



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106833763 A

(43)申请公布日 2017.06.13

(21)申请号 201710028779.1

(22)申请日 2017.01.16

(71)申请人 西安电子科技大学

地址 710071 陕西省西安市太白南路2号

(72)发明人 胡英 李小龙 何亨洋 赵晓东

王千一 徐良友

(74)专利代理机构 北京世誉鑫诚专利代理事务

所(普通合伙) 11368

代理人 仲伯煊

(51)Int.Cl.

C10L 1/02(2006.01)

B01J 19/12(2006.01)

C07C 29/159(2006.01)

C07C 31/04(2006.01)

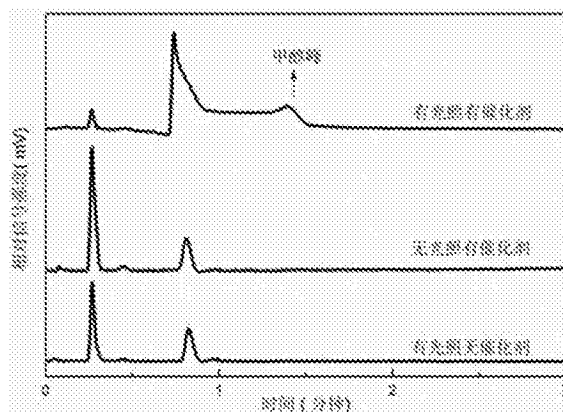
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

## (54)发明名称

处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法

## (57)摘要

本发明属于环境工程领域,具体涉及处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法,其包括以下步骤:(1)预处理;(2)将步骤(1)得到的CO<sub>2</sub>气体通过管道送入盛有SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0≤x≤1, 0<δ<1)粉体的饱和NaOH水溶液的光催化反应器中,控制光催化剂反应器中的压力,待光催化剂反应器中溶液的pH值为8.3~8.4时,停止输送CO<sub>2</sub>气体;(3)进行光催化反应,待光催化剂反应器中的溶液pH值为11~14时反应结束;(4)对光催化反应器中生成的碳氢燃料在所置于的水循环恒温浴中进行蒸馏冷凝收集反应。



1. 处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 预处理

将石化类燃料燃烧产物通过管道依次经过两个盛有 $\text{CaCO}_3$ 粉体与水的混合物的密封玻璃容器腔体, 得到提纯的 $\text{CO}_2$ 气体;

(2) 将步骤(1)得到的 $\text{CO}_2$ 气体通过管道送入盛有 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < \delta < 1$ ) 粉体的饱和 $\text{NaOH}$ 水溶液的光催化反应器中, 光催化反应器置于水循环恒温浴中, 控制光催化反应器中的气压在 $1 \sim 1.5 \text{ atm}$ , 通过 $\text{pH}$ 酸度计实时监测光催化剂反应器中溶液的 $\text{pH}$ 值, 待光催化剂反应器中溶液的 $\text{pH}$ 值为 $8.3 \sim 8.4$ 时, 停止向光催化剂反应器输送 $\text{CO}_2$ 气体, 其中:

光催化反应器为透明的玻璃光催化反应器;

(3) 光催化反应器置于室内并打开日光灯照射或置于室外通过太阳光照射或置于室外打开位于光催化反应器垂直上方的太阳能聚光器, 让光催化剂反应器中溶液进行反应, 在光催化反应过程中, 水循环恒温浴温度处于室温, 水循环泵开关处于关闭状态, 控制光催化剂反应器中的气压在 $1 \sim 1.5 \text{ atm}$ , 待光催化剂反应器中的溶液 $\text{pH}$ 值为 $11 \sim 14$ , 关闭日光灯或太阳能聚光器;

(4) 打开光催化反应器所置于的水循环恒温浴的水循环泵开关, 温度通过水循环水温调节温度, 并将光催化剂反应器的顶部与冷凝器通过冷凝管相连, 待催化剂反应器中的压力恒定不变且冷凝器中的液体不变时, 水循环泵开关, 停止反应, 则在冷凝器中得到产物液体甲醇, 其中:

水循环恒温浴中的水温维持 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 循环。

2. 根据权利要求1所述的处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法, 其特征在于, 步骤(1)中 $\text{CaCO}_3$ 粉体与水的质量比为 $(2 \sim 3) : 10$ 。

3. 根据权利要求1所述的处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法, 其特征在于, 步骤(2)中 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 粉体的浓度为 $0.5 \sim 2 \text{ g/L}$ 。

## 处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于环境工程领域,具体涉及处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法。

### 背景技术

[0002] 能源、环境、气候是人类所面临的三大问题。目前所用能源的90%以上都来自于石化类。石化类能源的最终产物主要以CO<sub>2</sub>为主,此外还含有少量氮氧化物及硫氧化物等。大量CO<sub>2</sub>的排放造成环境污染、含碳排放偏高、气候变暖等;氮氧化物、硫氧化物、粉尘等是形成雾霾的主要源头。

[0003] 如何高效合理的处理石化类能源的最终产物是解决环境中高含碳排放和雾霾的关键。

[0004] 石化类能源最终产物主要来源于传统的煤炭行业、火力发电、燃油交通工具等,石化类能源最终产物主要是通过其使用设备终端排放的空气中,控制好终端的排放气体并对其进行高效合理化处理是目前石化类能源体系所面临和解决的问题所在。

[0005] 空气中CO<sub>2</sub>的正常含量为0.03%,传统的煤炭行业、火力发电、燃油汽车使得含碳排放大大超标。我国火力发电占总发电量83.2%,煤炭消费总量的49%用于发电。因此火力发电中煤炭燃烧所造成的含碳排放几乎占据一半的煤炭消耗量。以燃煤火力发电为参考,计算电力的排放系数。使用1度(kWh)电(折算标准煤0.4kg)的排放系数(kg)为:碳排放/0.272、CO<sub>2</sub>排放/0.997、SO<sub>2</sub>排放/0.03、NO<sub>x</sub>排放/0.015,其中CO<sub>2</sub>占主体,含少量SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>。CO<sub>2</sub>主要用在食品加工、灭火材料及油田开采等方面。由于煤炭燃烧排放的CO<sub>2</sub>中含有SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>等成分,不易直接用于食品加工及灭火材料,未处理的排放气体还是造成雾霾的元凶。

[0006] 目前对煤炭燃烧产生的CO<sub>2</sub>及附带气体主要采用地下封存或作为油田开采注入气体等。CO<sub>2</sub>气体被地下封存并没有将CO<sub>2</sub>消耗或转换掉,并且封存CO<sub>2</sub>对地质条件要求较高,封存过程需要消耗大量能源,不是处理石化类燃料最终产物的较优方法。

[0007] 近年来各国逐渐采用太阳光等其它形式的自然资源低成本将CO<sub>2</sub>捕获并有效还原成可利用的碳氢燃料较为理想的方法,但该类方法主要难点为(1)CO<sub>2</sub>稳定不易捕获;(2)CO<sub>2</sub>光催化重要活性物质•CO<sub>2</sub><sup>-</sup>还原电位CO<sub>2</sub>/•CO<sub>2</sub><sup>-</sup>高达-1.9V(PH=7)不易进行;(3)现有较成熟的光催化剂TiO<sub>2</sub>(禁带宽度3.2eV)为紫外光催化剂对太阳光的利用率太低(紫外光占太阳光4%以下),催化效果不佳。

### 发明内容

[0008] 发明目的:本发明针对上述现有技术存在的问题做出改进,即本发明公开了处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法。甲醇是燃值最高的含碳氢氧的燃料。

[0009] 技术方案:处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 预处理

[0011] 将石化类燃料燃烧产物通过管道依次经过两个盛有 $\text{CaCO}_3$ 粉体与水的混合物的密封玻璃容器腔体,得到提纯的 $\text{CO}_2$ 气体;

[0012] (2) 将步骤(1)得到的 $\text{CO}_2$ 气体通过管道送入盛有 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < \delta < 1$ ) 粉体的饱和 $\text{NaOH}$ 水溶液的光催化反应器中,光催化反应器置于水循环恒温浴中,控制光催化反应器中的气压在 $1 \sim 1.5 \text{ atm}$ ,通过 $\text{pH}$ 酸度计实时监测光催化剂反应器中溶液的 $\text{pH}$ 值,待光催化剂反应器中溶液的 $\text{pH}$ 值为 $8.3 \sim 8.4$ 时,停止向光催化剂反应器输送 $\text{CO}_2$ 气体,其中:

[0013] 光催化反应器为透明的玻璃光催化反应器;

[0014] (3) 光催化反应器置于室内打开日光灯照射或置于室外通过太阳光照射或置于室外打开位于光催化反应器垂直上方的太阳能聚光器,让光催化剂反应器中溶液进行反应,在光催化反应过程中,水循环恒温浴温度处于室温,水循环泵开关处于关闭状态,控制光催化剂反应器中的气压在 $1 \sim 1.5 \text{ atm}$ ,待光催化剂反应器中的溶液 $\text{pH}$ 值为 $11 \sim 14$ ,关闭日光灯或太阳能聚光器;

[0015] (4) 打开光催化反应器所置于的水循环恒温浴的水循环泵开关,温度通过水循环水温调节温度,并将光催化剂反应器的顶部与冷凝器通过冷凝管相连,待催化剂反应器中的压力恒定不变且冷凝器中的液体不变时,水循环泵开关,停止反应,则在冷凝器中得到产物液体甲醇,其中:

[0016] 水循环恒温浴中的水温维持 $65 \sim 70^\circ\text{C}$ 循环。

[0017] 进一步地,步骤(1)中 $\text{CaCO}_3$ 粉体与水的质量比为 $(2 \sim 3) : 10$ 。

[0018] 进一步地,步骤(2)中 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 粉体的浓度为 $0.5 \sim 2 \text{ g/L}$ 。

[0019] 有益效果:本发明公开的处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法具有以下有益效果:

[0020] 不仅降低了雾霾的影响,更重要的是利用太阳光光催化半导体材料低成本、低功耗将排放气中占主要成分的 $\text{CO}_2$ 还原为碳氢燃料,这不仅可以减少空气中 $\text{CO}_2$ 排放量,降低温室效应的影响,而且产物碳氢燃料可以作为二次能源被人们再次利用。

## 附图说明

[0021] 图1为石化类燃烧排放物脱硫氧化物、氮氧化物装置示意图;

[0022] 图2为 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < \delta < 1$ ) 系列材料不同样品对不同波长光的相对吸收强度的示意图;

[0023] 图3为 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < \delta < 1$ ) 光催化效果对比示意图;

[0024] 图4为甲醇产量随光催化剂浓度的变化示意图;

[0025] 图5为甲醇产量随反应时间的变化示意图。

## 具体实施方式:

[0026] 下面对本发明的具体实施方式详细说明。

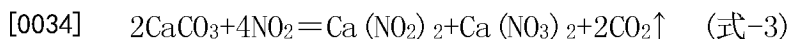
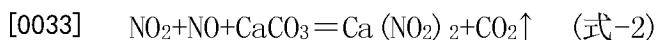
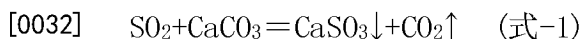
[0027] 具体实施例1

[0028] 处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法,包括以下步骤:

[0029] (1) 预处理

[0030] 将石化类燃料燃烧产物通过管道依次经过两个盛有CaCO<sub>3</sub>粉体与水的混合物的密封玻璃容器腔体(如图1所示),得到提纯的CO<sub>2</sub>气体,其中:

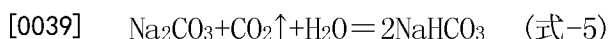
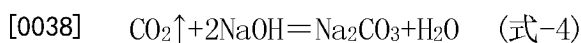
[0031] 基本机理如下:



[0035] (2) 将步骤(1)得到的CO<sub>2</sub>气体通过管道送入盛有SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 1, 0 < δ < 1) 粉体的饱和NaOH水溶液的光催化反应器中,光催化反应器置于水循环恒温浴中,控制光催化反应器中的气压在1atm,通过pH酸度计实时监测光催化剂反应器中溶液的pH值,待光催化剂反应器中溶液的pH值为8.3时,停止向光催化剂反应器输送CO<sub>2</sub>气体,其中:

[0036] 光催化反应器为透明的玻璃光催化反应器;

[0037] 基本机理如下:

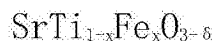


[0040] 总反应方程式:



[0042] (3) 打开处于室内位于光催化反应器垂直上方的40W日光灯(照度120lm),让光催化剂反应器中溶液进行反应,在光催化反应过程中,水循环恒温浴温度处于室温,水循环泵开关处于关闭状态,控制光催化剂反应器中的气压在1atm,待光催化剂反应器中的溶液pH值为11,关闭日光灯;

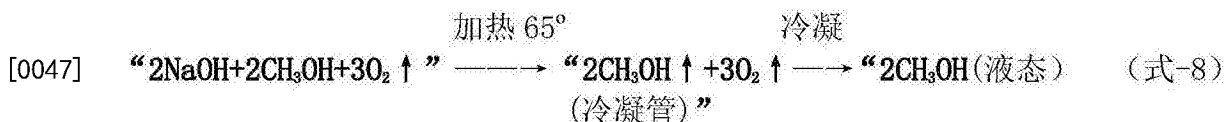
[0043] 基本机理如下:



### 光照

[0045] (4) 打开光催化反应器所置于的水循环恒温浴的水循环泵开关,温度通过水循环水温调节温度,并将光催化剂反应器的顶部与冷凝器通过冷凝管相连,待催化剂反应器中的压力恒定不变且冷凝器中的液体不变时,关闭水循环泵开关,停止反应,则在冷凝器中得到产物液体甲醇,其中:

[0046] 水循环恒温浴中的水温维持65℃循环。



[0048] 进一步地,步骤(1)中CaCO<sub>3</sub>粉体与水的质量比为2:10。

[0049] 进一步地,步骤(2)中SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>粉体的浓度为1g/L。

[0050] 如图2所示,SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 1, 0 < δ < 1) 系列材料的吸收光谱覆盖大部分可见光(400-700nm),因此该系列光催化材料可充分利用太阳光中占43%的可见光部分用于光催化反应,对太阳光的利用率远高于传统的光催化材料TiO<sub>2</sub>只可利用太阳中占太阳光4%的紫外光部分。

[0051] 图3为 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < \delta < 1$ ) 光催化效果对比试验示意图

[0052] 1) 在相同40W的日光灯光照下,对相同浓度的 $\text{NaHCO}_3$ 溶液分别放入和不放入光催化材料 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ,实验结果表明有 $\text{NaHCO}_3$ 溶液有光催化材料及光照情况下有甲醇产生;而没放光催化材料的 $\text{NaHCO}_3$ 溶液在同样光照情况下没有甲醇产生。

[0053] 2) 分别对具有相同量光催化材料 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 的相同浓度的 $\text{NaHCO}_3$ 溶液进行光照和不光照对比试验,实验结果表明有光照的有甲醇产生;而没光照的无甲醇产生。

[0054] 因此, $\text{HCO}_3^-$ 在光催化剂 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < \delta < 1$ ) 及光照情况下,产生甲醇。

[0055] 图4表示所加光催化剂浓度为对所产甲醇量的影响,光催化剂浓度为1g/L,时,甲醇产量最多。

[0056] 图5为 $\text{HCO}_3^-$ 在光催化剂 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < \delta < 1$ ) 在40W的日光灯照射下,甲醇产量在半小时最多,过后减少,是由于转为其它碳氢燃料,因为甲醇的燃值在碳氢氧有机燃料中最高,因此光催化 $\text{HCO}_3^-$ 转甲醇为最优选择。

[0057] 具体实施例2

[0058] 处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法,包括以下步骤:

[0059] (1) 预处理

[0060] 将石化类燃料燃烧产物通过管道依次经过两个盛有 $\text{CaCO}_3$ 粉体与水的混合物的密封玻璃容器腔体,得到提纯的 $\text{CO}_2$ 气体;

[0061] (2) 将步骤(1)得到的 $\text{CO}_2$ 气体通过管道送入盛有 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < \delta < 1$ ) 粉体的饱和 $\text{NaOH}$ 水溶液的光催化反应器中,光催化反应器置于水循环恒温浴中,控制光催化反应器中的气压在1.5atm,通过pH酸度计实时监测光催化剂反应器中溶液的pH值,待光催化剂反应器中溶液的pH值为8.4时,停止向光催化剂反应器输送 $\text{CO}_2$ 气体,其中:

[0062] 光催化反应器为透明的玻璃光催化反应器;

[0063] (3) 将光催化反应器置于室外通过太阳光照射(照度为 $10^5 \text{lm}$ ),让光催化反应器中溶液进行反应,在光催化反应过程中,水循环恒温浴温度处于室温,水循环泵开关处于关闭状态,控制光催化反应器中的气压在1.5atm,待光催化反应器中的溶液pH值为14,进入步骤(4);

[0064] (4) 打开光催化反应器所置于的水循环恒温浴的水循环泵开关,温度通过水循环水温调节温度,并将光催化反应器的顶部与冷凝器通过冷凝管相连,待催化剂反应器中的压力恒定不变且冷凝器中的液体不变时,关闭水循环泵开关,停止反应,则在冷凝器中得到产物液体甲醇,其中:

[0065] 水循环恒温浴中的水温维持 $70^\circ\text{C}$ 循环。

[0066] 进一步地,步骤(1)中 $\text{CaCO}_3$ 粉体与水的质量比为3:10。

[0067] 进一步地,步骤(2)中 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 粉体的浓度为2g/L。

[0068] 具体实施例3

[0069] 处理石化类燃烧排放物的减霾及生成碳氢燃料甲醇的方法,包括以下步骤:

[0070] (1) 预处理

[0071] 将石化类燃料燃烧产物通过管道依次经过两个盛有 $\text{CaCO}_3$ 粉体与水的混合物的密封玻璃容器腔体,得到提纯的 $\text{CO}_2$ 气体;

[0072] (2) 将步骤(1)得到的 $\text{CO}_2$ 气体通过管道送入盛有 $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 < \delta < 1$ ) 粉

体的饱和NaOH水溶液的光催化反应器中,光催化反应器置于水循环恒温浴中,控制光催化反应器中的气压在1.2atm,通过pH酸度计实时监测光催化剂反应器中溶液的pH值,待光催化剂反应器中溶液的pH值为8.4时,停止向光催化剂反应器输送CO<sub>2</sub>气体,其中:

[0073] 光催化反应器为透明的玻璃光催化反应器;

[0074] (3) 打开位于室外的光催化反应器垂直上方的太阳能聚光器,让光催化剂反应器中溶液进行反应,在光催化反应过程中,水循环恒温浴温度处于室温,水循环泵开关处于关闭状态,控制光催化剂反应器中的气压在1.25atm,待光催化剂反应器中的溶液pH值为12,关闭太阳能聚光器;

[0075] (4) 打开光催化反应器所置于的水循环恒温浴的水循环泵开关,温度通过水循环水温调节温度,并将光催化剂反应器的顶部与冷凝器通过冷凝管相连,待催化剂反应器中的压力恒定不变且冷凝器中的液体不变时,关闭水循环泵开关,停止反应,则在冷凝器中得到产物液体甲醇,其中:

[0076] 水循环恒温浴中的水温维持67℃循环。

[0077] 进一步地,步骤(1)中CaCO<sub>3</sub>粉体与水的质量比为2.5:10。

[0078] 进一步地,步骤(2)中SrTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>粉体的浓度为0.5g/L。

[0079] 进一步地,步骤(3)中太阳能聚光器将太阳光照度提高了八倍,达到8x10<sup>5</sup>lm。

[0080] 上面对本发明的实施方式做了详细说明。但是本发明并不限于上述实施方式,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下做出各种变化。

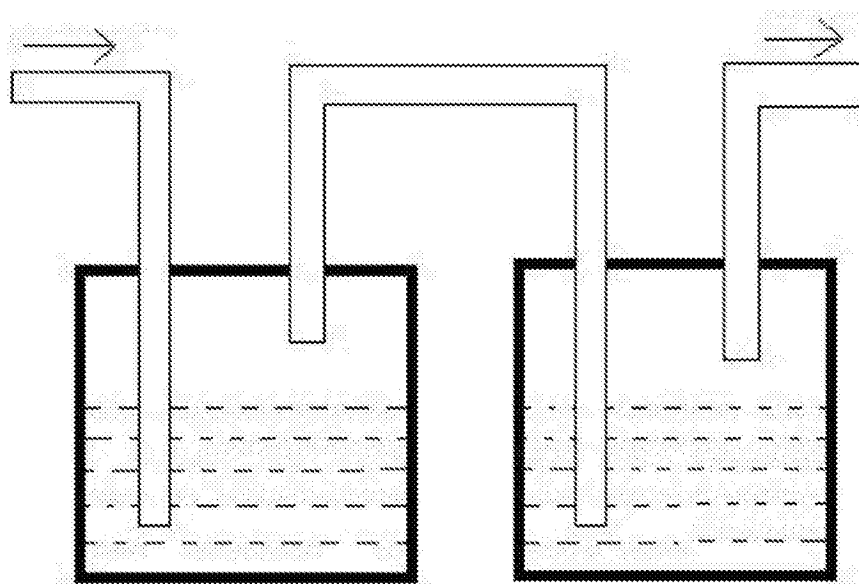


图1

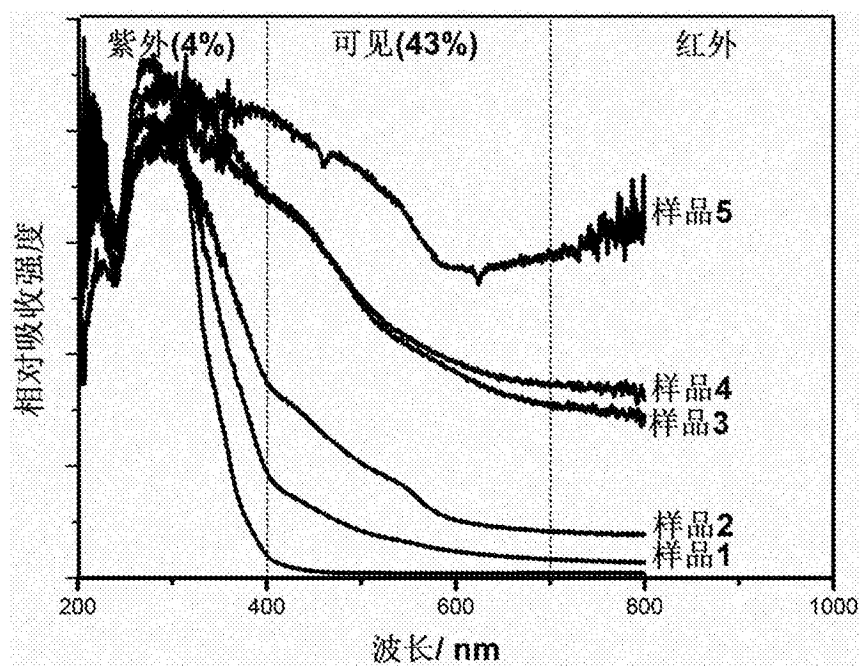


图2

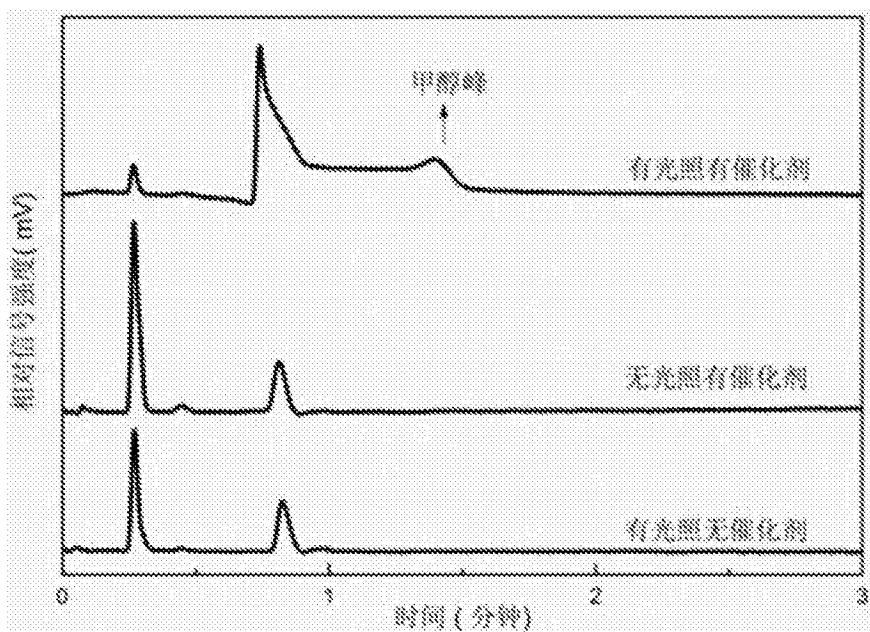


图3

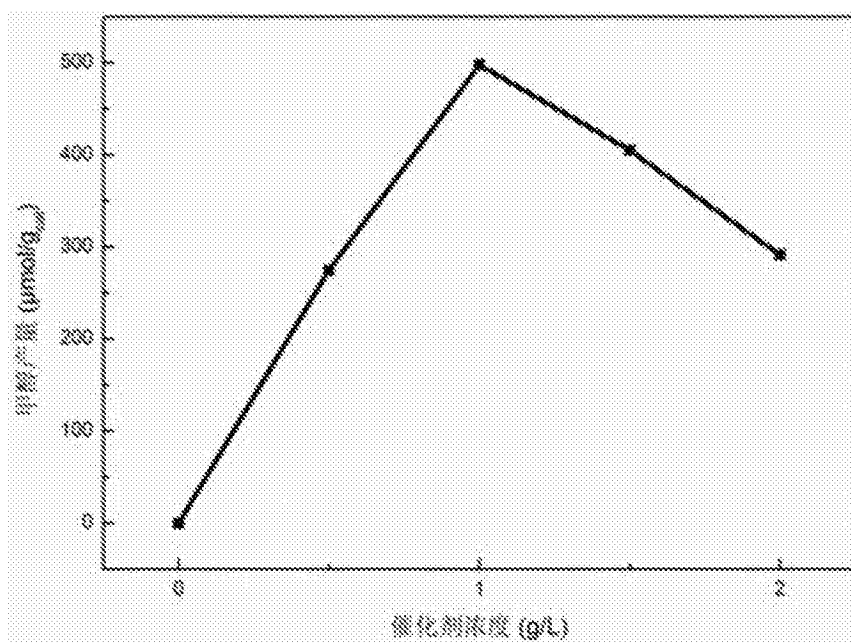


图4

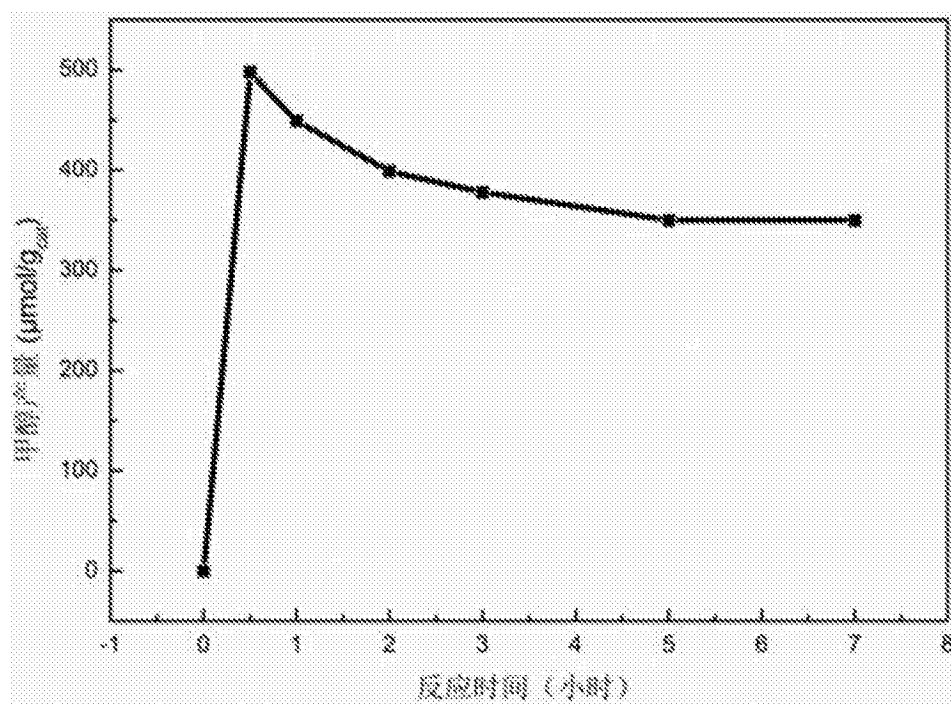


图5