



2016年12月26日

西安交通大学 化学工程与技术学院

# 太阳能光电技术课程书面报告

——太阳能光催化重整反应研究现状

姓 名：张中辉

班 级：硕 6105

学 号：3116018006

任课老师：刘立军 教授

# 太阳能光催化重整反应研究现状

## 1 研究背景及简介

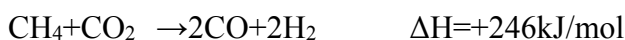
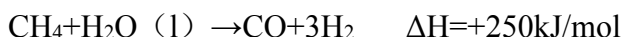
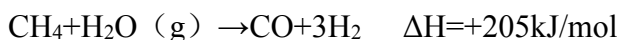
随着世界人口,生活水平和经济持续增长,能源需求显著增加,导致温室气体排放量大幅上升。相关研究人员已经做了大量工作来扩大使用可再生能源(例如太阳能),旨在满足人类的这些需求同时减少排放。太阳能具有提供世界所有能源需求的潜力;然而,在期望的时间,且以较低的成本将太阳辐射转换成有用的能量形式却是一项具有挑战性的工作。

将太阳辐射转换成可用能量的一种方法是生产化学燃料。这实质上是一种相对容易的储存和运输太阳能的方法<sup>[1-3]</sup>。这种转化可以通过许多不同的方式来实现,包括 1) 用于分离水和二氧化碳的热化学循环, 2) 固体燃料的太阳能裂解/气化,以及 3) 液态烃和气态烃的太阳能催化重整<sup>[4-7]</sup>。用于水分解的热化学循环包括使用热源将水解离为氢和氧。尽管理论上可以实现,但实际操作中水的热分解需要非常高的温度,这仅仅靠太阳能收集技术难以实现<sup>[8]</sup>。通过使用膜分离技术来及时移走反应产物氧或氢,从而使平衡移进一步向解离方向移动,可以潜在地降低反应温度<sup>[9-11]</sup>。太阳能热裂解涉及使用热将烃分解成氢和碳,并且类似于水的分解,甲烷分解所需的温度也可以非常高,除非使用类似的膜分离方法<sup>[12]</sup>。

然而太阳能重整可以在相对较低的温度下使用催化剂以较高的反应速率实现高效的化学转化。因此,太阳能重整是一种将太阳辐射能转化为化学能源的有效方法<sup>[13]</sup>。

太阳能重整与传统重整类似,不同的是太阳能用于提供高温热源,而不用于燃烧多余的燃料。在大多数情况下,烃类燃料,例如天然气,重整变为具有较高热值的合成气( $H_2$ 和 $CO$ 的混合物)。通过水煤气变换的附加步骤,在分离 $CO_2$ 后可以产生纯氢。太阳能重整系统通常由两个主要部分组成: 1) 太阳能收集器/浓缩器和 2) 化学反应器<sup>[14]</sup>。太阳能收集器多为中央接收塔或抛物面采集盘。太阳能收集器用于加热在化学反应器内传热流体的温度或直接加热反应器。当然,反应器的作用是辅助催化剂更好地进行重整反应,因而反应器的选型与设计也是至关重要的。

太阳能系统中使用的最常见的重整过程是甲烷-水蒸气湿重整和甲烷-二氧化碳干重整。下面是两种方法的主反应:



对于水蒸汽重整,的水蒸汽-甲烷流量比需要 2: 1 到 3: 1,从而在一定的温度下获得较完全转化,同时防止发生烃的热裂解副反应而使催化剂积碳结焦。干重整通常以二氧化碳-甲烷 1:1 的比例进行反应。用于两个反应的各种温度和压

力的甲烷平衡转化率显示在图 1.1 和图 1.2<sup>[15]</sup>中：

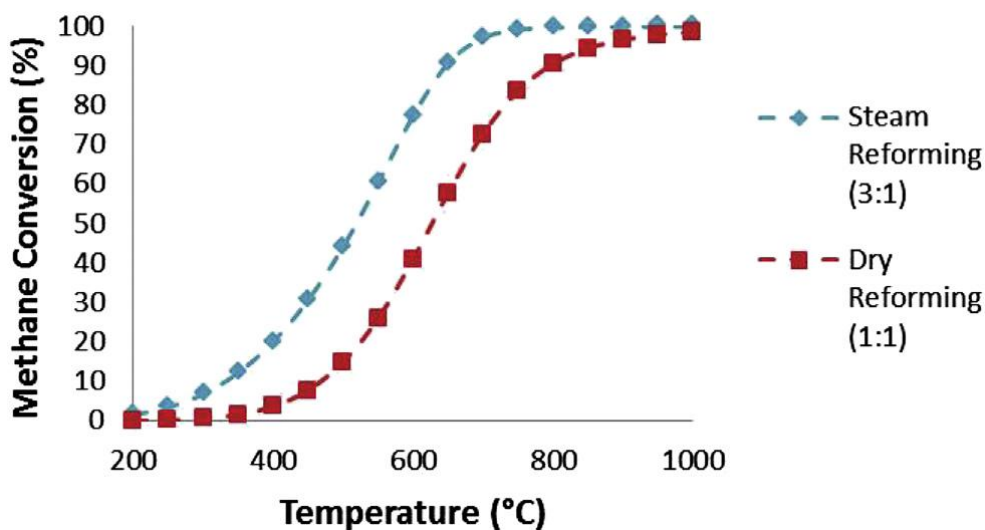


图 1.1 水蒸汽重整和干重整平衡时甲烷转化率随温度的变化 (1atm)

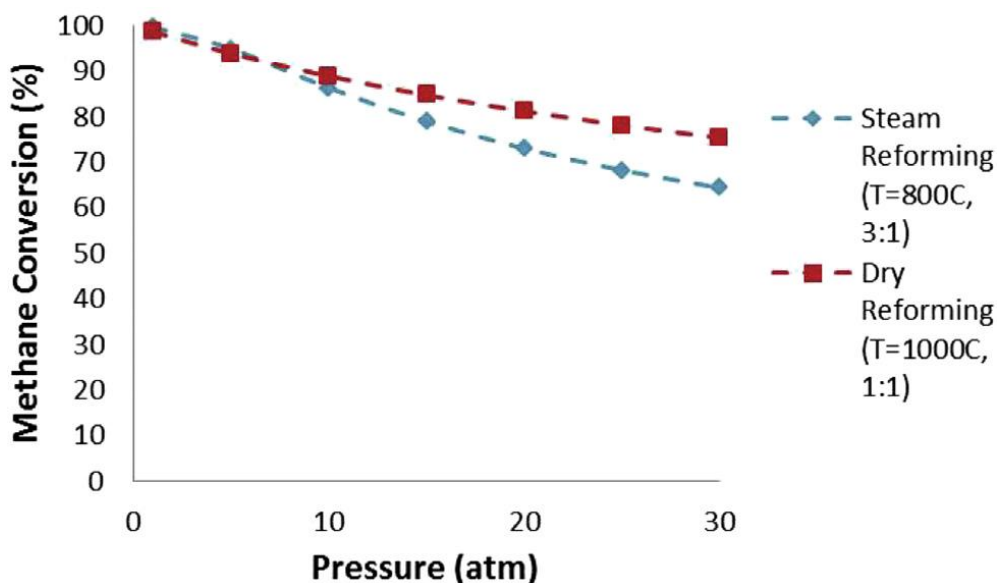


图 1.2 水蒸汽重整和干重整平衡时甲烷转化率随压力的变化

如图 1.1 所示，可以看出，鉴于两种反应都是高度吸热的，因此较高的温度对于甲烷转化是有利的。对于 3:1 比例的蒸汽重整由于后者的较高的反应热和较高的水蒸汽与甲烷的比率，在比干重整更低的温度下达到完全转化。从图 1.2 中可以看出较低的压力对于甲烷转化是有利的，因为低压对于反应平衡向分子数增加的方向移动<sup>[15]</sup>。比较以上两图可知温度对重整反应的影响远大于压力。

## 2 太阳能重整反应催化剂

探讨太阳能重整反应器系统（重整反应器和太阳能收集器）上的进展之前，

先简要介绍重整反应所使用的催化剂。在如甲烷的水蒸汽和干重整等反应过程中，对于在给定温度和压力下可以实现多少的最大转化存在热力学方面的限制。基于无限时间的假设（即不考虑重整过程达到反应热力学极限所需要得时间）来计算这些平衡极限。重整反应器具有限尺寸，因此更可能受到实际停留时间的动力学限制。因此，为了在合理的流率下实现更高的转化率，通常使用催化剂来加速反应。重整催化剂通常由分散在陶瓷载体上的活性金属组成。催化剂表面提供了比非催化气相反应更有利的化学反应路径，进而“加速”重整反应并以较高的反应速率向目的产物转化<sup>[16]</sup>。催化与非催化反应的能量图示见图 2.1。催化剂之所以加速了反应转化是因为催化剂降低了反应进行所需的活化能。

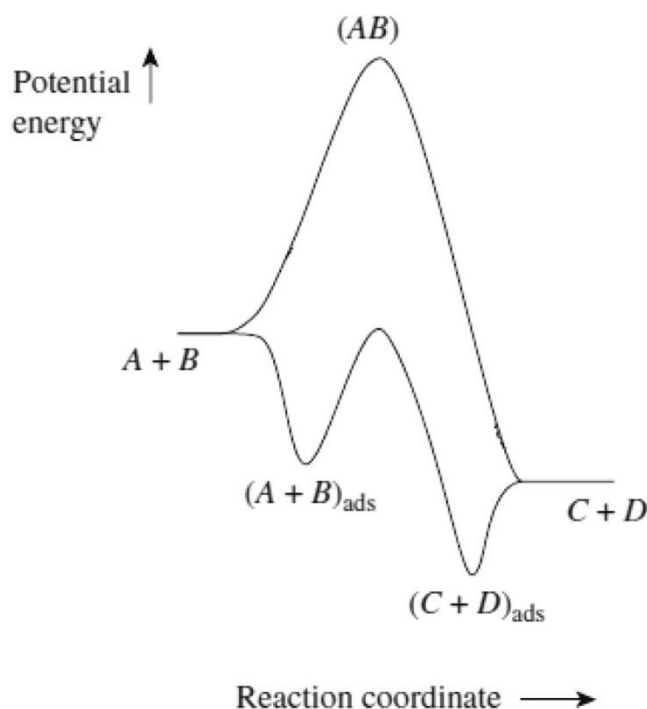


图 2.1 催化和非催化过程的能量变化图示

其中(AB)路径代表催化反应，而(A+B)<sub>ads</sub>和(C+D)<sub>ads</sub>路径代表非催化反应

催化剂一般主要由三部分组成：带有金属活性中心的主催化剂，助催化剂，和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，SiC 等陶瓷载体。对于重整反应而言，作为主催化剂的活性金属通常是过渡金属，如 Ni，Fe 或 Co，以及贵金属，如 Ru，Rh，Ir，Pt 或 Pd。很多情况下还要双金属催化剂以及过渡金属碳化物催化剂<sup>[17-19]</sup>。在重整催化剂中最常用的助催化剂包括碱土金属，如 Mg 或 Ca，稀土金属，如 Ce 或 La，以及过渡金属，如 Zr。用于重整催化剂的最常见的陶瓷载体是氧化铝，但也有研究调查其他类型的载体包括 SiO<sub>2</sub>，SiC，ZrO<sub>2</sub>，TiO<sub>2</sub>，La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub><sup>[20,21]</sup>。

可见催化剂设计有许多选择，因此相应的也必须考虑许多问题，包括原料和制作成本，催化活性和耐久性，对目的产物的选择性以及抵抗中毒、烧结和积碳的性能。这些特性不仅取决于所选择的活性金属、助催化剂和载体，而且取决于

重整反应器的类型。然而，较高的反应温度会导致催化剂烧结并降低其活性和耐久性。以下是文献中金属催化剂的活性排序<sup>[22,23]</sup>：

水蒸气重整： $Ru \approx Rh > Ni \approx Pd \approx Pt > Co$

干重整： $Ru \approx Rh > Ir > Ni > Pt \approx Pd$

无论金属本身的活性排序如何，一般来说，贵金属至少具有与过渡金属如 Ni 或 Co 相同的活性，甚至具有更高的活性。所需的活性金属的量取决于贵金属的对于特定反应的催化活性。由于这种较高的活性，贵金属催化剂的典型负载量在 0.2-5wt% 的范围内，其用量远低于过渡金属催化剂，如 Ni 的常用负载量为 10-15wt%。

考虑催化剂耐久性时，必须考虑催化剂开始降解或烧结的温度以及催化剂上的积碳的起始温度。过渡金属催化剂如 Ni 在太阳能转化炉的典型操作温度下经历烧结。此外，Ni 催化剂较易积碳，这限制了 Ni 催化剂的使用条件。例如前述，在使用 Ni 催化剂的水蒸汽重整中，需要大约 3: 1 的蒸汽-甲烷比以避免碳沉积。而通过选择合适的载体，可以降低过渡金属催化剂如 Ni 催化剂对烧结和积碳的敏感性。另一方面，贵金属对碳沉积更稳定，并且烧结温度更高<sup>[24]</sup>。表 2.1 总结了太阳能重整催化剂的物质类型、综合活性排序和成本。

表 2.1 太阳能重整催化剂总结以及综合活性和成本

项目	物质或排序
催化剂活性中心	Ni、Fe、Co、Ru、Rh、Ir、Pt、Pd
助催化剂	Mg、Ca、Ce、La、Zr
催化剂载体	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、SiO <sub>2</sub> 、ZrO <sub>2</sub> 、TiO <sub>2</sub> 、La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、CeO <sub>2</sub>
水蒸气重整催化活性	$Ru \approx Rh > Ni \approx Pd \approx Pt > Co$
干重整催化活性	$Ru \approx Rh > Ir > Ni > Pt \approx Pd$
催化剂成本	$Pt > Rh > Pd > Ir > Ru > Co > Ni > Fe$

### 3 太阳能重整反应体系

大多数重整体系都是干重整和水蒸汽重整，其中干重整非常有意义，因为它提供了将相对无用的 CO<sub>2</sub> 转化为有价值的燃料的方法，特别是甲烷干重整制备利用价值很高的合成气。不同类别的太阳能重整器中，系统可以直接或间接加热。在大多数情况下，重整器被直接加热，其中太阳能接收器和反应器形成集成单元并且反应器通过太阳辐射直接加热的系统，如图 3.1 所示。反应位点内通常温度高达 1000°C 以上，并且这些系统中的重整过程反应速率通常受到催化剂失活等因素的限制。间接加热的重整系统较相比直接加热的重整系统很少见。间接加热的重整系统中，太阳能接收器和反应器是两个单独的单元，并且太阳能用于加热在两个单元之间循环的传热流体（HTF）。虽然这些系统在较低温度下操作，但因为集热器不必装配在接收器内部，就不会限制反应器尺寸。较大的反应器尺寸

增加了停留时间,这有利于重整反应的进行并且可以平衡较低反应温度所造成的不利影响,如反应速率的降低。在大多数情况下,除非另有说明,所讨论的重整器是直接加热系统。

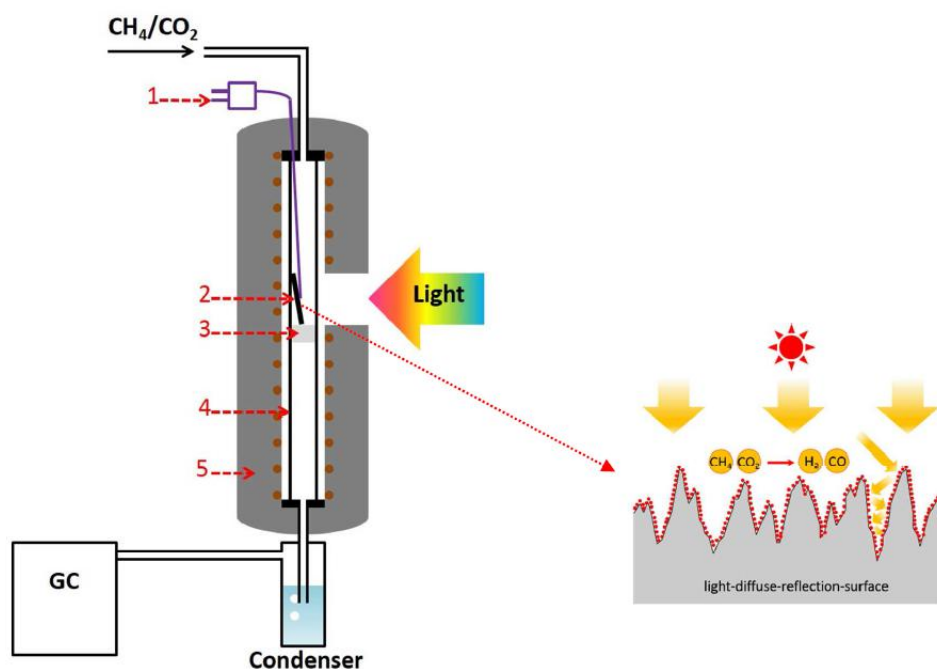


图 3.1 太阳能光催化甲烷-二氧化碳重整反应催化剂性能检测装置示意图

1.热电偶, 2.待检测的负载型催化剂, 3.石英棉, 4.石英管反应器, 5.管式电热炉

干重整可以将  $\text{CO}_2$  转化为工业应用价值很高的合成气。已经有许多不同的利用干重整作为生产燃料方法的太阳能重整反应器研究。现在将更详细地讨论这些系统。

### 3.1 无催化剂的太阳能干重整

在太阳能重整器中,催化剂通常用于让一定流率的反应物进料实现较快的转化。然而,已有研究人员尝试做了没有催化剂的干重整系统。这些反应体系通常需要非常高的温度。Dahl 等人<sup>[25]</sup>使用流体壁气溶胶流动反应器完成无催化剂的太阳能干重整。流体壁气溶胶流动反应器由三个同心管组成。最内侧的管是多孔石墨管,中间是固体石墨管,外侧是石英管,如图 3.2 和图 3.3 所示。阳光加热中心固体石墨管,其依次加热内部多孔石墨管。反应气体从顶部通过多孔石墨管。氩气用作载气,并且进料到两个石墨管之间的环形区域中。在固体石墨管和石英管之间的环形空间中也以相反的方向供给氩气,以防止石墨管的氧化。在不使用催化剂的条件下,反应活化能较高,反应温度很高,从图 3.2 中石英管的红热状态也可看出。接近  $1500^\circ\text{C}$  超高的反应温度使干重整反应以较快的速率发生。该实验甲烷最大转化率约为 77%,报告的停留时间约为  $10\text{ms}$ <sup>[25]</sup>。实验证实实用低停留时间和无催化剂固然可以实现的相对高的甲烷转化率(尽管仍然低于该反应条件下的化学平衡),但这是由于反应在非常高的温度下进行。如果没有催化剂,

反应就只能在高温条件下进行，这无疑需要更大的能量供应，对反应设备各方面性能的要求也会更高。可见催化剂对太阳能重整反应的必要性。

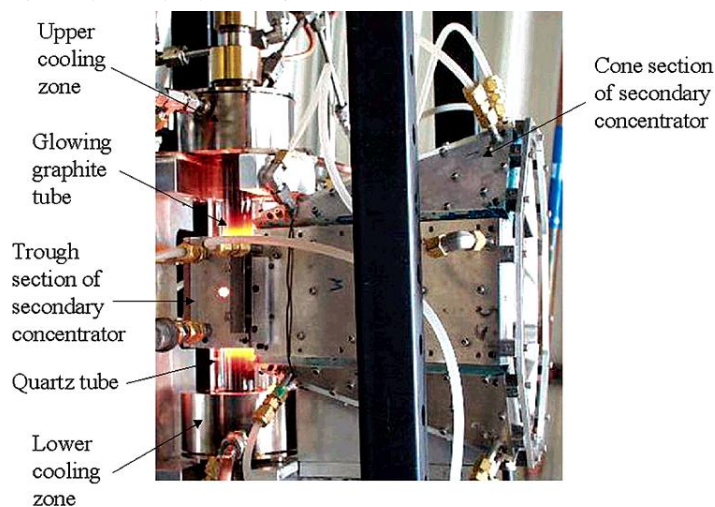


图 3.2 无催化剂太阳能重整反应器加热至约 1500°C 的照片

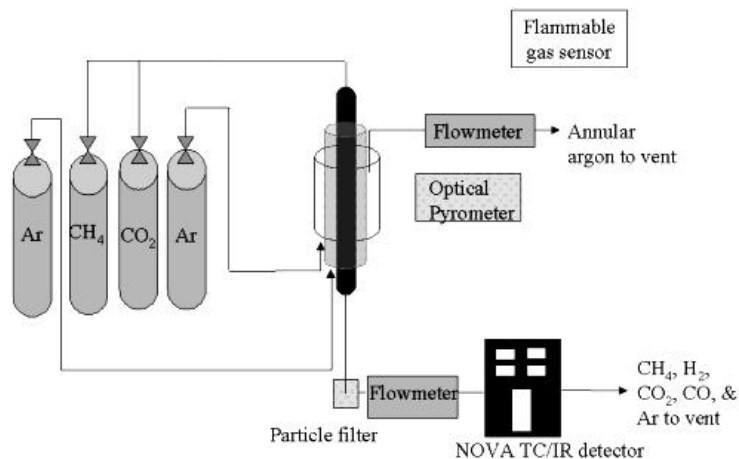


图 3.3 流体壁气溶胶流动反应器系统示意图

### 3.2 使用催化剂的太阳能干重整

Anikeev 等人<sup>[26]</sup>使用热化学催化接收器-反应器（TCRR）耦合高通量太阳能炉进行甲烷的干重整。反应装置的示意图如图 3.4 所示。使用固定镜面作为收集器，将太阳能聚集到二次集中器上，然后二次集中器将太阳辐射聚焦到 TCRR 上（如图 3.4 中的红色焦点处）。固定镜面积为 57m<sup>2</sup>，二次集中器面积为 42m<sup>2</sup>。太阳能炉能够产生高达 5MW/m<sup>2</sup> 的太阳能通量密度<sup>[26]</sup>。

TCRR 本身包含具有圆柱形壳体吸收器的圆锥形接收器，该圆柱形壳体吸收器被接收器内部的玻璃壁包围。在这种情况下，气体流向和热辐射基本上是径向的，通过圆柱形壳体吸收器。气流的流向如图 3.5 所示。催化装置是圆柱形壳体吸收器。活性金属和催化剂载体被灌注在陶瓷材料内。对于该项目，制备了两种负载催化剂的吸收器：一种具有 Ni-Cr 作为活性金属，一种具有 Ru 作为活性金属。两个吸收器的总直径为 30mm，长度为 218mm。当反应物径向流过时发生重整。



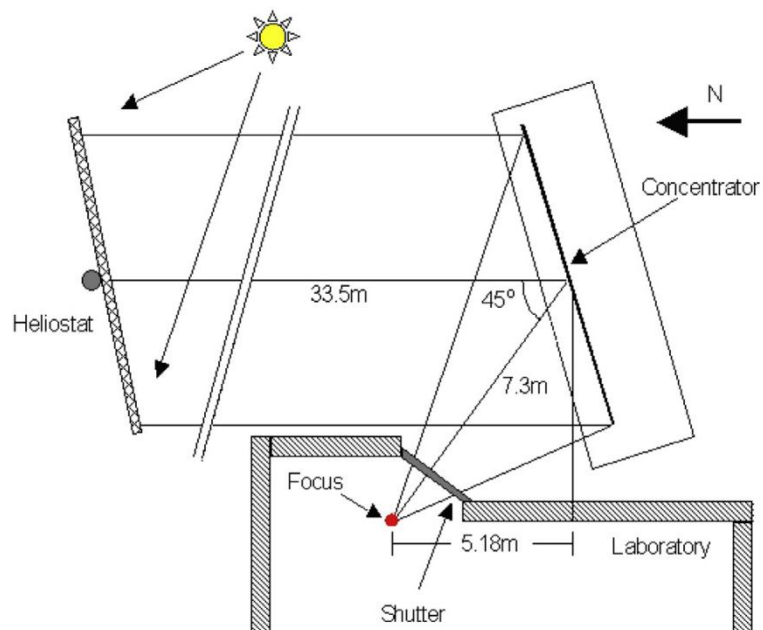


图 3.4 热化学催化接收器-反应器 (TCRR) 耦合太阳能催化装置示意图

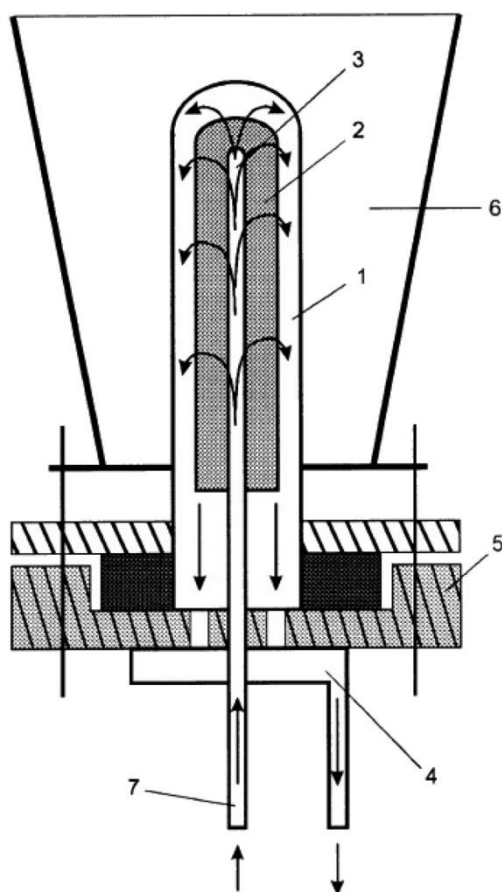


图 3.5 TCRR 内气流示意图

- 1.覆盖吸收器的玻璃板, 2.多孔圆柱形吸收器, 3&7.反应气体进入吸收器的入口通道, 4.气体出口, 5.固定玻璃盖和吸收器的底座, 6.锥形太阳能接收器



对于重整试验, 使用 1: 1 和 3: 1 之间的  $\text{CO}_2$  与  $\text{CH}_4$  比 (同时固定保持总流速为 3.6L/min)。太阳能功率在 1.5 和 2.75kW 之间 (集中通量在 300 和 500kW /  $\text{m}^2$  之间), 产生 650-850°C 的重整温度。测量沿吸收器的温度分布, 沿径向向内温度分布稳定。吸收器内的温度变化与在 CAESAR 项目中观察到的大约相同的数量级。此外, 太阳能通量只改变温度的绝对值, 而不改变温度分布本身。对于 Ni-Cr 吸收剂, 反应器状态最佳时, 甲烷最大转化率约 60%, 最大光能量利用率约 30%<sup>[26]</sup>。可见催化剂的存在使得所需反应温度降低。

## 4 总结与展望

面对全球能源短缺和推进温室气体减排的严峻形势, 开发利用太阳能资源势在必行, 但是太阳能具有随地理位置、天气条件变化大的局限性。太阳能光催化重整储能技术被认为是优化使用太阳能资源、合理有效利用现有能源和提高能源效率的重要技术。

对于甲烷二氧化碳重整反应, 通过热力学计算可知, 在温度达到 600°C 以上时才有合成气生成。由于重整反应是吸热反应, 其随反应温度升高反应物转化率增大, 合成气收率增加。其高吸热性被认为非常适合用于储存太阳能。

甲烷二氧化碳太阳能催化重整反应具有很高的应用价值, 但迄今还没实现工业化生产, 主要是由于其所用的催化剂容易积碳, 稳定性较差。为了提高催化剂的活性与稳定性以及抗积碳能力与抗烧结能力, 在以后的研究工作中可以从催化剂的载体、活性中心、助催化剂、制备方法以及制备工艺条件等多方面入手改进催化剂性能。通过改善甲烷二氧化碳催化重整反应的工艺条件, 将这两种温室气体有效地转换成合成气, 可以减少温室效应带来的环境问题, 不仅具有很高的经济和环境价值, 而且符合可持续发展的战略目标。因此, 在催化剂的开发, 反应器的设计, 反应器与催化反应体系的耦合以及工业扩大化等方面进一步的研究对解决当前问题具有重要价值。

## 致 谢

刚进入研究生阶段半年时间，我们彼此接触时间虽然很短，感谢刘立军老师半学期的以来课堂上的悉心教导，让我对太阳能光伏产业、太阳能光电池的构造和工作原理、光电池的制造以及单晶硅、多晶硅、非晶硅的生产工艺有了进一步的深入认知。对准单晶硅铸锭制备过程中设备的传热模拟一节，老师讲解的内容和解决问题的研究思路令我印象非常深刻，我会谨记老师的研究方法在以后做对实验的计算机模拟时进行应用。还十分感谢刘老师课题组的李早阳老师课堂上生动的实例讲述。

虽然我和刘老师研究的角度不同，但我们都是对太阳能的利用进行开发。在太阳能催化剂开发方面我会坚持走下去。如果今后我能和老师太阳能开发的研究上取得合作，那将是我莫大的荣幸。衷心祝愿刘老师和课题组新的一年在研究上取得更大的进展和突破。最后感谢老师给我们这样一个展示自己研究方向的机会，对于研究生来说在选修课上有这样好的锻炼机会实属难得。

## 参考文献

- [1] Kodama T. High-temperature solar chemistry for converting solar heat to chemical fuels. *Prog Energy Combust Sci* 2003;29(6):567-97.
- [2] Steinfeld A, Weimer AW. Thermochemical production of fuels with concentrated solar energy. *Opt Express* 2010;18(S1):A100-11.
- [3] Zedtwitz P, Petrasch J, Trommer D, Steinfeld A. Hydrogen production via the solar thermal decarbonization of fossil fuels. *Sol Energy* 2006;80(10):1333-7.
- [4] Fletcher EA. Solar thermochemical and electrochemical research e how they can help reduce the carbon dioxide burden. *Energy* 1996;21(78):739-45.
- [5] Ozalp N, Kogan A, Epstein M. Solar decomposition of fossil fuels as an option for sustainability. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(2):710-20.
- [6] Pregarer T, Graf D, Krewitt W, Sattler C, Roeb M. Prospects of solar thermal hydrogen production processes. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34(10):4256-67.
- [7] Steinfeld A. Solar thermochemical production of hydrogen a review. *Sol Energy* 2005;78(5):603-15.
- [8] Agrafiotis CC, Pagkoura C, Lorentzou S, Kostoglou M, Konstandopoulos AG. Hydrogen production in solar reactors. *Catal Today* 2007;127(14):265-77.
- [9] Kodama T, Ohtake H, Matsumoto S, Aoki A, Shimizu T, Kitayama Y. Thermochemical methane reforming using a reactive WO<sub>3</sub>/W redox system. *Energy* 2000;25(5):411-25.
- [10] Muhich CL, Evanko BW, Weston KC, Lichty P, Liang X, Martinek J, et al. Efficient generation of h<sub>2</sub> by splitting water with an isothermal redox cycle. *Science* 2013;341(6145):540-2.
- [11] Scheffe JR, McDaniel AH, Allendorf MD, Weimer AW. Kinetics and mechanism of solar-thermochemical H<sub>2</sub> production by oxidation of a cobalt ferrite-zirconia composite. *Energy Environ Sci* 2013;6:963-73.
- [12] Wang L, Murata K, Inaba M. Production of pure hydrogen and more valuable hydrocarbons from ethane on a novel highly active catalyst system with a Pd-based membrane reactor. *Catal Today* 2003;82(1-4):99-104.
- [13] Epstein M. Solar thermal reforming of methane. Tech. Rep. The Weizmann Institute of Science; 2010.
- [14] Steinfeld A, Meier A. Solar fuels and materials. In: Cutler J, Cleveland E, editors. *Encyclopedia of energy*. New York: Elsevier; 2004. p. 623-37.
- [15] Liu JA. Kinetics, catalysis and mechanism of methane steam reforming [Masters thesis]. Worcester Polytechnic Institute; 2006.
- [16] Ross JRH. *Heterogeneous catalysis fundamentals and applications*. Elsevier; 2012.
- [17] Claridge JB, York AP, Brungs AJ, Marquez-Alvarez C, Sloan J, Tsang SC, et al. New catalysts for the conversion of methane to synthesis gas: molybdenum and

tungsten carbide. *J Catal* 1998;180(1):85-100.

[18] Iyer MV, Norcio LP, Punnoose A, Kugler EL, Seehra MS, Dadyburjor DB. Catalysis for synthesis gas formation from reforming of methane. *Top Catal* 2004;29(3-4):197-200.

[19] Wu H, La Parola V, Pantaleo G, Puleo F, Venezia AM, Liotta LF. Ni-based catalysts for low temperature methane steam reforming: recent results on ni-au and comparison with other bi-metallic systems. *Catalysts* 2013;3(2):563-83.

[20] Liu Cj, Ye J, Jiang J, Pan Y. Progresses in the preparation of coke resistant Ni-based catalyst for steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane. *ChemCatChem* 2011;3(3):529-41.

[21] Rostrup-Nielsen JR. New aspects of syngas production and use. *Catal Today* 2000;63(2-4):159-64

[22] Qin D, Lapszewicz J. Study of mixed steam and CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> to syngas on MgO-supported metals. *Catal Today* 1994;21(2e3):551e60.

[23] Rostrup-Nielsen JR. Activity of nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons. *J Catal* 1973;31(2):173-99.

[24] Claridge JB, Green MLH, Tsang S, York APE, Ashcroft AT, Battle PD. A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catal Lett* 1993;22(4):299-305

[25] Dahl JK, Weimer AW, Lewandowski A, Bingham C, Bruetsch F, Steinfeld A. Dry reforming of methane using a solar-thermal aerosol flow reactor. *Indus Eng Chem Res* 2004;43(18):5489-95.

[26] Anikeev V, Bobrin A, Ortner J, Schmidt S, Funken KH, Kuzin N. Catalytic thermochemical reactor/receiver for solar reforming of natural gas: design and performance. *Sol Energy* 1998;63(2):97-104.