煤化工生产中二氧化碳的来源及减排技术研究

默利虎（内蒙古福流能源科技有限公司，内蒙古　呼和浩特　010020）
徐慧丽（内蒙古常盛制药有限公司，内蒙古　呼和浩特　010200）

摘　要：国内煤炭资源较为充足，对于以往煤化工产业，随着其产能过剩问题变得更为显著，使得一些新煤化工产业得以诞生，也就是煤制生物柴油、天然气以及乙二醇等。在煤炭清洁使用方面，新型煤化工为非常关键的领域，在产能以及技术储备上存在着较大的现实意义。实际上在煤化工生产中会释放大量的二氧化碳，从而会影响到生态系统，针对煤化工生产过程，本文介绍了二氧化碳形成、分离以及排放特征，对二氧化碳减排以及化学使用给出了一些有关的对策，希望能够促进煤化工产业取得更大的发展，可以为相关人士提供借鉴。

关键词：二氧化碳排放；生成过程；二氧化碳利用；生态环境；煤化工产业

众所周知，中国为第二大经济体，随着市场经济的不断进步，在一些能源及其产品上有了更大的需求，当然煤炭也不例外。伴随科技的快速发展，使得煤化工工艺得到进一步完善，无论是产量还是质量，都获得了显著的提高，这在很大程度上也推动了行业的发展。实际上，生产过程中会释放大量的二氧化碳，这不利于行业的长远发展，因此，应当强化研究二氧化碳减排技术。

1 煤化工工业与发展

就现如今的煤化工产业来讲，它包含着诸多方面的内容，比如煤制烯烃、合成氨与芳烃等。在以往煤化工产业中产能过剩相对突出，很多产品产能处于领先地位，从总体上来看，存在着供大于求的现象，产业结构不够科学，竞争力有待提高。国内资源的特点是：贫油、富煤，原油被大量耗用，更加依赖于进口。现如今，我国发展更加需要石油，在油价相对高的背景之下，煤化工产业取得了较大的进步，在示范工程上得到了更多的投入，产业规模不断扩大，技术革新力度变大，在一些领域重要技术取得了突破，比如煤制油以及烯烃，建成了很多体型较大的化工设备。在煤炭清洁使用上，煤化工产业是非常关键的领域，凭借着诸多的优势，原料所需投入较少，来源渠道较多，从而取得了不错的发展；无论是产能储备还是技术储备，都存在着较大的现实意义。煤化工存在诸多特征，能耗较高，污染较大，当对煤炭进行加工处理时，会形成很多的氧化氮类物质及二氧化硫，产生酸雨等；在行业发展过程中，二氧化碳排放成为了主要的障碍。根据有关的初步目标，今年煤制油产能会实现 3000 万 t/a，煤制甲醇以及烯烃，产能依次达到 800 万 t/a、6000 万 t/a。根据二氧化碳排放量测算，达到以上产品生产所释放的二氧化碳会大于 2 亿 t。显而易见，该产业的发展会给生态系统带来较大影响，在项目审批上已是核心的制约因素。实行二氧化碳减排与使用分析，研发低二氧化碳排放的技术，为产业竞争的要点。

2 煤化工二氧化碳排放与特点

在煤化工生产过程中，二氧化碳排放与物料平衡规律有关，现如今还没有从源头上得到有效处理。以元素组成来分析，在煤炭构成中，H/C 原子比处于 0.2~1 的范围，而对于石油的，则介于 1.6~2 之间。所以，在通过煤化工产品进行取代时，需合理调节原子比，此过程中超过二分之一的碳，会以二氧化碳的形式形成，同时进行大量的释放。

2.1 二氧化碳的生成过程

2.1.1 源于煤制甲醇生产

此过程中包含着诸多的环节，甲醇的产生、气体的净化，二氧化碳一般源于气化环节。当含有一定氧气与水蒸气时，会使得气化反应得以形成，此过程会出现下述反应：

$C+O_2 \rightarrow CO_2$，$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$

另外当生产甲醛时，对于氢气以及一氧化碳，要确保二者的摩尔比处于 2 上下。而通过煤气化所获得的气体，它的摩尔比不超过 2，所以要把一些一氧化碳通过水煤气进一步转换，从而形成氢气以及二氧化碳，这样可以符合甲醇合成需要，在这一过程中也会形成一定的二氧化碳。

2.1.2 煤间接液化生产

该工艺由多个过程所构成，也就是费托与精制，在费托合成中有着以下的反应式：

$2CO+2H_2 \rightarrow CH_4^+$ 水，$2CO \rightarrow C+CO_2$

此过程中的二氧化碳一般源于两步，也就是自气化以及合成，气化中所形成的二氧化碳同甲醇合成的差不多；费托合成中会形成一定的二氧化碳，通常源于变换以及歧化反应。

2.1.3 煤制烯烃生产

在此过程中包含着多个环节，如煤气化以及甲醇合成。二氧化碳一般源于以下过程，也就是气化以及合成过程，二氧化碳的形成同甲醇过程类似。

2.2 二氧化碳分离与排放

2.2.1 排放量分析

在煤化工生产中会排放很多的二氧化碳，此次研究将年产 60 万 t 煤制烯烃当作例子，每一年大概会消耗

320 万 t 煤炭，释放 424 万 t 二氧化碳，图 1 所示为二氧化碳排放过程。以上二氧化碳的排放气体中，净化设备所释放的二氧化碳浓度相对高，在总的排放量中约占到二分之一左右。根据相关的预测，每合成 1t 烯烃会释放 7.4t 二氧化碳，每合成 1t 丙烯会释放 5.2t 二氧化碳。

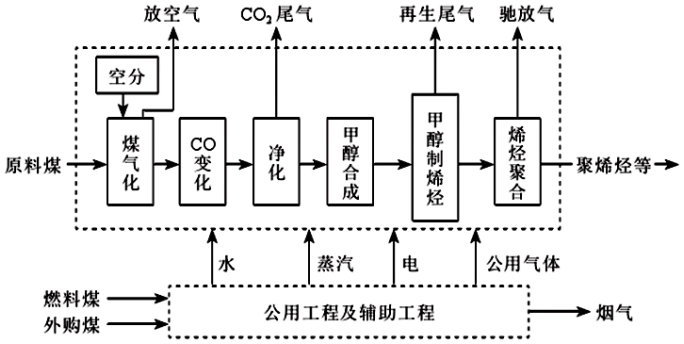

图 1　二氧化碳排放过程

2.2.2 排放源分析

煤化工所形成的二氧化碳需借助分离工序脱出，一般会选择低温甲醇洗工艺，具体而言，当温度介于 –35℃ ~–55℃之间，通过气化气中二氧化碳以及硫化氢，能够溶解于甲醇物性开展分离。变换气在降温之后，进到吸收塔，通过甲醇洗涤吸收，进一步来除去硫化氢以及二氧化碳等组分，经过塔顶引出净化气，随之送到后续工段。当甲醇富液完成减压处理，在闪蒸的过程中将形成很多气体，比如氢气以及二氧化碳，通过塔底流出的富甲醇，也会被放在汽提塔中。在这之中，通过闪蒸也会产生大量的二氧化碳气体，基于塔顶可以获取优质的产品气，基于塔的底部也将获取到含有少量二氧化碳的富硫化氢甲醇溶液，在对其进行加热处理之后，还要将其放在热再生塔。在其中获得相应的酸性气，通常情况下，将其送到回收工段。贫甲醇在通过加压以及换热之后，送到吸收塔再次使用，在有效处理甲醇废液的基础上，将其排出。对于低温甲醇洗单元来讲，它常常要借助丙烯单元等供应冷量，并且塔底需蒸汽供应热量，在该单元中蒸汽消耗为常见的能耗。在洗工段所释放的尾气中，大部分为二氧化碳，其次是氮气，约占到 14% 左右，还存在一定的一氧化碳、氢气以及水。就二氧化碳以及氮气而言，能够处于液化状态，根据沸点的差异实现分离；含量不多的甲醇、硫化氢等，采取吸附干燥的手段能够达到去除的目的，显而易见，对于尾气中的二氧化碳，是易于达到回收的。

2.2.3 二氧化碳排放特点

二氧化碳排放存在自身特征，首先，工艺中的二氧化碳排放浓度大，包含能源利用引起的燃烧以及工艺排放。在燃烧排放中又包含燃料气排放以及煤燃烧排放，排放浓度通常不高；工艺排放通常源于合成气净化阶段，排放浓度相对大，通常情况下，二氧化碳体积能够介于 65%~95% 之间。其次，分布相对统一，以单个排放源来看，它的排放浓度较高。不一样的煤化工过程，所形成的二氧化碳排放量存在一定差异，但是就体型较大的煤化工设备而言，排放量均大于百万吨，在总的排放中，工艺排放约占到二分之一，同时排放源较为集中。因为工艺二氧化碳已富集，所以只要一定的投入以及操作，就能够实现提纯。工艺二氧化碳排放浓度相对大，有着突出的成本优势，特别是基于纯氧的煤化工工艺，在二氧化碳分离上所需费用不高。

3 二氧化碳减排的必要性

就我国煤炭资源来看，有着非常多的储量，在世界中还名列前茅，但是在石油及天然气资源就相对较少，根本达不到我国现代化需要。对此，在建设煤化工产业时，应最大限度地补充石油资源，缓解在资源方面的不足，弥补经济发展空缺，从而促进经济持续发展，增强综合国力，有效实现国民生活需要。然而基于煤化工深入发展之下，还会出现一系列废气及污水等现象，这会导致恶劣的生态污染问题，特别是实际进行生产时，将产生诸多二氧化碳气体，从而产生温室效应，进一步造成厄尔尼诺问题，减少粮食产量，所以，在建设煤化工产业的过程中，应最大限度地减排二氧化碳，对生态环境开展科学保护，推动煤化工产业顺利建设，全面增强我国的综合国力，推动和生态环境的协调建设。

4 减排技术与措施研究

因为工艺二氧化碳排放浓度较大，所以可应用于原料生产，或当作别的化学品来使用。

4.1 二氧化碳减排技术

4.1.1 发展低碳型工艺，降低二氧化碳排放

在化工产品加工方面，将煤以及天然气当作原料，因为碳氢比的不一样，有着原料耦合的可能性。在以天然气生产甲烷时，其中的合成碳氢比相对大，一般要借助外部二氧化碳实现补碳处理；而煤制甲醇工艺中，合成气需释放很多的二氧化碳，在科学配比的基础上，能够提高对二氧化碳的使用率，减少煤化工工艺中的二氧化碳排放。对于共气化工艺技术来讲，氢气同一氧化碳的比例，已能够达到 1~1.5 的范围，同时能够灵活调节碳氢比，在该项技术作用之下，可以有效使用富氢气体，在防止氢源被浪费的同时，也能够减少二氧化碳排放。

4.1.2 将氮气当作煤粉输送气源

无论是在煤制甲醇设备还是在煤制氢设备，二氧化碳都为废气，为降低其排放同时提高使用率，可对高浓度的二氧化碳进行压缩处理，在此之后送到煤气化设备，以当作下料以及吹扫气来使用，这样有助于二氧化碳的转化，从而形成一氧化碳气体，同时能够减小氮气供应负荷，降低氮气含量，有利于对氢源的回收使用。

4.1.3 利用气化技术

将二氧化碳 + 氧气当作气化剂，能够借助气化焦炭从而获取纯度较高的一氧化碳，这为一项行之有效的制气技术，一般可以将以下两种物质当作原料，也就是无烟煤以及石油焦，采取连续气化的手段，实现对一氧化碳气体的合成。当对煤化工工艺的二氧化碳进行回收时，

采取这一项技术，有助于降低对二氧化碳的排放，同时尽可能使用煤炭，避免出现浪费资源的情况。

4.2 二氧化碳化学利用技术

4.2.1 食品级以及工业级

在现代化工业中二氧化碳为一种不可缺少的原料，它可被运用于多个领域，比如冶金以及食品。根据相关的预测，针对食品级二氧化碳的需求来看，将大于 200 万 t/a。对于新型煤化工来讲，在合理设置净化提纯设备的基础上，可以实现对二氧化碳尾气的提纯，不但能够生成工业级二氧化碳，还能生成食品级二氧化碳，可以当作副产品来销售，不但能够降低二氧化碳排放，也可以创造可观效益。

4.2.2 二氧化碳捕捉封存与驱油

通过二氧化碳捕集以及地质封存，有助于达到减排的目标，在应对气候改变方面，为一项行之有效的手段。地质封存通过捕集二氧化碳，同时把它注进地层里，达到二氧化碳同大气的隔离。现如今，封存二氧化碳的地层场所较多，比如采煤层以及气田等。

4.2.3 生产化工产品

现如今，通过二氧化碳来合成化工产品，在该行业领域已是一项重要的研究内容，一般包含二氧化碳制烯烃与甲醇等。第一，二氧化碳制备甲醇。当下 CRI 企业已研发了二氧化碳同氢气生产甲醇的技术，同时开展了推广运用，示范设备已达到了可靠运转。在国内也研发了借助二氧化碳以及氢气来产生甲烷的技术。第二，二氧化碳甲烷重整。二者的合成气设备已于国内某基地达到可靠运行。第三，生产可降解塑料。该项技术的研究，已处于产业化环节，并且实现了万吨级的生产线。就以上二氧化碳使用技术来讲，关键在于氢气所需投入较少，利用太阳能以及风能合成氢气，同时和二氧化碳使用进行融合，将会存在一定的潜力。

4.2.4 其他技术

借助生物技术同时在光合作用之下，对二氧化碳实行转化从而产生能源，有助于处理二氧化碳资源化使用，这为一项行之有效的途径。现如今，通过微生物来吸收二氧化碳，同时实施资源化使用已被人们高度重视，借助藻类物质来吸收二氧化碳，并且把藻类合成生物柴油，已是一项重要的研究内容，当下此工艺还处在中试环节，在微藻制油方面所需投入较高，想要达到产业化的目的，需要持续攻破技术瓶颈。

4.3 再使用技术

伴随科技以及工艺的进步，针对二氧化碳的化学特性，相关企业可以进行再开发使用。目前，二氧化碳的再利用可以体现于诸多方面，比如添加剂以及灭火剂。另外，当对干粉煤进行运输时，常常会选用二氧化碳，进一步来取代氮气，在煤浆生产过程中通过对二氧化碳的使用来取代水，这也得到了大力的推广，更为关键的是，能够降低二氧化碳排放。关于二氧化碳的再使用，现如今超临界萃取为一项重要的研究内容，运用上易于进行操作，无论是分离还是回收都并不复杂，运行所需时长较短，萃取效果较为理想。对于二氧化碳可以将其看成萃取剂，性质较为稳定，能够很好满足临界需要，同时便于获得，经济性较高，有着较大的发展空间。

4.4 化学转化技术

煤化工生产过程中可加以考量二氧化碳的性质，采取化学手段对其实行转化，从而形成别的物质，然后再进行使用，达到尽可能使用碳氢原子的目的，这即为二氧化碳化学转化。根据光合作用来分析，它实际上是一种化学转化。现如今该项技术一般是通过对二氧化碳的使用，进而来合成系列化工产品，比如硼砂以及羟基等。目前在二氧化碳化学转化中，通过二氧化碳来合成降解塑料，为一项重要的研究内容，在一些欧美国家，该技术已达到了规模化生产，由于被诸多因素的约束，比如合成效率不高，所需投入较多等，所以国内关于此技术的研究，该处于小量生产环节，对此，很多部门以及机构正加大研究力度。二氧化碳化学转化的运用，存在较大的环保以及社会效益，因此有必要强化研究，以便能够达到规划生产的目的，尽可能降低二氧化碳排放。不局限于上述的转化技术，还能够通过二氧化碳催化合成化工原料，这一般体现于利用二氧化碳合成甲醇以及脂类等，这样的化工产品存在较高的附加值，需要进一步研究。

5 结论

因二氧化碳排放浓度较高，发展煤化工产业一定程度上会影响到生态系统，在项目审批方面已是一项关键的制约因素；在煤化工生产中，进行二氧化碳实质减排方面的研究，创新相关的低排放技术，会是产业竞争的核心要素。就单个排放源来讲，会释放很多二氧化碳、浓度较大，从捕集以及使用上来看，有着较为突出的成本优势。煤化工二氧化碳使用包含耦合转化，通过对二氧化碳气体的应用，将其当作煤粉输送气源，对于二氧化碳以及氧气，将二者当作气化剂来使用等。

参考文献：

[1] 王月平 . 煤化工工艺中二氧化碳排放与减排分析 [J]. 化工管理 ,2021(05):41-42.

[2] 张维斌 . 论述煤化工工艺中二氧化碳减排技术 [J]. 化工管理 ,2020(07):108-109.

[3] 汪伟 , 赵彦 . 对煤化工二氧化碳减排技术的探讨 [J]. 低碳世界 ,2020,10(01):31-32.

[4] 曹玉慧 . 煤化工工艺中二氧化碳减排技术研究 [J]. 化工管理 ,2019(26):190-191.

[5] 王莉君 . 一种液化分离二氧化碳净化工艺 [J]. 中国新技术新产品 ,2019(16):52-53.

[6] 巩旭 . 煤化工工艺中二氧化碳减排技术 [J]. 化工设计通讯 ,2019,42(05):8.