

第二章 煤

(三) 洁净煤技术——氮氧化物控制方法

燃烧过程 NO_x 的形成机理

- 1、热力型 NO_x 高温下空气中 N_2 与 O_2 反应生成的 NO_x
- 2、燃料型 NO_x 燃料中的固定氮生成的 NO_x 。
- 3、瞬时型（快速型） NO_x 低温火焰下空气中的氮和燃料中含碳自由基的存在，生成 NO_x 。

NO占90—95%，二氧化氮占5%-10%

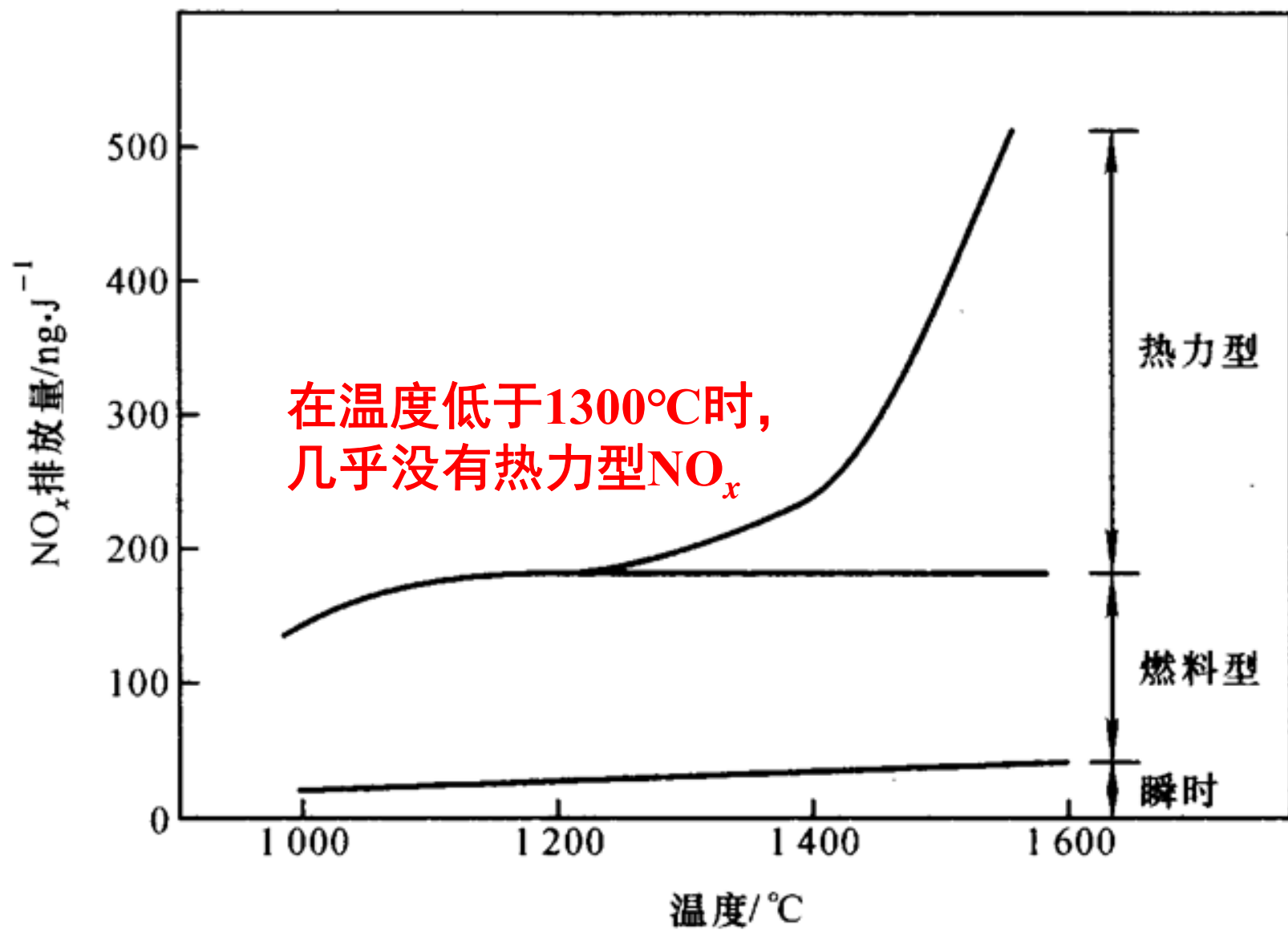
1. 燃料脱氮；

2. 改进燃烧方式和生产工艺；

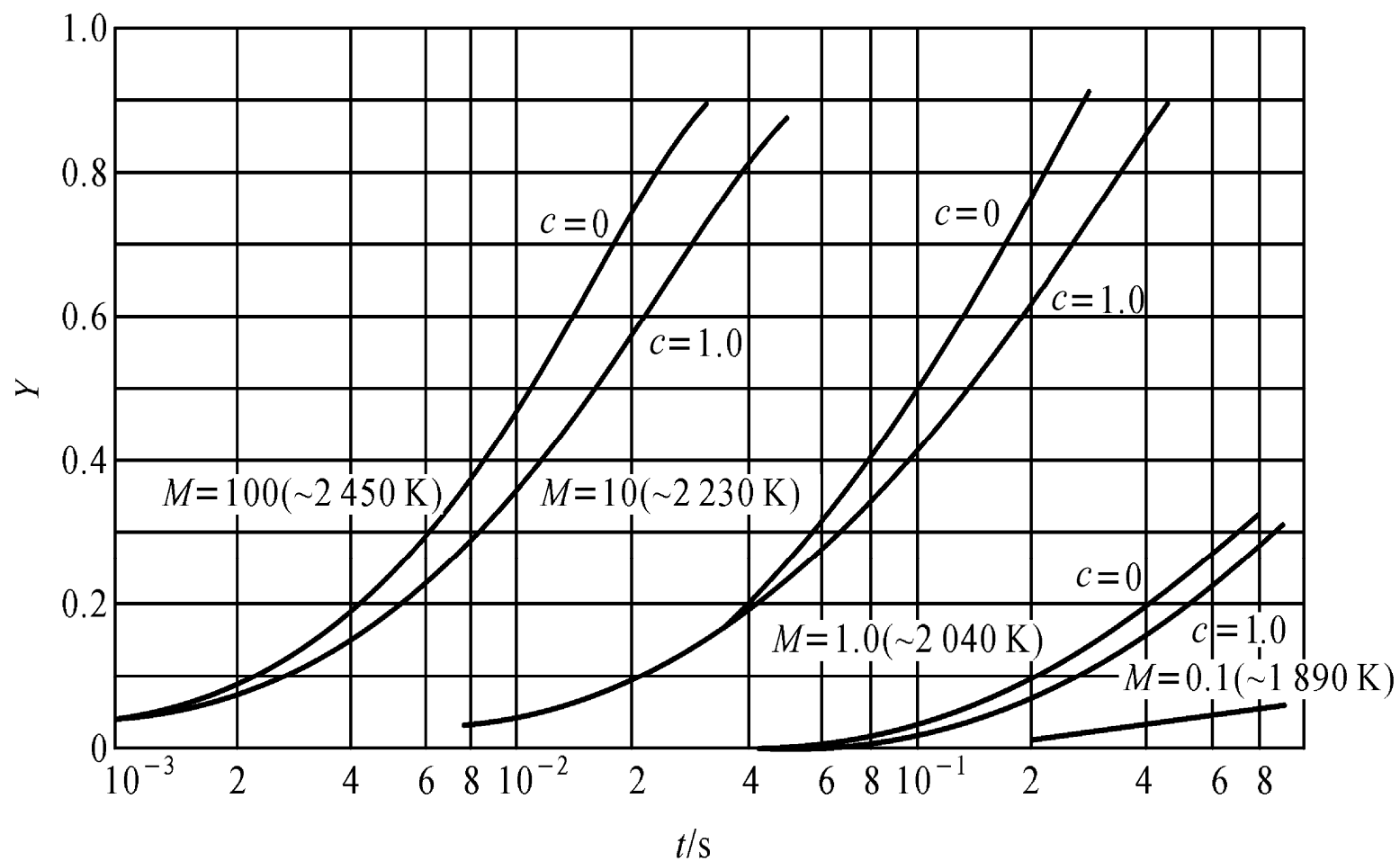
3. 烟气脱硝。

} 源头控制

尾部(末端)控制



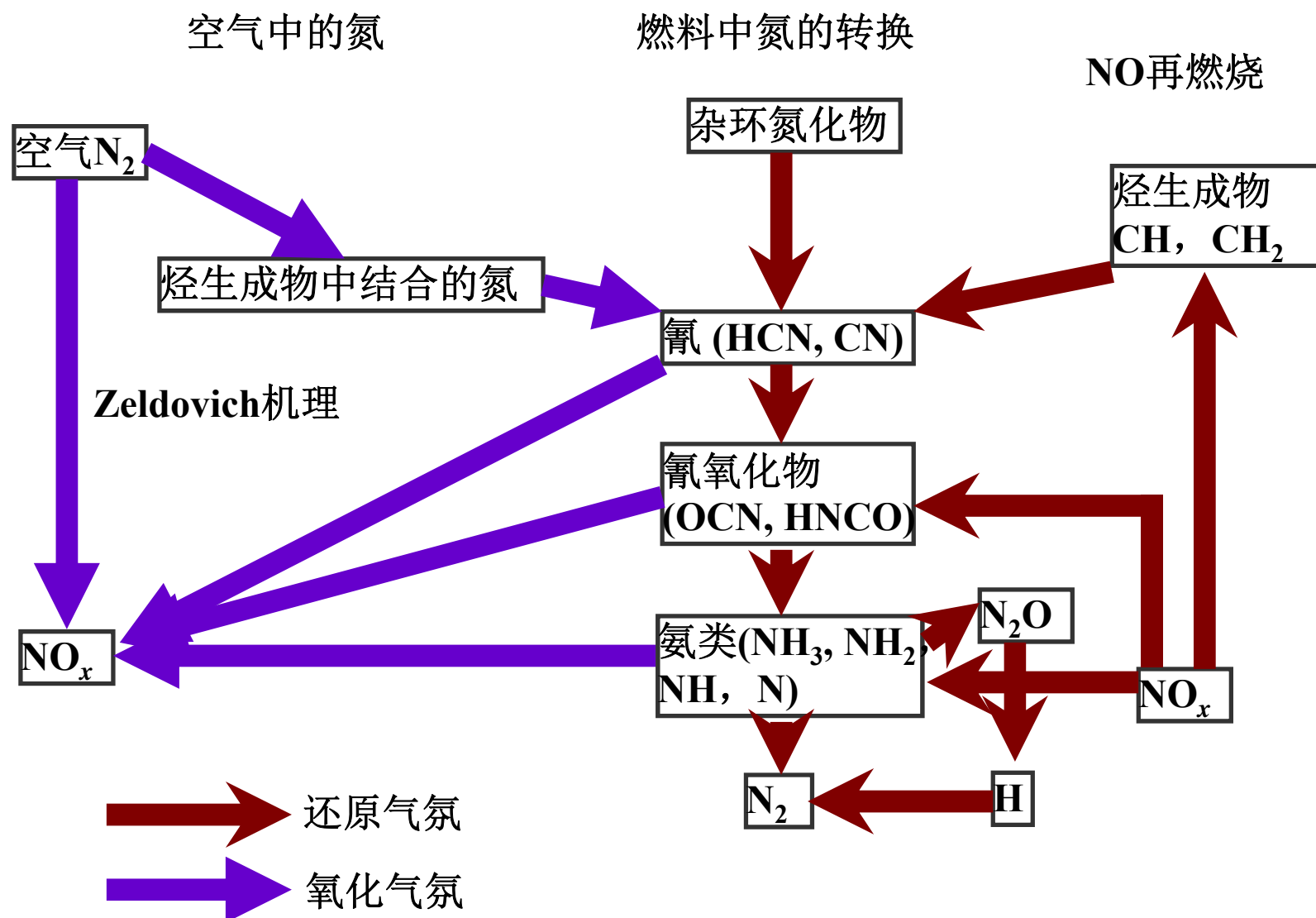
三种 NO 形成机理在煤燃烧过程中对 NO_x 排放总量的贡献



各种温度下形成NO的浓度—时间分布曲线

烟气在高温区停留时间的延长可使 NO_x 生成量增加。

从对热力型、燃料型和瞬时型三种 NO_x 生成机理可以得出抑制 NO_x 生成和促使破坏 NO_x 的途径，图中还原气氛箭头所指即抑制和促使 NO_x 破坏的途径



NO_x的生成及破坏与以下因素有关：

(a) 煤种特性，如煤的含氮量，挥发分含量，燃料比等。

(b) 燃烧温度。

(c) 炉膛内反应区烟气的气氛，即烟气内氧气，氮气，NO和CH_i的含量。

(d) 燃料及燃烧产物在火焰高温区和炉膛内的停留时间。

燃烧过程中控制

控制 NO_x 生成量的方法：

- (1) 降低燃烧温度；
- (2) 降低氧气浓度；
- (3) 使燃烧在远离理论空气比的条件下进行；
- (4) 缩短在高温区的停留时间。

降低氧浓度和燃烧区温度，主要减少热力型 NO_x



低 NO_x 燃烧技术及低 NO_x 燃烧器

例. 空气/燃料分级的低 NO_x 燃烧器

—空气和燃料均分级送入炉膛

—燃烧分为三个区域：

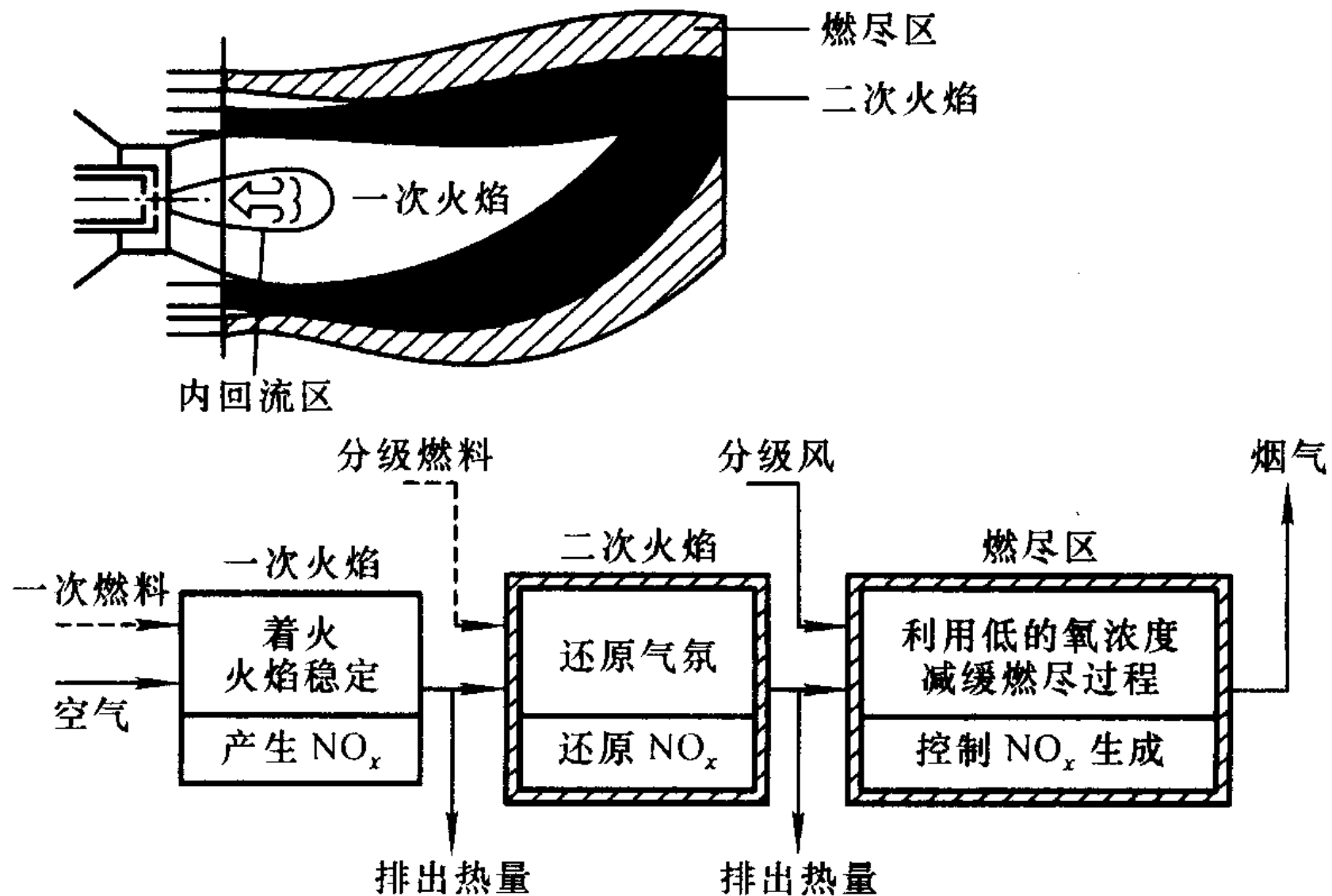
(1) 一次燃烧区：氧化性或稍还原气氛（ $\alpha \geq 1$ ）；

(2) 第二燃烧区（再燃区）还原性气氛（ $\alpha < 1$ ），

生成碳氢化合物基团，与一次燃烧区生成的 NO_x

反应，生成 N_2 ；

(3) 燃尽区：（ $\alpha > 1$ ），燃料完全燃烧。



空气/燃料分级低 NO_x 燃烧器原理图

烟气脱硝技术——末端控制

脱硝技术的难点

- 处理烟气体积大
- NO_x 浓度相当低
- NO_x 的总量相对较大

各种NO_x控制技术的脱硝效率

项目	NO _x 控制技术	脱硝效率%	NO _x 控制极限
低NO _x 燃烧技术	低NO _x 燃烧器	20~40	各种低NO _x 燃烧技术组合，可将NO _x 排放浓度降低到350mg/Nm ³
	空气分级	20~40	
	燃料再燃	50~70	
	燃烧优化系统	10~30	受制于硬件设备
烟气脱硝技术	SCR	≤95	50mg/Nm ³
	SNCR	20~40	取决于入口NO _x 浓度
	SNCR/ SCR	40~60	

催化转化法脱硝

选择性催化还原法 (selective catalytic reduction, SCR)

利用 NH_3 作还原剂，在较低温度和催化剂作用下， NH_3 有选择地将废气中的 NO_x 还原成 N_2 。

1. 还原剂

(1) 液氨：投资少，运行费用低，但属危险化学品。

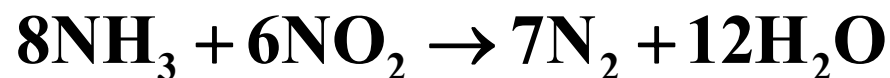
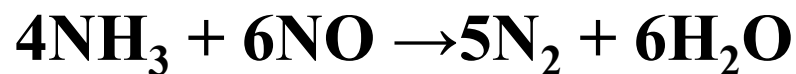
(2) 氨水：浓度20—25%，氨水通过加热蒸发，形成氨气和水蒸气，送至烟气系统，费用高。

(3) 尿素： $(\text{NH}_2)_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 (\text{g}) + \text{CO}_2 (\text{g})$

表2 以一台600MW机组还原剂制备为例，进行技术经济比较：

比较条目	单位	尿素 SCR	氨水 SCR	液氨 SCR
建造成本	元	10,688,388	10,728,388	10,068,388
年度系统运行成本	元	819,764	1,193,364	554,678
年度安全管理费用 (重大危险源管理)	元	0	0	82,825
风险费用 (重大危险源管理)	元	0	0	304,920
综合成本比较	元	11,508,152	11,921,752	11,010,811
指数比较		1	1.04	0.97

2、主要反应：



副反应：



3. 催化剂

- 贵金属

Pt、Rh及Pd等/ Al_2O_3

- 金属氧化物

$\text{V}_2\text{O}_5(\text{WO}_3)$ 、 Fe_2O_3 、 CuO 、 CrO_x 、 MgO 、 MoO_3 和 NiO 等
金属氧化物或其联合作用的混合物

- 载体： TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 及活性炭。

- 沸石分子筛—金属离子交换沸石

三类催化剂的基本区分

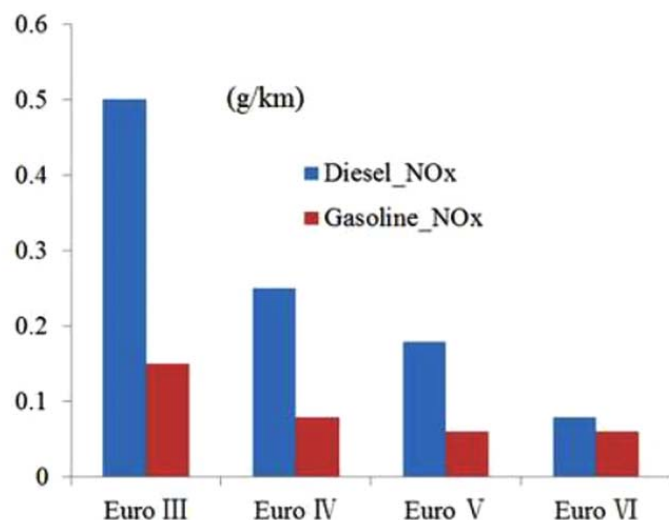
燃煤电站
SCR系统最
常用的催化
剂

分类	举例	温度范围 (°C)	特性
中温	V_2O_5/TiO_2	260~425	应用广泛，有较长的运行经验、抗二氧化硫的侵蚀能力较好
高温	沸石分子筛	345~590	高脱硝率、低氨逃逸率、抗二氧化硫的侵蚀能力强
低温	贵金属催化剂	150~300	很窄的反应温度范围、抗二氧化硫侵蚀能力差

具有较高温度的燃气电厂和内燃机SCR系统

柴油机的排放控制

排放达标，为什么有的柴油车要加尿素？

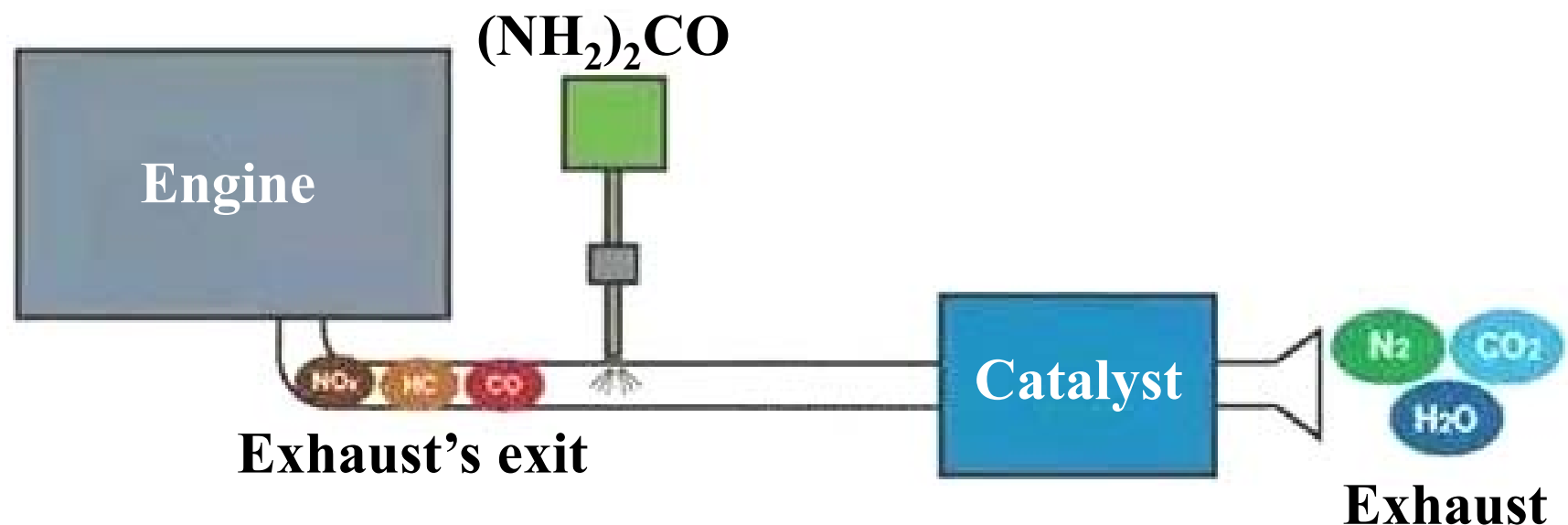


NO_x 的生成条件主要是高温富氧。



汽油机控制 NO_x 主要是通过三效催化剂来完成的，三种贵金属中的铑 Rh 在较低的温度下就可以催化 NO_x 被还原剂还原为氮气。这种还原反应依赖于环境当中的氧浓度。

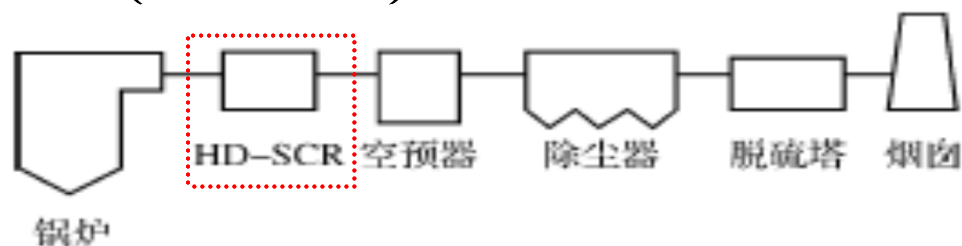
柴油机的排放物，主要是氮氧化物 NO_x 和微粒 PM（包含碳烟 DS），其次是 HC。



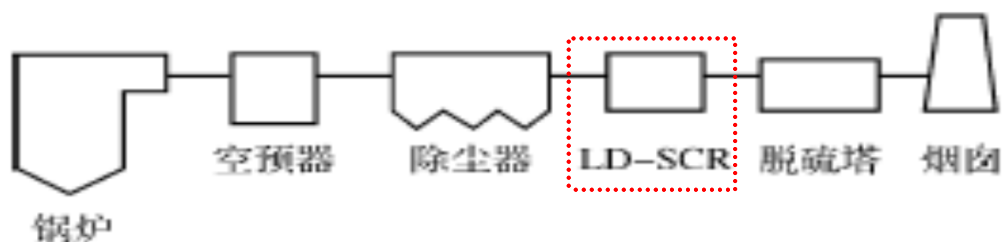
尿素在高温作用下产生氨气，在SCR系统催化剂表面利用 NH_3 还原 NO_x ，排出 N_2 ，多余的 NH_3 也被还原为 N_2 ，生成水和氮气。催化剂作用是降低反应的活化能，使反应温度降低至合适区间（ $250^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ ）从而去除排气中绝大部分的 NO_x ，同时降低部分 HC 和 CO 排放。

4、SCR工艺布置：

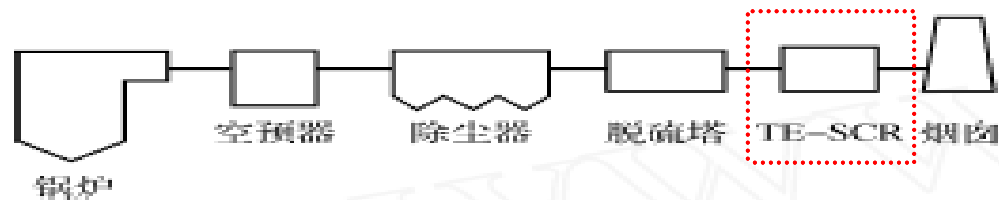
- 高尘区SCR(HD-SCR)-省煤器和空气预热器之间



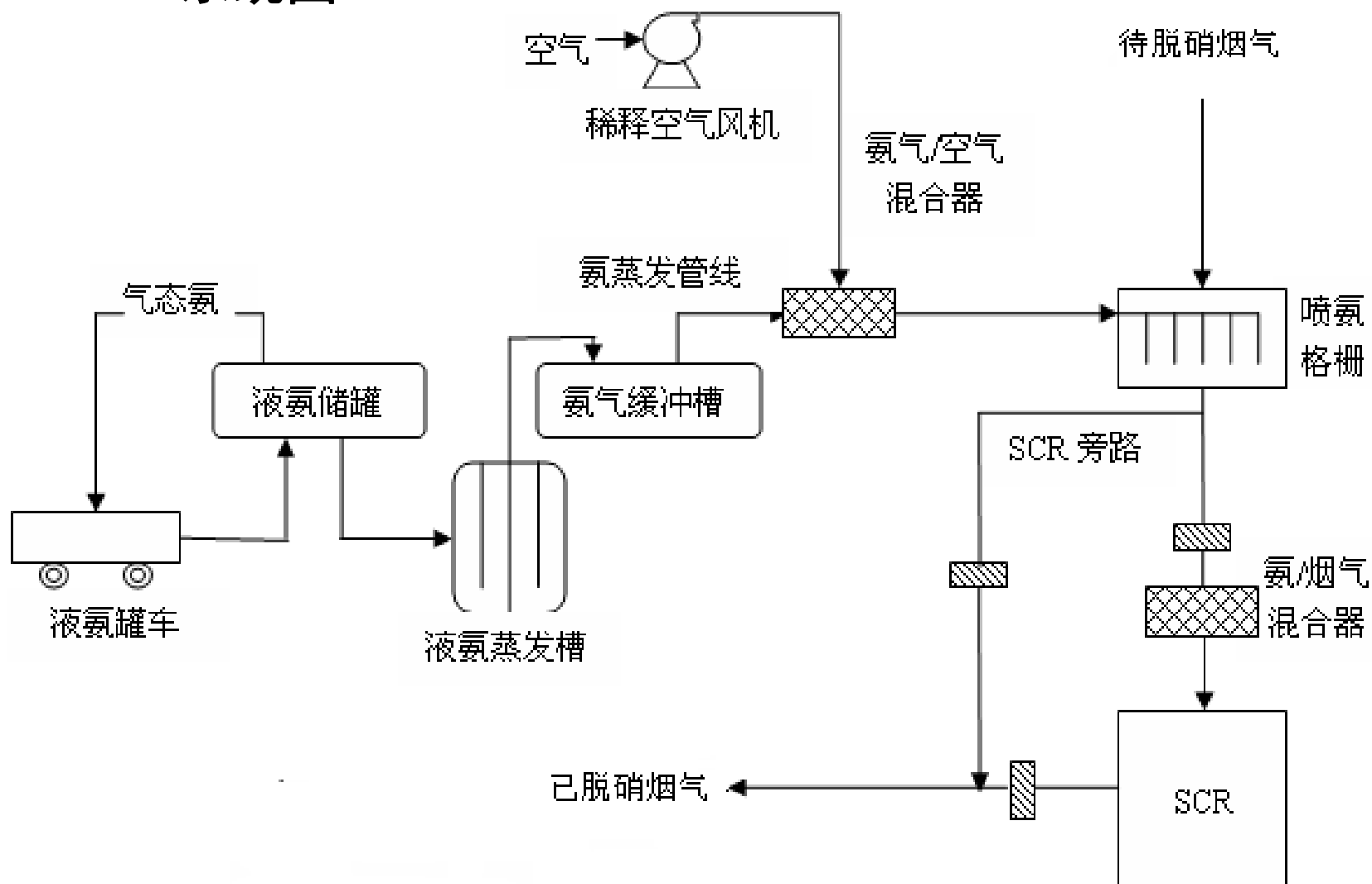
- 低尘区SCR(LD-SCR)-电除尘器之后



- 尾部SCR(TE-SCR)-湿法烟气脱硫塔之后



5、SCR系统图



以液氨为还原剂的SCR系统图

SCR系统脱硝率约为：60%~90%。

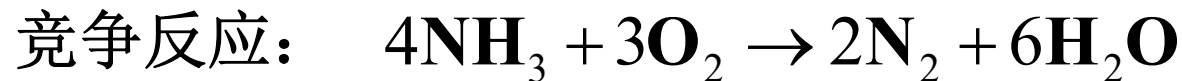
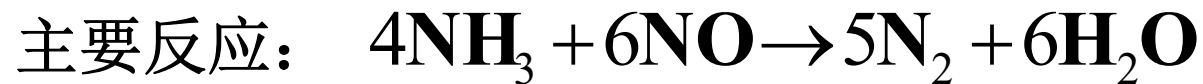
6、影响SCR脱硝技术的因素

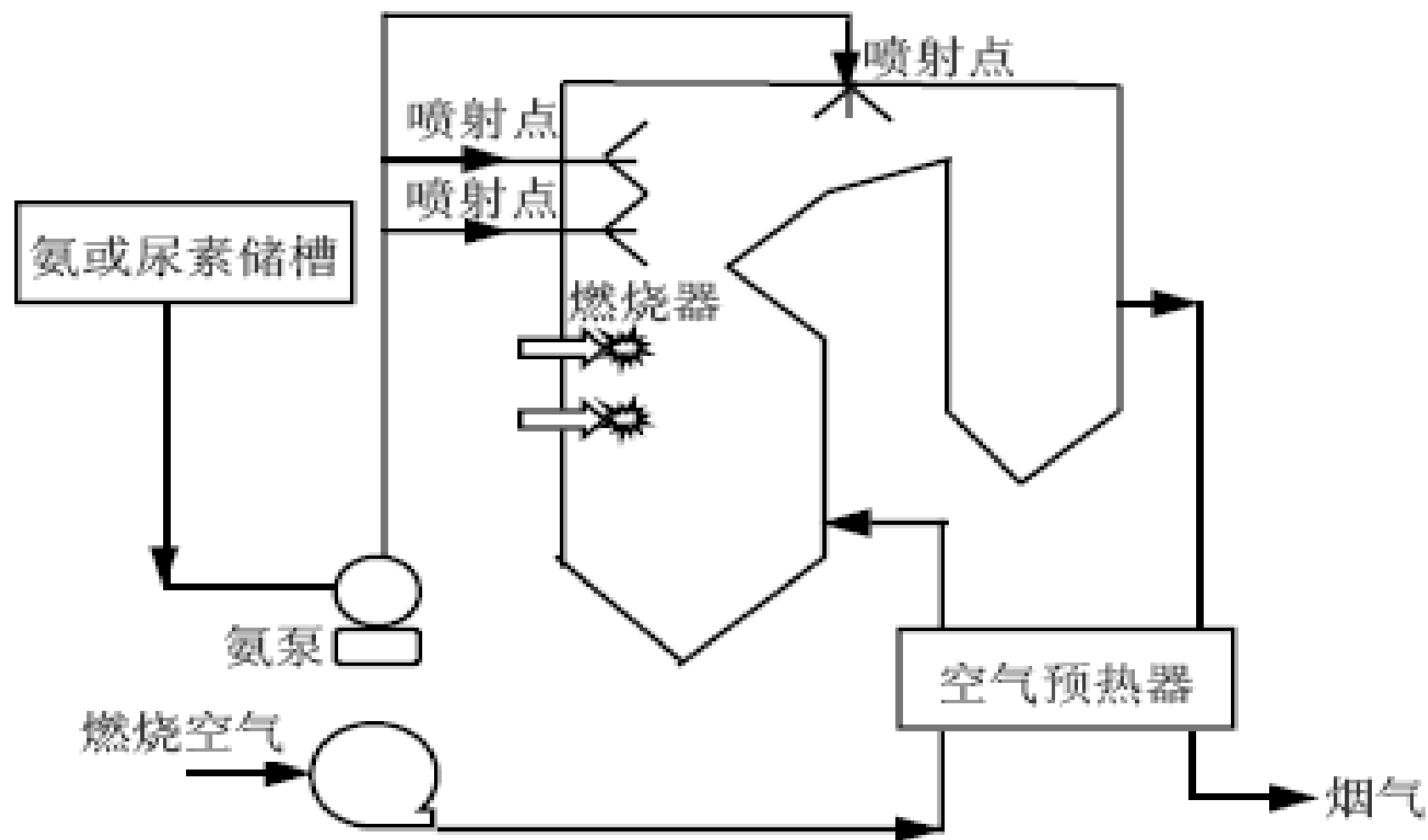
- 催化剂
- 反应温度
- 烟气在反应器内的空间速度
- 氨气输入量

选择性非催化还原法

(selective non-catalytic reduction, SNCR)

选择性非催化还原技术是指在不使用催化剂的情况下，在炉膛烟气温度适宜处（900~1100 °C）喷入氨或尿素等含氨基的还原剂，将烟气中的 NO_x 还原为 N_2 和 H_2O 。





SNCR工艺流程示意图

6、影响SNCR脱硝技术的因素

- 反应温度
- 停留时间。停留时间越长，反应进行越彻底， NO_x 脱除效率越好，氨和尿素需要0.3~0.4s的停留时间才能有效地脱除 NO_x
- 混合程度
- NH_3/NO_x 摩尔比 (化学计量比)。 NH_3/NO_x 摩尔比一般控制在1.0~2.0之间，最大不要超过2.5

表 SCR与SNCR工艺比较
Table Comparison of SCR and SNCR

工艺名称	选择性催化还原法 (SCR)	选择性非催化还原法 (SNCR)
NO _x 脱除效率(%)	60-90	30-60
操作温度(°C)	200-500	900-1100
NH ₃ /NO _x 摩尔比	0.4-1.0	0.8-2.5
氨泄漏(ppm)	<5	5-20
总投资	高	低
操作成本	中等	中等

(四) 洁净煤技术——同时脱硫脱氮工艺

- 烟气脱硫脱氮组合技术
- 利用吸附剂同时脱除 SO_2 和 NO_x
- 现有烟气脱硫系统改造

电子束辐射法

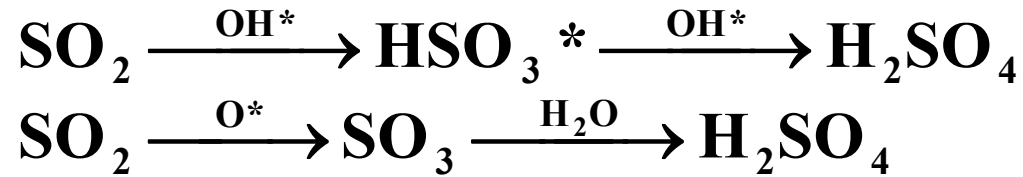
原理：烟气中的 N_2 、 O_2 和水蒸气等经电子束照射后，生成大量反应活性极强的各种离子、自由基、原子等活性物质，它们可将烟气中的 SO_2 和 NO_x 氧化使之生成硫酸和硝酸，再与氨进行中和反应生成硫铵及硝铵。

I 反应原理:

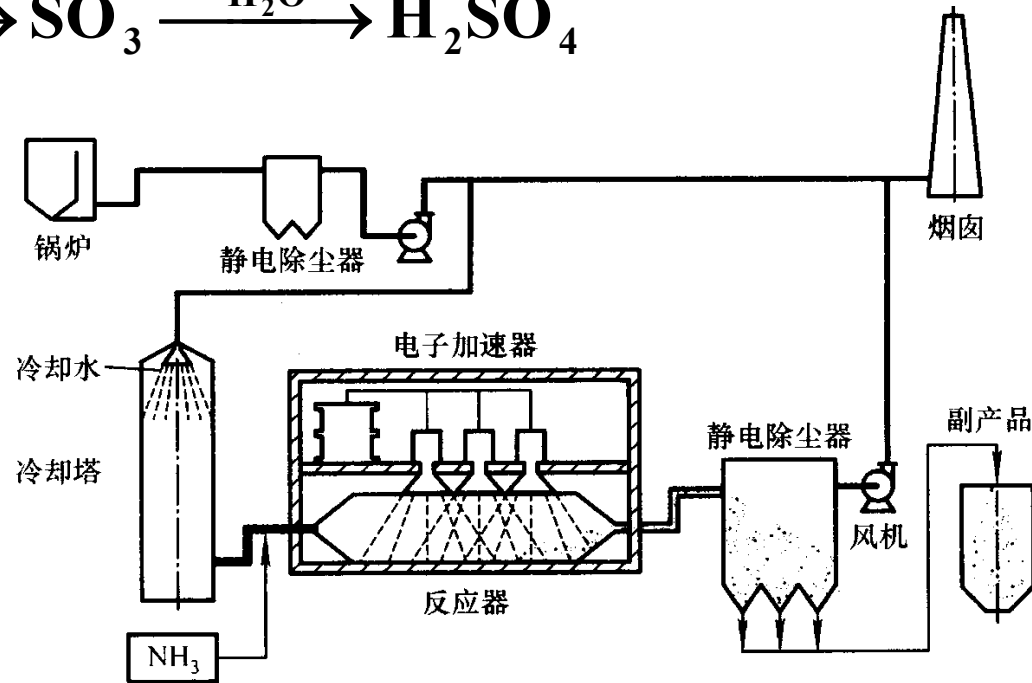
(1) 自由基的生成



(2) SO_2 氧化并生成 H_2SO_4 :



II 工艺流程:



电子束烟气处理流程图

脉冲电晕等离子体法

机理：是依靠脉冲高压电源使烟气中的 H_2O 和 O_2 等分子激活、电离或裂解，产生强氧化活性的自由基（ O 、 H 、 HO_2 、 O_3 等），使 SO_2 和 NO_x 氧化生成硫酸和硝酸。

特点：能量效率比电子束法提高2倍；投资费用低（仅是电子束法的60%）；对电源要求较高。

（五）洁净煤技术——煤的转化

煤炭液化

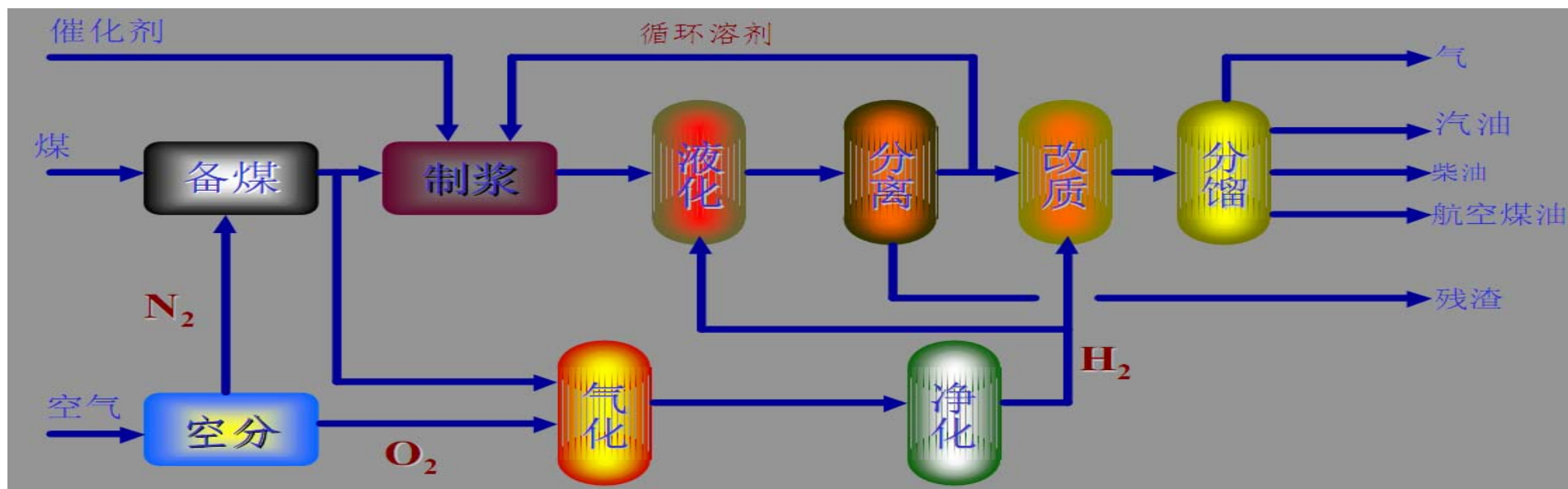
煤炭液化也称煤制油，是指将煤中有机物质转化为液态产物，目的是获得和利用液态的碳氢化合物替代石油及其制品，主要产物包括柴油(或汽油)、石脑油和液化石油气(LPG)，是绿色的煤炭深加工技术。

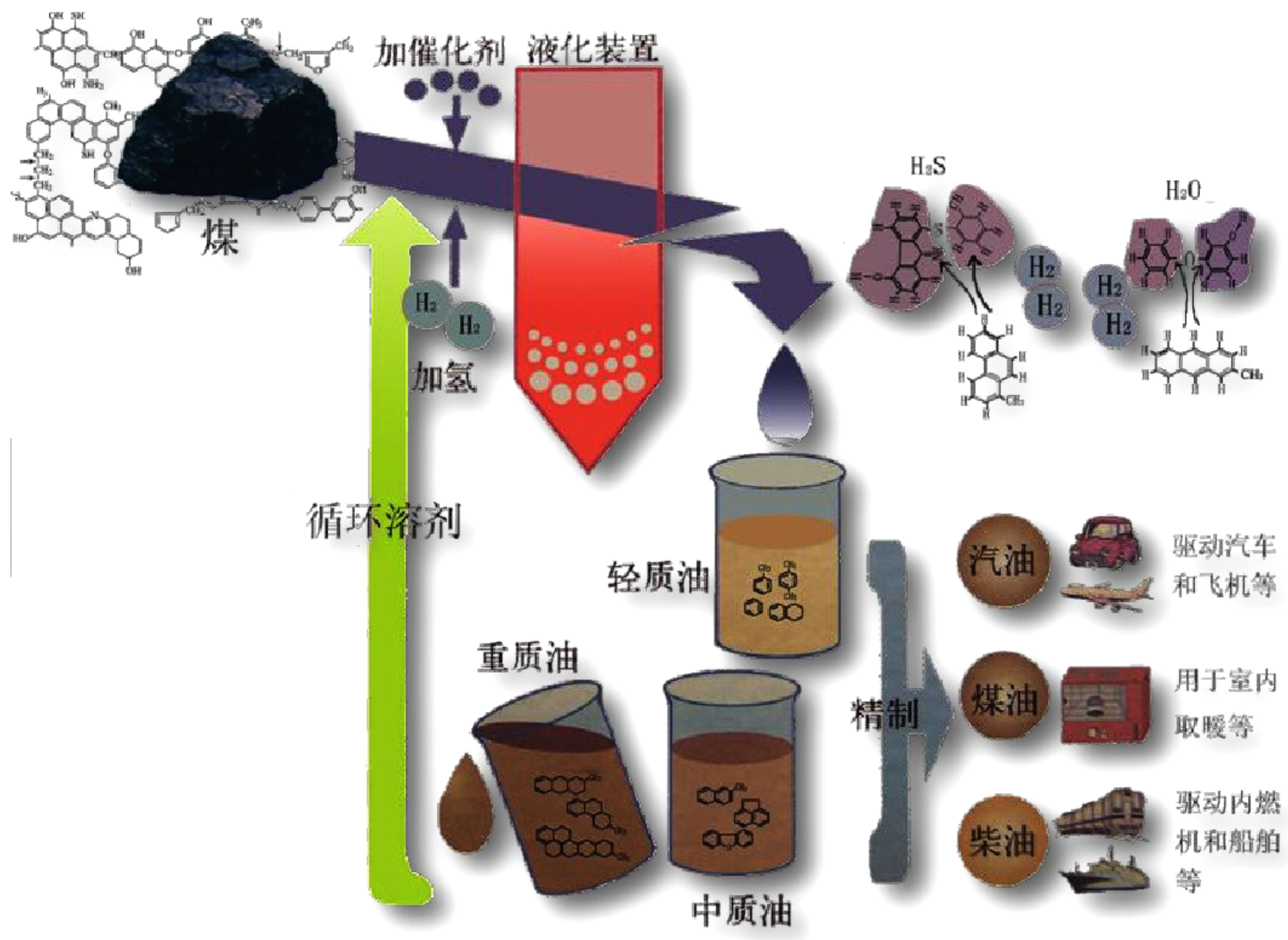
- 直接液化
- 间接液化

煤液化的实质就是在适当的温度、氢压、溶剂和催化剂条件下，提高H/C原子比，使固体煤转化为液态油。

直接液化

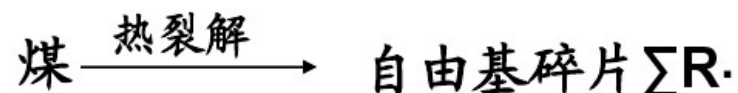
直接液化是将煤磨碎成细粉后，和溶剂油制成煤浆，然后在**高温、高压和催化剂存在**的条件下，**通过加氢裂化**使煤中复杂的有机高分子化学结构直接转化为低分子的**清洁液体燃料**(汽油、柴油、航空煤油等)和其他化学品，**包含煤的热解和加氢裂化两个过程**。





直接液化中包含的反应

- **热裂解反应。**煤分子结构的分解是通过加热实现的。当温度升至300°C以上时，煤的大分子结构中较弱的**桥键开始断裂**，产生大量以结构单元为基体的**自由基碎片**，自由基的相对分子质量在数百范围；



- **加氢反应。**在高压氢气和具有供氢能力的溶剂环境中，不稳定的自由基与氢结合生成稳定的低分子产物(液体的油和水以及少量气体)。此外，煤结构中的某些C=C双键也可能被氢化。**加氢反应关系着煤热解自由基的稳定和油收率的高低**。煤本身的稠环芳烃结构影响煤加氢的难易程度，稠环芳烃结构越大，相对分子质量越大，越难加氢；



- **杂原子脱除反应。**煤结构中的一些含氧、硫和氮等杂原子的键也发生断裂，分别生成 H_2O (或 CO 、 CO_2)、 H_2S 和 NH_3 而被脱除。煤中杂原子脱除的难易程度与其存在形式有关，一般侧链上的杂原子比芳环上的杂原子易脱除。煤中40%左右的氧较稳定而不易脱除；由于硫的电负性较弱，脱硫反应易进行；煤中的氮大多数存在于杂环中，少数为氨基，脱氮相对较困难，且是先被加氢后再进行脱氮，耗氢较大；

- **缩合反应。**加氢液化中，当温度过高或氢供应不足时，煤的自由基碎片或反应物分子及产物分子会发生缩合反应，生成半焦或焦炭。缩合反应会导致煤的液化产率降低，应设法抑制其发生。

煤直接液化过程中的溶剂

- 溶解作用
- 供氢作用
- 活性氢转移与分布作用
- 对煤粒热解生成的自由基起稳定保护作用

常用溶剂：四氢萘、十氢萘、二甲基亚砷、四氢呋喃、蒽、菲等

	胜利 褐煤	大庆 原油	胜利褐 煤液化 轻油	胜利褐 煤液化 中油
C,wt%	74.27	85.74	82.33	84.78
H,wt%	4.58	13.31	12.44	11.12
N,wt%	1.17	0.15	0.53	0.92
S,wt%	1.03	0.11	0.19	0.11
O,wt%	18.96	0.69	4.51	3.07
H/C	0.74	1.835	1.813	1.574

对煤质的要求

- 煤中的灰分要低。一般小于5%，因此原煤要进行洗选，生产出精煤进行液化。
- 煤的可磨性要好；
- 煤中的氢含量越高越好，氧的含量越低越好；
- 煤中的硫分和氮等杂原子含量越低越好，以降低油品加工提质的费用。

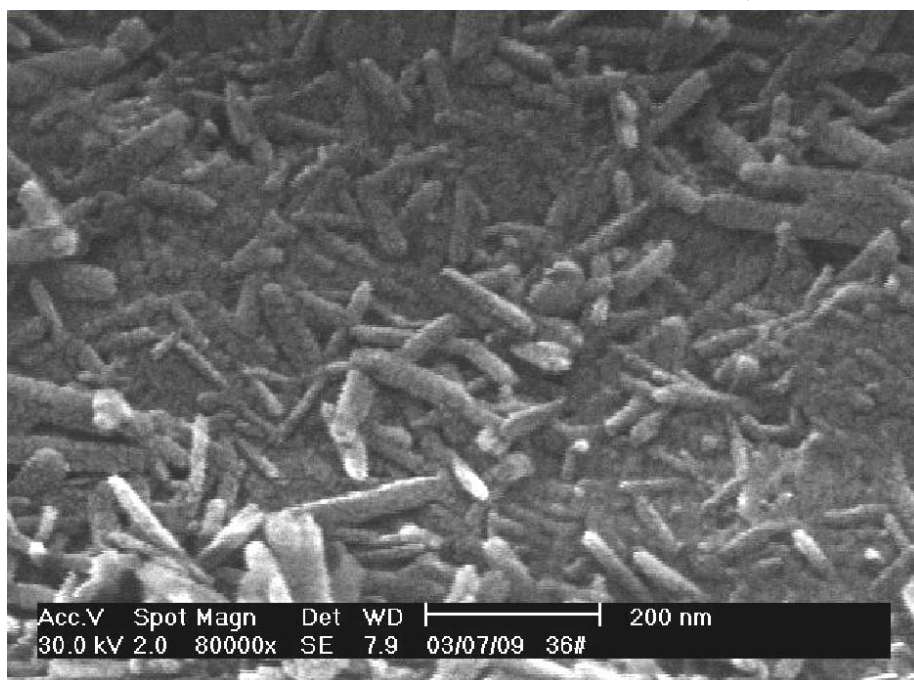
- **金属卤化物催化剂**。较常见的是 ZnCl_2 ， ZnCl_2 的活性适于煤液化； AlCl_3 活性太高，产物主要是轻质烃类气体，液体很少。卤化物催化剂的缺点是腐蚀性严重且添加量大。
- **过渡金属催化剂**。很多金属氧化物和还原态金属对煤加氢液化都有催化效果。金属氧化物的催化活性大小顺序为 SnO_2 、 ZnO 、 GeO_2 、 MoO_3 、 PbO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 。Sn无论是氧化物还是盐类或其他形式，其活性都很高，煤的转化率均在90%以上。
- **铁系催化剂**。最常见的是含有硫化铁或氧化铁的矿物或冶金矿渣，如天然的黄铁矿主要含有 FeS_2 ，高炉飞灰主要含有 Fe_2O_3 ，炼铝工业排出的赤泥中主要含有 Fe_2O_3 。铁系催化剂因价格便宜，在液化过程中一般只使用一次。

有工业价值的煤加氢催化剂一般选用铁系或镍钼钴类催化剂

- 煤直接液化技术早在19世纪即已开始研究。我国煤加氢液化技术研究始于20世纪70年代末，主要采用了国际合作和跟踪研究的方式。
- 2002年，在国家支持下，**神华煤加氢液化项目**正式启动。同时，煤炭科学研究总院与神华共同开发成功具有国内自主知识产权的纳米级“863”高效合成煤加氢液化催化剂，建成催化剂放大制备装置。
- 2008年底，神华**百万吨级煤直接液化示范工程**顺利投产运行。成功开发具有自主知识产权的**神华煤加氢液化工艺（CDCL）**，其**工艺主要特点有：采用高活性铁系液化催化剂、循环溶剂预加氢、强制循环悬浮床反应器、减压蒸馏分离沥青和固体等。**

高分散铁系催化剂

- 合成纳米级水合氧化铁 (FeOOH)
- 纳米级水合氧化铁 (FeOOH) 在液化条件下, 100% 转化为有催化作用的磁黄铁矿 (Fe_{1-x}S)
- 纳米级磁黄铁矿 (Fe_{1-x}S) 提供了巨大的活性表面
- 催化剂用量可大大降低, 提高油收率



宽30-50nm, 长120-150nm纺锤形

成浆性能好

适用煤种广泛

活性高

2017年度国家科学技术进步奖获奖项目目录

一等奖（通用项目）

2	J-213-1-01	煤制油品/烯烃大型现代煤化工成套技术开发及应用	张玉卓，吴秀章，舒歌平，张继明，闫国春，张传江，梁仕普，杨占军，刘中民，王鹤鸣，陈茂山，崔民利，范传宏，王国良，史士东	神华集团有限责任公司，中国神华煤制油化工有限公司，煤炭科学技术研究院有限公司，中国石化工程建设有限公司，中国科学院大连化学物理研究所，中石化洛阳工程有限公司，中国第一重型机械集团公司，中国科学院武汉岩土力学研究所，新兴能源科技有限公司，天津大学	中国煤炭工业协会、中国石油和化学工业联合会
---	------------	-------------------------	---	--	-----------------------

经过30多年开拓性研究和协同创新，攻克了煤制油品 / 烯烃首次工业化的系列世界性难题，在**全球率先掌握了百万吨级煤直接液化和60万吨级煤制烯烃成套技术**。成果在鄂尔多斯、包头等地的18套装置中应用，奠定了我国现代煤化工产业发展基础，推动了西部区域经济协调发展，占领了世界现代煤化工的制高点

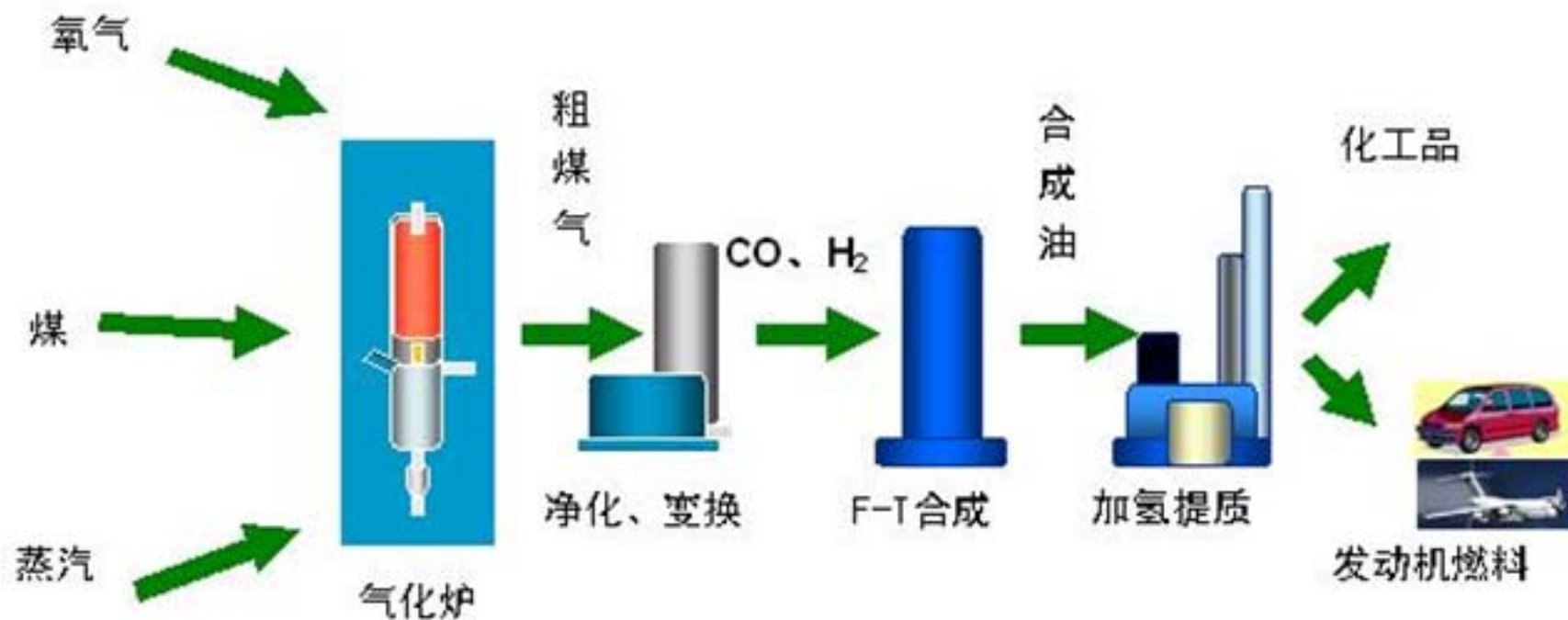


运行中的煤液化工厂 Coal Liquefaction Plant in Operation



间接液化

间接液化是**先将煤气化制成原料气**，经过净化、变换获得CO和H₂合成气，然后在一定压力下，**合成气通过催化定向合成转化为合成油品**，再经过**油品加氢提质得到柴油、石脑油等产品**。与煤炭直接液化不同，只要适合于煤气化的煤，如高硫煤、高灰煤，均可以作为间接液化的原料，具有煤种适应性强的特点。

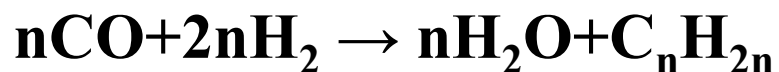
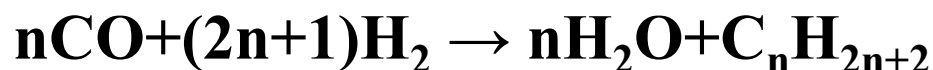


间接液化的核心技术是费托(Fischer-Tropsch, F-T)合成

- F-T合成是1913年由德国科学家Fisher和Tropsch利用碱性铁催化剂，在温度400~455°C、压力10~15MPa条件下，用CO与H₂合成了烃类化合物与含氧化合物的混合液体开始的，并根据两位科学家姓名而命名。其反应过程包括：
(1)烃类生成反应；(2)水气变换反应；(3)烷烃生成反应；
(4)烯烃生成反应。可采用调节生产工艺条件、改变催化剂等措施满足工艺产品需求。
- F-T合成是以合成气为原料，生产各种烃类以及含氧化合物的方法。F-T合成除了得到液体燃料和石蜡以外，还可合成得到重要的基本有机化工原料，如乙烯、丙烯、丁烯、乙醇及其他醇类等。

- F-T合成可分为**高温费托合成**(350°C)和**低温费托合成**(250°C)。高温合成可以生产石脑油、聚烯烃等多种化工品和燃油；低温合成以柴油等燃油为主。费托合成产品可以根据市场需要加以调节，生产高附加值、价格高、市场紧缺的化工产品。

F-T合成将气化产生的小分子聚集成大的碳氢化合物分子（烷烃、烯烃）：



国外工艺



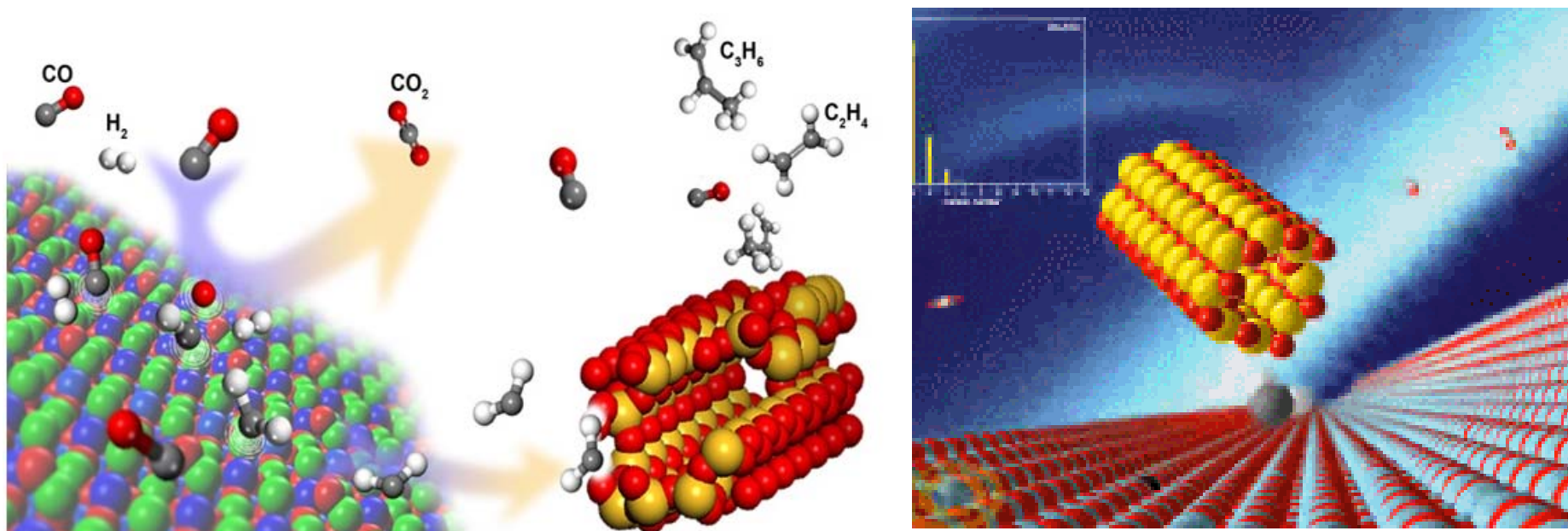
- 南非由于特殊的政治、经济环境和能源资源特点，成功发展了煤炭间接液化合成燃料工业，居世界领先。南非SASOL公司已工业化三代技术，建立了3个间接液化厂，年消耗煤炭4500吨（铁基催化剂）。
- 荷兰皇家壳牌石油公司的液化技术、美国合成油公司的液化技术（钴基催化剂）。

- 我国煤基费托合成技术的开发起步晚，神华内蒙鄂尔多斯、山西潞安、内蒙伊泰三个16~18万t/a示范工程的建设均已建成投运，神华宁夏煤业集团400万t/a煤炭间接液化示范项目建成并产出合格油品。工艺主要有FT合成与沸石分子筛相结合的固定床MFT合成、浆态床-固定床两段合成（SMFT）工艺。



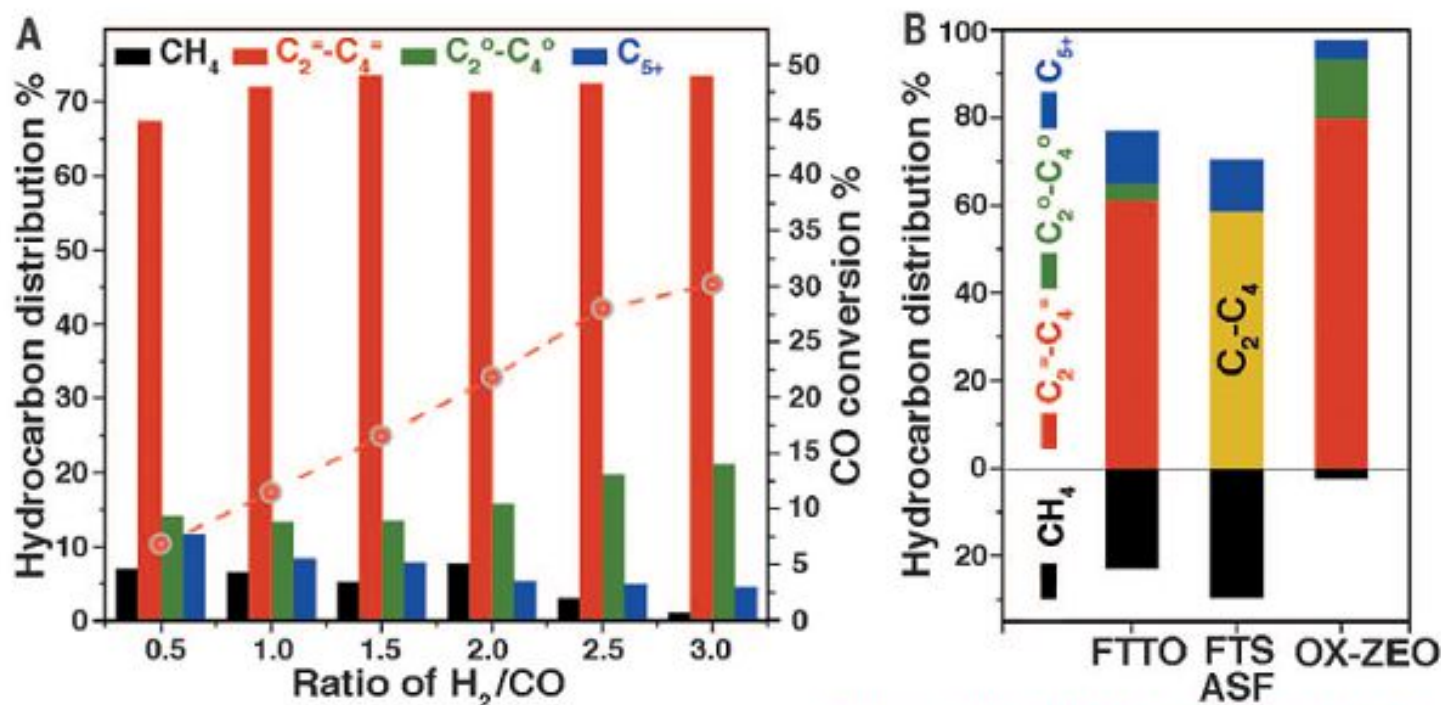
2017年7月，习近平总书记视察神华宁夏煤业集团400万吨/年煤炭间接液化项目时指出：“在我国西部建设这样一个能源化工基地，特别是建设一个目前世界上单体规模最大的煤制油项目，具有战略意义。”社会主义是干出来的！

传统的F-T方法存在着很大的缺陷，比如，其将合成气有选择性地转化为低碳烯烃的效率不到58%，而且其所用的催化剂在碳负载量增加时会逐渐失去活性。



由金属氧化物 (ZnCrO_x) 和多孔SAPO沸石 (MSAPO) 组成的**双功能催化剂**名OX-ZEO (Oxide-Zeolite)，CO和 H_2 在金属氧化物表面上被活化，形成含有 CH_2 的化合物，并随后形成烯酮化合物(CH_2CO)，后者又从气相中扩散出来进入沸石，在分子筛的纳米孔道里发生受限偶联反应，转化为低级烯烃。

温度400°C、压力2.5 MPa、 $H_2/CO=1.5$ 、催化剂寿命超过100h。该过程的低碳烃类产物（ C_2-C_4 ）的选择性达到94%，其中低碳烯烃（乙烯、丙烯和丁烯）的选择性大于80%，并且对CO的转化率达到17%。



Bao et al, Science [2016,351(6277):1065-68]

该方法最重要的突破在于，通过将CO活化和C-C键形成这两个过程分开，得以突破费托合成的选择性限制，实现了令人惊奇的高达80%的低碳烯烃选择性。同时，反应过程完全避免了水分子的参与。

“开创煤制烯烃新捷径” 2016年度中国科学十大进展

- **煤制乙二醇。**乙二醇是极其重要的、战略性的化工基本原料，大量用于聚酯和致冷剂的生产，目前国际上主要采用石油裂解乙烯经氧化水解制得。中科院福建物构所开发的世界首创万吨级煤制乙二醇工业化示范取得成功。
- **煤基甲醇制低碳烯烃(MTO)。**乙、丙烯等低碳烯烃是现代化学工业的基础，传统的生产方法是轻烃和石脑油热裂解法。神华包头60万吨煤制烯烃、宁煤宁东52万吨煤制丙烯等。
- **煤制天然气。**在现有的煤清洁转化技术路线中，煤制天然气有明显的优势。高温、高压的甲烷化反应有利于促进合成气甲烷化以及减少气体循环比，降低能耗，已成为发展的趋势。庆华伊犁55亿方SNG、大唐阜新40亿方SNG、大唐克旗40亿方SNG等。

9	J-213-1-02	高效甲醇制烯烃全流程技术	谢在库，王子宗，刘红星，吴雷，罗强，张西国，钟思青，王振维，顾松园，余龙红，王家纯，张赧，齐国祯，王传明，孙培志	中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院，中国石化工程建设有限公司，中国石化中原石油化工有限公司，中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司	中国石油化工集团公司
---	------------	--------------	--	---	------------

历经十余年持续创新，率先创制了扩散性能优异的纳米片晶多级孔SAPO-34分子筛，**开发了高效流化床MTO催化剂**，选择性>81%，比同类技术损耗降低28%；**首次开发了MTO大型快速流化床反应器技术**。2007年万吨级工业示范通过鉴定，2011年60万吨/年工业装置成功运行，2016年世界最大规模的360万吨/年工业装置建成投产。正在中安建设新装置，与“一带一路”国家开展合作。

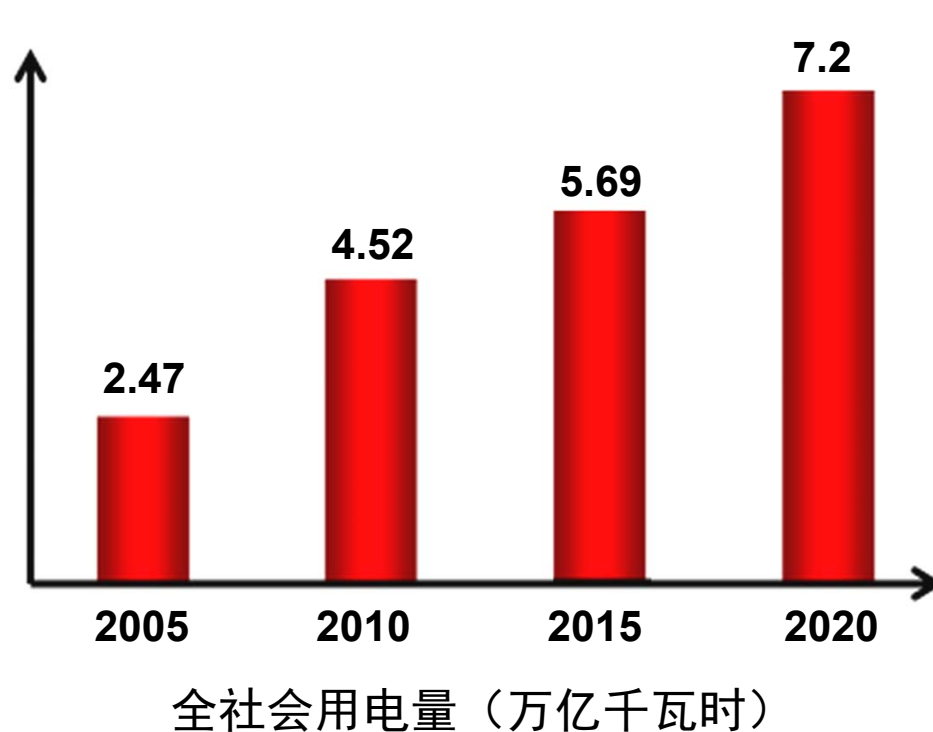
两种液化技术比较

项目	直接液化	间接液化
煤种适应性	差	强
反应及操作条件	苛刻	适度
温度/°C	435-445	270-350
压力/Mpa	12-30	2.5
油收率	较高	一般
设备材质	要求高，部分设备需进口	要求较低，设备可以全部国产化
技术成熟程度	小型试验，比较成熟	工业化，相当成熟
目标产品	柴油、汽油或石脑油	汽油、柴油、煤油等烃类产品，或高附加值有机化工产品
合成汽油辛烷值	高达80，合成柴油的十六烷值20，需要加氢裂化改质	仅35-40，柴油十六烷值高达70
耗水量	较少	较大

- 煤炭和石油都属于不可再生资源，煤液化过程实际上是以一种稀缺资源代替另一种稀缺资源
- 煤直接液化法生产1t油品需要煤炭4~4.5t；煤间接液化法生产1t油品需要煤炭5~5.5t
- 煤直接液化法生产1t油品需要消耗8~9t水；煤间接液化方式耗水量是直接液化法的1.5倍



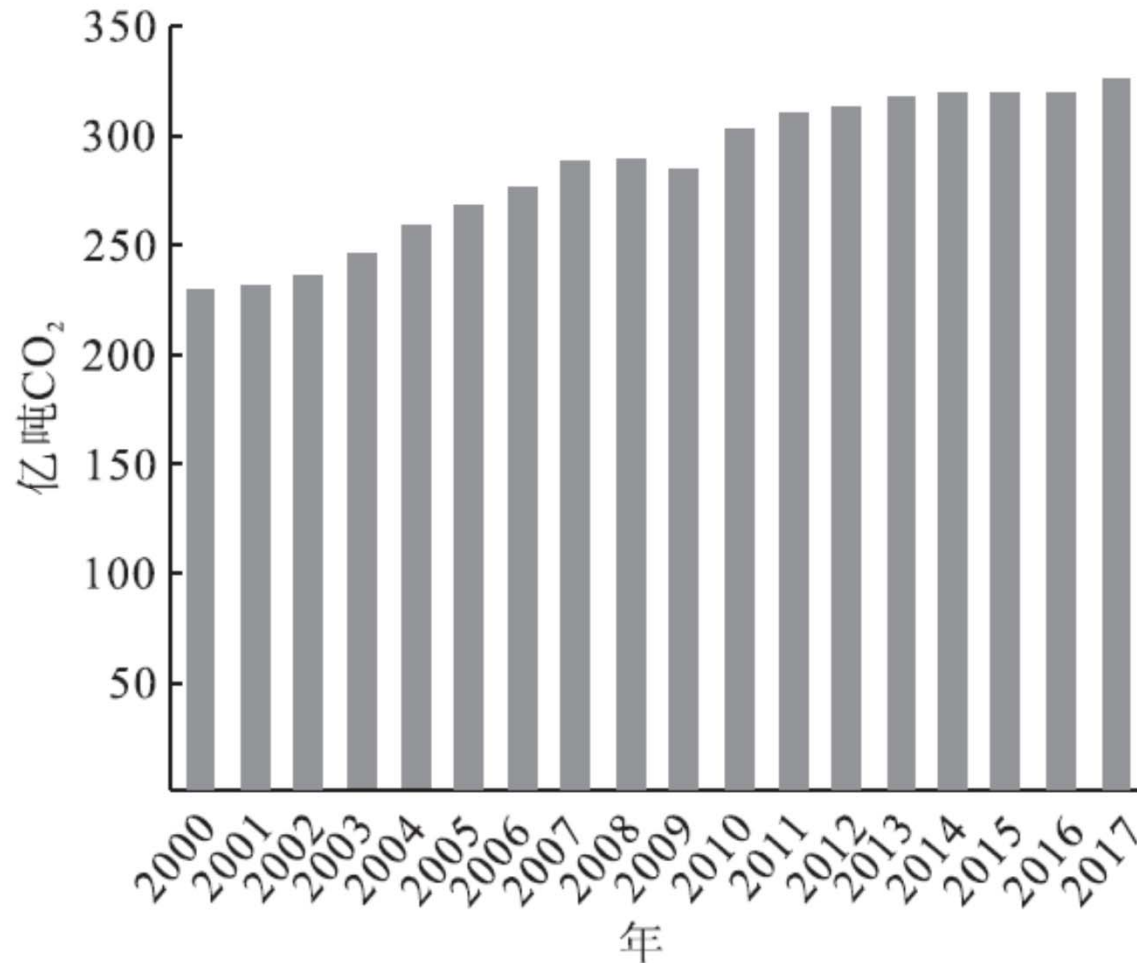
(六) CO₂的封存及利用



“2020年GDP力争比2000年
翻两番
基本上实现工业化”
↓
工业部门需要更多的能源供应

我国国民经济和电力需求将保持持续快速增长。预计到2020年，发电装机将达到16亿千瓦，全社会用电量达到6.8~7.2万亿千瓦时。

全球人为温室气体年排放量



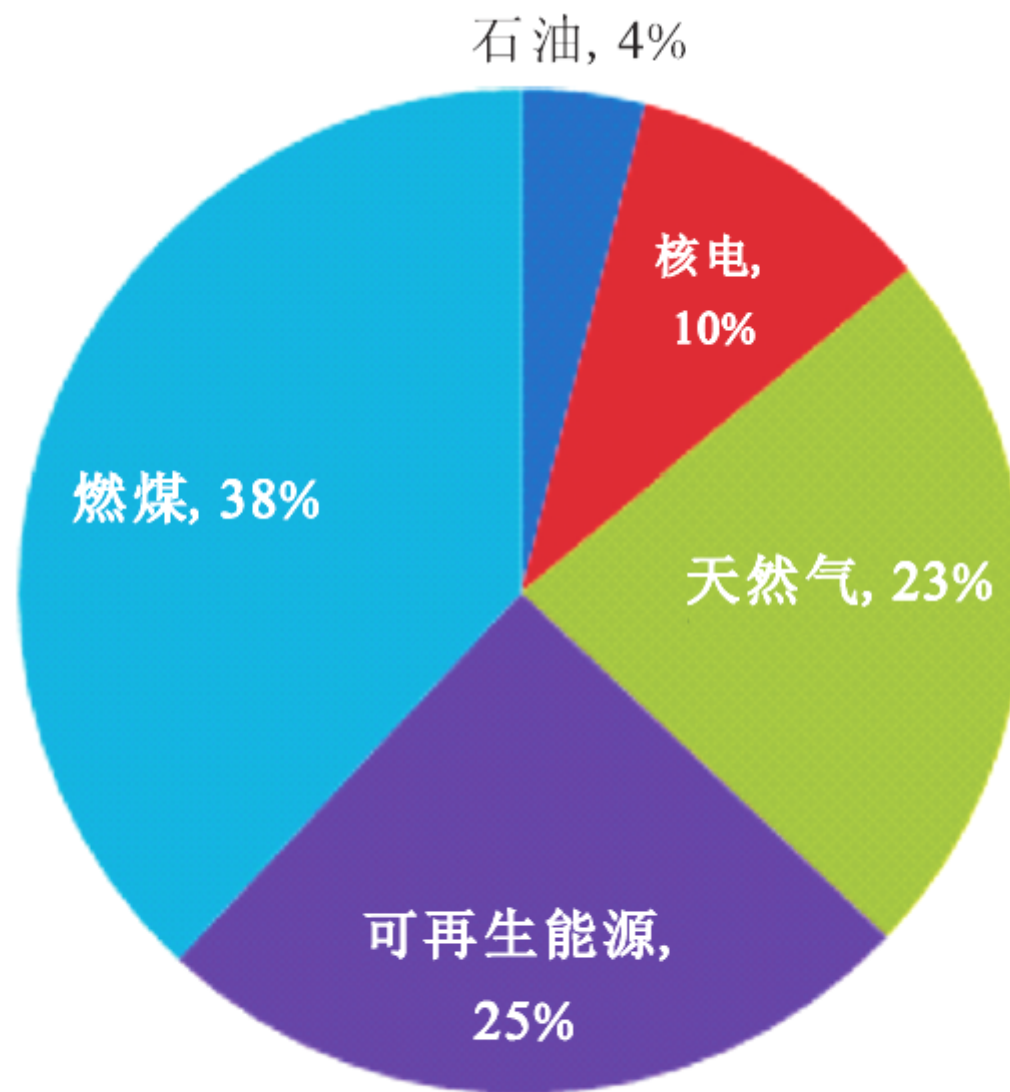
国际能源署（IEA）《2017年全球能源与CO₂状况报告》，**2017年** CO₂（人为温室气体排放最大来源）排放同比增加1.4%，**达325亿吨**。

2017年，化石燃料在全球能源消费量中的份额保持在81%。能源消费的增量部分主要由化石燃料满足。应对气候变化的努力远远不够，“由于**决策者不太关注**，全球能源效率的提高速度急剧下降”——能源署署长法提赫·比罗尔

“2017年的能源相关碳排放对应气候变化的全球努力提出了严重警告，当前的努力对于实现《巴黎协定》目标还远远不够”——能源署



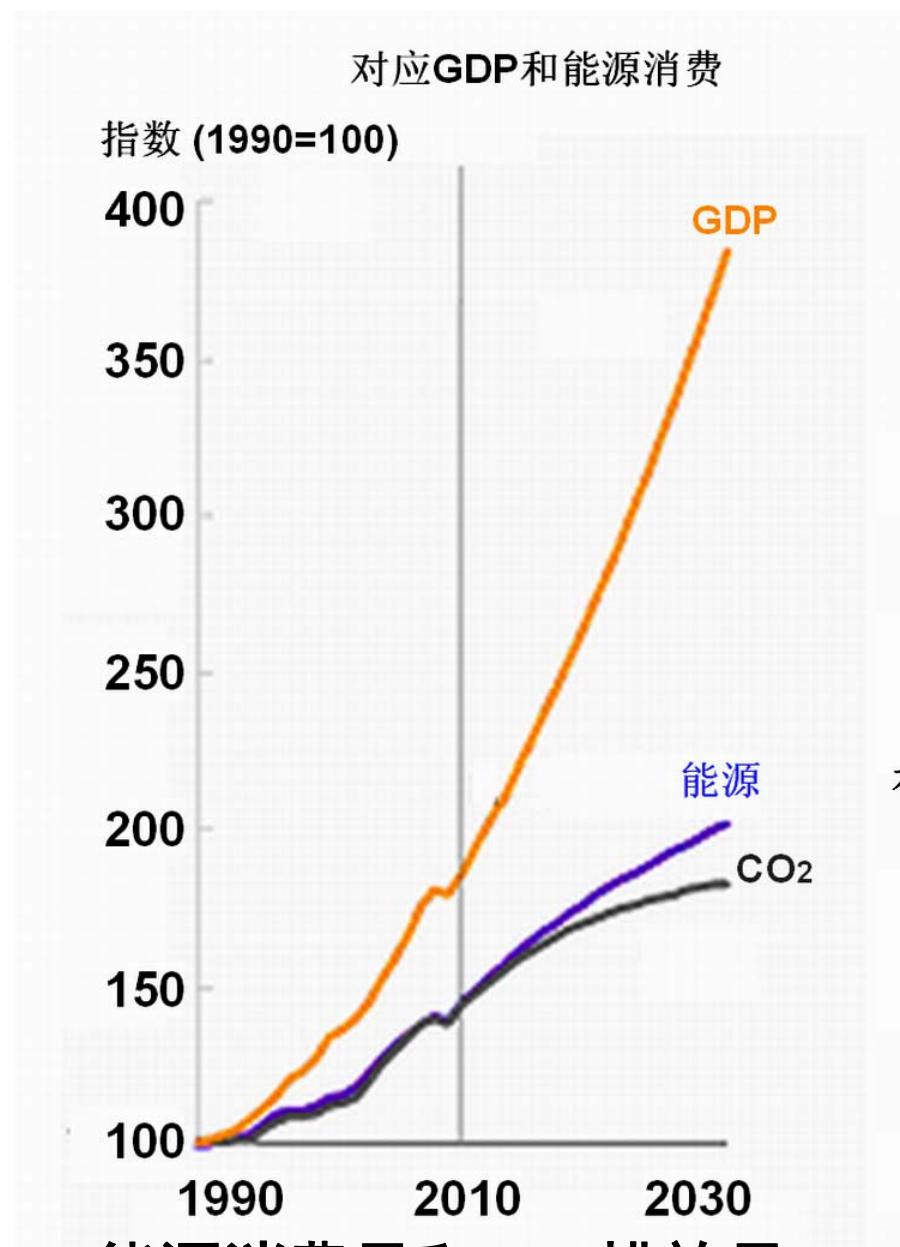
2017年，世界电力消费量增长3.1%，达到25570TWh。中国和印度加在一起，占此增量的70%。



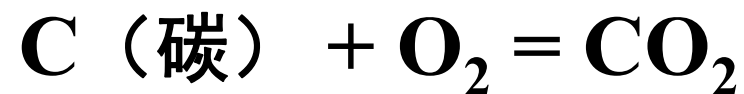
2017 年全球发电量组成

2013年来自于化石燃料的世界CO₂排放情况（MtCO₂,IEA,2015）

国别	总量	煤	油	天然气	其他
中国	8909	7433	1145	299	32
	100%	83	13	3	1
美国	5120	1702	1990	1339	26
	100%	33	39	27	1
欧盟	3340	1128	1290	867	54
	100%	34	39	26	2
印度	1869	1348	447	72	1
	100%	72	24	4	0
俄罗斯	1659	425	350	865	19
	100%	26	21	52	1
日本	1235	461	501	260	10
	100%	37	41	21	1

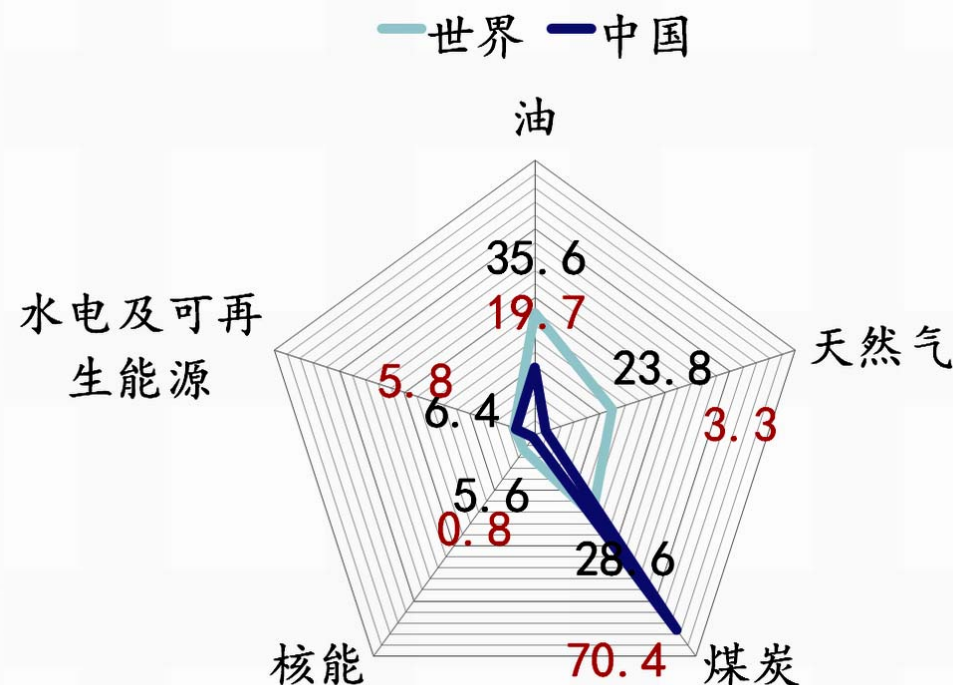


能源消费量和CO₂排放量
与GDP的变动方向



1 吨煤，排约 3.7吨CO₂

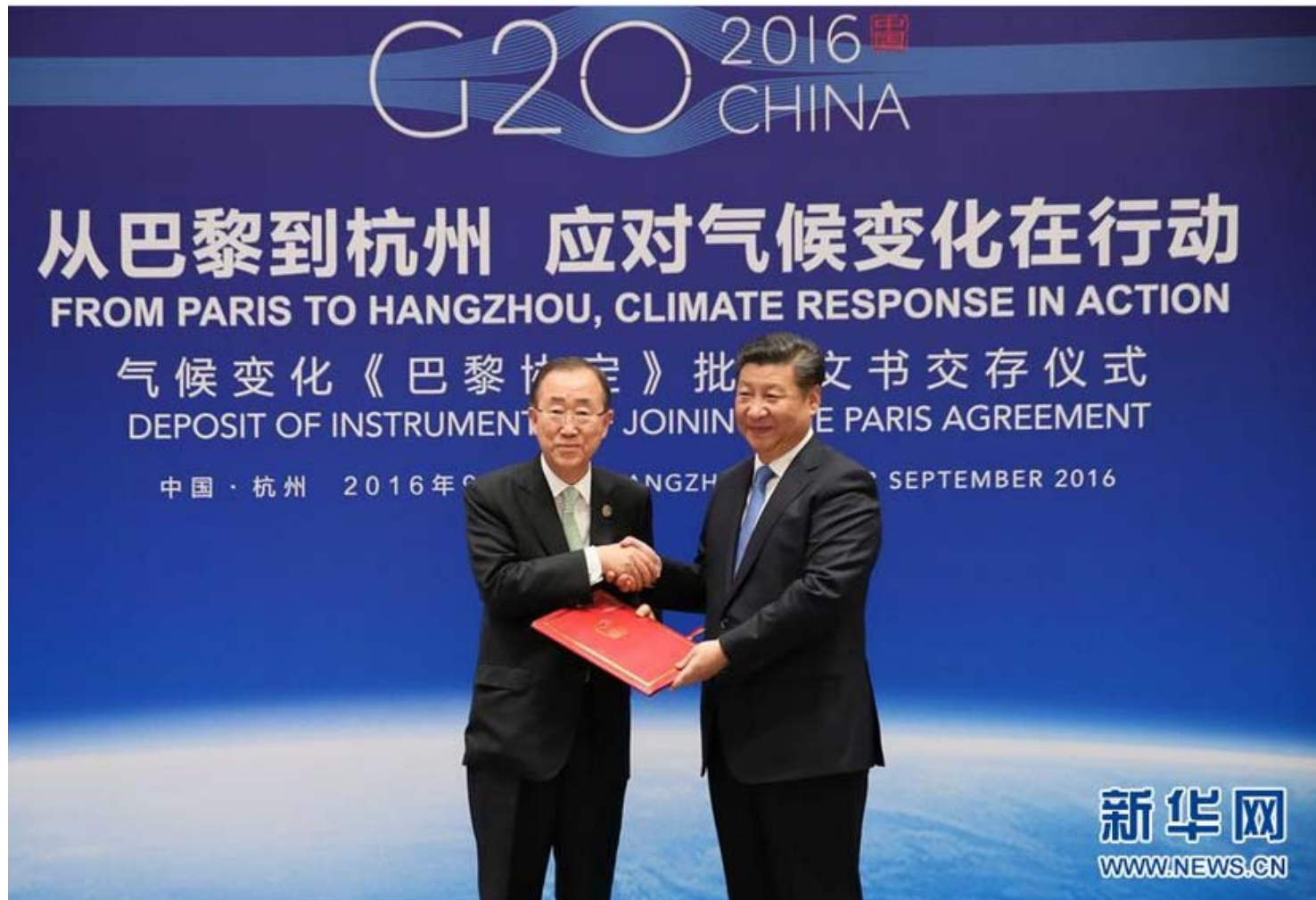
20亿吨煤，约70亿吨CO₂



中国与世界能源结构比较

能源是导致气候变化的主要原因，在全球温室气体排放量中约占60%。

安全、可靠、负担得起的能源供应是经济稳定、发展的基石。



应对气候变化 中国做出哪些努力？

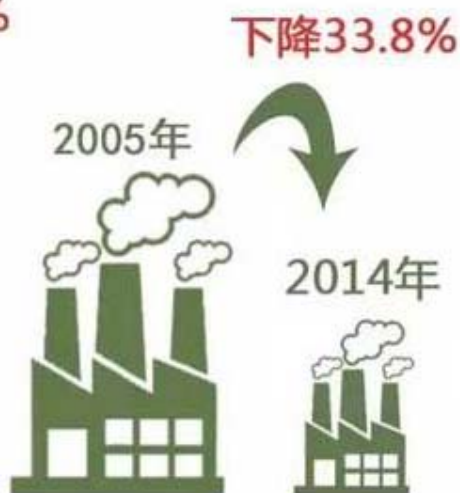


坚持**共同但有区别**的责任原则、
公平原则、各自能力原则

- 十八届五中全会提出**绿色发展**理念
- 我国已成为世界节能和利用新能源、
可再生能源的**第一大国**



单位国内生产总值能耗



二氧化碳排放

规模：**200亿**元人民币



宣布建立气候变化
南南合作基金

2017年启动



全国碳排放交易体系

到2020年

大中城市**公共交通**
机动化出行 = **30%**



推动低碳交通

2016年制定完成
2019年实施



载重汽车整车燃油效率标准

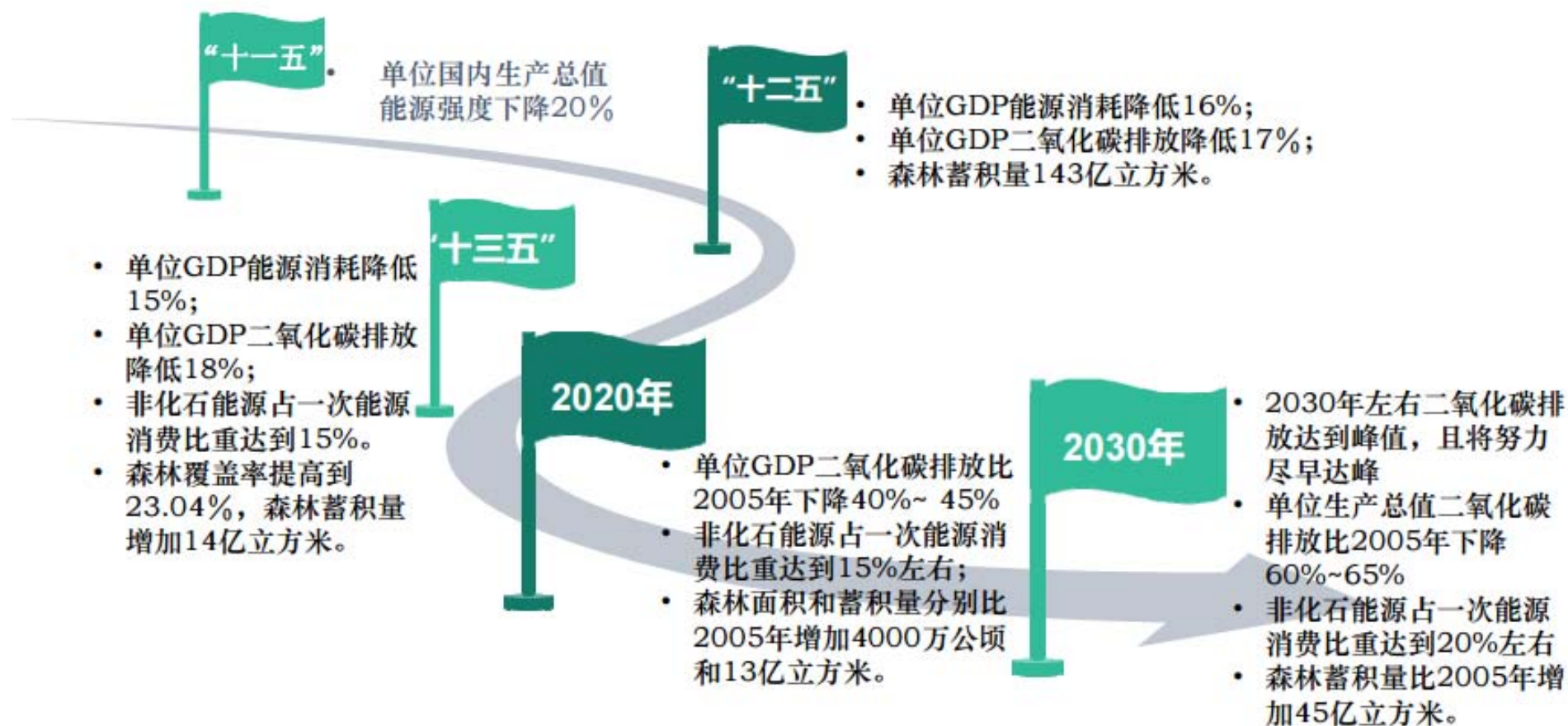
以绿色价值观引领绿色发展

习近平同志在十九大报告中指出，“**坚定走生产发展、生活富裕、生态良好的文明发展道路，建设美丽中国，为人民创造良好生产生活环境，为全球生态安全作出贡献**”

严格执行环境保护方面的政策法规，减少能源资源消耗强度和污染物排放，大力推进能源替代和清洁能源转型，坚决打赢蓝天保卫战。

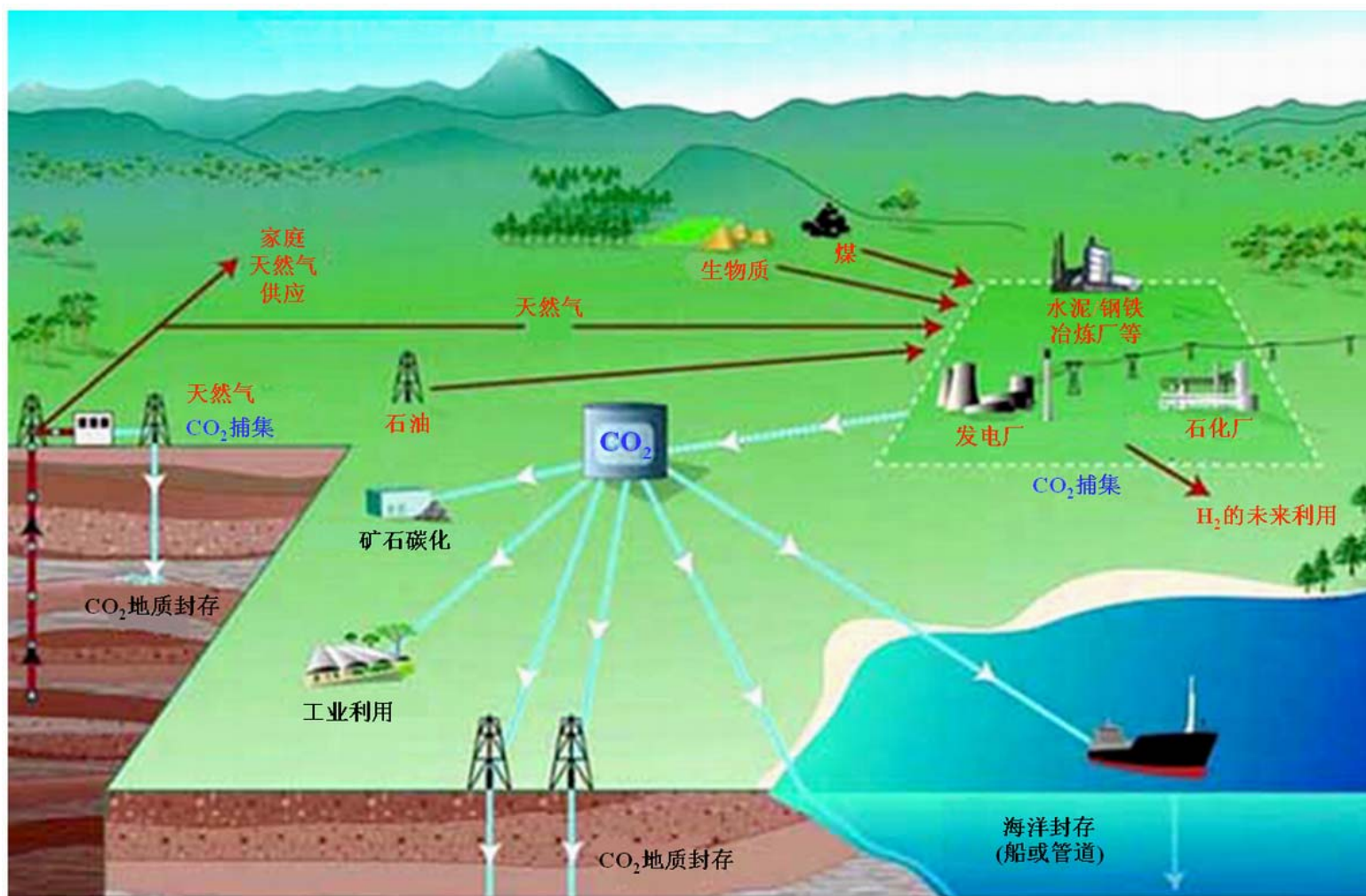


国家首次在气候领域提出了中长期的、量化的目标，实际上起到了**引领能源革命、环境保护、生态文明**等系列举措的重要作用。

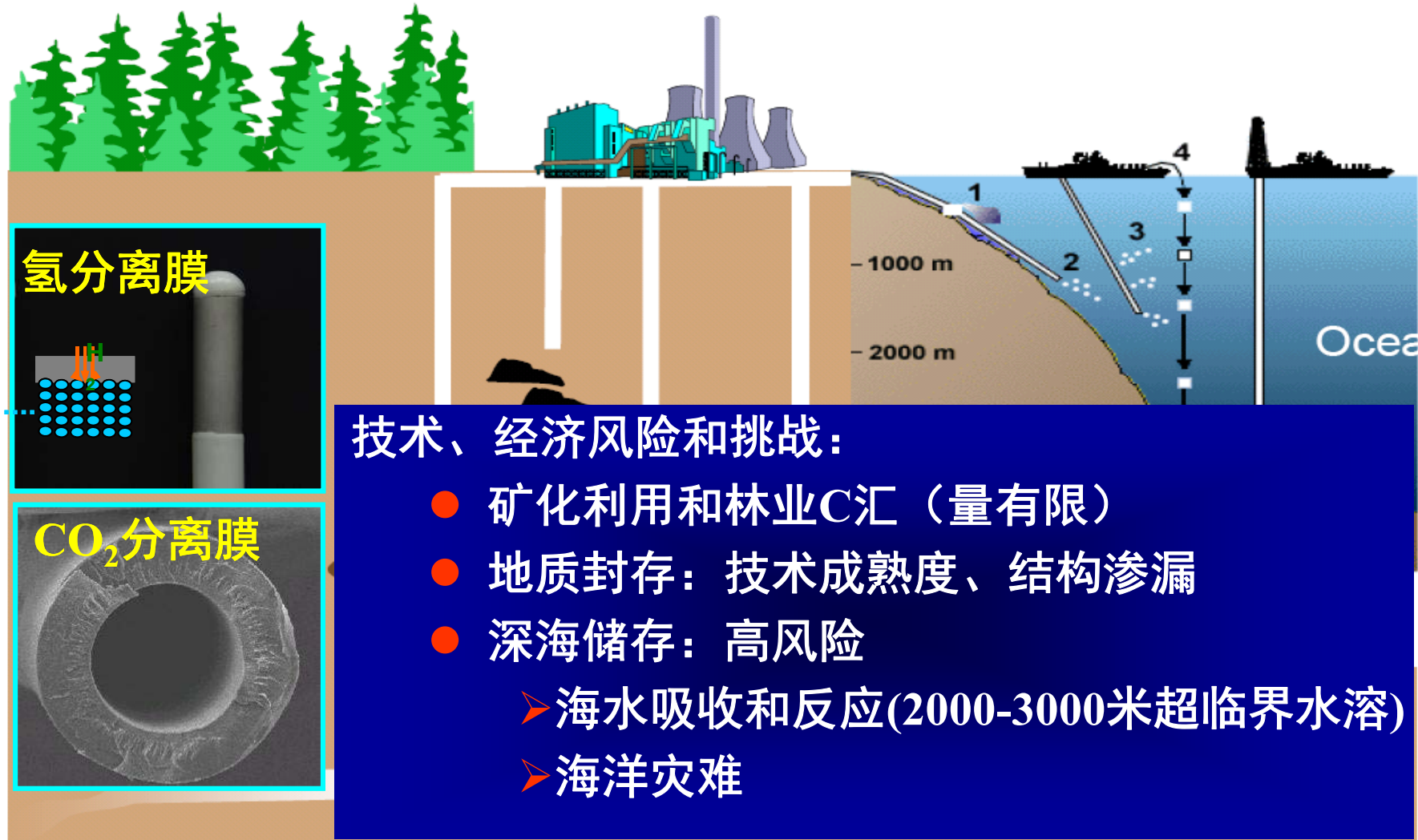


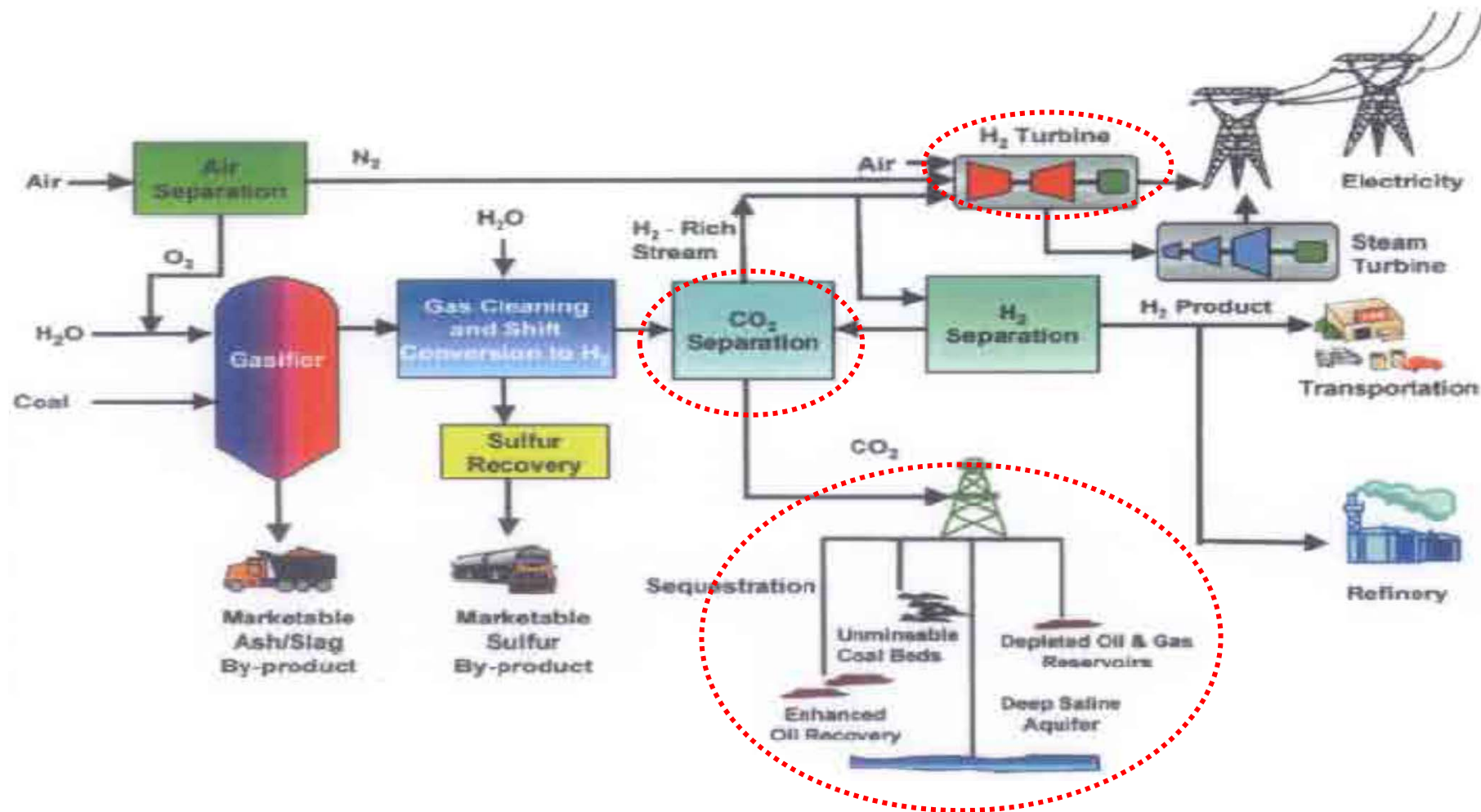
CO₂捕集和封存

CO₂捕集和封存(Carbon Capture and Storage ,CCS): 将CO₂从工业或相关能源产业的排放源中分离出来，输送并封存在地质构造中，长期与大气隔绝的过程，包括**捕集**、**运输**及**封存**三个环节。



二氧化碳捕获和掩埋






关键的科学和技术问题：

氢气 Turbine

CO_2 分离、捕获和掩埋

CCS技术现状：与国外发达国家相比，我国CCS技术研发工作起步较晚，但近年来发展迅速，已经开展了一些CCS示范项目，积累了一定的技术经济数据和工程经验。据统计，目前国内的CCS示范项目以小规模为主，约10余项，主要由大型企业实施，如华能、神华、中电投、中石化和中石油等。在这些项目中，已投运或阶段性完成的占到约50%，其余的处于筹建或建设阶段。**电厂CCS示范项目的捕集方法以燃烧后捕集为主，只有华能绿色煤电天津IGCC电厂将采用燃烧前捕集技术。**CCS的发展面临着挑战，安全隐患、高能耗、高成本、源汇匹配、封存能力评估、跨行业合作以及融资机制等都制约了碳捕集与封存的大规模推广，其中很多挑战的实质源于技术的不确定性和不完善，因而技术突破成为推进碳捕集与封存发展的关键。

二氧化碳捕集示范项目

- 华能自主研发并投资兴建了**中国首套**燃煤电站烟气CO₂捕集示范装置
- **2008年7月**正式投入示范运行
- 年捕集**3000~5000**吨纯度大于**99.5%**的CO₂气体
- 采用自有专利系统、专利吸收剂
- 全部国产设备
- 最终产品供应饮料行业，如 
- 获得国内外媒体广泛关注

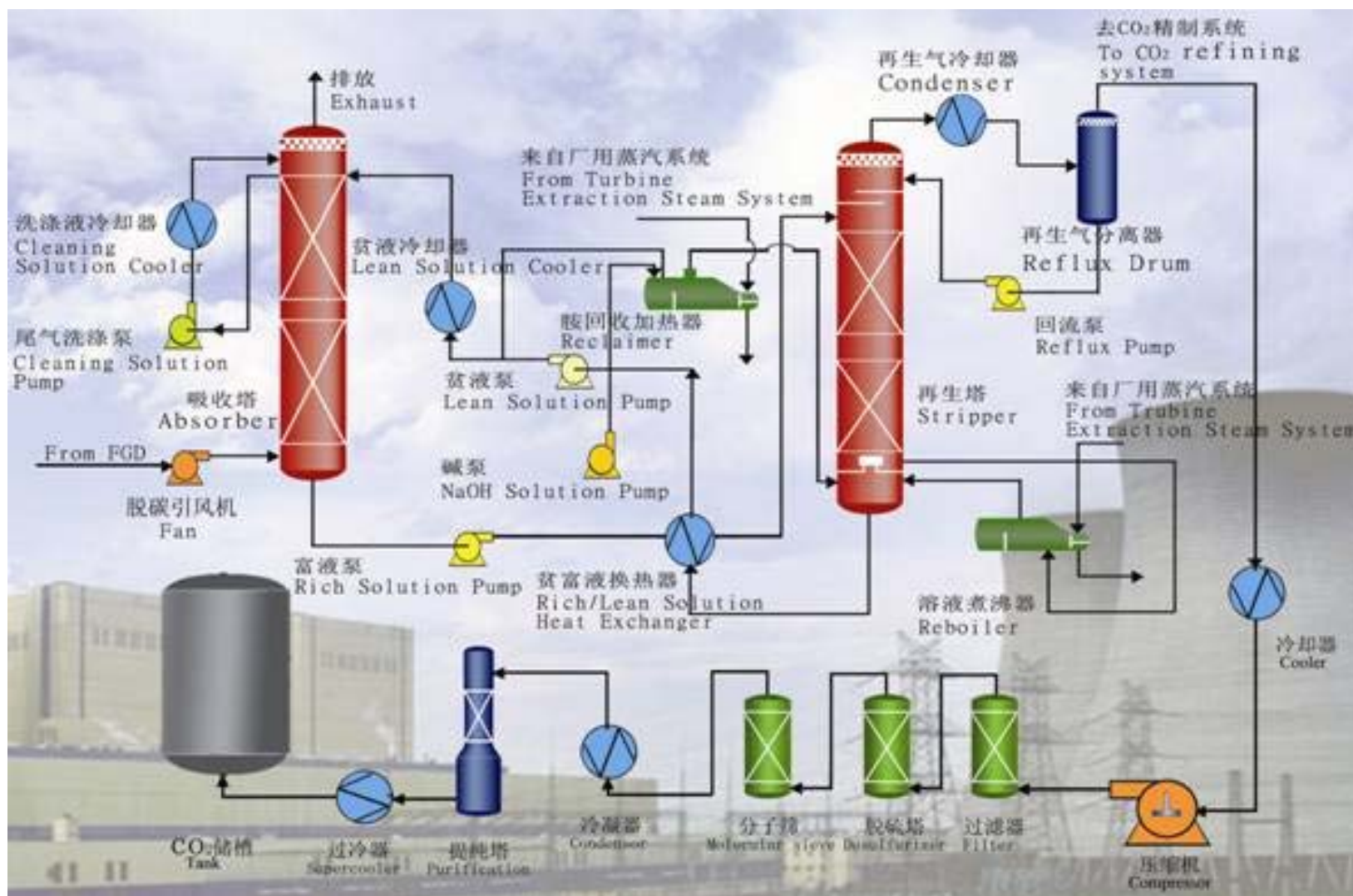


页码: 1/2

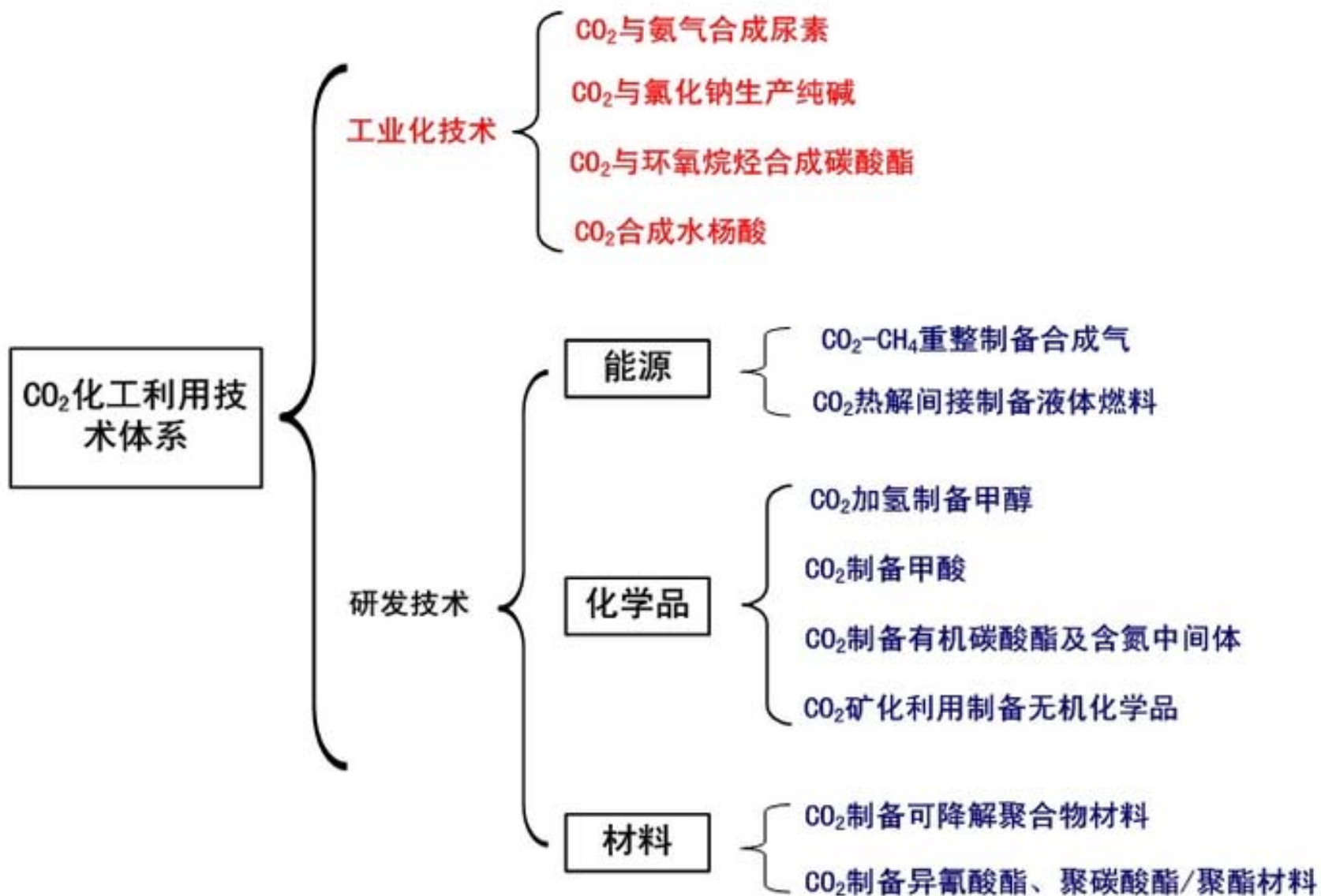


<http://www.chemworld.co.uk/news/2008/07/0807110104.htm> 2008-11-12

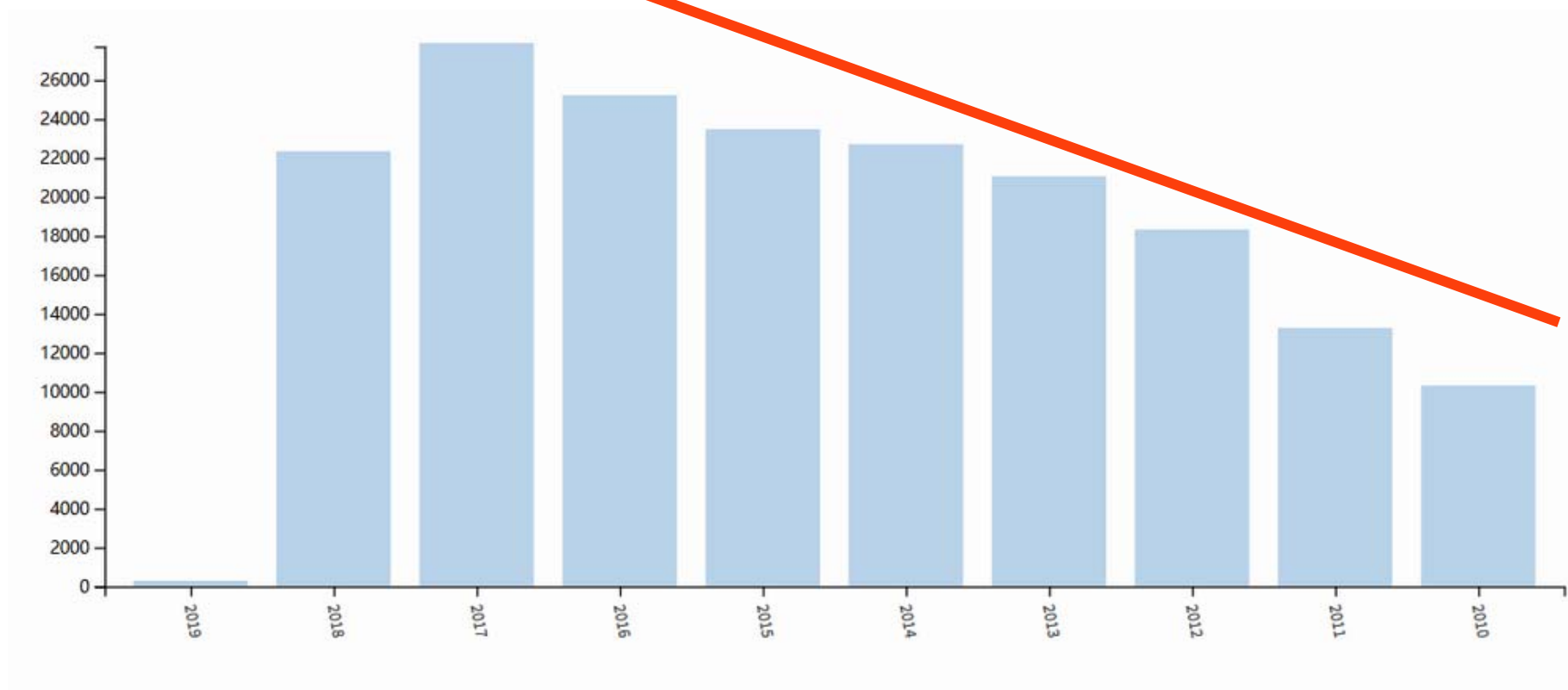
工艺流程



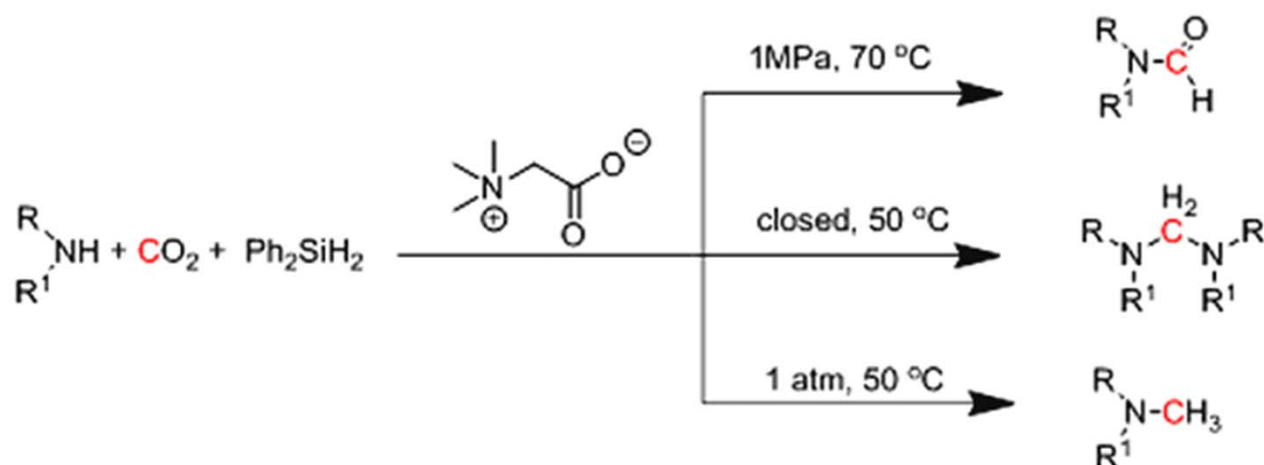
- ✓ 燃烧后捕集，化学吸收技术
- ✓ 食品级CO₂产品，纯度高达99.997%，高于国际标准(99.9%)



与CO₂相关论文数



目前，全球每年大约有180 Mt CO₂用于化工产品的合成。由于CO₂热力学上的低能态，能量是其转化利用的基础；另一方面，CO₂分子动力学上的惰性决定了有效将其转化必需进行活化，而活化的关键取决于高效催化剂体系。



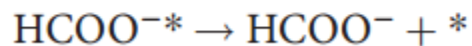
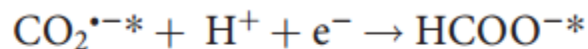
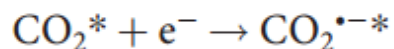
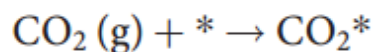
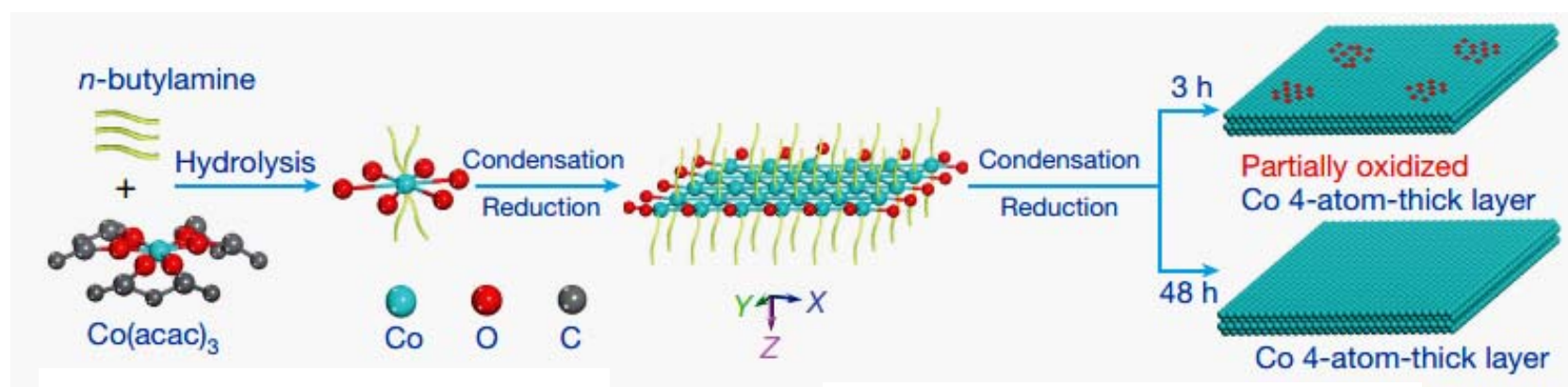
He et al, Angew Chem Int Ed[2017,56:7425-29]

三甲基乙内酯催化CO₂还原功能化选择性地得到甲酰胺、缩醛和甲胺

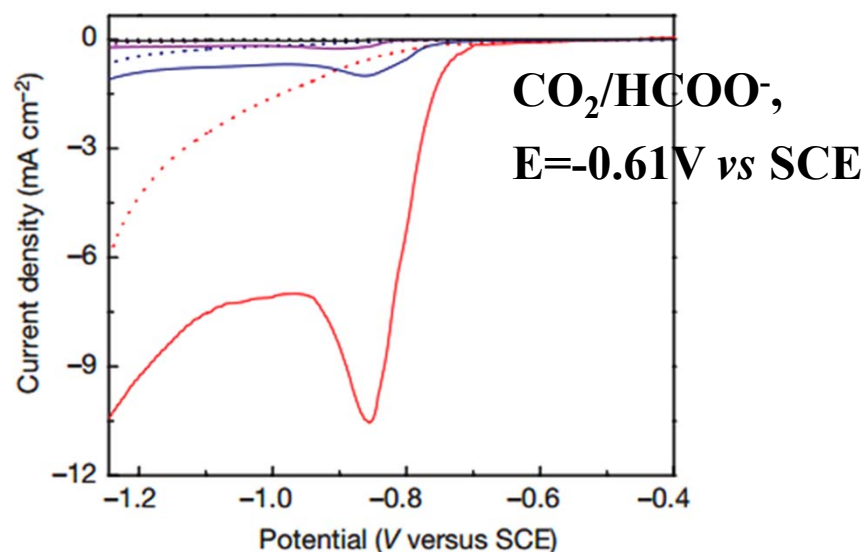
三甲胺乙内酯可用作高效、可持续的有机小分子催化剂用于胺和二苯基硅烷存在下二氧化碳的还原功能化反应，实现分级可控地还原二氧化碳。利用这一策略，通过调节二氧化碳用量和反应温度，可控地获得不同能量级别的还原产物，如甲酰胺、缩醛胺和甲胺。

将CO₂在常温常压下高效电化学还原为液体燃料或化学品等，对于缓解能源与环境双重压力具有重要的现实意义，发展潜力巨大。但由于CO₂化学性质非常稳定，需要施加额外的能量才能使其活化。

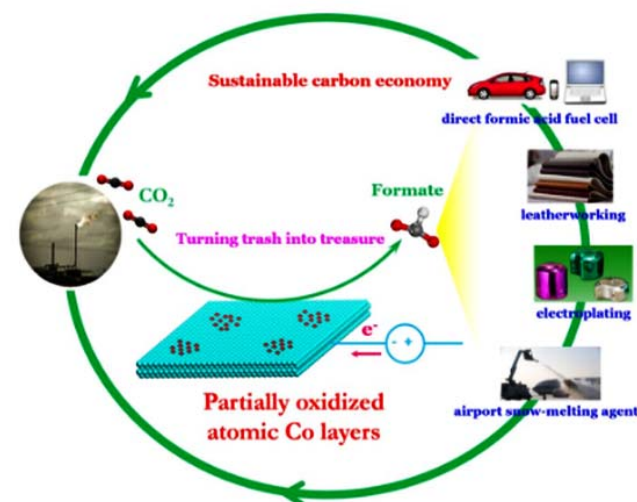
实现二氧化碳电催化还原的关键瓶颈问题是将二氧化碳活化为 $\text{CO}_2^{\cdot-}$ 一自由基负离子或其他中间体，这需要非常高的过电位。报道显示基于金属氧化物还原得到的金属比通过其他方法制备的金属催化活性要高，但不清楚金属氧化物如何改变了金属的电催化活性，这主要是因为界面和缺陷等微结构的存在影响了二氧化碳还原的活性。为了评估金属和金属氧化物两种不同催化位点的作用，制备了四原子厚的钴金属层和钴金属/氧化钴杂化层。



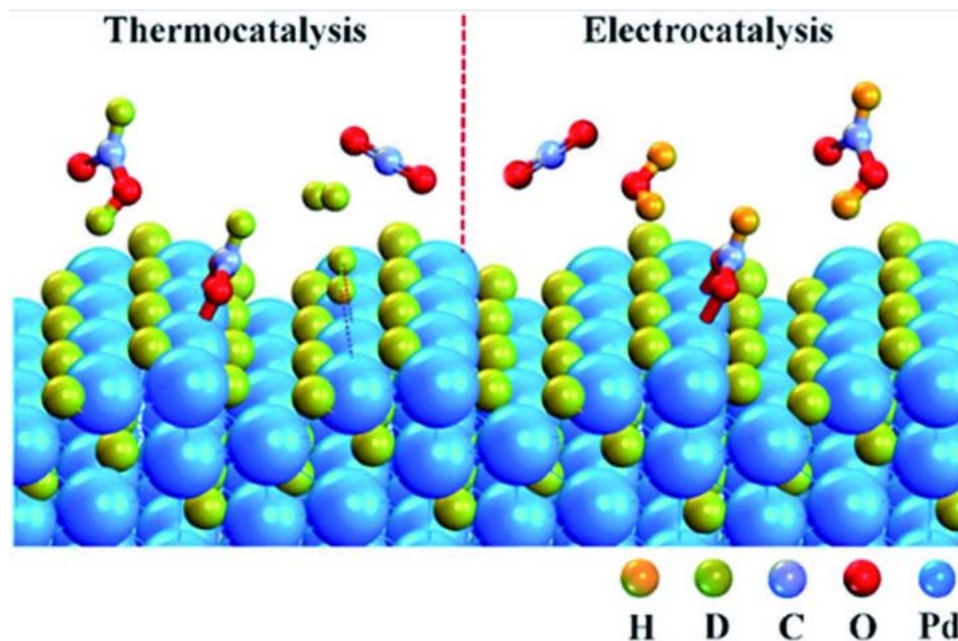
原子级薄层表面的钴原子具有更高的生成甲酸盐的本征活性和选择性。而部分氧化的原子层进一步提高了它们的本征催化活性，在过电位仅为0.24V下实现了10mA/cm²的电流输出超过40h，且其甲酸盐选择性接近90%，这超过此前报道的金属或金属氧化物电极在同等条件下得到的结果。



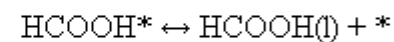
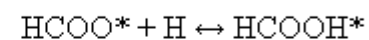
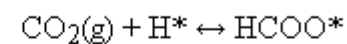
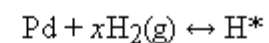
Xie et al, Nature[2016,529(7584):68-71]



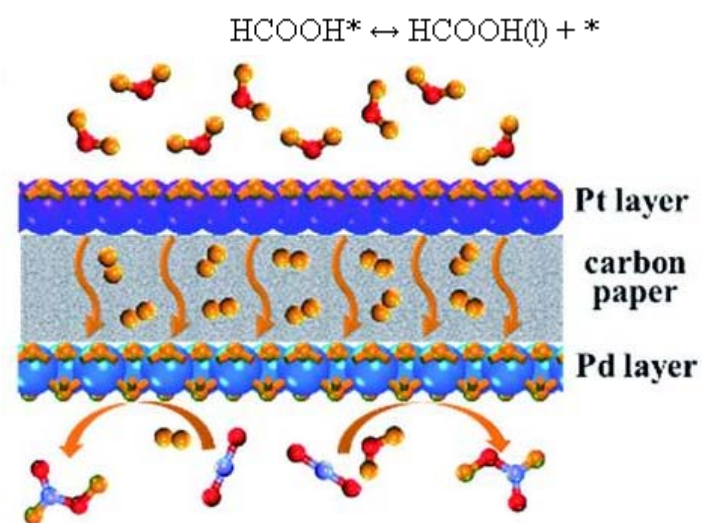
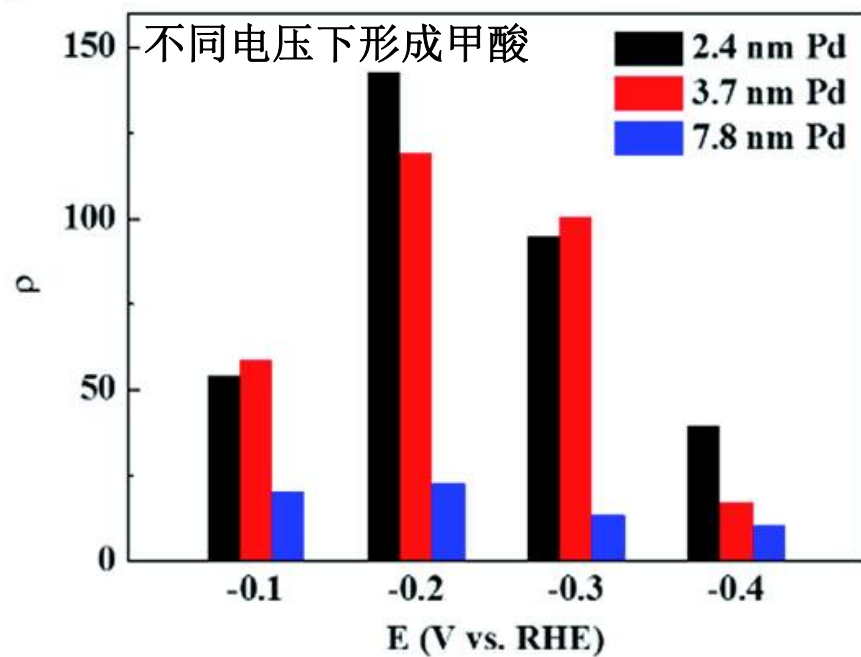
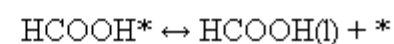
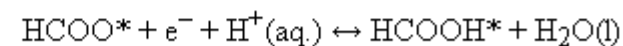
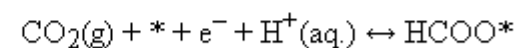
中国科学技术大学谢毅院士领衔团队的成果“研制出将二氧化碳 高效清洁转化为液体燃料的新型钴基电催化剂”名列 2016年度中国科学十大进展榜首



(a) Thermocatalytic reduction reaction

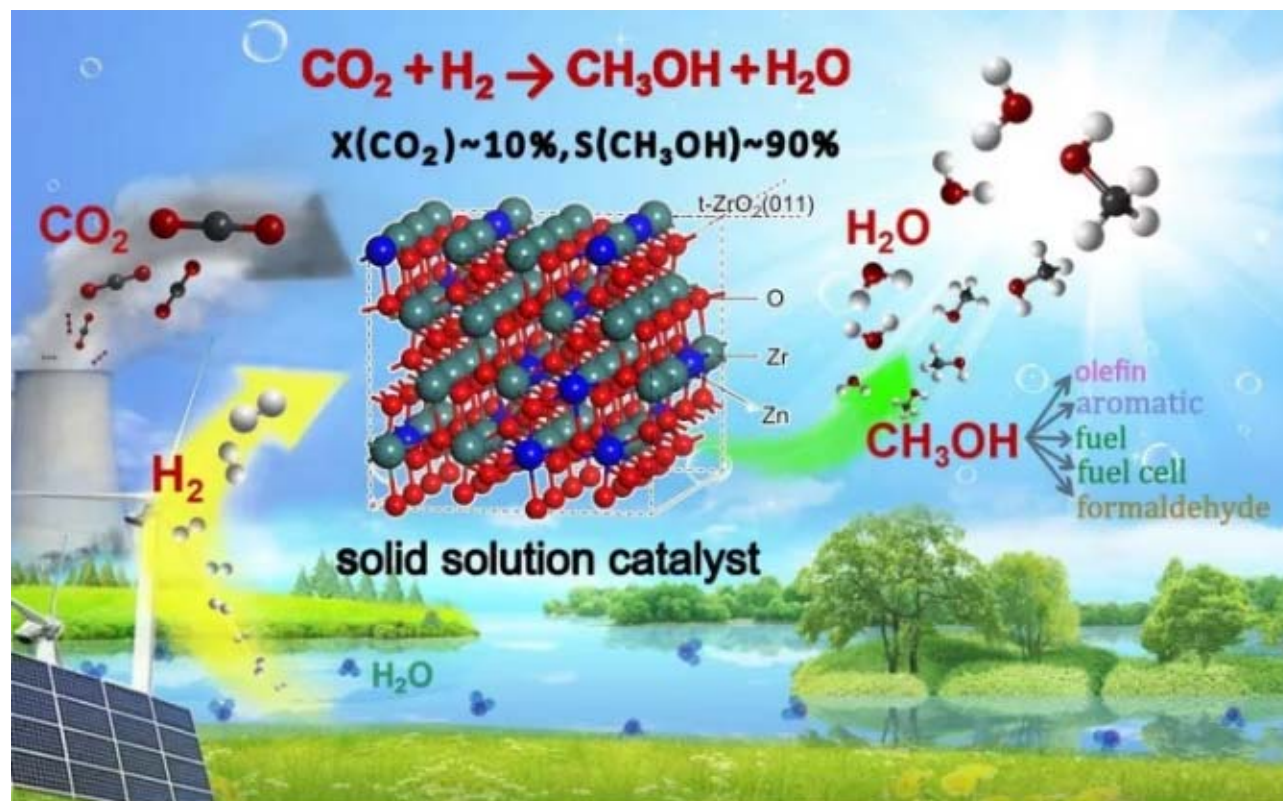


(b) Electrocatalytic reduction reaction

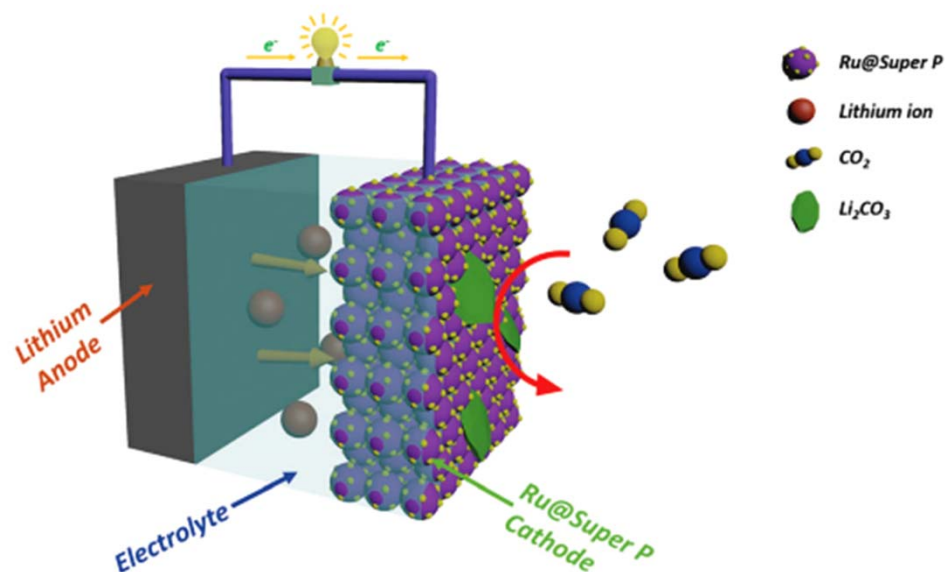


Bao et al, Chem Sci[2017,8(4):2569-73]

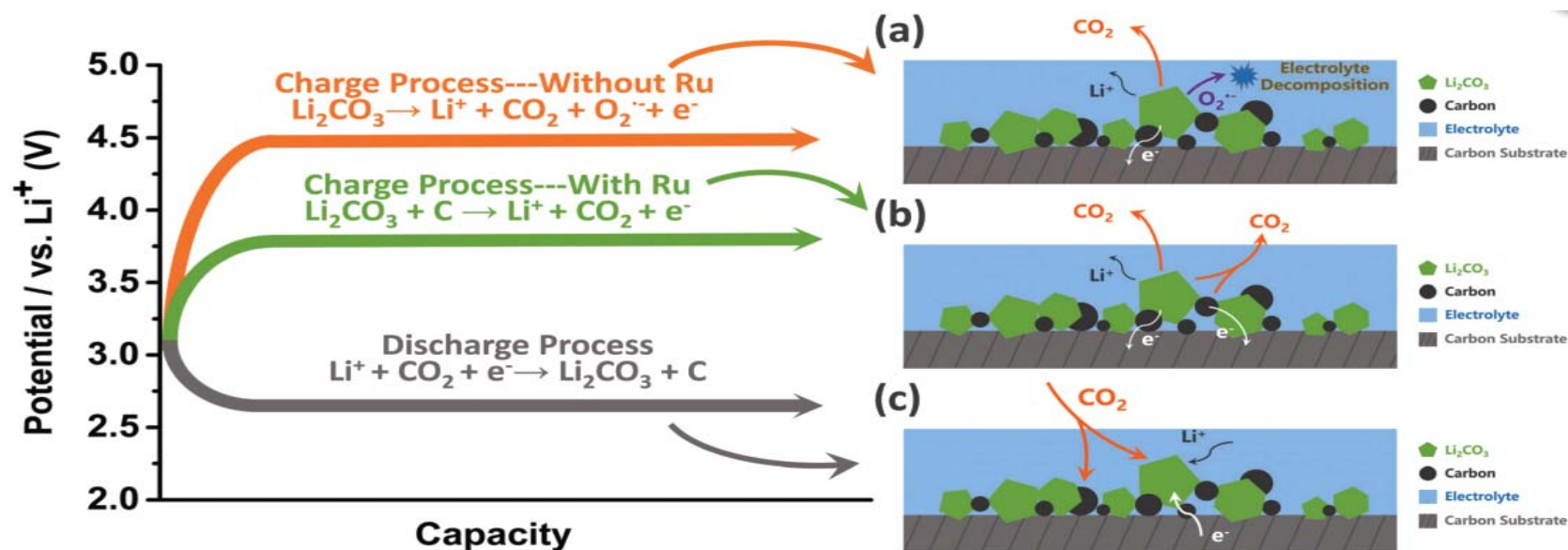
中国科学院大连化学物理研究所李灿院士团队发展了一种不同于传统金属催化剂的ZnO-ZrO₂双金属固溶体氧化物催化剂，在CO₂单程转化率超过10%时，甲醇选择性仍保持在90%左右，实现了CO₂高选择性、高稳定性加氢合成甲醇。



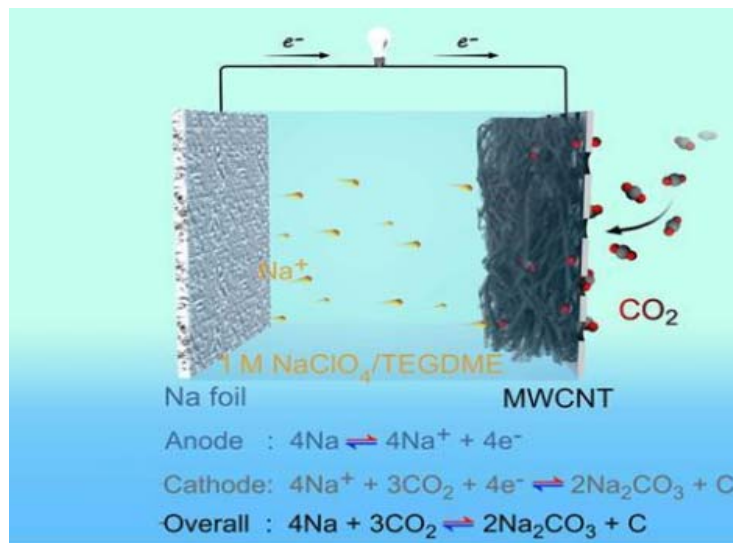
Li et al. *Science Advances*, 2017, 3, e1701290



与纯碳材料相比，Ru@Super P 催化剂电极显示出更低的充电过电位，和高达86.2 %的库伦效率（纯碳：10.9 %）。说明纳米钌颗粒对于碳酸锂的分解过程具有明显的催化活性。



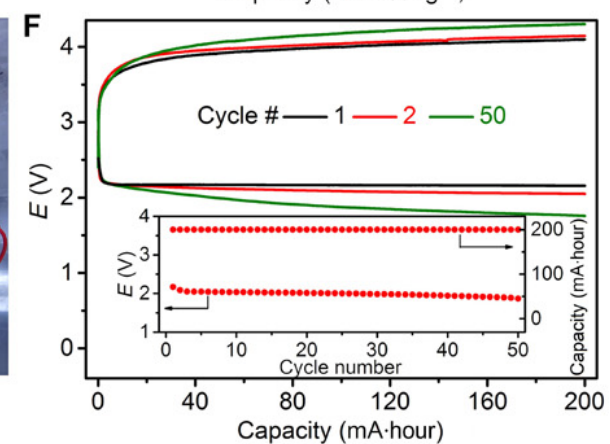
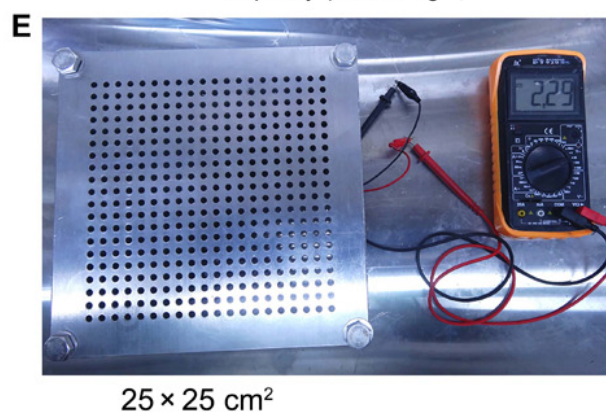
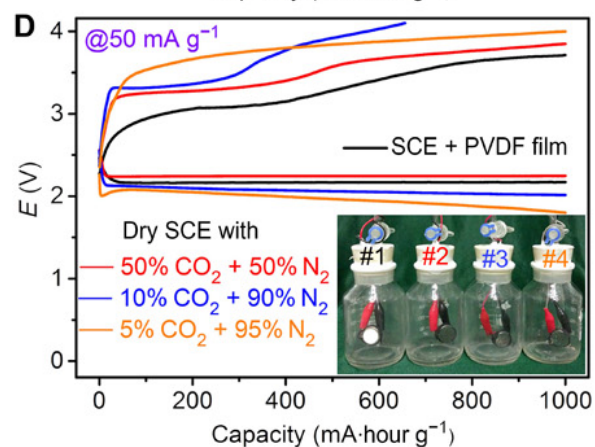
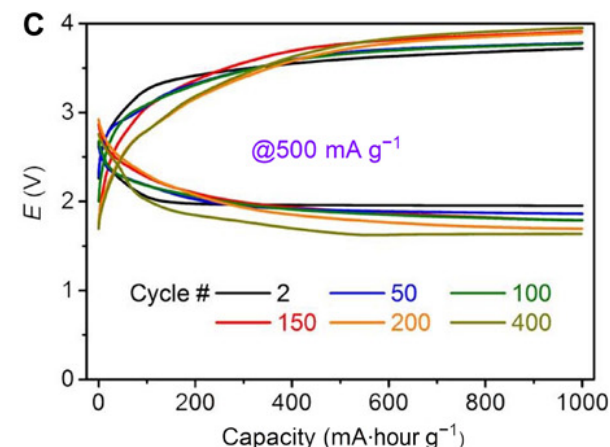
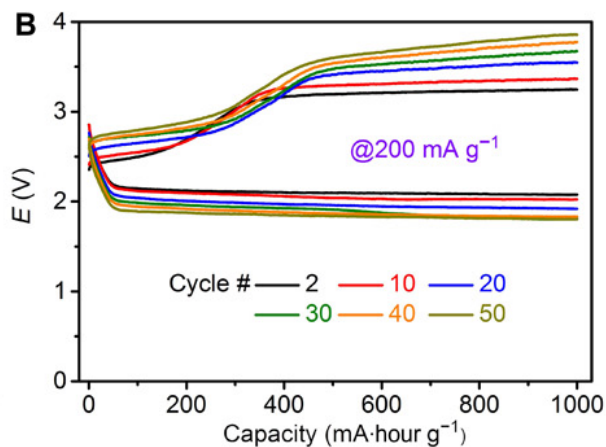
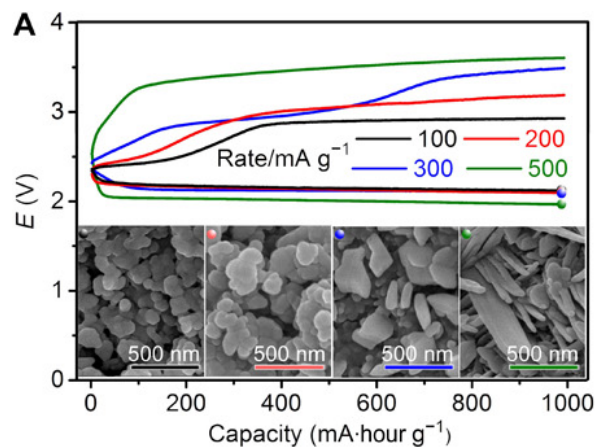
Zhou et al, Energy Environ Sci[2017,10:972-78]

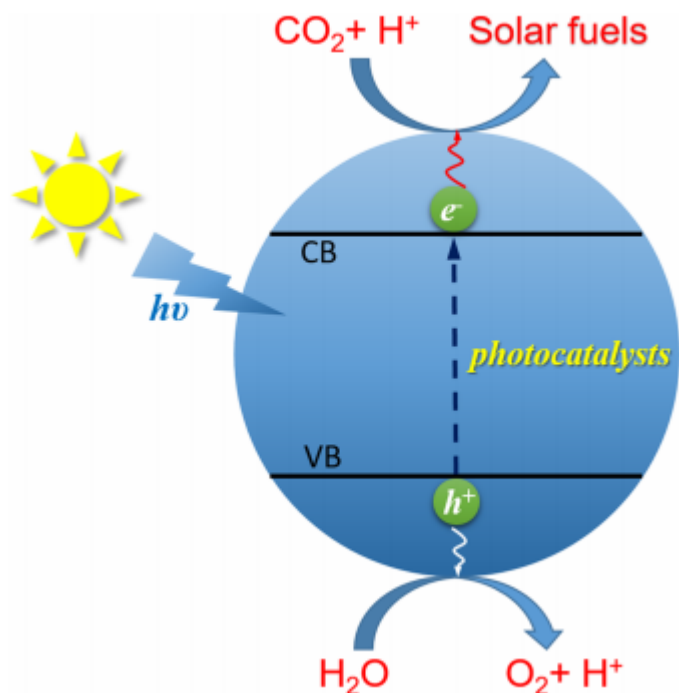


Chen et al,

Angew Chem Int Ed[2016,55:6482-86]

Science Adv[2017,3,e1602396]





催化剂

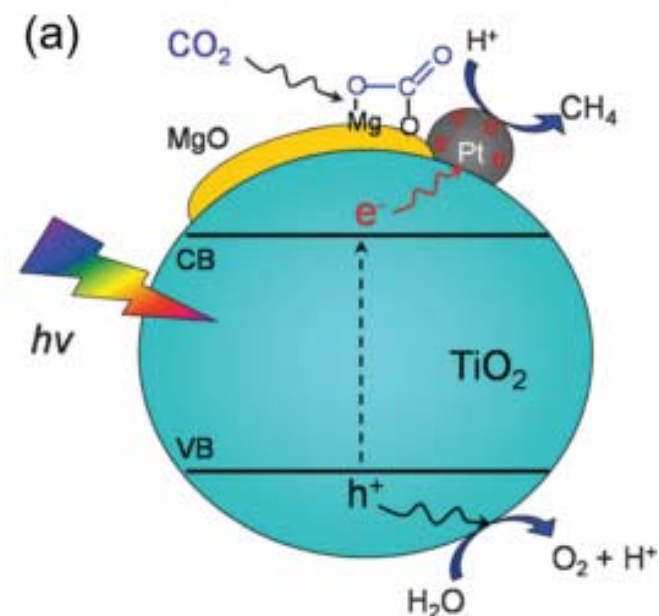


FIG. 12. (a) Proposed functioning mechanisms of the MgO layer and Pt nanoparticles over TiO_2 for the photocatalytic reduction of CO_2 in the presence of H_2O . (b) Correlation between the amount of CH_4 formed and the amount of CO_2 chemisorbed on the Pt– TiO_2 photocatalysts modified with various basic metal oxides. Reaction conditions: catalyst, 0.020 g; CO_2 pressure, 2 MPa; H_2O , 1.0 ml; and irradiation time, 10 h. Reproduced with permission from Xie *et al.*, Chem. Commun. **49**(24), 2451–2453 (2013). Copyright 2013 Royal Society of Chemistry.

