

绿色低碳
创新发展



山东齐鲁石化工程有限公司
SHANDONG QILU PETROCHEMICAL ENGINEERING CO. LTD



CCUS工艺流程设计及原理

汇报人：齐剑

汇报时间：2024-8-24



绿色低碳

创新发展



建设背景

二氧化碳的综合利用有利于温室气体减排和环境保护，是减少温室气体对环境影响的重要措施。

中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司自1997年就开始了“注入二氧化碳提高采收率技术”的研究。2008年1月，胜利油田在高89-1块开展了二氧化碳驱提高采收率先导试验，探索了二氧化碳驱油可行性。2017年正理庄油田樊142-7-X4井组开展二氧化碳混相驱，获得突破，平均单井日增油达到5吨，增油效果显著。截至2020年5月，胜利油田石油工程技术研究院研发的“低渗油藏二氧化碳驱油关键技术”在高89-1、樊142等5个区块开展技术应用，累计注入二氧化碳36万吨，封存二氧化碳33万吨，提高采收率8~10%。

创新发展



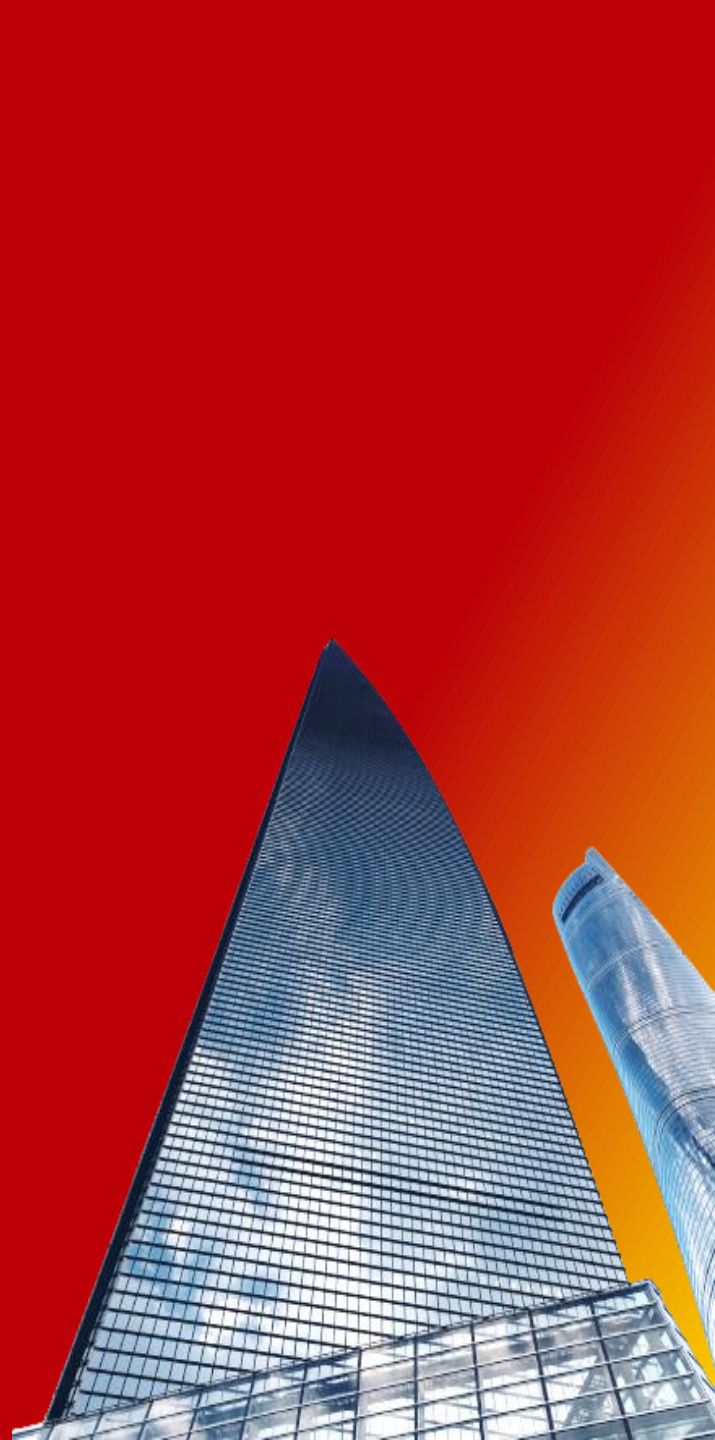
建设背景

齐鲁分公司第二化肥厂煤制气装置排放的二氧化碳尾气，二氧化碳浓度高，属于优质的二氧化碳资源。回收该部分二氧化碳工艺简单、成本低。并且齐鲁分公司距胜利油田分公司只有80公里左右，采用公路运输，成本也比较低廉。

2012年2月，中石化总部组织召开了二氧化碳捕集与利用技术会议，提出了将齐鲁分公司的二氧化碳回收后送往胜利油田驱油的利用方案。该方案不仅减少了二氧化碳气体的减排，降低了温室气体对环境的影响，同时还提高了油田采收率，大幅度增加油田可采储量。社会、经济效益显著。

山东齐鲁石化工程有限公司

SHANDONG QILU PETROCHEMICAL ENGINEERING CO. LTD





绿色低碳

创新发展



齐鲁石化CO₂现状

根据齐鲁分公司提供的碳排放数据，齐鲁分公司每年CO₂总排放量为9250628.41 t。

山东齐鲁石化工程有限公司

SHANDONG QILU PETROCHEMICAL ENGINEERING CO. LTD





国外技术发展现状

国外减排技术

早在20世纪70年代初, 美国就将西部地区开采出来的天然二氧化碳通过管道运输到德克萨斯州的油田进行强化采油。目前美国、加拿大和欧洲国家都在进行二氧化碳EOR 项目研究和工程实践, 显示出良好的应用前景。美国Permian 盆地的10个二氧化碳EOR项目实践表明, 储层中注入纯净的二氧化碳, 平均每桶原油需要164 m³ 二氧化碳替换, 可提高采收率10.9%。加拿大的艾勃特气田和挪威国家石油公司北海气田的实践都证明将二氧化碳注入盐水层是避免将酸性气体排放到大气中的一种有效方法。荷兰近海的K12B天然气田以及于阿尔及利亚中部气田都将二氧化碳注入废弃气藏中, 取得了不错的成效。近期丹麦计划将从NJV 电厂捕集(燃烧后捕集) 得到的二氧化碳, 通过28 km 长的管线(管径300mm) 输送到盐水层(二氧化碳埋存潜力为112亿t) 进行埋存。

总之, 国外的二氧化碳减排与利用技术都已经比较成熟, 部分技术在工业中已经应用了几十年, 并且效果突出。



碳捕集现状

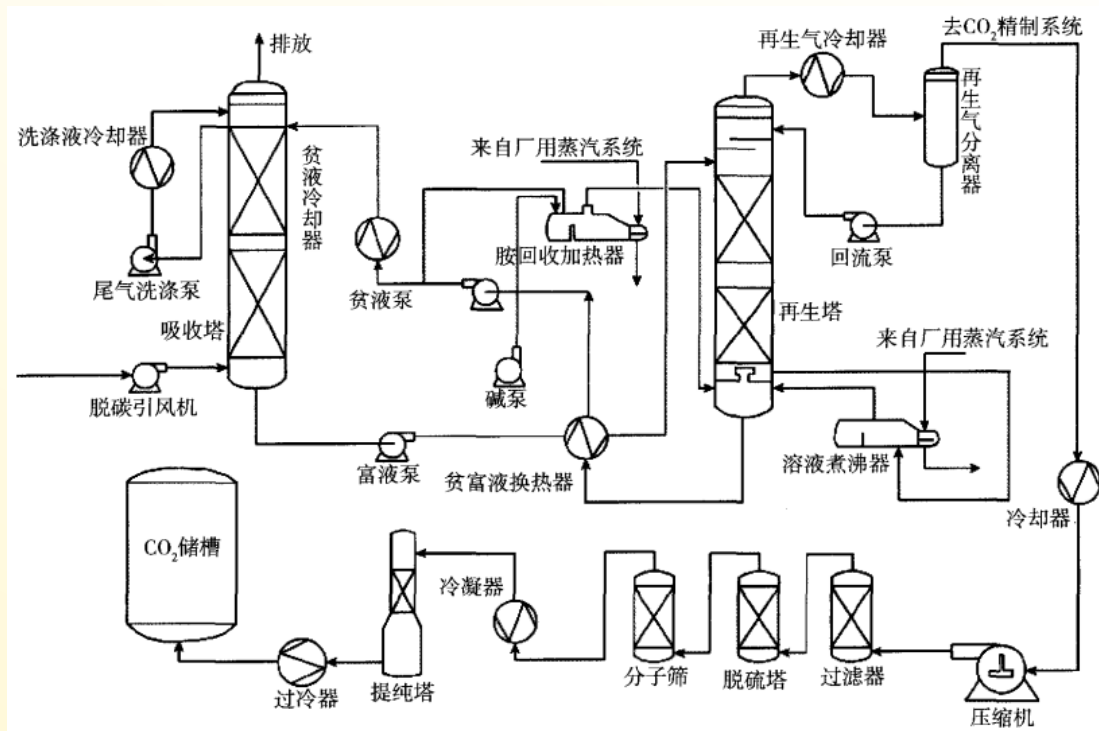
在 CCUS 捕集、输送、利用与封存环节中，捕集是能耗和成本最高的环节。从CO₂捕集环节来看，主要捕集技术分为三类，即：燃烧后捕集、燃烧前捕集和富氧燃烧。

1) 燃烧后捕集

燃烧后捕集技术，就是将CO₂从化石燃料燃烧后的烟气中进行捕集分离的过程。

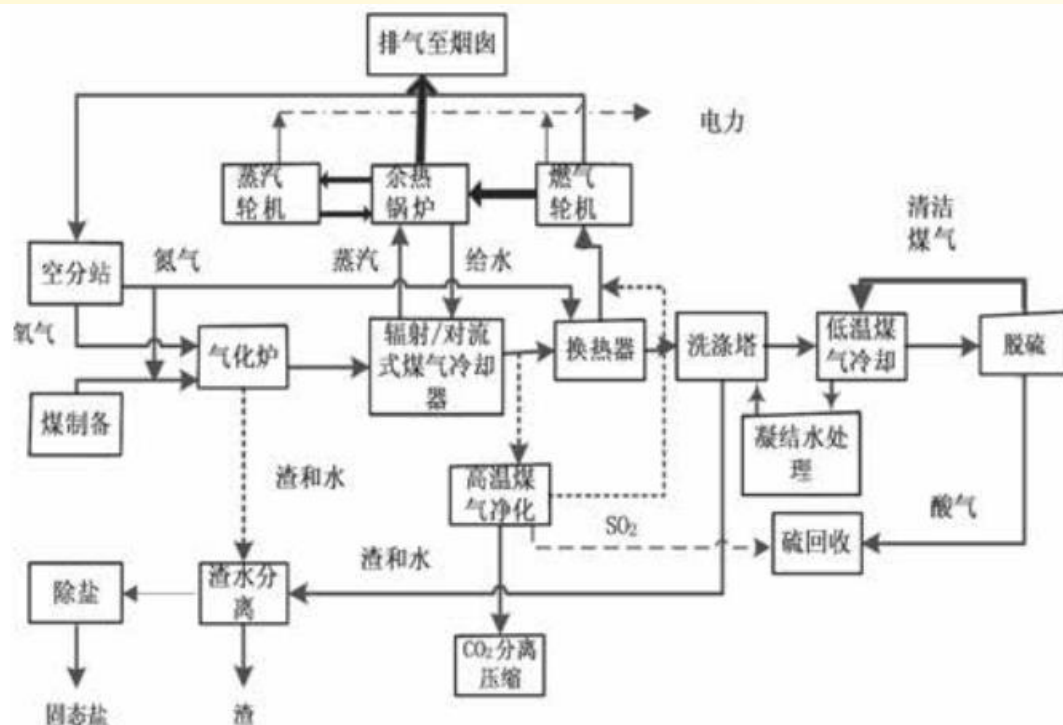
从理论上讲，常规化工过程使用的CO₂脱除方法均能用于烟气脱碳，但受到技术适应性、运行成本等因素的限制，目前研究和最多的是胺法中的一乙醇胺（MEA）技术。

燃烧后捕集技术典型工艺流程





燃烧前捕集技术典型工艺流程



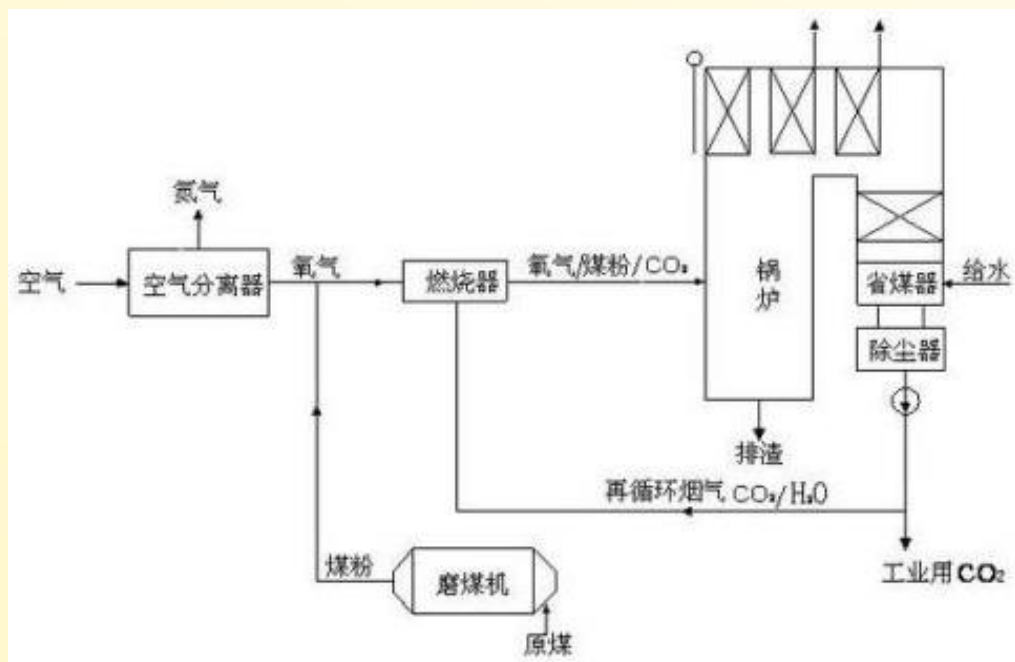
2) 燃烧前捕集

燃烧前脱碳的方式，是以空分系统制得的氧气和水蒸气做气化剂，气化剂和化石燃料送至气化炉参与反应，气化后产生以 H_2 和 CO 为主要成分的合成气，再经水煤气变换，将合成气中的 CO 转化成 CO_2 和 H_2 。然后，使用化工捕集技术将 CO_2 （体积分数约 15 ~ 60%）从混合气体中分离，得到的高纯 H_2 进入氢燃气轮机燃烧室（或其他发电装置）进行燃烧，此时燃烧产生的气体中基本不含 CO_2 。

这种燃烧前捕集方式产生的 CO_2 混合气体浓度相对较高，易于封存处理。目前，燃烧前脱碳已被拟建或规划中的整体煤气化联合循环发电（IGCC）以及多联产示范电厂采用。传统燃煤电厂排出的 CO_2 由于浓度太低不利于回收利用，而 IGCC 电厂通过燃烧前捕集可显著提高 CO_2 浓度，便于后续处理和再利用。



富氧燃烧技术典型工艺流程



3) 富氧燃烧

富氧燃烧脱碳方式是，使用纯度为95%~99%的氧气替代传统使用的空气与化石燃料，与燃烧后返回的部分高浓度CO₂一起，在燃烧室参与燃烧反应，生成以水汽和CO₂为主的烟气。这种烟气中CO₂体积分数高达80%以上，一部分返回燃烧室参与燃烧，另外一部分经冷却和压缩除去水汽，再经进一步处理得到所需高浓度CO₂。

因此，富氧燃烧技术在CO₂捕集方面有一定优势，但目前这种技术尚处于研究和中试规模示范阶段，在燃烧机理、污染物排放及协同控制技术、锅炉的改造设计、大规模锅炉运行经验、烟气再循环量等方面仍需进一步研究。



国内外常用的二氧化碳回收工艺技术

根据二氧化碳原料组成及用户的要求不同，常用的二氧化碳回收工艺技术主要有吸收法、变压（变温）吸附法、液化提纯法、膜分离法等方法或是几种方法的不同组合。不同的生产工艺具有各自的特点，适用于不同的使用环境，应根据原料气组成选择适宜的生产工艺方案。

1) 吸收法

包括物理吸收法和化学吸收法。该方法在原料中二氧化碳浓度低于20%时适用，分离效果好，产品纯度高，但其工艺设备投资大，运行费用高。

2) 变压（变温）吸附法

该方法工艺过程简单，设备投资小，能耗较低，适应能力强。但解吸频繁，需要大量的吸附剂，自动化程度要求高，更适用于二氧化碳浓度在20%~80%的工业气体回收利用。此方法获得的二氧化碳产品纯度和杂质含量波动较大，很难保证产品质量的长期稳定。

3) 膜分离法

该方法回收二氧化碳操作简单，能耗低，投资费用较低，但很难得到高纯度的二氧化碳产品。



国内外常用的二氧化碳回收工艺技术

4) 液化提纯法

目前，国内外二氧化碳液化提纯工艺根据液化压力的不同，可分为低压法、中压法和高压法三种方法。

a、低压法

采用普通压缩机将二氧化碳压缩至 $0.6 \sim 0.8\text{MPa}$ ，经净化后直接输送到用气点。在此压力下二氧化碳液化温度为 $-42^{\circ}\text{C} \sim -50^{\circ}\text{C}$ ，一般冷冻机是无法将其液化的，因此这种压力下的二氧化碳一般不能以液态方式储存。且其产品纯度由气源决定，提纯困难，此方法现已基本淘汰。

b、中压法：

采用专用无油二氧化碳压缩机将二氧化碳压缩至 $1.6 \sim 2.5\text{MPa}$ ，净化后，由冷冻系统提供冷量将其液化，冷凝温度为 $-12^{\circ}\text{C} \sim -25^{\circ}\text{C}$ ，密度为 $994 \sim 1052\text{kg/m}^3$ ，在此工况下的二氧化碳液体便于大罐储存和槽车运输。二氧化碳经中压法净化液化后纯度可达到99.98%以上。由于这种方法生产的二氧化碳纯度高、储存效率较高、使用方便，国内外大多数厂家均选用这一工艺方法回收二氧化碳。



国内外常用的二氧化碳回收工艺技术

c、高压法：

此方法为最传统的工艺方法，利用二氧化碳在常温下高压液化的特性，将二氧化碳压缩至中压时进行净化，然后返回压缩机压缩至6 ~ 9 MPa(工作压力由冷却水决定)，经冷却液化直接充装到钢瓶中。高压下二氧化碳不易气液分离，所以二氧化碳纯度由来气条件决定。

各种回收工艺的比较

二氧化碳参数	低压法	中压法	高压法
压力 (MPa)	0.6 ~ 0.8	1.6 ~ 2.5	6.0 ~ 9.0
液化温度 (°C)	-50 ~ -42	-25 ~ -12	20 ~ 30
密度 (kg/m3)	18 ~ 24	994 ~ 1052	595 ~ 743
纯度 (%)	气源决定	99.90 ~ 99.98	气源决定
储存方式	无法储存	低温储罐	高压钢瓶储存



绿色低碳

创新发展



工艺技术路线选择

中压法液化提纯技术在二氧化碳装置操作、维修及产品纯度、储存、运输等方面具有优越性，目前广泛为国内外厂家所选用。根据本项目原料气组成及纯度、产品质量要求和存储、运输条件，并结合各种二氧化碳回收方法，本项目采用中压法液化提纯的技术方案，即原料气经过压缩、液化、精馏即可获得99%以上纯度的液态二氧化碳产品。该工艺路线流程短、能耗低、投资省。

山东齐鲁石化工程有限公司

SHANDONG QILU PETROCHEMICAL ENGINEERING CO. LTD



创新发展



工艺技术的优化

1. 原料压缩机出口气体物料温度可达 170°C ，为利用这部分废热资源，设置溴化锂系统回收压缩机出口余热，制取低温冷媒水，低温冷媒水进一步将压缩后的二氧化碳原料气冷却至 8°C ，降低了装置能耗，也是减少碳排放的工艺措施。
2. 塔顶设置膨胀机，一方面塔顶不凝气冷量得到最大限度回收，另一方面膨胀机制动功可用来发电。
3. 由于以往二氧化碳回收利用项目规模相对较小，制冷系统的制冷需求量小，制冷机组多选用螺杆式机组。但本项目规模达到百万吨级，制冷需求量很大，通过对制冷单元的制冷方案比较，得出结论本项目采用国产离心式冰机更为合理。采用离心式冰机不仅设备数量少，占地面积小，而且离心式冰机故障率低、噪音小、效率高、操作和维护方便等优点。



工艺技术的应用

1、模块化设计建造

主要工艺处理装置设计采用模块化建造技术，将预处理脱水单元、液化单元、提纯单元各处理设备如原料气分离器、前置过滤器、后置过滤器、分子筛干燥脱水塔、CO₂液化器、CO₂预冷器、提纯塔、膨胀机等根据工艺流程需求和操作便利性要求，分别布置在不同层的框架平台上。采用模块化布置，设备紧凑、占地面积小，方便操作，可实现工厂化预制，大幅减少现场安装施工工作量，提高工程质量和工程效率。

2、富余蒸汽有效利用

本工程原料气具有气量大、来气压力的特点，原料气压缩主要能耗单元，降低压缩机能耗对提高本项目整体耗能水平具有重要意义。经现场调研，齐鲁石化公司在生产过程中有富余蒸汽可供本项目使用，经工程投资和运行费用综合比较，选用国产蒸汽透平驱动离心式压缩机，充分利用富余蒸汽，大幅降低电能消耗。



工艺技术的应用

3、无外加热源精馏技术

原料气CO₂浓度为94%，含有H₂、N₂、CH₄等不凝气体，经技术方案优选，采用中压低温蒸馏技术对原料气进行提纯，实现不凝气脱除，提高了相同压力下液体CO₂产品的汽化温度，便于储存和运输。精馏塔塔底加热采用原料气换热技术，不需要增加外部热源，同时降低了原料气进入液化单元温度，减少丙烯液化单元的负荷。

4、精馏塔尾气能量回收技术

本工程精馏塔顶尾气压力为1.96MPa，尾气量约 $1.7 \times 10^4 \text{Nm}^3/\text{h}$ ，设计中采用膨胀制冷工艺技术回收其中的压力能，作为发电机动力，可提供约160kW/h的电，并通过膨胀机等熵变化后，为提纯塔底提供足够的过冷温度。

5、产品过冷工艺技术

利用精馏塔顶中压尾气经膨胀机膨胀制冷量为精馏塔底液态CO₂为液态CO₂提供一定的过冷量，降低产品CO₂在存储过程中的蒸发损耗和降低装车泵气蚀风险。



工艺技术的应用

6、高效制冷工艺技术

本工程产品规模达到100万吨，CO₂液化所需冷量大，为降低能耗和工程一次性投资，对高效制冷技术进行了优选，最终选择了既能满足本项目蒸发温度需求，又能大幅度提高制冷效率的丙烯制冷，与氨制冷相比，在蒸发温度-40℃的条件下，氨的进口压力为0.72bara，同样的蒸发温度下，丙烯的进口压力为1.42bara。当出口压力同样都为15.5 bara时，氨作为制冷剂需要的压缩比为丙烯的1倍。所以选用丙烯作为制冷剂的压缩效率高于氨，压缩机型号小于氨对应的压缩机型号。





7、高性价比国产设备及材料选择技术

本工程根据不同处理阶段处理介质腐蚀性、温度、压力等操作参数差异，合理选择高性价比管道材料和容器设备以提高项目经济性：

CO₂原料气为干气，入厂气体含水率10ppm，故只与再生气分液罐连接管线处考虑湿CO₂腐蚀，其余根据温度界限选择材料，具体如下：

设计温度高于-20℃的管道，材料选用碳钢20#；

设计温度为-20℃~-40℃之间的管道，材料选用Q345E；

设计温度低于-40℃的管道，材料选用奥氏体不锈钢304L；

与再生气分液罐连接的管线，考虑湿CO₂腐蚀，材料选用奥氏体不锈钢304L。

设备材质选择方面，压力容器主体选材以Q345R为主。

其中设计温度低于-40℃的设备，主体材料选用SS304不锈钢。

设计温度为-20℃~-40℃之间的设备，主体材料选用低温碳钢16MnDR。碳钢设备腐蚀裕量取1.5~3mm。



工艺技术的应用

8、原料气预冷技术

原料气进口增压后，出口温度可达150℃，常规做法是通过循环水制冷将温度将为40℃，本工程尾气量大，需耗费大量的循环水，在设计过程中采用溴化锂热泵技术回收压缩后的尾气余热，并利用溴化锂热泵的蒸发吸热原理为尾气降温，经过溴化锂热泵预冷后，尾气可降至8℃，大大降低了CO₂液化负荷。

9、提纯塔高效填料技术

本工程尾气气量在42%-105%范围内波动，对提纯塔内件要求高，本工程选用新型高效规整填料，可满足气量波动大的要求、提高了传质效率并且缩小了塔径。



发展CCUS对我国具有重要战略意义
可直接减少二氧化碳排放



按齐鲁石化-胜利油田百万吨级CCUS计算，可每年减排二氧化碳**100万吨**，相当于植树近**900万棵**、近**60万辆**经济型轿车停开一年。可有力保障国家能源安全。我国有较大石油地质储量适合二氧化碳驱油，加快CCUS产业发展将会对保障国家能源安全提供支撑。可推动化石能源行业低碳转型。CCUS作为碳中和必不可少的技术路径，减排潜力十分巨大，工业利用前景广阔。

研究表明，我国未来有10亿多吨碳排放量要依靠CCUS来实现中和，可有力推进化石能源洁净化、洁净能源规模化、生产过程低碳化。



在碳捕集环节，齐鲁石化二氧化碳回收提纯装置包括压缩单元、制冷单元和液化精制单元，以及配套公用工程，回收煤制氢装置尾气中的二氧化碳，提纯后纯度达到99%以上；在碳利用与封存环节，胜利油田运用超临界二氧化碳易与原油混相的原理，计划在正理庄油田建设10座无人值守注气站，向附近73口井注入二氧化碳，同时油气集输系统全部采用密闭管输，进一步提高二氧化碳封存率，预计未来15年，可累计注入二氧化碳**1068万吨**，可实现增油**296.5万吨**。





齐鲁石化-胜利油田百万吨级CCUS项目 二氧化碳捕集示范装置简介



齐鲁石化二氧化碳捕集装置以齐鲁分公司第二化肥厂煤制气装置高浓度CO₂尾气为原料，生产纯度99%以上的液态二氧化碳。项目建设规模为100万吨/年液态二氧化碳。液体二氧化碳产品通过公路运输或长输管道输送至胜利油田，用于驱油并封存。





绿色低碳

创新发展



齐鲁石化二氧化碳捕集装置由山东齐鲁石化工程有限公司实施 BEPC(可研、设计施工采购) 总承包。



该项目可研于2021年6月1日由中国石油化工股份有限公司批复，2021年7月5日中石化总部组织召开了“齐鲁石化-胜利油田百万吨级CCUS项目启动会”，2021年10月26日正式开工建设，2022年1月29日建成中交，2022年4月1日，开始试运行调试，2022年4月3日产出合格二氧化碳产品，实现安全、环保、一次投料成功。



项目背景



齐鲁公司有着丰富的二氧化碳尾气资源，不仅有低浓度二氧化碳的尾气（如二化煤制气装置配套的CFB锅炉烟道气），还有高浓度二氧化碳的装置尾气：二化煤制气装置尾气，其二氧化碳浓度达91.62%mol，是优质的二氧化碳资源。

二氧化碳产品不易储存与运输，其经济运输半径较短，约为300km。胜利油田距齐鲁公司约80公里，采用公路运输，成本也比较低廉。

利用齐鲁公司丰富的二氧化碳尾气资源，回收二氧化碳，送往胜利油田驱油，符合国家有关二氧化碳减排的政策，符合中国长期温室气体低排放的发展战略，符合中国石化绿色洁净发展战略，对公司可持续发展具有重要意义。



绿色低碳

创新发展



项目简介

本项目以齐鲁分公司第二化肥厂煤制气装置排往大气的尾气为原料，每年生产100万吨浓度99%(mol)以上的液态CO₂。通过公路运输送往胜利油田分公司用作驱油溶剂。

- ❖ 建设地点：本项目选址在齐鲁分公司第二化肥厂厂区，分三处布置，装置占地面积22107平方米，其中生产装置区约占地5724平方米。
- ❖ 生产能力：100万吨/年。
- ❖ 操作时间：8000小时/年
- ❖ 工艺技术：中压法液化提纯技术
- ❖ 项目范围：工艺生产装置及配套的辅助生产设施
- ❖ 综合能耗：71.021kg标油/吨CO₂

山东齐鲁石化工程有限公司

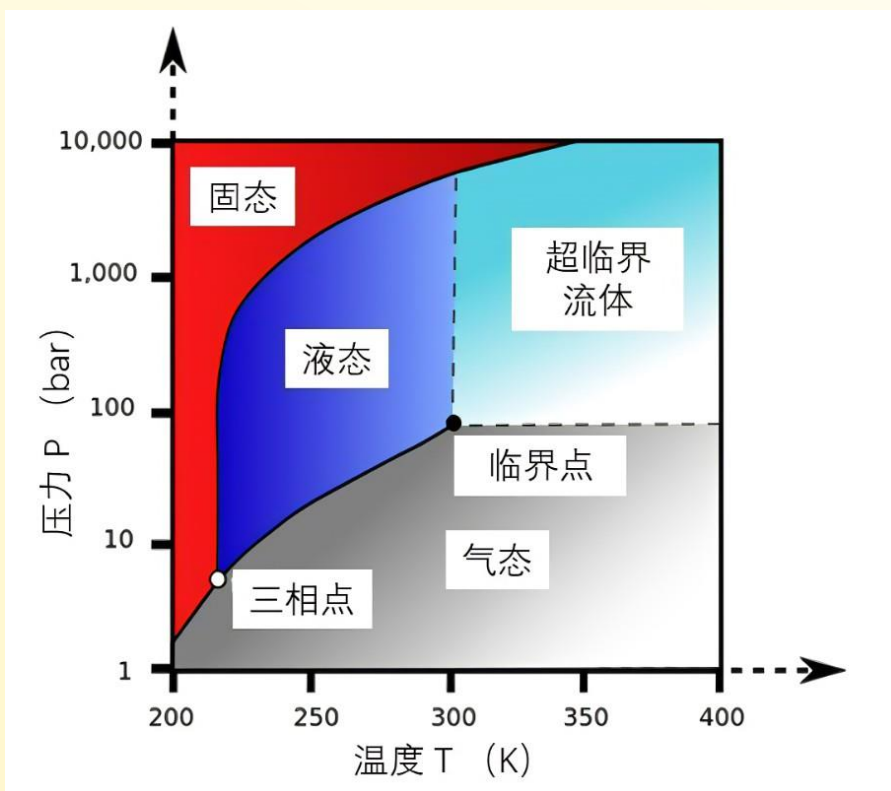
SHANDONG QILU PETROCHEMICAL ENGINEERING CO. LTD



工程主项一览表

主项名称	主要设备
压缩单元	原料压缩机组
液化提纯单元	含干燥、液化、精馏和新风补充
制冷单元	含丙烯制冷机组和溴化锂冷水机组





上图可分四个区：1：液态区；2：汽态区；3：气态区；4：超临界状态。

当温度小于31°C时可以划分1和2两个区，以饱和蒸汽压曲线为分界线。当温度大于31°C时，为气态，但当压力大于7.38MPa时为超临界状态。

二氧化碳在三相点和临界点之间的任何温度下均可以用加压冷却法液化，这是工业化液化二氧化碳的理论基础。



齐鲁石化二氧化碳回收项目特点



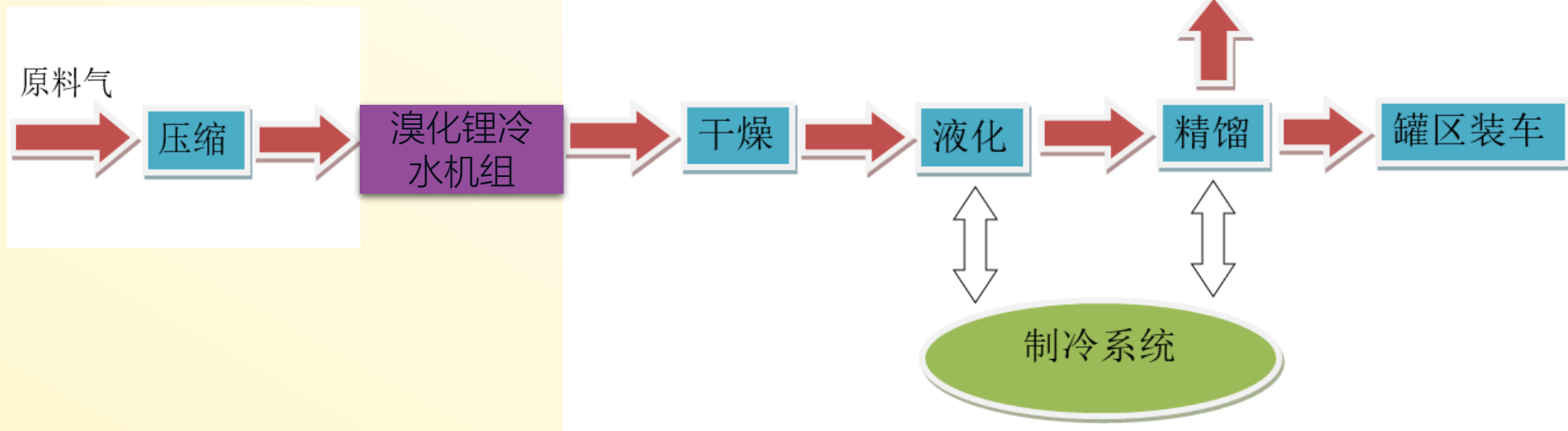
- 1) 二氧化碳原料纯度高，在90%（mol）以上，属于宝贵的富二氧化碳气资源。
- 2) 液态二氧化碳产品纯度要求在99%（mol）以上。

由以上特点可知，二氧化碳原料纯度高，在2.3MPaG操作压力下，-25℃时即可液化；产品纯度要求高，需要低温储存和公路运输。

因此，本项目选择中压法液化提纯的工艺技术是合适的，该工艺路线流程短、能耗低、投资省。



工艺流程概述



本项目采用了中压法液化提纯技术，将富含CO₂的尾气原料压缩至2.4MPaG左右，经溴化锂冷水机组冷却后经干燥脱水、液化进入精馏塔提纯，在塔底可得到浓度99%(mol)以上的液态CO₂产品。塔顶不凝气补充空气后送现有RCO系统处理。

创新发展



本项目工艺生产装置分为压缩、液化提纯、制冷及新风补充等4个单元。

1) 压缩单元

进入装置的低压尾气原料由原料压缩机增压至2.4MPaG左右，经溴化锂冷却至8℃送往液化提纯单元。

2) 液化提纯单元

在本单元原料气先进入干燥系统深度脱水，然后进入二氧化碳液化器。干燥系统脱除的水份返回上游净化装置回收利用。

原料气在液化器经丙烯冷凝后部分液化。气相和液相分段进入提纯塔精馏，在塔底可获得纯度99%(mol)以上的二氧化碳液体产品，送至罐区储存和装车。提纯塔顶部冷凝器排出的不凝气，经与进料换热回收冷量后进入新风补充单元。



3) 制冷单元

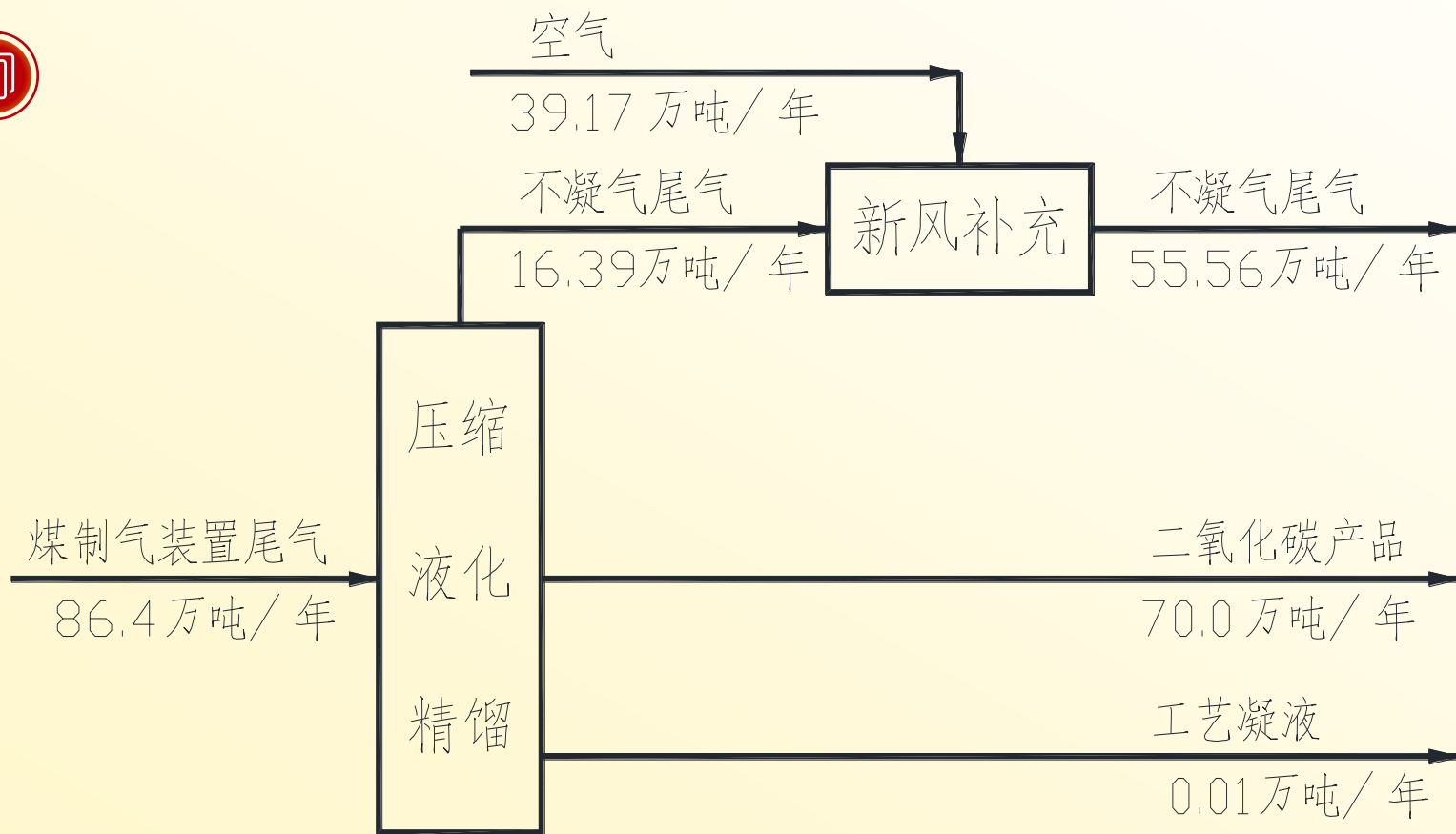
本项目在生产过程中，液化器和提纯塔顶冷凝器的工艺物料冷凝温度分别为-30℃和-41℃，冷量由生产装置的制冷单元提供。

制冷单元压缩机采用1台汽驱离心式压缩机，以丙烯作为制冷剂。

4) 新风补充单元

液化提纯单元的不凝气尾气中一氧化碳含量为约21000mg/Nm³，远远超出了淄博市临淄区排放限值200mg/m³（《关于印发《全区工业企业一氧化碳综合整治专项行动》的通知》临环字[2019]28号）的规定，因此该不凝气尾气需要进入第二化肥厂煤制气装置的尾气催化氧化系统进行处理。

根据RCO装置的进料要求，在本单元先补入40000Nm³/h的空气，然后再将其送入RCO系统，去除CO后高空排入大气。





总图布置

本项目位于齐鲁分公司第二化肥厂厂区内，不需要新增征地。项目占地分为生产装置区、罐区及装车设施区、公用工程改扩建区三部分。

- 1、生产装置区及其专用配电室位于第二化肥厂现有煤焦库的南侧空地上。
- 2、罐区及装车设施区位于厂区的东南侧现有空地上。
- 3、公用工程改扩建区主要为循环水场扩建，在现有第三循环水场的西侧。

本项目占地面积约 9418m^2 ，其中二氧化碳装置区约 5724m^2 ；罐区约 2140m^2 ，汽车装车设施约 871m^2 ，循环水站改造 683m^2 。



绿色低碳

创新发展



储存运输

一、原料

本装置需原料86.4万吨/年，通过管道由齐鲁分公司第二化肥厂煤制气装置直接送入。

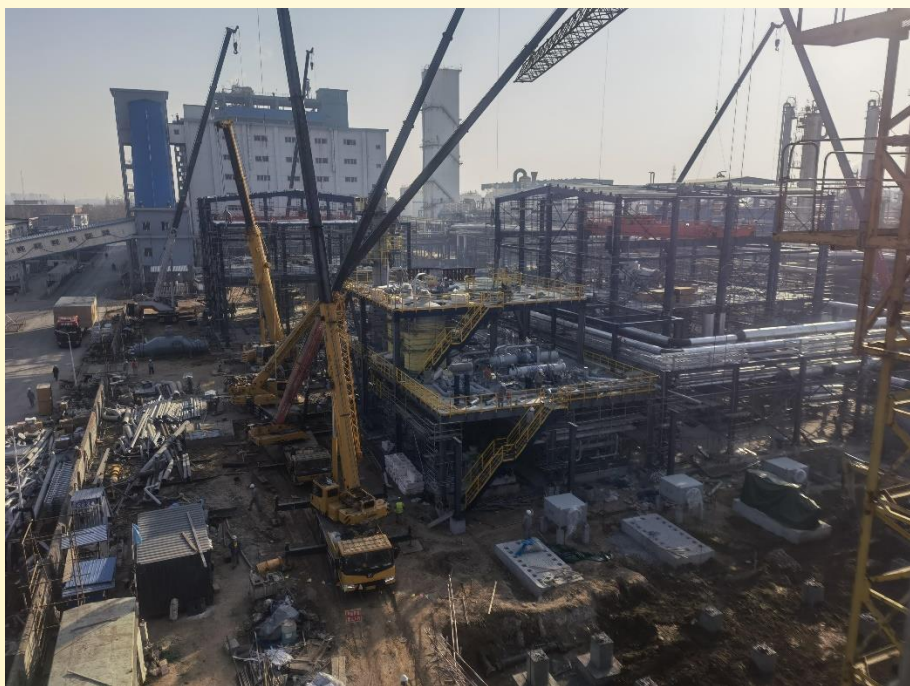
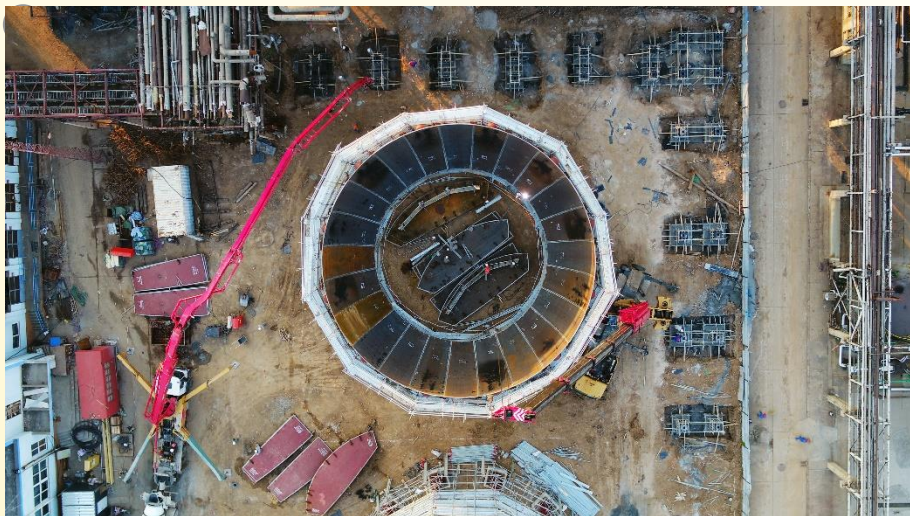
二、产品

1、本项目年产液体二氧化碳100万吨，新建3000m³二氧化碳球罐2个，贮存天数3.6天。液体二氧化碳产品采用公路运输/长输管道送至胜利油田分公司。

2、本项目每年产生0.01万吨凝液，经过管道返回上游煤制气净化装置。

三、装车鹤位

根据实际情况，本项目设置装车鹤位14个。



山东齐鲁石化工程有限公司

SHANDONG QILU PETROCHEMICAL ENGINEERING CO. LTD





山东齐鲁石化工程有限公司

SHANDONG QILU PETROCHEMICAL ENGINEERING CO. LTD

创新发展



目前，齐鲁石化百万吨级二氧化碳捕集示范装置运行稳定。二氧化碳捕集、驱油和封存既解决了企业的减碳问题，又提高了原油采收率，增加了原油产量，取得了减排和增油的双重收益。装置投产，产生了重要的环境效益。本项目为石油石化企业生产与城市建设、环境保护之间的矛盾提供了解决方案，成为贯彻黄河流域生态保护和高质量发展战略，展现绿色发展的一道亮丽风景线。

齐鲁石化百万吨级二氧化碳捕集示范装置的成功建设，打通了百万吨级二氧化碳捕集全流程，形成了一套完整可靠的技术路线，主要设备全部实现国产化，积累了大量技术数据。同时，百万吨级二氧化碳捕集示范装置的建成投产，积累了丰富的工程项目建设经验，为石油石化企业绿色低碳、可持续发展提供了技术支撑，为打造低成本、低能耗、安全可靠的二氧化碳回收和资源化利用技术提供了可复制的典型案例，将促进二氧化碳在更广领域、更深层次的工业化利用。

绿色低碳
创新发展



山东齐鲁石化工程有限公司
SHANDONG QILU PETROCHEMICAL ENGINEERING CO. LTD

感谢您的观看！

汇报人：齐剑

汇报时间：2024-8-23