

国内外二氧化碳市场和应用前景

陆国维

(上海浦东二氧化碳成套设备工程公司,上海 200233)

摘要: 除天然CO₂外,其大量为化工行业合成氨厂、石化厂、炼油厂和发酵行业酒精厂、啤酒厂生产过程的副产物。CO₂及其衍生产品应用广泛、前景广阔、产生的经济效益明显。CO₂可用于汽车空调制冷剂、食品快速冻结制冷剂、空调保鲜剂、干冰及研磨清洗、作固化硬化剂、萃取和超临界萃取、植物气肥农艺效应、CO₂注入法提高油井产油率、合成可降解共聚物解决白色污染、和丙烷反应制取低碳烯烃、制备碳酸亚烃酯有机溶剂和有机中间体、烟丝膨胀剂、焊接保护气、饮料添加剂、灭火充加剂、生产化工产品、合成有机高分子化合物等。(孙悟)

关键词: CO₂; 市场; 应用领域; 前景

中图分类号: TS261.9;TQ127.11

文献标识码: D

文章编号: 1001-9286(2004)02-0084-03

CO₂ Market and Its Application Prospects at Home and Abroad

LU Guo-wei

(Shanghai Pudong CO₂ Equipment Complex Engineering Company, Shanghai 200233, China)

Abstract: In addition to natural existence, large amount of CO₂ is produced as byproducts in the production process in either chemical industry such as synthesis ammonia plant, petrifaction plant and refinery etc. or fermentation industry such as grain distillery and brewery etc. CO₂ and its derivants are widely applied in industrial fields which could bring about obvious economic benefits. The application field of CO₂ covers the following aspects: cooling agent for automotive air conditioner, cooling agent for food quick-freezing, antistaling agent for air conditioner, dry ice and grinding cleaning, solidifying hardener, extraction and supercritical extraction, gaseous fertilizer for plants, organic solvent and organic intermedium for the preparation of alkylene carbonate, plumping agent for cut tobacco, shielding gas during bonding, beverage additive, chemical products production, composition of organic macromolecule compound etc. (Tran. by YUE Yang)

Key words: CO₂; market; application field; prospect

1 CO₂利用意义

二氧化碳直接参与大自然的形成,影响着人类和生物界的生存。

近20年来,随着科学技术的发展,人们对CO₂的生产和应用作了深入的研究,作为一种潜在的碳资源,它几乎可用于各个工业领域,越来越受到人们的重视,应用领域得到了广泛的开发,工业发达国家对工业排放气体CO₂的回收利用早已引起重视并作了大量推广。我国CO₂排放量占世界10%,排在第三位,但对CO₂回收利用的研究工作起步较晚,对CO₂应用开发工作做得更少,为了解决能源紧张,消除污染,大力开展CO₂资源的综合利用显得十分重要。

我国年产酒精在200万t左右,实际可回收利用的CO₂每年达150万t左右,而目前回收利用不足20%。CO₂作为可利用资源和应对环境保护,需要在酒精行业内重视CO₂生产和应用工作,对提高自身的经济效益都具有积极意义。

2 国内外CO₂市场生产和应用状况

2.1 国外CO₂生产和市场

2000年全球工业气体、医用气体和特种气体增长率为6%,销售额340亿美元,其中CO₂占9%,达30.6亿美元。北美工业气体市场

为110亿美元,其中美国占86%,为94亿美元,液体二氧化碳产量1999年为757万t,2000年为763万t,同比增长0.9%,2001年比2000年增长5%。

2000年,亚太地区的工业气体、医用气体和特种气体销售额为76亿美元,占全球工业气体市场1/4,其中日本占57%,中国10.5%,中国台湾7.4%,澳大利亚6.7%,韩国5.3%,新加坡2.4%,马来西亚2.2%,泰国1.8%,印尼1.7%,其他5%。

欧洲在1998年的工业气体销售额115亿美元,2000年增长3.6%,达到119亿美元。

2.2 国内CO₂生产和市场

20世纪60年代初期,我国部分酒精厂开始回收利用排放的CO₂,生产规模比较小,在3000 t/a左右,生产手段也比较落后,基本以高压法钢瓶灌装为主,其主要生产设备以制氧机作为二氧化碳压缩机,当时的CO₂年生产销售不足3万t。随着食品碳酸饮料工业及制造焊接业的发展,CO₂的产销量迅速增长,到20世纪80年代末达20万t,市场已初具规模。进入20世纪90年代,我国工农业经济发展迅速,工业发达国家的液体CO₂生产技术被引进消化吸收,使国内的CO₂生产和销售快速增长。至1997年,国内55家合成氨厂中建成34套CO₂回收装置,总生成能力为23万t,最大规模年产3万t。而国内的百余家酒精厂已安装了CO₂回收装置,生产能力为18万t,

收稿日期:2003-04-24

作者简介:陆国维(1943-),男,上海人,高级工程师。

最大规模为2万t/a。到目前为止,我国CO₂的产销量已达到83万t。2000年我国年需各种品级的CO₂累计约100万t,接近世界发达国家(日本)20世纪80年代末90年代初的市场规模。

随着CO₂市场需求量的快速发展,使全球工业气体市场各大跨国公司纷纷登陆中国,为我国CO₂市场生产应用和销售注入了活力与生机。预计在未来几年我国的钢铁、化工、电子、制造加工、食品、保健及所有其他气体用户将继续推动气体工业发展,年增长率至少为15%,CO₂的生产和应用市场必将得到快速发展。

3 CO₂的应用范围

3.1 汽车空调制冷剂

CO₂作为一种安全可靠的天然制冷剂,近几年已引起广泛关注,是公认的环保型自然制冷剂。除了在汽车空调领域应用,CO₂在超市陈列冷柜、家电空调、热泵、军用场合制冷等方面的应用研究也取得很多进展。CO₂两级压缩制冷一旦成熟,必然使其他制冷剂黯然失色。我国汽车工业发展迅速,汽车空调逐渐普及并已经成为国产汽车的标准配件,这必将带来CO₂生产量的飞跃。

3.2 食品快速冻结制冷剂

液体CO₂直接喷射到食品上,使食品瞬间快速降温冻结,因CO₂的蒸发温度很低为-78℃,使食品的中心温度达到-18~-40℃,食品通过冰晶带时间(0~5℃)仅几分钟,整个冻结过程在5~20 min完成,比传统鼓风式隧道冻结机或平板式冻结机的冻结时间缩短了100%~300%,食品的细胞不受破坏,保持了原有鲜度和色香味,最大优点是冻结食品的质量等级明显优于传统冻结。隧道式、螺旋式、箱式的CO₂速冻机已通过国际跨国气体公司注入我国市场,并已在国内生产,低压液体CO₂生产在我国已成规模,它给CO₂食品速冻应用创造了必要条件。

3.3 空调保鲜剂

利用CO₂自然降氧、空调保鲜是国际上广泛使用的较为现代化的贮藏方法,CO₂空调保鲜是将纯度高的CO₂(99.5%,v/v)注入贮藏包装容器内,以提高CO₂含量,抑制果蔬中生物呼吸,遏制病菌的繁衍来达到保鲜的目的,它是一种不添加任何防腐剂的保鲜方法,可靠性增强,具有较大应用价值。国外已大量运用这种用CO₂防虫保鲜的方法,甚至在军事工业上也采用CO₂气体包装,在欧美、日本、澳大利亚、以色列等国已广泛用于热带水果和蔬菜的贮藏及包装。美国艾尔科大米公司进行的试验表明,CO₂能穿透装有500 t大米的密封贮存库,在通入CO₂ 24 h后,大米的成虫死亡率达99%,因此在欧洲、美洲、澳大利亚、日本等已广泛应用CO₂来贮存粮食。我国每年果蔬腐烂超过8000万吨,造成经济损失达750亿元,占整个行业产值的30%以上,如果储藏保鲜量占到总产量的15%~20%,全国果蔬产值可增加120~160亿元,随之CO₂的应用量有数量级增加。

3.4 干冰及研磨清洗

干冰(固体二氧化碳)是理想的制冷剂,由液体二氧化碳喷射制冷得到,总的冷却能力为636 kJ/kg,约为水冷却能力的2倍。最大特点是吸热升华时不留痕迹,不会浸湿产品,无毒,不会造成二次污染,是水冰所不能替代的。可广泛用于食品、果蔬、海产品、水产品、鲜肉及制品、奶酪制品及航空食品等方面保鲜、保存、运输等环节。

3.5 作固化硬化剂

在铸造厂中型芯和模型的硬化剂时可作为反应气体。

冰淇淋生产过程中,凝冻后的冰淇淋需尽快进入硬化室快速

硬化,而常用的硬化采用传统制冷机的隧道式冻结槽和盐水硬化池,硬化温度一般在-25~-40℃,时间在30~40 min,而改用液体二氧化碳喷射制冷硬化,温度可在-40~-60℃,时间<10 min,可使产品质量得到有效提升。

3.6 萃取和超临界萃取

用CO₂作萃取剂:一是它为化学惰性物质,稳定性好;二是它无害可食用;三是价格较适宜。

在国外,用CO₂液体萃取食品、饮料、油料、香料、药物等已取得了工业应用的成果。鉴于残留有机溶剂对于食品香料的不利影响及浸膏缺乏应有的香味,发达工业国家普遍采用液体CO₂浸取以抽提食品香料。澳大利亚及欧洲一些国家用液体CO₂萃取啤酒酒花,其 α -酸萃取率达99%,超过现有的工业方法。

用液体CO₂还可以替代二氯甲烷来萃取其他香料。

利用CO₂超临界萃取技术提纯如叶绿素、类胡萝卜素、水果酸、糖类生物碱等,国内已可提纯100多种生物精素,尤其是在生物制药领域和食品保健品等方面国内已有成套工业装置。该技术在豆等农产品精深加工领域的应用也很广泛。

3.7 植物气肥农艺效应

植物生长的光合作用离不开CO₂,增加农作物生长环境中CO₂的含量,体积从3/万增加到8/万,可使植物的叶子和茎的生长速度提高50%~300%,水果的开花和成熟时间提前10%~25%,鲜花提前一到两周开放,番茄产量几乎增加300%。随着低压液体CO₂生产发展,建设大棚CO₂气肥利用装置简单方便,建设3000~5000 t CO₂气肥装置(使用低压液体CO₂气源),设备投资在20万元左右,年利润可达100万元以上。该法在欧美工业发达国家早已应用,我国正逐步扩大,其市场潜力很大。

3.8 CO₂注入法提高油井产油率

利用CO₂既能溶于水又易溶于原油的特性,将CO₂向油层输入,使原油粘度降低,提高油的流动性,升高油层压力,使原油容易流出油井。目前开采石油所用的气体是天然气,由于天然气的比重轻,很难注入到油层的更深层,利用天然气开采收率只有25%~35%,而用CO₂注入法可以将采收率提高到40%~50%。我国大庆油田、胜利油田也于20世纪70年代末进行了注碳酸和CO₂的试验,取得了一定成效。

3.9 合成可降解共聚物解决白色污染

用CO₂合成可降解共聚物的中试研究已由中科院长春应用化学研究所完成,利用这种共聚物可以制造一次性包装材料、一次性餐具、板材等许多用品,这些产品可以完全降解,不产生白色污染。

该项技术的应用将使CO₂的生产销售供不应求。

3.10 和丙烷反应制取低碳烯烃

CO₂加氢可合成不饱和烃类如乙烯、丙烯等。丙烯作为重要化工原料,需求量日益增长,在2002年我国的丙烯需求量达675万t,国内满足率66.4%。CO₂作为一种有希望的催化剂应用于丙烷脱氢。若1/3丙烯来自丙烷脱氢,则有近150万t丙烯需用CO₂为催化剂,这必将是CO₂应用的又一个广阔新天地。

3.11 制备碳酸亚烷基酯有机溶剂和有机中间体

用CO₂与环氧烷烃加成反应,在高温185℃,高压10.5 MPa及四乙基溴化胺催化下制得。近年来用金属酞菁催化活化的效果更好,为大生产应用解决了高温下环氧烷烃不稳定等问题。碳酸亚(丙)烯酯对高分子物质有良好的溶解性,广泛用于印染、轻纺、有机合成等行业,它还可作为电池的电解液、生漆等难溶物的良好溶剂。

3.12 烟丝膨胀剂

干冰膨胀烟丝技术近10年来在我国烟草工业逐步推广应用。烟丝通过液体CO₂浸润膨胀,降低焦油和尼古丁的含量,提高香烟质量等级,又可降低烟叶耗量(即提高卷烟的成品产出率),还能提炼回收尼古丁。该套技术装置已成熟国产化,成为卷烟厂技术改造重点,按我国目前烟草规模,每年需消耗CO₂约30万t。

3.13 焊接保护气

CO₂保护焊早在20世纪50年代初已在外国研究成功,并在60年代得到较广泛应用,它是一种高效率、低成本、省时省力的焊接方法,并有可变形小,油锈敏感性低,抗裂,致密性好。在发达工业国家CO₂保护焊占67%,全球平均为23%,而我国仅占全部焊接5%,发展前景十分乐观。

3.14 饮料添加剂

CO₂用于汽水、啤酒、可乐、碳酸饮料等充气添加剂,是CO₂一个重要应用领域。美国每年用于饮料碳酸化的CO₂量达140万t左右,仅次于用于食品冷却冷藏、研磨惰性行业。美国人均消耗饮料为147 kg/年,全球人均饮料消耗量约为21.3 kg/年,而我国在1998年,饮料人均消耗量为4.5 kg/年,年消耗CO₂约在30万t,占据CO₂销售量中第一位。近年来随着国外饮料企业集团在中国落户及国内饮料迅速发展,食品级CO₂用量必将得到大发展(广州氧肥厂年产10000 t的食品级CO₂,全部供给健力宝饮料使用),CO₂年消耗量突破50万t将成为现实。

3.15 抑爆、消防、灭火添加剂

利用CO₂具有低导电率、无毒、不污染、不助燃等特性,可用于电器设备、精密仪器、贵重生产设备、图书档案等灭火剂。在化工系统还利用CO₂抑爆理论可避免停车装置、隔绝气源等繁琐操作,节省大量人力和物力。

3.16 用于生产有机化工产品

CO₂加H₂反应,使用不同催化剂,在相应的工艺条件下,可分别合成甲烷、甲醇、甲酸及其衍生物等化工产品,这类产品生产工艺和催化剂的研究已获得了突破,进入大工业生产条件已日趋成熟。

3.17 合成有机高分子化合物

自20世纪80年代初发表利用CO₂作原料合成高分子化合物的研究报道以来,这方面的开发研究十分迅速,合成了许多品种高分

子化合物,其中不少已进入实用阶段,其中碳酸酯、聚碳酸酯、聚脲分别是塑料薄膜和医用高分子材料。

3.18 其他领域应用

应用CO₂替代Ar气用于转炉炼钢吹炼气,可大幅度降低炼钢成本,该技术在外国已普遍应用,并取得可观经济效益,我国在20世纪90年代初开始试用,现已将该新技术推广,拟在全国推广应用。

CO₂激光设备用于小型电讯设备印刷电路板钻孔,该领域的潜在市场规模与金属切割市场规模几乎相等。

CO₂超低温真空冷冻干燥制备生物制品,使物料温度在-60℃冷冻干燥,是一个新的有待开发应用领域。

4 结束语

4.1 CO₂是化工行业合成氨厂、石化厂、炼油厂生产过程中的副产物,也是发酵行业酒精厂、啤酒厂生产过程中的副产物,它们都只需经过净化、压缩、冷凝、液化,分别可制成食品级或高纯度级的高压液体CO₂或低压液体CO₂,由于它们的原料成本几乎为零,制造成本相对较低,潜在经济效益大。

4.2 CO₂应用市场前景十分广阔,产生经济效益明显,国际气体工业跨国大公司纷纷登陆中国抢占我国CO₂气体市场,而我国酒精行业的CO₂生产和应用领域的技术开发工作起步晚,技术力量薄弱,在激烈市场竞争中将面临严峻考验和挑战。

4.3 高纯度低压液体CO₂产品已成为CO₂应用市场首选基本条件,酒精行业中传统的高压液体CO₂显然已不适应CO₂应用市场需要。改造原有高压法CO₂生产装置,提高产品质量等级,采用低温低压液化工艺已成为较多酒精厂、酒厂当务之急。原已采用低温低压液化工艺的单位进一步扩大生产规模,提升产品品质,降低成本已提上议事日程。

4.4 干冰是低压液体CO₂生产单位的衍生产品,干冰市场潜力巨大。应更新观念,逐步打开干冰的应用市场。

4.5 因CO₂所处领域的特殊性,开拓CO₂应用市场是本行业管理、科技、经营人员一项重要工作,加强规划,增加人力和资金投入是继续解决酒精糟治理课题后又一个具有行业性的普遍意义的重大项目。●

季克良荣获“中国十大功勋企业家”

本刊讯:2004年新年伊始,在北京人民大会堂召开的建国以来第一次全国职业经理人大会上,贵州茅台集团公司党委书记、董事长季克良被评为“中国十大功勋企业家”。全国政协副主席张克辉、原全国人大常委会委员长布赫等党和国家领导人出席大会,并为获奖企业家们颁奖。380多名企业家或经理人代表参加了会议。

此次大会由中国企业文化促进会、中国职业经理人协会、中国社科院工经所等6家单位主办。大会的主题是“职业经理人是现代企业的必然选择”。大会旨在为中国企业家、职业经理人、经济学家搭建一个相互交流的平台。目的是为了配合国家职业经理人证书制度,大力提倡经理人的职业化,表彰一批卓越而优秀的职业经理典范,使之成为其它企业领导者学习的榜样。

此次会议共设奖项10多个,共有200多位著名企业家和经理人受到表彰。“中国十大功勋企业家”奖是其中最高级别的奖项。海尔集团总裁张瑞敏、三九集团总裁赵新先、贵州茅台集团总裁季克良等10名企业家获此殊荣。(小凡)

国家将出台5项措施规范白酒业

本刊讯:在2004年新年伊始召开的首届中国白酒科学技术大会上,国家发改委经济运行局副局长牛建国表示,国家将出台5方面措施,对白酒市场在行业管理、税收等方面存在的问题进行调整。

即将出台的5方面措施包括:第一,对白酒企业的衡量将在以往硬指标的基础上增加如企业纳税情况等软指标的评定。第二,为打破地区壁垒,加强白酒的全国流通,国家将进一步整顿和规范酒类流通秩序。第三,调节白酒消费税的税收政策,保证国家税收。第四,加强税收征管。第五,要制订全国酒类管理的法律法规。(一凡)