

二氧化碳化工利用技术应用与发展研究

王海清 巴彦淖尔市工业节能监测中心

【摘要】工业化生产活动中排放的温室气体主要是二氧化碳，是造成全球升温的关键因素。借助工程技术手段把成功捕集的二氧化碳视作资源，进行转化、开发及利用是当前降低碳排放量，实现“碳中和”低碳发展目标的重要途径。基于此，首先针对二氧化碳化工利用技术展开研究，明确其在化工领域中的应用情况，而后提出了有助于提高相关技术应用水平的发展建议，以此来为开发二氧化碳的潜在价值，扩大其资源化的应用范围提供参考思路。

【关键词】二氧化碳；化工利用技术；应用；发展

【DOI】 10.12316/j.issn.1674-0831.2023.09.042

随着全球工业化水平的不断提高，二氧化碳排放量也不断增长，其造成的生态环境破坏的问题得到了社会各界的高度关注。我国的二氧化碳排放量在全球排放量中占有较大的比重，我国2021年的碳排放总量达到114.7亿吨，全球占比高达31.60%。通过二氧化碳捕集、封存以及利用技术能够实现控制碳排放的低碳减排发展目标。其中，将二氧化碳转化为化学品是综合效益较高的减排技术。现围绕二氧化碳化工利用技术的相关内容展开研究。

一、二氧化碳化工利用技术的应用

1. 二氧化碳环加成技术

五元环碳酸酯涵盖碳酸丙烯酯与碳酸乙烯酯，其既是性能卓越的高极性、高沸点溶剂，同时也能够作为有机化工产品被应用到有机合成、电化学以及纺织等多个领域中。通过末端环氧化合物与二氧化碳可实现对环状碳酸酯的有效合成与制备。可选用的均相催化剂包括离子液体、碱金属、过渡金属配合物以及有机碱等。

(1) 均相催化剂。使用离子液体催化剂时，溴阴离子能够发挥出极好的催化活性，添加石墨烯后，反应条件与催化效果得到有效改善，催化期间，各组分间形成了较强的协同作用。石墨烯能够将环加成反应的实际活化能降低，环氧化物与羧基构成氢键，促进二氧化碳的进攻。这一催化剂的制备原料获取难度较低，还具有较强的结构可调控性，改性也容易实现。在碱金属催化剂方面，可选择KBr、KI、KCl等金属，若对其进行单独使用，催化效率相对偏低，因此可通过添加助催化剂来构建二元催化体系。相比其他碱金属，KI作为催化剂已经达到了较高的工业化水平。可选的助催化剂类型多样，均为有机物且含有数个羟基，借助羟基能够实现有效供给，增强反应中间体的稳定性，并削弱活化性能。相关研究表明，在60℃的温度及常压条件

下，借其来催化环氧丙烷与二氧化碳发生反应，仅需要2h的时间，即可使产率达到98%。但该种催化剂具有极为丰富的组分，产物提纯分离的难度较高。在过渡金属配合物方面，可选择salen配合物、酞菁或者卟啉等。使用时需要增加有机碱类别的助催化剂来实现对二氧化碳的有效活化。联合运用TBAI与新型卟啉配合物，在常压及90℃的条件下，对环加成反应过程进行催化，反应6h后，PC收率高达98%。其优势在于反应条件较为温和，产率与转化率均比较高，普适性较强。但是制备难度较高，催化剂还存在带有毒性的金属成分，污染问题严重，成本也比较高。

(2) 多相催化剂。金属氧化物在环加成反应中也能够发挥出催化作用，如MgO、Al₂O₃等，但其催化活性相对较低，对于反应条件也有着极其严格的要求，这些问题削弱了其应用与研究价值。MOF与沸石是负载催化剂的关键载体。其中MOF的表面积相对较大，组成成分以及化学性质均比较稳定，在催化以及气体吸附方面有着较大的应用潜力。在合成与获取Zr-MOF材料后，借助咪唑离子液体对其加以改性，增强其在环氧化物开环方面的效果，将制备的催化剂运用到二氧化碳环加成反应中，在常压及120℃的温度条件，反应时间达到24h，表氯醇显现出了极强的环化选择性。聚苯乙烯这种有机聚合物处于空气环境中时，不容易出现潮解的问题。在0.4MPa、80℃、24h的反应条件下，SC的最终产率为99%。相比均相催化剂，多相催化剂的分离处理难度较低，活性组分与载体可以得到灵活运用，可结合载体的酸碱性来合理匹配活性组分，进而实现对新型催化剂的开发与应用。在后续的研究中，需继续增强其或组分所具有稳定性，同时协同催化其中的酸碱官能团。

2. 以二氧化碳为氧化剂制取合成气技术

合成气是H₂与CO的混合物，是当前极为重要的原料

气, 通过对其进一步合成处理, 可以实现对甲醇、二甲醚以及费托油等多种化工产品的加工与制备。合成气具有极为广阔的原料选择范围, 大多是通过重油、天然气与煤转化而成的。既可以通过焦炭、煤等固体燃料的气化技术获取合成气, 也可借助石脑油以及天然气等轻质烃类材料进行制取合成气, 还可以将部分氧化技术运用到重油之中, 也可获得合成气。

(1) 二氧化碳干重整技术。页岩气的持续发展给甲烷重整技术的实现创造了良好的条件, 当前的重整技术包括部分氧化技术、自热重整技术、干重整技术以及蒸汽重整技术。在干重整技术中, 可将二氧化碳视作氧化剂来对其加以利用。通过运用催化剂, 可以使甲烷与二氧化碳发生反应, 从而实现了对合成气的有效制备。借助二氧化碳、甲烷干重整技术来对合成气进行制备, 再结合具体的市场需求, 实现对化工产品或者其他类型的液体燃料等高附加值产品的制备。以此实现了对二氧化碳成分占比较高的天然气的有效利用, 并能够以绿色清洁化的技术手段达成减排目标。

该反应属于强吸热反应, 需要有极高的反应温度, 往往在 650°C 以上。因此容易引发积碳以及烧结的现象, 最终会导致催化剂出现失活的情况。因此, 专用型反应器的研发制造以及催化剂失活等已经成为相关领域的研究热点。借助固体氧化物式电解池可实现对甲烷氧化与二氧化碳电解两种气相电化学转化活动的有效结合, 从而借助电催化来完成对合成气的有效制备。由壳牌公司、潞安集团等单位联合研发的万立方米级别的二氧化碳、甲烷干重整装置可在合成气制备中稳定运行, 并且能够满足工业化示范方面的技术条件。

(2) 二氧化碳气化技术。二氧化碳和焦炭进行气化活动时, 基于形成良好的转化率的目标, 需要使焦炭形成更强的反应活性。而焦炭的灰分、结构性质以及制焦时实际热解条件会给焦炭所具有的反应活性带来影响。通过提升升温速率与降低热解温度能够使反应活性得到增强。除此之外, 以微孔为主且更具有有序性的芳香结构及较小的空隙体积等因素也会给其反应活性带来影响。通过铁盐、氢氧化物、碱金属等可以促进多种不同物质中的二氧化碳进行有效气化。二氧化碳及焦炭发生的反应是应用气化技术时较为重要的限速步骤, 所以在优化气化炉设备时, 可对反应动力学的研究成果加以运用。若反应不能实现平衡, 同时焦炭颗粒尺寸在 1mm 以内, 化学反应对于气化过程的影响较大。可借助缩核模型、转化率模型、随机孔隙模型以及动力学模型

等对二氧化碳进行气化的相应反应速率进行描述。其中, 随机孔隙模型对转换孔隙形貌时发生的变化进行表征时, 过程较为复杂, 但其理论数据与实验数据能够保持良好的一致性, 等转换率分析模型难以输出定量数据实现拟合。

3. 二氧化碳加氢制甲醇技术

甲醇材料作为当前化工领域中的基本性有机原料, 可用于制备多种有机产品, 包括二甲醚、醋酸或者甲醛等。或者以燃料的形式被应用到发动机以及燃料电池之中。在对二氧化碳进行应用时, 可通过加氢的方式来实现对甲醇的制备。

(1) 光催化还原技术。首先, 需要将半导体型光催化剂置于光辐射环境中, 若半导体的带隙能量低于光辐射能量, 电子则可由能量更低的价带处得到有效激发, 抵达具有更高能量的导带。光生电子即可有效吸附到处于半导体电极表面上的二氧化碳及 H^+ , 最终转化成还原产物。 H_2O 与光生空穴通过氧化反应即可生成 O_2 。

(2) 光电化学还原技术。该技术手段将电化学还原技术与光催化还原技术加以结合, 借助电流输入以及太阳能的综合作用来实现二氧化碳的催化与还原。与光催化还原技术相比, 这一还原技术可选用的催化剂种类更加丰富, 与电化学还原技术相比, 过电势更低。但因光电极因素的影响, 导致稳定性不足。

(3) 电化学还原技术。当形成较为温和化的反应条件后, 电化学还原技术在合成甲醇方面的应用效果远超热化学技术。通过该方法可确保将电能转化成液体燃料进行储存时, 不会向外释放出二氧化碳。其中 H_2O 是 H_2 的主要来源, 所以反应过程更具有绿色环保优势。但其应用及发展进程较为缓慢, 并且将 CO_2 向 CH_3OH 进行转化时, 可能会获得多种还原产物。在调控二氧化碳的实际转化产物时, 可通过控制、调整反应条件以及合理选用催化剂来实现。将 H_2O 视作电解质时, 析氢反应最为关键, 通过选择金属这一类电催化剂来确保HER过电位数量满足需求。

(4) 热化学转化技术。通过二氧化碳加氢技术来制备甲醇时, 二氧化碳进行转化过程中的多个反应均为放热活动, 高温条件会导致二氧化碳的实际转化率被降低。所以为了使 CH_3OH 收率达到预期, 并且减少副产物的生成量, 一方面需要选择可用的催化剂; 另一方面, 还需要将反应压力条件控制到 $5 \sim 10\text{MPa}$ 之间, 避免反应温度超过 150°C 。氢气过量、低温以及高压的反应条件更有助于促进甲醇收率提升。

二、二氧化碳化工利用技术发展建议

1. 丰富转化产品类型

二氧化碳是当前低碳经济发展中的重要碳源，对其实施转化与再利用时已经形成了丰富且完整的产业链。在化工领域方面，其可被运用到碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯以及碳酸二甲酯等各类产品加工中。在规模化化工生产中，则可被运用到煤化工行业领域中，作为碳源补充，实现对煤制油、煤制芳烃以及其他下游化工品的制备。还需继续对转化产品类型进行拓展与丰富。在选择发展方向时，应当预先做好当前市场需求的研判以及未来发展潜力的精准预估，并且有效地处理发展潜力、需求以及技术之间存在的关系。通过筛选出最优反应路径来推动二氧化碳制品实现多元化、跨领域发展，以此来摆脱当前存在同质化发展问题，同时对过剩的产能进行有效的解决。另外，为了规范二氧化碳在化工等领域的资源化利用及发展活动，还应尽快出台并健全相关法规、行业标准以及技术规范。

2. 选择与研发优质催化剂

二氧化碳属于惰性反应物，在对其进行转化时，需要以活化过程的出现为必要前提。由此可知，二氧化碳在化工产品转化与制备过程中对于高效的催化体系的需求。因此在关键技术攻关环节中，需要加大对催化剂的研发力度，对现有催化剂的性能进行优化，同时推动其实现系列化、多品种发展。这就需要企业、高校以及相关科研院所分别发挥出自身所具有的优势，在协作的过程中，推进二氧化碳资源化发展的基础研发工作，解决当前化工原料及产品转化活动中的催化剂方面的问题。基于突破与创新二氧化碳资源转化利用核心技术的需求，还应提高对颠覆性、战略性、前瞻性的相关科技项目的关注，为项目推进、技术升级设立国家级别的技术转化应用基地以及技术研发创新中心，从而打造出有助于实现产学研全面深度融合的绿色低碳减排技术创新联合体，确保二氧化碳资源化利用技术创新能够始终以行业市场为基本导向，以相关企业为主要参与主体。

3. 推进示范性工程部署

二氧化碳化工利用成果的工业化发展与应用除了需要有先进成熟的技术手段作为支持，同时，完备的配套集成单元也是不可缺失的要素。因此在“双碳”发展过程中，应当通过政策引导联动相关企业、相关行业以及相关职能部门，加快二氧化碳化工转化与应用方面的示范工程设计、部署与落实等工作，从而不断扩大二氧化碳的资源化应用发展规模，并降低生产成本，增强碳排

放主体的减排能力。

4. 加强资金支持力度

二氧化碳化工技术研发与资源化利用是当前实现碳排放控制目标的关键路径。而相关的技术研发以及规模化、商业化发展都需要有稳定的资金支持。因此政府需要围绕二氧化碳资源化利用相关产业的发展需求，健全现有的财政金融支持体系。通过财政补贴来引导相关企业加大对二氧化碳在石油化工等领域中的应用的重视程度，并且，激励其不断推进相关转化技术创新、产品更新以及技术应用等工作。在对相关的资源化开发利用项目进行支持时，可采取财政预算内投资以及设立财政专项资金等途径来实现。同时，还应为其提供增值税、所得税等税收优化政策。支持与鼓励达到标准、符合条件的相关企业通过上市的方式来扩大融资范围，实施绿色融资。

三、二氧化碳化工利用前景分析

首先，二氧化碳的化工利用具有重大意义。减碳化工工艺技术能够缩减工业生产中的二氧化碳的排放量，然而在部分反应中，二氧化碳的排放及产生是无法直接避免的。因此其资源化利用是当前碳中和发展中的必要环节。二氧化碳本身作为可再生碳资源，其具有环境友好以及廉价易得的优势，符合绿色化工发展理念；其次，二氧化碳资源化利用相关技术研究进展速度较快。离子液体、纳米材料等多种新型材料的研发与问世给二氧化碳的转化与利用提供了有利契机。可依托其具有的动力惰性以及热力学稳定性，借助聚合反应、光电催化还原等来将其向化工产品转化；最后，二氧化碳制甲醇前景乐观。甲醇本身具有较为广阔的应用范围，且分子结构相对简单，因此，其有望成为二氧化碳在化工领域的资源化利用的核心产品。

参考文献：

- [1]张凡, 李伟起. 关于二氧化碳化工利用技术研究进展与应用前景的思考[J]. 当代化工研究, 2023(02):11-13.
- [2]郭雪飞, 孙洋洲, 张敏吉, 兰志刚, 丁一. 油气行业二氧化碳资源化利用技术途径探讨[J]. 国际石油经济, 2022, 30(01):59-66.