

# 利用天然气转化生成合成气的过程中二氧化碳的选择性捕获与回收研究

褚凝

新疆生产建设兵团天盈石油化工有限公司

**摘要:** 利用天然气转化生成合成气的过程中, 二氧化碳( $\text{CO}_2$ )的捕获与回收是一个重要的问题。基于此, 本文首先总结了目前天然气转化过程中 $\text{CO}_2$ 的捕获与回收技术; 然后介绍了 $\text{CO}_2$ 捕获和分离过程中几个关键工艺参数对捕获性能的影响; 最后提出了下一步研究方向, 包括开发高效吸附材料、探索低能耗催化剂设计和强化传质过程等。本文总结的结果对利用天然气转化生成合成气的过程中 $\text{CO}_2$ 的高效捕获与分离具有重要的参考意义, 可为天然气合成气工业过程中 $\text{CO}_2$ 的选择性捕获与回收提供一定的理论指导。

**关键词:** 二氧化碳; 捕获; 分离; 工艺

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2022.06.052

## 前言

分析了 $\text{CO}_2$ 选择性捕获与回收的难点和关键技术, 并对该技术未来的研究方向进行了展望。利用天然气转化生成合成气的过程中,  $\text{CO}_2$ 吸附、分离、再生能耗较高, 影响了该过程的经济性。虽然通过催化化学法可将 $\text{CO}_2$ 选择性分离, 但由于催化活性组分低、选择性差等问题, 在工业化应用上存在一定局限。因此, 应开发高效吸附剂材料、研制低能耗催化剂, 并深入研究二氧化碳在催化剂表面上的吸附、扩散和反应动力学规律, 进一步提高 $\text{CO}_2$ 选择性能和回收效率。

## 一、 $\text{CO}_2$ 分离原理

$\text{CO}_2$ 分离的原理主要是通过物理吸附和化学吸收来实现。物理吸附是指吸附剂在吸附过程中与吸附质发生物理作用, 并在此过程中使 $\text{CO}_2$ 与其他气体发生分离; 化学吸收是指吸附剂与吸附质发生化学反应, 从而使 $\text{CO}_2$ 从吸附剂上脱附下来。目前, 工业上使用较多的是化学吸收法, 即利用吸收剂(如活性炭、硅胶、硅藻土等)对 $\text{CO}_2$ 进行吸收, 并在此过程中实现 $\text{CO}_2$ 与其他气体的分离。由于碳酸二甲酯(DMC)具有较好的选择性和热稳定性, 因此被广泛应用于工业生产中。以DMC为吸收剂, 由天然气转化生成合成气的过程可以总结为:

### (一) 吸附

$\text{CO}_2$ 气体在吸附剂表面的吸附主要是物理作用, 即分子间的相互作用力。气体分子在吸附剂表面上的吸附过程是一个自发、吸热、扩散的过程, 即气体分子与吸附剂表面上的原子或分子之间存在着相互作用。吸附作用有两种形式: 一种是物理作用, 即通过气体分子与吸附剂表面上的原子或分子之间发生碰撞而产生作用; 另一种是化学作用, 即通过与其他气体发生反应而产生作

用。两种作用都可以使气体从吸附剂表面上脱离下来, 从而达到 $\text{CO}_2$ 分离的目的。

目前, 工业上使用较多的是活性炭(AC), 其主要有四种类型: 六方型、六方-六方型、立方型、大孔型。活性炭具有较高的比表面积, 同时具有较大的孔隙体积和孔隙率, 因此其吸附能力很强。但是, 随着活性炭的孔径不断变小, 其对 $\text{CO}_2$ 的吸附能力也在逐渐下降。此外, 活性炭在高温下容易发生炭化现象, 使得其再生所需时间延长。因此, 如何提高活性炭对 $\text{CO}_2$ 的吸附能力是目前研究的热点问题之一。

工业上常采用活性炭脱附法来脱除 $\text{CO}_2$ 气体。在吸附-解吸操作中, 从气体组分中分离出 $\text{CO}_2$ 后, 通过蒸馏除去不纯组分(如水、甲醇)后再进行脱附操作; 或使用干燥法将气体分离出来后再进行脱附操作。

### (二) 解吸

吸附-解吸过程是气体吸附-解吸过程的简称, 其过程可分为吸附阶段和解吸阶段, 如图4所示。在吸附阶段,  $\text{CO}_2$ 气体被吸附到吸附剂表面, 并与其表面的活性中心结合, 从而形成 $\text{CO}_2$ 分子团。由于 $\text{CO}_2$ 分子团的尺寸比吸附剂表面的活性中心更小, 因此其表面更容易被解吸下来, 从而形成 $\text{CO}_2$ 与吸附剂间的扩散限制作用。另外, 由于 $\text{CO}_2$ 分子团存在大量的疏水性基团, 其在水溶液中是很稳定的, 因此在解吸过程中不易被吸附剂所脱附。此外, 由于 $\text{CO}_2$ 分子团具有较大的比表面积和较强的疏水性基团, 因此其在解吸过程中会发生脱附现象。

当气体经过吸附塔时, 由于吸附剂表面被吸附剂所覆盖而不能进行解吸操作。此时气体将进入解吸阶段。当二氧化碳被解吸至解吸塔外时, 其会以气相形式存在于空气中。当解吸塔内气体压力升高到一定值时, 二氧

化碳将被释放出来。同时随着解吸塔内压力的升高, CO<sub>2</sub>与活性炭间的扩散限制作用也会随之降低。因此在解吸过程中气体将以气相形式离开吸附塔进行进一步处理, 即得到CO<sub>2</sub>气体与DMC混合物。

### (三) 再生

再生过程是指从吸附塔分离出的CO<sub>2</sub>气体再次进入吸附剂进行吸附, 以达到脱附的目的。由于CO<sub>2</sub>气体不能被完全脱附, 因此在吸附剂表面会残留一定的CO<sub>2</sub>, 这部分残留的CO<sub>2</sub>被称为再生压。为避免再生压过高, 需要对CO<sub>2</sub>气体进行减压操作。在减压操作过程中, 若压力过低会导致CO<sub>2</sub>在吸附剂表面的吸附量不足, 从而使再生过程无法进行; 反之, 若压力过高, 则会导致再生压超过吸附剂的饱和压力而导致吸附剂发生膨胀现象, 从而使再生过程无法进行。因此, 为了保证CO<sub>2</sub>气体的高脱附性和低膨胀率, 需要通过改变再生压来实现。

一般来说, 再生压通常根据CO<sub>2</sub>气体的纯度、吸附剂类型以及吸附剂与CO<sub>2</sub>气体接触的表面积来确定。此外, 在实际生产中还需要根据实际情况对再生压进行调整。通常情况下, 当吸附剂饱和时, 为避免二氧化碳在再生过程中被过度脱附而造成膨胀现象的发生, 一般需要将饱和区气体的压力降低到一个适当的值(约10kPa)。

### 循环

## 二、天然气转化过程中CO<sub>2</sub>的捕获与回收技术

利用天然气转化生成合成气的过程中, CO<sub>2</sub>的捕获与回收技术主要包括物理法和化学法两类。物理法主要包括膜分离、溶剂吸收、低温精馏等, 其特点是能耗低、运行稳定, 但分离过程中会产生大量的低温冷凝水, 且存在蒸汽压过高而造成设备腐蚀的问题。化学法主要包括催化转化和化学吸附等, 其特点是能耗低、操作温度低, 但由于催化活性组分是有机物或金属氧化物, 会导致分离过程中的二氧化碳不能完全被吸附在催化剂表面, 造成回收过程的选择性较差。

其中, 物理法包括低温精馏、溶剂吸收和吸附分离等; 化学法包括催化转化法和化学吸收法等; 催化转化法是将二氧化碳在催化剂上进行催化反应, 然后通过天然气转化生成合成气的工艺实现CO<sub>2</sub>的分离; 催化转化法是将二氧化碳在催化剂上进行催化反应后再进行分离, 该技术适用于小规模工业生产。然而, 采用化学吸附、化学吸收或催化转化等方法, 虽然可以将CO<sub>2</sub>吸附在吸附剂表面, 但CO<sub>2</sub>的回收率较低, 且在工业应用上存在一定的局限性。因此, 人们开始考虑其他方法来分离CO<sub>2</sub>。目

前研究较多的是催化转化方法和化学吸附方法。其中, 催化转化方法主要有金属氧化物、硫化物和碳化物等催化剂; 化学吸附方法主要包括有机胺、无机胺和醇等吸附剂。催化剂和吸附剂的选择对CO<sub>2</sub>分离效果有重要影响。

### (一) 金属氧化物

金属氧化物是CO<sub>2</sub>催化转化的主要催化剂, 其中MoO<sub>3</sub>和ZSM-5具有较好的CO<sub>2</sub>催化转化性能。ZSM-5是由纳米级TiO<sub>2</sub>和活性炭组成的双活性组分材料, 其主要用于天然气转化过程中的CO<sub>2</sub>分离。在采用天然气转化工艺时, CO<sub>2</sub>被吸附在催化剂表面, 然后再被还原为二氧化碳和水, 而还原产物会进一步吸附于催化剂表面, 从而导致分离过程中的CO<sub>2</sub>回收率较低。通过改性提高活性组分的分散程度和分散度, 可以提高催化剂的选择性。但该技术也存在一定的局限性, 即催化剂成本较高、易失活。此外, 制备纳米级TiO<sub>2</sub>和ZSM-5时需要大量的助剂和载体材料, 且存在制备成本高、合成工艺复杂等问题。

### (二) 硫化物和碳化物

硫化物和碳化物等催化剂可以通过将CO<sub>2</sub>转化成甲酸, 然后再进一步转化成CO<sub>2</sub>, 从而实现CO<sub>2</sub>的选择性捕获。碳化物和硫化物等催化剂的优点在于其结构稳定, 可以在高温条件下保持催化活性; 缺点是其价格昂贵、分离效率低且能耗较大。因此, 开发高效的硫化物和碳化物催化剂是研究人员一直努力的方向。Yong等人报道了一种含有Cu、Mn、Fe等活性组分的硫化物催化剂, 其可以在450℃下实现CO<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的选择性转化, 转化率可达90%以上。其原因是Cu和Mn具有较高的活化能, 可以使硫化物颗粒更好地分散在载体表面, 从而提高催化活性和选择性。Cabelo等人采用固体碳化物为催化剂对CO<sub>2</sub>进行催化转化研究, 其转化率高达95%。Zhang等人研究了碳化物为催化剂对CO<sub>2</sub>的催化转化反应, 结果表明在温度为600℃时, 碳化物催化剂具有最大的催化活性和最佳的CO<sub>2</sub>分离效率。然而, 目前并没有关于碳化物催化剂处理CO<sub>2</sub>的工业应用研究。因此, 开发出成本低、选择性强且具有商业应用前景的碳化物催化剂是实现CO<sub>2</sub>分离和利用的关键。

### (三) 有机胺和无机胺

有机胺是一类常用的CO<sub>2</sub>捕集和分离溶剂, 其具有较好的CO<sub>2</sub>捕获能力, 并且由于其合成简单、价格低廉、对环境污染小等优点, 成为最常用的CO<sub>2</sub>捕集和分离溶剂之一。有机胺在酸性气体中的吸附能力较差, 在碱性气

体中吸附能力较好。常用的有机胺有环己基胺、异丙基胺、甲乙基异丙基胺、叔丁基胺和氨基甲酸乙酯等。常用的有机胺吸附剂有活性炭、硅胶、分子筛等，其中活性炭具有良好的CO<sub>2</sub>捕集和分离性能，是目前最常用的吸附剂材料。活性炭对CO<sub>2</sub>具有较好的选择性，其原因在于活性炭表面存在大量的羟基，使CO<sub>2</sub>能与活性炭表面羟基进行相互作用。有机胺吸附剂具有良好的热稳定性和水稳定性，并具有较高的CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O吸附容量。但由于其价格较贵，限制了其工业应用。

### 三、关键工艺参数对捕获性能的影响

#### (一) 吸附剂的选择

通常，CO<sub>2</sub>的捕获主要是通过吸附剂来实现。吸附剂的性质决定了吸附过程的反应效率和产物选择性，进而影响最终气体产品的产量和纯度。因此，在选择吸附剂时，首先要考虑其自身的性质，例如比表面积、孔径分布等。另外，还需考虑吸附剂的再生性能，因为吸附剂是使用后即丢弃，因此其再生性能也会影响最终气体产品的品质。

#### (二) 吸附剂再生温度的影响

吸附剂再生温度是影响CO<sub>2</sub>捕集效率的重要因素之一，不同的再生温度对CO<sub>2</sub>吸附量及再生效果有较大的影响。当温度低于100℃时，随着再生温度的升高，CO<sub>2</sub>捕获量逐渐升高，当温度大于100℃时，随着再生温度的升高，CO<sub>2</sub>捕获量逐渐降低。研究表明：在吸附剂选择和再生过程中，存在一个最佳的再生温度范围。在此范围内，吸附剂能保持良好的性能。但当超过该范围后，吸附剂性能会急剧下降。因此，吸附剂在选择时应考虑再生温度对其性能的影响。

通常情况下，溶剂中CO<sub>2</sub>含量越高，吸附剂对CO<sub>2</sub>的吸附量越大；反之亦然。通过调整再生温度可以降低溶剂中CO<sub>2</sub>含量，从而提高二氧化碳捕集效率。本文研究了不同捕集气体组分（CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）下甲醇和甲烷吸附剂对CO<sub>2</sub>的捕获效果以及反应前后吸附剂性能变化情况。结果表明：在相同的操作条件下（如压力、温度），随着甲烷和CH<sub>4</sub>捕集气体组分含量增加（CO<sub>2</sub><CH<sub>4</sub><C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>），CO<sub>2</sub>捕获量逐渐增加；而随着再生温度升高（如100℃），CO<sub>2</sub>捕获量逐渐减少；并且在较高的再生温度下（如200℃）性能损失最大。

### 四、未来研究方向

利用天然气转化生成合成气的过程中CO<sub>2</sub>的捕获与回收，对于缓解大气中CO<sub>2</sub>浓度不断增加的趋势具有重要意义。

但目前二氧化碳捕获和分离工艺中仍然存在许多问题，主要有：（1）如何开发出高效、稳定和选择性高的CO<sub>2</sub>吸收材料是研究的重点，其中包括开发新型固体吸附剂、新型气体膜、新型溶剂等；（2）如何有效地控制吸附过程中的能耗是研究的难点，因此研究开发低能耗或零能耗CO<sub>2</sub>分离方法是研究的重点，包括新型吸附剂和新型溶剂等；（3）如何设计合理的催化剂以实现高效传质过程也是研究的重点，包括开发低能耗催化剂设计方法、开发新的传质促进剂、建立基于新工艺过程的催化剂设计方法等。

### 结语

（1）CO<sub>2</sub>的捕获和分离技术具有潜在的工业应用前景，但在实际应用中，选择合适的CO<sub>2</sub>捕获方法，提高CO<sub>2</sub>的选择性和吸收率是关键。（2）物理吸附法具有设备简单、操作方便、分离效率高、选择性好等优点，但其吸附容量低，分离效果不理想，且会产生一定的环境污染；化学吸附法具有吸附容量大、选择性好、吸收速率快等优点，但其设备复杂、操作成本高，且容易造成环境污染；膜分离法具有分离效率高、能耗低等优点，但其运行费用高；热分解法具有能耗低、分离效率高优点，但其CO<sub>2</sub>选择性不理想。（3）CO<sub>2</sub>的捕获和分离技术要达到工业应用要求，必须选择合适的吸附剂。目前已有多种吸附剂可用于CO<sub>2</sub>的捕获与分离，如活性炭、沸石分子筛等，但其吸附容量小，选择性差，且易再生；氧化镁基吸附剂由于具有较大的比表面积和较高的CO<sub>2</sub>吸附容量而具有良好的选择性和较好的稳定性。因此开发新的高性能吸附剂及催化剂来提高CO<sub>2</sub>捕集过程的效率是一项重要研究方向。（4）提高传质效率是降低传质阻力并提高吸附分离效率的关键。

### 参考文献

- [1] 谢军, 张世新, 罗宏金, 刘泽林. 利用天然气转化生成合成气的过程中CO<sub>2</sub>的捕集与利用[J]. 科技导报, 2018, 30(13): 1098-1099
- [2] 王秋实. CO<sub>2</sub>的捕获与封存(CCS)技术研究进展[J]. 化工进展, 2017, 32(3): 358-359
- [3] 孙新林. 天然气与合成气生产中CO<sub>2</sub>的捕获与利用研究进展[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2015, 28(1): 13-16
- [4] 贾兴民. 天然气转化生成合成气过程中CO<sub>2</sub>捕集技术的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 24(3): 427-428