



碳酸盐加氢炼制源头碳减排技术

安哲^{1,2}, 路雅娴¹, 张健^{1,2}, 何静^{1,2*}, 段雪^{1,2}

1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

2. 衢州资源化工创新研究院, 衢州 324000

*通讯作者, E-mail: hejing@buct.edu.cn

收稿日期: 2024-08-09; 接受日期: 2024-10-08; 网络版发表日期: 2024-10-30

国家自然科学基金基础科学中心项目(编号: 22288102)资助

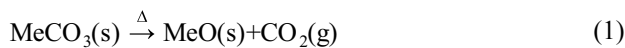
摘要 无机金属碳酸盐是地球储量丰富且分布广泛的无机矿物质资源, 广泛应用于建筑、冶金、化工等领域。碳酸盐热解是碳酸盐利用过程中的关键工艺环节, 大量排放CO₂。面对双碳挑战, 迫切需要创制变革性技术, 从源头上根本解决碳酸盐热解过程中的碳排放问题。本文重点介绍了碳酸盐加氢炼制研究进展, 包括碳酸盐催化加氢还原、碳酸盐自催化加氢还原以及碳酸盐热解共热耦合其他富氢物种转化等, 进一步结合本文作者团队的最新成果, 提出创制碳酸盐基合成气造气耦合重排放过程源头减排原创技术, 并对此技术的应用前景进行了展望。

关键词 白色碳石资源, 碳酸盐加氢炼制, 源头碳减排, 减排增效, 新源合成气, 自催化加氢

1 引言

白色碳石资源, 即无机金属碳酸盐, 是地球储量丰富且分布广泛的无机矿物质资源, 主要包括石灰岩(CaCO₃)、菱镁矿(MgCO₃)、菱铁矿(FeCO₃)和白云石(CaMg(CO₃)₂)等, 其储量在沉积岩中居第三位, 我国碳酸盐资源可探明储备量约600亿吨, 约为煤炭的1/3。碳酸盐作为主要原料广泛应用水泥、钢铁、耐火材料、陶瓷材料、有色金属冶炼等过程工业, 特别是国民经济的重要支柱产业——水泥工业, 每年约有28亿吨石灰岩用于水泥生产。碳酸盐热解是碳酸盐利用过程中的关键工艺环节, 大量排放CO₂, 如方程(1)所示。分别从CaCO₃、MgCO₃、CaMg(CO₃)₂出发, 经热解生产1吨氧化物, CO₂排放量高达0.8吨、1.1吨、0.9吨。以水泥行业为例, 碳排放主要发生在熟料生产阶段, 占水泥

生产碳排放总量的~95%, 其中, 熟料生产阶段CaCO₃高温(>900℃)分解的碳排放约占60%, 为CaCO₃分解提供热量燃料燃烧的碳排放约占20%^[1]。2021年水泥行业碳排放约12~14亿吨/年, 占全国碳排放总量的~14%。因此, 落实“双碳”目标, 以碳酸盐热解为代表的水泥、钢铁、耐火材料等重排放过程碳减排迫在眉睫, 关键在于降低碳酸盐热解过程的碳排放。

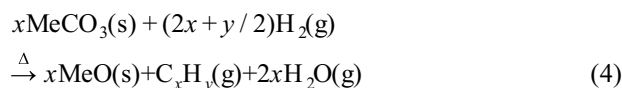
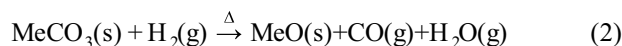


现行碳减排技术路径是对释放的CO₂进行碳捕集再转化利用或封存(carbon dioxide capture, utilization and storage, CCUS)^[2], 包括胺吸收法、膜分离法、钙循环法等^[3]。CO₂的捕集、转化涉及多次能量输入和能量损耗过程, 且由于CO₂分子结构特殊, 导致CO₂热力学稳定、动力学惰性, 需要外部提供较高能量才能实

引用格式: An Z, Lu Y, Zhang J, He J, Duan X. Carbonate hydrogenation refining to reduce the carbon emission from source. *Sci Sin Chim*, 2024, 54: 2083–2091, doi: [10.1360/SSC-2024-0177](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0177)

现活化, CO_2 转化利用产生的价值往往低于投入的能量价值, 甚至可能造成新的碳排放^[4]. 此外, 还可以通过水泥熟料生产过程工艺改进, 包括提高能源效率、使用替代燃料或替代原料等, 但其减排效果非常有限. 碳中和背景下, 过程工业面临第二次工业革命以来最严峻的挑战, 传统技术已难以满足碳中和提出的严苛要求及全新的应用场景. 国民经济诸多领域, 如重排放的冶金、钢铁、建材、化工等, 均面临“双碳”目标引发的颠覆性技术挑战. 应对“双碳”挑战, 就需要基于过程工业的核心化学化工原理发展变革性技术, 打破常规, 从产业链的源头创建新的技术体系. 因此, 迫切需要创制变革性技术, 从源头上根本解决碳酸盐热解过程中的碳排放问题.

碳酸盐加氢炼铁, 即碳酸盐加氢还原与碳酸盐热解共热, 可以有效降低碳酸盐的热分解温度, 与此同时碳物种在碳酸盐分解过程中直接转化为 CO 、 CH_4 以及 $\text{C}_2\text{-C}_3$ 碳氢化合物等气体产物, 可从根本上抑制 CO_2 的排放, 从而形成一条从源头上降低能耗与实现碳减排增效的变革性技术路线, 如方程(2~4)所示. 进一步还可将生成的 CO 、 CH_4 以及 $\text{C}_2\text{-C}_3$ 碳氢化合物等催化转化为绿色甲醇、绿色航煤等大宗/高附加值化学品. 与此同时, 碳酸盐加氢炼铁可大幅提升固相氧化物产物品质, 相比于传统碳酸盐分解产物, 比表面、硬度、颗粒度等方面均具有较大的优势, 对后续熟料烧成等应用具有促进作用. 碳酸盐加氢炼铁路线创制了一条碳酸盐基造气耦合重排放过程源头减排的碳资源高值化变革性技术, 有望形成一条不依赖于化石资源的全新的产业路径, 形成新的能源化工范式——白色碳资源化工(图1).



2 碳酸盐加氢炼铁

首先, 对碳酸盐直接分解与加氢还原这两种反应路径进行热力学分析. 以 CaCO_3 为例, 通过理论计算得到标准反应吉布斯自由能变($\Delta_r G^\theta$)和标准反应焓变($\Delta_r H^\theta$)随温度变化曲线. 当 $\Delta_r G^\theta=0$ 时, CaCO_3 加氢还原为 CaO 和 CO 的反应温度相比于 CaCO_3 直接分解为 CaO 和 CO_2 的反应温度由1101 K降至1064 K, 热解温度下降了约37 K, 从热力学角度证实了碳酸盐共热加氢还原的可行性. 进一步对比此温度下碳酸盐直接分解与加氢还原二者的 $\Delta_r H^\theta$, CaCO_3 加氢还原仍是一个强吸热反应, 且吸热量比 CaCO_3 直接分解增大23%, 因此, 需向系统提供更高能量密度以满足反应要求.

2.1 碳酸盐催化加氢还原

1968年, Giardini等^[5]在*Science*上报导了含有 CaCO_3 或 MgCO_3 的方解石、白云石、菱铁矿在高温高压 H_2 气氛下加氢生成碳氢化合物的过程, 实现了无机碳酸盐到有机碳制备的巨大突破. 此后, 碳酸盐加氢还原引起科学家的广泛关注, 考虑到碳酸盐热解需要较高能量, 很多报道通过外加催化剂将碳酸盐中的碳物种催化转化为 CO 、 CH_4 或 $\text{C}_2\text{-C}_3$ 碳氢化合物, 并通过能量耦合的方式降低碳酸盐热解温度.

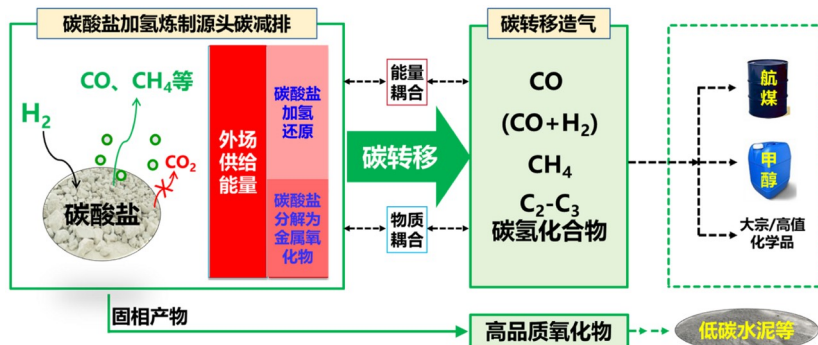


图1 (网络版彩图)碳酸盐加氢炼铁源头减排

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of carbonate hydrogenation refining to reduce the carbon emission from source.

第一种策略, 研究者直接将过渡金属颗粒与碳酸盐进行物理混合, 催化碳酸盐的加氢还原反应. Tsuneto等^[6]将商业Ni、Co、Fe、Pd、Pt、Cu过渡金属颗粒分别与CaCO₃进行机械混合, 常压固定床H₂气氛中进行加氢还原. 经检测, 气体产物仅有CH₄, 依据CH₄的生成速率, 反应催化活性排序依次为Ni>Co>Pt>Fe>Cu>Pd. 催化性能稳定, CH₄生成速率保持7天不变, 固体产物为CaO和Ca(OH)₂. 初步推测反应机理, H₂在过渡金属颗粒表面解离活化, H*物种溢流到CaCO₃表面反应得到CH₄, 而非CaCO₃热分解后释放CO₂再与H₂反应. Yoshida等^[7]制备得到了5 wt% Pd/CaCO₃及5 wt% Ir/CaCO₃, 并研究了二者在不同H₂分压、不同反应温度下的加氢还原性能. 研究表明, 单一CaCO₃在420℃以上加氢还原生成CO, 反应活化能为236 kJ mol⁻¹; 而5 wt% Pd/CaCO₃、5 wt% Ir/CaCO₃在300℃即开始加氢形成CH₄, 反应活化能分别降低至105、118 kJ mol⁻¹. 此外, 研究表明加氢还原起始反应速率依赖于H₂分压, 且随H₂压力的增加而增加, 并在足够高的压力下保持不变. 动力学研究表明Pd、Ir催化解离H₂, H*物种溢流至CaCO₃表面直接相互作用生成CH₄, 且后者为反应的速控步骤. 近期, Mesters等^[8]考察了商业售卖的过渡金属Ni、Co等金属催化剂催化MgCO₃加氢还原性能及反应机理. 惰性气氛下, Ni催化剂对MgCO₃的热解行为没有影响, 热解温度为350~450℃, 产物主要为CO₂; 在50% H₂气氛中, Ni催化MgCO₃的加氢还原反应起始温度为~310℃, 同时生成CH₄、CO₂的混合气体产物. 在较高H₂压力条件下(0.23 MPa), Co催化MgCO₃加氢还原, 可获得单一CH₄产物, 不产生CO、CO₂及其他碳氢化合物.

第二种策略, 将过渡金属阳离子通过掺杂的方式引入碳酸盐中, 在加氢还原耦合热解的过程中形成过渡金属催化活性位结构, 相比于金属颗粒的物理混合, 催化反应进行的更加充分. Reller等^[9]首次报道了掺杂Co²⁺、Ni²⁺和Cu²⁺的MgCO₃和CaCO₃在H₂气氛下的加氢还原反应. 加入催化剂后, 碳酸盐加氢还原起始温度相比于未掺杂碳酸盐显著下降150~300℃, 同时产物分布发生明显变化: Ni²⁺掺杂后, 主产物为CH₄, 选择性>90%; Co²⁺掺杂物种后, 产物主要为CH₄和CO; Cu²⁺掺杂后, 产物主要为CO和CO₂. 在此基础上, 该课题组详细研究了3d过渡金属Fe²⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Cu²⁺和4d过渡金属Ru³⁺、Rh³⁺、Pd²⁺、Ag⁺掺杂的CaCO₃在H₂气氛

下的加氢还原过程^[10]. 热重数据表明, 加氢还原过程分为两步: (1) 掺杂过渡金属阳离子在330~430℃下还原得到金属催化活性物种; (2) CaCO₃在>400℃的温度下开始分解, 生成CH₄、CO等. 其中, Fe²⁺、Cu²⁺、Ag⁺掺杂CaCO₃在H₂气氛中的分解温度为450~600℃, CO选择性>90%, CH₄选择性>1%; Co²⁺、Pd²⁺掺杂CaCO₃分解温度为400~580℃, CH₄选择性20%~70%; Ni²⁺、Ru³⁺、Rh³⁺掺杂CaCO₃分解温度为350~500℃, CH₄选择性>95%. 关联生成不同产物反应的热力学数据, 碳酸盐在低温下分解产物以CH₄为主, 而在较高温下分解产物以CO为主.

Jagadeesan等^[11]报道了不同Fe²⁺掺杂含量的CaCO₃(Fe_xCaCO₃, x=Fe/Ca摩尔比)常压上加氢还原反应, 首次将无机CO₃²⁻物种催化转化成C₁-C₃碳氢化合物. 400℃下, Fe₅CaCO₃获得23%的C₁-C₃碳氢化合物收率, 产物包括CH₄、C₂H₄、C₂H₆以及C₃H₈, 固体产品为铁金属、氧化物和碳化物颗粒. 随着Fe/Ca摩尔比增加, C₁-C₃碳氢化合物收率逐渐增加(图2), 其中C₂-C₃碳氢化合物产物选择性与费托合成中烃收率相近, 因此, 作者提出了类费托合成的催化机理: 碳酸盐分解为CO₂, 再进一步加氢还原为CO和碳氢化合物, 其中CO的形成至关重要. 此外, Fe活性中心颗粒大小对产物选择性起着重要作用, 颗粒越小烯烃产物选择性越高, C-C偶联产物选择性降低.

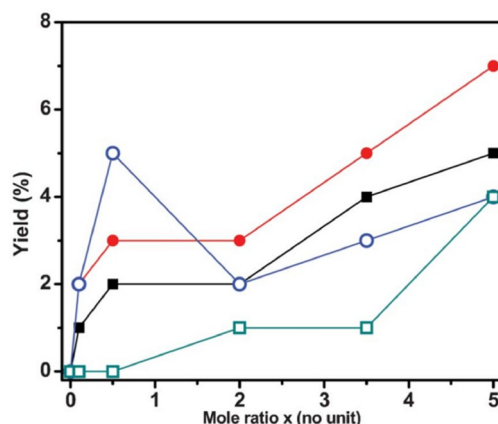


图2 (网络版彩图)碳氢化合物CH₄ (■)、C₂H₄ (●)、C₂H₆ (○)及C₃H₈ (□)产率随Fe/Ca摩尔比x的变化规律^[11]

Figure 2 (Color online) Variation of the yields (%) of different hydrocarbons such as CH₄ (■), C₂H₄ (●), C₂H₆ (○) and C₃H₈ (□) with the molar ratio x of Fe/Ca, at 400 °C [11].

2.2 碳酸盐自催化加氢还原

国家针对碳酸盐应用场景, 如: 水泥、耐材等制定了相关标准, 对产品金属氧化物中杂质组分含量设定了苛刻的限值要求, 防止在建筑使用过程中氧化物结构发生变化引起不必要的损毁、甚至建筑物坍塌造成人员伤亡. 通过外加过渡金属催化剂将碳酸盐中的碳物种催化转化为CO、CH₄或C₂-C₃碳氢化合物的策略, 通常无法将催化剂与金属氧化物固体产品进行有效分离. 因此, 大大限制了外加催化剂催化转化碳酸盐加氢还原的大规模工业应用. 不额外引入催化剂, 碳酸盐亦可直接在H₂气氛中加氢还原, 碳物种在碳酸盐分解过程中直接转化为CO、CH₄等. H₂的活化与碳物种的原位转化依赖于碳酸盐自身分解过程中形成的活性位点, 即自催化加氢还原.

1987年, Reller等^[9]探究了MgCO₃、MgCa(CO₃)₂和CaCO₃在不同气氛下(惰性/氧化性/还原性)的热分解行为, 发现相比于惰性气氛和氧化气氛, H₂气氛可将碳酸盐的热解温度降低约150℃, 同时生成CO (CO/CO₂≈10:1). 作者初步推断形成的CO是由逆水煤气变换反应还原CO₂得到的, 且CO的量随着碱土金属阳离子原子质量的增加而增加. 由于热解温度 ($T_{\text{MgCO}_3} < 530^\circ\text{C}$, $T_{\text{CaCO}_3} \approx 630^\circ\text{C}$) 和逆水煤气变换反应的吸热性质相关, 该反应在较高的温度下将平衡组成向产物CO移动. 作者进一步对比了CaCO₃在N₂和H₂环境中热解行为, 在H₂气氛中晶体结构发生明显的破坏, 初步推断H₂扩散到碳酸盐中, 在体相中H₂与CO₂直接反应, 形成的CO和H₂O的反向扩散比CO₂扩散进行得更快^[12].

Baldauf-Sommerbauer 等^[13]研究了FeCO₃在400~500℃条件下直接加氢到金属铁, 并减少了约60%的CO₂排放, 提出了FeCO₃在H₂气氛中形成铁的温控成核和扩散生长机制. 此外, 该研究团队进一步探究了MgCO₃在不同温度(475~505℃)和压力(0~1.2 MPa)条件下的加氢还原反应^[14], 经检测产物主要为CH₄和CO. 研究表明, 低温和高压有利于CH₄的形成, 中高温和低压有利于CO的生成. 在475℃和1.2 MPa条件下MgCO₃加氢反应, CH₄产率为38.6%. 文章进一步从热力学角度计算了反应的 $\Delta_r G^\circ$, 从理论上证实了在500±100℃时MgCO₃加氢生成CO和CH₄是可行的. 近期, 该课题组在*ChemSusChem*上发表了一篇综述文章^[15], 全面探讨了无机金属碳酸盐加氢在CO₂利用和

减排方面的潜力. 2022年, Wang等^[16]通过DFT计算初步研究了CaCO₃在H₂气氛中煅烧时原位转化为CO的机理. 研究结果显示, H₂的解离和CO₃*的氢化同时发生: H₂在CaCO₃表面Hollow-1位点被吸附解离, 随后解离形成的两个H原子分别被吸附在O-top-1和Hollow-1位点上, 形成了OH*以及HCO₃*, OH*的形成促使O原子从CO₃*分离, 生成的CO₂*进一步分解为CO和O*. 两个OH*相互吸引形成H₂O和O. 其中CO₃*加氢是该反应的速率控制步骤, 能垒为3.12 eV, H₂的解离活化使CaCO₃表面生成CaO的能垒降低了0.35 eV, 促进了CaO的生成.

以上相关研究已经初步证实碳酸盐加氢还原炼制可以降低碳酸盐的分解温度、减少CO₂排放, 同时可以将碳酸盐原位加氢到CO和CH₄等高附加值产物. 但目前的研究结果仅揭示了有限的反应现象, 尚未形成系统的科学认识, 更未形成实用技术.

近期, 段雪院士带领团队^[17]创新性提出了碳酸盐自催化加氢还原源头碳减排增效的原创思想, 碳物种在碳酸盐分解过程中直接转化为CO, 创制白色碳基新源合成气(CO+H₂)绿色制备技术, 同时从根本上解决水泥等行业碳排放问题, 实现重排放过程的减排增效. 首先, 针对CaCO₃及MgCO₃分别共热耦合氢气、甲烷等不同供氢分子的20余个体系, 从热力学角度, 理论上证实了碳酸盐共热自催化还原的可行性; 在理论指导下开展实验研究, 碳酸盐共热自催化加氢, 将碳酸盐热解温度降低了150℃以上(低至600℃), 产生的CO选择性达到了95%以上, 实现了近零碳排放CaO生产, 同时, 联产得到了高纯度的纳米级固体产品低碳CaO^[18], 进一步在工程化平台开展了百公斤级工程化验证.

该团队对CaCO₃加氢还原的反应机理进行了初步研究(图3). ¹³CO₂同位素交换实验证实了碳酸盐可以在较低的温度下直接氢化成CO, 在相对较高的温度下, CaCO₃热分解释放CO₂, 随后CO₂经逆水汽变换反应生成CO. 这种协同机制更好地促进了碳酸盐的原位共热还原. 进一步通过DFT计算了三种CaCO₃加氢生成CO可能的反应途径(图3a):

(1) 直接分解途径: H₂分子首先与CaCO₃晶体结构中的C-2O键相互作用, 然后连接C-2O键的化学键开始断裂; 最后, 通过直接分解CaCO₃得到CO:



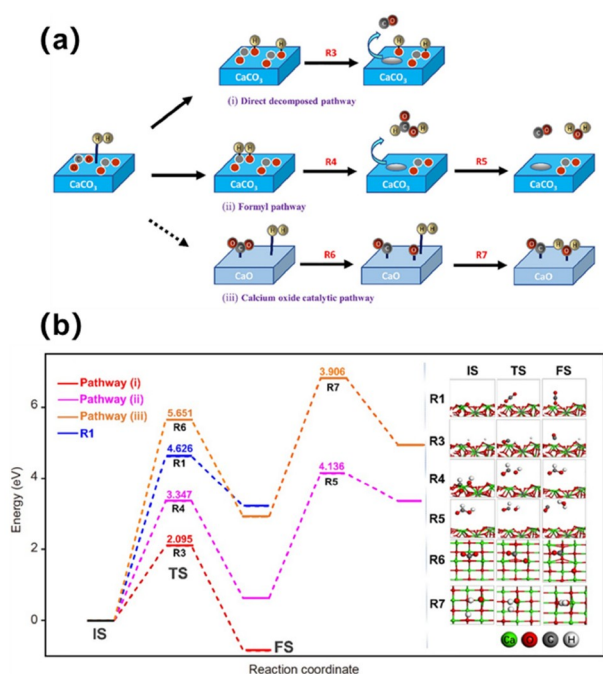
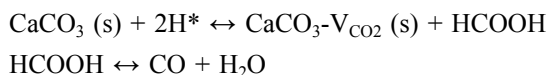


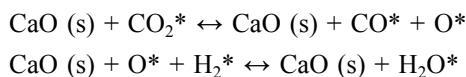
图 3 (网络版彩图) CaCO_3 在 H_2 气氛中分解产物 CO 形成的三种途径示意图(a)及对应的能量分布(b)^[17]

Figure 3 (Color online) (a) Three possible transformation pathways to generate CO in the decomposition reaction of CaCO_3 under H_2 and (b) the corresponding calculated energy profiles^[17].

(2) 甲酸途径: 当 $\text{C}-2\text{O}$ 键与 H_2 分子相互作用时, 首先产生甲酸中间体, 然后甲酸中间物质分解生成 CO 和 H_2O :



(3) 氧化钙催化途径: CaCO_3 首先分解生成 CaO 和 CO_2 , 然后 CaO 作为催化剂催化 CO_2 和 H_2 反应生成 CO 和 H_2O :



通过分析三种途径的速率决定步骤的势垒得出直接分解途径决速步能垒更低(图3b), 是生成 CO 的最有利途径. 从实验研究与理论计算印证了碳酸盐加氢炼制从源头上就不释放 CO_2 , 而是将碳酸盐的碳物种原位转化成 CO , CaCO_3 分解形成了自催化位点.

碳酸盐自催化加氢炼制源头减碳增效新技术, 具有如下特点和优势: (1) 实现源头碳减排, 变革现有工艺不生成 CO_2 , 根本性解决水泥工业等重排放过程碳排放问题; (2) 共热能量耦合降低过程能耗, 利用碳酸

盐热解过程产生的大量余热为还原过程提供能量, 无需额外提供热能便可实现碳物种有效转化; (3) 开辟一条全新的合成气造气途径, 现有合成气来源于煤炭、天然气等化石资源或生物质, 碳酸盐原位还原耦合碳转移制造新源合成气; (4) 进一步耦合新源合成气造气转化制化学品, 构建碳酸盐基合成气制绿色甲醇、 C_5 +烷烃、烯烃等技术路线, 不依赖化石资源; (5) 过程工业减排是长期的目标, 以此为研究背景, 以丰富且分布广泛的白色碳石资源出发构建碳酸盐基合成气造气耦合重排放过程源头减排技术, 有望在国家的支持下, 引领重排放工业面向双碳目标的技术创新.

2.3 碳酸盐热解共热耦合其他富氢物种重整

除 H_2 外, CH_4 作为另外一种典型的供氢分子, 亦可将碳酸盐在 CH_4 氛围下得到种类丰富的气体产物. 此外, CH_4 作为一种温室气体分子, 将碳酸盐在 CH_4 氛围下炼制具有经济可行、环保友好的特点.

1994年, Steinfield等^[19]首次提出用太阳能代替化石燃料来提供能量, 将 Fe 或者 CaO 的生产过程与合成气(CO 和 H_2)的生产结合起来, 用 CH_4 与 Fe_3O_4 、 CaCO_3 进行反应. 通过理论计算对 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CH}_4$ 、 $\text{CaCO}_3 + \text{CH}_4$ 两个体系进行了在不同温度、压力下的平衡组分的理论计算模拟, 然后通过实验进一步来确定动力学对最终产物组分的影响. 实验结果表明, CO_2 的排放量减少了10%, 初步证实了该耦合反应思路在技术上是可行的. 基于此, 该课题组^[20]提出了热中性联产 CaO 和合成气的方法将 CH_4 蒸汽重整和 CH_4 干重整反应等吸热反应与 CH_4 部分氧化放热反应结合起来, 设计出一个整体反应体系的热中性工艺, 在反应混合物中加入 H_2O , 生成 CaO 和合成气, CO_2 排放量减少~74%. 进一步发展了新型的太阳能反应器实验装置进行 $\text{CaCO}_3\text{-CH}_4$ 体系的反应, 在 900°C 条件下, CaCO_3 和 CH_4 的最高转化率分别能达到83%和38%, 实现了同一反应器里两个反应的耦合, 其太阳能转化效率可达7%~10%^[21].

2020年, Xiao等^[22]利用尿素水解法结合湿混法合成不同 NiO 含量的 $\text{NiO-CaCO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合吸附剂, 并分别在 N_2 和 CH_4 干重整反应条件下进行再生分解反应, 在实验室规模固定床反应器上验证了耦合反应强化 CaCO_3 分解反应的切实可行性. 结果表明: 当碳酸钙的

转化率达到90%时, 反应温度为740℃, 低于同样90%转化率的CaCO₃理论热分解温度824℃; 而且, CH₄干重整耦合CaCO₃分解反应产物中H₂:CO:CO₂ = 10:8.3:1, 经处理后能够用于费托合成制合成气, 耦合反应前, CaCO₃转化率为90%时, 分解时间为128 min, 耦合反应后, 达到相同的转化率所需时间仅为22 min, 即耦合反应使CaCO₃的分解速率提升了5倍以上。

近期, 段雪院士团队^[23]在碳酸盐CH₄氛围下炼制方面的工作取得了一些进展。首先, 通过理论计算发现, 相比于CaCO₃的直接热解, CaCO₃在CH₄氛围下热解能够使碳酸盐的热解温度降低约200℃, 提供了一种降低能耗的可能性。随后, 进行了碳酸盐在CH₄氛围下炼制的实验, 研究表明: 相比于CaCO₃惰性气氛下直接热分解, 在CH₄氛围下CaCO₃的分解温度确定下降了100~200℃, 与理论计算结果符合, 在CH₄氛围下, 利用碳酸盐受热时自身的自催化活化, 使其表面碳氧化物定向转化为CO。进一步向反应体系中加入O₂, 可将反应温度降低~300℃ (图4), 并防止金属氧化物上形成焦炭; CO₂选择性显著降低至仅15%, 同时产生了高价值的合成气产物(CO:H₂=1:3), 并为减少CO₂排放开辟了新的可能性。这些发现为推进传统加工行业的CO₂转化铺平了道路, 为减缓碳排放提出了可持续发展策略。

除了将碳酸盐炼制与CH₄干重整结合以外, 碳酸盐与其他富氢物种(如低碳醇等)同样可以进行上述重整反应。Collins-Martínez等^[24]将CaCO₃炼制过程与乙醇干重整过程结合, 将固体碳酸盐作为碳源进行重整, 可以得到合成气。热力学分析和过程模拟发现, 当温度高于750℃、CaCO₃/乙醇比例高于2.2时, 没有积碳的生成, 790℃可以得到最高产氢量2.95 kmol_{(H₂)/kmol_(EtOH)。Yu等^[25]在CaCO₃干重整过程中使用甘油/乙醇混合物作为氢供体生产合成气。CaCO₃引入了活性金属, 包括Ni、Fe、Co、Cu、Pt、Pd、Ru、Rh等, 制备双功能催化剂(M-CaCO₃), 应用于干重整过程。其中, Ni表现出与Pd相当的性能, 优于Co、Fe、Cu、Rh、Ru和Pt, 10wt%Ni-CaCO₃在甘油/乙醇条件下炼制, 甘油/乙醇的转化率约为100%, 合成气的选择性约为92%, H₂/CO比约为1.2。同时, CO₂浓度小于5 vol%。}

目前, 碳酸盐炼制共热耦合其他富氢物种重整制高附加值的路径, 还存在诸多的局限: (1) 为保证碳酸盐分解产物的品质, 需要解决高温下裂解产生的积碳对金属氧化物的影响; (2) 甲烷、低碳醇等氛围下的

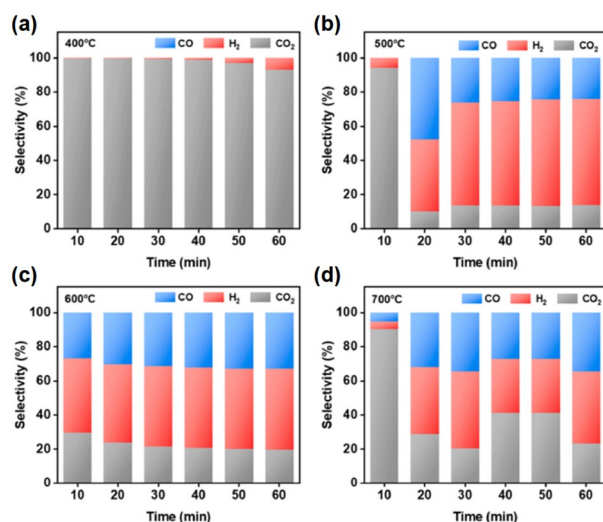


图4 (网络版彩图)MgCO₃在CH₄/O₂气氛中(a) 400、(b) 500、(c) 600以及 (d) 700℃条件下反应产物CO₂、H₂以及CO选择性随时间变化曲线^[23]

Figure 4 (Color online) The product selectivity of CO₂, H₂, and CO in thermal decomposition of MgCO₃ in CH₄ and O₂ atmosphere at (a) 400, (b) 500, (c) 600, and (d) 700℃, respectively ^[23].

碳酸盐炼制, 转化效率较低, 通过需要外加催化剂或利用光、电等多种外场强化, 提升反应效率和产品附加值。基于此, 碳酸盐炼制共热耦合其他富氢物种重整制高附加值的路径, 目前还不具备大规模应用的条件。未来对要实现甲烷、低碳醇等氛围下碳酸盐炼制的规模化应用, 应继续对该过程的机理进行深入认识和理解, 为碳酸盐共热耦合炼制提供理论依据。

3 绿氢-碳酸盐加氢还原技术模式探索

H₂条件下碳酸盐加氢炼制源头减碳增效技术是变革性减排增效技术, 然而, 氢从哪里来? 传统制氢路线所制备的H₂成本较高, 且会造成大量的CO₂排放, 限制了碳酸盐加氢炼制源头减碳增效技术产业化应用。因此, 使用绿氢, 即电解水制氢, 耦合碳酸盐加氢还原技术模式是具有潜力的技术模式, 但高成本是制约其发展的主要瓶颈。

基于此, Duan^[26-28]以及Shao课题组^[29,30]针对低成本绿氢获取, 为降低电解水制氢电能消耗, 提出电解水制氢耦合有机物(诸如甲醇、乙二醇、生物质平台分子等)氧化的创新思路(图5), 将电解水制氢与碳-碳键活化、碳-氢键活化、碳-氧键活化的工艺耦合, 大幅

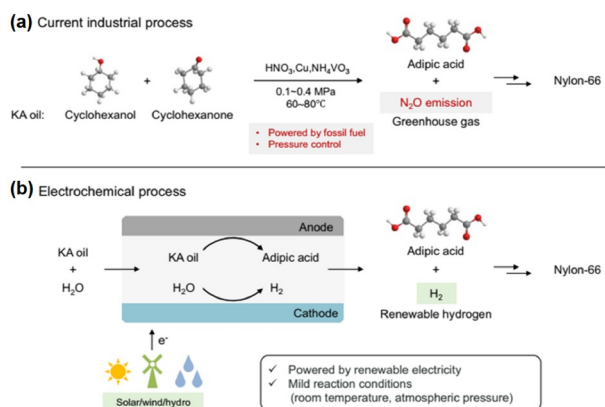


图 5 (网络版彩图)酮醇油氧化生产己二酸的示意图: (a) 现行工业路线以及 (b) 电解水制氢耦合酮醇油氧化路线^[27]

Figure 5 (Color online) Schematic illustration of the ketone-alcohol oil oxidation to produce adipic acid: (a) current industrial route and (b) proposed electrochemical route^[27].

提升产氢效率的同时, 联产的氧化产品进一步平抑了电解水制氢成本, 已实现电耗 $3.2 \text{ kWh/Nm}^3 \text{H}_2$, 成功破解了电解水制氢成本难题. 在科学研究的引领下, 该团队在催化剂/电极的可控放大制备、低能耗电解反应器件的设计优化、产物分离纯化等方面开展了全链条研究, 目前成功研发了首套千瓦级电解水制氢耦合氧化反应装置.

4 未来展望

碳酸盐基合成气造气耦合重排放过程源头减排技术, 突破国外技术壁垒, 顺势加快推动重排放工业减排增效, 并形成新学科方向: 白色碳石资源化工. 碳酸盐基合成气造气耦合重排放过程源头减排技术将有力推动与碳酸盐相关过程工业的变革, 解决传统重排放工业在 CO_2 转化及余热利用面临的经济瓶颈, 把国内过程工业低碳转型和上下游产品供应的低碳发展结合起来, 在国际上占领低碳发展领域的“制高点”, 在现有基础上进一步推进高新技术产业并提升经济效益和社会效益. 围绕这一研究方向, 目前仍存在诸多的科学与技术问题, 未来主要攻克的研究内容应重点包括:

(1) 建立碳酸盐热解过程的先进供热和自催化还原炼制原创技术, 虽然国内外在碳酸盐直接加氢还原领域已经取得了一定的研究进展, 但在原子、分子水平揭示碳酸盐共热自催化加氢原位转化碳物种与源头

减排机制, 仍处于初始阶段. 因此, 利用先进的原位表征技术如原位电镜、原位 X 射线衍射、原位红外、原位吸收谱结合近常压 X 射线光电子能谱等, 深入揭示其自催化加氢机制, 例如: 反应物分子的活化过程、表面碳物种的活化状态以及活性中间碳物种等, 为进一步调控催化活性相精细结构、实现碳物种低温高效转化、提高催化效率等形成指导.

(2) 创制碳酸盐基新源合成气造气技术, 碳转移耦合新源合成气转化制绿色甲醇、 C_5 +烷烃、烯烃, 源头减排同时增效. 目前工业合成气主要是由煤气化生产, 碳酸盐自催化加氢炼制是一种全新的生产合成气的路径, 其气体产物组成不同于传统煤基合成气, 可能随着供氢分子(H_2 、低碳烷烃、低碳醇等)的变化而变化的, 包含 CO_2 、 CH_4 、 CO 、 H_2 、 C_2 - C_3 碳氢化合物等多种气体, 杂质气体可能会引发复杂的副反应, 并影响催化剂的结构与稳定性, 进而影响反应的选择性和活性. 因此, 发展高密度、高分散、高取向催化剂, 创制碳酸盐基新源复杂合成气接力催化转化增效技术, 具有重要意义.

(3) 设计基于先进供热模式的新型反应器型式, 建立碳酸盐加氢炼制自催化还原制低碳水泥熟料、耐材等新技术体系. 一是现有固定床、流化床、旋转窑等反应器型式, 均难以适用于固体加氢还原过程, 因此, 需要设计新型的碳酸盐自催化加氢反应装置, 可以同时保证固体物料输送与演变、气固流动-传递需求、气-固充分接触反应的新型反应器; 二是现型燃料燃烧内供热模式, 燃烧过程本身产生 CO_2 , 用于碳酸盐加氢还原技术存在安全隐患, 因此, 需要建立不仅能够有效提供必需热量、还能确保本质安全和源头减排的先进加热技术, 例如太阳能、绿电、等离子体等先进模式供热. 基于反应器创新及工艺优化, 开展规模试验, 在建材、耐材、钢铁等重排放工业过程进行推广.

(4) 碳酸盐加氢炼制获得高品质金属氧化物, 除直接作为建材、耐材等, 还可应用于电石行业制备橡胶/树脂等, 将所得废渣、废料作为 CO_2 吸收剂形成碳酸盐, 进一步通过碳酸盐加氢炼制实现Ca循环, 前景更为广阔.

基于碳酸盐基合成气造气耦合重排放过程源头减排原创技术, 有望形成氢能工厂-化工厂-水泥/建材/电石厂等跨行业耦合的低碳化工过程, 过程耦合催生变革式行业模式.

致谢 段雪院士衷心感谢袁权先生在其成长道路上一路给予的指引和关怀。

参考文献

- 1 Fu LJ, Yang Y, Lu JH. China Building Materials Science & Technology, 2021, 30: 80-84 (in Chinese) [付立娟, 杨勇, 卢静华. 中国建材科技, 2021, 30: 80-84]
- 2 Atsbha TA, Yoon T, Seongho P, Lee CJ. *J CO₂ Utilization*, 2021, 44: 101413
- 3 Wang XY. Cement, 2021, 3: 1-7(in Chinese) [王新频. 水泥, 2021, 3: 1-7]
- 4 Fu HC, You F, Li HR, He LN. *Front Chem*, 2019, 7: 2296-2646
- 5 Giardini AA, Salotti CA, Lakner JF. *Science*, 1968, 159: 317-319
- 6 Tsuneto A, Kudo A, Saito N, Sakata T. *Chem Lett*, 1992, 21: 831-834
- 7 Yoshida N, Hattori T, Komai E, Wada T. *Catal Lett*, 1999, 58: 119-122
- 8 Mesters C, Rahimi N, van der Sloot D, Rhyne J, Cassiola F. *ACS Sustain Chem Eng*, 2021, 9: 10977-10989
- 9 Reller A, Padeste C, Hug P. *Nature*, 1987, 329: 527-529
- 10 Padeste C, Reller A, Oswald HR. *Mater Res Bull*, 1990, 25: 1299-1305
- 11 Jagadeesan D, Sundarayya Y, Madras G, Rao CNR. *RSC Adv*, 2013, 3: 7224-7229
- 12 Reller A, Emmenegger R, Padeste C, Oswald HR. *CHIMIA*, 1991, 45: 262-266
- 13 Baldauf-Sommerbauer G, Lux S, Siebenhofer M. *Green Chem*, 2016, 18: 6255-6265
- 14 Baldauf-Sommerbauer G, Lux S, Aniser W, Siebenhofer M. *Chem Eng Technol*, 2016, 39: 2035-2041
- 15 Lux S, Baldauf-Sommerbauer G, Siebenhofer M. *ChemSusChem*, 2018, 11: 3357-3375
- 16 Wang F, Li Y, Zhang C, Zhao J, Niu S, Qi J. *Fuel*, 2022, 329: 125402
- 17 Xue Z, Guo J, Wu S, Xie W, Fu Y, Zhao X, Fan K, Xu M, Yan H, Shao M, Duan X. *Sci China Chem*, 2023, 66: 1201-1210
- 18 Shao M, Xu M, Xie W, Xue Z, Li S, Wei M, Duan X. CN Patent, 202111018899.6, 2021-11-02
- 19 Steinfeld A. *Energy*, 1994, 19: 1077-1081
- 20 Halmann M, Steinfeld A. *Energy Fuels*, 2003, 17: 774-778
- 21 Nikulshina V, Halmann M, Steinfeld A. *Energy Fuel*, 2009, 23, 6207-6212
- 22 Xiao, H. Study on the reaction enhancement of the decomposition of calcium carbonate coupled with methane dry reforming. M. S. Dissertation. Hangzhou: Zhejiang University, 2020 (in Chinese) [萧蕙. 甲烷干重整耦合反应强化碳酸钙分解研究[硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2020]
- 23 Yin Q, Song H, Xue Y, Li Z, Liu H, Li Y, Guo J, Xu M, Yan H, Zhao Y, Duan X. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12: 111864
- 24 López Ortiz A, Pallares Sámano RB, Meléndez Zaragoza MJ, Collins-Martínez V. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 17172-17179
- 25 Dang C, Wu S, Yang G, Cao Y, Wang H, Peng F, Yu H. *J Energy Chem*, 2020, 43: 90-97
- 26 Li Z, Yan Y, Xu SM, Zhou H, Xu M, Ma L, Shao M, Kong X, Wang B, Zheng L, Duan H. *Nat Commun*, 2022, 13: 147
- 27 Li Z, Li X, Zhou H, Xu Y, Xu SM, Ren Y, Yan Y, Yang J, Ji K, Li L, Xu M, Shao M, Kong X, Sun X, Duan H. *Nat Commun*, 2022, 13: 5009
- 28 Yan Y, Zhou H, Xu SM, Yang J, Hao P, Cai X, Ren Y, Xu M, Kong X, Shao M, Li Z, Duan H. *J Am Chem Soc*, 2023, 145: 6144-6155
- 29 Yan Y, Wang Q, Hao P, Zhou H, Kong X, Li Z, Shao M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 23265-23275
- 30 Yan Y, Hao P, Fu Y, Chen W, Shi Q, Zhou H, Kong X, Li Z, Shao M, Duan X. *AIChE J*, 2024, 70: e18370

Carbonate hydrogenation refining to reduce the carbon emission from source

Zhe An^{1,2}, Yaxian Lu¹, Jian Zhang, Jing He^{1,2*}, Xue Duan^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² Quzhou Institute for Innovation in Resource Chemical Engineering, Quzhou 324000, China

*Corresponding author (email: hejing@buct.edu.cn)

Abstract: White carbonate resources, also known as inorganic metal carbonates, are abundant inorganic mineral resources widely existing on earth, widely used in fields of architecture, metallurgy, chemical engineering, and so on. The thermal decomposition of carbonates is a key process during the utilization, which inevitably releases the carbon dioxide into the atmosphere. Aiming at the goals of peak carbon dioxide emissions and carbon neutrality, it is urgent to create innovative technology to reduce the carbon emission from source in the thermal decomposition of carbonates. This paper focuses on the recent research progress of the thermal composition of carbonate *via* hydrogenation reduction, including the catalytic reduction of carbonates with added catalysts, the self-catalysis reduction of carbonates, and the thermal decomposition of carbonates coupled with the reduction under hydrogen-rich species. Based on the latest results of the carbonate hydrogenation refining in our research group, a new technology route on the preparation of the new source syngas from carbonate hydrogenation refining is put forward. Finally, the application prospect of the carbonate hydrogenation refining is discussed as well as the research focus in this field.

Keywords: white carbonate resources, carbonate hydrogenation refining, carbon emission reduction from source, emission reduction and efficiency improvement, new source syngas, self-catalyzed hydrogenation

doi: [10.1360/SSC-2024-0177](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0177)