



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113663623 B

(45) 授权公告日 2023.06.23

(21) 申请号 202010404233.3

C12P 39/00 (2006.01)

(22) 申请日 2020.05.13

C12P 7/54 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C10L 1/02 (2006.01)

申请公布号 CN 113663623 A

C12R 1/01 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.11.19

(56) 对比文件

(73) 专利权人 苏州科技大学

CN 104478656 A, 2015.04.01

地址 215009 江苏省苏州市高新区科锐路1号苏州科技大学

CN 106947688 A, 2017.07.14

CN 1580268 A, 2005.02.16

(72) 发明人 李长明 吴小帅

CN 101978042 A, 2011.02.16

CN 104024192 A, 2014.09.03

(74) 专利代理机构 重庆航图知识产权代理事务所(普通合伙) 50247

CN 102925492 A, 2013.02.13

Chong Liu等.Nanowire-Bacteria Hybrids for Unassisted Solar Carbon Dioxide Fixation to Value-Added Chemicals.《Nano Lett》.2015,第3634-3639页.

专利代理师 胡小龙

审查员 杨鹏远

(51) Int.Cl.

B01J 19/12 (2006.01)

B01J 8/00 (2006.01)

C12P 5/02 (2006.01)

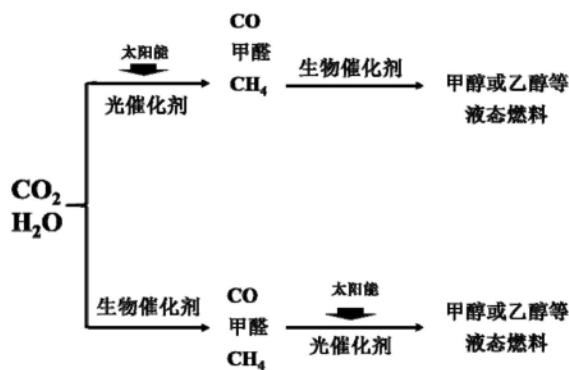
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

太阳能仿生催化的液态燃料的合成方法

(57) 摘要

本发明公开了仿生太阳能液态燃料的合成方法,利用太阳能将二氧化碳和水在光催化剂及生物催化剂的协同作用下高效转化为液态燃料的联合技术;通过将化反应和微生物电合成两种反应体系进行优势互补,利用太阳能装置实现二氧化碳向液态燃料的高效转化,最后将液态燃料通过燃料电池的使用将合成的液态燃料转化为电能和CO₂,实现碳的有效循环,有望解决所面临的能源危机及温室效应等环境问题,实现清洁能源的可持续发展。



1. 太阳能仿生催化液态燃料的合成方法,其特征在于:联合利用光催化反应和微生物电合成将 CO_2 转化为液态燃料,具体方法是利用光催化剂I将二氧化碳固定为中间产物,再选择能够利用中间产物的生物催化剂I将中间产物再通过微生物电合成转化为液态燃料;

或利用生物催化剂II通过生物电合成将 CO_2 转化为中间产物,再利用光催化剂II将中间产物进一步转化为液体燃料;

所述中间产物为 CO 、甲醛、 CH_4 中的一种或多种;所述液态燃料为甲醇、乙醇或酯类;所述生物催化剂I为能够将 CO 、甲醛、 CH_4 转化为甲醇或乙醇的微生物、生物酶或者仿生酶中的一种或多种,所述生物催化剂I包括甲烷氧化菌群、甲醇脱氢酶、醛糖还原酶;

所述生物催化剂II为能够将 CO_2 转化为 CO 、甲醛、 CH_4 的微生物、生物酶或者仿生酶中的一种或多种,所述生物催化剂II包括产甲烷菌或乙酸菌;所述乙酸菌为热醋穆尔氏菌(Moorellathermoacetica),所述产甲烷菌包括马氏甲烷球菌(Methanococcus)、甲烷八叠球菌(Methano-sarcina)、反刍甲烷杆菌(Methanobacterium);所述光催化剂I为能够将二氧化碳还原生成 CO 、甲醛、 CH_4 中的一种或多种的催化材料,所述催化材料为贵金属或非贵金属修饰的钒类化合物、Ti基化合物或石墨相氮化碳;所述光催化剂II为能够在室温条件下将 CO 、甲醛、 CH_4 转化为甲醇或乙醇等液态燃料的催化材料,所述催化材料为贵金属或非贵金属修饰的钒类化合物、Ti基化合物或石墨相氮化碳。

2. 根据权利要求1所述太阳能仿生催化液态燃料的合成方法,其特征在于:所述贵金属为Pt、Ag、Pd或Au中的一种或多种;所述非贵金属为Cu、Mg、Co或Ni中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述太阳能仿生催化液态燃料的合成方法,其特征在于:所述光催化剂I采用高温法和沉积法在 BiVO_4 基底材料表面掺杂Cu、Mg、Co或Ni非贵金属原子的催化材料;所述光催化剂II为Cu、Pt、Pb掺杂的聚合物氮化碳材料或者氧化硅负载过渡金属磷化物。

太阳能仿生催化的液态燃料的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及可再生清洁能源利用技术领域,尤其是利用太阳能将二氧化碳和水在光催化剂及生物催化剂的协同作用下高效转化为液态燃料的联合技术。

背景技术

[0002] 随着全球环境污染及能源匮乏等问题的逐渐加剧,寻求高效的清洁能源代替现有的化石能源是目前的研究重点。煤炭石油天然气等传统化石能源的大量消耗不仅带来能源储量的急剧减低,还引发了严重的环境污染问题,尤其是CO₂等温室气体的排放严重威胁了全球的生态平衡。如何减少大气中的含量,缓解温室效应并将其转化为清洁能源,实现可再生能源的高效利用已经引起了广泛的关注。近年来,利用均相和非均相催化氢化、无机光电催化以及热解等方法将CO₂进行活化的“碳捕获和利用”技术已经取得了很大的进步,实现了CO₂将转化甲烷、甲醇以及更长的碳链醇和脂肪酸酯聚合物等有机物。CO₂生物固定方法可以在温和条件下实现CO₂转化利用,相比于无机催化方法具有更多的优点,其中微生物电合成方法是目前的研究重点,目前已经实现了利用微生物电合成生产甲烷、甲酸、乙酸、丁酸等有机物。然而,对于微生物电合成方法而言,目前的合成效率还远远不足以使其在工业生产中大规模推广应用,其主要难点在于微生物固碳途径的代谢速率较低以及低效率的微生物胞外电子转移。为推动微生物电合成固碳途径的发展和实际应用,达到工业化的生产需求,除了改造微生物的遗传途径以及设计高效的电极材料之外,优化反应器设计以及联合利用多种能源生产手段提高转化效率是一种更加有效的手段。

[0003] 太阳能是公认的最清洁的能源替代来源,太阳能利用的形式主要有光伏、光热、绿色植物等形式。光催化有机合成能够利用太阳能实现有机物在常压下的转化,已经被广泛的应用在胺到亚胺类有机物、醇到醛类有机物等有机合成反应中,并且产物的选择性较好。然而,该有机合成的催化转化率都较低,要实现高效率的有机物合成仍然具有很大的挑战。最近,“液态阳光”概念的提出使得可见太阳光的应用场景得到极大扩容,其目的在于从阳光、二氧化碳以及水中提取可再生绿色液态燃料,将其转化为可存储、可运用的能量,但是“液态阳光”要在工业上实现大规模推广应用仍然有很多技术瓶颈需要突破。目前现有报道过光催化反应以及微生物电合成均能实现二氧化碳的转化再利用,有望在降低大气中二氧化碳浓度的同时将其转化为可利用的液态燃料,然而目前的转化效率都较低不足及在工业中大规模应用。综上所述,将两种反应体系进行优势互补,利用太阳能装置实现二氧化碳向液态燃料的高效转化,有望解决所面临的能源危机及温室效应等环境问题,实现清洁能源的可持续发展。

发明内容

[0004] 了解决上述技术问题,本发明将光催化剂及生物电合成两种反应体系进行优势互补,利用太阳能装置实现二氧化碳向液态燃料的高效转化,然后将液态燃料通过燃料电池的使用将合成的液态燃料转化为电能和CO₂,实现碳的有效循环(原理见图1)。

[0005] 为实现上述目的,液态燃料的合成过程设计为两条路线(见图2):

[0006] (1) 第一条路线:二氧化碳在光催化剂的催化下首先生成CO、甲醛、CH₄等中间产物。该步反应中,选择不同的光催化剂得到的主要产物不同,比如BiVO₄和氧化锌等催化剂主要把CO₂还原成甲烷、Ti基化合物主要可以把CO₂催化还原成甲酸等;再针对不同的中间产物合理选择微生物/生物酶/仿生酶催化剂对中间产物进一步催化生成甲醇和乙醇等液态燃料终产物;

[0007] (2) 第二条路线:先采用生物电合成的方法利用微生物/生物酶/仿生酶催化剂选择性地转化为CO、甲醛、CH₄等,比如梭状芽孢杆菌(*Clostritia*)能够作为多功能产酸菌,产乙酸菌(*Sporosuma* spp. 和 *Moorella thermoacetica*)能够将CO₂固定为乙酸等;再通过选择光催化剂将其转化为乙醇等液态燃料终产物。

[0008] 具体方案如下:

[0009] 仿生太阳能液态燃料的合成方法,联合利用光催化反应和微生物电合成将CO₂转化为液态燃料。

[0010] 本发明种,联合利用的具体方法是利用光催化剂I将二氧化碳固定为中间产物,再选择能够利用中间产物的生物催化剂I将中间产物天通过微生物电合成转化为液态燃料;

[0011] 或利用生物催化剂II通过生物电合成将CO₂转化为CO、甲醛、CH₄等,再利用光催化剂II将CO、甲醛、CH₄等转化为液态燃料。

[0012] 作为本发明优选的技术方案,所述中间产物为CO、甲醛、CH₄、甲酸中的一种或多种。

[0013] 作为本发明优选的技术方案,所述液态燃料为甲醇、乙醇等。

[0014] 作为本发明优选的技术方案,所述生物催化剂I为能够将CO、甲醛、CH₄转化为甲醇和乙醇的微生物、生物酶或者仿生酶中的一种或多种;所述生物催化剂II为能够将CO₂转化为CO、甲醛、CH₄等的微生物、生物酶或者仿生酶中的一种或多种。

[0015] 作为本发明优选的技术方案,所述生物催化剂I包括但不限于甲烷氧化菌群、甲醇脱氢酶、醛糖还原酶等;所述生物催化剂II包括但不限于产甲烷菌或乙酸菌;所述乙酸菌包括但不限于 *Moorella thermoacetica*,所述产甲烷菌包括但不限于马氏甲烷球菌(*Methanococcus*)、甲烷八叠球菌(*Methano-sarcina*)、反刍甲烷杆菌(*Methanobacterium*)等。

[0016] 作为本发明优选的技术方案,所述光催化剂I为能够将二氧化碳还原生成CO、甲醛、CH₄中的一种或多种的催化材料,所述催化材料为贵金属或非贵金属修饰的钒类化合物、Ti基化合物或石墨相氮化碳;

[0017] 所述光催化剂II为能够在室温条件下将CO、甲醛、CH₄等转化为甲醇或乙醇的催化材料,所述催化材料为贵金属或非贵金属修饰的钒类化合物、Ti基化合物或石墨相氮化碳。

[0018] 作为本发明优选的技术方案,所述贵金属为Pt、Ag、Pd或Au中的一种或多种;所述非贵金属为Cu、Mg、Co 或Ni中的一种或多种。

[0019] 作为本发明优选的技术方案,所述光催化剂I包括但不限于高温法和沉积法在BiVO₄基底材料表面掺杂Cu、Mg、Co 或Ni等非贵金属原子的催化材料;所述光催化剂II包括但不限于Cu、Pt、Pb等掺杂的聚合物氮化碳材料或者氧化硅负载过渡金属磷化物等。

[0020] 本发明的有益效果在于:本发明公开了仿生太阳能液态燃料的合成方法,其中包

括多种可再生清洁能源互补利用技术领域,尤其是利用太阳能将二氧化碳和水在光催化剂及生物酶催化剂的协同作用下高效转化为液态燃料的多重联合技术。本发明旨在将光催化反应和微生物电合成两种反应体系进行优势互补,利用太阳能装置实现二氧化碳向液态燃料的高效转化。首先,设计合成合适的光催化剂能够适应聚光太阳能的高能催化下实现有机合成的快速反应;其次,筛选微生物电合成反应中的微生物催化剂,能够选择性的将二氧化碳高效转化为甲烷、甲醛、甲酸等有机物,或者能够将甲酸,甲醛等进一步转化为乙醇以及酯类有机物;最后,有效组合光催化剂及微生物催化剂,并根据两者调整反应顺序,在太阳能的帮助下实现二氧化碳的快速固定转化以及液态燃料的高效生产。

附图说明

[0021] 为了使本发明的目的、技术方案和有益效果更加清楚,本发明提供如下附图进行说明:

[0022] 图1所示本发明实现二氧化碳固定转化为液态燃料再经由燃料电池转化为电能的循环示意图;二氧化碳和水在光催化剂和生物催化剂的作用下高效转化为乙醇等液态燃料,生成的液态燃料能够直接作为清洁能源来源被燃料电池所利用,实现了太阳能-化学能-电能的快速循环。

[0023] 图2所示液态燃料的合成过程设计路线图。

具体实施方式

[0024] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明,以使本领域的技术人员可以更好的理解本发明并能予以实施,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0025] 实施例1

[0026] 以 BiVO_4 为基底材料,采用高温法和沉积法将Ni、Mg、Cu等非贵金属原子掺杂在材料表面的材料作为光催化剂,以调整基底材料表面电子结构以改善其光电催化性能,进一步将该光催化剂在太阳光的照射下将二氧化碳转化为甲烷,实现在常温下二氧化碳的固定转化以及太阳能向化学能的转化;然后,再选用甲烷氧化菌群特异性地将上述得到的甲烷转化为乙醇,实现液态燃料的可持续生产。

[0027] 实施例2

[0028] 以 H_2/CO_2 为底物,噬氢型产甲烷菌为微生物催化剂在常温厌氧条件下将二氧化碳还原成甲烷,或者利用产乙酸菌(*Moorella thermoacetica*)能够将 CO_2 转化为乙酸等;再以Cu掺杂的聚合物氮化碳材料或者氧化硅负载过渡金属磷化物为光催化剂材料,将微生物电合成得到的甲烷或乙酸转化为乙醇等液态燃料,该实施例中生物电合成及光催化反应效率都随着催化剂的合理选择变得更高,能有效实现二氧化碳向液态燃料的快速转化。

[0029] 本发明实施例中,通过对光催化剂和生物催化剂的选择及反应顺序调整,参数调节包括:(1)太阳光强度:根据光催化剂对太阳光强度的耐受能力,范围在一个太阳光到十个太阳光之间;(2)反应器温度:受光照因素的影响,反应体系温度会逐渐升高,需要通过降温装置将整体反应体系控制在生物酶/仿生酶催化剂活性最高的范围内(一般为30-37℃);(3)中间产物对催化剂的毒害作用:中间产物及终产物浓度的升高会对催化剂的活性有一定的影响,为保证催化反应的持续,需通过接收装置对液态燃料终产物进行实时收集。

[0030] 上述二氧化碳固定转化为液态燃料的过程催化剂的活性和选择性都较高,能有效降低副产物的生成,生成的液态燃料也可以直接被燃料电池所利用,实现太阳能到化学能再到电能的快速循环转换。

[0031] 以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例,本发明的保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或变换,均在本发明的保护范围之内。本发明的保护范围以权利要求书为准。

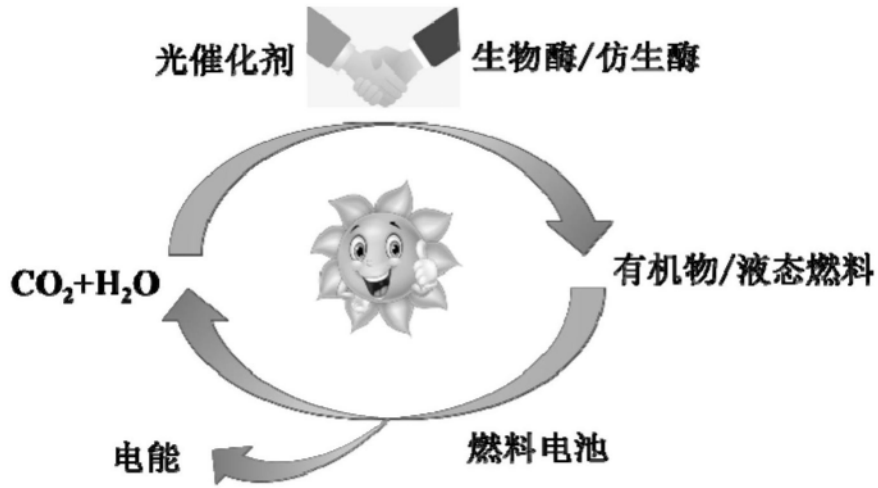


图1

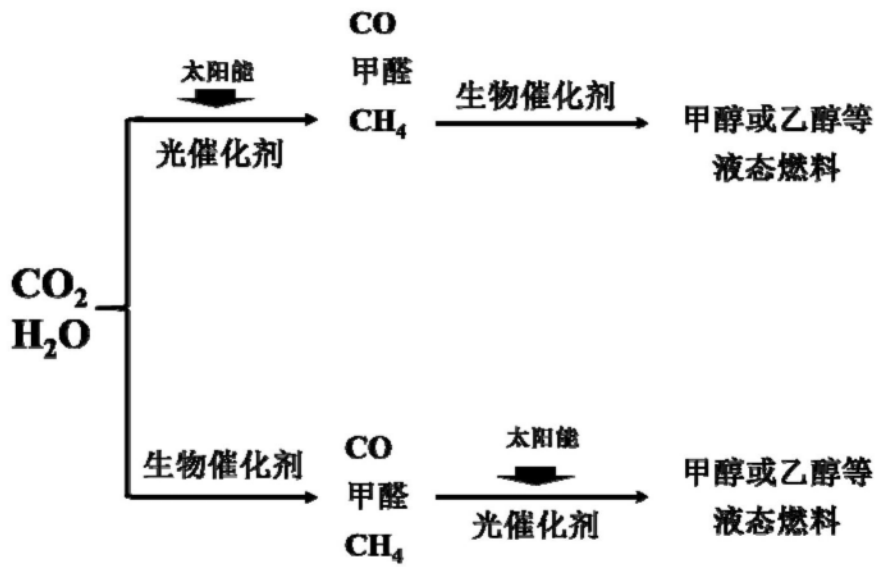


图2