

工艺除旧布新 排放转危为“氨”

■本报见习记者 田瑞颖

氨是现代工业及农业化肥的重要化工原料,也是氢能的主要载体之一。据国际氢能协会报告,目前全球每年氨产量约2亿吨,然而生产原料98%来自化石燃料,是重要的二氧化碳排放“大户”。因此,当前急需找到清洁、可持续的绿色制氨方法。

近日,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)评选出“2021年度化学领域十大新兴技术”,氨的可持续生产(Haber-Bosch工艺的替代品)位列其中。多位科学家认为,2040年将会出现一个绿色且成功的氨经济。

“在‘碳中和’愿景下,氨经济是一种必然。但要促成其发展,还必须解决社会接受度问题。”苏州大学能源学院院长晏成林在接受《中国科学报》采访时说,“大众能否接受氨作为大规模燃料和能源载体,不仅需要进一步开展研究、制定标准和程序,还需要政府的政策性支撑。”

传统工艺不可持续

从实验室到工业化生产,科学家对合成氨技术探索了100多年。

20世纪初,德国化学家 Fritz Haber 和 Carl Bosch 等人提出了 Haber-Bosch 法,开启了合成氨的大规模工业化进程。基于该方法,用大量氨生产出的化肥,增加了全球粮食产量。

厦门大学能源工程实验室研究员朱维源表示,传统的 Haber-Bosch 法合成氨技术以化石燃料为氢源和热源,造成大量的二氧化碳排放。目前,我国年合成氨产量约5000多万吨,碳排放量每年约2亿吨。在应对全球气候变暖、“双碳”目标下,基于化石燃料的传统合成氨工业很难持续。

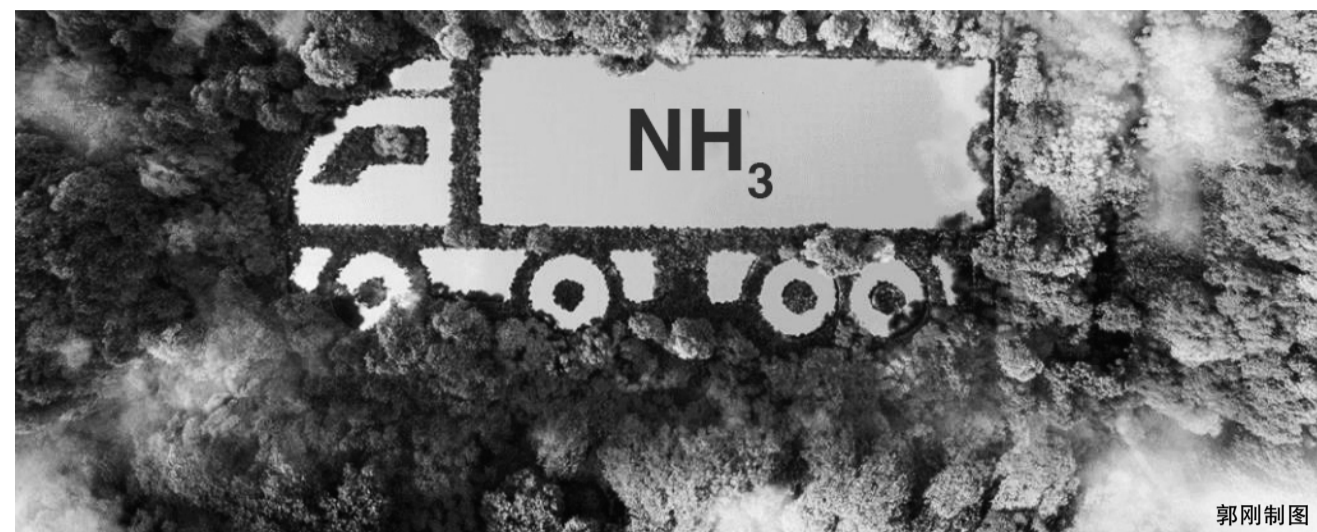
目前,Haber-Bosch 法仍是唯一具有工业规模的合成氨技术。晏成林告诉记者,“由于该工艺会消耗大量化石能源,并造成碳排放,因此,寻找合适的绿色替代方案,在温和条件下实现高效、低能耗、低排放、可持续的氨生产,是亟待解决的科学挑战。”

除了二氧化碳排放量大,南京理工大学副教授吴焯还向《中国科学报》指出,由于受到化学反应动力学和热力学的矛盾限制,Haber-Bosch 法工艺单程转化率较低,导致系统工艺复杂,单套装置的投资运行成本较高。

“合成氨工业是一个必需但又高耗能、高排放的工业。研究如何降低合成氨反应的能源消耗,减少化石燃料的使用,降低碳排放,具有重要的现实意义和紧迫性。”北京理工大学特别研究员殷安翔对记者说,“发展温和条件下有效活化氮氮三键的新反应途径,也是科学界一直追求的目标。”

绿色制氨技术“百花齐放”

为了“切断”合成氨与化石燃料和碳



郭刚制图

排放的“亲密关系”,科学家正在探索更多的绿色制氨方法。

“例如固氮酶合成氨、光催化合成氨、电催化合成氨、等离子体法合成氨、循环工艺法合成氨以及超临界合成氨等。其中固氮酶合成氨、光催化合成氨及电催化合成氨的关注度较高。”晏成林说。

他认为,光催化合成氨具有传统的半导体材料成本低廉、易于制备且光稳定性好等优点,但容易受到太阳能不确定性和效率低的限制。而电催化氮还原反应以可持续能源发电,在常温常压的温和条件下即可实现绿色、零排放合成氨,但氮气稳定的化学键、较高的第一解离能及其在水中较低的溶解度,也为电催化合成氨反应造成了极大的障碍。

“电/光催化合成氨技术最大的优点是多种可持续能源和水作为氢的来源,在温和条件下合成氨,有望实现真正的零排放。但这项技术也面临反应选择性、反应活性及反应能量效率都较低等困难和挑战。”殷安翔表示。

在吴焯看来,电/光催化合成氨的方法目前还处在基础研究阶段,需要开发更加高效的固氮反应催化剂来提升效率。

对于固氮酶合成氨技术,晏成林认为,该工艺具有电子效率高、能耗低的优点,但反应速度慢限制了氨产率的提高,此外,催化剂的稳定性和回收利用也是难题。

朱维源团队近年来主要研究的是“间歇式清洁电力 HB 法合成绿氨工艺”,该方法使用的原料只有可再生电力、水和空气,副产品只有氧气,是清洁可持续的合成氨生产方式。其成本主要是电力成本,随着光伏、风电等产能的壮大,成本将逐步降低。

“因为这种方法使用的还是 Haber-Bosch 法的原理,所以催化剂、反应装置及配套系统成熟稳定,而且可以消纳大量的弃风、弃光、弃水电力。”朱维源说,“目前,该方法需要解决清洁电力的连续稳定供应问题,以及大规模电解

水装置的产能问题。”

除了上述方法,吴焯告诉记者,目前国际上还有基于 Haber-Bosch 法和非 Haber-Bosch 法的化学链制氨等技术。这些技术可以打破 Haber-Bosch 工艺过程化学反应热力学和动力学矛盾的限制,通过载体的吸、释氮链式反应,可以实现氨的高效合成。不过,目前高效稳定载体的研制还存在不足,需要进一步开发。

将迎更多新“战场”

随着绿色制氨技术的发展,未来,氨能源能否迎来更多的新能源“战场”?

在吴焯看来,目前,氨主要应用于化工合成、氮肥合成以及炸药等推进剂的合成。“未来,氨有望成为未来的零碳能源载体,成为汽车、轮船、飞机等发动机的燃料,并替代燃气/油成为工业锅炉/民用灶台燃料。”

朱维源表示,未来,“绿氨”可以替代目前大部分化石燃料的应用场景,而我国拥有巨大的生产绿氨燃料所需的可再生电力优势,从该角度看,“绿氨”燃料体系将在解决我国能源安全上提供重大帮助。

但他指出,要实现绿氨能源的大规模应用,还要解决氨的受控稳定安全燃烧难题、氮氧化物排放难题和材料腐蚀等技术问题。

“在传统应用领域,作为 Haber-Bosch 路径的补充,小型化的电/光催化合成氨装置有望实现‘分布式’‘按需生产’的合成氨,与现有大型、超大型、集中式的大型化工厂形成互补。而在一些太阳能、风能丰富的偏远地区,氨不仅能为农业生产提供肥料,还能将并网难度较大的太阳能、风能发电直接转化为便于储存的化学能,提高清洁能源的利用率。”殷安翔表示。

他认为,氨作为备受关注的储氢材料,与氢的相互转化提供了一种潜在的高效、零排放能源储存与转化路径。“要实现这一目标,除了解决合成氨技术问题,还

要实现氨的高效分解产氢,这也是目前业界关注的难点和热点。”

氨经济即将到来

对于未来是否会出现成功的氨经济,殷安翔认为,新的“氨经济”可以称为“绿色氨经济”或者“氨-氢经济”。

“这种绿色氨经济与传统基于 Haber-Bosch 过程的合成氨路径相比,最大的特点是基于可持续的、低(无)排放的、温和的新型合成氨技术,从而减少乃至摒弃化石燃料的使用,与‘碳达峰’‘碳中和’的目标一致。”殷安翔说。

他还指出,如果能在氨的储运、产氢方面取得重大技术突破,则有望实现“氨-氢经济”的重大发展,并实现与新能源汽车、氢能汽车发展的耦合。“这需要各方面的努力,包括产学研结合、相关政策支持等。”

吴焯认为,随着应对气候变化成为世界共识,寻求零碳能源势在必行。作为能源载体,氨的能量密度高,储存运输较为廉价,“应该比其他零碳能源更容易被市场接受,出现成功的氨经济”。

但在他看来,目前国内对氨的认可度远低于国际。“很多企业对于应对气候变化的意识还不是很,希望它们能积极参与氨产业的研发,尽快建立氨经济,助力实现‘碳中和’。”

朱维源对氨经济的到来非常乐观。“在国际领域,近年来大型绿氨能源投资事件层出不穷,随着国际间碳边境税的收取及碳交易市场的完善,氨经济的浪潮将会在5~6年后到来。”

晏成林也对氨经济的出现充满信心。“氨作为可运输可再生能源的主要形式的潜力显而易见,能够在未来大部分领域取代化石燃料,成为可再生能源技术的核心组成部分之一。”在他看来,全球范围内一场新的能源革命即将到来。“通过广泛而深刻的经济社会变革,由基于化石燃料的经济转变为基于氨燃料的经济,有望如期实现‘双碳’目标,推动人类社会从‘工业文明’向‘生态文明’迈进。”

视点

日前,在一场“零碳+”投资沙龙上,中国能源研究会常务副理事长周大地指出,实现能源系统的碳达峰关键在于发展结构和动力转换。实现碳中和,能源供应和消费系统都要彻底转型,能源消费端要向绿色低碳转型,能源供应端要从化石能源转变为非化石能源。另外,CCS(碳捕获与封存)技术和碳汇也是有效手段。

周大地认为,实现低碳转型,要认真做好多件事,首先就是严控“两高”项目。他表示,要严格控制高耗能产业盲目扩张,限制大宗高耗能产品出口。不能因为一时之利而放弃长远发展所需要的经济转型。“国内依旧在做原材料简单加工和低附加值的高耗能产业出口,如一些钢铁、有色金属以及塑料等,这对我国产业结构调整是不利的。”

“别人把生产任务都分担到我们这里,如果不严控‘双高’项目,想达峰是很困难的。”周大地表示,在双循环背景下,至少要把出口优先政策改成与国内生产平等。同时,在国内还要清理不合规的双高项目,坚持优化调整产业结构。

第二件事是加快非化石能源发展。周大地指出,目前我国化石能源占一次能源的84%,煤炭、石油、天然气等有90%以上都是通过锅炉、窑炉及发电或其他用热方式产生动力,再由动力生成热量。

“我们的努力方向是争取在2050年到2055年左右,使用非化石能源对煤炭、天然气、石油进行几乎全面的替代。”周大地表示,研究结果显示,这是有可能实现的。并且剩余的小部分化石能源可以通过 CCS 技术进行减排,但这可能是最低效的能源部署。

第三件事是电力系统需要提前实现零碳化,要在2040~2045年间提前实现。周大地表示,中国还要抓住机遇,不能等待其他国家开发出低碳能源系统后再去复制。全世界发电系统是由少数工业化国家的少数企业垄断,中国的电力系统需

要有人冲锋,打了胜仗大伙才能跟上了。

最后,工业零碳还需要更多的技术创新。周大地表示,工业系统低碳化的根本出路是高度电气化,目前我国仍有大量工业领域低碳技术需要进行示范与系统改造,这些改造离不开技术创新。他认为,未来的能源不再是以资源为主要垄断手段,而是以技术为主要手段,谁的产品技术转换率高、便宜好用,谁就能垄断能源供应。在技术下,俄罗斯和中东将失去世界能源核心的地位。

周大地建议,中国可以用10到15年时间抓紧研发创新,提供工业领域零碳化的技术方案,完成工业示范和规模化准备;再用15到20年完成工业技术、产品、装备、工艺流程等的零碳更新。

“地面交通实现零碳转型,会比大家预想得更快。”周大地表示,汽车电动化已具备大规模加速推行的条件,在2030年甚至2025年前,电动车将对燃油乘用车和载重车将在2035~2040年间退出销售市场。

能源供应和消费系统要彻底转型

■本报记者李惠钰

资讯

天津大学研发出环境友好型 DNA 生物塑料

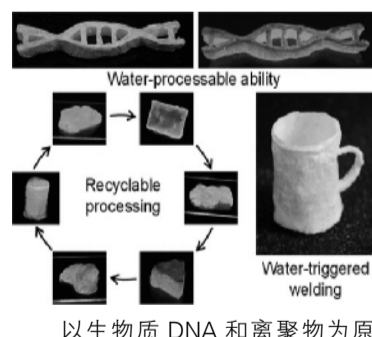
本报讯 近日,天津大学教授仰大勇团队联合中石油石化研究院,成功研发了一种新型 DNA 生物塑料。该塑料原料来源丰富,生产、使用和回收处理全过程均与生态环境友好兼容,且可以低能耗无损回收,有望在部分应用领域替代石油基塑料。该成果发表于《美国化学会志》。

脱氧核糖核酸(DNA)是生命遗传物质,在大自然中广泛存在,是一种取之不尽、用之不竭的生物高分子,据统计,目前地球 DNA 总储量约为500亿吨。如果将其中的一部分 DNA 转化为 DNA 塑料,理论上可以有效缓解日益增长的塑料使用需求。

仰大勇团队据此开发了低温加工 DNA 生物塑料的新方法,制备出一种在生产、使用和回收处理过程中均与环境兼容的新型 DNA 生物塑料。这种塑料的原材料包括天然 DNA 和离聚物,均来源于生物可再生资源。与石油基塑料熔融加工策略相比,这种新型 DNA 塑料的加工能耗不到5%。新型 DNA 塑料还可以通过无损回收策略制成新的塑料制品,也可以在 DNA 酶作

用下实现可控降解。据仰大勇介绍,现有的工业化设备可以从植物、藻类和细菌中快速大量提取生物质 DNA,利用这些设备 DNA 年产量可以实现数十万吨,意味着新型 DNA 塑料有巨大的量产化潜力。同时,这种塑料可折叠性和低温稳定性优异,可加工成多腔室微结构,有望在生物传感、药物递送和组织工程等生物医学领域发挥重要作用。(陈彬)

相关论文信息: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c08888>



以生物质 DNA 和离聚物为原料制备的可持续 DNA 生物塑料。天津大学供图

全球最大光伏绿氢生产项目落户新疆库车

本报讯 近日,中国石化在北京、新疆乌鲁木齐和库车三地举行云启动仪式,宣布我国首个万吨级光伏绿氢示范项目——中国石化新疆库车绿氢示范项目正式启动建设。这是全球在建的最大光伏绿氢生产项目,投产后可年产绿氢2万吨。

据介绍,新疆库车绿氢示范项目是国内首次规模化利用光伏发电直接制氢的项目,总投资近30亿元,主要包括光伏发电、输变电、电解水制氢、储氢、输氢五大部分。项目将新建装机容量300兆瓦、年发电量6.18亿千瓦时光伏电站,年产能2万吨的电解水制氢厂,储氢规模约21万标立方的储氢球罐,输氢能力每小时2.8万标立方的输氢管线及配套输变电等设施。项目预计2023年6月建成投产,生产的绿氢将供应中国石化塔河炼化,替代现有天然气化石能源制氢。预计

每年可减少二氧化碳排放48.5万吨,为当地GDP贡献1.3亿元,创造税收1800余万元。

中国石化集团公司董事长、党组书记马永生在启动仪式上表示,该示范项目充分发挥新疆资源优势,是中国石化打造第一氢能公司的重点工程,也是企地合作新的重大战略成果,对推动能源转型、促进新疆社会经济发展、保障我国能源安全意义重大。

据悉,新疆库车绿氢示范项目具有资源丰富、绿色低碳、规模应用、技术突破四大优势,是中国石化第一个贯通风光发电、绿电输送、绿电制氢、氢气储存、氢气运输、绿氢炼化等绿氢生产利用全流程的典型示范项目。同时,项目所用的光伏组件、电解水制氢“心脏”电解槽、储氢罐、输氢管线等重大设备机械及核心材料将全部实现国产化。(计红梅)

能工有巧思 燃料天上来

■本报记者 卜叶

“世界公园”瑞士,目之所及都是一幅天然画卷。现在,当地科学家又发现了自然资源的另一用途。近日,《自然》发表论文称,瑞士工程科学院院士、苏黎世联邦理工学院教授 Aldo Steinfeld 等人利用阳光和空气生产出液态燃料,并设想用于航空部门。

Steinfeld 认为,太阳能的潜力是巨大的,仅1%到达地球干旱地区的太阳辐射就足以满足全球能源消耗。科学家和工程师有责任开发节能且具有成本效益的技术,将太阳能转化为有用的形式,即热能、电力和燃料。

不过,水和二氧化碳的能级比较低,状态比较稳定,重新变成燃料必然要付出巨大的能量代价。在接受《中国科学报》采访时,中国科学院工程热物理研究所(以下简称工程热物理所)研究员郝勇指出,“在大规模意义上,如何以最小的能量代价把水和二氧化碳重新变成碳氢燃料,是一个巨大挑战。”

造一套“无中生有”的能源装置

当前,伴随技术不断进步,光伏发电成本大幅度降低;聚光太阳能发电技术也进入了小规模商业化使用阶段。太阳能向燃料的转化利用逐渐展现出巨大的应用潜力。

太阳能向燃料的转化主要有两种形式:一种是直接利用光催化剂,在光照下分解水产生氢气,目前这种形式的太阳能到氢能的能量转化效率不到2%;另一种是先将太阳能转化为热或电,再耦合其他技术制造燃料。

中国科学院院士、中国科学院大连化学物理研究所(以下简称大连化物所)

研究员李灿团队研发的“液态阳光”技术就是探索之一。该技术通过光伏捕获太阳能,后续结合电解水制氢、二氧化碳加氢制甲醇技术,从而将太阳能以液态燃料甲醇形式储存并利用。

2020年,千吨级“液态阳光”示范项目在甘肃兰州成功运行。李灿团队成员、大连化物所副研究员李军介绍,“液态阳光”技术使太阳能到液体燃料甲醇能量转化效率大于14%,其中,光伏发电可用光热发电替代,另一方面也可直接利用太阳能光热效应将水和二氧化碳转化为太阳燃料。目前,该团队已经利用太阳热化学循环实现水分解制氢、二氧化碳和甲烷重整制合成气过程。

无独有偶,此次 Steinfeld 团队用光热技术实现了水和二氧化碳到甲醇等液态燃料的过程,并设计出一套集成装置。该装置由3部分构成:第一是能够直接从空气中提取二氧化碳和水的捕获装置;第二是能利用太阳能将水和二氧化碳转换为合成气的太阳能还原装置;第三是能将合成气转换为液态烃或甲醇的气液装置。在阳光照射下,这套装置正在苏黎世联邦理工学院运转,于无形中生产着液态燃料。

“集成装置设计是此次研究的亮点之一,尽管规模较小,但让人们更加直接地意识到水和二氧化碳变成燃料的可实施性。”李军说。

近乎“完美”的能源方案

Steinfeld 深耕太阳能热化学合成燃料领域多年,是该领域的主要开创者之一。2017年,在中国科学院国际合作项目的支持下,Steinfeld 对工程热物理所

进行学术访问。此后,郝勇还参观了此次《自然》展示的全链条太阳能液体燃料合成装置。

为什么将太阳能变成燃料,而不是电能?郝勇解释,尽管发电仍是太阳能的主要利用方式,但其产生的电能的储存是一大挑战,全世界范围内皆如此。用锂电池储能,在家用等小规模场景是可行的,但在整个能源结构中大规模、大范围使用电池,还不现实。

“如果把太阳能变成跟目前使用的化石能源非常像的液体燃料,那么完全可以利用现有的能源基础设施直接对接未来的可再生能源结构,而不需要做大的改动,可再生产成本低,能源转型过程有望明显加速,意义将是巨大的。”郝勇说。

他进一步解释,把太阳能变成液体燃料,不仅意味着现有输油、输气管线和储罐,火车、油轮等能源设施可以继续使用,而且甲醇等液态燃料比较稳定,可以长时间储存,同时解决了太阳能大规模储存的问题。

此外,尽管全球范围内光伏发电的规模远大于光热技术,但实际上,通过汇聚太阳能产生高温制氢的燃料成本可能有更大的下降空间。郝勇解释,太阳能光热技术把所有太阳光无差别地转换为热能,而光伏技术只能把其中一部分转换为电能;光热技术中所有太阳能都可以用来制燃料,而光伏技术中只有转换为电的那部分太阳能可以用来制燃料。

产业化应用尚需时日

示范装置与工业化之间总是有一定

的距离,还要克服诸多挑战。太阳能到燃料的能量转化效率便是最大的挑战。

目前,在日常条件下,这套装置在一天7小时的工作时间内可以生产32毫升的甲醇,尽管转化效率不高,但也代表着该技术的世界最高水平。相比之下,商业化的光伏耦合电解水制氢能够达到16%以上的效率。也就是说,从效率上看,太阳能热化学制燃料效率明显偏低,需要大幅提升才能达到跟光伏电解相当的水平。

同时,光热技术的反应温度较高,这将给整套装置的成本和寿命带来考验。“需要开发更好的材料和能量转化策略降低温度。”郝勇说。

多位专家表示,近年来,光伏发电发展迅猛,人们大有将太阳能技术等同于光伏技术的趋势。光热技术想普及应用,就需要取得公众和社会的认可。这就需要研发人员的不懈努力和不断突破,也需要加大科普宣传力度。

接下来,在先进材料和太阳能反应系统工程方面,太阳能光热技术还需要进一步研发。Steinfeld 表示,材料在将太阳能转化为具有高选择性、稳定性和速率的燃料方面发挥着关键作用。特别是新型金属氧化物,例如掺杂二氧化铈和钙钛矿,可以显著提高热化学循环分解水和二氧化碳的氧化还原性能。

“人类正在从化石能源时代加速跨入可再生能源时代,向天空要能源,非常符合我国实现碳达峰、碳中和的重大需求,是一项非常有前景的可持续能源技术。”郝勇评价道。

相关论文信息: <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04174-y>