

氢能时代的碳循环

聂国印^{1*}, 聂旭春²

(1. 内蒙古自治区煤田地质局, 内蒙 呼和浩特; 2. 内蒙古工业大学)

摘要:氢能时代的碳循环应该走:化石燃料、生物质—一氧化碳—二氧化碳—一氧化碳—碳材料技术路线。文章建议应加强氢产业和一氧化碳产业的基础研究,加快其产业化进程。应全面捕集一定规模排放源的二氧化碳还原一氧化碳,一氧化碳还原做碳材料。

关键词:氢能时代;石油气化;生物质气化;碳氢元素比例;一氧化碳;碳循环;研究

中图分类号:TQ116.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)05-0004-03

Carbon cycle in hydrogen energy era

NIE Guo-yin^{1*}, NIE Xu-chun²

(1. Goal Geological Bureau of Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010020, China;

2. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China)

Abstract: The carbon cycle in hydrogen energy era is proposed to follow the following technical route: fossil fuel/biomass, CO/CO₂ and CO/carbon materials. At the same time, the fundamental studies about hydrogen industry and CO industry are suggested to be highlighted, which is helpful to promote their industrialization. In the end, harvesting CO₂ to a certain scale and then reducing them to CO are pointed out to be strengthened, which are eventually used to fabricate carbon materials.

Key words: hydrogen energy era; oil gasification; biomass/gas ratio; C/H; CO; carbon cycle; study

氢能是通过氢气和氧气反应所产生的能量。氢气必须从水、化石燃料、生物质等含氢物质中制得,是二次含能体能源。低温燃料电池已成功地进入商业化时代,给氢能时代的氢能利用奠定了基础;煤炭气化制氢的规模化生产为氢能时代解决了氢源问题;氢气和一氧化碳都是气体,都是还原剂,煤炭、石油、生物质等碳氢化合物都能还原,形成以氢气和一氧化碳为主的稳定的混合气体,经过分离、提纯可以得到纯净的氢气和一氧化碳;一氧化碳可以全面替代焦炭,氢气和一氧化碳可以应用于气法冶炼^[1];其实氢能时代已经走进我们身边,只是其认识、研究、开发工作还没有跟上。我们必须加强氢产业和一氧化碳产业的基础研究,加快其产业化进程。

1 煤炭、石油、生物质的气化

煤炭、石油、生物质是复杂的高分子有机化合物,主要由碳、氢、氧、氮、硫和磷等元素组成,而碳、氢、氧三者总和约占有机质的95%以上,可以缩写为C_xH_yO_z。煤炭、石油、生物质通过:气化、一氧化碳变换、酸性气体脱除、提纯4个流程制备氢气;气化、酸性气体脱除、分离、提纯4个流程制备氢气和一氧化碳(尚未利用);气化、一氧化碳变换、酸性气

体脱除、甲烷化等流程制备天然气、甲醇、乙二醇、二甲醚、烯烃、氮肥、车用燃料等。煤炭的碳氢元素比例远大于石油、生物质,煤炭适合气化制备氢气,集中捕集二氧化碳,石油、生物质适合气化制备氢气和一氧化碳。

1.1 煤炭、石油、生物质的碳氢元素比例

不同的煤类碳氢元素比例各不相同,除泥炭外其他煤类均大于1,一般由1.09:1到2.95:1。石油碳氢元素比例稳定在0.50:1左右。干生物质碳氢元素比例稳定在0.63:1左右。

1.2 水在气化流程中的作用

依据煤炭气化数据,粗合成气的主要组成为氢气(H₂)、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO₂)、甲烷(CH₄),占总量的98.715%,有效气CO+H₂占总量的86.312%,其中一氧化碳占60.649%,氢气占25.663%^[2]。主要的化学反应方程式为:C_xH_yO_z+mH₂O+nO₂=(y/2+m)H₂+xCO,由原料煤的碳氢元素比例1.50:1变成粗合成气的约为0.89:1,充分说明有部分水参加了气化反应并生成了氢气。石油、生物质碳氢元素比例稳定在0.50:1~0.63:1左右,水和氧气用量相对较少,粗合成气的氢摩尔分数比大于一氧化碳摩尔分数比。

2.2 二氧化碳还原一氧化碳

CO_2 非常稳定,在电弧温度达 $4\ 200^\circ\text{C}$ 时仍不能分解,因此很难直接利用 CO_2 ,但是人们却忽略了 CO 。化工教材中就有 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ 反应公式, $\Delta H = 160.781\ \text{kJ/mol}$,但是实际很少有人真正研究、应用过这一反应。这一反应使一分子 CO_2 变成两分子 CO ,如果一味再用 CO 和 H_2O 反应生成 H_2 和 CO_2 ,虽然得到了氢能源,但 CO_2 将成倍增加。所以说,应积极研究一氧化碳还原做碳材料的路线。除二氧化碳还原一氧化碳研究外,还应研究二氧化碳直接还原碳和氧气制备碳材料,如高温高压制备金刚石、金刚石薄膜、富勒烯等。

单从二氧化碳还原一氧化碳,有可能存在不经济问题,但是随着世界各国对环境的重视,与 $600\ \text{MW}$ 燃煤电厂二氧化碳捕集、封存成本为 $71.6\ \text{美元/t CO}_2$ 相比,既可以利用一氧化碳制备碳材料增值,又解决了大气污染问题。

2.3 一氧化碳还原做碳材料

一氧化碳还原只有在制取碳纳米管、石墨烯、富勒烯等碳材料的研究中,使用高压一氧化碳法,其他未见文献报道。高压一氧化碳法:由于碳氢化合物在 700°C 下容易形成无定型碳,给后期分离出 CNT 带来一定的困难,用 CO 代替碳氢化合物,用 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 做催化剂的反应 ($1\ 200^\circ\text{C}$) 就诞生了 $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}(\text{CNT})$ 。高压一氧化碳法是化学气相沉积法 7 种子方法之一,能大规模制备,这有望降低碳纳米管的价格^[6]。化学气相沉积法具有设备简单、条件易控、能大规模制备、可以直接生长在合适的基底上等优点。

一氧化碳还原的路线 ($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{C}$) 目前尚没有报道,一氧化碳高效还原碳和氧气是氢能时代碳循环的技术瓶颈,应予积极研究。

2.4 碳材料

碳原子的核外电子层结构: $1s^2 2s^2 2p^2$; 可能的 3 种杂化形式: sp 、 sp^2 和 sp^3 (sp^n 杂化); 以共价键方式结合: 单键, 双键和叁键; 原子可按链型、环形、网状等互相形成各类结构碳材料; 碳的同素异形体如图 2 所示。到目前为止,已经被人们认识的有石墨、炭黑、金刚石、碳纤维、石墨烯、碳纳米管、富勒烯、全碳气凝胶、纳米洋葱碳; 其中人造金刚石、碳纤维已经实现产业化; 石墨烯产业化介于起步阶段; 而碳纳米管、富勒烯、全碳气凝胶、纳米洋葱碳尚在研究阶段; 这些碳材料除碳纤维之外,都能用一氧化碳、二

氧化碳做碳源制备; 只不过人们还没有认识到用一氧化碳、二氧化碳制备碳材料是实现氢能时代碳循环的必由之路。

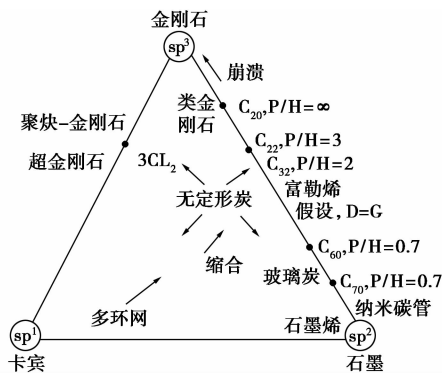


图 2 碳的同素异形体

碳材料中的碳原子密度是气体二氧化碳数十至数千倍,只有碳材料才能容纳海量二氧化碳中的碳原子;有人预言:21 世纪是“超碳时代”;目前,新型碳材料的发现及研究都取得了令人瞩目的新进展,他们具有广阔的应用空间;只有将具有温室气体效应的二氧化碳有效转变成具有高附加值新型碳材料,才能使减排二氧化碳具有环保意义和经济性。

3 氢能时代煤化工的重新思考

目前,已经成熟的煤炭气化产品有氢气、天然气、甲醇、乙二醇、二甲醚、烯烃、氮肥、车用燃料等很多。氢能时代的煤化工,从优化能源结构和环保考虑,应该以煤炭气化制氢为主,全部代替用作燃料部分;煤制化肥为辅;石油、生物质气化制备氢气和一氧化碳,一氧化碳全面替代焦炭和气法冶炼;化工原料由石油、天然气制取。

参考文献

- [1] 聂国印, 聂旭春. 神奇的氢气和一氧化碳[J]. 城市建设理论研究, 2013, (19): 261-262.
- [2] 刘芹, 邢涛. 浅析煤制天然气的工艺流程与经济性[J]. 化工设计, 2010, 20(3): 25-27.
- [3] 赵旨厚, 张大晶. 气流床气化方法的选择[J]. 河北化工, 2008, 31(7): 4-5, 7.
- [4] 董玉平, 邓波, 景元琢, 等. 中国生物质气化技术的研究和发展现状[J]. 山东大学学报, 2007, 37(2): 1-9.
- [5] 许兆峰, 麻林巍, 李政. 中国二氧化碳捕集与封存成本估算[J]. 中国科技财富, 2009, 20: 6-12.
- [6] 孙晓刚, 曾效舒. 碳纳米管的制备方法及工艺特点[J]. 世界有色金属, 2002, (12): 26-30. ■