Green Carbon Science: A Scientific Basis for Achieving ‘Dual Carbon’ Goal ——Academic Summary of the 292nd “Shuang-Qing Forum”

Zhicheng Liu¹, Xiaodong Yi², Feixue Gao^{2,*}, Zaiku Xie^{3,*}, Buxing Han⁴, Yuhan Sun⁵, Mingyuan He^{6,*}, Junlin Yang²

¹ State Key Laboratory of Green Chemical Engineering and Industrial Catalysis, SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China.

² Department of Chemical Science, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085, China.

³ China Petrochemical Corporation (SINOPEC Group), Beijing 100728, China.

⁴ Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China.

⁵ Low Carbon Energy Conversion Technology Center, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China.

⁶ Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, Department of Chemistry, East China Normal University, Shanghai 200062, China.

Abstract: This paper, based on the 292nd “Shuang-Qing Forum,” introduces the scientific concept of “green carbon science” and summarizes the current research progress, challenges, and future opportunities for carbon-neutral science and technology in China. Furthermore, there is scientific discussion on the path to realizing this, key scientific problems, and future research focus on carbon-neutral science and technology. It may provide a reference from which the National Science Foundation of China (NSFC) can formulate an action plan and funding scheme for basic research on carbon neutrality as a next step.

Key Words: Green carbon science; ‘Dual Carbon’ goal; Shuang-Qing Forum; Carbon neutrality science and technology; Fossil energy; Hydrogen energy; Renewable energy; CO₂ utilization

绿色碳科学：双碳目标下的科学基础 ——第 292 期“双清论坛”学术综述

刘志成¹, 伊晓东², 高飞雪^{2,*}, 谢在库^{3,*}, 韩布兴⁴, 孙予罕⁵, 何鸣元^{6,*}, 杨俊林²

¹ 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 绿色化工与工业催化国家重点实验室, 上海 201208

² 国家自然科学基金委员会化学科学部, 北京, 100085

³ 中国石油化工股份有限公司, 北京 100728

⁴ 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100190

⁵ 中国科学院上海高等研究院, 低碳能源转化技术中心, 上海 201203

⁶ 华东师范大学化学系, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062

摘要: 基于第292期“双清论坛”, 本文阐述了“绿色碳科学”理念的科学内涵, 综述了当前我国能源与材料科技领域低碳化科学技术的研究进展、相关挑战与未来机遇, 凝练了双碳目标的实现路径、关键科学问题、未来研究方向, 为自然科学基金委下一步制订碳中和基础研究行动计划与资助方案提供参考。

Received: December 20, 2021; Revised: December 20, 2021; Accepted: December 20, 2021; Published online: December 24, 2021.

*Corresponding authors. Emails: gaofx@nsfc.gov.cn (F.G.); xzk@sinopec.com (Z.X.); hemingyuan@126.com (M.H.). Tel.: +86-10-62327035 (F.G.); +86-10-59962215 (Z.X.); +86-21-52510411 (M.H.).

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

关键词: 绿色碳科学; 双碳目标; 双清论坛; 碳中和科学与技术; 化石能源; 氢能; 可再生能源; CO₂利用
中图分类号: O643.3

二氧化碳排放力争于2030年前达到峰值, 努力争取2060年前实现碳中和, 是以习近平同志为核心的党中央统筹国内国际两个大局, 经过深思熟虑做出的重大战略决策, 事关中华民族永续发展和构建人类命运共同体。双碳目标需要能源革命、技术革命、产业变革, 而关键环节是技术变革, 其重要基础是科学理论的突破。2021年9月13–14日, 国家自然科学基金委员会(以下简称自然科学基金委)第292期双清论坛在北京成功举办。论坛以“绿色碳科学: 双碳目标下的科学基础”为主题, 由自然科学基金委化学科学部、数理科学部、工程与材料科学部、交叉科学部和计划与政策局联合主办。中国石化集团公司谢在库院士、华东师范大学何鸣元院士和中国科学院化学研究所韩布兴院士共同担任论坛执行主席。李静海院士、侯增谦院士、彭苏萍院士、段雪院士、包信和院士、张涛院士、张锁江院士、刘中民院士、何雅玲院士、吴骊珠院士、施剑林院士、刘正东院士、苏宝连院士以及来自高等院校、中科院、中国石化、中海油、中国钢研、中国建材等共32家单位的40余位专家学者出席, 另有10余位专家在线参加。与会专家深入剖析了双碳目标下, 以“能源、工业、数字、二氧化碳捕集利用与封存(CCUS)”四大变革为核心的科技前沿, 凝练了变革性技术背后的关键科学问题和可能的解决途径, 为自然科学基金委下一步制定碳中和基础研究行动计划与资助方案提供参考。

1 “绿色碳科学”是实现双碳目标的科学基础

资源和环境是经济可持续发展的决定性因素。在应对全球气候变化的背景下, 碳基能源的增效减排及其合理利用关系到国计民生的大局, 多元、低碳、循环和绿色清洁是能源开发利用的必然趋势^{1,2}。近年来, 世界主要大国均不断发布和调整其国家层面的能源发展规划, 大力支持基于可再生能源、智能能源系统、安全核电、燃气及碳捕捉和封存技术(CCS)的多元能源架构建设。我国从十九大报告提出“建立健全绿色低碳循环发展的经济体系”到最近提出双碳目标, 从上到下正面临一场经济与社会变革, 将促进我国向绿色低碳转型升级。而其中, 科学技术基础将发挥先导和基石作用。

早在2011年, 我国科学家何鸣元、孙予罕、韩布兴等提出了绿色碳科学的理念^{3,4}。其定义是研究和优化碳资源加工、能源利用、碳固定、碳循环整个过程中碳化学键的演变和相关工业过程, 使化石资源利用引起的碳失衡最小化^{3–7}。绿色碳科学位居可持续发展、化石能源、二氧化碳的三元关系相互连贯中心点, 起到支撑与协调作用^{8,9}, 并在此基础上提供科学合理的“碳达峰”与“碳中和”解决方案。

绿色碳科学的目标是实现碳的中性平衡, 它是碳能源利用与CO₂排放两个矛盾体中实现碳的中性平衡的科学基石。应该辩证看待有关碳的问题, 其要素一是平衡, 二是循环。碳不可或缺, 没有碳、温室效应, 就没有生命和现代文明, 化石能源是当今世界能源与经济的基础; 但是, 化石能源的过度使用使CO₂排放不断增加, 也带来全球气候恶化的风险。

绿色碳科学的基础是对立统一的氧化还原化学。这构成了能源化学研究前沿, 包括氧化和还原相辅相成的碳能系统, 基于碳、氢、氧三元素及衍生的有机物、氢、二氧化碳、水等多种分子所组成的物质系统, 以及它们之间发生化学键演变而反应生成众多的分子。

绿色碳科学的发展可分为四个层次: 第一个层次是碳资源的优化, 就是碳的加工过程中以碳的原子经济性衡量并优化其能源与化工利用; 第二个层次强化生物质转化利用以尽量少用化石资源, 这相当于光合作用与化学过程相结合实现碳循环; 第三个层次以碳的化学循环补偿碳自然界循环, 包括CO₂的捕集和资源化利用; 第四个层次是可再生资源转化, 如开发利用可再生能源实现CO₂和水反应制备燃料与化学品的反应新途径。

当前, 绿色碳科学主要涉及六方面的科学问题: 分子活化形成反应中间体及其所决定的反应路径选择性; 氢和水及水中氢利用策略; 氧化还原新体系和新材料; 有效转化涉及的跨尺度传递; 二氧化碳、生物质化工及工程科学; 工程热化学等。

2 能源与工业材料行业的低碳科学技术研究进展综述

2.1 化石能源低碳化进展

采用绿色碳科学理念, 通过提高石油、煤、天然气的过程能效与转化利用率, 并加大天然气等

低碳资源开发力度等技术,可以促进实现传统化石能源低碳化。我国科学家提出了分子筛催化剂“超笼利用率”概念,在对双分子催化裂化反应机理、催化剂稀土离子调控、变径流化床反应工艺技术等系统研究的基础上,近年来解决了许多重油加工、清洁汽油生产、低碳炼化、多产烯烃等技术难题¹⁰⁻¹²。而按绿色碳科学原理分析,石油炼制过程在碳高效利用、碳氢优化分布、低碳化等方面仍有较大的改进空间。在石油化工生产基本有机化工品技术方面²,利用副产资源或生物基原料是一条可行的低碳路径,如以生物质乙醇为原料的乙苯生产技术,可以有效降低乙苯产品的碳足迹¹³。

煤化工的低碳化利用日益得到倡导和重视¹⁴,其中煤气化得到的合成气(H_2+CO)通过碳的成键合成燃料和化学品是重要的煤化工过程,其 CO_2 排放主要来源于水煤气变换(WGS)。其低碳化技术主要分两类,一类是合成气制含氧化学品,即在温和条件下合成高含氧量的燃料和化学品(醇、醛、酸和酯等)可大幅度降低碳排放^{15,16};另一类是低碳费托合成烃类化学品,如采用钴替代铁催化剂以避免生成大量WGS活性中心而减少 CO_2 排放¹⁷。特别是,氧化物与分子筛催化剂组合(OX-ZEO)¹⁸或接力催化¹⁹可以突破ASF分布的限制,实现一步高选择性合成目标烃类产品²⁰。

研究天然气直接转化的有效方法与过程已取得积极进展²¹。我国科学家制备了单中心低价铁原子镶嵌在氧化硅或碳化硅晶格的催化剂²²,实现了甲烷分子高温下经自由基偶联反应直接生成乙烯和其它高碳芳烃分子,产物的碳原子利用效率接近100%。此外,天然气与 CO_2 催化重整制合成气技术已完成中试并建立了工业示范装置^{23,24},低碳烷烃脱氢或选择氧化研究取得了新进展²⁵。

2.2 可再生能源及氢能研究进展

我国可再生能源发电装机总规模已居世界第一,但可再生能源发电波动性大、规模化并网影响电网稳定运行,亟需储能技术的支撑。目前全球的钠硫电池、锂离子电池、铅炭电池储能等技术已进入准商业应用阶段,液流电池储能、熔岩储热仍处于工程示范阶段,而压缩空气储能、飞轮储能、超级电容储能尚处于工程样机演示试验阶段,超导储能和氢储能则处于可行性研究论证之中^{26,27}。我国在电化学储能,尤其是锂离子电池、铅炭电池和全钒液流电池等方面的研发和应用处于国际先进水平。其中,全钒液流电池仍面临能量密度低、成本过高等挑战,在风电等大型储能领域尚处试验或示范阶段^{28,29}。

氢能是未来衔接电力系统灵活性调节、能源生产消费低碳化、绿色交通等多个领域的“桥梁”,其关键是如何高效获得绿氢。电解水制氢已受广泛关注,但高成本制约了其发展。目前主流的三类电解水制氢技术中³⁰,碱性水电解(AEL)成本最低、经济性好,已成功工业应用,但对可再生能源变化的适应性较低。质子交换膜纯水电解(PEM)与可再生能源的功率变化适应性更匹配,产氢纯度高、氢气压力大、占地面积小,是当前各国研究的主要方向,正在进行兆瓦级示范验证。虽然高温水蒸汽电解(SOEC)效率高,但最不成熟,仍处于实验室研发阶段³¹。此外,电解水的阳极析氧反应经历复杂的四电子反应过程,严重制约了产氢电能利用效率,因此,将析氢析氧过程与重要的工业合成反应耦合可显著提升两极反应的效率^{32,33}。

在核能方面,我国已建成全球首座商用规模的、第四代高温气冷堆示范核电站,使得核能利用更加安全、高效、经济,且可以实现模块化、小型化³⁴,后续有待与制氢、储能、热蒸汽、制合成气、电化学等工业过程结合。

在太阳能人工光合作用方面,我国科学家通过模拟光合作用系统PSI和系统PSII工作原理,开发了高效、稳定的可见光催化制氢制氧和二氧化碳还原体系³⁵;发展了提高光化学反应选择性、惰性键活化和人工光合成的新策略、新体系和新反应,创建“放氢交叉偶联”反应³⁶,在常温常压下实现了苯和氨气一步合成苯胺、苯和水一步合成苯酚反应路线。在工业研究方面,我国企业历经15年发展了微藻光合作用用于工厂的 CO_2/NO_x 减排和生产高蛋白生物质的新技术³⁷,解决了藻种选育、光生物反应器、 CO_2/NO_x 捕集、规模化养殖/采收等关键技术难题。

2.3 二氧化碳及生物质转化进展

以可再生能源制氢、再利用二氧化碳加氢合成甲醇的循环模式被科学界和企业界认为是应对油气时代过后能源紧缺问题的一条解决途径^{38,39}。我国科学家提出了以液态阳光甲醇为核心的低碳化路径⁴⁰,包含了太阳能光伏发电、电解水制氢和二氧化碳加氢合成甲醇这三个重要环节,其中电解水制氢和二氧化碳加氢制甲醇两项关键核心技术已取得创新突破⁴¹。此外,国内多家研究机构对 CO_2 与环氧化物环加成反应合成碳酸乙烯酯(EC)、再经醇解合成乙二醇的转化路线已达到国际领先水平,其中,离子液体催化 CO_2 转化制备碳酸二甲酯/乙二醇绿色工艺已在世界首套万吨级工业装置上实现应用⁴²。

基于水、CO₂、电催化的电化学系统是实现可再生能源与化石能源体系的共存与结合的关键技术。近年来,我国科学家在CO₂电还原的研究成果备受关注,例如,研究工业级电流密度的碱性膜CO₂电解器使电化学碳循环成为可能⁴³⁻⁴⁵,耦合阴极电催化还原CO₂(CO₂RR)和阳极氧化反应过程实现了有机分子阳极氧化并合成甲酸、乙醇酸等高附加值化学品⁴⁶。

生物质在绿色碳科学框架中起到承上启下的作用⁴⁷。生物质资源主要包括木质生物质、动植物油脂、淀粉等,其主要化学组成是碳、氢和氧,其中,木质纤维生物质来源丰富,每年全球产量高达2000亿吨,其资源化利用尤其重要。木质纤维素转化有三条路径⁴⁷⁻⁶¹。一是先生物质转化为合成气或甲烷,然后合成燃料或化学品。二是通过热裂解变成生物油,再加氢转化得到液体燃料或化学品;这两种热化学法的优点是原料普适性强、利用率高,缺点是转化温度高。三是水解法,先将木质纤维素分离成纤维素、半纤维素和木质素,然后分别转化利用。此方法的主要优点是操作条件较温和,可根据原料特性合成目标产品等,缺点是前处理分离过程复杂、原料利用率较低等。虽然生物质利用还有许多科学和技术问题有待解决,但发展潜力很大。

2.4 材料与冶金工业低碳化进展

建材行业碳排放主要来源于水泥生产,而水泥生产的碳排放主要来源于熟料烧成阶段,因此,降低水泥生产碳排放的重点是降低熟料烧成的化石能源消耗和降低石灰石的用量。降低化石能源消耗的技术途径有提高能源效率技术、替代能源技术,降低石灰石用量的主要技术途径有原材料替代技术、新型低碳水泥熟料技术⁶²。上述四类技术部分已相对成熟,如高效冷却技术、高效粉磨技术和余热发电技术等;部分处于研发和示范阶段,如大比例替代燃料技术、高贝利特硅酸盐熟料生产应用技术、高贝利特硫(铁)铝酸熟料生产应用技术等;部分仍处于技术模型研发阶段,如新能源(包括绿氢、光伏、微波、红外等)煅烧水泥熟料技术。CCUS是建材行业实现碳中和的“兜底”技术手段,与熟料煅烧过程结合的全氧燃烧后捕集技术被认为是最经济的碳捕集手段。

改革开放以来,我国在火电及电站装备、钢铁制造业的整体水平逐渐居于世界前列⁶³。我国钢铁生产工艺以“高炉+转炉”为主,流程长且以焦炭为主要能源和原料,直接导致钢铁位列制造业碳排放首位。除压减产能外,发展绿色钢铁冶金技术

势在必行。例如,以熔融还原炼铁为代表的非高炉炼铁工艺⁶⁴,由于不使用焦炭而具有低成本、低能耗、低碳、低排放等优点。此外,近年来一些以高温熔盐为介质的短流程冶金技术,如惰性阳极技术、熔盐电解冶金原位耦合固碳技术等正蓬勃发展^{65,66}。

3 未来的机遇与挑战

双碳目标将倒逼我国能源结构变革和产业结构调整,该进程中挑战与机遇并存。与会专家深入分析化石能源优化利用、可再生能源规模化发展和CO₂高效转化利用等领域涉及的能源科学基础,研讨我国双碳演进的阶段特征和科技需求,总结出实现双碳目标的四大主要路径。

化石能源优化利用是关键。即“低碳”路径,通过提高石油、煤、天然气的过程能效与转化效率,并加大天然气等低碳资源开发力度,构建智能炼化工厂,实现传统能源低碳化。围绕化石能源低碳化催化新技术,与会科学家提出了靶向催化、接力催化、等级催化等许多新思路,其核心思想是设计和利用反应的耦合、过程的耦合、热电光等能量的耦合。同时,需重视工程热化学和智能控制技术研究⁶⁷,推动实现工艺过程的节能降耗与高效低碳。

氢能高效获取和替代碳资源是核心。可再生能源发电具有不稳定的先天缺点,将可再生能源发电与氢能源结合,就会产生良好的效果;以氢能的形式进行储能,具备长时间、大规模、能有效运输等特性,足以应对季节性变化带来的储能需求。此外,可再生能源发电技术进步也使低成本制氢看到了希望。未来,低成本的氢气与煤化工、石油化工、钢铁冶金、水泥建材等工业过程结合,有望大幅降低传统工业过程的碳排放。氢能在实现未来碳中和方面将发挥重要作用,这需从发电、制氢到用氢的整个氢能源链协同。

可再生能源规模化利用是根本。即是“零碳”路径,改变对化石资源的依赖,加快可再生能源开发利用,开发高效太阳能与大型风电技术、储能技术、生物质转化利用技术等。其中,储能技术是推动可再生能源从替代能源走向主体能源的关键,需要部署大量的物理或电化学储能、储热、制氢与燃料电池研发和应用示范项目,使储能技术的发展和成为未来能源转型的支柱之一。另外,生物质资源转化利用是减小碳循环失衡的重要途径,需重视生物质分子的独特结构,在尽可能少断裂化学键的条件下制备高品质燃料和重要化学品。

CO₂处理与负碳技术是未来。即“固碳或负碳”路径,推进CO₂吸附与高效分离、CO₂捕集与封存、CO₂转化为高附加值的化学品或材料。目前全球每年有约2亿吨的CO₂化学转化为尿素、无机碳酸盐、CO、水杨酸、碳酸酯等化工产品,转化规模远不能满足碳中和目标的要求。因此,需研究开发大规模的CO₂资源化利用新技术,包括CO₂加氢制甲醇、甲烷或油品,CO₂-甲烷重整制合成气,CO₂-焦炭还原制CO,CO₂与环氧化合物反应合成有机碳酸酯、CO₂电催化合成化学品和燃料技术等。着眼长远,还需关注光催化转化技术、等离子技术等。这些过程的关键是开发新型催化材料,提高选择性和能量利用率。

总之,专家们的基本共识是走“从高碳到低碳,最终趋向碳循环乃至无碳排放”的道路,并且在碳达峰期、减碳期、碳中和期三个阶段有不同的侧重点:化石能源低碳化技术是碳达峰期突破的重点,可再生能源/资源利用与大规模CCUS技术将在减碳期和碳中和期实现突破。

4 关键科学问题的凝练

面向能源变革、工业变革、数字变革、CCUS技术等科技前沿,基于反应耦合、过程耦合、热电光等,研究物质平衡、能量平衡以及耦合调控机制,揭示碳、氢、氧化学键演变规律及其背后的科学问题——“绿色碳科学”。主要凝练了六个方面的科学问题。

一是工业过程低碳化问题。为了高效利用碳资源、优化碳氢分布,需要研究碳活性物种生成、传输等过程中反应中间体的演化规律与氢转移反应规律,揭示碳氢氧三元体系在氧化还原反应过程中的化学键转化、重组和演化规律,研究提高反应物催化转化率与产物选择性的调控方法等。

二是氢能源问题。为了高效转化可再生能源、低能耗断裂氢氧键制氢,需要研究大规模、低成本、高效的制氢、储氢、用氢等系列关键科学问题,解决电解水制氢过程相关的电极材料、膜材料、电解催化剂、阴阳极电解耦合、电堆设计制造等涉及的相关科学技术难题。

三是储能问题。需要研究储能技术基础理论、新型储能材料、系统建设等关键科学问题,研发低成本、大容量、长时间、跨季节调节的各种储能技术,并研究解决智能电网储能技术与系统层面的高效匹配,研究电化学储能的安全、消防和环保回收等相关科学技术问题。

四是生物质资源化利用问题。针对纤维素、半

纤维素和木质素等的氢键破坏、解聚、分离提纯与定向合成等关键科学问题,需要利用工程热化学研究生物质热解机制、生物质气化与分布式利用等,并研究高选择性裁剪生物质平台分子的碳碳键、碳氧键、羟基等催化材料与催化工艺,实现精准催化转化合成生物航空燃料及高附加值化学品等。

五是CCUS问题。针对工业装置尾气中CO₂的集中排放、捕集、吸附分离问题,需要研究CO₂高效活化与定向催化转化机制、化学工艺原理、CO₂电催化转化、与可再生能源耦合机制等。

六是信息大数据分析 with 工业人工智能控制问题。基于大数据分析、信息、区块链、人工智能等技术,需要研究流程工业碳排放的实时检测和动态监测、碳排放的智能预测和回溯、生产全流程智能低碳运行与协同优化。

5 围绕双碳目标的科学技术基础与未来研究重点方向

5.1 化石能源低碳利用的化学化工基础

石油炼制行业中催化裂化装置的碳减排非常重要,发展高效生产低碳烯烃的靶向催化裂化工艺,结合纯氧再生技术使再生过程的CO₂富集处理,有望优化产品结构,大幅度降低焦炭产率,实现CO₂近零排放。

在大宗石油化工化学品的生产中,基本有机原料的化学键演变与产物的提质纯化过程是主要的能源消耗与碳排放源,亟需发展副产资源高效利用、生物来源原料的催化技术等绿色低碳石油化工技术,以提高产品绿色化程度和降低碳足迹。

促进石油化工与煤化工融合是重要的节能减碳发展方向,如石脑油与煤基甲醇耦合制烯烃、煤化工与绿氢或储能过程融合、煤气化主产一氧化碳技术等。

研究合成气转化低碳化新技术,例如,利用中间体导向接力催化和光/电诱导C1分子可控C-C偶联等C1化学新策略,提高C1分子转化选择性;探索合成气经费托制烯烃(FTO)的低碳化新路线,突破反应平衡分布,抑制水煤气副反应甲烷生成。

5.2 二氧化碳资源化利用的催化基础

国际能源署预测,2050年CO₂化学用于能源载体和燃料的潜力约为每年3-6亿吨CO₂。其捕集与资源化利用,将在减缓气候变化、缓解化石燃料消耗、部分替代化石原料生产方式等方面发挥巨大作用。

CO₂资源化主要难题是它的碳氧双键活化困

难, 这种惰性气体特性使其资源化利用过程中要吸收大量的外部能量。而且, 现阶段CO₂排放虽然总量大, 但浓度低, 将其聚集的能耗大、成本高, 难以直接利用。在双碳目标牵引下, 未来能源结构中可再生能源比重将不断提高, 二氧化碳资源化利用与可再生能源制氢或其它含氢资源耦合非常重要。在发展CO₂加氢制甲醇技术的基础上, 采用经含氧中间体的双功能催化路线, 进一步拓展“液态阳光”的核心技术路线, 有望实现CO₂高效加氢合成碳中性液体燃料或乙醇、烯烃、芳烃等。另外, 富二氧化碳天然气超干重整制合成气以及耦合低碳烯烃氢甲酰化制高碳醇和耦合二甲苯甲醇制二甲苯的技术也是重要方向。未来大规模的CCUS技术突破是实现碳中和的关键之一, 需要研究开发节能减排新技术、负碳的CO₂高效活化与定向转化新技术、大规模的CO₂的集中排放-捕集-分离-转化-循环的工业新技术等。

5.3 绿氢工程及可再生能源利用的技术基础

随着未来可再生能源发电占比提高, 发展绿色氢能技术是实现碳中和的重要途径之一。氢是联系化石能源、可再生能源、高能耗工业的物质基础。高温固体氧化物电池(SOEC)制氢在三种主流技术中能量转化效率最高, 其电堆制造的材料与工程化技术是重要方向。随着高温气冷堆的核电技术的发展, 未来核电技术有待与制氢及工业碳减排过程结合。

围绕未来可再生能源电力的充分利用, 专家从电化学角度出发提出了广义氢能体系的概念和提升电催化选择性的表面化学场耦合电催化的学术思想, 并指出CO₂电解转化与电解水制氢、氢能燃料电池技术有望成为电化学氢能技术发展的新引擎。其中, 利用有机分子的阳极催化氧化替代氧气氧化, 有利于降低过电位, 促进CO₂还原制化学品和燃料; 将阴阳两极的析氢、析氧过程与重要的工业合成反应耦合, 有望实现高效电解水产氢与高附加值化学品的绿色合成。

风能、太阳能等可再生能源电力存在波动性、并网难的先天缺点, 而大规模储能技术是未来构建以新能源为主体的新型电力系统、实现双碳目标的关键核心技术。尽管目前已经开发出全钒液流电池、锌空气电池、锂(或钠)电池、液态金属电池等大规模储能技术, 但种类少、价格高、规模不够大, 不论科学和技术上都有待进一步研究发展。

针对未来太阳能的利用, 太阳能电池板未来可能向芯片发展, 开发先进的叠层光伏电池技术, 把硅电池和其他电池叠在一起、让光谱重合, 有望

提高太阳能利用效率。另外, 构建人工光合成系统, 开发高效、稳定、廉价的可见光催化制氢、制氧和二氧化碳还原体系, 创建“放氢交叉偶联”反应, 有望实现光化学反应的重要应用。

5.4 生物质资源转化利用的科学技术基础

生物质产量很大, 其高效转化利用是一项长期的任务。生物质制备液体燃料, 目前油价条件下只能小部分替代。现在的生物柴油技术相对比较成熟, 但它的原料非常有限。生物质能源系统的用能方式需要变革, 如采用分布式的方式。生物质作为碳氢氧资源, 具有特定的结构, 如何与大自然接力把生物质结构充分的利用, 通过催化手段、基于精准的剪裁等制得高附加值的化学品, 是值得大力研究的方向。将“脱氧”转变为“用氧”以实现“碳-氧联用”的生物质制备燃料与含氧化品及材料是重要方向。

从纤维素、半纤维素、木质素出发, 破坏氢键网络, 对碳碳键、碳氧键、羟基进行选择性的裁减, 可合成二元醇、二元酸、芳烃和酚类等。利用糠醛、乙酰丙酸等大规模原料, 可定向催化转化制备戊酸酯类含氧燃料, 以及制备芳纶等高端材料的呋喃二甲酸单体等。为减少航空业的碳排放, 需按阶段发展生物航油, 包括费托合成喷气燃料、生物油脂加氢制喷气燃料、醇基喷气燃料、生物炼制喷气燃料等。

5.5 工业过程的低碳、负碳路线

针对我国典型的高能耗、高排放的工业过程, 专家按行业分类提出技术发展规划及重点发展的行业先进绿色零碳/低碳技术。从全生命周期的角度考虑实现碳中和目标, 提出了熔盐电解原位耦合固碳技术, 与金属二次资源发生熔盐电解原位耦合反应固碳并释放氧气, 实现高性能碳化物产品制备。

对于我国钢铁和火电产业, 应走高质量、低碳化发展的道路, 推动研究低碳冶金等变革性技术, 有序发展电炉短流程工艺, 推动废钢资源回收利用技术体系建设。

建材行业80%碳排放来源于水泥生产。综合考量碳减排成本、技术可行性、资源可用性, 需求下降、能效提升、替代燃料、碳捕捉技术、新型水泥等是加速推动水泥建材行业碳减排的重要抓手。

在废塑料循环利用路径中, 热解法化学回收技术是当前可行的技术, 所生产的低杂质热解油可作为原油替代物去往炼化企业, 有望使碳足迹大大降低。

目前合成氨工业能耗高、碳排放量大, 但氨

也是氢的优良载体⁶⁸。因此,未来“清洁低压合成氨-安全高效储运氨-无碳用氨”的绿色技术路线有待研究发展和推行^{69,70}。

此外,通过大数据、人工智能、流程生产智能控制、区块链等数字化手段将系统地改变能源的整个产业链和生态体系⁷¹。

5.6 化学键构建的催化基础与理性设计

CO₂的资源化利用、绿氢生产和生物质转化利用都极大地依赖于开发更有效的多相催化过程以及发展更高性能的多相催化剂。这要求我们能够超越传统的“试错”范式,结合表面表征技术和理论模拟,从分子尺度到材料尺度理解催化,实现多相催化剂的理性设计。未来应研究发展能兼顾精度和效率、原位模拟多相催化过程的动力学新方法⁷²⁻⁷⁴。在此基础上,还应该注重原位下的理论分析,合理化大量微观基元反应和宏观催化性能的关联,以揭示催化剂的构效关系。

多相催化的复杂性一直是人们面对的巨大挑战,因此催化化学中的基本科学问题的探索必须依赖于从复杂体系中所抽取出的模型催化体系的研究⁷⁵⁻⁷⁷。未来,模型催化体系微观层次的研究有可能为催化化学发展带来新的视角和启示。

鉴于多相催化过程中反应耦合与过程耦合的复杂性,并借鉴大自然生物或人体系统的等级结构,未来需要发展“等级催化”⁷⁸,即构建组装多功能的活性位、孔结构,以提高系统的传热、扩散与催化反应效率。

6 思考与建议

对于基金委制定“面向‘双碳’目标的基础研究行动计划”,有如下建议:

(1)为了夯实绿色碳科学基础,引领和激发变革性技术出现,建议基金委设立包括“绿色碳科学:双碳目标下的化学化工、能源与材料科学基础”等若干跨领域的重大研究计划或重点计划群,并且按阶段、分重点持续投入、坚持研究。

(2)围绕双碳目标,面对能源与工业变革的复杂系统,面对多层次、多尺度及介尺度复杂性,探索知识体系的逻辑与架构,需要系统思维、变革科研方式,需要利用介尺度科学的方法与思路⁷⁹,突破复杂系统的创新瓶颈。

(3)构建产学研联动的内外部资源协同创新体系。建议成立碳中和战略研究中心,联合技术分析、产业分析、成本分析、大数据分析与市场分析,承担战略研究任务。建议促进示范基地和低碳发展的工业园区的建立,衔接石化、化工、建材、冶

金、核能、电力等行业,把过去各自分散的工厂集中,形成融合的技术链、产业链、区块链,并实现智能化的系统联控。

致谢:感谢为第292期双清论坛“绿色碳科学:双碳目标下的科学基础”作出贡献的40余位专家学者,以及相关的部门领导!感谢论坛执行主席、秘书组成员、论坛工作组和中国石化上海石油化工研究院的会务协办!

References

- (1) BP Energy Outlook: 2019 edition. Available online: <https://www.bp.com/en/global/corporate/news-and-insights/press-releases/bp-energy-outlook-2019.html> (accessed on 21 December 2021)
- (2) Xie, Z. K.; Liu, Z. C.; Wang, Y. D. *Sci. China-Chem.* **2014**, *44*, 1. doi: 10.1360/N032014-00155
- (3) He, M.-Y.; Sun, Y.-H. *Sci. China-Chem.* **2011**, *41*, 925. doi: 10.1360/032011-152
- (4) He, M.-Y.; Sun, Y.-H.; Han, B.-X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9620. doi: 10.1002/anie.201209384
- (5) He, M.-Y.; Sun, Y.-H.; Han, B.-X. *Chin. Sci. Bull.* **2015**, *60*, 1421. doi: 10.1360/csb2015-60-16-1421
- (6) Xie, Z. K. *Sci. China-Chem.* **2020**, *50*, 155. doi: 10.1360/SSC-2020-0012
- (7) Chen, L.-H. *Nat. Sci. Rev.* **2020**, *7*, 1759. doi: 10.1093/nsr/nwaa131
- (8) He, M.-Y. Green Carbon Science: Scientific Basis for the Efficient Utilization of Fossil Energy with Low Emission. Proceedings of the 15th National Congress on Catalysis of China, Guangzhou, China, 29 November 2010.
- (9) He, M.-Y. Green Carbon Science—Seeking Ways to Realize Carbon Neutral Balance. Proceedings of the 20th National Congress on Catalysis of China, Wuhan, China, 16 October 2021.
- (10) He, M.-Y. *Catal. Today* **2002**, *73*, 49. doi: 10.1016/S0920-5861(01)00517-X
- (11) Werther, J. *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 2022. doi: 10.1002/cite.201400117
- (12) Xu, Y.-H.; He, M.-Y. *Sci. China-Chem.* **2020**, *50*, 271. doi: 10.1360/SSC-2019-0137
- (13) Yang, W. M.; Wang, Z. D.; Sun, H. M.; Zhang, B. *Chin. J. Catal.* **2016**, *37*, 16. doi: 10.1016/S1872-2067(15)60965-2
- (14) Xie, K.-C. *Shanxi Energy Conserv.* **2009**, *1*, 1. doi: 10.3969/j.issn.2095-0802.2009.01.002
- (15) Wayland, B.; Fu, X. F. *Science* **2006**, *311*, 790. doi: 10.1126/science.1123884
- (16) Lin, T.-J.; Qi, X.-Z.; Wang, X.-X.; Xia, L.; Wang, C.-Q.; Yu, F.; Wang, H.; Li, S.-G.; Zhong, L.-S.; Sun, Y.-H. *Angew. Chem. Int. Ed.*

- 2019**, 58, 4627. doi: 10.1002/anie.201814611
- (17) Zhong, L.; Yu, F.; An, Y.-L.; Zhao, Y.-H.; Sun, Y.-H.; Li, Z.-J.; Lin, T.-J.; Lin, Y.-J.; Qi, X.-Z.; Dai, Y.-Y.; *et al.* *Nature* **2016**, 538, 84. doi: 10.1038/nature19786
- (18) Pan, X. L.; Jiao, F.; Miao, D. Y.; Bao, X. H. *Chem. Rev.* **2021**, 121, 6588. doi: 10.1021/acs.chemrev.0c01012
- (19) Zhou, W.; Kang, J. C.; Cheng, K.; He, S.; Shi, J. Q.; Zhou, C.; Zhang, Q. H.; Chen, J. C.; Peng, L. M.; Chen, M. S.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 130, 12188. doi: 10.1002/anie.201807113
- (20) Zhang, Q. H.; Kang, J. C.; Wang, Y. *ChemCatChem* **2010**, 2, 1030. doi: 10.1002/cctc.201000071
- (21) Schwach, P.; Pan, X. -L.; Bao, X.-H. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 8497. doi: 10.1021/acs.chemrev.6b00715
- (22) Guo, X.-G.; Fang, G.-Z.; Li, G.; Ma, H.; Fan, H.-J.; Yu, L.; Ma, C.; Wu, X.; Deng, D.-H.; Wei, M.-M.; *et al.* *Science* **2014**, 344, 616. doi: 10.1126/science.1253150
- (23) Fu, Y.; Sun, Y.-H. *Sci. China-Chem.* **2020**, 50, 816. doi: 10.1360/SSC-2019-0160
- (24) Zhang, T.; Liu, Z. C.; Yang, W. M. *Sci. China-Chem.* **2021**, 51, 154. doi: 10.1360/SSC-2020-0171
- (25) Wang, C. J.; Yang, B.; Gu, Q. Q.; Han, Y. J.; Tian, M.; Su, Y.; Pan, X. L.; Kang, Y.; Huang, C. D.; Liu, H.; *et al.* *Nat. Commun.* **2021**, 12, 5447. doi: 10.1038/s41467-021-25782-2
- (26) Ding, Z.-K.; Wang, W.-J.; Mi, H.-J.; Zhang, G.-P.; Liu, H. *Contemp. Chem. Ind.* **2020**, 49, 1519. doi: 10.3969/j.issn.1671-0460.2020.07.061
- (27) Wang, W. Y.; Zhu, H.; Gao, Z. P.; Li, H.; Li, B. J.; Meng, H. X. *Modern Chem. Ind.* **2020**, 40, 80. doi: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2020.10.017
- (28) Zhang, H.-M.; Zhang, Y.; Liu, Z.-H.; Wang, X.-L. *Prog. Chem.* **2009**, 21, 2333. doi: CNKI:SUN:HXJZ.0.2009-11-008
- (29) Zhang, H.-M. *Funct. Mater. Inf.* **2012**, 9, 7. doi: CNKI:SUN:GNCX.0.2012-04-007
- (30) Hauch, A.; Kungas, R.; Blennow, P.; Hansen, A. B.; Mogensen, M. B. *Science* **2020**, 370 (6513), 6118. doi: 10.1126/science.aba6118
- (31) Peng, S. P. *Int. J. Coal Sci. Technol.* **2021**, 8, 327. doi: 10.1007/s40789-021-00443-3
- (32) Xie, W.-F.; Li, H.; Cui, G.-Q.; Li, J.-B.; Song, Y.-K.; Li, S.-J.; Zhang, X.; Lee, J.-Y.; Shao, M. F.; Wei, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 7382. doi: 10.1002/anie.202014655
- (33) Song, Y. J.; Li, Z. H.; Fan, K.; Ren, Z.; Xie, W. F.; Yang, Y. S.; Shao, M. F.; Wei, M. *Appl. Catal. B-Environ.* **2021**, 299, 120669. doi: 10.1016/j.apcatb.2021.120669
- (34) Zhang, P.; Xu, J. M.; Shi, L.; Zhang, Z. Y. *Eng. Sci.* **2019**, 1, 20. doi: 10.15302/J-SSCAE-2019.01.004
- (35) Li, X. B.; Tung, C. H.; Wu, L. Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 10804. doi: 10.1002/anie.201901267
- (36) Huang, C.; Qiao, J.; Ci, R. N.; Wang, X. Z.; Wu, L. Z. *Chem* **2021**, 7, 1244. doi: 10.1016/j.chempr.2021.01.019
- (37) Qie, F. X.; Zhu, J. Y.; Rong, J. F.; Zong, B. N. *Bioresour. Technol.* **2019**, 292, 122037. doi: 10.1016/j.biortech.2019.122037
- (38) Olah, G. A.; Goepfert, A.; Prakash, G. K. S. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 487. doi: 10.1021/jo801260f
- (39) Olah, G. A.; Goepfert, A.; Prakash, G. K. S. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.
- (40) Shi, C. F.; Zhang, T.; Li, J. H.; Bai, C. L. *Joule* **2018**, 2, 1. doi: 10.1016/j.joule.2018.08.016
- (41) Han, Y. M. 20 years of Adhering to Innovation and Turning "Liquid Sunlight" into Reality—China Has Built a Thousand Ton Liquid Solar Fuel Synthesis Demonstration Device. Available online: <http://news.sciencenet.cn/htmlnews/2020/10/446954.shtml> (accessed on 21 December 2021)
- (42) Tian, X.; Zhang, X.-P.; Cheng, W.-G.; Huang, L.; Zhao, Y.-S.; Zhang, S.-J. *Comput. Appl. Chem.* **2010**, 27, 1059. doi: 10.3969/j.issn.1001-4160.2010.08.015
- (43) Yin, Z.; Peng, H.; Wei, X.; Zhou, H.; Gong, J.; Huai, M.; Xiao, L.; Wang, G.; Lu, J.; Zhuang, L. *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 2455. doi: 10.1039/C9EE01204D
- (44) Wang, Y.; Yang, Y.; Jia, S.-F.; Wang, X.-M.; Lyu, K.-J.; Peng, Y.-Q.; Zheng, H.; Wei, X.; Ren, H.; Xiao, L.; *et al.* *Nat. Commun.* **2019**, 10, 1506. doi: 10.1038/s41467-019-09503-4
- (45) Li, Q. H.; Peng, H. Q.; Wang, Y. M.; Xiao, L.; Lu, J. T.; Zhuang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 1442. doi: 10.1002/anie.201812662
- (46) Li, Y.; Wei, X.-F.; Chen, L.-S.; Shi, J.-L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 19550. doi: 10.1002/anie.202009854
- (47) Meng, Q.; Yan, J.; Wu, R.-Z.; Liu, H.-Z.; Sun, Y.; Wu, N.-N.; Xiang, J.-F.; Zheng, L.-R.; Zhang, J.; Han, B.-X.; *et al.* *Nat. Commun.* **2021**, 12, 4534. doi: 10.1038/s41467-021-24780-8
- (48) Meng, Q.-L.; Hou M.-Q.; Liu, H.-Z.; Song, J.-L.; Han, B.-X. *Nat. Commun.* **2017**, 8, 14190. doi: 10.1038/ncomms14190
- (49) Mei, Q.-Q.; Liu, H.-Z.; Shen, X.-J.; Meng, Q.-L.; Liu, H.-Y.; Xiang, J.-F.; Han, B.-X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 14868. doi: 10.1002/anie.201710736
- (50) Liu, Y.; Luo, C.; Liu, H.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3249. doi: 10.1002/ange.201200351
- (51) Dong, L.; Lin, L.-F.; Han, X.; Si, X.-Q.; Liu, X.-H.; Guo, Y.; Lu, F.; Rudić, S.; Parker, S. F.; Yang, S.-H.; *et al.* *Chem* **2019**, 5, 1521. doi: 10.1016/j.chempr.2019.03.007
- (52) Shao, Y.; Xia, Q.-N.; Dong, L.; Liu, X.-H.; Han, X.; Parker, S. F.; Cheng, Y.-Q.; Daemen, L. L.; Ramirez-Cuesta, A. J.; Yang, S.-H.; *et al.* *Nat. Commun.* **2017**, 8, 16104. doi: 10.1038/ncomms16104
- (53) Xia, Q.-N.; Yang, S.-H.; Shao, Y.; Gong, X.-Q.; Wang, H.-F.; Liu,

- X.-H.; Parker, S. F.; Han, X.; Yang, S.-H.; Wang, Y.-Q. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11162. doi:10.1038/ncomms11162
- (54) Wang, A.; Zhang, T. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1377. doi: 10.1021/ar3002156
- (55) Zada, B.; Chen, M. Y.; Fu, Y. *Sci. China-Chem.* **2017**, *60*, 853. doi: 10.1007/s11426-017-9067-1
- (56) Yan, L.; Yao, Q.; Fu, Y. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5527. doi: 10.1039/C7GC02503C
- (57) Huang, Y.-B.; Fu, Y. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1095. doi: 10.1039/C3GC40136G
- (58) Wang, H.-Y.; Xin, H.-S.; Cai, C.-L.; Zhu, C.-H.; Ma, L.-L. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 10646. doi: 10.1021/acscatal.0c02375
- (59) Ma, L.-L.; Wang, H.-Y.; Zhu, C.-H.; Liu, Q.-Y.; Tan, J.; Wang, C.-G.; Liang, Z. *ChemSusChem*. **2019**, *12*, 2154. doi: 10.1002/cssc.201900172
- (60) Liu, Q.-Y.; Wang, H.-Y.; Xin, H.-S.; Wang, C.-G.; Yan, L.; Wang, Y.-X.; Zhang, Q.; Zhang, X.-H.; Xu, Y.; Huber, G.W.; *et al.* *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3977. doi: 10.1002/cssc.201902282
- (61) Corma, A.; Torrea, O.; Renz, M. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6328. doi: 10.1039/C2EE02778J
- (62) Research on the Implementation Path of Carbon Peaking and Carbon Neutralization in Industrial Sector: Building Materials Industry Section. Available online: http://www.sinopecnews.com.cn/news/content/2021-02/24/content_1845213.htm (accessed on 24 December 2021)
- (63) Liu, Z. D. *Spec. Steel. Tech.* **2010**, *16*, 1. doi: 10.16683/j.cnki.issn1674-0971.2010.01.016
- (64) Li, F.; Chu, M.-S.; Tang, Y.; Liu, Z.-G.; Zhou, Y.-S. *Hebei Metall.* **2019**, *286*, 8. doi: 10.13630/j.cnki.13-1172.2019.1002
- (65) Zhang, L.-W.; Nie, Z.-R.; Xi, X. L.; Ma, L.-W.; Xiao, X. J.; Li, M. *Metall. Mater. Trans. B* **2018**, *49*, 334. doi: 10.1007/s11663-017-1125-3
- (66) Nie, Z.-R.; Liu, Y.; Sun, B. X.; Wang, Z. H.; Zuo, T. Y. *Mater. China* **2016**, *35*, 161. doi: 10.7502/j.issn.1674-3962.2016.03.01
- (67) Xu, G. W. *POD—Basis and Technology of Decoupled Thermochemical Conversion*; Science Press, Beijing, China, 2016.
- (68) Valera-Medina, A.; Amer-Hatem, F.; Azad, A. K.; Dedoussi, I. C.; Costa, M. *Energy Fuels* **2021**, *35*, 6964. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c03685
- (69) Jiang, L.-R.; Lin, J. X.; Wei, K. M. Research, Practice and Prospect of High Efficiency Ammonia Synthesis Catalyst. Proceedings of the 19th National Congress on Catalysis of China, Guangzhou, China, 14 October 2019.
- (70) Wang, X.-Y.; Peng, X.-B.; Chen, W.; Liu, G.-Y.; Zheng, A.-M.; Zheng, L.-R.; Ni, J.; Au, C.-T.; Jiang, L.-L. *Nat. Commun.*, **2020**, *11*, 1. doi: 10.1038/s41467-020-14287-z
- (71) Chai, T. Y.; Rong, L.; Ma, Q. Y. *Metall. Ind. Automat.* **2000**, *1*, 7. doi: 10.3969/j.issn.1000-7059.2000.01.002
- (72) Nørskov, J. K.; Bligaard, T.; Rossmeisl, J.; Christensen, C. H. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 37. doi: 10.1038/nchem.121
- (73) Chen, Z.; Wang, H.; Su, N.-Q.; Duan, S.; Shen, T.-H.; Xu, X. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5816. doi:10.1021/acscatal.8b00943
- (74) Chen, Z.; Wang, H.; Liu, Z.-Y.; Xu, X. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 3830. doi: 10.1021/acscatal.0c05070
- (75) Zhou, X.; Chen, F.; Wu, K. High Resolution Surface Analysis Technology based on Scanning Probe Microscope Coupling Thermochemical Transformation Basis and Technology. In *Advances in Chemometrics*; East China University of Technology Press: Shanghai, China, 2022.
- (76) Chen, H.-R.; Zhu, H.; Huang, Z.-C.; Rong, W.-H.; Wu, K. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902080. doi: 10.1002/adma.201902080
- (77) Zhou, X.; Shen, Q.; Yuan, K.-D.; Yang, W. S.; Chen, Q.-W.; Geng, Z. H.; Zhang, J.-L.; Shao, X.; Chen W.; Xu, G.-Q.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 554. doi: 10.1021/jacs.7b10394
- (78) Su, B. -L.; Sanchez, C.; Yang, X.-Y. *Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Bomedicine, Optics and Energy*; Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011.
- (79) Li, J.-H. *Engineering* **2016**, *2*, 276. doi: 10.1016/J.ENG.2016.03.001