

面向 CO₂ 低温精馏的制冷工质优选研究陈林涛 林名桢 徐豪泽 牛雨霏 石佳 朱墨翰
山东石油化工学院

DOI:10.32629/etd.v6i7.18250

[摘要] 面向CO₂低温精馏的制冷需求,本文回顾了制冷剂发展脉络,系统对比常用制冷剂的热力学及安全特性。并利用Aspen HYSYS模拟不同CO₂含量进料下的冷剂循环量与压缩功耗。结果表明,R507虽然循环量较高、压缩机功率较大,但装置投资和年运行费用适中,且危险性较小,不需要配套设计单独的消防系统。因此,设计CO₂低温精馏制冷装置时推荐选用R507。

[关键词] CO₂精馏; 制冷装置; 制冷剂; 设计; 影响因素

中图分类号: TB61+2 **文献标识码:** A

Study on Optimal Selection of Refrigerants for Low-Temperature CO₂ DistillationLintao Chen Mingzhen Lin Haoze Xu Yufei Niu Jia Shi Mohan Zhu
ShanDong Institute of Petroleum and Chemical Technology

[Abstract] To meet the refrigeration demand of low-temperature CO₂ distillation, this paper reviews the evolution of refrigerants and systematically compares the thermodynamic and safety characteristics of commonly used fluids. Aspen HYSYS simulations of different CO₂ feed compositions show that, although R507 requires a higher circulation rate and compressor power, its capital and annual operating costs are moderate and its hazard level is low, eliminating the need for a separate fire-fighting system. Consequently, R507 is recommended for CO₂ low-temperature distillation refrigeration units.

[Key words] CO₂ distillation; refrigeration unit; refrigerant; design; influencing factors

引言

二氧化碳是全球温室气体排放的主要成分之一,对全球气候变暖产生了显著影响。对排放的二氧化碳进行高效回收与再利用,不仅是减少温室气体排放的关键举措,更是应对全球气候变化、推动可持续发展的重要途径^[1-5]。在现有的碳捕集、利用与封存(CCUS)技术中,精馏提纯技术是一种比较行之有效的方法。然而,这一过程的核心环节——二氧化碳的冷却与液化,离不开高效可靠的制冷装置。制冷装置的性能直接决定了二氧化碳液化的效率和能耗水平,进而影响整个CCUS系统的经济性和可行性,而决定制冷性能的关键因素则是制冷剂的选取。

基于此,本文系统梳理了几种常见制冷工质的性质及筛选准则,并通过模拟计算确定了最适宜的制冷工质。

1 制冷系统工艺流程描述

蒸汽压缩制冷系统工艺流程如图1所示。来自冷凝器的制冷剂液体分成两路:一路流经节流阀,压力降至中间压力,由换热器管程流入经济器;另一路直接进入经济器壳程。流经节流阀的液体流量通过经济器回气过热度调节节流阀的开启度进行控制,并且流过节流阀后成为低温两相制冷剂,在换热管内与管外的高温液体制冷剂进行热交换,成为过热蒸汽,直接进入压缩机

补气口。而壳程制冷剂形成的过冷液体流经系统供液阀,供液至蒸发器。过冷液体吸收蒸发器内冷却介质的热量而气化,从而降低冷却介质的温度达到制冷的目的;气化后的气态制冷剂和蒸发器来的高压制冷剂被压缩机压缩成高温高压蒸汽,经冷凝器冷凝放出汽化潜热成为饱和液。

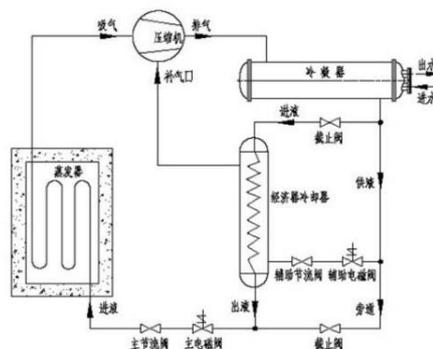


图1 蒸汽压缩制冷系统工艺流程

2 制冷剂的发展历程

制冷剂的发展历程可以划分为四个阶段,每个阶段都与当时的科技水平、安全需求以及环保政策紧密相关。

第一阶段(1830-1930)为“可用即可”的萌芽期: 早期制冷系统以乙醚、氨(NH₃)、二氧化碳(R-744)、二氧化硫(SO₂)等天然或工业副产物作为循环工质, 依赖蒸汽压差驱动相变传热; 然而其高毒性(TLV-TWA<25ppm)、低自燃温度(AIT<200℃)及腐蚀性(铜蚀>100mg/cm²·h)显著限制了热力学性能发挥与系统安全边界。

第二阶段(1930-1990)进入“安全至上”的化学合成制冷剂时期: Thomas Midgley等以氟氯烷烃(CFC-11/R-11、CFC-12/R-12)及氢氯氟烃(HCFC-22/R-22)为代表的卤代烃家族问世, 凭借零燃烧极限(LFL→∞)、优异的热物性(COP≈4.5)与化学惰性(饱和蒸汽压曲线平滑)迅速取代天然工质, 却伴随平流层臭氧耗竭(ODP>0.8)与光化学寿命过长(τ>100a)的隐患。

第三阶段(1990-2010)为“保护臭氧层”的强制转型期: 在《蒙特利尔议定书》的强制履约框架下, 全球加速淘汰ODS清单物质, 氢氟烃(HFC-134a、HFC-410A、HFC-407C)凭借ODP=0成为过渡主流, 同时跨临界CO₂(R-744)、氨(R-717)及碳氢化合物(R-290、R-600a)等天然工质因极低ODP与优良传热系数(k>5000 W·m⁻²·K⁻¹)重新回归; 然而HFC类工质的高GWP(>1000)触发气候风险阈值, 促使行业启动二次替代。

第四阶段(2010至今)迈入“低GWP”的新时代: HFO-1234yf、HFO-1234ze(E)等不饱和氟烯烃凭借GWP<1、大气寿命<10d成为汽车空调与热泵首选; 跨临界CO₂循环结合喷射器增效与并行压缩技术, 将系统COP提升至4.0以上; R-290(丙烷)等A3类可燃工质则通过微通道换热器与泄漏监测传感器实现充注量<150g的安全边界。当前制冷剂选型需在ODP、GWP、LFL、ASHRAE安全等级、TEWI(总当量变暖影响)及LCCP(全生命周期气候性能)等多维指标间动态优化, 行业正由单一工质替代转向系统级碳足迹整体最小化。

3 目前常用制冷剂的介绍

常见的制冷剂目前主要有氨制冷剂、氟利昂制冷剂、丙烷制冷剂以及二氧化碳制冷剂。

其中氨制冷剂目前是使用时间最长的制冷器, 具有极好的热力性能, 凝固温度为-77.7℃, 标准蒸发温度为-33.3摄氏度, 常温下的冷凝压力为1.1~1.3mp, 单位标准容积制冷量为520kcal/m³, 氨制冷剂具有较高的制冷系数, 粘性小, 密度小, 流动阻力小, 较易获得, 价格低廉。但是氨制冷剂在应用中也存在许多问题。首先, 氨制冷剂易燃易爆, 具有刺激性气味, 空气中氨的浓度达到一定程度时, 会对人体造成危害, 刺激呼吸道和眼睛等。而且, 应用氨制冷剂可能会在经济性方面处于劣势, 因为使用氨制冷剂需要配套淋水设施以及完善的通风系统, 还需要经常排放系统中的空气及其他不凝性气体。在制冷系统中, 氨制冷剂通过在蒸发器内吸热蒸发, 将被冷却物体的热量带走, 然后在冷凝器中放热冷凝, 完成制冷循环。其工作压力适中, 使得制冷系统的设计和运行相对较为容易。氨的价格相对较低, 而且来源广泛, 这使得它在经济上具有一定的竞争力。与一些人工合成的制冷剂相比, 氨对环境的友好程度较高, 它不会破坏

臭氧层, 温室气体排放也几乎可以忽略不计, 符合当前环保的要求。总之, 氨制冷剂以其高效、经济、环保等优点, 在制冷行业中占据着重要的地位, 并且在未来仍将是一种具有发展潜力的制冷剂。

氢氯氟烃类主要包括R22、R123、R141b、R142b等, 虽然这类物质对臭氧层有一定的破坏作用, 但其破坏力不到R11的十分之一。正因如此, 氢氯氟烃类产品是目前氯氟烃类的主要过渡性替代品, 这体现了制冷剂正向着绿色环保的方向发展, 绿色环保也逐步成为评价制冷剂性能的一个重要指标。R22因其适应温度范围大、无毒、不易燃等特性, 目前正被广泛应用。

氢氟烃类主要包括R134A(R12的替代制冷剂)、R125、R32、R410A、R152、R507等。其对臭氧层几乎没有破坏, 破坏系数为0, 但是它对全球变暖的影响极大, 约为二氧化碳的2000倍。

丙烷是一种碳氢化合物, 它的化学性质稳定, 是一种无色气体, 分子量44.9, 其结构简单, 因此化学性质稳定, 但具有可燃性(爆炸极限2.1%-9.5% 体积浓度)。因此在使用丙烷作为制冷剂的时候, 需要进行防爆处理。同时需要添加空气分离器, 及时排除系统中的空气, 其沸点为-42.1℃, 适用于中温制冷场景, 无需特殊处理; 丙烷价格较高。其临界温度为96.8℃, 远高于常温, 可在亚临界循环下运行, 冷凝器无需承受超临界压力(区别于CO₂的跨临界循环), 系统压力适中(冷凝压力约1.4-1.8MPa, 低于R22的1.6MPa)。其单位容积的制冷量为245kJ/m³(蒸发温度-20℃), 其ODP值为0, GWP值为3, 环境友好性碾压HFCS, 碳足迹几乎为零, 符合“碳中和”目标。丙烷的能效比(COP)在中工况下可达3.5-4.0, 优于多数HFCS制冷剂; 丙烷作为天然气和石油炼制的副产品, 回收技术成熟(回收率>95%), 对全生命周期环境影响极低。

4 制冷剂的优选

考虑上述各种制冷剂的性质, 分别选取了不同制冷剂氨、典型氢氟烃类(R507)和丙烷, 计算了不同二氧化碳流量条件下压缩机功率和制冷剂流量的变化关系, 分别如表1、图2和图3所示。

表1 不同二氧化碳流量对不同制冷剂流程压缩机功率以及制冷剂流量的影响

二氧化碳流量(kg/h)	制冷剂	压缩机功率(kW)	制冷剂流量(kg/h)
3425	氨	169.23	1068
	R507	211.42	13000
	丙烷	186.4	4559
5078	氨	250.9	1583
	R507	313.5	19280
	丙烷	276.3	6760
7991	氨	394.9	2492
	R507	493.4	30340
	丙烷	434.8	10640

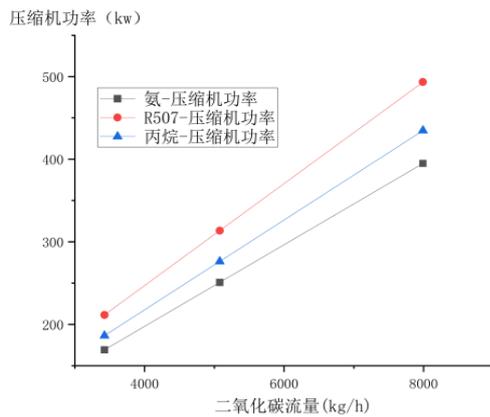


图2 二氧化碳流量与压缩机功率的关系

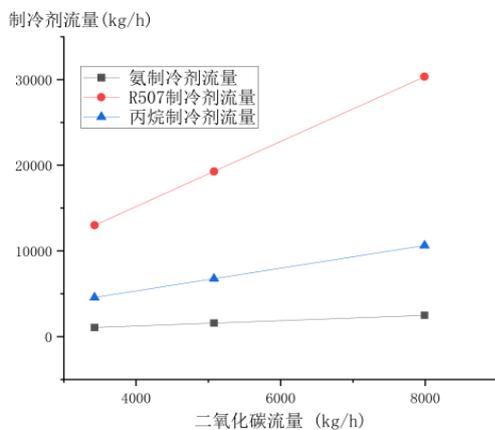


图3 二氧化碳流量与制冷剂流量之间的关系

表2 制冷方案对比表

项目	氨制冷	R507	丙烷
标准沸点/°C	-33.3	-	-42.2
毒性	有毒	无毒	无毒
可燃性	易燃	不可燃	易燃
爆炸极限	15.8-28		2.1-9.5
ODP(臭氧耗损潜值)	0	0	0
GWP(全球变暖潜值)	<1	3985	20
工艺介质冷却温度/°C	-20	-20	-20
制冷剂蒸发温度/°C	-25	-25	-25
二氧化碳流量kg/h	3245		
制冷机组轴功率/kW	170	212	188
制冷机组投资(万元)	132	150	306
年运行费用/万元	135	152	162

通过表2的数据以及对比制冷剂的性质可以得出对于冷却二氧化碳工质而言:采用丙烷进行制冷,丙烷制冷机组运行费用高,经济性不好,而且制冷性能一般,因此不选择;采用氨制冷虽然效果好,但由于需要进行防爆以及排空气系统等配套措施,由于电厂的危险系数大,属于重大危险源,因此后期的运行以及维护管理方面难度大。综上所述,推荐选择R507制冷机组作为制冷剂进行制冷,不仅对环境的破坏程度小而且还可以降低发生危险的可能性^[6-10]。

5 结论

5.1 对面向CO₂低温精馏的制冷系统工艺流程进行了详细的介绍。

5.2 详细叙述了制冷剂的发展历史和典型制冷剂的性质。

5.3 利用模拟计算得出了冷却不同二氧化碳含量情况,典型制冷剂的R507、氨以及丙烷的用量和相应的压缩机功率,最终得出,在设计面向CO₂低温精馏的制冷装置时,制冷剂宜选用R507。

【参考文献】

[1]Castro-Muñoz Roberto;Zamidi Ahmad Mohd;Malankowska Magdalena;Coronas Joaquín n.A new relevant membrane application:CO₂ direct air capture (DAC)[J].Chemical Engineering Journal,2022,446(P2).

[2]Kammerer S.;Borho I.;Jung J.;Schmidt M.S..Review:CO₂ capturing methods of the last two decades[J].International Journal of Environmental Science and Technology,2022,20(7).

[3]刘克峰,董卫刚,胡雪生,等.推动二氧化碳捕集、输送、应用和封存发展的政策和举措[J].化工进展,2025,1-22.

[4]许宁波.冷库制冷工艺存在的问题及对策分析[J].时代农机,2017,44(7):62.

[5]谷鑫,李雪柏,王晓雪,等.卫生应急保障冷库温度波动较大的原因分析与对策探讨[J]中国医学装备,2017,14(152):4.

[6]宋瑞琨.滑冰场制冷系统中二氧化碳制冷技术研究[J].科技视界,2024,14(21):20-23.

[7]侯富民,滑雪,王海涛,等.制冷剂回收技术发展综述[J].冷藏技术,2025,48(01):1-8+39.

[8]张朝晖,王若楠,高钰,等.由制冷剂替代历程探究产业新时期发展之路[J].制冷与空调,2023,23(1):1-10+15.

[9]徐贺.二氧化碳装置优化改造运行总结[J].化肥设计,2024,62(01):34-35.

[10]杨哲林,刘志刚.二氧化碳液化技术总结[J].氮肥技术,2023,44(01):6-7+22.

作者简介:

陈林涛(2006--),男,汉族,山东临沂市人,本科在读,研究方向:CCUS。