜可以实现95%（体积分数）的高CO<sub>2</sub>纯度。CO<sub>2</sub>的捕集成本很大程度上取决于所需的CO<sub>2</sub>捕集率。追求非常高的CO<sub>2</sub>捕集率将大大增加捕集成本，这可能会导致在与最先进的胺技术的竞争中失去优势。因此，我们建议采用促进传递膜系统进行部分捕集CO<sub>2</sub>。由于基于过程模拟的CO<sub>2</sub>捕集成本仍然很高，未来的研究应专注于通过优化组件设计、过程设计和操作条件来提高膜系统性能，以增强膜技术用于燃烧后CO<sub>2</sub>捕集的竞争力。

## Acknowledgements

The author acknowledges the Research Council of

Norway for funding this work through the CO2Hing project (#267615) and Department of Chemical Engineering at Norwegian University of Science and Technology for conducting this work.

## References

- [1] He X. A review of material development in the field of carbon capture and the application of membrane-based processes in power plants and energy-intensive industries. *Energy Sustain Soc* 2018;8(1):34.
- [2] He X, Yu Q, Hägg MB. CO<sub>2</sub> capture. In: Hoek EMV, Tarabara VV, editors. *Encyclopedia of membrane science and technology*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.; 2013. p. 1–29.
- [3] Anselmi H, Mirgoux O, Bounaceur R, Patisson F. Simulation of post-combustion CO<sub>2</sub> capture, a comparison among absorption, adsorption and membranes. *Appl Phys Lett* 2019;42(4):797–804.
- [4] Aghaie M, Rezaei N, Zendejboudi S. A systematic review on CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids: current status and future prospects. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;96:502–25.
- [5] Anthony JL, Maginn EJ, Brennecke JF. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J Phys Chem B* 2002;106(29):7315–20.
- [6] Trickett CA, Helal A, Al-Maythaly BA, Yamani ZH, Cordova KE, Yaghi OM. The chemistry of metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture, regeneration and conversion. *Nat Rev Mater* 2017;2(8):17045.
- [7] Sumida K, Rogow DL, Mason JA, McDonald TM, Bloch ED, Herm ZR, et al. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. *Chem Rev* 2012;112(2):724–81.
- [8] Kazemi S, Safarifar V. Carbon dioxide capture in MOFs: the effect of ligand functionalization. *Polyhedron* 2018;154:236–51.
- [9] Li J, Zhang H, Gao Z, Fu J, Ao W, Dai J. CO<sub>2</sub> capture with chemical looping combustion of gaseous fuels: an overview. *Energy Fuels* 2017;31(4):3475–524.
- [10] Mantripragada HC, Rubin ES. Chemical looping for pre-combustion and post-combustion CO<sub>2</sub> capture. *Energy Procedia* 2017;114:6403–10.
- [11] Samanta A, Zhao A, Shimizu GKH, Sarkar P, Gupta R. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: a review. *Ind Eng Chem Res* 2012;51(4):1438–63.
- [12] He X. Membranes for natural gas sweetening. In: Drioli E, Giorno L, editors. *Encyclopedia of membranes*. Berlin: Springer; 2016. p. 1266–7.

- [13] Roussanaly S, Anantharaman R, Lindqvist K, Zhai H, Rubin E. Membrane properties required for post-combustion CO<sub>2</sub> capture at coal-fired power plants. *J Membr Sci* 2016;511:250–64.
- [14] Khalilpour R, Mumford K, Zhai H, Abbas A, Stevens G, Rubin ES. Membrane-based carbon capture from flue gas: a review. *J Clean Prod* 2015;103:286–300.
- [15] Prasetya N, Donose BC, Ladewig BP. A new and highly robust light-responsive Azo-UiO-66 for highly selective and low energy post-combustion CO<sub>2</sub> capture and its application in a mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *J Mater Chem A* 2018;6(34):16390–402.
- [16] Merkel TC, Wei X, He Z, White LS, Wijmans JG, Baker RW. Selective exhaust gas recycle with membranes for CO<sub>2</sub> capture from natural gas combined cycle power plants. *Ind Eng Chem Res* 2013;52(3):1150–9.
- [17] He X, Lindbräthen A, Kim TJ, Hägg MB. Pilot testing on fixed-site-carrier membranes for CO<sub>2</sub> capture from flue gas. *IJGGC* 2017;64:323–32.
- [18] Pohlmann J, Bram M, Wilkner K, Brinkmann T. Pilot scale separation of CO<sub>2</sub> from power plant flue gases by membrane technology. *IJGGC* 2016;53:56–64.
- [19] Kim TJ, Vrålstad H, Sandru M, Hägg MB. Separation performance of PVAm composite membrane for CO<sub>2</sub> capture at various pH levels. *J Membr Sci* 2013;428:218–24.
- [20] Deng L, Kim TJ, Hägg MB. Facilitated transport of CO<sub>2</sub> in novel PVAm/PVA blend membrane. *J Membr Sci* 2009;340(1–2):154–63.
- [21] Tong Z, Ho WSW. Facilitated transport membranes for CO<sub>2</sub> separation and capture. *Sep Sci Technol* 2017;52(2):156–67.
- [22] Qiao Z, Zhao S, Sheng M, Wang J, Wang S, Wang Z, et al. Metal-induced ordered microporous polymers for fabricating large-area gas separation membranes. *Nat Mater* 2019;18(2):163–8.
- [23] Tong Z, Ho WSW. New sterically hindered polyvinylamine membranes for CO<sub>2</sub> separation and capture. *J Membr Sci* 2017;543:202–11.
- [24] Shen Y, Wang H, Liu J, Zhang Y. Enhanced performance of a novel polyvinyl amine/chitosan/graphene oxide mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> capture. *ACS Sustain Chem Eng* 2015;3(8):1819–29.
- [25] Taniguchi I, Kinugasa K, Toyoda M, Minezaki K. Effect of amine structure on CO<sub>2</sub> capture by polymeric membranes. *Sci Technol Adv Mater* 2017;18(1):950–8.
- [26] Kim TJ, Li B, Hägg MB. Novel fixed-site-carrier polyvinylamine membrane for carbon dioxide capture. *J Polym Sci B* 2004;42(23):4326–36.
- [27] Sandru M, Kim TJ, Capala W, Huijbers M, Hägg MB. Pilot scale testing of polymeric membranes for CO<sub>2</sub> capture from coal fired power plants. *Energy Procedia* 2013;37:6473–80.
- [28] Hägg MB, He X, Sarfaraz V, Sandru M, Kim TJ. CO<sub>2</sub> capture using a membrane pilot process at cement factory. In: Proceedings of the 8th Trondheim CCS Conference; 2015 Jun 16–18; Trondheim, Norway; 2015.
- [29] Hägg MB, Lindbräthen A, He X, Nodeland SG, Cantero T. Pilot demonstration-reporting on CO<sub>2</sub> capture from a cement plant using hollow fiber process. *Energy Procedia* 2017;114:6150–65.
- [30] Chu Y, Lindbräthen A, Lei L, He X, Hillestad M. Mathematical modeling and process parametric study of CO<sub>2</sub> removal from natural gas by hollow fiber membranes. *Chem Eng Res Des* 2019;148:45–55.
- [31] Han Y, Wu D, Ho WSW. Simultaneous effects of temperature and vacuum and feed pressures on facilitated transport membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *J Membr Sci* 2019;573:476–84.
- [32] Han Y, Salim W, Chen KK, Wu D, Ho WSW. Field trial of spiral-wound facilitated transport membrane module for CO<sub>2</sub> capture from flue gas. *J Membr Sci* 2019;575:242–51.
- [33] Hägg MB, Kim TJ, Li B, inventors. Membrane for separating CO<sub>2</sub> and process for the production thereof. WIPO patent WO 2005089907A1. 2005 Sep 29.
- [34] Deng L. Development of novel PVAm/PVA blend FSC membrane for CO<sub>2</sub> capture [dissertation]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology; 2009.
- [35] He X, Fu C, Hägg MB. Membrane system design and process feasibility analysis for CO<sub>2</sub> capture from flue gas with a fixed-site-carrier membrane. *Chem Eng J* 2015;268:1–9.
- [36] Robeson LM. The upper bound revisited. *J Membr Sci* 2008;320(1–2):390–400.
- [37] Roussanaly S, Anantharaman R. Cost-optimal CO<sub>2</sub> capture ratio for membranebased capture from different CO<sub>2</sub> sources. *Chem Eng J* 2017;327: 618–28.
- [38] Grainger D. Development of carbon membranes for hydrogen recovery [dissertation]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology; 2007.
- [39] Turton R, Bailie RC, Whiting WB, Shaiwitz JA, Bhattacharyya D. Analysis, synthesis, and design of chemical processes. 4th ed. New Jersey: Pearson Education; 2013.
- [40] He X, Hägg MB. Energy efficient process for CO<sub>2</sub> capture from flue gas with novel fixed-site-carrier membranes. *Energy Procedia* 2014;63:174–85.
- [41] Hussain A, Farrukh S, Minhas FT. Two-stage membrane system for post-combustion CO<sub>2</sub> capture application. *Energy Fuels* 2015;29(10):6664–9.