



可再生合成燃料研究进展

夏昇^{1,2}, 陈蓉^{1,2}, 付乾^{1,2}, 朱贤青^{1,2}, 朱恂^{1,2}, 廖强^{1,2*}

1. 重庆大学低品位能源利用及系统教育部重点实验室, 重庆 400030;

2. 重庆大学能源与动力工程学院工程热物理研究所, 重庆 400030

* 联系人, E-mail: lqzx@cqu.edu.cn

2020-01-28 收稿, 2020-03-30 修回, 2020-03-31 接受, 2020-04-01 网络版发表

国家自然科学基金(51836001)资助

摘要 能源是支撑人类文明和发展的源泉, 自古以来人类社会的每一次重要进步都伴随着能源利用效率的不断提升. 然而, 化石燃料的过度开采和利用不仅造成了能源危机, 而且还导致了温室气体、颗粒物等污染物过量排放所引发的严重环境问题. 如何获得可再生的洁净燃料是人类社会可持续发展面临的重要挑战. 19世纪中叶, 人类已经开展了制备可再生合成燃料方面的探索, 发现利用厌氧微生物可以转化生物质制取富含甲烷的燃气. 历经160余年的发展, 已经形成了多条直接或间接的可再生合成燃料制备途径. 本文围绕可再生燃料的电化学合成、光催化转化、热化学转化、微生物转化四种主要合成路线, 综述了利用可再生能源转化二氧化碳制备甲烷、醇醚燃料、烷烃柴油、航空燃油等合成燃料的发展历程、重要进展及挑战, 为未来的燃料可持续供给提供新思路.

关键词 可再生能源, 燃料, 光催化, 电化学合成, 热化学转化, 微生物转化

能源是人类社会进步的源动力. 2018年全球能源消耗总量达到138.7亿吨原油当量, 其中化石燃料的比重高达84.7%^[1]. 化石燃料的过量开采和利用不仅带来了能源危机, 而且导致CO₂、SO_x、NO_x、超细颗粒物等污染物大量排放, 进一步引发了诸如全球变暖、空气质量恶化、海洋酸化等严重的环境问题, 极大地影响了人类的健康生活和社会的可持续发展. 如何高效稳定地获取洁净燃料是人类社会可持续发展面临的重要挑战.

2019年6月30日, 中国科学技术协会发布了2019年度20个对科学发展具有导向作用、对技术和产业创新具有关键作用的前沿科学问题和工程技术难题, “可再生合成燃料”成为其一, “利用太阳能、风能、生物质能等可再生能源, 转化利用二氧化碳设计出适合高效清洁燃烧的合成燃料分子结构, 实现CO₂+H₂O→C_xH_y的分子转换, 生产合成甲烷、醇醚燃料、烷烃柴油、

航空燃油等可再生合成燃料.” 针对上述难题, 本文将从直接合成和间接合成转化两个方面介绍可再生合成燃料的发展历程及重要进展, 并对可再生合成燃料未来的发展及应用进行探讨.

1 可再生合成燃料间接转化

1.1 光合固碳合成生物质

生物质能是世界上重要的可再生能源资源, 据估算, 全世界植物每年通过光合作用产生的蕴含在生物质中的能量高达3000 EJ, 约为全世界每年能源消耗总量的5倍, 它的开发利用在缓解能源供需矛盾、生态环境保护等方面发挥着重要作用^[2]. 生物质能源于陆生植物和水生藻类等细胞通过光合作用积累的有机物, 细胞通过光合作用捕集太阳能, 同时将CO₂和水转化为O₂并合成糖类等有机物, 其总反应式为6CO₂+6H₂O+

引用格式: 夏昇, 陈蓉, 付乾, 等. 可再生合成燃料研究进展. 科学通报, 2020, 65: 1814~1823

Xia A, Chen R, Fu Q, et al. Progress on renewable synthetic fuels (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 1814~1823, doi: 10.1360/TB-2020-0079

$\text{light} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$. 光合作用包括光反应和暗反应两个阶段, 如图1所示(以C3植物为例)^[3]. 光反应阶段是在叶绿体基粒类囊体薄膜上进行的, 包括水的光解和光合磷酸化. 水首先被光解产生 O_2 和电子, 同时产生质子动力势, 驱动光能转化为活跃的的化学能储存在三磷酸腺苷(adenosine triphosphate, ATP)中, 为暗反应提供能量. 电子传递至烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸(nicotinamide adenine dinucleotide phosphate, NADP^+)生成还原型烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸(reduced nicotinamide adenine dinucleotide phosphate, NADPH)并作为暗反应阶段的还原剂. 暗反应阶段在叶绿体基质中进行, 光反应阶段中合成的ATP和NADPH通过卡尔文循环将 CO_2 还原为碳水化合物, 即通过暗反应将ATP中活跃的的化学能转化为有机物中稳定的化学能, 进而可为细胞的生长和代谢提供必需的能量^[4].

植物利用光合作用还原 CO_2 合成的有机物质可以通过高温条件的热化学转化(如直接液化、热解、气化)以及常温常压条件的微生物转化(如发酵制氢、厌氧消化、醇类发酵)两种主要途径将生物质转化为甲烷、氢气、醇类、烃类等合成燃料(图2), 从而实现 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_x\text{H}_y$ 的分子转换. 根据生物质来源的不同, 生物燃料已经历了三代的演变. 第一代生物燃料主要来源于玉米、大豆、小麦、甘蔗等食用作物, 目前已在美国、巴西和欧盟实现了产业化应用, 但存在着与人争粮、与粮争地的问题, 对食品供应、环境和生物圈都会产生较大的影响, 不适用于中国等发展中国家的大规模燃料生产^[5]. 第二代生物燃料来源于秸秆、稻壳等农林作物残渣, 其主要成分为非食用木质纤维素. 与粮食作物相比, 木质纤维素类生物质具有廉价易

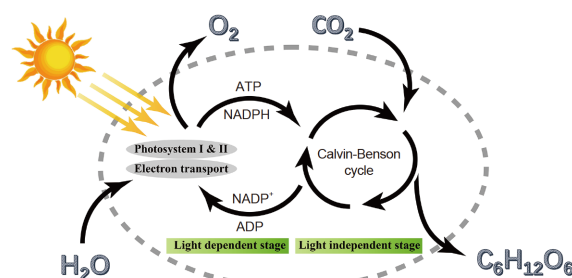


图1 (网络版彩色) 光合作用原理
Figure 1 (Color online) Photosynthesis mechanism

得、不占用耕地等优势; 但由于木质纤维素是结构紧密、部分结晶化的复杂聚合物, 其中的纤维素和半纤维素被木质素层紧密包裹, 阻碍了其燃料转化过程中的热质传递, 导致其生物燃料转化率低、成本高^[6]. 与陆生植物相比, 水生藻类具有光合作用效率高、生长速率快、不占用陆地等突出优势, 且藻类细胞结构更简单、易于燃料转化, 因此作为第三代的藻类生物燃料近年来备受国内外研究者关注^[7].

1.2 生物质热化学转化制燃料

1970年石油危机以来, 以生物质为原料转化制取液体燃料受到广泛关注并开始快速发展, 如美国和巴西的生物乙醇发展计划、德国的国家生物质能行动计划和加拿大Dynamotive公司的热解液化示范工程等. 生物质热化学转化制取合成燃料主要包括热解、气化和液化等技术, 其原料主要是生物质组成中最丰富的木质纤维素类生物质, 具有巨大的发展潜力. 其中, 气化是指在一定的热力学条件下, 提供汽化剂(如空气、水蒸气和二氧化碳等)使生物质发生不完全燃烧, 生成

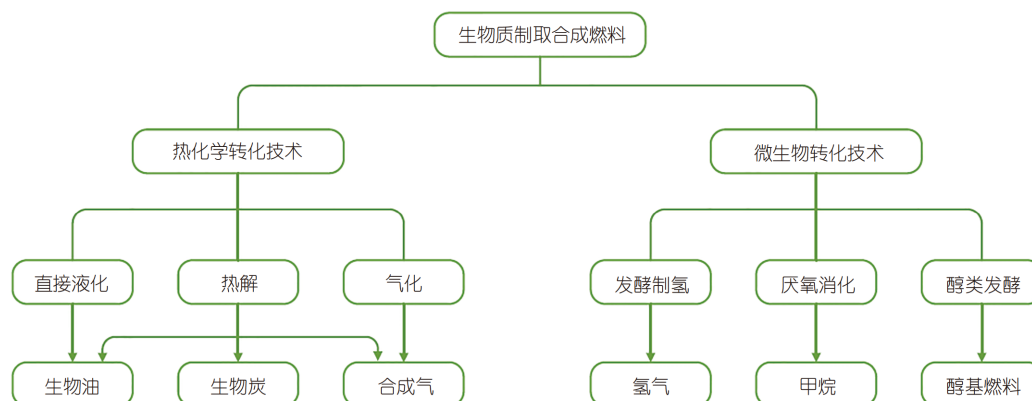


图2 (网络版彩色) 生物质制取合成燃料路径
Figure 2 (Color online) Pathways of synthetic fuels production from biomass

CO、H₂和低分子烃类气体等可燃气的转换技术^[8]。热解是指生物质在完全缺氧或只供给有限氧的条件下,加热使得生物质大分子中的化学键断裂,将其转变为气体、液体和固体产物的热化学过程^[9]。采取合适的热解条件,热解生物油产率可达70%以上,可以获得原生物质80%~85%的能量^[9]。生物质液化技术主要是采用水或有机溶剂液化,在高压设备中加入生物质和适宜的催化剂,在一定的工艺条件下进行转化制取生物油。

生物质直接热解制备的生物油品质低,具有含氧组分含量高、组分复杂、热值低等缺点。采用催化剂实现生物质热解过程的定向转化是提高生物油品质的有效途径。近年来,国内外关于生物质催化热解及催化提质来制备高品质液体燃料的研究取得了显著的进展。Cheng等人^[10]将镓元素负载于分子筛上制备了一种新型的双功能Ga/ZSM-5催化剂,该催化剂能够显著地促进中间产物乙烯和丙烯等烯烃转化为苯等芳香烃,从而促进热解过程中的脱羰反应和烯烃芳香化反应。Iliopoulou等人^[11]将过渡金属镍(Ni)和钴(Co)负载于ZSM-5分子筛上,用于在线催化裂解生物质产生热解蒸汽,发现两种金属负载的催化剂均能够促进芳香化合物和苯酚的生成,并且负载Co的催化剂能够明显降低生物油中有机相的氧含量。催化剂的结焦失活是限制生物质催化热解技术发展的主要瓶颈之一,因而催化剂的再生显得尤为必要。Shao等人^[12]研究了在氧和水蒸气氛围下再生的ZSM-5催化剂对生物质热解产物的影响,结果发现氧气浓度为15%时再生催化剂循环30次仍能够稳定产生烯烃和芳香烃,并且加入5%的水蒸气再生时能够显著降低催化剂的温度。

生物质液化技术的产品具有能量含量高、热回收能力强等特点,但液化过程需要水或其他合适的溶剂作为反应介质,目前主要的溶剂包括水和有机溶剂。水不仅具有价格低廉、不会污染环境等优势,还有助于离子形式的生物质中所含无机物的回收和再循环,但存在反应条件复杂、生物油产量低、热值低等问题^[13]。因此,研究者们开始研究利用有机溶剂或水与有机溶剂相结合的方式来进行液化过程。Brand等人^[14]利用乙醇为有机溶剂对松木进行液化,在最适条件下获得了98.1%的高转化率和65.8%的高生物油产率。Chen等人^[15]利用乙醇-水混合溶剂对微藻进行液化,得到了64.7%的最大生物油产率与98.2%的转化率,同时降低了生物油的酸值和腐蚀性,提升了生物油的热值。

生物质中纤维素/半纤维素水热液化制备单糖与呋喃类平台化合物是生物质能高效利用的重要手段,其可为水相催化合成汽油、航油等转化过程提供原料。纤维素和半纤维素水热解聚的平台分子碳链较短,且均为水溶性的含氧化合物,热值较低,需要进行增碳和增能提质转化。Huber等人^[16]率先报道了一种制备长链烷烃的新路线,将生物质水热解聚得到的呋喃产物和丙酮等在温和条件下水相增碳得到碳链长度为C₉~C₁₆的生物航油前驱体,然后加氢脱氧增能得到C₉~C₁₆烃类燃料。Li等人^[17]采用源自生物质的衍生物羟基丙酮代替丙酮作为增碳剂获得了不同碳链长度的烃燃料。Corma等人^[18]采用羟烷基化路线,将糠醛与2-甲基呋喃增碳得到C₁₀~C₁₅中间产物,进而得到C₈~C₁₅烃类化合物。

生物质气化制取合成气过程受气化温度、催化剂、汽化剂、压力等参数的影响。Murakami等人^[19]利用硝酸镍配置负载型镍基催化剂对稻秆进行气化研究,发现与无催化剂相比,镍催化剂能促进氢气的生成,降低反应的温度。Gil等人^[20]以水蒸气为汽化剂,在小型流化床反应器中对生物质进行二次催化重整反应,实验发现在水蒸气的氛围下,一次裂解产物的轻质烃类和焦油不断被转化,导致生成的H₂和CO浓度上升。Encinar等人^[21]研究了不同水蒸气压力范围对草本植物气化的影响,结果表明,随着水蒸气压力的增大,H₂的产率和转化率也增大,H₂/CO的比例增加了1.6倍。气化过程中焦油的产生是制约生物质气化技术产业化应用的主要瓶颈问题之一。气化过程的温度、压力、汽化剂、燃料与汽化剂之间的质量比、反应的停留时间等参数以及气化炉的结构形式等都会影响焦油的生成量。Sazali等人^[22]通过在气化系统中增加空气雾化装置来提高气化性能,焦油产生量减少了约8%。对于已产生的焦油,可通过催化重整等方式去除。Dou等人^[23]利用Y-沸石和NiMo两种催化剂在550°C下催化转化焦油,焦油脱除转化率均保持在95%以上。生物质气化制取的合成气(主要为H₂和CO)可进一步通过发酵或者费托合成等途径转化制取液体燃料。

生物质热化学转化制燃料技术具有生物质原料转化效率高、反应时间短、原料适应性强等优势,但是也存在着反应条件苛刻、目标产物得率低、催化剂易失活等瓶颈。因此,在更温和的条件下实现生物质的高选择性转化将成为未来的发展趋势。同时,如何获得廉价的热量来源亦是该技术产业化应用的关键之一,与

工业余热利用、太阳能热利用深度结合构建集成系统,有望大幅降低该技术的燃料转化成本,提高其大规模产业化应用可行性。

1.3 生物质微生物转化制燃料

微生物转化技术具有反应条件温和、环境友好等优点,生物质大分子可以在单一或者多种微生物的作用下转化为甲烷、乙醇、氢气、丁醇等清洁燃料。1859年,印度孟买建立了第一个厌氧消化池,通过发酵制取甲烷^[24]。1895年,英国开始从经过改造的污水处理池中制取甲烷,并用于路灯供能。20世纪30年代, Tarvin 和 Buswell^[25]开始研究多种生物质典型组分的微生物厌氧发酵制甲烷特性,并于1952年提出厌氧发酵制甲烷潜力的理论预测方法^[26]。1939年, Gaffron^[27]发现单细胞绿藻可以在光照条件下产生氢气,随后研究者开始致力于微生物制氢的探索。石油危机再次引发了研究者对乙醇等液体燃料的关注,并于1978年在美国南达科他州立大学建立了第一家带有蒸馏塔的生物乙醇试验工厂^[28],此后大量研究者开始深入研究利用微生物转化生物质制取燃料乙醇。2007年,英国石油公司和杜邦公司开始了工业发酵制备燃料丁醇的探索。

由于生物质是结构致密、大分子交联的复杂化合物,不利于微生物降解和转化制取燃料。预处理可以改变生物质的物理化学结构,为酶和微生物提供有效的传递通道,进而促进生物燃料转化。目前,生物质主要的预处理方法包括物理法、化学法和生物法等。物理预处理是通过机械装置对生物质进行研磨粉碎以增大其比表面积并破坏三维结构,从而有利于后续转化,但是处理过程的高能耗制约其应用。化学预处理包括水热预处理、酸/碱热预处理、蒸汽爆破预处理等处理方式,其原理是通过改变生物质物理结构和化学组分,从而有利于微生物与酶的传递和有机物的反应转化,但该方法存在设备维护成本高、能量投入大、处理过程产生的副产物会对后续微生物转化过程产生抑制等缺点。生物预处理是通过特定的微生物和酶的作用对生物质进行修饰和水解,该过程条件温和、环境友好且不会产生抑制物。但是,由于生物预处理存在周期较长、效率较低等不足,研究者开始采用多种预处理结合的方式来缩短预处理过程的时间,同时减少预处理过程抑制物的生成,从而提高后续微生物转化的燃料产量。例如, Ma 等人^[29]利用生物预处理与弱酸预处理结合的方法,提升了水葫芦的还原糖产量。Taniguchi 等

人^[30]利用蒸汽爆破预处理与生物预处理结合的方法,使稻草酶解糖化的时间缩短40%。Taha 等人^[31]提出利用两种或三种微生物(细菌及真菌)的协同效应强化酶解糖化过程,糖化率可达单一微生物的6.6倍。

生物质预处理水解生成的糖类、氨基酸类等小分子有机物经过微生物的发酵可以进一步转化制取燃料。然而,在发酵过程中,高浓度的水解或代谢产物会抑制生化反应的高效进行。Gauss 等人^[32]提出了同步糖化发酵工艺,该工艺使酶解和发酵在同一反应装置中进行,酶解产生的还原糖被发酵菌株同步利用生产乙醇,降低了产物对菌/酶活性的抑制作用,从而提升了生物质转化效率。Cheng 等人^[33]利用沸石分子筛的阳离子交换特性显著去除了生物质蛋白组分经过发酵生成的铵离子,有效地促进了富含挥发性脂肪酸的发酵尾液进一步光发酵转化制氢。另一方面,研究者亦通过基因改造与代谢调控等方法来增强微生物对发酵抑制剂的耐受性,进而大幅提高生物燃料的产率^[34]。针对单一底物发酵制燃气过程存在产气速率慢、能量转化效率低等问题,研究者提出采用多底物协同发酵、优化底物组分配比,进而提升发酵性能^[35]。此外,通过调控发酵过程的温度、pH、底物浓度等参数,可以实现发酵制取燃料过程强化^[36]。生物反应器的设计亦对发酵性能影响至关重要。研究者提出,通过固定化细胞反应器、细胞循环反应器和中空纤维反应器等新型反应器,提高生物燃料产率^[37]。例如, Germec 等人^[38]采用生物膜反应器利用角豆荚提取物制备醇类燃料,与传统连续搅拌釜式反应器相比,发酵延滞期大幅缩短。尽管通过预处理可以大幅促进生物质纤维素、半纤维素、淀粉等大分子组分的水解和微生物转化制备燃料,但是木质素却很难被厌氧菌群降解和利用。因此,可将微生物转化与热化学转化技术相结合,构建多级耦合生物燃料转化系统,促进生物质全组分梯级利用。

除了利用生物质直接发酵转化制取液体燃料以外,利用热化学转化产生的合成气进行发酵也可以制取生物乙醇等燃料。与合成气的化学催化转化制备液体燃料相比,微生物转化可以在常温常压条件下进行,并且具有较高的选择性,这会大幅减少副产物的产生。然而,气液传质是合成气发酵的主要挑战,在37℃条件下,CO和H₂在水中的摩尔溶解度分别为O₂的83%和71%^[39],因此研究者通过设计不同的反应器结构来增强气液传质。例如, Sathish 等人^[40]提出了一种具有液体雾化装置的生物膜反应器,增大了合成气发酵过程中

的气液接触界面,与连续搅拌釜式反应器相比,反应过程的能耗降低了4倍,乙醇产率提高了2倍.但是,采用合成气发酵制备液体燃料的研究仍处于实验室阶段,距离产业化应用还有一定的距离.

微生物转化生物质制取燃料是利用CO₂制备可再生合成燃料的间接转化途径,而采用合成气发酵或生物甲烷化途径则可以直接转化CO₂和H₂合成甲烷、乙醇等燃料.近期研究表明,在维氏固氮菌和甲烷八叠球菌中提取的固氮酶[Fe₄S₄]簇的催化作用下,CO₂亦可以在温和条件下与还原剂反应合成甲烷等烃类燃料^[41].该方法涉及的反应相对简单、产物易于定向调控,为可再生合成燃料的高效制备提供了新思路.

2 可再生合成燃料直接转化

2.1 电化学合成制燃料

电化学还原CO₂制取合成燃料是指通过电化学转化技术,利用太阳能、风能等可再生能源将CO₂还原为CO、醇、烯烃等碳氢燃料,可有效降低碳排放量并减少碳污染,被认为是最具产业化应用前景的技术之一.类似于电解水系统,电化学还原CO₂系统主要包括阴阳极、电解质溶液、隔膜等组件.阳极侧在外加偏压条件下发生H₂O的氧化,生成O₂并释放电子 and H⁺,H⁺通过离子交换膜扩散至阴极,电子则通过外电路传递至阴极;在阴极侧,电子与H⁺和CO₂发生催化还原,得到碳氢燃料.该系统结构简单、反应条件温和(多为常温常压),在CO₂减排和缓解温室效应的同时,还能够制备可再生合成燃料,具有极大的产业化应用前景,近年来受到广泛关注.

目前针对电化学还原CO₂的研究主要集中在阴极侧,研究者针对CO₂还原反应机理等一系列基础问题开展了大量的研究工作,并取得了显著进展.但是,该系统仍存在着过电势高、法拉第效率低(析氢副反应严重)、电流密度小等瓶颈问题,这也直接阻碍了其工业化应用的进程.在利用电化学法还原CO₂的实际过程中,由于反应活化阻力、浓差阻力及欧姆阻力的存在,实际的电极反应偏离平衡电位(二者差值称为过电位),于是需要投入比理论值更大的能量才能实现碳氢燃料的合成,增加了反应能耗.针对此问题,相关学者通过调控催化剂活性位点、表面结构及界面效应等,实现了CO₂的高效转化及利用.例如,Liu等人^[42]在多通道碳基底上合成出超薄的Bi₂O₃纳米片,使其暴露出更多

活性位点及晶界,并降低了接触阻力,在过电位为846 mV时即可实现55.3%的能量转化效率及接近100%的产甲酸法拉第效率.Han等人^[43]则通过原位拓扑技术,合成出具有单一结晶度和大比表面积的单质Bi纳米片,使产生甲酸的过电位值降低为300 mV.Kas等人^[44]合成了具有中空纤维结构的Cu催化剂,得益于丰富的活性位点和较大的比表面积,在200~400 mV的低过电位下获得了85%的CO法拉第效率.由此可见,通过催化剂的合理设计,可以有效降低反应过电势和反应能耗.

在阴极侧,参与CO₂还原的质子和电子容易发生析氢反应(2H⁺+2e⁻→H₂),降低碳氢燃料的法拉第效率.为克服析氢副反应带来的不利影响,研究人员通过调控电极与电解质间的界面效应,在催化表面构筑更多的三相反应位点(CO₂、H⁺、e⁻),使得CO₂转化的法拉第效率得到极大提升.例如,Wakerley等人^[45]构建出具有超疏水表面的Cu电极结构,有效扩展了三相接触线并极大地抑制了析氢活性位点,使CO₂还原产乙烯的法拉第效率接近70%.Lv等人^[46]通过等离子刻蚀技术将MoS₂进行超疏水处理,在-0.9 V vs. RHE电位下将产CO的法拉第效率提升至81.2%.不同催化剂的材料对于产物的定向选择性不同,催化能力也各有差异.相对于无机催化剂来说,微生物催化剂则具有很强的特异性,对产物的选择性强.Fu等人^[47]开发了新型的微生物光电耦合系统,无偏压条件下,仅依靠太阳光的输入,产甲烷微生物即可将CO₂还原为CH₄,达到96%的高法拉第效率.

尽管研究者在克服过电势和提高法拉第效率方面做出了很大贡献,但将该系统推向产业化应用还有很长的距离.其中一个重要原因是目前研究的电化学转化CO₂装置多为H型双室反应器,其采用鼓泡法供给CO₂,会导致CO₂在水中的传输受到限制(水中CO₂溶解度为33 mmol/L),使整体反应的电流密度的理论值<35 mA/cm²,远低于工业水平的最低要求(>200 mA/cm²).为此,Ren等人^[48]提出了一种流动式的新型反应装置,直接供给润湿的CO₂气体在电极表面进行反应,并引入蛇形流场结构强化内部气体传输,将电流密度提高到了100~200 mA/cm².Dinh等人^[49]则开发出了针对CO₂还原的气体扩散电极,将气液反应物的供给方式分隔开,有效地扩展了CO₂、H⁺和e⁻的三相接触面积,不仅使CO₂还原产乙烯的法拉第效率达到了70%,还将电流密度提升至750 mA/cm².这种新型的流动式反应装置的提出,极大地改善了物质传输受限问题,扩展了

三相反应界面,为推动电化学还原 CO_2 走向工业化做出了很大贡献.但该系统目前仍存在许多亟需解决的难题,例如内部物质的多相流动及转化机理不明确、结构设计不合理、缺乏理论模型及基础研究、催化层表面盐结晶问题严重,这些问题也直接使得电流密度仍小于 1 A/cm^2 .此外,系统的稳定性也限制在100 h左右,距离产业化应用仍有很大差距.为此,开展相关的实验与理论相结合的研究工作,是流动式反应器未来研究的重要方向.

2.2 光催化转化制燃料

光催化还原 CO_2 制取合成燃料是指通过模拟自然界光合作用,以廉价半导体作为光催化剂,利用太阳能将 CO_2 转化为可再生的碳氢燃料,具有利用太阳能、成本低、操作条件简单温和等优点,被认为是很有前景的 CO_2 转化利用技术之一.光催化还原 CO_2 过程利用半导体特殊的能带结构,吸收能量大于禁带宽度的光子使半导体光催化剂激发产生电子-空穴对,其中电子跃迁到导带,可以将吸附在光催化剂表面的 CO_2 转化为碳氢燃料.在 CO_2 还原的过程中,通常采用两种方式^[50],一种是利用光催化剂直接将 CO_2 还原成碳氢燃料的光催化还原方式,例如将光催化剂分散在液相中的反应系统,如图3(a)所示.这种方式具有结构简单、操作方便等优势.另一种是结合光电化学电池的光电催化还原方式,如图3(b)所示.这种方式使还原反应和氧化反应分别发生在阴阳两极,避免了 CO_2 还原产物被氧化,且

产物便于收集.施加的外加电压可以提高系统转化性能,而太阳能的利用又可以大大减少电能的消耗.

1978年, Halmann^[51]利用P型半导体GaP在光照下还原 CO_2 生成了甲醇和CO,由此开启了 CO_2 光催化转化的研究. Inoue等人^[52]在 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、GaP、SiC等半导体悬浮液中利用光催化还原 CO_2 生成了甲酸、甲醛和甲醇.20世纪90年代, Anpo等人^[53]在二氧化硅基质上开发了一系列高度分散的 TiO_2 光催化剂,这些光催化剂在光催化还原 CO_2 选择性生成甲烷和甲醇方面表现出良好的活性.此后,研究者们开展了不同半导体光催化还原 CO_2 的研究,例如纳米结构的钛氧化物、非钛基金属(CdS 、 ZnO 、 WO_3 、 NaNbO_3)、 Ag/AgX 、MOFs、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 等^[54],并提出了能带工程、表面缺陷工程、晶面工程、微纳米工程、助催化剂工程以及界面工程(异质结和Z字型系统)等各种半导体催化剂的改性方式,提高了半导体选择性光催化还原 CO_2 的活性和稳定性.

半导体作为光催化转化 CO_2 的催化剂,其性能对 CO_2 转化制燃料影响显著,因此研究者针对新型半导体材料的开发和半导体材料的优化设计开展了大量研究.为了提高光催化剂的吸光能力,同时促进电子-空穴对分离,研究者通过半导体复合等方式构建了异质结,例如He等人^[55]构建了 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂,其 CO_2 转化效率比 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 提高了6.1倍.此外,催化剂的形貌将直接影响其比表面积及载流子传输.一维结构的半导体因其电荷传输快、可有效促进电子-空穴对分

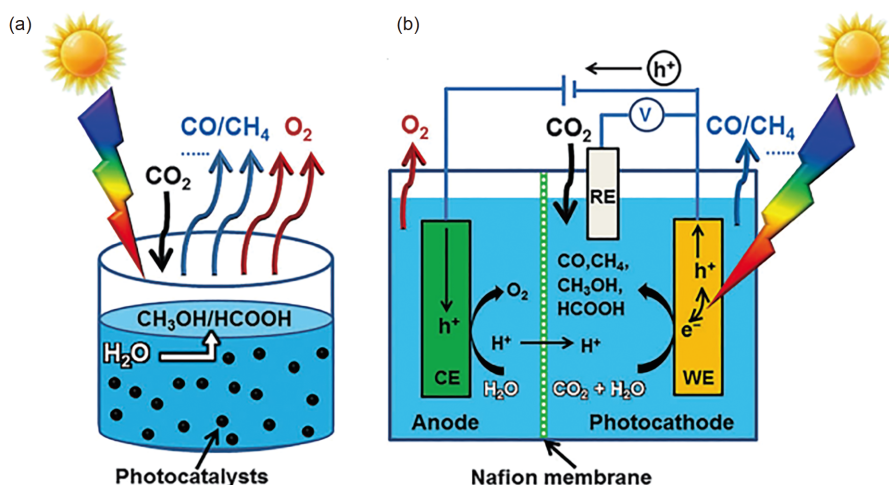


图3 (网络版彩色)光催化还原 CO_2 制取合成燃料^[50]. (a) 直接光催化; (b) 光电化学电池

Figure 3 (Color online) Synthetic fuels production by photocatalysis reduction of carbon dioxide^[50]. (a) Direct photocatalysis; (b) photoelectrochemical cell

表 1 可再生合成燃料不同制备方法比较

Table 1 Comparison of various methods for renewable synthetic fuels production

分类	制取路线	可再生能源	催化剂种类	优势	劣势
直接合成	电化学合成	风能、太阳能	铂、铜等金属; 碳基材料	富余电力转化; 系统简单	能耗高; 法拉第效率低; 电流密度低
	光催化转化	太阳能	半导体材料	条件温和; 系统简单; 操作方便	光能利用率低; 反应速率慢
间接合成	热化学转化	生物质能、太阳能	可不添加催化剂; 镍、钴等金属氧化物; HZSM-5 等分子筛	生产周期短; 反应速率快; 转化率高	能耗高; 产物组分复杂; 燃料品质低; 污染物排放
	微生物转化	生物质能	细菌、真菌、古菌等微生物; 生物酶	条件温和; 能耗低; 环境友好	反应速率慢; 生产周期长; 占地面积大

离、比表面积高等特点已被应用于 CO_2 光催化转化, 例如Varghese等人^[56]制备了纳米管阵列结构的光催化剂用于还原 CO_2 。此外, 半导体颗粒的大小也将影响其光催化性能^[57]。金属有机骨架(metal-organic framework, MOF)材料具有比表面积高、孔隙可调等特点, 可以有效地捕集 CO_2 。Liu等人^[58]结合MOF制备了 $\text{Zn}_2\text{GeO}_4/\text{ZIF-8}$ 纳米颗粒用于光催化还原 CO_2 , 性能提升了约1.6倍。

光催化转化 CO_2 系统通常是将光催化剂弥散在溶液中形成固液体系, 但是 CO_2 在液相中的溶解度低, 传质阻力大, 限制了光催化转化 CO_2 的性能。为了增强 CO_2 的传输, 增强光催化剂对 CO_2 的吸附, 研究者提出了固气体系。Xie等人^[59]将 TiO_2 置于 CO_2 和水蒸气的混合气中, 甲烷的生成速率比将 TiO_2 弥散在液相中增加了3倍以上。同时, Cheng等人^[60]提出了膜式反应器, 利用光催化反应膜将液相和气相分离, 强化了物质传输, 提升了 CO_2 转化性能。

光电催化还原 CO_2 系统结合了光催化和电催化的优点, 通常采用光阴极-暗阳极的体系, 但是作为光阴极的p型半导体往往价格昂贵且不稳定。因此, 以廉价且稳定的n型半导体做光阳极, 以电催化剂做阴极的光阳极-暗阴极体系被提出^[61]。此外, 结合可还原 CO_2 的光阴极和可分解水的光阳极构成的光阳极-光阴极体系亦有较好的发展前景。Sato等人^[62]构建了具有光阴极和光阳极的双腔室光电化学电池系统, 该系统可以在无外加偏压的情况下实现光电催化还原 CO_2 , 促进了光电

化学电池还原 CO_2 技术的发展。

3 总结与展望

通过太阳能、风能、生物质能等可再生能源驱动将 CO_2 转化为清洁燃料, 有望解决能源利用与环境保护之间的矛盾, 是未来极具应用潜力的新技术。然而, 可再生合成燃料相关研究普遍处于实验探索阶段, 多数合成燃料的制备方法距离产业化应用还有一定的差距(表1)。

在可再生燃料直接合成方面, CO_2 转化率及反应速率仍然偏低, 亟需开发高选择性、高稳定性的催化材料, 进一步明晰催化过程的内部反应机理, 提出适用于工业化生产的电极及反应器结构, 并借鉴机器学习和高通量实验方法, 改善传统密度泛函理论在计算中的局限性, 加速开发新型催化材料。同时, 亦需要通过催化剂形貌设计和孔隙结构优化等方法提高催化剂的催化活性, 并对 CO_2 催化转化系统的反应器进行优化设计, 提高系统的转化率。在可再生燃料间接合成方面, 由于生物质结构复杂, 其转化过程中反应机理和热质传递规律尚不清晰并且缺乏定向调控, 导致生物质转化效率低、燃料组分复杂、品质低。针对上述问题, 需要建立多方法协同的生物质多组分超微结构精确解析方法, 揭示生物质制备高品质燃料过程中多相反应体系的热质传递与转化机理, 构建适应复杂热环境条件下高选择性、高稳定性的生物质多相催化反应体系, 以期实现生物质高效转化制备高品质合成燃料的重大突破。

参考文献

- 1 BP. BP Statistical Review of World Energy 2019. London: BP PLC, 2019
- 2 Cai J, He Y, Yu X, et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. *Renew Sust Energ Rev*,

- 2017, 76: 309–322
- 3 Cheah W Y, Show P L, Chang J S, et al. Biosequestration of atmospheric CO₂ and flue gas-containing CO₂ by microalgae. *Bioresour Technol*, 2015, 184: 190–201
- 4 Zhao B, Su Y. Process effect of microalgal-carbon dioxide fixation and biomass production: A review. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 31: 121–132
- 5 Adenle A A, Haslam G E, Lee L. Global assessment of research and development for algae biofuel production and its potential role for sustainable development in developing countries. *Energy Policy*, 2013, 61: 182–195
- 6 Schrama M, Vandecasteele B, Carvalho S, et al. Effects of first- and second-generation bioenergy crops on soil processes and legacy effects on a subsequent crop. *GCB Bioenergy*, 2016, 8: 136–147
- 7 Hoekman S K, Broch A, Robbins C, et al. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew Sust Energ Rev*, 2012, 16: 143–169
- 8 Blander M. Biomass gasification as a means for avoiding fouling and corrosion during combustion. *J Mol Liq*, 1999, 83: 323–328
- 9 Demirbas A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. *Energy Conv Manag*, 2001, 42: 1357–1378
- 10 Cheng Y T, Jae J, Shi J, et al. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 1387–1390
- 11 Iliopoulou E F, Stefanidis S D, Kalogiannis K G, et al. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 127: 281–290
- 12 Shao S, Zhang H, Xiao R, et al. Controlled regeneration of ZSM-5 catalysts in the combined oxygen and steam atmosphere used for catalytic pyrolysis of biomass-derivates. *Energy Conv Manag*, 2018, 155: 175–181
- 13 Zhou D, Zhang S, Fu H, et al. Liquefaction of macroalgae enteromorpha prolifera in sub-/supercritical alcohols: Direct production of ester compounds. *Energy Fuels*, 2012, 26: 2342–2351
- 14 Brand S, Susanti R F, Kim S K, et al. Supercritical ethanol as an enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: Influence of physical process parameters. *Energy*, 2013, 59: 173–182
- 15 Chen Y, Wu Y, Zhang P, et al. Direct liquefaction of *Dunaliella tertiolecta* for bio-oil in sub/supercritical ethanol-water. *Bioresour Technol*, 2012, 124: 190–198
- 16 Huber G W, Chheda J N, Barrett C J, et al. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science*, 2005, 308: 1446–1450
- 17 Li G, Li N, Li S, et al. Synthesis of renewable diesel with hydroxyacetone and 2-methyl-furan. *Chem Commun*, 2013, 49: 5727–5729
- 18 Corma A, de la Torre O, Renz M, et al. Production of high-quality diesel from biomass waste products. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2375–2378
- 19 Murakami K, Kasai K, Kato T, et al. Conversion of rice straw into valuable products by hydrothermal treatment and steam gasification. *Fuel*, 2012, 93: 37–43
- 20 Gil J, Aznar M P, Caballero M A, et al. Biomass gasification in fluidized bed at pilot scale with steam–oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions. *Energy Fuels*, 1997, 11: 1109–1118
- 21 Encinar J M, González J F, González J. Steam gasification of *Cynara cardunculus* L.: Influence of variables. *Fuel Process Technol*, 2002, 75: 27–43
- 22 Sazali S N, Al-attab K A, Zainal Z A. Gasification enhancement and tar reduction using air fogging system in a double walled downdraft biomass gasifier. *Energy*, 2019, 186: 115901
- 23 Dou B, Gao J, Sha X, et al. Catalytic cracking of tar component from high-temperature fuel gas. *Appl Therm Eng*, 2003, 23: 2229–2239
- 24 Meynell P J. Methane: Planning A Digester. Dorchester: Prism Press, 1976
- 25 Tarvin D, Buswell A M. The methane fermentation of organic acids and carbohydrates. *J Am Chem Soc*, 1934, 56: 1751–1755
- 26 Buswell A M, Mueller H F. Mechanism of methane fermentation. *Ind Eng Chem*, 1952, 44: 550–552
- 27 Gaffron H. Reduction of carbon dioxide with molecular hydrogen in green plants. *Nature*, 1939, 143: 204–205
- 28 Songstad D D, Lakshmanan P, Chen J, et al. Historical perspective of biofuels: Learning from the past to rediscover the future. *In Vitro Cell Dev Biol-Plant*, 2009, 45: 189–192
- 29 Ma F, Yang N, Xu C, et al. Combination of biological pretreatment with mild acid pretreatment for enzymatic hydrolysis and ethanol production from water hyacinth. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 9600–9604
- 30 Taniguchi M, Takahashi D, Watanabe D, et al. Effect of steam explosion pretreatment on treatment with *Pleurotus ostreatus* for the enzymatic hydrolysis of rice straw. *J Biosci Bioeng*, 2010, 110: 449–452
- 31 Taha M, Shahsavari E, Al-Hothaly K, et al. Enhanced biological straw saccharification through coculturing of lignocellulose-degrading microorganisms. *Appl Biochem Biotechnol*, 2015, 175: 3709–3728
- 32 Gauss W F, Shuzo S, Takagi M. Manufacture of alcohol from cellulosic materials using plural ferments. US Patent, US3990944-A, 1976-09-11
- 33 Cheng J, Xia A, Liu Y, et al. Combination of dark- and photo-fermentation to improve hydrogen production from *Arthrospira platensis* wet biomass with ammonium removal by zeolite. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 13330–13337
- 34 Zheng Y N, Li L Z, Xian M, et al. Problems with the microbial production of butanol. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2009, 36: 1127–1138

- 35 Hagos K, Zong J, Li D, et al. Anaerobic co-digestion process for biogas production: Progress, challenges and perspectives. *Renew Sust Energ Rev*, 2017, 76: 1485–1496
- 36 Xia A, Jacob A, Tabassum M R, et al. Production of hydrogen, ethanol and volatile fatty acids through co-fermentation of macro- and micro-algae. *Bioresour Technol*, 2016, 205: 118–125
- 37 Ercan D, Demirci A. Current and future trends for biofilm reactors for fermentation processes. *Crit Rev Biotechnol*, 2015, 35: 1–14
- 38 Germec M, Turhan I, Karhan M, et al. Ethanol production via repeated-batch fermentation from carob pod extract by using *Saccharomyces cerevisiae* in biofilm reactor. *Fuel*, 2015, 161: 304–311
- 39 Phillips J R, Huhnke R L, Atiyeh H K. Syngas fermentation: A microbial conversion process of gaseous substrates to various products. *Fermentation*, 2017, 3: 28–54
- 40 Sathish A, Sharma A, Gable P, et al. A novel bulk-gas-to-atomized-liquid reactor for enhanced mass transfer efficiency and its application to syngas fermentation. *Chem Eng J*, 2019, 370: 60–70
- 41 Lee C C, Stiebritz M T, Hu Y. Reactivity of Fe_4S_4 clusters toward Cl substrates: Mechanism, implications, and potential applications. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 1168–1176
- 42 Liu S, Lu X F, Xiao J, et al. Bi_2O_3 nanosheets grown on multi-channel carbon matrix to catalyze efficient CO_2 electroreduction to HCOOH . *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 13828–13833
- 43 Han N, Wang Y, Yang H, et al. Ultrathin bismuth nanosheets from *in situ* topotactic transformation for selective electrocatalytic CO_2 reduction to formate. *Nat Commun*, 2018, 9: 1320–1328
- 44 Kas R, Hummadi K K, Kortlever R, et al. Three-dimensional porous hollow fibre copper electrodes for efficient and high-rate electrochemical carbon dioxide reduction. *Nat Commun*, 2016, 7: 10748
- 45 Wakerley D, Lamaison S, Ozanam F, et al. Bio-inspired hydrophobicity promotes CO_2 reduction on a Cu surface. *Nat Mater*, 2019, 18: 1222–1227
- 46 Lv K, Teng C, Shi M, et al. Hydrophobic and electronic properties of the E- MoS_2 nanosheets induced by FAS for the CO_2 electroreduction to syngas with a wide range of CO/H_2 ratios. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1802339
- 47 Fu Q, Xiao S, Li Z, et al. Hybrid solar-to-methane conversion system with a Faradaic efficiency of up to 96%. *Nano Energy*, 2018, 53: 232–239
- 48 Ren S, Joulié D, Salvatore D, et al. Molecular electrocatalysts can mediate fast, selective CO_2 reduction in a flow cell. *Science*, 2019, 365: 367–369
- 49 Dinh C T, Burdyny T, Kibria M G, et al. CO_2 electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface. *Science*, 2018, 360: 783–787
- 50 Chang X, Wang T, Gong J, et al. CO_2 photo-reduction: Insights into CO_2 activation and reaction on surfaces of photocatalysts. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 2177–2196
- 51 Halmann M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on P-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. *Nature*, 1978, 275: 115–116
- 52 Inoue T, Fujishima A, Konishi S, et al. Photoelectrocatalytic reduction of carbon dioxide in aqueous suspensions of semiconductor powders. *Nature*, 1979, 277: 637–638
- 53 Anpo M, Yamashita H, Ikeue K, et al. Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolite catalysts. *Catal Today*, 1998, 44: 327–332
- 54 Li X, Yu J, Jaroniec M, et al. Cocatalysts for selective photoreduction of CO_2 into solar fuels. *Chem Rev*, 2019, 119: 3962–4179
- 55 He Y, Zhang L, Teng B, et al. New application of Z-scheme $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite in converting CO_2 to fuel. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 649–656
- 56 Varghese O K, Paulose M, Latempa T J, et al. High-rate solar photocatalytic conversion of CO_2 and water vapor to hydrocarbon fuels. *Nano Lett*, 2009, 9: 731–737
- 57 Kočí K, Obalová L, Matějová L, et al. Effect of TiO_2 particle size on the photocatalytic reduction of CO_2 . *Appl Catal B-Environ*, 2009, 89: 494–502
- 58 Liu Q, Low Z X, Li L, et al. ZIF-8/ Zn_2GeO_4 nanorods with an enhanced CO_2 adsorption property in an aqueous medium for photocatalytic synthesis of liquid fuel. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 11563–11569
- 59 Xie S, Wang Y, Zhang Q, et al. MgO- and Pt-promoted TiO_2 as an efficient photocatalyst for the preferential reduction of carbon dioxide in the presence of water. *ACS Catal*, 2014, 4: 3644–3653
- 60 Cheng X, Chen R, Zhu X, et al. Optofluidic membrane microreactor for photocatalytic reduction of CO_2 . *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 2457–2465
- 61 Cheng J, Zhang M, Wu G, et al. Photoelectrocatalytic reduction of CO_2 into chemicals using Pt-modified reduced graphene oxide combined with Pt-modified TiO_2 nanotubes. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 7076–7084
- 62 Sato S, Arai T, Morikawa T, et al. Selective CO_2 conversion to formate conjugated with H_2O oxidation utilizing semiconductor/complex hybrid photocatalysts. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15240–15243

Summary for “可再生合成燃料研究进展”

Progress on renewable synthetic fuels

Ao Xia^{1,2}, Rong Chen^{1,2}, Qian Fu^{1,2}, Xianqing Zhu^{1,2}, Xun Zhu^{1,2} & Qiang Liao^{1,2*}

¹ Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400030, China;

² Institute of Engineering Thermophysics, School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China

* Corresponding author, E-mail: lqzx@cqu.edu.cn

Since ancient times, energy has powered the development and transformation of human society. Every great progress of mankind has been accompanied by the improvement of energy utilization efficiency. In 2018, global energy consumption has reached 13.9 billion tons of crude oil equivalent, of which the proportion of fossil fuels is as high as 84.7%. Excessive exploitation of fossil fuels has led to energy shortage. On the other hand, utilization of fossil fuels has caused massive emission of pollutants such as carbon dioxide, SO_x, NO_x and heavy metals, which have raised serious environmental issues such as global warming, air pollution and seawater acidification. It is an urgent challenge to secure clean alternative fuel sources to ensure sustainable development of human society.

In June 2019, the China Association for Science and Technology (CAST) released twenty crucial scientific and engineering problems which are keys to technological and industrial innovation, among which renewable synthetic fuels production is considered as one of crucial problems. It states “use of renewable energy sources such as solar, wind and biomass to convert carbon dioxide to synthetic fuel molecules suitable for efficient and clean combustion, achieving the molecular conversion CO₂+H₂O→C_xH_y, and producing synthetic fuels such as methane, alcohol-ether fuels, alkane diesel, and aviation fuels”. There are a number of options for converting renewable energy sources to a variety of synthetic fuels; however, the optimal pathway for such a process has not yet to be defined.

Synthetic fuels may be derived from direct routes such as electrochemical synthesis and photocatalysis with direct catalytic reduction of carbon dioxide. Alternatively, synthetic fuels can be sourced from indirect routes via biomass accumulation and conversion process. It is well known that photosynthesis, which is a multi-step process combining light and dark reactions catalyzed by enzymes and usually takes place in land-based plants and aquatic algae, offers a green route for carbon dioxide fixation whilst producing oxygen and accumulating organic materials such as glucose polymers in term of biomass. Biomass can be converted to synthetic fuels either via biological fermentation by microbes and enzymes under an ambient temperature and pressure within a few hours to days, or via thermal conversion with or without catalysts under a high temperature within a few seconds to minutes. In the middle of the 19th century, exploring renewable synthetic fuels was established by human beings via anaerobic digestion of biomass to produce biogas (methane-rich gaseous fuel). After over 160 years of development, various routes were proposed to produce multiple types of renewable synthetic fuels. This paper reviews the developments in synthetic fuels production from renewable energy sources, with the main focus on photocatalysis, electrochemical synthesis, thermochemical conversion and microbial conversion pathways. The progress and challenges of use of renewable energy for converting carbon dioxide to various synthetic gaseous and liquid fuels, such as methane, alcohol-ether fuels, alkane diesel, and aviation fuels, are summarized and discussed. The future trends and research directions are also highlighted. This paper may offer some ideas and guidelines for clean and sustainable energy supply in the future.

renewable energy, fuel, photocatalysis, electrochemical synthesis, thermochemical conversion, microbial conversion

doi: [10.1360/TB-2020-0079](https://doi.org/10.1360/TB-2020-0079)