

“温室效应与二氧化碳减排”专题报道导读

温室效应引起全球变暖,近 5 年来地球平均温度上升了 0.2℃,上升速度比以往正常情况提高了 100 倍,预计今后变暖速度将更快。按此趋势发展下去,将出现气候异常,产生厄尔尼诺、拉尼娜现象,导致严重的自然灾害,对人类生命、健康和财产造成重大损失,后果不堪设想。二氧化碳是主要的温室气体,其减排将会有效遏止温室效应。本期刊出的“全球变暖与二氧化碳减排”一文,全面系统地介绍了二氧化碳的主要排放途径、可能引起的严重后果和减排的有效手段;“二氧化碳矿物碳化固定的技术进展”,对二氧化碳矿物碳化固定的工艺路线、所用原料及其强化措施的研究现状作了详细评述;“化学链燃烧技术的研究现状及进展”,介绍了一项洁净、高效的新一代燃烧技术,可从源头实现二氧化碳的减排;“以二氧化碳和焦为原料生产低氢、低氮一氧化碳”,则介绍了通过二氧化碳化学利用实现减排的一个有效方法。欢迎读者关注本专题报道。

——本刊编委:邝生鲁

专论与评述

全球变暖与二氧化碳减排

邝生鲁

(武汉工程大学湖北省新型反应器与绿色化工重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:CO₂是人类活动中排放量最大的温室气体。对 CO₂产生的温室效应机理以及发展趋势进行了分析,指出 CO₂浓度的上升呈指数函数增加,对全球气候和生态环境产生重大的深远的负面影响,《京都协议书》的生效给我国带来挑战和机遇。粗放型经济增长模式将导致我国 CO₂减排压力日益增加,必须发展新型高效的 CO₂分离回收技术、CO₂封存技术、固定源和流动源的减排 CO₂工艺技术,提高能效和新型能源技术等。利用 CO₂作为一种碳资源合成附加值较高的化工产品或材料是最困难也是最有意义的长期减排目标。对我国 CO₂减排提出了若干建议。

关键词:二氧化碳;温室效应;减排

中图分类号:TQ-9

文献标识码:C

文章编号:0253-4320(2007)08-0001-12

Global warming and carbon dioxide mitigation

KUANG Sheng-lu

(Hubei Key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Carbon dioxide is the most one of “greenhouse effect” (GHE) gases in human activities. By analyzing the mechanism of it causing GHE and its tendency, it is pointed out that the increasing of its concentration by exponential function will make a great negative influence on the global climate and environment. The enforcement of the Kyoto Protocol brings both chances and challenges to China. The extensive development of economy also causes pressure from carbon dioxide mitigation, and the technologies to efficiently capture, recover and separate, mitigate carbon dioxide from fixed sources and flowing sources must be developed, with the technologies for increasing efficiency and new-type of energy. Using carbon dioxide to synthesize chemicals with highly added value is the most difficult thing as well as the most significant target in the long-term migration. Some advice are also given for mitigation of carbon dioxide in China.

Key words: carbon dioxide; global warming; mitigation

世界经济正强劲增长,人口已达 68 亿,科技突飞猛进的发展大大提升了人类的生活质量,城市化、全球化正广泛展开,这一切将推动着巨额的能源消费。与此同时,人类惊异地发现,无节制地向大气排放 CO₂ 等温室气体会使全球变暖,对地球生态环境

产生了深远的负面影响。因此,在满足日益增加的社会经济发展和人民生活需要的能源消费的同时,又使大气中 CO₂ 浓度保持在一个可以接受的水平,这是一项十分困难而又具有挑战性的任务,必须全球协作共同努力去实现这一战略性目标。为此,笔

者认为可从 3 个方面入手:一是兑现《京都议定书》上规定的承诺;二是改变能源结构、产业结构、产品结构和人民生活方式,提高能源利用效率,开发非矿产、可再生能源,进一步控制人口数量;三是建立有效的适合各种场所的分离回收 CO₂ 的一整套创新技术,CO₂ 封存技术,固定源和流动源减排 CO₂ 工艺技术和利用 CO₂ 作为碳资源循环加以利用,可使地球在因 CO₂ 引发生态环境危机到来之前制止这种灾难的发生。减排 CO₂ 工艺技术将为社会、经济和生态的持续发展找到一条可供选择的最佳途径。

1 温室效应对生态环境的负面影响及发展趋势

1.1 温室效应

温室效应是由地球、大气层和太阳相互作用而产生的。太阳可视为表面温度为 5 800 K 的黑体,它不断发射 0.15 ~ 4.0 μm 波长的光,并以 0.475 μm 辐射最强,它们通过大气传到地球表面,为陆地和海洋吸收。与此同时,地球也会辐射近红外到远红外的光,最大辐射波长为 11 μm 左右。若无大气,太阳与地球的相互辐射达到平衡,地球产生 250 K 稳定温度状态。若存在大气层,大气中的 CO₂、N₂O、CH₄、HFC_s、PFC_s、SF₆ 等气体会强烈吸收红外辐射。以 CO₂ 为例,它的吸收带在 2.7、4.3、12 μm 和 18 μm 附近,主要集中在 11 ~ 14 μm,所以,CO₂ 对太阳较短的波透明,却吸收地球辐射波能量,CO₂ 与其他一些物质在地球上空形成一层“玻璃”,这种让太阳辐射通过又阻碍地球热的发射,使地球与外层空间形成一巨型温室,大气被加热,地球变暖,这种现象称为温室效应(GHE),产生这种效应的气体称为温室气体(GHG)。

温室效应也有正面作用,它是地球生命演化的必要条件。地球未出现原始植物前,大气中 CO₂ 含量大于 90%,几乎无 O₂,是一种死寂状态。当植物出现后产生了一个古老而又最伟大的化学反应——光合作用。在太阳光作用下,CO₂ 与 H₂O 反应生成动物生存必需的 2 种物质,即 O₂ 和食物,大气成分也发生了根本的变化,并使 CO₂ 质量分数保持在 270×10^{-6} 。工业革命后,CO₂ 浓度急速升高,达到目前的 390×10^{-6} ,每年排入大气的 CO₂ 达 290 亿 t,其中 50% 停留在大气中。按此速度,2100 年 CO₂ 浓度将达 $(560 \sim 780) \times 10^{-6}$,温室效应将更为强烈。研究表明,对南极冰床内核进行分析,总结出 CO₂ 浓

度与温度变化的相关性数据。CO₂ 同位素组成和大气中 O₂ 含量的减少,表明大气中 CO₂ 的增加主要是由于化石燃烧以及森林破坏过程中有机碳氧化所致,前者占 80% 左右,对温室效应贡献最大。大气中 CO₂ 浓度增加 1 倍,地表温度上升 1.5 ~ 4.5℃。

大气中的 CO₂ 有 2 个来源,一是有机质为细菌等分解,地幔运动和火山喷发,以及人与动物呼吸,属自然来源。二是工业、交通、人类生活各个方面所放出,属人为来源,其中主要是化石燃料燃烧产生。控制能源消费、节约能源是减排 CO₂ 的主要途径。

1.2 温室效应对生态环境的负面影响

温室效应对地球生态环境产生一级、二级等深远的负面影响。

第 1 级影响:全球变暖,地表温度上升。过去 100 年地表温度上升 0.3 ~ 0.6℃。近 5 年来,地球平均温度上升 0.2℃,比正常情况提高了 100 倍。预计,2050 年地球平均温度将达 16 ~ 19℃,超过以往变暖速度。

第 2 级影响:气候异常,气候带改变,产生厄尔尼诺、拉尼娜现象。地表升温使水的蒸发量加大,高山雪线上移,一些大江大河将断流而面临枯竭,危及人类生存。由于干旱使地球荒漠化、沙化和草原退化,引发沙尘暴,一些物种消亡,农作物减产,导致饥荒,外来物种入侵加剧,生物多样性丧失,引发多种疾病流行。干旱会诱发森林和草原大火,造成生态环境恶化。地球变暖使北冰洋的冰变薄、缩小和融化,储存地球 2/3 淡水的南极冰盖将断裂、退缩,破坏海洋生态平衡,海平面的上升将使一些地势较低的沿海城市和岛国淹没,海水入侵地下水和江河,使饮用水发生困难。大气中 CO₂ 含量的上升会使海洋 pH 下降,破坏海洋生物生存空间,由 CaCO₃ 构成的壳或骨骼的浮游生物和珊瑚虫将溶解而死,以它为食物和栖息场所的鱼类面临危机,影响人类鱼蛋白的来源。气候异常可使海水蒸发量加大,使暴风雪、热带风暴、暴雨洪涝灾害和泥石流频发,对人类生命财产造成重大损失。气温上升引起的热浪使心脏病和呼吸系统疾病死亡率上升,传染病流行加剧。

根据联合国气候变化问题政府间研究小组(IPCC)在 2001 年评估中预测,在 1990—2100 年全球平均地表温度将提高 1.4 ~ 5.8℃,这种提速是过去 1 万年中未曾遇见的。海平面上升 9 ~ 88 cm。2004 年美国五角大楼向布什提供绝密报告称:“今后 20 年,全球气候变化对人类构成的威胁胜过恐怖主义,

这是一种非常独特的国家安全威胁,因为没有任何人拿着枪指着你,这种威胁无从控制”。

1.3 温室气体增长态势

温室效应破坏性不仅局限于上述负面影响,更严重的是温室气体不是按线性规律递增,而呈现指数加速增长的趋势。随着世界经济的快速发展,人口的增加和人民生活水平的提高,对能源需求将不断增大,会产生更多的温室气体,并造成以下次生影响:①需要更多的电力用于空调制冷,而电厂将放出更多的 CO₂。②地表温度上升引起干旱,导致森林大火频发,产生更多 CO₂,并且由于森林破坏使吸纳 CO₂ 能力下降,间接增加了 CO₂ 的产生。为了抗旱而抽取地下水后,不仅使地面下沉,还会使地表更干旱,有机质储碳量等进一步减少。③环境温度上升使卡诺循环低温热源温度上升,使热机效率下降,为达到原先的正常效率,同一车间、同一设备、同一工厂和同一产品将会花费更多燃料,放出更多 CO₂。④海洋升温有可能减少吸纳 CO₂ 能力,北半球永久冻土层融化过程中又会放出数十亿吨的 CO₂ 和 CH₄。⑤化石燃料燃烧放出 CO₂ 同时又会产生碳黑气溶胶,它们覆盖在南极冰盖上,使太阳光吸收增加,进一步加剧冰川融化。⑥在排放 CO₂ 过程中(化石燃料燃烧、生物体的燃烧和无机氮肥使用)会产生另一温室气体 N₂O;在地表升温中,一些水稻田、沼泽地将放出更多 CH₄,而 CH₄ 对温室效应贡献率为 15%。

上述人为因素以及人为因素导致的自然因素均会导致温室气体排放加剧。依此下去,将会达到一个临界点,形成一个恶化循环,控制温室气体浓度将变得更为困难。全球应尽快达成共识,把一些协议纲领落实到行动中,找寻研发出减排 CO₂ 的新技术、新工艺和新产品。

2 《京都议定书》带来的挑战和机遇

2.1 《京都议定书》

1992年《联合国气候变化框架公约》(UNFCCC)获得通过。1997年12月149个国家和地区的代表在东京召开《UNFCCC》缔约方第3次会议,并通过旨在限制发达国家温室气体排放量及抑制全球变暖的《京都议定书》。《京都议定书》规定,在2008—2012年期间,所有发达国家排放的 CO₂ 等6种温室气体的数量,要在1990的基础上年均削减5.2%,而发展中国家依照“共同但有区别的责任”原则,制定自愿

削减温室气体的排放目标。其中美国削减7%,欧盟8%,日本6%,加拿大6%,东欧为5%~8%。美国为全球温室气体排放量最大的国家,曾于1998年签署此协议。但2001年3月布什政府以“减少温室气体排放会影响美国经济发展”和“中国、印度和巴西等国也应承担减排和限排温室气体”为借口,拒绝批准《京都议定书》。

2002年8月30日,我国向联合国交存了《京都议定书》的核准书,2002年9月3日我国政府宣布已批准此议定书。2005年2月16日《京都议定书》正式生效,这是一个具有法律约束力的旨在防止全球变暖而要求减排温室气体的条约,标志着人类在保护地球生态环境方面又迈出重大一步。

2.2 各国的减排情况

虽然美国并未在《京都议定书》上签字,但以美国为基地的一些大公司,如杜邦(Du Pont)、壳牌(Shell)、罗门哈斯(Rohm and Haas)、BP等公司均属世界气候变化公约成员。拜耳(Bayer)公司因近10年间在气候保护方面的成就获“低碳排放先导奖”,从20世纪90年代初到现在已将温室气体排放降低了60%以上。美国有140个城市将执行《京都议定书》,到2010年加州将减排11%,到2020年将减排25%。美国在减排研究方面着眼于政策研究、大气研究、燃料电池、热引擎、磁流体动力学与聚变反应,推广整体煤气化联合循环(IGCC)发电技术、海洋处置 CO₂ 技术等。最近美国政府从能源安全和生态方面考虑提出乙醇燃料达到汽车用油20%的目标。英国则开发再生能源、节能、热电联产,降低运输部门消耗和住宅隔热等方面进行减排。挪威致力回收与处置 CO₂ 的研究。日本投入巨资进行研究,以建立低 CO₂ 排放的城市和地区的结构、低 CO₂ 排放的交通运输系统、低 CO₂ 排放的产业结构,低 CO₂ 排放的能源供应结构和低 CO₂ 排放的生活方式。

2.3 减排机制

《京都议定书》也规定了灵活的履行方式,其中重要的是市场运作的“联合履行”、“清洁发展机制”和“排放交易”3种机制。

(1)联合履行指允许承担减排义务的国家在运作成本较低的另一个承担减排义务的国家投资,旨在减少 CO₂ 排放的项目,并将此由减排额返回投资国,用此抵扣其减排义务。此机制只适用于发达国家之间进行。

(2)清洁发展机制简称 CDM(Clean Development

Mechanism),指允许发达国家与发展中国家联合履行。发达国家提供资金与技术,在无减排义务的国家实施减排项目。由此获得额外的低成本减排量作为回报,帮助其实现减排义务,对发达国家 CDM 提供了一种灵活履约机制。对发展中国家通过 CDM 项目可获得资金资助与先进技术,实现可持续发展,有利于发展中国家最终实现《UNFCCC》目标。

(3)排放交易指某一国家排放量低于条约规定标准,其剩余额度可出售给完不成规定义务的国家。

上述机制是鼓励发达国家与发展中国家开展“双赢”合作项目,使全球生态环境大有改观。

2.4 面临《京都议定书》的挑战与机遇

2.4.1 挑战

《京都议定书》已生效。由于第 1 阶段不要求我国减排,对我国经济不会造成直接影响。据估算,2010 年发达国家排放 CO₂ 将降至 32%,2020 年进一步降至 29%。我国 1990—2001 年排放 CO₂ 净增量为 8.23 亿 t,占世界同期增加量 27%,预计 2020 年排放量要在 2000 年基础上增加 1.32 倍,这个增量比全世界在 1990—2001 年总排量还要大。2025 年我国 CO₂ 排放总量将超过美国,居世界第 1 位,CH₄、N₂O 的排放也居世界前列;第 2 阶段我国不可能再享受免减排待遇,如果我国不采取行动,世界减排任务也不可能完成,一些发达国家和一些小岛联盟发展中国家将会对我国施加巨大压力,若处理不当,将影响我国的国际形象和地位。

我国经济仍快速发展,粗放式高消耗、高排放、低产出的增长方式并未得到有效遏制,产业结构、能源结构的调整是一个缓慢的过程,不可能快速到位,只能作为中长期目标逐步实现。城市化、生活质量和人们能源消费水平的提高将刺激能源需求显著增长,可再生能源的利用仍属起步阶段。CO₂ 分离回收处置的关键技术还有待突破。所以,CO₂ 排放量不可避免将大幅度增长,在社会经济增长的同时又履行减排工作的庄严承诺是一件十分困难而不得不面对的现实问题。

2.4.2 机遇

《京都议定书》的生效给我国带来了挑战,同时也带来了机遇。

(1)有利于改善我国的生态环境。我国生态环境脆弱:土地荒漠化每年扩展 2 460 km²;洪涝干旱严重;易受海平面上升的威胁,自然灾害威胁大,《京都议定书》的实施将有利于改善我们的生态环境。

(2)促进我国循环经济的发展,走全面协调可持续发展的道路,促进 CO₂ 的回收与处置,推动 CO₂ 作为一种资源的利用。

(3)我国承担减排义务后会对电力、化工、钢铁、建材、交通运输等高 CO₂ 排放企业制定新的限排标准,并与国际接轨,使这些企业在数量和规模上受到限制,将高消耗高排放企业淘汰出局。促进产业结构调整,并提高能源利用率,积极发展优质能源,改善能源结构。

(4)为我国经济发展和生态保护获得所需的资金与技术。《京都议定书》的目标是在全球 2012 年减少 50 亿 t CO₂ 排放,其中有一半必须依赖 CDM 为主的碳交易实现。中国可以提供世界 CDM 项目一半以上,估计 30 亿~50 亿美元的 CDM 来自中国,而中国将成为碳交易主战场,化工企业是受益者。

3 CO₂ 的分离与回收

减排 CO₂ 的重要技术是将各种行业、各种工艺中排出的 CO₂ 加以分离与回收,以利于 CO₂ 的封存和应用。

3.1 液相吸收法

3.1.1 物理吸收法^[1]

(1)加压水洗。该方法设备流程简单,不需用热量和较贵的溶剂。但该方法 CO₂ 回收率低,水循环量大,电耗高,属被淘汰的方法。

(2)Fluor 法。用碳酸丙烯酯(PC)作吸收剂,对 CO₂、H₂S、有机硫有较大溶解能力,净化后 CO₂ 含量最低可达 0.2%。该法已用于上百个合成氨厂和天然气净化厂,是我国应用最多的脱 CO₂ 方法之一,其价格低、安全。

(3)NHD 法(Seloxol 法)。用多组分的聚乙二醇二甲醚作溶剂,已广泛用于天然气、煤气、合成气等工艺中脱 CO₂ 和脱硫。如德士古水煤浆气化的煤气脱 CO₂,天然气和煤为原料的大型氨厂的脱 CO₂,醋酸厂 CO 中脱 CO₂ 等。

(4)Purisol 法。以 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂。我国已引进 Lurgi 公司以重油为原料生产甲醇时合成气净化技术,净化后 CO₂ 体积分数可达 0.1%,H₂S 为 10⁻⁶级。

(5)Rectisol 法(低温甲醇洗)。室温下甲醇对 CO₂ 溶解度是水的 5 倍(低于 0℃为 5~15 倍)。所以,甲醇是优良溶剂,工业上已用于合成氨、甲醇合成气、城市煤气的脱碳脱硫。该法具有吸收能力强、

净化度高、溶剂循环量小、再生能耗低、吸收剂价廉和流程简单等优点。缺点是毒性强、对设备材质要求高、保冷要求也高。

物理吸收法的选择性较低,分离效果并不理想,回收率低。该法的优点是能耗低,溶剂可用闪蒸再生,一般可在常温下操作。

3.1.2 化学吸收法

(1)热钾碱法。以高浓度 K_2CO_3 水溶液为吸收剂,加入哌嗪、硼酸、二乙醇胺、氨基乙酸等活化剂可提高吸收反应速度、降低再生热量,加入 V_2O_5 作为防腐剂。该法成本低,是国内外应用最广的脱碳方法。

(2)烷基醇胺法。该法利用碱性有机胺吸收酸性气体 CO_2 ,常用的吸收剂有一乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、三乙醇胺(TEA)、二异丙醇胺(ADIP)、甲基二乙醇胺(MEDA)和二甘醇胺等^[2]。

① MEA^[3-4] 法。MEA 与 CO_2 反应为 $2HOCH_2CH_2NH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons [HOCH_2CH_2NH_3]_2CO_3$, 在 20 ~ 40℃ 时反应向右进行,放出热量。升温到 104℃,反应逆向进行,溶液再生。该法反应快,吸收能力强,但存在腐蚀严重,蒸汽消耗大和 MEA 损失等缺点。可以通过加入缓蚀剂、活性胺和采用浓 MEA 工艺以达到防腐降低能耗。目前该方法已用于烟道气脱碳。

②DEA 法。该方法已用于天然气脱碳、脱硫。

③ADIP 法。该方法可脱 CO_2 、 H_2S ,基本无腐蚀,吸收能力强,溶液循环量小。

④MDEA 法。该方法以 MDEA 和哌嗪为吸收剂,此法净化度高, CO_2 体积分数低,低于 0.1%,同时也可脱除 H_2S 。该法具有吸收能力强,热耗低,再生 CO_2 纯度高(>99%),溶剂损失少,腐蚀小等特点,是世界上最具有发展前途的方法,目前已用于大、中、小型氨厂。

⑤混合胺法^[5]。该方法用 MEA、MDEA 混合溶剂作为吸收剂,可提高吸收速度。

(3) Amisol 法。该法以甲醇和 MEA 或 DEA, ADIP 等为吸收剂,属物理-化学吸收法。它吸收能力强,易再生,再生温度低,可用低品位废热。主要用于煤、重油为原料制合成气的净化。

(4) Sulfinol 法。该法是以环丁砜-醇胺作吸收剂,已广泛用于天然气、炼厂气和合成氨的脱 CO_2 、脱 H_2S ,缺点是蒸汽消耗量比热钾碱法低,吸收剂价格高,吸收过程会降解。

(5) 喷氨法^[6-8]。化肥生产中常用氨水吸收

CO_2 生产碳铵,用氨水也可吸收烟道气中的 CO_2 。该方法的脱除效率和吸收容量均优于 MEA 法,脱除率达 99%。此法生成的各种盐可作混肥,这样不仅脱除了 CO_2 ,混肥还可将 CO_2 固定到土地和植物有机体内。

上述液相吸收法各有优缺点,在选择时应根据生产原料、加工方法、副产 CO_2 用途、吸收速度、吸收容量、吸收剂成本、适用的工况条件、操作难易程度、腐蚀性、吸收解吸循环稳定性以及热耗、能耗等因素综合考虑。尤其是能耗,高能耗分离法意味着高排放 CO_2 ,这种方法便无减排意义。通常大型天然气合成氨厂用节能型 Benfield、Selexol 和 MDEA 法,我国以煤为原料的中型氨厂利用改良热钾碱法、NHD、碳酸丙烯酯和 MDEA 法。

3.2 吸附分离法

利用固体吸附剂的吸附/解吸方法分离 CO_2 ,它分为物理吸附和化学吸附 2 种类型,可采用变压吸附(PSA)、变温吸附(TSA)和真空吸附(VSA)3 种方式,已广泛用于化工和石化行业中 CO_2 的回收与纯化。

发电系统的烟道气 CO_2 排放量大,温度高(140 ~ 600℃)。常规液相吸收法、吸附分离法、低温分离法必须将烟道气降温,这将给发电厂减少 13% ~ 37% 的净发电量带来损失。为此,必须开发高温吸附剂。

碳基吸附剂^[9]、活性氧化铝^[10]、沸石类^[11]对 CO_2 属物理吸附,升高温度吸附量明显下降。水滑石类^[12](HTLcs)是一种带阴离子的层状结构材料,400℃时 CO_2 吸附量为 0.95 mmol/g,文献[13]用改性水滑石,200℃时吸附量为 0.896 mmol/g,这类吸附剂在多次吸附/解吸循环后吸附量会下降,还有待进一步改进。

Nakagawa 等^[14]提出一全新高温吸附剂,即用 Li_2ZrO_3 吸附 CO_2 ,反应为:



该反应的理论吸附量为 28.7% (质量分数,下同)。在 450 ~ 680℃,实际吸附量可达 25%。文献[15]不采用高温煅烧法,而采用液相共沉淀法制备 Li_2ZrO_3 更为简便。同时也提出用 Li_4SiO_4 作吸收剂,吸收速度和吸收能力均有提高。此法将 CO_2 转化为固态 Li_2CO_3 ,这样便于运输与储存,加热可再生,可解吸出高纯 CO_2 。由于该方法吸附量大,体积膨胀小,经 18 次循环后吸附量下降 1.1%,是目前最有发

展前景的技术^[16-18]。

金属氧化物与 CO₂ 反应可实现 CO₂ 分离^[19], 采用 CaO 吸收的理论吸附量为 78.6%, 但须克服吸收后体积变大、微孔堵塞、难以扩散到内部进一步反应等缺点。另外, 再生温度为 800 ~ 900 °C, CaO 易烧结, 影响吸收能力。可以通过对沉淀 CaCO₃ 进行改性和采用负载型 CaO/Ca₁₂Al₄O₃₂^[20] 提高空隙率和抗烧蚀性能。在 700 °C, 50 次循环中吸附量均可达到 40% 以上。利用包硅改性纳米 CaCO₃^[21] 使分解温度下降 200 °C, 分解的 CaO 吸附容量在 600 °C 时具有最大吸附容量, 有较好吸附稳定性。因此, CaO 吸附剂在电厂脱 CO₂ 是我们重点关注的技术之一。

3.3 化学循环燃烧

化学循环燃烧 (Chemical-looping Combustion, CLC) 是用载氧体 (如 NiO 系, Fe₂O₃ 系, CuO 系, CoO 系和 Mn₂O₃ 系) 促进燃烧技术^[22-23], 其装置由空气反应器和燃烧反应器组成。载氧体金属在空气反应器中进行氧化, 从空气中分离出 O₂, 空气中过剩的 N₂ 和 O₂ 从旋风分离器顶端排出, 携带 O₂ 的载氧体进入燃烧反应器, 释放出的 O₂ 与燃料进行还原反应, 金属氧化物还原为金属, 再进入到空气反应器中循环使用。产物为 CO₂ 和 H₂O, 放热与吸热反应热量之和等于燃料与空气燃烧的发热量。该技术可使电厂热效率提高到 60%, 而 CO₂ 排放能耗降至 0.33 kg/(kWh), 反应产物 CO₂ 不用其他方法分离就可获得纯 CO₂, 分离成本和能耗低, 是适用于大流量、低浓度 CO₂ 烟道气中分离 CO₂ 的方法之一。

3.4 空气分离/烟气再循环法

烟道气中含 CO₂ 浓度低, 质量分数约 15%, 因而浓集 CO₂ 需花费巨大能量, 如用 MEA 回收 CO₂, 使电厂输出功率下降至 35%。若采用纯氧燃烧提高燃烧温度, 在提高热效率的同时, 使烟道气中 CO₂ 含量达 95%, 此时, 可不用或少用其他吸收和分离技术, 就大大节省了能源, 同时也简化了废气处理系统和减少 NO_x 排放。空气分离存在能耗问题, 但比纯 MEA 回收费用下降 20%, 电厂热效率提高了 3%, 不用额外功即可回收 100% 的 CO₂, 纯度达 90%。

3.5 膜分离法

利用高聚物中空纤维作膜材料分离 CO₂, 已用于天然气中的脱碳。它适应于 CO₂ 质量分数大于 20% 的气流, 投资与操作费用只有胺吸收法的 50%。该方法结构紧凑, 操作简单, 对环境影响小,

但使用温度不超过 150 °C。对于烟道气, 正在开发的有有机膜, 如 Pd 膜^[24]。采用膜分离法可从燃气中分离 H₂ 而浓缩 CO₂。

3.6 低温蒸馏法

CO₂ 临界温度为 30.98 °C, 临界压力为 7.375 MPa, 所以易液化。低温蒸馏法可获得液态 CO₂, 液态 CO₂ 便于运输和储存、回收率高、纯度也高。该方法的缺点是能耗高。Davy Mckee 公司开发出 N₂/CO₂ 低温蒸馏-吸收法, 可回收质量分数为 90% 的 CO₂, 纯度达 97%。

3.7 电化学法

Winnick^[25-26] 利用熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 膜可从太空飞行舱的空气中分离出 CO₂, 并对 MCFC 应用于烟道气中分离 CO₂ 进行研究。OSAKA 和 BP 公司也进行了类似研究。该法成本低, 每吨 CO₂ 仅 20 美元。他们也提出用电流从导电性物理溶剂脱 CO₂ 的方法以及氧化还原法^[27]。

4 CO₂ 封存

将分离回收的 CO₂ 通过各种封存方法达到减排目的。目前, 以 CO₂ 为原料生产的化学品、塑料和肥料等仅利用极少量的 CO₂ (质量分数 < 1%)。所以, 封存是解决 CO₂ 减排的重要途径。

4.1 生态封存

陆地上的森林、植被、土地微生物、草原、农作物、苔原和沼泽湿地、海洋藻类每年吸收 5.5 G ~ 7.3 Gt CO₂。可通过大规模植树造林, 增加绿化面积, 并适当调整种植结构, 种植含油量高、含淀粉高的作物, 这是理想的封存方法。该方法优点是成本低、不用耗能, 而且生产出无净排放 CO₂ 可再生能源。可实现碳资源的循环利用, 达到 CO₂ 减排和提供能源的目的, 是一举两得的良策。

4.2 深海封存

深海中 CO₂ 含量低于 0.1 kg/m³, 远未达到溶解度 40 kg/m³ 的饱和值。所以, 海洋是巨大的 CO₂ 吸收库, 可容纳 40 000 Gt 的 CO₂。在 500 m 的深海, 在 10 °C 和 5 MPa 下, CO₂ 呈液态。在 3 000 m 深海, CO₂ 密度比水大, 而沉入海底。目前在技术上还无法将 CO₂ 送入 3 000 m 的深海。目前的研究重点是將 CO₂ 注入海水, 再送到 400 m 深海处, 它会沉入海底, 生成 CO₂ · 6H₂O、CO₂ · 8H₂O 笼状物, 在海底形成永久性 CO₂ 湖。该法有巨大潜力, 也是较价廉的封

存方法之一,但要继续对海水可能酸化对海洋生态造成的影响加以研究。

4.3 地质封存^[28]

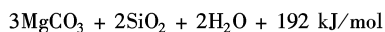
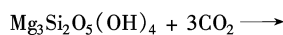
将 CO₂ 回注入采空的油气田、煤层和地下盐水层。估计全球衰竭的油气田封存容量达 9 230 亿 t, 相当于全球化石燃料发电厂 125 年排放的 CO₂ 量, 这一方案也可使美国石油探明储量 214 亿桶提高到 892 亿桶。

西方石油公司和 BP 公司计划将 Carson 炼厂产生的 CO₂ 注入油田, 年注入 400 亿 t CO₂, 定于 2011 年投厂。地下盐水层也可用于 CO₂ 封存, 据估计, 美国以这种方式可封存 5 000 亿 t CO₂。

地质封存也存在一些问题:①封存难度大, 若封存 10 亿 t CO₂ (占全球年排放 CO₂ 的 3.5%, 就需每天运 480 万 m³ 的气体, 相当于全球每天运油量的 1/3; ②CO₂ 有可能渗入地下淡水, 并使之酸化, 导致重金属溶入; ③影响地表土壤的组成; ④由于 CO₂ 回收分离回注将使电厂效率下降, 用电成本上升; ⑤有可能存在泄露等问题。地质减排在我国还未得到充分重视, 研究很少。我国有 500 多个报废煤矿井, 可储存 CO₂ 潜力很大。2003 年, 中国与加拿大合作开发煤层气和 CO₂ 地质封存的技术。

4.4 CO₂ 矿物封存

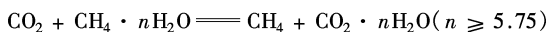
采用碱基硅酸盐矿与 CO₂ 反应, 生成稳定的碳酸盐量, 可实现永久封存。Seifritz^[29] 和 Lackner^[30] 提出的这一方法, 反应为:



增加 CO₂ 压力, 减少固体颗粒直径, 加入一定量碳酸氢盐可提高碳酸化率。

4.5 CO₂ 置换天然气水合物

Ebinuma^[31] 提出 CO₂ 置换天然气水合物技术, 反应为:



CO₂ 比 CH₄ 对 H₂O 有更大亲和力, 反应向右进行, 这样既封存了 CO₂ 又开发了天然气能源, 具有经济与环保的双重价值。

5 一些大排放源的减排

5.1 固定源 CO₂ 减排

5.1.1 电力生产

电力生产中排放 CO₂ 占人类总排放量的 30%。大型化工与石化联合企业均有电厂, 其特点是单点

固定排放源, 我国煤电占 80% (世界平均煤电为 40%), 常规电厂效率仅为 32% ~ 35%。为了大规模减排 CO₂, 可采用燃煤预处理、增大机组容量、开发先进的燃烧循环、以 LNG 代煤发电、采用大型高参数汽轮机和燃气轮机、将热力学循环与电化学联合、多联产系统和回收 CO₂ 新技术等, 使电厂效率大为提高, 达到大规模减排 CO₂ 目的。其发展方向是:

(1) 亚临界发电系统。发电效率 $\eta = 38\%$ 。

(2) 超临界发电系统。 $\eta = 40\% \sim 42\%$ 。

(3) 超超临界发电系统 (USC)。 $\eta = 50\% \sim 55\%$ 。

(4) 整体煤气化联合循环系统。 $\eta = 42\%$, 减排 CO₂ 25%, 预计今后可达 $\eta = 50\%$, CO₂ 减排 50%。若采用天然气进行燃气轮机循环, $\eta = 52\% \sim 58\%$ 。

(5) 整体煤气化-燃料电池联合循环 (IGMFC) 系统。MCFC 不用贵金属, 可用 CO 为燃料, η 比 IGCC 高, 达 45% ~ 53%, 预计 2015 年 η 达 60%。

若用天然气重整 (SRM) 与 MCFC 联合, $\eta = 60\% \sim 70\%$, 接近 CO₂ 零排放目标。

能源技术最古老的梦想之一就是用煤直接发电而不经燃烧过程, 直接碳燃料电池 (DCFC) 就是实现这个梦想的装置。用煤制成 DCFC 碳电极, 碳直接转化为 CO₂ 而无需进行重整。阳极单产物仅为 CO₂, 有利于分离。其优点是碳的体积能量密度很高, 达 20.0 kWh/L, 超过 H₂、CH₄、Li、Mg、汽油、柴油, 其次是没有熵变, 转化效率达 80% 以上, 这是世界上最有希望的能源技术之一^[32]。

(6) 多联产系统。多联产是能源领域降低能耗、物耗和减排 CO₂ 的重要方向。有燃 CH₄ 的冷、热、电联厂, 生物质冷、热、电联厂, 燃煤冷、热、电联厂, 化工产品与冷、热、电联厂。如甲醇、合成气、热、电联厂, 可使能耗下降 22.6%, CO₂ 排放量也下降 22.6%。

(7) 热-电换能器 (AMTEC)。一种新型非旋转发电设备——碱金属热-电换能器, 是将热转化为电的热机, $\eta = 43\% \sim 45\%$, 若将 AMTEC 与汽轮和燃气轮机联合, η 将提高 10%, 可与燃料电池媲美。

(8) 磁流体发电 (MHD)。MHD 是另一种由热转化为电的技术, $\eta = 50\% \sim 60\%$ 。

(9) 高温气冷堆-氦气轮机 (HIGR-GT)。 $\eta = 48\%$ 。

目前各种发电方式的碳排放率 (g/kWh) 为: 煤

发电为 275, 油发电为 204, 天然气发电为 181, 太阳能热发电为 92, 太阳能光伏发电为 55, 波浪发电为 41, 海洋温差发电为 36, 潮流发电为 35, 风力发电为 20, 地热发电为 11, 核能发电为 8, 水力发电为 6。这些数据是以各种发电方式所用的原料和燃料的开采和运输、发电设备的制造、电源网架的建设、电源的运行发电以及维护保养和废弃物排放与处理所有循环中消费的能源, 按照各种发电方式在寿命期间的发电量计算得出的。由此可见, 发展水电、核电和其他新能源将有助于大大减排 CO_2 。

5.1.2 化工工艺中 CO_2 减排

(1) 合成气生产中将 CO_2 转化为 CO ^[33]

将 CO_2 作为辅助碳源, 与煤、焦炭、天然气或油共同作原料, 利用造气工艺实现 CO_2 向 CO 的部分转化。以焦炭制水煤气——PSA 工艺为例。该工艺在放空时浪费能源, 污染环境, 在水蒸气气化和 PSA 后续加压时能耗高。若采用 CO_2 和 O_2 为气化剂, 用焦炭部分氧化还原法可制得 69% 高浓度 CO , 并实现 CO_2 向 CO 的转化。经 MDEA 脱碳, 催化脱 O_2 后可获得纯度 96% 以上 CO , 回收的 CO_2 又可返回气化炉再利用。该工艺除减排 CO_2 外, 还具有节省蒸汽, 气化效率高、焦炭消耗低的特点。在天然气转化工艺中也可补入 CO_2 , 调节合成气氢碳比, 在消耗 CO_2 的同时, 更多产生 CO 。

(2) 煤粉纯 O_2 气化与电解水制 H_2 合成甲醇^[34]

煤气化中 H_2/CO 摩尔比为 0.42, 为达到合成 CH_3OH 当量比, 需加入大量 H_2 , 或将 CO 转化为 H_2 , 因而要排放大量 CO_2 , 生产 1 t CH_3OH 要排放 1.5266 t CO_2 。若采用电解制氢来补充 H_2 不足, 则可接近 CO_2 零排放, 每产 500 万 t CH_3OH 可减少 765 万 t CO_2 。

(3) 天然气一步制氢工艺^[35-36]

传统甲烷水蒸气重整 (SMR) 是制氢的主流方法, 含有多步反应。该反应先在 500 ~ 850 °C、2 MPa 下进行蒸汽重整, 经高温变换、低温变换最后用胺吸收法或 PSA 技术脱 CO_2 , 该法能耗高, 部分氢放空造成损失。一步法将重整催化剂与 CO_2 吸收剂放在同一反应器中, 使重整、变换、脱 CO_2 分离同时进行。CO 平衡转化率达 99.5%, 可获质量分数高于 95% 的 H_2 , 其优点是不需变换设备和变换催化剂, 吸收剂可再生, 并副产电力。因而该方法既节能又节省投资, 脱除的 CO_2 可供利用或封存。

(4) 煤一步制氢工艺^[37]

用煤的蒸气气化可产生高纯 H_2 。气化的产物 H_2 和 CO 可通过 CO 氧化为 CO_2 , 然后通过 CaO 吸收除去, 并使水蒸气变换反应向右进行, 该反应提高了 H_2 的产率和纯度。此外, 用固态氧传递剂 (Fe_2O_3) 可增强氧化作用, 还原的传递剂用空气和反应热再生。已研究通过固定床和流态化床中的氧化, 可获得 H_2 纯度可达 90% (摩尔分数)。

(5) 轻烃非催化转化合成气制甲醇^[38]

我国焦炭年消耗量为 3 亿 ~ 4 亿 t, 副产焦炉气 1 276 亿 m^3/a 。除回炉作燃料消耗其中的 50% 外, 尚余 638 亿 m^3/a 。其中一些规模不大的企业均把炼焦煤气直接燃烧排放, 这样既浪费资源又污染环境, 采用非催化转化可将其转化为 CH_3OH , 预计用该方法每年可生产 4 000 万 t CH_3OH 。另外我国煤矿的开采量约 20 亿 t, 煤层气探明储量为 30 万亿 m^3 , 绝大多数煤田在采煤时尚未回收利用煤层气, 导致频发矿难, 造成生命财产的重大损失。若回收利用煤层气, 可制取 CH_3OH 达千万吨。生产出的 CH_3OH 又是清洁燃料, 可作运输燃料, 可以减少石油进口, 并能达到减排 CO_2 目的。

(6) CH_4 转化为 CH_3OH 作运输燃料的系统^[39]

该系统由以下几部分组成: ① CH_4 转化为合成气后经催化合成 CH_3OH 。② CH_4 直接转化为 CH_3OH 。③ 从燃煤电厂回收 CO_2 , 再与 CH_4 热解炉产生的 H_2 合成 CH_3OH 的 Carnol 系统。④ CH_3OH 直接作为燃机燃料或通过燃料电池以驱动车辆。(CH_4 直接驱动汽车不在讨论范围内)。

该系统有以下优点: ① CH_3OH 是清洁燃料、污染物排放少。② 由于 CH_3OH 在燃料电池和内燃机内热效率高, 因而排放的 CO_2 大为减少, 仅按 Carnol 子系统估算, 碳元素用了 2 次, 可减少 CO_2 排放达 45%^[40]。③ 可利用现有加油站供给 CH_3OH 。④ 保留了耗费巨资兴建的燃煤电厂。⑤ 减少对石油的依赖。⑥ 热解炉中的副产物碳可作土地改良剂和其他材料。

为了建立高效的 CH_4 转化为 CH_3OH 作运输燃料的系统, 必须解决一些关键技术, 目前该研究已取得重大进展。

5.2 流动源的 CO_2 减排

交通运输使用化石燃料排放的 CO_2 约占 CO_2 总排放量的 30%。我国民用汽车保有量已超过 4 300 万辆。预计, 2020 年将达到 1.3 亿辆, 年需油 5 亿 t, 再加上农用车、火车、轮船、飞机用油, 届时将达 7 亿

t,由于车辆与耗油数量成倍的增长,CO₂也会成倍增加,现在CO₂的排放量将十分惊人,且流动源CO₂难以回收利用。减排方法有:

(1) 车辆轻型化、小型化,以塑代钢,可减少油耗。

(2) 改进和设计新型发动机,提高能效。

(3) 以柴油车取代汽油车。柴油车比同类汽车经济性高20%,能源强度低10%,可减排CO₂10%。欧盟已计划将轿车CO₂平均排放量由187 g/km(1995年)降至140 g/km(2008年),约下降25%,2012年降至120 g/km。

(4) 开发和推广低油耗的混合动力车(HV)^[41]。它由驱动车轮电机、电池,以汽油、轻油、LPG、CNG为燃料的发动机、燃料电池或燃气轮机等动力装置组成动力源。1997年丰田公司推出3.75 L/100 km的Prius汽油-电力混合动力车,2002年改进后达3.23 L/100 km;1998年大众公司推出3.0 L/100 km;1999年本田公司推出2.86 L/100 km概念车;最先进的是乙醇燃料电池与太阳能电池混合动力车,油耗为0.78 L/100 km。

(5) 改变燃料结构,多用高H/C燃料,更多地利用生物质能。

①使用高H/C清洁燃料,如LPG、CNG、ANG、LNG、DME、M85、M100、E85、E95等。目前我国有200多家甲醇企业,78%以煤为原料。规划中甲醇大项目有88个,总产能为48 503 t/a,到2010年产能将达6 000万 t/a。虽然甲醇燃烧热只有汽油的46%,但理论混合热值为2 650 kJ/kg,为汽油的95%。开发甲醇汽油除具有效益高、废气中有害物质大幅下降、辛烷值高、含碳量低、抗静电好、可减少对石油依赖等特点,它还是符合中国国情的新型燃料。

甲醇汽油与乙醇汽油相似,使用性能的第一要素是相的稳定。由于甲醇、乙醇与汽油极性差别,在低温和高含水量2个因素作用下会产生相分离。笔者与山西恒源焦油燃料公司徐福亮研制成功相稳定剂,使体系在含水量比乙醇汽油国标中规定的大5倍和-27℃条件下仍能保持相稳定,可用于寒冷的北方和潮湿的南方。合成的甲醇汽油已通过国家检测,达到97#汽油的标准。

②以氢为燃料,而氢是从非化石燃料中获得。如核电、水电、太阳能电用于电解水制氢,其利用方式有烧氢内燃机、氢-油、氢-甲烷混合燃料内燃机;燃料电池,它的高转换效率比内燃机高2~3倍,可

减排75%的CO₂。

③生物质能。生物质能来源广、资源巨大、可再生,最重要的是使用中几乎没有SO₂产生,产生的CO₂与植物生长过程所需要的CO₂在数量上保持平衡,统称为CO₂中性燃料。

2002年,国家为消化陈化粮,替代汽油能源,开始采用定点生产、封闭销售方式,指定4家企业以陈玉米、小麦生产燃料乙醇。燃料乙醇的市场价与汽油相同,国家给予行政补贴。随着在9个省市推广使用,现陈化粮已用完,导致玉米、小麦价格飞涨,影响了人民的生活。由于燃料乙醇存在与民争粮,产能无法满足需求和生产技术落后、污染严重等问题,2006年国家将财政补贴由1 800元/t降为1 373元/t,迫使企业降低成本,开发非粮乙醇。

今后的发展方向是改变原料结构,发展不与粮争地争水的高产、高糖作物。甜高粱光合速率快、含糖量高,每公顷可产6 t EtOH,它抗旱、耐涝、耐盐碱,对土地适应性强,在pH 5.0~8.5之间均可生长,目前已在新疆大面积种植。木薯和转基因玉米产量高、抗病能力强、成本低,均可作原料。最有前途的方法是用各种富含纤维素秸秆,通过预处理和酶转化最终生产出EtOH,但目前成本太高,预计10年内可实现工业化。若破解白蚂蚁体内将纤维素转化为碳水化合物酶的DNA结构,并合成它则可方便地将纤维素转化成EtOH。

美国、法国、日本的生物柴油的研发生产较为先进,自动化程度高,我国正在逐步推广。我国生物柴油存在两大问题:一是原料来源问题,我国传统油脂人均消费量仅为全世界平均的43%,不到国际标准的33%,每年需大量进口,因此不可能利用常规油脂作原料。而且加工1 t生物柴油成本中75%为原料成本,利润低。二是自动化程度低,“三废”严重,甘油有效回收等还存在很多问题,必须开辟新的原料来源。

④利用野生原料植物,改造传统油料作物,大力发展木本油料植物;

⑤产油藻类。藻类光合作用效率达10%,含油脂30%,它不与农业争地,可用海水进行培养。美国可再生能源实验室(NREL)研发出“工程微藻”,一昼夜可长60 cm,在实验室条件下的脂质含量达60%,户外条件下达40%,预计每英亩(1英亩=0.405公顷)每年可生产40~400桶生物柴油,还能减排CO₂。

③产油菌类。产油菌可高效地利用木质纤维素水解成碳水化合物,生产的油脂储存在菌体内,油脂含量能达到干基细胞质量的 70%,其发展前景十分诱人。

④螺旋藻生物制氢^[42]。螺旋藻靠阳光和吸收水中 CO₂ 进行光合作用,光合成能力强。一般高等植物的光能利用率为 5%~6%。而它为 18%,光合效率达 43%,是一般农作物的 3 倍,它生长繁殖迅速,适合于不同地区或季节的室内外大量繁殖,生长周期短,正常生长周期约 11 h,若处于最佳状态,可达 4 h/周期,1 m² 每天可产干藻 6~15 g,相当于每亩(1 亩 = 666.67 m²)年产 1 460~3 650 kg,以每 kg 干藻含植物蛋白 600~700 g 计,则一亩水面养殖的含营养价值相当于 3 t 多大豆。

此外,它还能释放氢,是理想的生物制氢的材料,其可逆产氢酶光水解制氢是目前世界各国十分关注的领域,螺旋藻通过可逆氢酶的间接光生物水解制氢,其光能利用率最高可达 24%,已达到国际能源局提出的实用化制氢要求。

6 CO₂ 的应用

利用 CO₂ 作为新的碳源开发绿色合成工艺已引起普遍关注。综合利用 CO₂ 并使之转化为附加值较高的化工产品,不仅为 C₁ 化学工业提供了廉价易得的原料,开辟了一条极为重要的非石油原料化学工业路线,而且在减轻全球温室效应方面也具有重要的生态与社会意义。

6.1 常规应用

①用氨水吸收 CO₂ 制碳铵,甲醇厂和氨厂脱碳气与氨合成尿素;②纯碱吸收 CO₂ 制碳酸氢钠,用 Mg(OH)₂ 吸收制轻质碳酸镁;③CO₂ 与苯酚制水杨酸,用 CO₂ 与醋酸或碱制铅白颜料;④用 NaOH 吸收 CO₂ 制纯碱;⑤焦化酚钠与 CO₂ 制苯酚;⑥气体 CO₂ 用于气肥、杀菌气、食品储运与加工、发泡剂、碳酸饮料、气体保护焊、烟丝膨胀、灭火剂、空调制冷剂、干冰冷清洗、原子能反应堆冷却剂、干冰人工降雨、混凝土生产和提高石油采收率、低温热源发电工作介质、水处理等方面。

6.2 新开发应用

6.2.1 有机合成

①CO₂ 加氢合成 CH₃OH,在甲烷气化细菌下将 CO₂ 转化为 CH₃OH。CO₂ 与 H₂ 在 [Rh₁₀Se]/TiO₂ 催化剂作用下合成乙醇。②CO₂ 合成碳酸二甲酯、碳

酸亚烃酯、氨基甲酸酯、环状碳酸酯、甲酸甲酯。③CO₂ 与 CH₄ 合成 HCOOH;CO₂ 与乙烯合成丙酸;CO₂ 与丙烯合成甲基丙烯酸;CO₂ 和 C₂H₄ 合成丙烯酸。④CO₂ 加氢合成二甲醚。⑤CO₂ 与 H₂、NH₃ 合成胺类。⑥用 CO₂ 作氧化剂,CH₄ 氧化偶联制乙烯;乙烷氧化脱氢制乙烯;丙烷氧化脱氢制丙烯;丁烷氧化脱氢制丁烯;乙苯氧化脱氢制苯乙烯;异丙苯氧化脱氢制 α-甲基苯乙烯。CO₂ 加氢直接合成乙烯、丙烯,比通过 CH₃OH 间接路线更经济。

6.2.2 高聚物

CO₂ 与环氧化物共聚生成可降解塑料,也可合成聚脲、液晶聚合物、聚酮等,也用于聚合物合成与加工的绿色介质。

6.2.3 其他

①人造金刚石的合成。②利用金属或金属复氧化物供电子,在 350℃ 下经多步转化,使 CO₂ 转化为 O₂,供太空仓、潜艇使用。③超临界 CO₂ 用于天然香料、中草药有效成分、天然色素的提取。超细微粒的制备(气溶胶、含能颗粒材料、无机或陶瓷材料)和氢硅化反应的介质等。④用等离子法将 CO₂ 转化为 CO,再由 CO 进行羰基化制备有机化合物。⑤利用甲醇作溶剂,锂盐为电解质,可使 CO₂ 高效率地电化学转化为 CH₄。

7 看法与建议

(1) 坚持科学发展观,努力实现 CO₂ 排放控制

改变透支生态环境、透支资源、透支土地和透支人力成本的粗放型的发展模式,建立低能耗、低排放、高效益的产业结构。对高能耗工业实施技术升级和结构优化,淘汰规模小、技术水平低的排放 CO₂ 多的企业。大力发展附加价值高、低能耗、低 CO₂ 排放的新产业,减缓和抑制 CO₂ 排放量的增长。

(2) 发展减排 CO₂ 的技术和创新体系

减排 CO₂ 目标不应停留在口头上和协议中,只有发展新的减排技术才是硬道理。如大力发展可再生能源、洁净煤利用技术、先进的大容量 LNG 联合发电技术、先进的燃料电池技术、氢能储存和利用技术、节能的运输工具、新型清洁燃料和装置技术、节能的化工工艺和 CO₂ 回收、封存与利用技术等。

(3) 完善法规政策,加强监管执法

温家宝总理在人大报告中指出:“十一五”规划第一年未实现节能指标,除了经济高速发展、经济结构、能源结构调整滞后还未到位因素外,关键在于未

把指标落实到每一个企业和每一个产品,并加以审计。定期公布各省市、各企业的单位 GDP 能耗、单位 GDP 电耗、单位工业增加值能耗,向社会公布会对未达标的省市和企业形成压力。建立 GDP 能耗考核机制,将节能目标逐级分解,明确责任、狠抓落实,促进他们重视 CO₂ 减排工作。

另外,学习欧盟建立碳税,碳税由两部分组成,即依能源的含碳量和能源发热量来纳税,以促进可再生能源的利用。其税收也可用于减排技术的研究。

(4) 坚持控制人口政策

近 40 年来,世界人口已增加 1 倍,随着人口数量的增加、城市化推进和生活质量的提升,将付出更多的能源代价,放出更多的 CO₂。人类衣、食、住、行离不开能源,吃的是“煤”,喝的是“油”。虽然我国人口出生率低,2004 年为 14.03‰,而绝对增长数量为世界第一。我国人均能源耗费低,2002 年为世界人均能源消费量的 50%,人均生活用电为美国的 1/28,日本的 1/13,但能源消费带来的 CO₂ 排放已居世界第二。

(5) 保护森林植被,大力开展植树造林

光合作用数亿年时间一直默默地不停顿地进行,其结果转化为化石能源。也就是说,我们目前使用的能源就是太阳能的累积,当大量无节制使用这个宝库时,只是利用太阳能的“固定存款”,现在已面临衰竭的状态。今天在解决能源、人类生存、生态环境等棘手问题时仍要将目光转向这个我们离不开的反应。

全球由于森林的过度采伐,间接排放 40 亿 t CO₂,由此不仅带来水土流失,而且薪柴燃烧又排放了更多的 CO₂。植树造林可增强对 CO₂ 吸收,推广淀粉含量高、油脂含量高的经济作物和培养产油菌产油藻类,由生物技术开辟非化石能源,均有利于 CO₂ 的减排。

(6) 学习国外先进经验,促进我国企业自觉实施 CO₂ 减排

汽车生产过程(用电、自动化、消耗材料)和使用中均会排放 CO₂。1990 年,日本国内全部汽车厂商在生产制造过程中排放 CO₂ 量为 207 万 t,到 1993 年降到 186 万 t,以后逐年下降。他们采取的办法是提高能源和材料利用率,设计能源利用率高的生产过程,生产中坚持节能。此外,丰田公司 1992 年制定了“丰田森林计划”,在澳洲种植适合日本造纸的

生长快的桉树,1 公顷桉树每年可吸收 5~6 t CO₂。大力发展研究利用可降解型材料作为汽车部件和开发从海藻、菌类中提取氢,借助叶绿素制造太阳能电池等,这些职能以外的行动均有利于 CO₂ 减排。标志-雪铁龙公司也大规模植树造林,参与减排 CO₂ 行动。对全球影响力愈来愈大的中国企业也应参与到这个行动中来。

(7) 关于 CO₂“零排放”

以能源终端的使用或某产品中不排放 CO₂ 为零排放标准是不准确的。电车、电动摩托、充电电瓶车不排放 CO₂,但它所用的电来自排放大量 CO₂ 的电厂,这是排放转移,不是真正零排放。当利用并不有效的技术回收与处置 CO₂ 时,它也会消耗蒸汽、电和水。能量效率下降了,仍达不到零排放目的。所以,开发先进有效的能耗低的 CO₂ 回收与处置技术对实现 CO₂ 零排放是十分关键的。另外,充分开发利用非化石燃料能源,如生物质能、核能、风能、水能、太阳能等更有助于达到 CO₂ 零排放的目标。

参考文献

- [1] 朱世勇. 环境与工业气体净化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [2] Rochelle Gary T. Absorption of CO₂ in aqueous diglycolamine[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 2473 - 2482.
- [3] The Kansai Electric Power Co Inc, Mitsubishi Tukogyo. Method for removing CO₂ from combustion exhaust gas: US, 6036931 [P]. 2000 - 03 - 14.
- [4] Pacheco M A, Rochelle G T. CO₂ Absorption into aqueous mixtures of diglycolamine and ethyldiethanolamine. [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55: 5125 - 5140.
- [5] Idem R, Wilson M, Tontiwachwuthikul P, et al. Pilot plant studies of the CO₂ capture performance of aqueous MEA and mixed MEA/MDEA solvents at the university of regina CO₂ capture technology development plant and the boundary dam CO₂ capture demonstration plant[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 2414 - 2420.
- [6] Bai H, Yeh A C. Removal of CO₂ greenhouse gas by ammonia scrubbing [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 2490 - 2497.
- [7] Lee J W, Li R F. Integration of fossil energy system with CO₂ segregation through NH₄HCO₃ production [J]. Energy Convers Manage, 2003, 44: 1535 - 1546.
- [8] Yeh J T, Resnik K P, Rygle K, et al. Semi-batch absorption and regeneration studies for CO₂ capture by aqueous ammonia[J]. Fuel Process Tech, 2005, 86: 1533 - 1546.
- [9] Yong Z, et al. Adsorption of CO₂ on chemically modified high area Carbon-based adsorbent at high temperature[J]. Adsorption, 2001, 7(1): 41 - 50.
- [10] Monereau C. Use of an activated alumina for removing the CO₂ from a

- gas: US, 6379430[P]. 2002 - 04 - 30.
- [11] Amine K Helife, *et al.* Adsorption of CO₂ by zeolite exchanged with Ni²⁺ and Gr³⁺ [J]. *J of Colloid and Interface Science*, 2004, 278: 9 - 17.
- [12] Zou Yong, Mata V, Rodrigues A E. Adsorption of CO₂ onto hydrotalcite: Like compounds (HTLcs) at high temperature [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 204 - 209.
- [13] Casarin G L, *et al.* Adsorption of CO₂ onto hydrotalcite: Like compounds in fixed bed [J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41: 341 - 357.
- [14] Naksgaw K, Ohashi T. A novel method of CO₂ capture from high temperature gases [J]. *J Electrochem Soc*, 1998, 145(4): 1344 - 1346.
- [15] Xiong R, Lin Y. Kinetics of CO₂ sorption on potassium: Doped Li₂ZrO₃ [J]. *Chem Eng Sci*, 2003, 58(9): 4377 - 4385.
- [16] Nair B, Nakao S, *et al.* Processing of Li₂ZrO₃ for applications in CO₂ separation: Structure and properties of powders [J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(1): 68 - 74.
- [17] Kwang Bok Yi, *et al.* Low temperature liquid state synthesis of Li₂ZrO₃ and its characteristics as a CO₂ sorbent [J]. *Separation Science and Technology*, 2006, 41: 283 - 296.
- [18] Wang Y, Qi L. Further study on the property of absorbing CO₂ with Li₂ZrO₃ materials [J]. *Chinese J Inorg Chem*, 2004, 20(7): 770 - 774.
- [19] Iyer M V, Gupta H, Sakadjian B B, *et al.* Multicycle study on the simultaneous carbonation and sulfation of high reactivity CaO [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 43: 3939 - 3947.
- [20] Li Z S, Cai N S, Huang Y Y, *et al.* Synthesis, experimental studies and analysis of a new calcium: Based CO₂ adsorbent [J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(4): 1447 - 1452.
- [21] 吴嵘, 吴素芳. 包硅改性纳米 CaCO₃ 应用于高温 CO₂ 吸附的性能 [J]. *化工学报*, 2006, 57(7): 1722 - 1725.
- [22] Adánez J, de Diego L F, García-Labiano F, *et al.* Selection of oxygen carriers for chemical: Looping combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(2): 371 - 377.
- [23] Jin H, Ishida Masaru. A new type of coal gas fueled chemical: Looping combustion [J]. *Fuel*, 2004, 83: 2411 - 2417.
- [24] Buxbaum R E, Kinney A B. Hydrogen transport through tubular membranes of palladium: Coated tantalum and niobium [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, 35(2): 530 - 537.
- [25] Winnick J, Toghiani H, Quattrone P. Carbon dioxide concentration for manned spacecraft using a molten carbonate electrochemical [J]. *AIChE J*, 1982, 28(1): 103 - 111.
- [26] Winnick J. Electrochemical membrane gas separation [J]. *Chem Eng Prog*, 1990, 10: 41 - 46.
- [27] Aaron Douglas, Tsouris Costas. Separation of CO₂ from flue gas: A review [J]. *Sep Sci Technol*, 2005, 40: 321 - 345.
- [28] 张阿玲, 方栋. 温室气体 CO₂ 的控制和回收利用 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [29] Seifritz W. CO₂ disposal by means of silicates [J]. *Nature*, 1990, 345: 486.
- [30] Lackner K S, Wendt C H, Butt D P, *et al.* Carbon dioxide disposal in carbonate minerals [J]. *Energy*, 1995, 20(11): 1153 - 1170.
- [31] Ebinuma T. Method for dumping and disposing of carbon dioxide gas and apparatus therefore: US, 5261490[P]. 1993 - 11 - 16.
- [32] Gur T M. Direct electrochemical conversion of carbon to electrical energy in a high temperature fuel cell [J]. *J Electrochem Soc*, 1992, 139: 95 - 97.
- [33] 解玉梅. CO₂ 综合利用途径探讨 [J]. *化工技术经济*, 2005, 23(8): 15 - 22.
- [34] 李琼久, 周述志, 等. 煤制甲醇联产氨改造化肥企业的科学发展观(上) [J]. *化肥设计*, 2005, 43(3): 8 - 13.
- [35] Balasubramanian B, *et al.* Hydrogen from Methane in a single step process [J]. *Chem Eng Sci*, 1999, 54: 3542 - 3553.
- [36] Hufton J R, Sircar S. Sorption: Enhanced reaction process for hydrogen production [J]. *AICHE J*, 1999, 45(2): 248 - 256.
- [37] Mondal Kanchan, *et al.* Hydrogen from coal in a single step [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 5508 - 5517.
- [38] 李琼久, 赵沛华, 等. 轻烃非催化转化合成气制氨、甲醇的创新技术 [J]. *化肥设计*, 2006, 44(3): 3 - 10.
- [39] 邝生鲁, 肖稳发. 甲烷转化为甲醇作运输燃料的系统 [J]. *天然气工业*, 2000, 20(1): 86 - 90.
- [40] Steinberg M. Efficient natural gas technology: A response to global warming [J]. *Chemtech*, 1999, 29(1): 31 - 36.
- [41] 松本廉平. 汽车环保新技术 [M]. 曹秉刚, 译. 西安: 西安交通大学出版社, 2005. ■

《BP 世界能源统计 2007》、《中国能源统计年鉴 2006》在北京联合发布

2007 年 7 月 2 日,《BP 世界能源统计 2007》和《中国能源统计年鉴 2006》联合发布会在北京隆重举行。这是继 2005 年和 2006 年成功举办联合发布会后, BP 再次与国家统计局工业交通统计司联合推出这两部在业界颇具影响力并广为人知的能源统计出版物。

《BP 世界能源统计 2007》收录了截至 2006 年底世界范围内能源生产和消费的一系列最新数据。《中国能源统计年鉴 2006》则记录了截至 2005 年底有关中国国内能源市场的诸多方面信息, 其中包括能源建设、能源生产、全国能源平衡表、能源消费、地区能源平衡表以及香港、澳门特别行政区的能源数据等。

出席联合发布会的嘉宾包括: 来自国家能源领导小组办公室、国家发改委和国家统计局的官员, BP 集团负责全球能源分析的专家, BP 中国高层人士, 以及来自政府与非政府组织、合作伙伴、客户、学术界人士和媒体界的代表共 180 多人。

大量的数据表明, 2006 年又是能源价格高企且大幅波动的一年。尽管价格居高不下, 世界能源消费的增长仍保持在平均水平之上, 延续着近年来的发展趋势。能源的使用进一步从经合组织外移, 同时碳素密集度也在不断升高。2006 年, 能源市场再度成为政治家、消费者和政策制定者所关注的焦点。(杨波)