

Research on Green and Efficient Catalytic Conversion Process of CO₂ from Coal to Hydrogen Chemical Tail Gas

Gonglong Li¹ Liqiong Xu²

1. Gansu Nenghua Jinchang Energy and Chemical Development Co., Ltd., Jinchang, Gansu, 737100, China

2. Gansu Provincial Nuclear Geology 212 Brigade, Wuwei, Gansu, 733000, China

Abstract

Against the backdrop of the “dual carbon” goal and the large-scale development of CCUS technology, achieving green and efficient catalytic conversion of CO₂ from coal to hydrogen chemical tail gas is not only a core requirement for carbon reduction and emission reduction, but also an important path for resource recycling. This article systematically reviews the mainstream process technologies for CO₂ catalytic conversion based on the component characteristics of coal to hydrogen chemical tail gas, with a focus on analyzing the technical principles and application status of methanol synthesis method, dimethyl ether (DME) synthesis method, and synthesis gas co conversion method; Deeply analyzed the core problems of low catalyst activity, poor product selectivity, and high energy consumption cost in current catalytic conversion processes; Based on the development trend of cutting-edge technology, a targeted process optimization path is proposed from three dimensions: efficient catalyst research and development, process parameter optimization, and system collaborative integration.

Keywords

coal to hydrogen production; Chemical exhaust gas; CO₂; Catalytic conversion; Green technology; CCUS

煤制氢化工尾气 CO₂ 绿色高效催化转化工艺研究

李功龙¹ 许丽琼²

1. 甘肃能化金昌能源化工开发有限公司, 中国·甘肃·金昌 737100

2. 甘肃省核地质二一二大队, 中国·甘肃·武威 733000

摘要

在“双碳”目标与CCUS技术规模化发展的背景下,实现煤制氢化工尾气CO₂的绿色高效催化转化,既是降碳减排的核心需求,也是资源循环利用的重要路径。本文基于煤制氢化工尾气的组分特性,系统梳理了CO₂催化转化的主流工艺技术,重点分析了甲醇合成法、二甲醚(DME)合成法及合成气共转化法的技术原理与应用现状;深入剖析了当前催化转化工艺存在的催化剂活性低、产物选择性差、能耗成本高等核心问题;结合前沿技术发展趋势,从高效催化剂研发、工艺参数优化、系统协同集成三个维度,提出针对性的工艺优化路径。

关键词

煤制氢; 化工尾气; CO₂; 催化转化; 绿色工艺; CCUS

1 引言

中国能源结构具有“富煤、贫油、少气”的显著特征,煤制氢技术因原料易得、产能稳定,已广泛应用于化工、冶金、能源等多个领域。然而,煤制氢生产过程中伴随大量CO₂尾气排放,每生产1吨氢气约产生10-12吨CO₂,此类尾气具有CO₂浓度高(体积分数40%-60%)、杂质含量低等特点,具备良好的资源化利用潜力,但传统处理方式以直接排放或简单封存为主,不仅造成资源浪费,还加剧了环境压力。近年来,CCUS技术已成为全球应对气候变化的核心

技术路径,COP29大会正式通过碳移除减排量授权机制,进一步推动了CO₂捕集、利用与封存技术的产业化发展。催化转化作为CO₂资源化利用的关键环节,可将CO₂转化为甲醇、二甲醚、低碳烯烃等高附加值化学品,实现“变废为宝”的资源循环。

2 煤制氢化工尾气 CO₂ 催化转化主流工艺及应用现状

煤制氢化工尾气的核心特征为CO₂浓度高、含少量H₂、CO等还原性气体,适配的CO₂催化转化工艺需兼顾尾气组分特性与产物资源化价值。当前,工业上成熟度较高的催化转化工艺主要包括甲醇合成法、二甲醚合成法及合成气共转化法,各类工艺在技术原理、应用场景与转化效率上各

【作者简介】李功龙(1986-),男,中国甘肃民勤人,本科,高级工程师,从事煤化工项目建设与运营研究。

具特点。

2.1 甲醇合成法

甲醇合成法是 CO_2 催化转化的主流工艺之一，其核心原理为在催化剂作用下， CO_2 与 H_2 发生加氢反应生成甲醇（图1），反应方程式为 $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ 。该工艺可直接利用煤制氢尾气中的 CO_2 与富余 H_2 ，无需额外添加原料，具有工艺兼容性强、产物附加值高等优势。目前，工业上主要采用铜基催化剂（ $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ），国内某煤制氢企业已建成 10 万吨/年 CO_2 制甲醇示范项目，采用固定床反应器，利用化工尾气中的 CO_2 （浓度 52%）与 H_2 进行催化转化，实现 CO_2 转化率 45%-50%，甲醇选择性 85%-90%。但该工艺存在明显短板：铜基催化剂易受尾气中微量杂质（如 S、Cl）中毒失活，且反应需在高压条件（5-10MPa）下进行，能耗与设备成本较高^[1]。

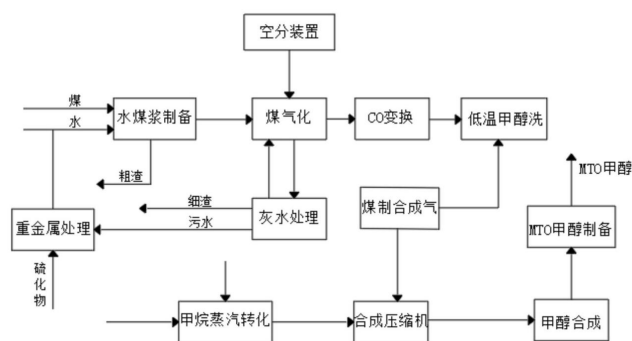


图1 甲醇合成法

2.2 二甲醚合成法

二甲醚作为一种清洁燃料与重要化工中间体，其合成工艺可分为两步法与一步法。两步法先将 CO_2 加氢合成甲醇，再经甲醇脱水生成二甲醚；一步法则通过双功能催化剂实现 CO_2 加氢与甲醇脱水的耦合反应，具有工艺流程短、能耗低等优势，更适配煤制氢化工尾气的转化需求。一步法合成二甲醚的核心是双功能催化剂的研发，当前主流催化剂为铜基加氢活性组分与分子筛脱水组分的复合体系（如 $\text{Cu}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM}-5$ ）。国内某科研机构中试实验表明，采用一步法工艺处理煤制氢尾气，在反应温度 240°C 、压力 4MPa 条件下， CO_2 转化率可达 55%，二甲醚选择性 78%。该工艺已在小型示范装置中实现稳定运行，但大规模工业化应用仍受限于催化剂稳定性不足、产物分离难度大等问题。

2.3 合成气共转化法

煤制氢化工尾气中除 CO_2 外，通常含有 5%-10% 的 CO，合成气共转化法利用 CO_2 与 CO 的协同作用，在催化剂催化下与 H_2 反应生成低碳烯烃、汽油等液体燃料，实现多组分资源的协同利用。该工艺的核心优势在于无需对尾气进行精准分离，可直接利用混合气源，降低了预处理成本。目前，合成气共转化法主要采用费托合成催化剂，如铁基、钴基催化剂。其中，铁基催化剂因对 CO_2 转化具有良好适应性，被广泛应用于煤制氢尾气处理。工业试验数据显示，

采用 $\text{Fe}-\text{Cu}-\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，在反应温度 320°C 、压力 2MPa 条件下， CO_2 与 CO 总转化率可达 65%，低碳烯烃选择性 42%。但该工艺产物分布复杂，后续分离提纯难度大，且催化剂易积碳失活，制约了其产业化推广^[2]。

3 煤制氢化工尾气 CO_2 催化转化工艺的核心问题

尽管 CO_2 催化转化工艺已取得一定进展，但在煤制氢化工尾气处理的实际应用中，受催化剂性能、工艺设计与系统集成等因素制约，仍存在诸多核心问题，导致转化效率与经济性难以满足工业化需求。

3.1 催化剂性能不足，制约转化效率与选择性

催化剂是 CO_2 催化转化的核心核心，当前主流催化剂普遍存在三大短板：一是活性偏低，煤制氢尾气中 CO_2 浓度高且存在微量杂质，导致催化剂活性位点易被占据，如铜基催化剂在 S 含量 0.1ppm 的环境中，活性会下降 30% 以上；二是产物选择性差，催化反应过程中易发生副反应，生成甲烷、碳酸二甲酯等副产物，降低目标产物收率，如甲醇合成过程中甲烷副产率可达 5%-8%；三是稳定性不足，在高温高压反应条件下，催化剂易出现烧结、积碳等现象，使用寿命仅为 2000-3000 小时，远低于工业需求的 5000 小时以上标准^[3]。

3.2 工艺参数匹配度低，能耗与成本偏高

现有催化转化工艺参数多基于纯 CO_2 气源设计，与煤制氢化工尾气的组分特性匹配度不足，导致能耗与成本偏高。一方面，反应条件苛刻，多数工艺需在高压（4-10MPa）、高温（200-350 $^\circ\text{C}$ ）条件下进行，单位 CO_2 转化的能耗可达 2.5-3.5 吉焦/吨，高于国际先进水平的 2.2 吉焦/吨；另一方面，预处理与分离成本高，为保障催化剂活性，需对尾气进行深度净化处理，去除 S、Cl 等杂质，净化成本占总投资的 15%-20%；同时，产物分离过程复杂，如二甲醚合成产物中含有未反应的 CO_2 、 H_2 及副产物，分离纯度要求高，进一步增加了运行成本。

3.3 系统协同性差，未形成全链条循环体系

当前煤制氢化工尾气 CO_2 催化转化多为单一工艺独立运行，未与煤制氢主工艺形成协同集成，导致资源与能源浪费。一是氢碳比失衡，煤制氢尾气中 H_2 与 CO_2 的比例约为 2:1，而甲醇合成等工艺所需的理想氢碳比为 3:1，需额外补充 H_2 ，增加了原料成本；二是能量回收不足，催化反应过程中释放的大量反应热未得到有效利用，直接排放导致能量损耗；三是未融入 CCUS 全链条，催化转化后的未反应 CO_2 未进行循环捕集再利用，整体降碳效率受限^[4]。

4 煤制氢化工尾气 CO_2 绿色高效催化转化工艺优化路径

针对当前催化转化工艺存在的核心问题，结合煤制氢化工尾气的组分特性与前沿技术发展趋势，从高效催化剂研

发、工艺参数优化、系统协同集成三个维度，构建绿色高效的催化转化工艺体系。

4.1 研发高效专用催化剂，提升转化性能

一是优化催化剂组分与结构，开发煤制氢尾气专用催化剂。针对尾气中微量杂质特性，在铜基、铁基催化剂中引入 La、Ce 等稀土元素，增强催化剂的抗中毒能力；通过纳米改性技术优化催化剂孔径结构，提升活性位点数量，提高 CO₂ 转化率。例如，研发的 Cu-ZnO-Al₂O₃-La₂O₃ 催化剂，可使 CO₂ 转化率提升至 62%，甲醇选择性提高至 93%，抗 S 中毒能力提升 50% 以上。二是探索新型催化材料，推广应用金属有机框架（MOFs）材料、单原子催化剂等前沿材料，此类材料具有比表面积大、活性位点单一等优势，可显著提升产物选择性，如单原子 Ni 催化剂可使低碳烯烃选择性提升至 55% 以上。三是优化催化剂制备工艺，采用溶胶-凝胶法、浸渍-还原法等先进制备技术，提升催化剂的分散性与稳定性，延长使用寿命至 5000 小时以上^[5]。

4.2 优化工艺参数，降低能耗与成本

一是基于尾气组分特性精准匹配工艺参数。通过正交实验方法，确定适配煤制氢尾气（CO₂ 浓度 40%-60%、含 5%-10%CO）的最优反应条件，如甲醇合成工艺可将反应压力优化至 3-4MPa、反应温度控制在 220-240℃，在保障 CO₂ 转化率的同时，降低能耗 15%-20%；针对氢碳比失衡问题，采用部分尾气循环工艺，将未反应的 CO₂ 与 H₂ 循环至反应器入口，调节氢碳比至理想范围，无需额外补充 H₂。二是简化预处理与分离流程，采用新型膜分离技术替代传统净化工艺，实现 S、Cl 等杂质的高效脱除，净化成本降低 30% 以上；开发耦合分离工艺，将催化反应与产物分离过程集成，如在二甲醚合成反应器后直接串联膜分离器，实现产物的在线分离，提升分离效率。三是推广低碳节能技术，利用余热回收装置回收反应过程中释放的热量，用于预热原料气或驱动蒸汽轮机发电，实现能量梯级利用，进一步降低单位产品能耗。

4.3 构建协同集成体系，实现全链条循环

一是推动催化转化工艺与煤制氢主工艺协同集成，在煤制氢装置与催化转化装置之间搭建物料循环通道，将煤制氢过程中产生的富余 H₂ 直接输送至催化转化系统，同时将催化转化后的未反应 CO₂ 循环至煤制氢装置的气化环节，

实现 H₂ 与 CO₂ 的闭环循环，提升资源利用效率。二是融入 CCUS 全链条体系，采用第三代碳捕集技术（如相变溶剂法）对催化转化尾气中的 CO₂ 进行高效捕集，捕集能耗降至 2.2 吉焦/吨以下，捕集成本压缩至 39 美元/吨左右；将捕集后的 CO₂ 再次输送至催化转化系统，实现 CO₂ 的循环转化，整体降碳效率提升至 85% 以上。三是构建多产物联产体系，根据市场需求，灵活调整催化转化工艺参数，实现甲醇、二甲醚、低碳烯烃等产物的联产，提升项目的抗风险能力与经济效益。

5 结论

煤制氢化工尾气 CO₂ 的绿色高效催化转化是行业实现绿色转型的核心路径，也是 CCUS 技术规模化应用的重要场景。当前，甲醇合成法、二甲醚合成法及合成气共转化法等主流工艺已在工业中初步应用，但受催化剂性能不足、工艺参数匹配度低、系统协同性差等因素制约，仍存在转化效率低、成本偏高、稳定性不足等问题。提升煤制氢化工尾气 CO₂ 催化转化效率，需构建“催化剂研发-工艺优化-系统集成”多维度协同体系：通过开发抗中毒、高活性、长寿命的专用催化剂，筑牢技术核心基础；通过精准匹配工艺参数、简化流程与余热回收，降低能耗与成本；通过与煤制氢主工艺协同及融入 CCUS 全链条，实现资源闭环循环与全链条降碳。未来，随着新型催化材料与低碳工艺技术的持续迭代，煤制氢化工尾气 CO₂ 催化转化的经济性与稳定性将进一步提升，有望实现规模化产业化应用。

参考文献

- [1] 程家旭. Cu基催化剂对CO/CO₂加氢合成低碳醇反应性能的研究[D]. 浙江:浙江工业大学,2023.
- [2] 金雨昕,吴文莉,童嫒,等. 高分散双位点Co物种协同催化CO₂氧化乙烷脱氢制乙烯的研究[J]. 化工学报,2025,76(10):5128-5140.
- [3] 肖婉婧,李文杰,王馨雨,等. Ce-MOFs衍生物CeO₂的制备及其催化CO₂和甲醇合成碳酸二甲酯的性能[J]. 复合材料学报,2025,42(7):3844-3856.
- [4] 强文军,廖多华,王茂林,等. Zn_xZrO_{1-x}催化剂上协同位点用于乙烷C-H键定向断裂及CO₂活化[J]. 催化学报,2025,70(3):272-284.
- [5] 李睿,冯鹏飞,李柏男,等. 具有氧空位的多孔超薄NiO纳米片用于光催化CO₂还原[J]. 催化学报,2025,73(6):242-251.