

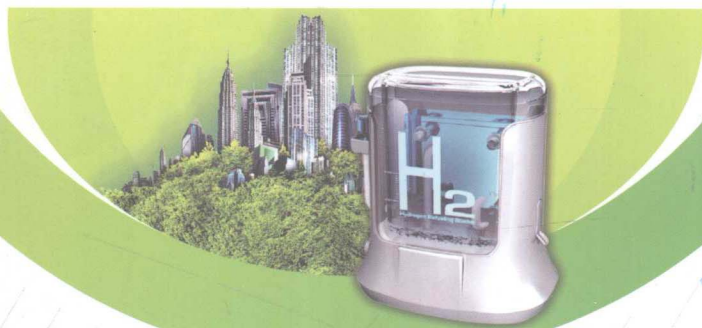


清洁能源科技丛书

# 低碳经济 与氢能开发

The Role of Hydrogen in Low Carbon Economy

肖钢 常乐 编著



武汉理工大学出版社  
WUTP Wuhan University of Technology Press

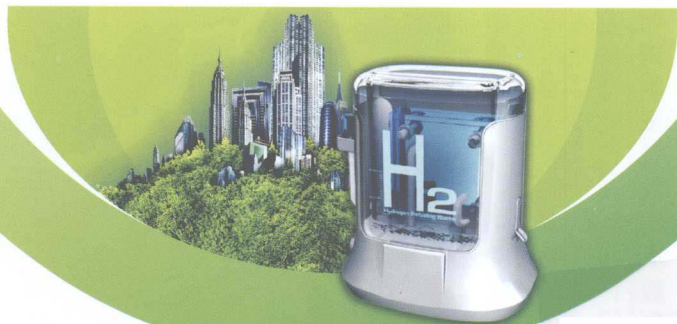


清洁能源科技丛书

# 低碳经济 与氢能开发

The Role of Hydrogen in Low Carbon Economy

肖钢 常乐 编著



TK91  
6

武汉理工大学出版社  
WUTP Wuhan University of Technology Press

## 内 容 简 介

本书介绍了氢的发现和物理、化学性质等基本知识,系统地论述了化石能源制氢(包括烃类制氢、天然气制氢、煤制氢和甲醇制氢)、电解制氢(包括水电解制氢、接触辉光等离子体电解制氢)、核能制氢、太阳能制氢、生物质制氢技术和其他新型制氢技术,内容涉及工艺原理、流程设备、技术特点和发展方向等维度。此外,本书将阐述内容扩展到完整的氢能基础设施供应链,指出发展氢能是一项复杂的系统工程,需要因时因地制宜、全生命周期优化。

本书语言简练、结构明快,适合于一般读者阅读,也可供关心能源事业和制氢技术的科技工作者、管理人员以及大专院校学生参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

低碳经济与氢能开发/肖钢,常乐编著. —武汉:武汉理工大学出版社, 2011. 6

ISBN 978-7-5629-3405-9

I. ①低… II. ①肖… ②常… III. ①气候变化-影响-经济发展-研究  
②氢能-能源开发-研究 IV. ①F061.3 ②TK91

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 101409 号

项目负责人:孙 丽(027-87395053)

责任编辑:雷 蕾

责任校对:郭 芳

装帧设计:吴 极

出版发行:武汉理工大学出版社

网 址:<http://www.techbook.com.cn>

地 址:武汉市洪山区珞狮路 122 号

邮 编:430070

印 刷:荆州市鸿盛印刷厂

经 销:各地新华书店

开 本:787×960 1/16

印 张:6.75

插 页:1

字 数:125 千

版 次:2011 年 6 月第 1 版

印 次:2011 年 6 月第 1 次印刷

印 数:1—1500 册

定 价:24.00 元

本社购书热线电话:027-87394412 87384729 87397097(传真)

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

· 版权所有 盗版必究 ·

# Foreword

It is widely recognized that clean energy is an area of increasing importance to our world. As one of the leading companies in the catalysis industry, Haldor Topsoe fully shares the view that this world has a clear and compelling need to use our energy resources in new, clean and efficient ways.

I am now 98 years old. With an age difference of 48 years, I have enjoyed a friendship with Dr. Gang Xiao between generations. The Topsoe family has known Dr. Gang Xiao for almost 20 years, since he as a young man began his career with the company many years ago. Right from the beginning I was impressed by his talents and multidiscipline approach and I have always enjoyed his presence, and every time we are together I use the opportunity to learn more about energy systems and the wider world. Since our early encounters Dr. Xiao has developed into a world leading scientist with active knowledge across a broad spectrum of science and technology, including inorganic and organic chemistry, electrochemistry, physical chemistry, and geosciences. His enthusiasm, tremendous passion, and his unique appealing personality have always impressed me very much.

The last time I met him, Gang told me that he had finished writing a series of books on clean energy technologies to the Chinese readers. I am delighted to recommend Dr. Gang Xiao's books to all those interested in the progress and possibilities in the field of clean energy.



# 序(中文译文)

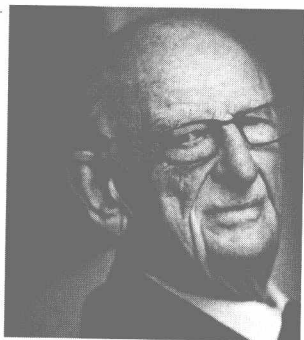
清洁能源对当今世界的重要性正在得到人们的普遍认同。作为世界工业催化行业的领军企业,哈尔杜·托普索公司也认为我们的世界正面临着一个清晰而紧迫的需求——能源的新型、清洁和高效的利用方式。

我已经 98 岁,比肖钢博士年长 48 岁,我们一直是难得的忘年交。大约 20 年前,年轻的肖钢博士在托普索公司开始他的职业生涯时,托普索家族就了解他并彼此成为好朋友了。从一开始结识他,他的才干以及他对多学科知识的驾驭能力便给我留下了深刻印象。我非常享受与他见面的时光,每一次与他见面都是一个让我了解更多能源系统与大千世界的绝妙机会。时光飞逝,现在肖钢博士已经成为一名世界级的领军科学家。他的科学技术知识面非常宽,横跨无机化学、有机化学、电化学、物理化学和地球科学。他的热情,包括做事时巨大的激情,以及他独特的人格魅力给人印象深刻。

上次见到钢的时候,他向我介绍了他正在为中国读者编写的一套清洁能源科技丛书。我非常高兴为这套丛书作序,并借此机会向所有对清洁能源的进步感兴趣的同仁推荐肖钢博士的作品。

## 哈尔杜·托普索

### 哈尔杜·托普索先生简介



哈尔杜·托普索,1936年毕业于丹麦技术大学(DTU),1940年创立哈尔杜·托普索公司。公司成立70多年来,一直秉持着只有通过应用基础研究才能建立和保持独一无二的催化市场地位的理念,是世界工业催化领域家喻户晓的领军企业。由于成绩斐然、对社会的贡献巨大,哈尔杜·托普索先生曾被授予诸多国际荣誉,包括丹麦皇室授予的皇家大爵士勋章。

# 前 言

“低碳经济”是人类经济社会生活中的一个长期话题,被认为是应对气候变化的必由之路。它是人类社会继原始文明、农业文明、工业文明之后的又一大进步,它既是发达国家经济转型的方向,也是发展中国家应遵循的可持续发展道路。

如何实现“低碳”是一项复杂的系统问题,解决手段涉及政治、经济、法律、技术、人文等多个领域。从技术角度而言,碳减排有两条途径:控制排放源头(通过提高能源系统各个环节的能源效率或引入低碳元素,以及降低终端能源需求,实现降低含碳能源的消耗和碳排放)、CO<sub>2</sub> 排放后处理(针对能源系统产生的碳排放,采取后处理方式延缓或阻止 CO<sub>2</sub> 排入大气中,如 CO<sub>2</sub> 资源化利用和 CCS 技术等)。

作为一种生产原料和能源载体,氢在人类当今的经济社会中扮演了不可或缺的角色。此外,氢所能带来的高能源利用效率(氢能燃料电池)、与 CO<sub>2</sub> 反应实现碳的资源化利用等效应,也说明氢对未来“低碳经济”的实现意义重大。不巧的是,我们生存在一个“缺 H<sub>2</sub> 的世界”,因为自然界的 H 元素不以单质 H<sub>2</sub> 的形式存在,故问题的关键就集中在单质 H<sub>2</sub> 的来源,即如何制取单质 H<sub>2</sub> 上。鉴于此,本书作者力图展现给读者一个系统的、易懂的、最新的关于制氢技术及其应用的说明。制氢技术是一个多学科交叉的综合领域,涵盖了物理、化学、机械、材料、化工、控制和环保等多个专业,而本书的特色在于语言浅显易懂、行文结构明快,并结合大量图表来说明制氢技术的原理与应用,使不同学科背景的读者都有可能融会贯通,从而进入氢能的研究殿堂。

本书在第 1 章分析了氢在低碳经济中的重要地位;第 2 章介绍了氢的发现和物理、化学性质等基本知识;第 3~8 章分别论述了化石能源制氢(包括烃类制氢、天然气制氢、煤制氢和甲醇制氢)、电解制氢(包括水电解制氢、接触辉光等离子体电解制氢)、核能制氢、太阳能制氢、生物质制氢技术和其他新型制氢技术,内容涉及工艺原理、流程设备、技术特点和发展方向等维度;第 9 章介绍了发展氢能的系统工程。本书的独到之处还在于:行文并未单纯停留在制氢技术环节,而是将阐述内容扩展到完整的氢能基础设施供应链(制氢原料→制氢技术→储运技术→加注技术),指出发展氢能是一项复杂的系统工程,需要因时因地制宜、全生命周期优化。从而,本书实现了既有重点阐述对象,又

不乏对系统全局的整体把握。

由于氢能技术的发展日新月异,随时都有进一步改进的可能,同时作者水平有限,书中难免有疏漏之处,诚望读者提出宝贵意见。如果读者通过本书的阅读能够得到些许收获,作者将感到不胜荣幸。



2010年9月

# 目 录

<b>1 低碳经济与氢</b>	(1)
1.1 碳减排的主要途径	(1)
1.2 这是一个缺 H <sub>2</sub> 的世界	(10)
<b>2 氢的基础知识</b>	(14)
2.1 氢的发现及分布	(14)
2.2 氢的性质	(15)
2.3 氢的来源与制备	(18)
<b>3 化石能源制氢</b>	(21)
3.1 烃类制氢	(21)
3.2 天然气制氢	(25)
3.3 煤制氢	(31)
3.4 甲醇制氢	(53)
<b>4 电解制氢</b>	(58)
4.1 水电解制氢	(58)
4.2 接触辉光等离子体电解制氢	(62)
<b>5 核能制氢</b>	(64)
5.1 核能简介	(64)
5.2 热化学循环裂解水制氢	(64)
5.3 超高温热解水制氢	(67)
5.4 高温电解水蒸气制氢	(68)
<b>6 太阳能制氢</b>	(70)
6.1 太阳能简介	(70)
6.2 太阳能发电电解水制氢	(70)
6.3 太阳能热解水制氢	(72)



6.4	太阳能热化学循环裂解水制氢	(72)
6.5	太阳能光电化学制氢	(72)
6.6	太阳能光生物化学制氢	(73)
<b>7</b>	<b>生物质制氢</b>	<b>(74)</b>
7.1	生物质简介	(74)
7.2	生物质制氢技术路线	(74)
7.3	生物质热裂解制氢	(76)
7.4	生物质热化学气化制氢	(77)
7.5	生物质超临界水气化制氢	(77)
7.6	其他新型生物质制氢技术	(78)
7.7	国内研究进展	(79)
<b>8</b>	<b>其他制氢技术</b>	<b>(80)</b>
8.1	微生物制氢	(80)
8.2	氨分解制氢	(83)
8.3	硫化氢分解制氢	(84)
8.4	新型氧化物材料制氢	(89)
8.5	辐射性催化剂制氢	(90)
8.6	电子共振裂解水制氢	(90)
8.7	陶瓷和水反应制氢	(91)
<b>9</b>	<b>发展氢能:一项复杂的系统工程</b>	<b>(92)</b>
9.1	氢能基础设施供应链	(92)
9.2	发展氢能是一项复杂的系统工程	(94)
	<b>参考文献</b>	<b>(97)</b>

# 1 低碳经济与氢

2009年12月,丹麦的哥本哈根成为全世界瞩目的焦点,为期12天的全球气候变化大会在此召开,大会的初衷是为后京都议定书时期制定一套温室气体减排的框架协议。尽管曾被寄予厚望,但此次气候变化大会却以失败而告终,大会的成果仅为一份并无法律效力的哥本哈根协议,协议内容仅仅反映世界各国对温室气体的重视和减排意愿,却并无实质性的全球范围内的减排目标。然而,哥本哈根的失败并不代表温室气体减排行动的停止,温室气体减排将会是人类社会发展中一项长期而艰巨的任务。

作为碳排放大国,我国的一言一行都引起了国际社会的广泛关注。在哥本哈根会议前期,我国政府对外宣布了自己的碳减排目标,即2020年的单位GDP二氧化碳排放在2005年的基础上降低40%~45%。尽管该减排目标并非绝对排放量的减少,然而其减排力度却不容小觑。据笔者估算,与我国经济保持现状模式(Business as Usual,BAU)发展相比,按我国政府所设定的减排路线,我国的CO<sub>2</sub>减排量在2020年将等同于目前欧盟27国的排放总量,在2025年将等同于目前美国的排放总量。此列数字清晰而形象地诠释了中国在二氧化碳减排方面将做出努力的力度之大!

在确立具体的低碳发展目标后,如何行动以实现目标就成为一项现实而紧迫的任务。

## 1.1 碳减排的主要途径

碳减排的途径有很多种,本书将其划分为两大类:控制排放源头与CO<sub>2</sub>排放后处理。

### 1.1.1 控制排放源头

此类措施意指采取政策、技术、人文等手段充分挖掘碳减排的潜力和尽量降低碳排放的可能。

能源是人类社会经济发展的基础。更确切地说,人类社会需要的是能源服务(Energy Service),如取暖所需的热能、照明所需的光能和旅行所需的动能等,而这些能源服务是通过初始的一次能源(如煤炭、石油、天然气等),经过

多个加工、转化、储运环节,以能源载体的形式到达消费者,然后消费者通过终端能源利用设备获得能源服务。完整的能源系统供应链如图 1.1 所示。



图 1.1 能源系统供应链示意图

图 1.1 所示的每个环节都可能对应着 CO<sub>2</sub> 排放,因此,每个环节的效率提高或引入低碳元素都将产生 CO<sub>2</sub> 减排效应。例如:

对一次能源供应而言,可行的减碳措施包括:用低碳或无碳能源代替高碳能源,例如用天然气、风能代替煤炭作为发电能源等。

对转化环节而言,可采用先进技术实现高碳能源的高效化、低碳化利用,例如用煤炭 IGCC 发电代替传统的粉煤发电方式。

对载能体运输环节而言,以输电为例说明,采用超导传输技术比传统高压传输技术的线损小、效率高,进而可实现碳减排。

终端设备的节能更应该引起重视,原因在于“放大效应”。图 1.2 以煤电产业链为例展示了各环节能流示意图,可见到达终端用户的有效输出只有原开采能源的 1/5~1/4,终端耗电侧提高 1 个百分点的相对效率就相当于能源源头提高 4~5 个百分点的相对效率并同时减少 4~5 个百分点的碳排放。此类放大效应可通过经济、道德、制度等手段来实现。

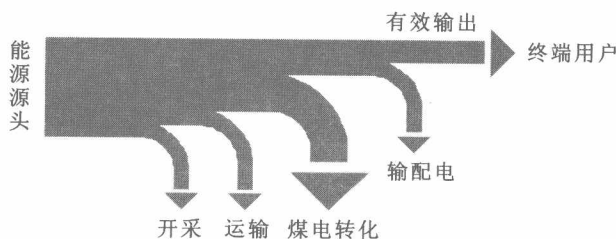


图 1.2 煤电产业链的能流示意图

能源活动的最终目的是满足能源需求,因而,需求的降低能够直接实现化石能源消耗和碳排放的降低。笔者将可降低的需求分成两个类别:刚性需求和柔性需求。所谓刚性需求,是指社会经济发展阶段对应的规律性的能源需求。这部分需求可来自城市化的基础设施建设、工业化的原料消耗和机动化的燃料消耗等。降低刚性需求的途径是切断经济增长与能源需求间的必然联系,这可以通过优化调整国家经济产业结构,以新型工业代替传统重化工业,并大力发展第三产业来实现。所谓柔性需求,可理解为人类社会生活中可压缩的需求。这部分需求的存在与否并不会对社会生活的正常运转产生较大影

响,例如冬季房间取暖的同时开窗而导致供暖的额外耗能等。为降低柔性需求,可通过制定合理的价格机制来引导消费者更加高效地利用能源(如按照温度和流量收取冬季的取暖费用,而非按照建筑面积收取的方式)。此外,媒体的宣传也可引导人类改变生活理念和行为习惯,倡导回归自然的生活方式和勤俭节约的社会风尚。

### 1.1.2 CO<sub>2</sub> 排放后处理

这类控制 CO<sub>2</sub> 排放的措施也可称为外延式减排,是指针对化石能源系统产生的碳排放,采取后处理方式延缓或阻止 CO<sub>2</sub> 进入大气。主要途径包括 CO<sub>2</sub> 的资源化利用和 CO<sub>2</sub> 捕捉与埋存(Carbon Capture and Sequestration, CCS)。

#### 1.1.2.1 CO<sub>2</sub> 的资源化利用

CO<sub>2</sub> 的资源化利用意在将 CO<sub>2</sub> 变废为宝,将其应用于工业过程作保护气、原料气等。根据 CO<sub>2</sub> 利用时的物理形态不同,其利用可分为液态利用、固态利用和超临界利用。图 1.3、图 1.4 和图 1.5 分别展示了 CO<sub>2</sub> 以液态、固态和超临界状态的应用范围,本书不对各项具体的应用展开阐述,有兴趣的读者可参考相关文献。

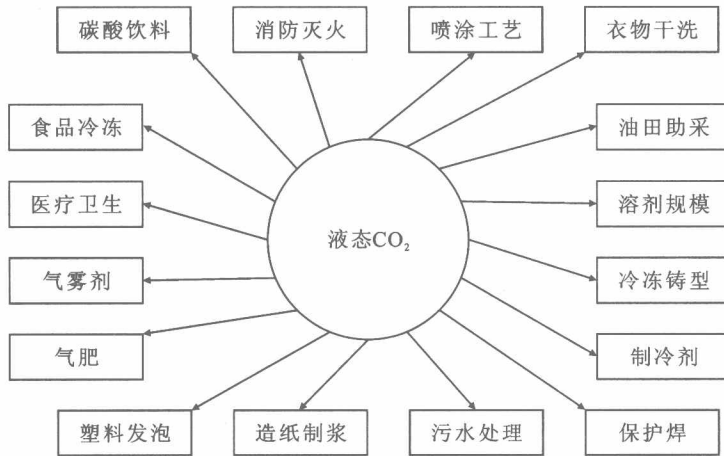


图 1.3 液态 CO<sub>2</sub> 应用范围

由于有希望大规模资源化利用,CO<sub>2</sub> 在化工中的应用越发引起了科学界和工业界的高度重视,主要包括四类应用:生产化肥、生产无机化工产品、生产精细化工产品以及合成有机碳酸酯。

在生产化肥方面,CO<sub>2</sub> 是生产尿素、碳酸氢铵和纯碱的主要原料。对于

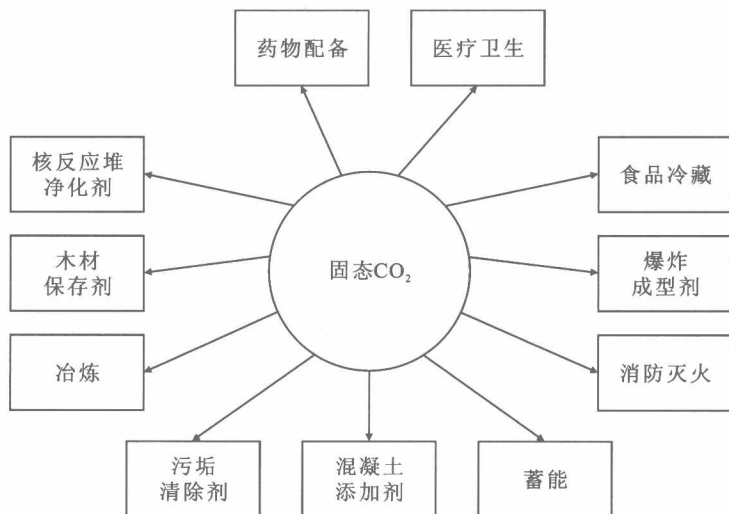


图 1.4 固态 CO<sub>2</sub> 应用范围

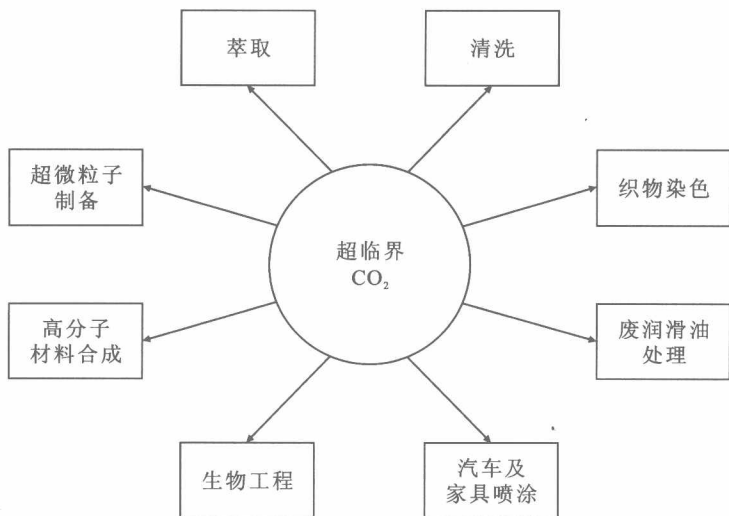


图 1.5 超临界 CO<sub>2</sub> 应用范围

目前一个中等规模的化肥厂,生产每吨尿素耗 CO<sub>2</sub> 730~780 kg,每吨碳酸氢铵耗 CO<sub>2</sub> 560~650 kg,每吨纯碱耗 CO<sub>2</sub> 310~400 kg。

在生产无机化工产品方面,以 CO<sub>2</sub> 与金属或非金属氧化物为原料可生产小苏打、NaHCO<sub>3</sub>、CaCO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、碱式 PbCO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、轻质 MgCO<sub>3</sub>、轻质 CaCO<sub>3</sub>、超细 CaCO<sub>3</sub>、精制 CaCO<sub>3</sub> 等无机化学品。

在生产精细化工产品方面,CO<sub>2</sub> 与胺、醇、活性亚甲基、烯烃、二烯烃等有

有机物进行合成反应可得到氨基甲酸、碳酸酯、环内酯、嘧啶酮或嘧啶烷的衍生物。 $\text{CO}_2$  还可与环氧化物、直链或环状醚、胺、乙烯基醚、烯烃等共聚制得脂肪族聚碳酸酯,它具有生物可降解性能,是一种医用高分子材料,亦可用于氧的富集。 $\text{CO}_2$  催化加氢则可获得诸多产品,下面举例说明。

### 1. 合成甲烷

在 0.1 MPa、273 °C 下,氧化铝负载羰基钌催化剂可促进  $\text{CO}_2$  甲烷化反应,转化率高达 60%~70%。日本东北电力公司与日立公司合作,于常压和 300 °C 下,在类似汽车尾气催化剂结构的载 Mn-Rh 催化剂上,当原料气  $\text{CO}_2 : \text{H}_2$  为 1 : 4 时, $\text{CO}_2$  转化率可高达 90%。

### 2. 烃类的费托合成

$\text{CO}_2$  可在 Ni、Rh、Ru 等金属催化剂上吸附解离,在  $\text{H}_2$  存在下合成低级烃。以  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  经两步高效合成高级烃,再经简单蒸馏可制得汽油、煤油、柴油等,但目前因催化剂的原因,转化率不高,尚未能工业化。

### 3. 甲醇合成

$\text{CO}_2$  催化加氢合成甲醇日益受到人们关注,该反应正是诺贝尔化学奖获得者乔治·奥拉教授提倡的“甲醇经济”概念中的重要环节。此甲醇合成路线的关键在于寻找一种具有高活性、高选择性的催化剂,多数人采用铜系催化剂,也有人采用 Re、Rh 等贵金属催化剂。1972 年,美国商业溶剂公司建成第一个高压法  $\text{CO}_2$  合成甲醇装置,利用发酵法制取丙酮与丁醇时副产的 60%  $\text{CO}_2 + 40\% \text{H}_2$  气体,在 29.4 MPa 压力下用 Zn-Cr、Zn-Cu、Zn-Cr-Cu 为催化剂,制得 68% 的甲醇水溶液。此外,丹麦 Topsoe 公司用回收  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  制甲醇的 CDH 法在 11.76 MPa 和 280 °C 下合成出甲醇,并在美国建有中试装置,该法适用于氨厂及炼油厂制氢装置副产的高浓度  $\text{CO}_2$  场合。

### 4. 高级醇合成

用  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  在  $\text{KCl} \cdot \text{Mo}/\text{SiO}_2$  催化剂上可合成乙醇及丙醇,但副产大量 CO,且产物为两种醇的混合物,较工业化应用仍有距离。

### 5. 制取甲酸及其衍生物

用过渡金属络合物为催化剂,在叔胺存在下,可将  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  合成甲酸;如以钨络合物为催化剂,在三乙胺水溶液中于 140~160 °C 下由  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  可制得甲酸,且催化剂与甲酸的物质的量之比为 1 : 50~70;而在常压和 100 °C 时及铑络合物催化剂存在下,在  $\text{BF}_3$  的甲醇溶液中通入  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  可得到甲酸甲酯。

### 6. 合成草酸及其衍生物

在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中, $\text{CO}_2$  可在铅阳极上被还原成草酸并副产

甲酸,草酸产率 88%~91%,甲酸产率 3%~4%。

### 7. 合成羧酸与酯类

CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 可合成醋酸。CO<sub>2</sub> 与苯酚钠盐羰基化后再经酸化可得到水杨酸用于医药、香料等行业。CO<sub>2</sub> 与间氨基酚羰基化后再酸化则生成氨基水杨酸,是一种医药中间体。CO<sub>2</sub> 与苯酚钾羰基化后再酸化则生成对羧基苯甲酸,用于制备对羟基苯甲酸甲酯、对羟基苯甲酸乙酯、对羟基苯甲酸丙酯、对羟基苯甲酸丁酯、对羟基苯甲酸异丙酯、对羟基苯甲酸异丁酯等,它们均可作为食品添加剂、果品调味剂、化妆品防腐剂与杀菌剂。

此外,CO<sub>2</sub> 在精细化工中还可用于芳烃烷基化、合成聚脲等高分子化合物,还可合成烷基胺与烷基甲酸胺、对羟基萘甲酸、邻羟基苯甲酸、六亚甲基二异氰酸酯、碳酸亚乙酯、碳酸丙烯酯以及用 CO<sub>2</sub> 生产双氰胺等。此处不再逐一赘述。

在合成有机碳酸酯方面,其产品包括碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)和碳酸二苯酯(DPC)等。其中,碳酸二甲酯是一种绿色化学品,既可代替剧毒的光气作羰基化剂,又可替代剧毒且致癌的硫酸二甲酯(DMS)作甲基化剂,还可替代 MTBE 作汽油辛烷值添加剂,它亦可作为一种合成聚碳酸酯的低毒原料。碳酸乙烯酯则作为高沸点有机溶剂广泛用于塑料、高分子合成及作电介质。碳酸丙烯酯则用作 CO<sub>2</sub> 物理吸收溶剂。碳酸二苯酯与双酚 A 一起可合成聚碳酸酯。

CO<sub>2</sub> 与甲醇或乙醇等反应生成碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等,反应可在液相中进行,亦可在气相中进行,目前研究较多的是液相合成 DMC。CO<sub>2</sub> 可与环醚合成环状碳酸酯,如与环氧乙烷反应合成碳酸乙烯酯、与环氧丙烷反应生成碳酸丙烯酯均已实现工业化。其反应是在高压下进行,合成碳酸乙烯酯在 2.5~3.0 MPa、120~140 °C 下进行,Fe-Hg、Fe-Cd 双金属配合物具有较高的催化活性;碳酸丙烯酯则在 7~8 MPa、180~260 °C 下进行。链状碳酸酯多用酯交换法生产,目前亦已工业化。

#### 1.1.2.2 CO<sub>2</sub> 的捕捉与埋存

尽管存在多种途径对 CO<sub>2</sub> 进行资源化处理,但其总的利用规模还十分有限。据政府间气候变化组织(Intergovernment Panel of Climate Change, IPCC)统计,在全球范围内,每年对 CO<sub>2</sub> 资源化处理的规模仅占年度总碳排放的不到 1%。此外,大多数的 CO<sub>2</sub> 资源化处理方式只是对碳排放起到了放慢脚步的作用,并不能从根本上阻止向大气排放 CO<sub>2</sub>。原因在于经过资源化处理后的产品仍然含碳,其后续の利用不可避免地伴随着等量的碳排放,除非采取进一步的减排措施。所幸的是,CO<sub>2</sub> 捕捉与埋存(下面简称 CCS)技术有望

实现大规模的碳减排。

CCS的思路最早是由 Marchetti 于 1977 年提出来的,只是在近十年来才引起人们对其相关技术工艺的广泛重视。CCS 是指从电厂或其他 CO<sub>2</sub> 排放大点源中分离回收 CO<sub>2</sub>,而后运输至埋存地,并注入地质结构中封存起来。因此,CCS 由三部分组成,即 CO<sub>2</sub> 的分离回收、CO<sub>2</sub> 的运输和 CO<sub>2</sub> 的埋存,下文将分别加以描述。

### 1. CO<sub>2</sub> 的分离回收

CO<sub>2</sub> 的分离回收指从含有 CO<sub>2</sub> 的混合气体(如电厂烟气)中分离出 CO<sub>2</sub> 的过程。对于不同性质的混合气体(或称原料气),适合分离回收 CO<sub>2</sub> 的方法不同。目前分离 CO<sub>2</sub> 的方法主要有化学溶剂吸收法、物理溶剂吸收法、吸附分离、膜分离和低温分离 5 种,其中以化学溶剂吸收法和物理溶剂吸收法应用得最为广泛。

### 2. CO<sub>2</sub> 的运输

从国际运行经验来讲,目前 CO<sub>2</sub> 的运输主要有管道、罐车和油轮等方式。为了减小体积、提高运输效率,通常将集中回收得到的 CO<sub>2</sub> 压缩至超临界状态运输,运输压力为 10.3~17.2 MPa。相比之下,管道运输是最为有效的运输手段,尤其对于像 CO<sub>2</sub> 埋存这样的大规模运输情况。另外,CO<sub>2</sub> 管道的事故率同天然气及其他危险气体管道相比是比较少的。目前世界上有 3000 多千米长的 CO<sub>2</sub> 运输管道,主要分布在美国和加拿大,用途大多是油田埋存以强化石油开采。美国目前每年使用管道运输的 CO<sub>2</sub> 约为 1.14 亿吨。罐车运输(铁路和公路)可以用于小型的示范项目。油轮运输 CO<sub>2</sub> 类似于液化天然气(LNG)的运输,就长途运输而言比较有竞争力。

### 3. CO<sub>2</sub> 的埋存

CO<sub>2</sub> 埋存主要有直接埋存和间接埋存两大类,如图 1.6 所示。目前世界范围内研究或应用较多的是直接埋存中的地质埋存类型,它同时也是目前较经济和可靠的实用技术。地质埋存就是将 CO<sub>2</sub> 存放在地下地层中的自然孔隙中,主要埋存形式包括:强化石油或天然气开采(EOR/EGR)、强化煤层气开采(ECBM)和地下盐水层(Brine Layer)埋存。

#### (1) 强化石油或天然气开采(EOR/EGR)

目前世界上很多油气田经过多年的一次开采和二次开采,已进入中后期开发阶段,易采资源已经所剩无几,剩下的资源开采需要用各种提高采收率的驱动方式,以延长油气田的开采寿命。通过向油藏注入 CO<sub>2</sub> 等气体来提高油气田采收率,是三次采油技术中的一种。从世界范围来看,CO<sub>2</sub> EOR 技术相对比较成熟,且近年来发展较为迅速。以美国为例,2004 年美国国内有 71 个



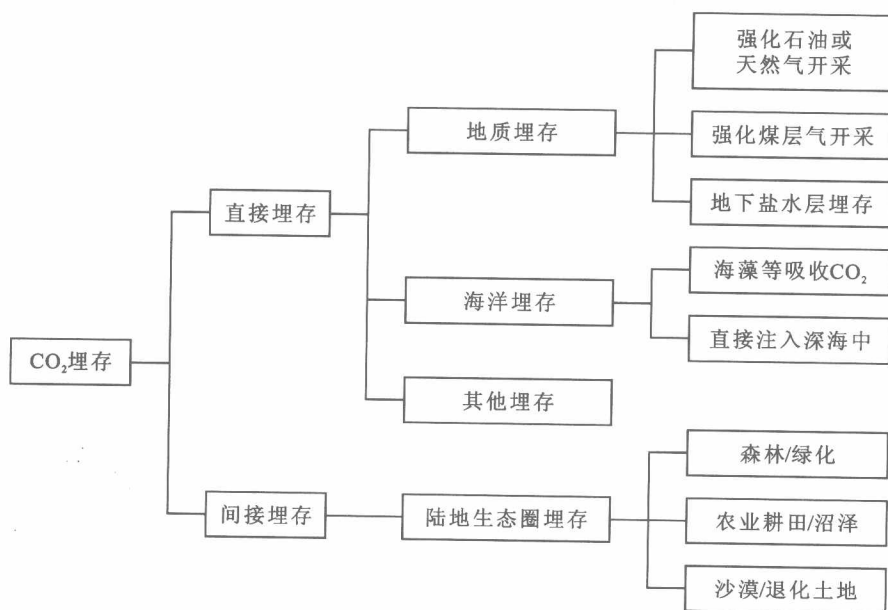


图 1.6 CO<sub>2</sub> 埋存类型

CO<sub>2</sub> EOR 项目运行,采用 CO<sub>2</sub> EOR 技术每日生产原油 20.6 万桶,约占全部 EOR 产量增量的 31%,约占原油总产量的 4%。

我国在利用 EOR 技术上也有很大潜力。经调查,我国到 2003 年有已探明原始地质储量(OOIP)为 63.2 亿吨的低渗油藏,占全部已探明 OOIP 的 28.1%。在近几年的新增储量中,低渗油藏占 60%~70%。全国已开发低渗油田的采收率平均仅 20%,低于全国油田的平均采收率 32.2%。据测算,我国低渗油藏中约有 32 亿吨适合用于 CO<sub>2</sub> EOR,占全部低渗油藏的 50.6%。

#### (2) 强化煤层气开采(ECBM)

利用相当长时间内、经济上不适合开采的煤层的吸附来储存 CO<sub>2</sub>,是除 EOR 外另一种比较有前途的地质埋存方式。由于不同气体分子与煤之间作用力的差异,导致煤对不同气体组分的吸附能力有所不同。这种作用力与相同压力下各种吸附质的沸点有关,沸点越高,被吸附的能力越强,CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 的被吸附能力依次降低。煤层气就是以吸附状态存在于煤层中的 CH<sub>4</sub>,因而可以利用 CO<sub>2</sub> 在媒体表面的被吸附能力是 CH<sub>4</sub> 的两倍的特点来驱替吸附在煤层中的煤层气,同时达到提高煤层气的采收率和埋存 CO<sub>2</sub> 的目的。

CO<sub>2</sub> ECBM 技术已经在全世界多个国家范围内试验成功。美国伯灵顿公司在圣胡安盆地北部设立了 4 口 CO<sub>2</sub> 注入井,并自 1996 年开始注入 CO<sub>2</sub>,正在进行详细的储层模拟和经济评价。加拿大阿尔伯特塔研究院于 2002 年完