

光热协同甲醇水蒸气重整制氢实验和 微观机理研究

闫翔昱^{1,2}, 吕布楚^{2,3}, 刘启斌^{2,3}

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 中国科学院工程热物理研究所, 100190, 北京; 3. 中国科学院大学, 100049, 北京)

摘要: 针对太阳能光热化学甲醇重整制氢中光热耦合效应及微观机理尚不清楚的问题, 采用光热化学和热化学反应对比的研究方式, 与微观实验相结合, 研究了光热化学甲醇重整中光和热的耦合效应, 探究了光和热在微观产物转化中的反应路径。研究表明: 在较低温度下, 光对氢气产率的提升具有促进作用, 当其与热化学达到相同氢气产率时, 光热化学反应温度降低, 造成这种现象的原因是光促进了水的分解、吸附态 HCOO^* 的生成以及碳酸盐的分解, 其中水在反应中的作用通过不同水醇比的实验得到了进一步验证; 随着温度的升高, 固定辐照度下光的促进作用逐渐降低, 这是因为光对碳酸盐物质分解的促进作用随温度升高而减弱。研究阐明了光和热的耦合效应, 分析了对应的微观机理, 为理解光热协同机理提供了理论基础。

关键词: 光热协同; 甲醇重整; 制氢; 微观机理

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202401007 **文章编号:** 0253-987X(2024)01-0081-08

Experimental and Microscopic Mechanism Investigation of Photo-Thermal Methanol Steam Reforming for Hydrogen Production

YAN Xiangyu^{1,2}, LÜ Buchu^{2,3}, LIU Qibin^{2,3}

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To address the limited understanding of the photo-thermal coupling effects and microscopic mechanisms involved in solar-driven photothermochemical methanol steam reforming for hydrogen production, a comparative study that compares the performance of photothermochemical reactions with thermochemical reactions is conducted, with the microscopic experiments complemented. This study aims to examine the synergistic effects of light and heat in photothermochemical methanol steam reforming and elucidate the reaction pathways of light and heat involved in the microscopic conversion of the reactants. The research findings reveal that, at relatively low temperatures, light has a positive influence on enhancing hydrogen yield. Compared to thermochemical reactions that achieve the same hydrogen yield, photo-thermochemical reactions operate at lower temperatures. The reason for the experimental observation is attributed to the facilitation of water decomposition, adsorbed HCOO^* formation, and carbonate decomposition by light.

tion of water dissociation, the generation of HCOO^* , and the decomposition of carbonate species facilitated by light. The importance of water in the reaction is confirmed through experiments involving varying water-to-methanol ratios. Furthermore, as the temperature increases, the promoting effect of light diminishes under a fixed light intensity, which is primarily attributed to the light's diminishing influence on the decomposition of carbonate species with increasing temperature. The study provides a clear understanding of synergistic effects of light and heat, and analyzes the corresponding microscopic mechanisms, thereby establishing a theoretical basis for understanding the photo-thermal synergistic mechanisms.

Keywords: photo-thermal synergistic effects; methanol steam reforming; hydrogen production; microscopic mechanisms

传统化石能源的利用带来了二氧化碳排放量增加、环境污染加剧等亟待解决的国际性问题,高效开发和利用以太阳能为代表的可再生能源刻不容缓^[1-4]。氢能是一种清洁且能量密度大的理想能源。最理想的氢气来源是水分解,但直接水分解所需的极高温度会带来能耗大、成本高等问题^[5-8]。将太阳能引入反应温度温和的甲醇重整反应体系,可以在中低温条件下将太阳能储存为氢气的化学能,这吸引了研究者的极大关注^[9-12]。当前,太阳能驱动甲醇重整制氢的主要方式是太阳能热化学,但太阳能向热能转化过程中存在着不可逆损失。而光热化学通过直接将光照引入反应体系,高能光子用于激发光生载流子,低能光子转化为热,将光化学和热化学耦合在化学反应中,实现了太阳能的全光谱利用。Li等^[10]发现了贵金属掺杂的 Pt-CuO_x 光热催化剂中存在异质结,对光生载流子的迁移和分离起到了至关重要的作用,得到了 $1.6 \text{ mol}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 的产氢速率。非贵金属 Cu 基催化剂因其优良的性能和低成本的优势被广泛应用于甲醇重整反应。Yu等^[13]制备了纳米 Cu/Zn/Zr 催化剂,发现在光热化学条件下,甲醇重整可以在低至 130°C 的温度下开始反应,并且具有比热化学条件下更优良的催化剂稳定性,得到了 45.6% 的太阳能-化学能转化效率。Sun等^[14]制备了新型 Cu-Zn-Ti 氧化物催化剂,并在光热化学条件下得到了更优良的性能,他们将光提高反应性能归因于光热协同体系中光生电子对 Cu 物质的原位活化。当前,甲醇重整反应中应用最广泛的是 $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (CZA) 催化剂,但针对该催化剂体系光热协同效应及微观机理研究较少。

本文通过对 CZA 催化的甲醇重整反应中的光热化学和热化学实验性能进行对比,研究光和热在反应中的协同效应。同时,结合原位红外实验,探索光和热的微观作用机理,并从微观产物的角度分析光和热起促进作用的反应路径。

1 实验系统

1.1 光热化学固定床实验系统

图 1 和图 2 分别给出了本研究所用的光热化学固定床实验系统的实物图和示意图。实验系统主要包括进料、光源、反应、冷凝和气体分析 5 个关键单元。进料单元包括甲醇水溶液注射泵、 H_2 和 N_2 进料和蒸发器 3 部分。注射泵将水醇比(水与甲醇的物质的量比)配制好的甲醇水溶液以固定流量通入蒸发器,甲醇水溶液经蒸发器气化后进入反应管中与催化剂接触并开始反应。 N_2 流量由质量流量计控制,其作用有两个:一是推动甲醇和水蒸气流动;二是作为内标气在色谱中用于尾气各成分的定量分析。光源单元是输入功率可调节的功率 300 W 的氙灯,用于模拟太阳光,光通过炉膛右侧的进光孔直接照射在催化剂表面。反应单元是自主设计的石英管,为增加受光面积,将反应管中部设计为片状。此外,为提升气流均匀性,对片状区域四角进行倒角。冷凝单元包括冷凝器和制冷机,制冷机持续提供 20°C 的冷水,在冷凝器中将未反应的甲醇和水冷凝成液。其余气体通入气体分析单元的气相色谱仪,然后进行气体成分和组成的定量分析。

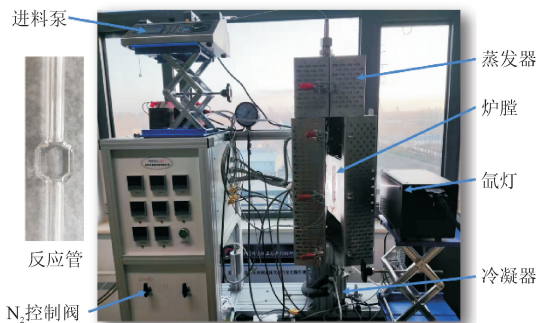


图 1 光热化学甲醇重整实验装置

Fig. 1 Experimental equipment of photothermochemical methanol steam reforming

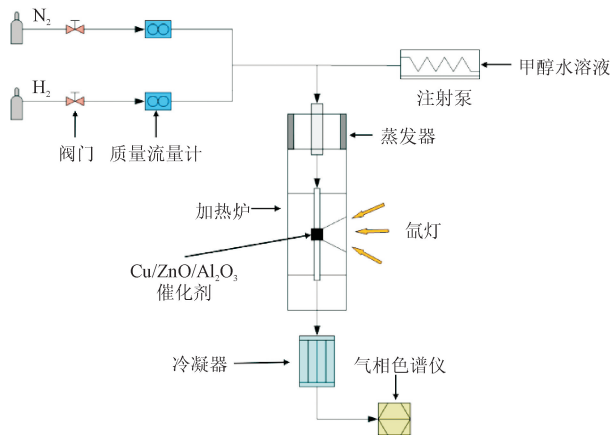


图 2 光热化学甲醇重整实验系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of photothermochemical methanol steam reforming system

反应开始前,反应管中的 CZA 催化剂需要被还原为 Cu、ZnO、Al₂O₃,本文所用的还原气氛为体积分数为 10% 的氢气和氮气混合气体。在光热化学实验中,驱动甲醇重整反应的能量由炉膛加热丝的热量和来自氙灯的模拟光源共同提供,热化学实验中所需能量仅由加热丝提供。光照射在催化剂上会导致催化剂床层和炉膛温度不一致,故本文将一根 K 型热电偶插入催化剂床层中间以精确测量实际反应温度。本文以热化学实验为对照组,控制光热化学的催化剂床层温度与热化学相同,将两种工况下同温度实验结果进行对比用于区分光的效应,并结合温度对反应性能的影响,得到光和热在甲醇重整反应中的协同作用以及规律。

1.2 原位红外实验装置

原位漫反射傅里叶变换红外光谱技术是测试固体材料表面活性吸附物质的主要方式^[15]。原理是:当接受红外光照射时,分子中不同的化学键或官能团会在不同频率发生受迫振动,原位红外光谱仪可以将信号记录下来,得到不同化学键或官能团的信息^[16]。通过这些化学键或官能团,可以揭示不同反应条件下微观物质的变化,得到关键参数在微观产物转化中的作用。

原位红外实验装置如图 3 所示。如图所示,将甲醇水溶液放置于洗瓶内,通过 N₂ 将甲醇和水蒸气带入反应池中进行反应。本文主要研究温度和光照两种关键参数,通过测试和对比不同工况下微观产物的变化趋势得到光和热作用的微观机理,并推导甲醇重整的反应路径。光热化学实验所需光源来自图 1 中的氙灯,通过光纤将模拟光加入反应池,照射在催化剂表面。

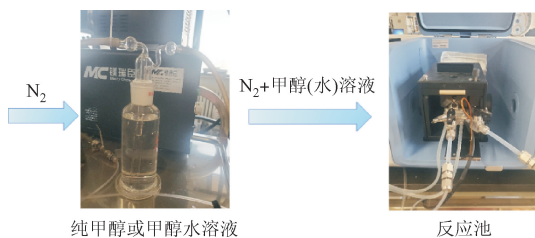


图 3 原位红外实验装置

Fig. 3 Experimental equipment of in-situ infrared tests

2 结果与讨论

甲醇重整中发生的主要化学反应为



氢气产率(Y)通过式(2)计算,氢气产率相对变化百分比(α)由式(3)计算,表示光热化学相对于热化学氢气产率的变化。 Y 和 α 的计算公式为

$$Y = \frac{n(\text{H}_2)}{3n(\text{CH}_3\text{OH})} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{n_p(\text{H}_2) - n_t(\text{H}_2)}{n_t(\text{H}_2)} \quad (3)$$

式中: $n(\text{H}_2)$ 表示产物氢气的摩尔流量, mol/min; $n(\text{CH}_3\text{OH})$ 表示进料甲醇的摩尔流量, mol/min; $n_p(\text{H}_2)$ 和 $n_t(\text{H}_2)$ 分别表示光热化学和热化学条件下产物中的氢气摩尔流量, mol/min。

2.1 甲醇重整中的光/热协同效应

光热化学甲醇重整的工艺参数主要包括辐照度、反应温度、水醇比和反应压力。光照为来自氙灯模拟的太阳光,由光功率计测得,氙灯提供的辐照度约为 8~18 kW/m²。反应温度的设定考虑了催化剂活性和抑制副反应两个因素。CZA 催化剂在温度 150~300 °C 有良好活性^[17],当温度超过 300 °C 时,催化剂活性急剧降低。同时,一氧化碳和二氧化碳甲烷化的副反应加剧,两个反应会大量放热,导致反应温度不可控。由于本研究的主要目的是对比热化学和光热化学反应的性能,不需要过高的温度,因此反应温度控制在 150~240 °C。水醇比的设定主要考虑甲醇的转化,水与甲醇在式(1)中物质的量比为 1,可见提高水的加入量有利于甲醇更充分地转化,但过量的水会消耗更多的热量,不仅无法促进甲醇进一步转化,还会造成能源浪费。已有研究^[18]表明,最佳的水醇比应控制在 1.6~2.0,因此本文选择水醇比为 1.75 作为代表性工况。降低压力有利于反应正向移动,但过低的压力会使得甲醇和水蒸气气体密度降低,造成反应不充分,因此本研究中反

应压力设定为常压(101 325 Pa)。相关实验参数取值范围及代表性工况见表 1。

表 1 光热化学甲醇重整工艺参数
Table 1 Parameters of photothermochemical methanol steam reforming process

工艺参数	数值	代表性工况
辐照度/(kW·m ²)	8~18	9.12
反应温度/℃	150~240	
水醇比	1~2	1.75
反应压力/Pa	101 325	

图 4 是热化学和光热化学甲醇重整的氢气产率随温度的变化趋势,其中光热化学实验中辐照度为 9.12 kW/m²。可以看出,两种条件下的氢气产率均随温度的升高而增加,这是因为甲醇重整是一个吸热反应,温度的增加有利于反应正向移动,增加氢气产率。当温度低于 220 ℃时,光热化学的氢气产率高于热化学。在氢气产率为 40%时,反应温度降低约 15 ℃,证实了光热化学对甲醇重整制氢性能的促进作用。当温度高于 230 ℃时,光热化学的产氢性能低于热化学。

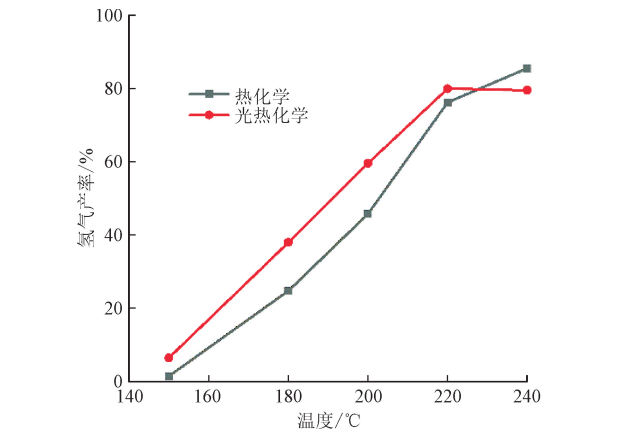


图 4 不同温度下热化学和光热化学的氢气产率
Fig. 4 Thermochemical and photothermochemical hydrogen yields at different temperatures

光随温度的作用规律通过氢气产率相对变化百分比表示,结果如图 5 所示。可以看出,光对氢气产率的提升随温度升高呈现下降趋势,在高于 230 ℃以后,光热化学性能与热化学基本持平,直至低于热化学性能。Lu 等^[19]在研究中也发现了同样的趋势,并将这种现象归因于其他低碳副产物的形成。在温度较高时,一氧化碳和二氧化碳甲烷化的副反应加剧,消耗了氢气,降低了氢气产率。光热化学氢气产率更低原因可能是光照在高温时加速了副反应发生。

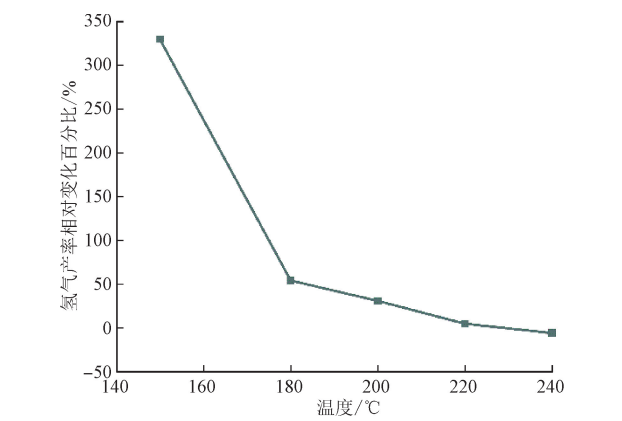


图 5 不同温度下的氢气产率相对变化百分比
Fig. 5 Relative percentage change in hydrogen yield at different temperatures

Zhang 等^[20]在天然气重整研究中同样发现光的促进作用随温度升高而降低的趋势,认为产生这种现象的原因是反应速率随温度上升而呈指数型增长,在固定辐照度下,温度的升高会降低光在反应中的贡献比例,进而导致光提升作用的降低。为了验证不同辐照度对光热化学甲醇重整反应的影响,在 8~18 kW/m² 的辐照度范围内测试了氢气产率随辐照度的变化,结果如图 6 所示。可以看出,氢气产率随辐照度的增加而逐渐增加,在辐照度为 8~15 kW/m² 时,氢气产率的增速较快;在 15~18 kW/m² 时,氢气产率增速逐渐趋于平缓,但依旧处于增加状态。表明光照可能会加速副反应发生,但对甲醇重整反应具有更强的促进作用,因而提高了氢气产率。

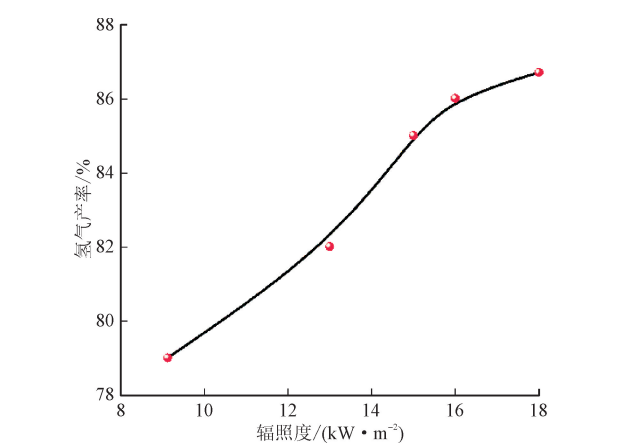


图 6 220 ℃时辐照度对氢气产率的影响
Fig. 6 The influence of irradiance on hydrogen yields at 220 ℃

上述分别从反应选择性和反应速率提升两个角度解释了光提升作用随温度升高而降低的原因。本

文接下来将从微观角度对该实验现象进行分析,通过分析不同温度下微观产物的变化趋势,解释光的提升作用随温度升高而降低的原因。

2.2 热对微观产物转化的作用

热的微观效应通过改变反应体系的温度进行研究。在热化学条件下,不同的反应温度表示反应体系中的不同热量。图7给出了原位红外实验测得的甲醇重整反应过程的微观物质随温度变化的光谱图。可以看出,甲醇重整反应过程中检测出来的化学键和官能团主要包括吸附态 OH^* [21] (游离的 OH^* 、甲醇的和水 OH^*)、吸附态 CH_3O^* [22]、吸附态 HCOO^* [23]、碳酸盐(吸附态 $\text{CO}_3^*/\text{HCO}_3^*$) [23] 以及醛基 [23] 和酯基 [24],各化学键和官能团位置见图7。

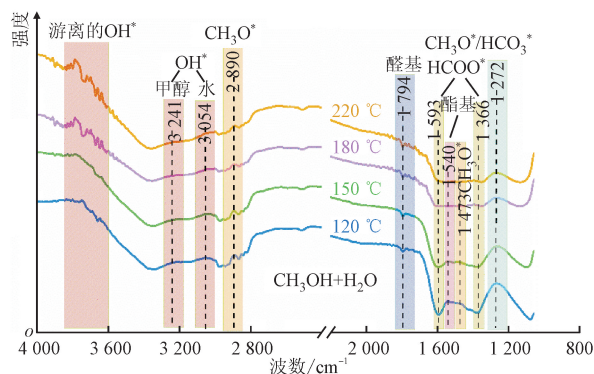


图7 不同温度的原位红外光谱图

Fig. 7 In-situ DRIFT spectroscopy at different temperatures

对比图7不同温度下原位红外光谱图的变化,可以得到温度对中间产物的影响。水的吸附态 OH^* 来自于水分子在催化剂表面的解离,主要分布在波数 $3\,054\text{ cm}^{-1}$ 左右,其峰值随温度的上升呈现降低的趋势。结合实验结果中温度提升对甲醇反应的促进作用可知,吸附态 OH^* 峰值的降低说明温度的升高促进了水中更多的 OH^* 参与反应被消耗。吸附态 CH_3O^* 来源于甲醇在催化剂表面的吸附和解离,是甲醇重整反应过程的重要中间产物。同时,在这个过程也生成 H^+ ,进一步互相结合产生 H_2 。吸附态 CH_3O^* 的出现说明甲醇吸附在催化剂表面,进一步说明本文采用的氮气携带甲醇和水进入反应池的测试方式是可行的。吸附态 CH_3O^* 的 C—H 键位于 $2\,890\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,473\text{ cm}^{-1}$ 处,随着温度的升高呈现降低的趋势,说明温度的升高对 CH_3O^* 的后续转化过程是有利的。位于 $1\,593$ 和 $1\,366\text{ cm}^{-1}$ 处吸附态 HCOO^* 的 O—C=O 键的峰值随温度升高呈现增加的趋势,这种趋势说明温度的升高促进了吸附态 HCOO^* 的生成,且温度对 HCOO^* 生成步骤的影响要大于其消耗步骤,故而导致

了 HCOO^* 的积累。与此同时,位于 $1\,272\text{ cm}^{-1}$ 处的碳酸盐和 $1\,540\text{ cm}^{-1}$ 处的酯基峰值均随温度的升高逐渐降低,表明温度的升高同样对二者的消耗起着促进作用,微观效应体现为促进 OH^* 、 CH_3O^* 、碳酸盐、酯基的消耗和 HCOO^* 的生成。

2.3 光对微观产物转化的作用

通过对比热化学和光热化学红外光谱图研究光的微观效应,从两个角度对光热微观效应进行研究:一是探究光在微观物质转化中的提升作用;二是探究光的提升作用随温度降低的微观原因。对两种微观效应的研究分别在低温和高温下开展。

图8是低温($80\text{ }^\circ\text{C}$)下热化学和光热化学甲醇重整过程原位红外光谱图,对比二者的变化可以得到光在微观物质转化中的提升作用。可以看出,比较明显的变化是光热化学条件下水的吸附态 OH^* 和 HCOO^* 的峰值高于热化学。水的 OH^* 峰值增加说明引入光照对水分子在催化剂表面的吸附解离过程起到了促进作用。更为明显的现象是,光热化学相对于热化学的 HCOO^* 峰值增加,这说明光照在 HCOO^* 生成的过程中起到了促进作用。结合温度在 HCOO^* 生成过程中的作用,可以推断光和热在促进微观产物向 HCOO^* 转化的过程中具有协同效应。同时,碳酸盐在该温度下未被检测出来,说明此时的温度较低,并不能满足 HCOO^* 进一步向碳酸盐转化的条件,生成的 HCOO^* 被累积下来。

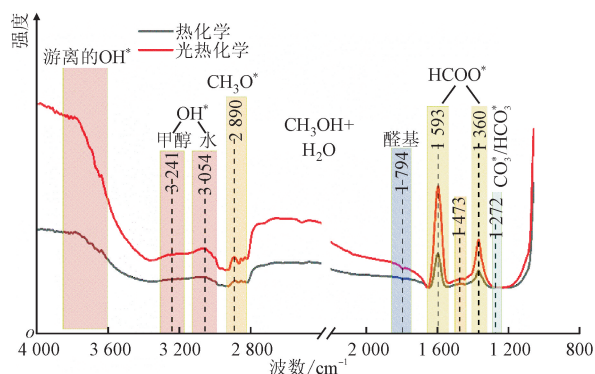


图8 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 热化学和光热化学原位红外光谱图

Fig. 8 In-situ DRIFT spectroscopy between thermochemistry and photothermochemistry at $80\text{ }^\circ\text{C}$

当温度升高至 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时,热化学和光热化学中的碳酸盐都被检测出来,说明此时已达到吸附态 HCOO^* 进一步向碳酸盐转化的温度。分析光谱图发现,光的微观效应及其随温度的变化趋势主要集中在碳酸盐上。因此,本节将碳酸盐在不同温度下光热化学和热化学对比细节进行分析,结果如图9所示。

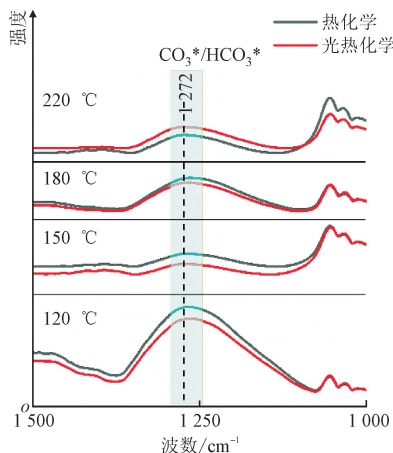


图9 不同温度下光照对碳酸盐的影响

Fig. 9 Influence of light irradiation on carbonates at different temperatures

碳酸盐的分解是甲醇重整微观反应的最后一步,一定程度上决定了反应的产氢性能。当温度低于 220 °C 时,光热化学条件下的碳酸盐的峰值低于热化学,表明此时光照对碳酸盐的分解过程起到了促进作用。碳酸盐分解速率的增加使甲醇重整的整体反应性能得到了提升,对应实验结果中较低温度下光热化学的氢气产率高于热化学。随着温度的升高,原位红外光谱图中光热化学碳酸盐的峰值逐渐趋近于热化学,说明光对碳酸盐分解的促进作用随温度升高逐渐降低。直到温度达到 220 °C 时,碳酸盐的峰值在光热化学条件下高于热化学,此时在反应体系中加入光照不利于碳酸盐的分解,对应于实验结果中高温下光热化学氢气产率低于热化学。原位红外光谱图中光对碳酸盐分解随温度的变化趋势,从微观层面解释了氢气产率相对变化百分比随温度增加而逐渐降低的实验现象。结合文献[17-18]对该现象的解释,可以通过制备选择性和活性更优良的催化剂或增加辐照度的方式来改善光在高温下对反应产生不利因素。

原位红外实验已经证实了在甲醇重整体系中引入光照有利于水解离产生吸附态 OH^* 。为了验证光热化学条件下水的吸附态 OH^* 对产氢性能的影响,本文对不同水醇比条件下的氢气产率进行了研究。采用体积法配备了水和甲醇物质的量比分别为 1:1、1.25:1、1.5:1、1.75:1 和 2:1 的甲醇水溶液,各水醇比的甲醇水溶液在同一温度下的甲醇转化率测试结果如图 10 所示。甲醇转化率(η)计算公式为

$$\eta = \frac{n(\text{CO}) + n(\text{CO}_2)}{n(\text{CH}_3\text{OH})} \quad (4)$$

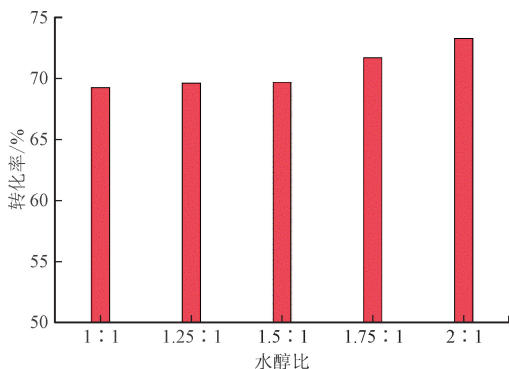


图10 220 °C 时不同水醇比下的甲醇转化率

Fig. 10 Hydrogen yield at different molar ratios of water to methanol at 220 °C

实验中,不同水醇比的甲醇水溶液通入反应器时,通过调节进料泵的流量使得甲醇流量保持一致,以排除甲醇量差异引起的不确定因素。由图 10 可知,甲醇转化率随着水醇比的增加而增加,说明水的加入促进了甲醇重整的反应性能。从反应平衡移动的角度来看,增加水醇比促进了甲醇重整反应的正向移动,从而提高了甲醇转化率。从微观角度看,水醇比的增加会促使水解离产生更多的吸附态 OH^* 参与反应,加快了反应进程。

2.4 光/热协同甲醇重整的反应路径

前文分别对光和热在甲醇重整微观产物转化中的作用进行了分析,得到了光和热的不同反应条件的影响。本节将通过微观产物对甲醇重整反应路径进行推导,以便更直观地理解光和热在微观物质转化过程中的协同作用。图 11 是停止甲醇水溶液进料后的 15 min 内,检测到的原位红外光谱图随时间的变化。在停止进料的前 4 min 内,水中吸附态 OH^* 和吸附态 CH_3O^* 逐渐减少,4 min 后逐渐趋于稳定。碳酸盐在 4 min 后开始减少,10 min 以后趋于稳定。这意味着在前 4 min,水的吸附态 OH^* 和吸附态 CH_3O^* 逐渐向后续产物转化,同时持续生成碳酸盐,使得碳酸盐峰值趋于稳定。直至 4 min 以后,催化剂表面吸附的水和吸附态 CH_3O^* 的消耗过程达到稳定状态,此时碳酸盐不再生成,只存在分解过程,表现为峰值逐渐降低。其他物质的峰值基本持平,说明这些物质是反应路径的中间产物,在消耗的同时也在逐渐生成。该结果表明,水的吸附态 OH^* 和吸附态 CH_3O^* 的转化是甲醇重整反应的起始步骤,碳酸盐的分解是后续步骤。

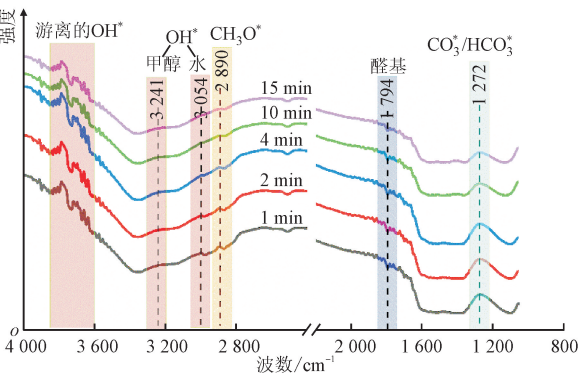
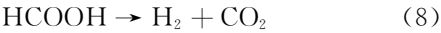
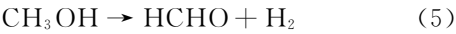


图 11 停止进料后甲醇重整光谱图

Fig. 11 In-situ DRIFT spectroscopy after stopping feed

根据实验结果、原位红外光谱图的变化趋势和文献^[21,25],可以推导出甲醇水蒸气重整的反应路径,也可以得到光在微观中间产物转化中所起的作用。总体反应路径见式(5)~(8)



各微观产物的转化如图 12 所示。转化步骤中的吸附态 CH_3O^* 来自甲醇在 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面的吸附和解离,同时也生成了吸附态 H^* 吸附在催化剂上,而后彼此结合产生 H_2 ,吸附态 OH^* 来自水在催化剂表面的吸附和解离。吸附态 CH_3O^* 随后再次脱氢转化为醛基,醛基与催化剂表面吸附的吸附态 CH_3O^* 反应生成酯基。酯基与水解离产生的吸附态 OH^* 反应生成甲醇和吸附态 HCOO^* ,生成的甲醇再次吸附在催化剂表面并解离成吸附态 CH_3O^* 参与到反应过程。吸附态 HCOO^* 先转化为碳酸盐,最终分解为 H_2 和 CO_2 从反应体系中释放出来。光起到促进作用的反应步

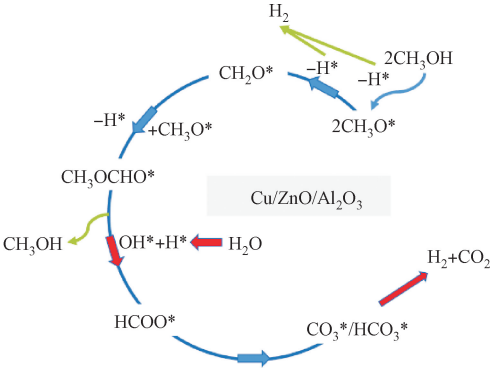


图 12 甲醇水蒸气重整反应路径示意图

Fig. 12 Schematic diagram of methanol steam reforming reaction pathways

骤见图 10 中红色箭头,主要包括水的解离、吸附态 HCOO^* 的生成以及碳酸盐的分解,其中光对碳酸盐分解的促进作用随温度升高逐渐减弱。

3 结 论

(1)将太阳能直接引入反应体系,相对于单纯的热化学甲醇重整制氢,光热化学提高了氢气产率,降低了反应温度。从微观产物分析了这一现象的主要原因是光的引入促进了水解离产生吸附态 OH^* 以及吸附态 HCOO^* 物质的过程。

(2)光对氢气产率的提升作用随温度的升高逐渐降低。对甲醇重整反应,在温度低于 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 时,光热化学的氢气产率高于热化学,当温度高于 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 时则相反。从微观产物分析产生该现象的原因是光在低温下对碳酸盐的分解具有更强的促进作用。

(3)推导了 $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上甲醇重整的反应路径:甲醇吸附在催化剂表面并解离生成甲氧基(吸附态 CH_3O^*)进而转化为醛基(吸附态 CH_2O^*),醛基与催化剂表面吸附的甲氧基进一步反应生成酯基(吸附态 CH_3OCHO^*);酯基和水解离产生的羟基(吸附态 OH^*)反应进一步生成甲酸(吸附态 HCOO^*)并进一步转化为碳酸盐(吸附态 $\text{CO}_3^*/\text{HCO}_3^*$),进而分解产生 H_2 和 CO_2 。

参考文献:

[1] GONG Jinlong, LI Can, WASIELEWSKI M R. Advances in solar energy conversion [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(7): 1862-1864.

[2] LI G, LI M, TAYLOR R, et al. Solar energy utilisation: current status and roll-out potential [J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 209: 118285.

[3] HOSSEINI S E, WAHID M A. Hydrogen from solar energy, a clean energy carrier from a sustainable source of energy [J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44(6): 4110-4131.

[4] 郭烈锦,曹振山,王晔春,等. 太阳能光催化分解水气泡动力学研究进展 [J]. 西安交通大学学报, 2023, 57(3): 1-22.

GUO Liejin, CAO Zhenshan, WANG Yechun, et al. Review of bubble dynamics in solar photocatalytic water splitting [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2023, 57(3): 1-22.

[5] WANG Mengjiao, WANG Guizhou, SUN Zhenxin, et al. Review of renewable energy-based hydrogen production processes for sustainable energy innovation [J]. Global Energy Interconnection, 2019, 2(5): 436-443.

- [6] 王集杰, 韩哲, 陈思宇, 等. 太阳燃料甲醇合成 [J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1309-1317.
WANG Jijie, HAN Zhe, CHEN Siyu, et al. Liquid sunshine methanol [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1309-1317.
- [7] LIN Lihua, HISATOMI T, CHEN Shanshan, et al. Visible-light-driven photocatalytic water splitting: recent progress and challenges [J]. Trends in Chemistry, 2020, 2(9): 813-824.
- [8] YADAV D, BANERJEE R. A review of solar thermochemical processes [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 54: 497-532.
- [9] WANG Hongsheng, YANG Rufan, WANG Bingzheng, et al. Thermodynamic performance of solar-driven methanol steam reforming system for carbon capture and high-purity hydrogen production [J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 209: 118280.
- [10] LI Donghui, SUN Jie, MA Rong, et al. High-efficient solar-driven hydrogen production by full-spectrum synergistic photo-thermo-catalytic methanol steam reforming with in-situ photoreduced Pt-CuO_x catalyst [J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 71: 460-469.
- [11] ZHAO Jiaqi, SHI Run, LI Zhenhua, et al. How to make use of methanol in green catalytic hydrogen production? [J]. Nano Select, 2020, 1(1): 12-29.
- [12] 郑志美, 刘泰秀, 刘启斌. 太阳能热化学与燃料电池联合的发电系统 [J]. 工程热物理学报, 2020, 41(11): 2627-2634.
ZHENG Zhimei, LIU Taixiu, LIU Qibin. A power generation system with solar thermochemical and fuel cell [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2020, 41(11): 2627-2634.
- [13] YU Xiaoxiao, YANG Lili, XUAN Yimin, et al. Solar-driven low-temperature reforming of methanol into hydrogen via synergetic photo-and thermocatalysis [J]. Nano Energy, 2021, 84: 105953.
- [14] SUN Zhuxing, FANG Siyuan, LIN Yan, et al. Photo-assisted methanol steam reforming on solid solution of Cu-Zn-Ti oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121909.
- [15] 叶丽萍, 杨丙星. 原位漫反射红外光谱研究 CeO₂/Co₃O₄-CuO 催化 CO 氧化反应 [J]. 应用化工, 2022, 51(6): 1681-1684.
YE Liping, YANG Bingxing. YANG bingxing. in situ DRIFTS of CO oxidation on CeO₂/Co₃O₄-CuO catalyst [J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(6): 1681-1684.
- [16] 许建华, 陈清林, 纪红兵. 原位漫反射红外光谱技术用于气固催化反应机理的研究 [J]. 化学进展, 2008, 20(6): 811-820.
XU Jianhua, CHEN Qinglin, JI Hongbing. Application of in situ DRIFTS in the investigation of reaction mechanisms for gas solid catalytic reactions [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(6): 811-820.
- [17] 孙晓明, 沙琪昊, 王陈伟, 等. 用于甲醇重整制氢的铜基催化剂研究进展 [J]. 化工学报, 2021, 72(12): 5975-6001.
SUN Xiaoming, SHA Qihao, WANG Chenwei, et al. Application of copper-based catalysts for hydrogen production in methanol steam reforming [J]. CIESC Journal, 2021, 72(12): 5975-6001.
- [18] 鞠昊. 甲醇重整制氢工艺流程设计与分析 [J]. 广东化工, 2022, 49(23): 217-219.
JU Hao. Design and analysis of methanol reforming hydrogen production process [J]. Guangdong Chemical Industry, 2022, 49(23): 217-219.
- [19] LU Buchu, YAN Xiangyu, LIU Qibin. Enhanced solar hydrogen generation with the direct coupling of photo and thermal energy: an experimental and mechanism study [J]. Applied Energy, 2023, 331: 120468.
- [20] ZHANG Zhenyu, ZHANG Tao, LIANG Wenpeng, et al. Promoted solar-driven dry reforming of methane with Pt/mesoporous-TiO₂ photo-thermal synergistic catalyst: performance and mechanism study [J]. Energy Conversion and Management, 2022, 258: 115496.
- [21] HAGHOFER A, FERRI D, FÖTTINGER K, et al. Who is doing the job? Unraveling the role of Ga₂O₃ in methanol steam reforming on Pd₂Ga/Ga₂O₃ [J]. ACS Catalysis, 2012, 2(11): 2305-2315.
- [22] TURCO M, BAGNASCO G, COSTANTINO U, et al. Production of hydrogen from oxidative steam reforming of methanol: II catalytic activity and reaction mechanism on Cu/ZnO/Al₂O₃ hydrotalcite-derived catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2004, 228(1): 56-65.
- [23] XIE Bingqiao, WONG R J, TAN T H, et al. Synergistic ultraviolet and visible light photo-activation enables intensified low-temperature methanol synthesis over copper/zinc oxide/alumina [J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1615.
- [24] SHI J, MAHR C, MURSHED M M, et al. Steam reforming of methanol over oxide decorated nanoporous gold catalysts: a combined in situ FTIR and flow reactor study [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(13): 8880-8888.
- [25] XIE Bingqiao, KUMAR P, TAN T H, et al. Doping-mediated metal-support interaction promotion toward light-assisted methanol production over Cu/ZnO/Al₂O₃ [J]. ACS Catalysis, 2021, 11(9): 5818-5828.

(编辑 亢列梅)