

# 生物质制甲醇：给点“阳光”就催化

■本报见习记者 程唯珈

进入4月,随着国内新冠肺炎疫情趋势向好,中国科学院大连化学物理研究所研究员王峰团队成员开始陆续忙碌起来。从提高催化剂性能,到设计优化催化工艺,再到与企业寻求合作,他们一刻也没有休息过。

“我们正在和一家做传统光伏的企业对接合作,他们想在新能源领域拓展空间,我们则想在他们的基地里开展实验应用。”在接受《中国科学报》采访时,王峰说。

历时3年多,王峰团队创新性地利用光催化的方法,实现了室温条件下生物质裂解制备甲醇和合成气,相关论文不久前刚发表于《自然·通讯》。

“生物质在光照下合成,这项工作又实现了其在光照下的转化,为高质量利用生物质资源提供了创新的方法。”中国科学院院士、中国科学院化学研究所研究员韩布兴评价道。

## 绿色甲醇的呼唤

当化石能源枯竭时,人类是否有应对之策? 甲醇可能是解决问题的关键。

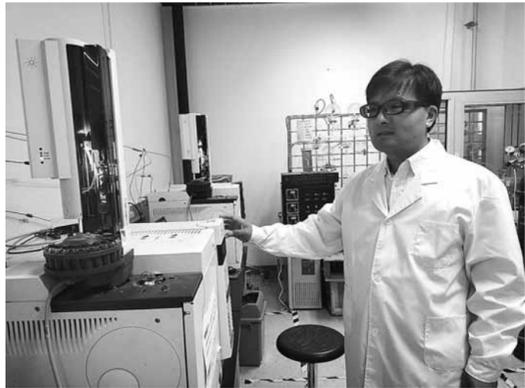
在过去的两个世纪,化石燃料为社会经济带来了指数级增长。但如今,人类却不得不面对这一增长带来的一系列后果——气候变化、环境恶化、能源安全等。为解决这些问题,人们开始将希望寄托于原料成本低廉、燃烧清洁的甲醇。

甲醇也被称为“液态阳光”。2018年,中国科学院成立了“液态阳光”专题组,对甲醇燃料进行了研究。专题组认为,甲醇以其来源不同可以划分为5代,第4代即为生物质甲醇,又被称为绿色甲醇。

“除了煤、石油、天然气之外,最大的碳库就是生物质。生物质来源广泛,秸秆、木屑等农林废弃物都能变废为宝。”论文第一作者、中国科学院大连化学物理研究所副研究员王敏告诉《中国科学报》。

据统计,我国每年可利用的生物质资源高达67亿吨,全球年产量达到1700亿吨。同时,生物质里的组分如纤维素等都是多羟基结构,与甲醇较为类似。从碳、氧资源的利用率上讲,从生物质到羟基化合物有着不可比拟的优势。

不过,这种转化并非一蹴而就,而是分步进行。“一开始我们想从原生态的木质纤维素直接转化,但设想得完美,难度却很大。”王峰说,后来他们发现,可以从纤维素获得的含有多个羟



王峰正在做产物后处理和分析实验。

“王峰团队以二氧化钛纳米棒负载的铜作为光催化剂。这种催化剂只要接触光照就会受到“刺激”,继而在室温下就能将甘油等多元醇和葡萄糖等糖生成甲醇和合成气。”

基的化合物,如乙二醇、甘油和葡萄糖等作为原料,继续转化就容易得多。

而接下来,用什么手段转化就成为科学家挠头的问题。

一般而言,生物质经高温(700~1000℃)热解可以制备合成气,再经催化过程制备成甲醇。但是,这一过程不仅能耗大,反应条件也较为苛刻。

为解决上述问题,王峰团队以二氧化钛纳米棒负载的铜作为光催化剂。这种催化剂只要接触光照就会受到“刺激”,继而在室温下就能将甘油等多元醇和葡萄糖等糖生成甲醇和合成气。同时,室温下光照比较温和,此过程中能耗损失也会少得多。

“铜和氧化钛的来源广,适合做催化剂原料,并且铜的使用量只有2%。”王峰说,“选择铜作为催化剂是偶然发现,后来经过反复确认,发现铜是最好的组分。”

## 遇光活络的“鱼缸”

“假如家里的鱼缸是我们的反应体系,在这个鱼缸里会添加溶剂、原料等化合物成分,里面的鱼就是催化剂。混合搅拌后,拿几个手电筒在鱼缸周围照射,里面就活络起来,从而起反应。”王

峰用一个形象的比喻解释了整个催化过程。

原来,二氧化钛表面缺陷有利于底物吸附,发生碳—碳键的裂解。通过降低溶剂体系中水的含量,就可以抑制羧基自由基产生,减缓甲醇等有机物降解成二氧化碳。同时,中间产物甲酸的分解方式也影响了气相产物中一氧化碳和二氧化碳的比例。

当铜载量高时,形成铜氧化物纳米颗粒,铜氧化物纳米颗粒与二氧化钛之间形成一种异质节结构,在光激发下二氧化钛产生的空穴迁移到铜氧化物上,甲酸被铜氧化物上的空穴氧化,发生脱氢反应,生成二氧化碳和氢气。

当铜载量低时,单分散的铜掺杂到二氧化钛中,形成掺杂能级。甲酸在二氧化钛上发生脱水反应,生成一氧化碳和水。通过调控催化剂的能级结构和溶剂体系,可以调节生成的一氧化碳和二氧化碳的比例。一氧化碳选择性可达到90%,得到较多的合成气。

王敏认为,该研究的难点就在于催化剂的设计,“在这个密闭的‘鱼缸’里,催化剂需要和底物进行作用。但是,底物结构有好几种——碳—氧、碳—氢、碳—碳,应该打断哪个键? 怎么与反应物的活性相匹配? 看不见,也摸不着。”

## ■视点

# 固态储氢材料要走出“象牙塔”

■本报见习记者 池涵

当前,我国正面临能源安全和碳排放两大挑战,能源结构亟待向低碳、清洁、智能化的方向转型。氢能除了应用于燃料电池汽车,还可应用于发电、工业及其建筑等领域,因此,将氢能纳入我国整个能源体系备受关注。

开发新型储氢材料是氢能利用的重要研究方向。近日,《Materials Today Nano Journal of Materials Chemistry A》等期刊相继发表了储氢材料的相关研究,其中,固态储氢材料因其具有储氢密度高、工作压力适中、安全性好等优势,被认为极具应用前景。

日前,国家有色金属新材料与制品工程技术研究中心主任蒋利军在《中国科学报》采访时指出,高密度储存和安全储运是当前整个氢能供应链中面临的主要瓶颈,而采用固态储氢将成为其破解之道。

## 固态储氢密度高又安全

氢能具有最高的重量比能量,但其体积能量密度很低。因此,要想将氢能推向实用,就需要大幅提高氢能的体积能量密度。

蒋利军介绍,目前一般采用高压压缩、液化或固化的方式,提高体积储氢密度。在这三种方式中,固态储氢具有最高的体积储氢密度。

“固态储氢相对于高压气态和液态储氢,具有体积储氢密度高、工作压力低、安全性好等优势。”蒋利军说,如与燃料电池一体化集成,可利用燃料电池余热,吸热放氢,降低系统换热用能,使得整个燃料电池动力系统的能源效率得以提高。

因此,他认为,采用固态储氢是提高体积储氢密度的最有效途径。这是由其本身储氢特性所决定的。氢气先在固态储氢材料表面催化分解为氢原子,氢原子再扩散进入到材料晶格内部空隙

中,形成金属氢化物,因而其储氢密度比液氢还要高。

不仅如此,高压储氢存在高压泄漏、液氢储氢存在蒸发泄漏等安全隐患,固态储氢则可做到常温常压储氢,储氢容器易密封。并且,当发生突发事件如泄漏时,由于固态储氢放氢需吸收热量,因而可以自控地降低氢气泄漏速度和泄漏量,为采取安全措施赢得时间,从而提高了储氢装置的使用安全性。

## 国内外研究成果丰硕

蒋利军告诉记者,近年来,国际上成熟的储氢材料已在热电联供、储能、摩托车载燃料电池等多个领域得到应用。德国HDW公司将开发的TiFe系固态储氢系统用于燃料电池AIP潜艇中,是固态储氢迄今为止最成功的商业应用。

我国在固态储氢应用上也取得了较大进展。TiMn系固态车储氢系统已成功应用于燃料电池客车,不需高压加氢站,在5兆帕氢压下15分钟左右即可充满氢,已累计运行1.5万公里;40立方米固态储氢系统与5千瓦燃料电池系统成功耦合,作为通信基站备用电源,可持续运行16小时以上;小型储氢罐已批量用于卫星氢原子钟中,为其提供了安全氢源。截至目前,我国还建立了3项固态储氢相关国家标准。

据蒋利军介绍,尽管上述储氢材料技术已较为成熟,并得到了实际应用,但其重量储氢率仍然偏低,难以满足车载储氢的技术要求,需要更高重量储氢率的新型储氢材料。这些高容量储氢材料多为氢元素形成的离子键、共价键氢化物,但键合力太强,放氢温度过高。

蒋利军说,对于这些新型高容量储氢材料,目前主要通过纳米化、复合化和催化等方法,来调控其热力学、动力

“高密度储存和安全储运是当前整个氢能供应链中面临的主要瓶颈,而采用固态储氢将成为其破解之道。”

学和循环寿命性能。如韩国汉阳大学制备出了三维碳材料纳米限域和过渡金属修饰的MgH<sub>2</sub>纳米复合材料,可在80℃放出4wt%(质量百分比)的氢气,180℃下放氢量可达6.55wt%,并具有较好的吸放氢循环性能;澳大利亚西南威尔士大学制备出具有核壳结构的镍催化氢硼烷纳米储氢材料,使原来不可逆储氢的氢硼烷具有了部分可逆储氢性能。

我国近期合成的N-Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>掺杂的MgH<sub>2</sub>起始放氢温度也已降至170℃。但是总体来看,这些材料仍存在热力学稳定性过高、储氢量偏低、可逆性较差等问题。

## 要直面市场需求

尽管国内外固态储氢材料的研究成果不断,但蒋利军仍认为这类材料的综合性能还不能完全满足燃料电池动力系统的技术要求,特别是燃料电池乘用车车载储氢的要求。

为提高重量储氢率,一系列的配位氢化物、金属氨基氢化物、金属氮硼烷等轻质高容量储氢材料被相继开发出来。虽然这些材料具有较高的重量储氢率,但仍存在吸放氢温度高、吸放氢速度慢、可逆吸放氢循环性能差、低成本规模化制备技术欠缺等问题。

此外,储氢材料成本偏高也是制约其发展的一个重要因素。一方面,受有色金属原料价格波动影响,储氢材料的

此外,光照的选择也很有讲究。催化剂只会吸收特定波长,即约200纳米左右的光线。“目前,实验中吸收的紫外光只占太阳光的5%左右,能量利用率太低。我们希望开发出新的体系,吸收更多的可见光。”王敏说。

## 打造“全链条”生产体系

目前,我国由焦炉气等原料制造甲醇的产能出现富余,开发甲醇替代石油燃料具有充足的产量和产能保障,且呈逐年上升趋势。据统计,2018年,我国甲醇产量4756万吨,同比增长5%。截至2019年三季度,我国甲醇产量为3683万吨。

在王峰看来,我国“富煤、贫油、少气”的能源结构决定了国内甲醇生产主要还是以煤、焦炉气、天然气为原料。经过几十年技术的革新,我国煤制甲醇产能占比已高达71.25%,仍是主流工艺。因此,他认为,“生物质制备甲醇和合成气在实际运行过程中,重点要从降低项目的固定投资成本、运营维护成本和提高能源利用效率等方面把总成本降到最低。”

韩布兴告诉《中国科学报》,现在各国都为看重生物质能源对现有化石能源的替代和补充作用。已有生物质化学转化方法往往需要过多输入能源以实现转化。而该工作利用光激发生物质中的化学键,实现了温和条件下生物质裂解制备甲醇和合成气,产物则是重要的化工原料。

“如果过程效率再提高一些,有望打通生物质直接制甲醇的新路线,创新性很强。”韩布兴补充道。然而,这项技术若想投入产业化应用还需打造“全链条”制备体系。

“生物质制甲醇产业化是一个典型的系统设计,从原料收集到分解为葡萄糖和甘油,从催化剂的研制到反应器结构设计,从提高光吸收效率到实现甲醇的制备,从工艺路线设计到工程化放大,涉及众多的学科和领域,需要系统的技术集成和全面整合资源。”王峰说。

“我们将在现有研究基础上,进一步优化催化剂和工艺条件,努力获得具有实用价值的高活性、高选择性和高稳定性催化剂,并提高能量利用率。”王峰表示,该团队正在致力于与相关企业合作,以期尽早将该技术推向市场。

相关论文信息: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14915-8>

如果把地球物理勘探比作给地球做超声波扫描,那么描述埋在地下油气藏的叠前地震反演及软件,就相当于给油气藏做B超。

目前,一种整体技术攻克了制约多类型复杂油气藏叠前地震描述和油气识别的技术瓶颈,在岩石物理机制、反演精度、油气识别可靠性等方面都取得突破,相当于给复杂油气藏照出信息更加丰富的“彩超”。

这项整体技术就是来自中国石油大学(华东)地球科学与技术学院教授印兴耀团队的“多类型复杂油气藏叠前地震直接反演技术及基础软件工业化”项目。

## 三大创新攻克世界级难题

近年来,随着油气勘探开发向深层、深水、非常规等领域推进,油气藏也面临着类型更加多样化、复杂化的困局,多类型复杂油气藏描述和油气识别继而成为研究前沿。

“现存以均匀介质理论为基础的叠前地震反演及商业软件,无法满足多类型复杂油气藏描述和油气识别的需求。”印兴耀对记者坦言。

为解决这一难题,自2000年以来,由印兴耀负责,吴国忱、宗兆云、张广智、张繁昌、曹丹平等教授共同参与的项目组,依托“973”“863”重大专项等百余课题持续攻关,攻克了普通叠前地震反演预测中的难题,并取得原创性突破。

“团队20年一直坚持做一件事,遇到困难也从未偏离研究轨迹;团队为每个成员定制了恰当的发展目标,分工明确,营造了一种追求卓越的氛围。”项目组成员、中国石油大学(华东)教授曹丹平介绍,20年来,印兴耀带领项目组经过无数次试验,提出了三大科技创新理论。

首先,他们揭示了复杂油气藏微观组构与宏观地震响应物理机制,创建了多类型复杂油气藏岩芯、测井、地震多尺度迭代岩石物理建模技术。此外,还创建了多类型复杂地层微观主控因素定量分析技术,建立了16种岩石物理模型,涵盖了主要复杂油气藏类型,奠定了油气储层描述的理论基础。

项目组还建立了18组储层性质直接表征的新的地震反射特征方程,创建了多类型复杂储层叠前直接反演描述技术,超越了现有均匀介质间接计算的理论范畴。项目组创新了基于新方程的非均质正反演理论,创建了多级扰动叠前地震直接反演技术并研制了特有的工业化软件,反演精度与国际先进技术相比平均提高12%。

与此同时,项目组还创立了固液解耦地震油气识别理论,首创了岩石骨架、孔隙及油气水解耦的叠前地震识别技术,并在广泛研究和试验的基础上,形成了固液解耦叠前地震识别

技术,填补了国内外技术空白。

由院士及行业专家组成的鉴定委员会一致认为,该项目形成的复杂储层地震岩石物理建模、敏感参数叠前地震直接反演、岩石物理驱动下固液解耦油气直接识别技术等三项核心技术均达到国际领先水平,解决了制约多类型复杂油气藏岩石物理模型精度低、储层描述及油气识别多解性强的难题。

## 贡献油气勘探领域“软”实力

经过20年的持续攻关,该项目不仅形成了基础软件,还实现了工业化应用,并取得了显著的经济效益,被国家“973”项目列为“亮点”成果。

自2003年陆续开展推广应用以来,该项整体技术已成功应用于渤海湾、鄂尔多斯、四川、松辽、塔里木、准噶尔、柴达木、南海、东海、非洲、南美洲、大洋洲等盆地及地区的69个区块,有效指导了多类型复杂油气藏储层描述与油气识别,为储量的发现和采收率的提高提供了支撑。

“能够取得创新成果,得益于团队的研究工作始终聚焦国家油气勘探对地震技术的战略需求,各个创新性成果坚持服务生产,在实践中发现问题,提出问题,创新解决问题的思路。”项目组成员、中国石油大学(华东)教授宗兆云表示。

今年1月10日,2019年度国家科学技术奖励大会在北京召开。该项目以三项原创核心技术达国际领先水平并成功工业化应用的贡献,获国家科技进步二等奖。

“科研无止境。随着油气勘探开发目标越来越复杂,对地震勘探精度的要求也进一步提高,宽方位地震将成为地震勘探技术发展的主流方向之一。通过宽方位地震勘探可以获得几十TB的海量高品质‘五维’叠前地震道集。”印兴耀表示,五维数据的解释是地震技术的又一次革命。课题组目前针对这一前沿难题又开展了新的研究,并已取得了一定的理论成果,在油田开始试验。

## ■资讯

## 我国首个页岩气田全面实现复工复产

本报讯4月5日,《中国科学报》从中国石化新闻办获悉,截至目前,中国石化江汉油田涪陵页岩气田已全面实现复工复产,当前日产气量分别为1871万立方米、1796万立方米,与去年同期相比均增长7.87%。今年以来,产气量分别达15.9亿立方米、15.26亿立方米。

涪陵页岩气田是我国首个实现商业开发的大型页岩气田,是国家干线川气东送管道三大气源之一,也是中国石化“气化长江经济带”行动的重要资源基础。该气田现已累计产气293.75亿立方米,累计销售281.97亿立方米。

江汉油田涪陵页岩气公司针对疫情期间交通管制、人员、生产物资不足等情况,采取“云联合办公”等举措,最大限度盘活现有的人力资源,实现了疫情期间钻机不停、采气有序调控、春节过后压裂试气全面复工,地面工程逐

## 首款燃料电池重型轿车运输车在大连路试

本报讯日前,世界首款燃料电池重型轿车运输车在大连自贸片区实地场景路试。该车是基于一款18吨~36吨级燃料电池重卡平台研制生产。在配备挂车的情况下,该车满载总质量最大可达36吨,在18吨使用场景下续航里程超过800公里,车辆驱动电机峰值功率近400千瓦,兼具强劲的动力和超长的续航里程,可适用于多个重型运载场景。

这款燃料电池重型轿车运输车搭载了渚源科技研发的燃料电池动力系统、整车控制器及氢系统控制器。燃料电池系统采用的是新源动力HYMOD系列电堆模块,系统额定功率超过90千瓦,额定状态下电堆功率约110千瓦。

燃料电池汽车技术凭借续航里程



员工在密切监控集气干线压力。

步恢复,比常规部署提前了半个月时间。

目前,涪陵页岩气公司及时启动“百日攻坚创效”行动,积极推进产能建设,气田钻井、压裂、地面等产建工作快速推进,28部钻机开足马力钻进,7套压裂机组满负荷运转。(计红梅)



燃料电池重型轿车运输车

远、低温启动性能好、零排放、燃料利用效率高等多方面优势,被普遍认为是未来汽车技术的终极解决方案。专家认为,重型载货汽车是燃料电池技术非常适合的车型,长远来看,其在续航里程、低温启动、燃料经济性及环保等多方面综合优势明显。(李惠钰)