

21 世纪能源资源转变对催化科学与技术发展的要求

王红娟, 祝丽丽, 彭 峰, 黄仲涛

(华南理工大学化学与化工学院, 广东 广州 510640)

摘要:介绍了 21 世纪催化科学与技术面临的挑战, 能源资源转变对催化学科的发展所提出的要求, 概述了生物质资源通过催化科学与技术的开发利用, 指出了生物质加工的技术平台, 对 21 世纪催化所面临的挑战、未来与方向进行了展望。

关键词:催化; 技术; 能源

中图分类号: O643.3

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2009)04-0006-04

Demands requests offer catalytic science and technology based on from the changes in energetic resources changing in the 21st century

WANG Hong-juan, ZHU Li-li, PENG Feng, HUANG Zhong-tao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The challenge that catalytic science and technology face in the 21st century is presented. The request for catalysis because of the changes of raw materials and resources is proposed. The exploitation and application of biomass through catalytic science and technology are reviewed. The technological platform of processing biomass is pointed out also. The challenges, the opportunities, and the future direction of catalysis in the 21st century are designated.

Key words: catalysis; technology; energy resources

1 21 世纪催化科学与技术面临的挑战

1.1 环境治理与保护的挑战

现在, 人类生存的自然环境日趋恶化, 表现在“温室效应”影响加大, 且逐年呈上升趋势。地球大气层已出现 2 个“大空洞”, 一个在南极, 一个在北美, 持续发展下去将使人类直接受到太阳紫外线辐射, 后果不堪设想。环境治理与保护是全球面临的巨大挑战之一。

1.2 新能源开发利用的挑战

人类赖以生存和发展的化石能源资源短缺, 预计全球石油资源还能维持不到 50 年, 而且对环境污染严重; 中国和美国的煤资源还可以持续 200 年, 但要变成洁净能源才能应用。发展醇基燃料、洁净煤燃料、生物能源、太阳能等都对催化科学与技术提出了新的挑战。现有的太阳能技术能量密度低, 随机性大, 具有间断性, 预计其大规模应用最早要到 2030 年以后。

1.3 材料科学发展的挑战

航天科学、空间科学、纳米科技的发展向材料科

学提出了众多新的要求。超高温材料、超低温材料、超高压高强度材料、超导材料、抗辐射材料、超薄膜材料、智能材料等不断被开发利用。材料科学的发展与加工制造又向催化科学与技术提出了挑战和要求。随着社会的发展进步, 人类生活也向高层次发展, 衣食住行都提出了新的要求, 医疗健康、新型组合药物合成、特种精细化学品的手性合成技术, 也都向催化科学提出了挑战。

2 通过催化科学与技术开发利用生物质资源

2.1 能源和化工原料的时代变迁^[1]

世界进入工业化时代以来, 人类社会对于资源的开发利用经历了 3 个不同的时代: 19 世纪的煤基能源和第一代煤化工; 20 世纪的石油基能源和石油化工; 21 世纪能源资源多元化, 就会形成资源多元化的化学工业。有怎样的能源资源就应有相对的化学工业。21 世纪前 30~40 年, 能源资源的构成仍会以石油、煤、天然气等化石资源为主, 化工应称之为第 2 代的煤化工, 或者天然气化工, 但是可再生资源将逐步走向前台, 逐步形成可再生资源化工。

收稿日期: 2008-12-10

基金项目: 广东省科技计划项目资助(2007A020100001-10)

作者简介: 王红娟(1975-), 女, 博士, 讲师, 研究方向为纳米材料与纳米催化, 020-87114916, cejhwang@scut.edu.cn。

2.2 可再生生物资源的化工利用

生物质主要通过图1所概括的过程转化为化工产品和液态燃料^[2]。

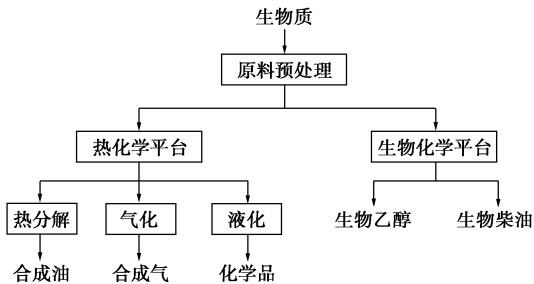


图1 生物质转化为化工产品和液态燃料

2.2.1 一级产物和二级化学品^[3]

生物质加工一级产物包括:碳水化合物,主要有纤维素(葡萄糖聚合物),半纤维素(戊糖聚合物),淀粉(葡萄糖聚合物),菊粉(果糖聚合物),蔗糖(葡萄糖与果糖);木质素(酚类聚合物);植物油/酯(脂肪酸和甘油);蛋白质(氨基酸聚合物);萜烯类。

生物质初级产物转化的二级化学品主要有: C₂ 板块,乙醇、乙烯; C₃ 板块,甘油、乳酸、丙二醇; C₄ 板块,琥珀酸; C₅ 板块,乙酰丙酸;芳烃,酚、呋喃、5-羟甲基呋喃,采用新的炼制步骤(生物炼制)加工后,芳烃板块可进一步转化成中间产物;丙烯醛;丙烯酸;呋喃基二羧酸。

2.2.2 甲烷和甲醇^[2]

从生物质或木质素生产甲烷有几种方法。传统的也是使用最广泛的方法是通过生物质的厌氧消化来进行转化,最初开发该方法的目的是为了除去液

体废物中的有机物。在这个缓慢的发酵过程中,多种菌类将生物质首先转化成有机物,然后再转化成甲烷。此外,甲烷也可以通过生物质在少量的氧或无氧条件下加热气化转化成合成气,合成气再进一步转化而获得。

生物甲醇最传统的方法就是木材高温蒸馏路线,采用这种方法,1 t 木材可以得到 0.25 t 的焦炭、30 kg 的乙酸、10 kg 甲醇和 60 L 焦油。由于副产物太多,该路线在经济上是不可行的。更可取的方法是前面提到的用生物质气化的合成气路线来生产生物甲醇。

采用生物转化来制备甲烷和甲醇的优点主要有:①化石类原材料也可通过微生物降解的过程来得到甲烷;②为化石燃料运输用的管路系统同样用来运输甲烷/甲醇;③甲醇可与基团结合转化为直链烷烃、烯烃、芳烃和有用气体;④甲醇可用作燃料和汽油替代品;⑤可用利用微生物将甲醇转化为基础化学品或精细化学品。

图2总结了从生物质/天然气经过甲烷来合成甲醇的路线图。

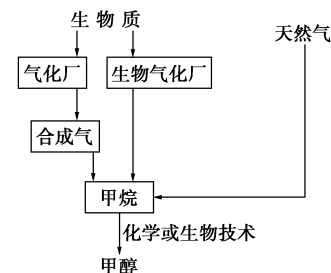


图2 生物技术生产甲烷和甲醇的可能技术路线

(上接第5页)

- [9] 国家统计局工业交通统计司,国家发展和改革委员会能源局. 中国能源统计年鉴 2000—2002[M]. 北京:中国统计出版社, 2004.
- [10] 国家统计局工业交通统计司,国家发展和改革委员会能源局. 中国能源统计年鉴 2006[M]. 北京:中国统计出版社, 2007.
- [11] 黄英超,李文哲,张波. 生物质能发电技术现状与展望[J]. 东北农业大学学报, 2007, 38(2): 270 - 274.
- [12] 冉国伟,张汝坤,冯爱国. 沼气发电技术现状分析及发展方向的探讨[J]. 农机化研究, 2006(3): 189 - 191.
- [13] 曾国揆,谢建,尹芳. 沼气发电技术及沼气燃料电池在我国的应用状况与前景[J]. 可再生能源, 2005(1): 38 - 40.
- [14] 庞云芝,李秀金. 中国沼气产业化途径与关键技术[J]. 农业工程学报, 2006, 22(S1): 53 - 57.
- [15] 王艳秋. 国内垃圾填埋气利用新途径:压缩制汽车燃料气[J].

中国沼气, 2004, 22(1): 33 - 34.

- [16] 孟昭满. 生活垃圾填埋产沼的提取净化利用[J]. 中国环保产业, 2007(12): 49 - 51.
- [17] 贺黎明,沈召军. 甲烷的转化和利用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [18] 朱全力,杨建,季生福,等. 改性 Mo₂C/Al₂O₃ 催化剂用于甲烷部分氧化制合成气[J]. 催化学报, 2003, 24(8): 590 - 594.
- [19] Dubey A K. Wet Scrubbing of Carbon Dioxide[A]. Annual Report of CIAE[C]. Bhopal(India), 2000.
- [20] Osaka Gas Co, Ltd. Absorptive Storage of Digester Gas [EB/OL] [2008 - 12 - 10]. <http://www.apec-vc.or.jp/e/modules/tinyd00/content/images/17000/biogas.pdf>, 2004.
- [21] Yin F X, Ji S F, Chen N Z, et al. Ce_{1-x}Cu_xO_{2-x}/Al₂O₃/FeCrAl catalysts for catalytic combustion of methane[J]. Catalysis Today, 2005 (105): 372 - 377. ■

甲醇可通过生物或非生物的过程进行生产,它既可作为能源,也可作为原料加工成其他产品。现在,甲醇每年的产量大约为 3 200 万 t,主要用于化学工业,其中 70% 转化成其他产品,如甲醛、甲基叔丁基醚(MTBE)和乙酸。

2.2.3 生物乙醇

在过去的几年里,由于政府补助,生物乙醇的产量迅速增长,全世界每年的产量超过了 3 000 万 t。生物乙醇主要用作混合燃料汽车的燃料和用于生产燃料的添加剂乙基叔丁基醚(ETBE)。生物乙醇的价格由于近年来石油价格的上涨也大幅度上涨。生物乙醇的主要应用如图 3 所示^[1]。可以预见,生物乙醇对于化学工业将会越来越重要。

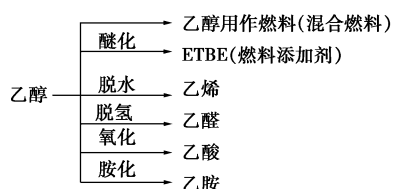


图 3 生物乙醇的应用

从生物质通过气化与氧气和水发生部分氧化来制备生物乙醇的技术路线如图 4 所示^[2]。其中生物质在气化前首先干燥、研磨成容易处理的均匀颗粒,湿度在 15% ~ 20%,然后,预处理的生物质被送入气化室,在那里进行混合,并在一定的压力下与氧气和水相接触,在气化室内,一部分生物质与氧气进行燃烧以提供气化过程所需的热量,气化的主要产物为 CO 和水,它们与剩余的生物质进一步反应,生成 CO 和氢气。该过程是一步气化过程,该反应过程,特别是在用生物质自身燃烧来提供气化热时,操作条件温和。但是,采用该过程来产生合成气存在一些技术问题,如:会有焦油和甲烷产生,从而使合成气的质量较差。于是常采用两步操作模式来进行。第 1 步是将预处理过的干燥生物质在 400 ~ 600℃ 无氧条件下进行破坏性蒸馏裂解,所得裂解气主要有 CO、氢气、甲烷、挥发性焦油、CO₂ 和水组成,剩余固体物质主要是焦炭;第 2 步是焦炭与氧在 1 300 ~ 1 500℃ 的温度下反应生成 CO 和 H₂,由于该反应是吸热反应,反应混合物可在几秒钟内降至 800℃。该过程也可采用 Carbo-V-Verfahren 工艺,采用该工艺,从生物质到合成气的转化效率几乎可高达 80%。合成气进一步转化得到甲醇,但在转化之前,合成气必须先进行净化,与从煤炭得到的合成气相比,从生物质得到的合成气中的硫和重金属的

含量要低得多。

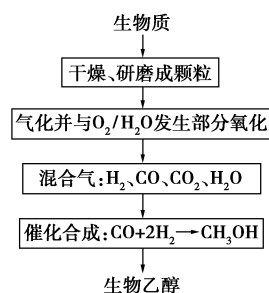


图 4 生物质通过气化与氧气和水发生部分氧化来得到生物乙醇

2.2.4 甘油

由于政府的支持,生物柴油产量有了大幅提升,在欧洲每年生产 300 万 t,这相应地带动了副产物甘油的生产,从而导致甘油的价格迅速下降,并使得甘油迅速成为潜在的化工原材料,例如,以甘油为原料生产乙醇和表氯醇的生产工艺过程正在探讨之中。

2.2.5 琥珀酸^[4]

自从证明琥珀酸对于人体新陈代谢具有正面影响,在人体内积累没有危害以来,琥珀酸就被广泛用于食品工业。目前,琥珀酸主要是从石脑油的 C₄ 馏分正丁烷/丁二烯经由顺丁烯二酐,经过化学过程生产得到,其年产量为 15 000 t/a,价格为 6 ~ 9 美元/kg。琥珀酸是 TCA 循环(三羧酸循环、柠檬酸循环)的中间物质,是厌氧代谢的发酵终产物之一,琥珀酸的衍生物每年具有成百上千吨的产量。

琥珀酸之所以能够作为最重要的化工原材料是由于它具有可行的生物生产技术,并且采用化学转化的方法可生产许多种化学产品,如图 5 所示。

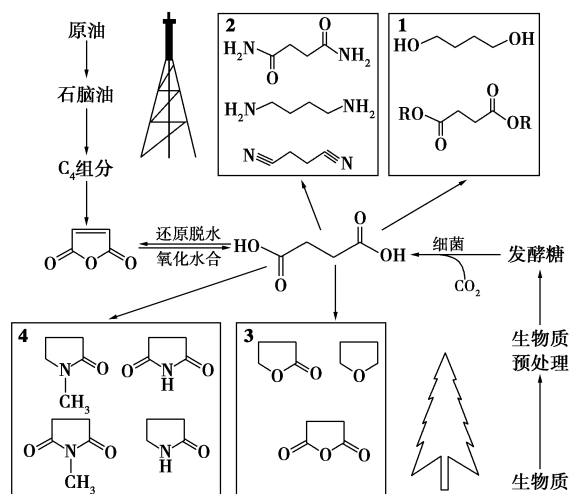


图 5 琥珀酸生产的可能路线以及从琥珀酸经过化学转化得到的其他衍生物

2.2.6 碳水化合物的利用^[5]

碳水化合物的利用包括:葡萄糖转化的化学品;木糖转化的化学品;甘露糖加氢的化学品;果糖转化的化学品。

2.2.7 多酚转化的精细化学品与专用化学品^[5]

多酚转化的精细化学品与专用化学品包括:酚的异构化产物;芪(又称为均二苯代乙烯)的催化转化产物;单宁的转化产物;木质素的氢解产物。

2.2.8 萜烯类的催化转化^[5]

3 生物质加工的技术平台^[3]

可再生资源转化为化学品、中间产物以及商品,最关键的技术包括:基因技术,材料科学,生物技术,催化技术(包括生物催化、均相和非均相催化)。

催化技术的设计开发应以智慧型修饰为主,如图6所示。

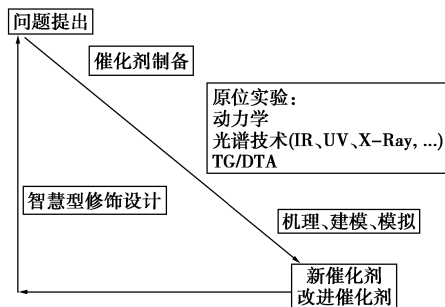


图6 智慧型催化剂的设计

其中包括4个关键性支柱:固态化学,化学反应工程,微观动力学模拟,表面科学。

4 21世纪催化科学与技术特点和发展方向^[6]

4.1 重点发展领域

重点发展领域包括如下几个方面:

(1)轻(短链)烷烃的活化与选择性氧化转化为有附加值的产品。由于烷烃没有 π 电子使得催化的活性位很容易捕获分子,因此,C—C键比C=C更能抵抗化学物质的进攻。第1个C—H键的活化是最困难的,所得产物比原物质更容易氧化。为达到合适的反应速率和热力学的原因,反应通常在较高温度下进行。所有这些都导致最终的选择性较低,正丁烷转化成马来酸酐的反应是一个例外,产品具有高的电子和构象稳定性。

(2)精细化学品的非均相催化:可使精细化学品的生产过程更具有可持续性。

(3)不对称催化:可模仿大自然中的催化。

(4)组合催化:可加速催化剂的开发与评价。

4.2 发展特点

首先,最重要的是要认识到催化是一门应用性的科学,它需要多个学科之间的协同作用,它的未来依赖于工业界和学术界,在对新构思、新方法、新技术长期共同认识的基础上,更加紧密的结合和相互作用。在这个过程中,工业界开发新的工艺过程,创造新的财富,学术界产生更多新知识。

其次,催化领域的重大发展变化应该出现在催化研究和应用方面。20世纪的催化被认为是涉及到化学、生物学、物理学、化学工程等多个领域的多学科的交叉科学。它解决问题和达到的目标常常通过这些学科的迅速加入和贡献来实现。应该认识到,在21世纪,催化将是一门多学科交叉和相互作用的科学,它的成就得益于多个学科同时协同作用、共同努力。

4.3 发展方向

21世纪催化的方向可以按照不同的时间段来进行总结和规划预测。

2001—2005年:分子筛催化剂用于精细化学品合成和医药品合成;固体酸代替液体酸用于精细化学品合成;采用生物催化的方法除去石油原料中的S、N和金属;广泛采用茂金属催化剂和其他催化剂用于聚合物的合成;化工原料从烯烃到烷烃的转变;采用催化燃烧来减少VOCs和NO_x的排放。

2005—2010年:纳米技术在催化剂制备中的应用;工程化酶在化学品和燃料生产中的应用;手性聚合物材料的开发;非均相催化用于精细化学品的不对称合成。

2010—2020年:以燃料电池为动力的交通工具的开发应用;高温有机-无机聚合物材料的开发应用;膜反应器和其他多功能催化反应器的开发应用;电催化剂和光催化剂的应用更加广泛;生物聚合物,如生物可降解材料与生物丝织品的开发。

2020—2040年:光催化水裂解与氢经济;催化抗体,生物仿生材料,人造酶用于精细化学品、医药品的合成;微生物、细菌工程用于精细化学品合成;在生物体内合成化学品。

由于催化剂和催化现象的复杂性,必须从众多的支撑学科中获得大量的信息,这些支撑学科包括:有机金属化学、固态化学与材料科学、表面科学、理论化学与物理、生物化学与仿生化学、化学反应与化学反应器工程、化学动力学与热力学。

(下转第11页)

油和煤化工行业的中间或终端产品,国际煤炭、石油、天然气、硫磺等原材料价格的下跌直接导致了化肥价格的下滑,化肥生产和流通企业库存商品价值缩水。自2008年7月份以来各种化肥价格都出现了不同程度的下降,其中2008年7—12月中旬尿素价格下降31.25%,64%国产磷酸二铵价格下降22.22%,55%磷酸一铵价格下降53.25%,进口氯化钾价格下降14.89%。

2.2 间接影响

2.2.1 产量增长率和需求量均出现不同程度的下降

自2008年9月世界金融危机波及中国实体经济以后,对中国化肥行业产生了较大的影响,化肥价格大幅下降,市场形势低迷。9月以后中国各种化肥单月产量都出现了不同程度的下滑。图1显示了近年来中国化肥生产变化趋势(数据来源于国家统计局)。

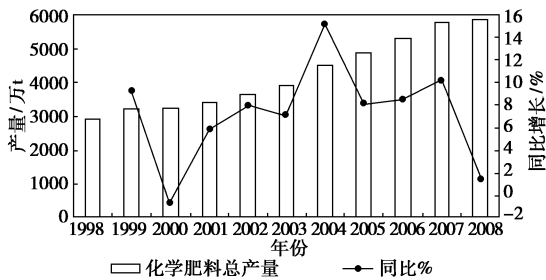


图1 1998—2008年中国化肥生产变化趋势

从图1可以看出,中国自2000年以后化肥产量连年快速增长,2000年化肥总产量3207.17万t,2008年达到5867.55万t,平均年增长率7.84%,受

金融危机的影响,2008年增长率仅为1.42%。

2008年下半年受金融危机影响,中国粮食加工业、养殖业、生物能源、农副产品的出口等都出现了不同程度的下滑,这都将间接地导致化肥施用量的下降。依据美国农业部预计,2008/2009年度世界粮食库存-消费比率将降至创纪录的低水平,略高于15%,世界粮食库存量将随着消费增量的下降而上升。

2.2.2 化肥生产成本回落

2008年9月以后,化肥的主要原料煤炭、天然气、原油、硫磺、磷矿石等均出现了不同程度的回落。从2008年9月初到2009年1月,进口硫磺到岸价从750~800美元/t降至55美元/t,降价幅度达92.90%,这不仅使硫磺和成品库存较大的磷铵生产企业流动资产严重缩水,也使得每吨磷酸二铵和磷酸一铵成本大幅回落。

2.2.3 化肥出口量减少

2008年中国化肥出口量较上年出现了较大幅度的下降,其中主要出口品种都出现了下滑,见表1。出口下降除关税上调之外的第2个重要因素就是国际市场需求萎缩,国际价格下滑引起的。

表1 2007—2008年中国主要化肥品种出口对比

万t(实物)					
年份	尿素	磷酸二铵	磷酸一铵	重钙	硫酸铵
2007年	525.70	197.14	193.43	110.55	105.19
2008年	435.97	81.69	101.61	98.24	67.48
增幅/%	-17.07	-58.56	-47.47	-11.14	-35.85

注:数据来源于国家海关。

(上接第9页)

尽管催化研究仍主要以实验研究为主,科学计算与理论的作用变得越来越重要。20世纪的催化研究是多学科的、以顺序的方式来进行,那么21世纪的催化将以交叉学科为主。催化化学及其应用的巨大进步将依赖于多个领域,不同学科间的协同作用和共同努力。重大成就依赖于工业界、学术界和公众组织之间不间断的紧密合作。可以预见,未来将不断涌现出过程的创新、技术的进步,从而使催化跃升到一个新的高度。

参考文献

[1] Diercks R, Arndt J D, Freyer S, *et al.* Raw material changes in the chem-

ical industry[J]. *Chem Eng Technol*, 2008, 31(5): 631-637.

[2] Muffler K, Ulber R. Use of renewable raw materials in the chemical industry-beyond sugar and starch[J]. *Chem Eng Technol*, 2008, 31(5): 638-646.

[3] Claus P, Vogel H. The roll of chemocatalysis in establishment of the technology platform "renewable resources"[J]. *Chem Eng Technol*, 2008, 31(5): 678-699.

[4] Bechthold I, Bretz K, Kabasci S, *et al.* Succinic acid: A new platform chemical for biobased polymers from renewable resources[J]. *Chem Eng Technol*, 2008, 31(5): 647-654.

[5] Maki-Arvela P, Holmbom B, Salmi T, *et al.* Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes[J]. *Catalysis Reviews*, 2007, 49(3): 197-340.

[6] Derouane E G. Catalysis in the 21st century: Lessons from the past, challenges for the future[J]. *CATTECH*, 2001, 5(4): 214-225. ■