



焦耳热催化

崔国庆¹, 姜桂元^{1*}, 徐春明^{1*}, 段雪²

1. 中国石油大学(北京)重质油全国重点实验室, 北京 102249
2. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029
*通讯作者, E-mail: xcm@cup.edu.cn; jianggy@cup.edu.cn

收稿日期: 2024-06-27; 接受日期: 2024-08-19; 网络版发表日期: 2024-12-26

国家自然科学基金项目(编号: 22225807, 22021004, 22109177), 第九届中国科协青年人才托举工程(编号: 2023QNRC001), 碳中和联合研究院自主基金项目(编号: CNIF20230211, CNIF20230303, CNIF20240102)资助

摘要 随着可再生能源发电技术的迅速发展, 利用绿电供能生产高值化学品和燃料成为大规模储能和推进清洁低碳发展的重要途径, 有望为促进国家能源结构转型和实现“双碳”目标提供全新解决方案. 利用电流流经催化剂产生的焦耳热对化学反应直接供热, 具有强化传热和提高性能等诸多优势, 其在重整、脱氢、降解等能源和环境催化领域开始有报道, 是化工、物理和材料等领域交叉融合的新方向, 正在成为国际科学研究前沿, 但对焦耳热作用机制、相匹配催化剂设计及化学品可控合成等理解仍存在不足. 为进一步深化认识并推进相关领域的深入研究, 本文尝试提出“焦耳热催化”概念, 阐释其基本原理、科学内涵及作用机制. 在此基础上, 探讨焦耳热催化的应用场景及未来发展的机遇与挑战.

关键词 焦耳热, 催化, 传热, 反应机理

1 引言

随着全球碳排放逐年递增, 日益凸显的全球变暖等问题成为当前人类经济社会可持续发展所面临的严峻挑战之一. 化学工业是国民经济的基础性和支柱性产业, 占总国内生产总值~13%, 但石油化工行业的能源消耗量约占全国工业能源总消耗量的23%, 其中吸/放热反应能耗占比超过35%; 化工碳排放约占全国碳排放量的15%, 化工过程节能减排、绿色低碳循环发展是实现“双碳”目标的关键. 同时, 化工过程高质量发展面临高能耗与安全问题的挑战. 物质发生化学反应同时伴随着能量的传递, 系统中反应热与热量传递

的耦合是普遍存在的, 尤其在脱氢、重整和裂解等吸热反应中, 需要大量热量驱动反应进行. 传统加热通常利用化石燃料燃烧产生的热量加热反应器, 并采用提高温差、强制对流换热等方式以满足反应热需求, 这种较大的温度梯度以及热量冲击, 不仅会导致能量利用率低, 而且容易造成催化材料失活、反应性能波动及效率降低等问题. 此外, 加氢、氧化和聚合等放热反应需要通过间壁、对流等方式进行快速散热, 但反应过程的高温及压力变化, 容易造成系统飞温、失压等反应热管理失控的问题, 约占化工安全事故的20%^[1,2]. 因此, 如何进行有效的热管理是发展节能减排与本质安全化工过程的关键因素.

引用格式: Cui G, Jiang G, Xu C, Duan X. Joule heating catalysis. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 463–471, doi: 10.1360/SSC-2024-0143

在众多热管理技术中, 通过电加热技术取代燃料燃烧供热、吸热反应和放热反应耦合实现反应器内原位供热以及催化剂混合蓄/自热材料供热等^[3-6]被报道并受到广泛关注. 特别是近年来随着风、光等多种清洁能源发电技术的迅速发展和效率提升, 其为工业等领域提供了价格低廉、绿色低碳的可再生电力. 将化工行业电气化改造与“绿电”消纳进行耦合, 利用电驱动化学反应, 即采用电加热技术取代传统燃料燃烧供热, 具有快速加热、高效节能和精确控制等优势. 这不仅能降低化工生产过程中的碳排放甚至实现近零排放, 推动化工行业节能减排和绿色低碳转型, 还能利用绿电生产氨、甲醇等高附加值化学品和燃料, 其过程绿色、清洁、条件可控, 能实现一些常规条件下难以进行的反应路径; 而且电加热技术作为可再生能源与化学能的桥梁, 为有效解决“绿电”波动性与不稳定性等问题提供了大规模储能的重要途径. 因此, 将化工电气化改造和“绿氢”、“绿电”产业进行耦合具有碳减排和可再生能源利用的双重意义, 有望为推动能源绿色低碳转型、实现“双碳”目标提供全新解决方案.

与传统催化的加热方式相比, 电加热技术具有加热区域精准可控、加热速率快、热通量高以及有效热管理等优势, 有助于发展本质安全的化工过程. 在系列电加热技术中, 利用电流通过导体产生焦耳热的方法, 不仅能将电能直接转化为热能, 还具有电热转化效率高、装置简单等优势. 而且, 将焦耳热直接作用在催化剂上, 形成了电场、温度场等多场环境, 会影响催化反应性能及作用机制. 近年来, 基于焦耳热的电加热技术与传统催化技术的结合研究已有一些报道, 目前尚无统一的定义和术语, 这对于其规范认识和深入研究带来一定不便. 为此, 本文尝试提出“焦耳热催化”概念, 并在此基础上展开探讨. 首先对焦耳热催化的科学内涵进行了解析, 其次从焦耳热催化的作用机制研究, 包括提高加热速率、提升传热速率、改变吸/脱附强度、促进表面质子跳跃、调控活性氧物种等五个角度, 综述了焦耳热催化技术的发展现状, 最后针对焦耳热催化技术目前的研究瓶颈提出了未来的发展方向.

2 焦耳热催化的科学内涵

焦耳热催化是基于焦耳热效应的催化反应技术,

其基本原理是通过催化材料与导电材料有机结合为加热元件, 利用电流流经加热元件产生的焦耳热, 将电能转化为热能, 直接供给催化材料, 达到反应所需温度驱动催化反应; 并且引入的电场容易与催化过程相互作用, 影响催化反应性能, 如图1所示.

在多相催化中, 反应物在催化活性位点发生反应伴随着热量释放或吸收, 热量产生速率为反应焓变与反应速率的乘积, 其随反应过程变化, 呈现非线性变化; 系统的传热速率与传热推动力(温差)成正比, 与传热阻力成反比, 同时受到多相间的流动、辐射等因素影响, 这导致了热量传递与反应热之间存在耦合问题. 与传统热催化的方式相比, 焦耳热催化利用电直接加热催化剂, 具有原位电加热驱动反应的特点, 其能够有效降低传热热阻, 提高了传热速率, 实现了精准供热, 强化了热量传递, 突破了传统加热反应器和催化剂床层热阻大、温度分布不均匀的瓶颈. 而且, 焦耳热催化易于通过加热元件材料热容等物性的调变, 实现对加热速率的简单灵活的调控, 进而影响反应性能.

在焦耳热催化中, 电流流经催化剂时, 引入了电场和电子流动等, 其易与催化剂、反应中间体及反应过程等产生相互作用, 包括改变吸/脱附强度、促进表面质子跳跃、调控活性氧物种等, 从而改变反应路径及机理, 降低反应能垒, 提高反应效率, 为利用电强化反应提供了一种有效的方法.

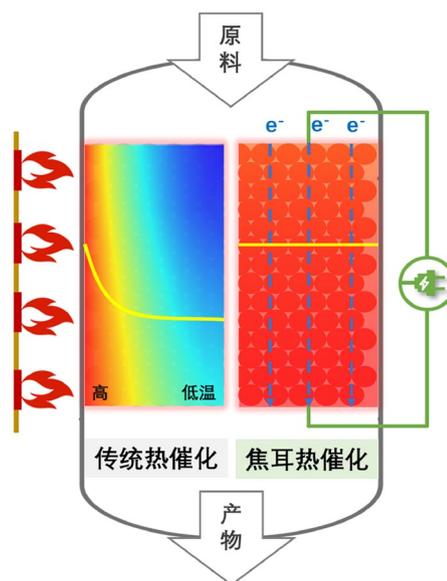


图1 (网络版彩图)传统热催化与焦耳热催化过程示意图
Figure 1 (Color online) The schematic illustration of conventional heating and Joule heating catalysis process.

3 焦耳热催化的作用机制

近年来, 基于焦耳热的电加热技术正在成为国内外化工和催化等领域的研究前沿和热点, 研究人员探索将其用于多种催化反应, 如甲烷重整、催化燃烧、甲烷化等反应. 本文基于焦耳热催化的主要作用机制, 包括提高加热速率、提升传热速率、改变吸/脱附强度、促进表面质子跳跃、调控活性氧物种等五部分进行梳理归纳与总结分析.

3.1 提升传热速率

目前, 工业上通常采用燃料燃烧或介质换热等方式加热反应管, 再将热量传递到管内壁, 然后通过热对流、热传导等形式传递到催化剂和活性中心, 其涉及多次热量传递, 造成热阻大、传热速率低等问题, 导致传热与反应热难以匹配、温度梯度增加、催化反应性能下降. 而且, 该过程容易导致反应管内外壁之间形成较大的温差, 其会影响管材结构和使用寿命等性能. 在焦耳热催化中, 电直接加热催化剂, 能够实现反应精准供热, 有效降低传热热阻, 提高传热速率, 强化热量传递, 解决传热速率与反应热不匹配的问题. Spagnolo等^[5]将甲烷蒸汽重整催化剂Ni/Al₂O₃涂在不锈钢网上, 利用电流流经不锈钢网产生的焦耳热进行供热, 不仅提高了传热速率, 还能将局部“热点”从传统加热的反应器壁转移到催化剂, 延长反应器的寿命. Wismann等^[6-8]采用涂覆Ni催化剂的FeCrAl合金反应管构建了焦耳热催化反应器, 如图2a所示. 与传统反应器相比, 其具有反应管的温度梯度小、催化剂表面温度分布均匀等优势, 有效解决了传统反应器温差大等问题, 使得催化剂利用率提高约10倍, 获得接近热力

学平衡的甲烷重整反应性能; 而且在相近性能下, 焦耳热催化反应器尺寸仅为~5 m³, 远低于传统加热反应器的~1100 m³. Rieks等^[9]进一步设计了一种加热元件模块数量可调的焦耳热催化反应器, 不仅实现了实时控制反应温度及最佳轴向温度分布, 还具有可集成化、紧凑小型化等优势. 近期, 本课题组^[10,11]在焦耳热催化甲基环己烷脱氢反应中发现, 在常规加热模式下, 催化剂温度从进料前的300 °C急剧下降至进料后的287 °C, 温差(ΔT)达到~13 °C(图2b). 这是由于该脱氢反应为吸热过程, 其传热速率(~15.5 J min⁻¹)远低于吸热反应速率(~20.7 J min⁻¹); 但在焦耳热催化模式下, 催化剂的温度几乎保持不变, 传热速率可以满足脱氢反应热需求(图2c). 此外, 有学者围绕焦耳热催化反应器开展了温度及热量的模拟计算研究. Zhang等^[12]进一步采用二维模型计算发现焦耳热催化反应器温度分布均匀, 其换热系数约为传统加热的10倍, 能有效强化传热过程. Lu等^[13,14]利用三维欧拉-拉格朗日模型研究了焦耳热催化甲烷蒸汽重整反应过程. 结果表明, 通过提高流量不仅能有效增加产能, 还能保持反应器轴径向的均匀温度分布, 仅在过高流量的催化剂颗粒之间会产生较小温度梯度(<100 °C), 并提出了理想的功率流量比等于反应热.

焦耳热催化在甲醛氧化、甲烷化等放热反应中也表现出强化传热特点. Wang等^[15]以负载Ag-Co₃O₄的三维介孔碳作为载体和加热元件, 将其加热到90 °C所需能量约为5.0 W, 在相同甲醛转化率下, 仅为传统加热模式的13%. 结合温度测量和能量计算分析等方法, 发现碳材料具有较强导电导热能力与优异电热性能, 使得通过单位体积热流密度产生的温度变化高达

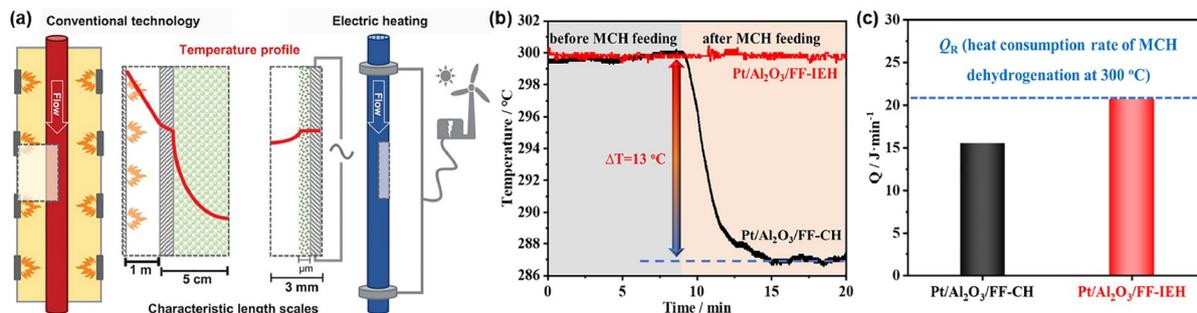


图 2 (网络版彩图) (a)传统热催化和焦耳热催化反应器示意图^[6]; (b)反应物进料前后的温度随时间变化曲线; (c)热源到催化剂的传热速率 Q 与反应的热消耗速率 Q_R ^[10]

Figure 2 (Color online) The schematic illustration of conventional heating and Joule heating catalysis reactor [6]. (b) The temperature as a function of the time within/without reactants feeding. (c) The heat transfer rates (Q) from heat source to catalyst and the heat consumption rate (Q_R) [10].

281 °C W cm⁻³; 而且, 该方法直接作用在碳基催化剂上, 无需加热过多的空气和周围环境, 实现了精准加热碳基催化剂, 有效减少了热损失, 提高了能效. 此外, 由于泡沫金属骨架材料具有高的孔隙率、良好的导电导热性和较强的机械性能, 有研究者用其构建焦耳热催化的加热元件. Du等^[16]采用简单喷涂法将Pt/CeO₂催化剂负载在泡沫镍上, 发现在甲苯转化率为100%的条件下, 焦耳热催化模式的功率仅为6.5 W, 比传统加热反应器低了87%. 作者将其归因于焦耳热催化能够迅速将热量从导电载体传递至催化活性位点, 达到催化反应温度. Dou等^[17,18]以泡沫镍为导电载体, 通过原位生长法制备了系列CO₂甲烷化催化剂. 结果表明, 与传统加热相比, 焦耳热催化剂活性位点与热源的紧密接触, 不仅使焦耳热催化CO₂转化率提高了~4倍, 而且通过电子效应增强了抗H₂S毒化能力.

3.2 提高加热速率

在焦耳热催化模式下, 通过电直接加热催化剂, 不仅可以减少传热热阻、提高传热速率; 在此基础上, 还可以通过加热元件材料热容等物性的调变, 实现对加热速率简单灵活的调控, 表现出热响应速度快、加热速率高、快速启停反应等优势. 有研究者将其用于解决汽油机冷启动过程中碳氢化合物的排放量大、时间短等问题. Nanba等^[19]采用钛丝负载的三元催化剂构建了焦耳热催化模式, 发现从室温升到623 K仅需30 s, 废气中的碳氢化合物减少了50%; Konagai等^[20]以涂敷Co₃O₄的FeCr丝作为加热元件. 结果表明, 焦耳热催化模式实现了20 s内升温至673 K、70%的碳氢化合物完全燃烧转化为CO₂和H₂O. 此外, Zobel等^[21]在热电联产电厂内燃机的冷启动阶段引入了焦耳热催化模式, 发现污染物排放量比传统燃料加热方式降低了约91%, 有效减少了尾气中的污染物排放, 节省了燃料, 提高了效率.

在焦耳热催化反应中, 还可以通过加热速率的调变实现反应温度及时间的精准控制, 从而调控化学反应路径, 抑制副反应的发生, 提高目标产物选择性, 为复杂反应体系的产品定向生产提供了新思路. Choi等^[22]构建了焦耳热催化苯蒸汽重整反应器, 通过20 s内升温到750 °C实现了热量快速传递给反应物分子, 有效减少了热焦的堆积, 提高了催化剂稳定性. Dong等^[23]选取多孔碳纸作为加热元件, 基于焦耳热构建了

可编程加热与淬火的反应模式. 结果表明, 由于碳纸热容低(<0.033 J K⁻¹), 升温和降温速率能够达到~104 K s⁻¹. 进一步设计程序控制了电源启动(0.02 s)与关闭(1.08 s), 实现了脉冲加热到高温(~2400 K)和淬火至室温(~300 K)的快速切换, 从而控制了甲烷裂解反应路径. 在脉冲加热阶段, CH₄热解为高附加值C₂产物; 快速淬火至低温, 抑制了C₂进一步转化, 使得C₂选择性超过75%, 均高于传统催化(<60%)和非催化(<35%)的结果, 如图3所示. 作者将其扩展到合成氨反应, 在环境压力下获得了优异的氨合成速率和稳定性(>100 h). 结合理论计算与实验研究, 发现Ru-H在碳载体上扩散时间约为4 s, 远大于脉冲加热时间; 而且该模式在降温阶段产生的能量低于Ru-H的扩散活化能(~3.6 eV), 抑制了Ru原子迁移团聚, 避免了连续加热模式中催化剂的烧结. 该团队^[24]进一步采用双层多孔碳毡作为焦耳加热元件, 设计了脉冲焦耳加热解聚聚烯烃和聚酯的反应模式. 结果发现, 二者的单体产率分别约为36%和43%, 远高于传统连续加热模式的催化(~10%)与非催化结果(~25%). 结合温度测量与结构表征, 发现焦耳加热的碳毡与塑料之间形成了垂直分布的空间温度梯度, 并通过高的加热速率(>103 °C s⁻¹)实现了瞬态加热到高温, 不仅为C-C键断裂等塑料解聚过程提供了能量, 而且结合快速冷却能够抑制C-C键偶联、芳构化等副反应, 提高了单体选择性, 为塑料回收提供了重要方案.

3.3 改变吸/脱附强度

焦耳热催化不仅能强化传热, 还引入了电场, 其易

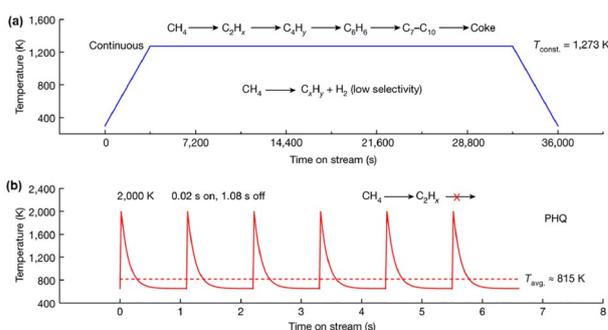


图3 (网络版彩图) (a)传统连续加热模式和(b)可编程的焦耳加热与淬火模式的温度分布图^[23]

Figure 3 (Color online) (a) The temperature profile in conventional continuous heating mode and (b) programmable Joule heating and quenching mode [23].

与催化剂、反应物、中间体或产物等产生相互作用, 影响吸/脱附过程, 从而改变反应性能. Oshima等^[25]研究发现甲烷蒸汽重整的转化率随电流增加而增加, 将其归因于电场与金属Pt、载体等形成了相互作用. 该课题组^[26,27]进一步利用同步辐射研究表明, Ni-Fe合金之间的电子相互作用有助于稳定电场中速控步骤的反应中间体, 从而增强了甲烷分子解离吸附, 提高了甲烷重整活性, 抑制了积碳失活. Song等^[28]认为在Ni-Fe@C催化剂上施加电场后, 不仅能强化CH₄的吸附, 还能激发出热电子解离活性炭载体, 获得高活性激发态C*, 促进C-H键活化, 降低反应活化能. 近期, 本课题组针对有机液体储氢介质甲基环己烷脱氢反应温度高、效率低等挑战, 发展了焦耳热催化甲基环己烷脱氢反应的新模式, 分别开发了高效泡沫金属及碳材料负载的Pt基结构化催化剂, 在焦耳热催化模式下, 释氢速率约为文献报道结果的2~5倍. 通过原位红外表征实验, 发现在焦耳热催化模式下甲基环己烷分子相比于常规加热模式具有更强的化学吸附(图4a). 进一步组合催化剂温度测量和催化反应性能测试, 阐明了高的加热效率和传热速率及增强的反应物分子吸附活化是脱氢性能提升的主要原因^[10,11].

此外, 研究者还发现电场作用可能会改变某些反应物分子的吸附强度, 提高速控步骤的反应速率, 从而提升反应性能. Sekine等^[29]在电场促进Pt/La-ZrO₂催化水汽变换反应中, 研究发现引入电场后, 削弱了CO吸附强度, 提高了晶格氧的氧化还原循环速度, 降低了表观活化能, 促进了反应动力学过程, 表现出优异的低温(423 K)催化性能. Zhang等^[30]利用Ag-SnO₂催化剂构建了焦耳热催化氧化反应, 结合模拟动力学和原位拉曼等实验, 发现在电场作用下, Ag与SnO₂之间的

电子传递形成了富电子的界面SnO₂, 促进了O₂解离吸附, 降低了CO在Ag表面的覆盖度, 在低电压(5 V)下实现了高效催化甲醛和CO氧化(图4b).

3.4 促进质子跳跃

在电流流经催化剂时, 还可能激发催化剂表面质子迁移, 并与催化过程的分子碰撞和相互作用, 促进热力学稳定分子活化, 从而影响反应性能. 研究人员发现^[31~34]在电场作用下, Pd/CeO₂催化剂表面的水或羟基等通过格罗特斯(Grotthuss)质子传导机制发生了质子迁移和跳跃, 进一步与吸附的甲烷分子发生碰撞与作用, 降低了甲烷重整反应活化能, 提高了低温反应性能. Takise等^[35~37]在甲基环己烷脱氢反应中也发现氢气在电场作用下转化为表面质子, 进而发生了质子跳跃, 促进了C-H键的活化, 使得表观活化能降为传统热催化一半, 超过了传统热催化的热力学平衡转化率. Westendorff等^[38]利用电场调节了表面活性位点与关键催化中间体的相互作用, 通过施加约380 mV的电位, 改变了催化剂活性位点与底物之间静电势差, 极大提高了1-甲基环戊醇的脱水速率. 这与本文所述的电场作用有相似之处, 但其研究侧重于电化学反应过程.

此外, 通过调变催化剂表面质子密度能够进一步促进电场作用下的催化剂表面质子跳跃. Zhang^[39,40]等制备了Sm掺杂TiO₂的催化剂, 通过电荷补偿提高了催化剂表面质子密度, 在电场作用下促进更多质子与丙烷分子碰撞, 实现了低温高效活化C-H键; 并通过PtIn合金形成富电子活性位点, 稳定质子碰撞形成的阳离子过渡态, 增强了丙烯脱附, 抑制了副反应, 提高了丙烯选择性(图5). Sekine团队在Cs掺杂的Ru/SrZrO₃催化

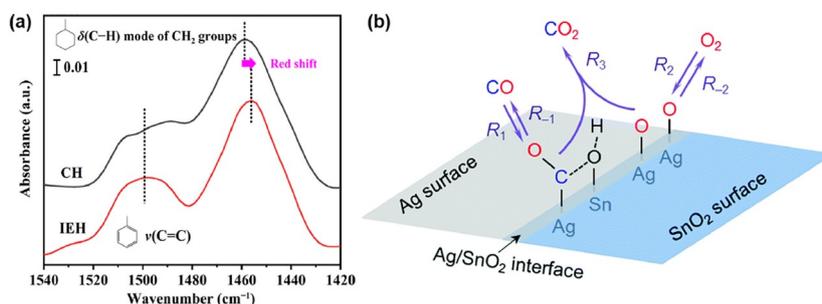


图4 (网络版彩图) (a)常规加热与焦耳热催化的原位红外光谱^[10]; (b)CO氧化反应机理示意图^[30]

Figure 4 (Color online) (a) The operando FTIR spectra in conventional heating and internal electric heating modes^[10]. (b) Scheme of the proposed mechanism for CO oxidation reaction^[30].

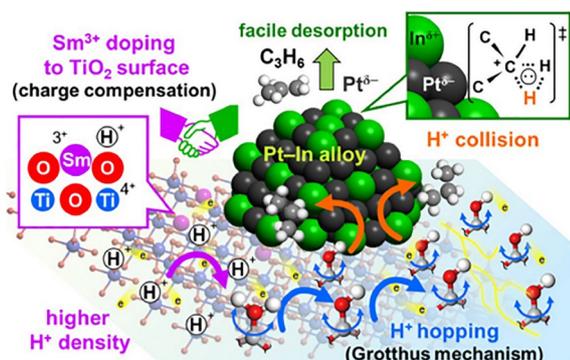


图5 (网络版彩图) 电场作用下催化剂表面质子跳跃的示意图^[40]

Figure 5 (Color online) The schematic illustration of catalyst surface proton hopping under electric field^[40].

剂上施加电场, 发现催化剂表面生成了更多的质子, 促进了更多 N_2 活化为 N_2H^+ 中间体, 使得表观活化能降低了约四分之三^[41]. 该团队进一步利用杂原子(Y, Al, Ba, Ca)掺杂Ru/SrZrO₃催化剂, 改变了催化剂表面结构, 在活性氧物种上富集了大量电子, 在电场作用下更有利于降低氢的吸附能和 N_2H^+ 中间体生成能垒, 从而提高了氨合成速率^[42].

3.5 调控活性氧物种

在电场作用下, 催化剂表面晶格氧等氧物种易于形成活性中间体, 从而提高涉氧物种的催化反应性能. 有研究者发现, 通过对CeO₂等可还原性载体施加电场, 促进了CeO₂晶格氧的活化, 有利于CH₄脱氢; 还能在CeO₂表面形成氧缺陷, 增强CO₂吸附活化, 从而提高甲烷干重整反应性能^[43]. 在此基础上, Sekine等^[44]构建了具有丰富晶格氧的Ce_xZr_{1-x}O₂催化剂, 施加电场后, 发现催化剂表面晶格氧参与反应, 并发生了氧化还原循环, 在低温(423 K)下获得了优异的甲烷蒸汽重整反应

性能. 研究人员^[45]在甲苯蒸汽重整反应中也发现电场促进了晶格氧释放和水分子活化, 提高了反应性能. 此外, Yamano等^[46]在逆水汽变换反应中研究发现, 电场促进了氢向载体的快速迁移, 减少了Ru表面的氢物种, 抑制了副反应的发生, 改变了反应路径, 在低温473 K获得了超过15%的二氧化碳转化率(图6). 也有研究者发现, 在电场作用下, Co₃O₄、ZrO₂和CeO₂等金属氧化物的晶格氧容易转变为活性氧物种, 不仅能增加催化剂表面活性氧数目, 还可能形成新的活性物种, 加快氧化还原反应循环, 提高反应性能^[47~52].

近年来, 有研究表明焦耳热催化同时表现出强化传热和调控活性氧物种等. Zou等^[53,54]将MnO₂负载在碳布或铝板上, 通入电流后, 其表面温度在20 s内升高至约138 °C, 同时二者的紧密接触减少了能量损失; 而且在电场作用下, 甲醛催化氧化催化剂表面形成了更多O²⁻, 抑制了中间产物甲酸盐和碳酸氢盐的积累, 促进了中间体的氧化, 提高了反应性能. 还有研究者发现催化剂表面的电子可能会受到电场作用, 促进催化剂表面吸附氧、晶格氧和活性氧O*之间的快速转变, 提高甲醛催化氧化性能^[55]. 除了常见的气固催化反应外, Mei等^[56]开展了焦耳热催化碳烟燃烧的固固催化反应, 发现电流可驱动催化剂晶格氧移动, 促进晶格氧与碳烟的反应, 提高反应活性; 而且导电催化剂颗粒与碳烟颗粒之在电场库伦力作用下会产生逆向运动, 增强了二者之间的接触, 在通电5分钟内达到了约53%的碳烟转化, 燃烧温度约为75 °C, 远优于传统热催化反应(50%碳烟转化率的温度>300 °C).

4 结论与展望

综上所述, 基于导电催化剂的焦耳热催化技术是电加热和传统化工、催化领域交叉的电驱动反应技

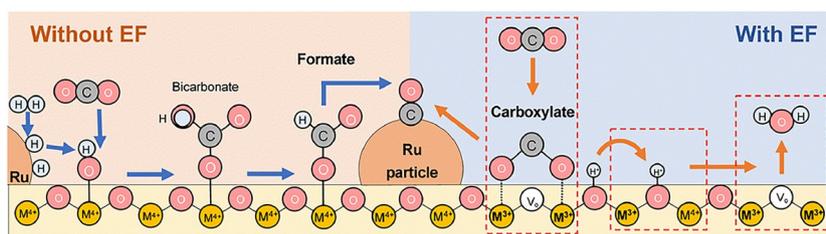


图6 (网络版彩图) 在有/无电场作用下催化剂表面的逆水汽变换反应机理示意图^[46]

Figure 6 (Color online) The schematic illustration of the proposed mechanism in the reverse water gas shift reaction with or without the electric field^[46].

术, 其核心是将电直接作用在兼具导电与催化材料上, 利用其产生的焦耳热供能反应, 不仅有利于强化传热, 解决传热速率与反应热不匹配的问题, 实现精准、高效和灵活的热管理, 还能通过控制电场影响催化过程, 形成独特的电-热协同效应和较高的能量利用效率, 是一项兼具工业应用和学术研究价值的新技术. 近年来, 研究人员在甲烷重整和催化燃烧等热效应大的反应、碳材料和金属氧化物等易与电场相互作用的催化剂等方面取得重要进展. 基于此, 本文尝试提出“焦耳热催化”概念, 阐释了基本原理、科学内涵及作用机制, 主要包括提高加热速率、提升传热速率、改变吸/脱附强度、促进表面质子跳跃、调控表面氧物种等, 并详细综述了其在多个典型能源环境催化反应的成功应用, 不仅可突破热力学平衡局限, 实现低温高效催化转化制化学品, 还能提高能源利用率、降低能耗, 为化工过程绿色低碳转型和高质量发展提供了重要的理论基础和技术支撑. 然而, 焦耳热催化技术的发展仍处于初步阶段, 在未来发展过程中可能面临以下几个方面的主要机遇与关键挑战:

(1) 探索焦耳热催化与化学反应之间的匹配是重要的研究方向. 目前所报道的焦耳热催化模式涉及了导电反应管壁、碳材料以及半导体材料等不同方式, 并初步应用于加氢、氧化、脱氢等反应, 但针对不同反应与适用场景时, 如何构建与之相匹配的焦耳热催化模式仍是挑战. 这不仅需要考虑焦耳热催化优势与传统热催化反应特点的匹配, 还需要兼顾材料电子特性与几何结构、导电与电热性能及其高效组装方法, 研发匹配焦耳热催化反应方式的高效催化剂; 结合先进的分析表征技术, 建立焦耳热催化材料物化性质表征方法, 揭示物性调控规律及机制. 此外, 由于部分参与反应物质易燃易爆, 在焦耳热催化过程的电场环境下, 除了经济性、系统工艺流程等, 电与化工的安全性也是需要考虑的重要问题.

(2) 揭示焦耳热催化模式下热效应及电场作用机制仍是重要挑战. 在焦耳热催化过程中, 供热方式的改变将会影响反应体系中各物质的动量、热量和质量传

递规律, 与传统热催化反应存在显著差异. 利用电场参数、反应条件等控制与调变方法, 研究电场作用下催化床层内物质流动、传热与传质的变化规律, 结合反应热效应和催化反应性能, 分析焦耳热催化模式下传热与反应热的匹配调控规律, 加深焦耳热催化技术强化“三传一反”规律的认识, 从而深入理解焦耳热催化条件下的反应-传递的协同机制与调控规律. 此外, 焦耳热催化剂在表面电场、温度场和反应物的多重影响下易发生几何和电子结构的重构, 活性中心在催化过程中的演变机制、焦耳热作用的微观机制仍有待深入研究, 尤其是从分子、原子和电子水平揭示电场下催化剂表面结构变化、化学键活化、反应物与活性中间体的吸/脱附、反应路径与反应机理等. 随着适用于焦耳热催化条件下的模拟计算方法与原位表征技术的开发(如: 原位红外、原位拉曼和同步辐射等), 结合同位素实验等手段探明反应物在电场作用下的反应路径, 建立焦耳热催化材料结构与性能之间的关联, 有望为深入认识焦耳热催化机制和合成更高效、稳定的焦耳热催化剂提供理论指导.

(3) 研究开发适合于焦耳热催化的反应工程、反应器及其配套工艺是形成实用化技术的关键. 焦耳热催化剂成型及规模化制备工艺是开展焦耳热催化反应体系应用的重要基础, 不仅需要研究焦耳热催化剂制备方法, 还需要考虑催化剂成型放大规律, 同时兼顾材料的导电导热性等理化性质, 进而获得满足焦耳热催化反应要求的催化剂. 此外, 研究焦耳热催化反应动力学、热力学特性及传热传质规律, 构建电场、流动、反应、传递等耦合的数学模型, 阐明焦耳热催化反应器关键参数及物流状态, 从而研制出与焦耳热催化反应相匹配的反应器; 同时需要探索研究焦耳热催化反应器放大和能量集成优化, 考察电场、浓度场、温度场和流场的时空演化, 研究焦耳热催化反应与流动传递相匹配的多相反应器工程设计共性放大规律和技术, 开发焦耳热催化反应系统集成技术, 形成焦耳热催化反应工艺流程, 将有助于系统解决焦耳热催化反应过程的关键科学问题与工业化技术瓶颈.

参考文献

- 1 Zhang SJ, Zhang XP, Ge W, Shi CY. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2022, 37: 511–521 (in Chinese) [张锁江, 张香平, 葛蔚, 石春燕. 中国科学院院刊, 2022, 37: 511–521]

- 2 Shih CF, Zhang T, Li J, Bai C. *Joule*, 2018, 2: 1925–1949
- 3 Wang W, Chen S, Pei C, Luo R, Sun J, Song H, Sun G, Wang X, Zhao ZJ, Gong J. *Science*, 2023, 381: 886–890
- 4 Li D, Xu R, Tian M, Jia Y, Gu Z, Zhu X, Li K. *Appl Therm Eng*, 2020, 181: 116012
- 5 Spagnolo D, Cornett L, Chuang K. *Int J Hydrogen Energy*, 1992, 17: 839–846
- 6 Wismann ST, Engbæk JS, Vendelbo SB, Bendixen FB, Eriksen WL, Aasberg-Petersen K, Frandsen C, Chorkendorff I, Mortensen PM. *Science*, 2019, 364: 756–759
- 7 Wismann ST, Engbæk JS, Vendelbo SB, Eriksen WL, Frandsen C, Mortensen PM, Chorkendorff I. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 23380–23388
- 8 Wismann ST, Engbæk JS, Vendelbo SB, Eriksen WL, Frandsen C, Mortensen PM, Chorkendorff I. *Chem Eng J*, 2021, 425: 131509
- 9 Rieks M, Bellinghausen R, Kockmann N, Mleczko L. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40: 15940–15951
- 10 Wang W, Cui G, Yan C, Wang X, Yang Y, Xu C, Jiang G. *Nano Res*, 2023, 16: 12215–12222
- 11 Wang XJ, Cui GQ, Wang WH, Yang Y, Jiang GY, Xu CM. *CIESC Journal*, 2024, 75: 292–301
- 12 Zhang Q, Nakaya M, Ootani T, Takahashi H, Sakurai M, Kameyama H. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 3870–3879
- 13 Lu YR, Nikrityuk PA. *Fuel*, 2022, 319: 123596
- 14 Lu YR, Nikrityuk PA. *Chem Eng Sci*, 2022, 251: 117446
- 15 Wang K, Zeng Y, Lin W, Yang X, Cao Y, Wang H, Peng F, Yu H. *Carbon*, 2020, 167: 709–717
- 16 Du P, Wang R, Deng B, He X, Long Y, Yang C, Wang Z, Ge B, Huang K, Zhang R, Lei M, Wu H. *Nano Energy*, 2022, 102: 107725
- 17 Dou LG, Yan CJ, Zhong LS, Zhang D, Zhang JY, Li X, Xiao LY. *Chem Commun (Camb)*, 2019, 56: 205–208
- 18 Dou L, Fu M, Gao Y, Wang L, Yan C, Ma T, Zhang Q, Li X. *Fuel*, 2021, 283: 118984
- 19 Nanba T, Takeishi K, Azuma N, Morioka Y, Ueno A. *Chem Lett*, 1996, 25: 493–494
- 20 Konagai N, Takeshita T, Azuma N, Ueno A. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2967–2972
- 21 Zobel T, Schürch C, Boulouchos K, Onder C. *Energies*, 2020, 13: 1862
- 22 Choi IH, Seo MW, Ra HW, Lee KY, Hwang KR. *Chem Eng Processing-Process Intensification*, 2021, 165: 108407
- 23 Dong Q, Yao Y, Cheng S, Alexopoulos K, Gao J, Srinivas S, Wang Y, Pei Y, Zheng C, Brozena AH, Zhao H, Wang X, Toraman HE, Yang B, Kevrekidis IG, Ju Y, Vlachos DG, Liu D, Hu L. *Nature*, 2022, 605: 470–476
- 24 Dong Q, Lele AD, Zhao X, Li S, Cheng S, Wang Y, Cui M, Guo M, Brozena AH, Lin Y, Li T, Xu L, Qi A, Kevrekidis IG, Mei J, Pan X, Liu D, Ju Y, Hu L. *Nature*, 2023, 616: 488–494
- 25 Oshima K, Shinagawa T, Haraguchi M, Sekine Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 3003–3011
- 26 Motomura A, Torimoto M, Sampson C, Higo T, Sekine Y. *Chem Lett*, 2023, 52: 259–262
- 27 Motomura A, Nakaya Y, Sampson C, Higo T, Torimoto M, Tsuneki H, Furukawa S, Sekine Y. *RSC Adv*, 2022, 12: 28359–28363
- 28 Song Z, Zhang J, Chen K, Zhao X, Sun J, Mao Y, Wang X, Wang W, Chen S. *J CO₂ Utilization*, 2022, 65: 102255
- 29 Sekine Y, Yamagishi K, Nogami Y, Manabe R, Oshima K, Ogo S. *Catal Lett*, 2016, 146: 1423–1428
- 30 Zhang Y, Mei X, Wang J, Chen C, Zhu X, Zhang G, Zhang J. *Mater Adv*, 2020, 1: 3582–3588
- 31 Okada S, Manabe R, Inagaki R, Ogo S, Sekine Y. *Catal Today*, 2018, 307: 272–276
- 32 Manabe R, Okada S, Inagaki R, Oshima K, Ogo S, Sekine Y. *Sci Rep*, 2016, 6: 38007
- 33 Yabe T, Yamada K, Oguri T, Higo T, Ogo S, Sekine Y. *ACS Catal*, 2018, 8: 11470–11477
- 34 Yabe T, Yamada K, Murakami K, Toko K, Ito K, Higo T, Ogo S, Sekine Y. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 5690–5697
- 35 Takise K, Sato A, Murakami K, Ogo S, Seo JG, Imagawa K, Kado S, Sekine Y. *RSC Adv*, 2019, 9: 5918–5924
- 36 Takise K, Sato A, Ogo S, Seo JG, Imagawa K, Kado S, Sekine Y. *RSC Adv*, 2019, 9: 27743–27748
- 37 Kosaka M, Higo T, Ogo S, Seo JG, Kado S, Imagawa K, Sekine Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, 45: 738–743
- 38 Westendorff KS, Hülsey MJ, Wesley TS, Román-Leshkov Y, Surendranath Y. *Science*, 2024, 383: 757–763
- 39 Zhang J, Ma R, Ham H, Shimizu K, Furukawa S. *JACS Au*, 2021, 1: 1688–1693
- 40 Zhang JS, Nakaya Y, Shimizu KI, Furukawa S. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62: e202300744
- 41 Manabe R, Nakatsubo H, Gondo A, Murakami K, Ogo S, Tsuneki H, Ikeda M, Ishikawa A, Nakai H, Sekine Y. *Chem Sci*, 2017, 8: 5434–5439
- 42 Murakami K, Tanaka Y, Hayashi S, Sakai R, Hisai Y, Mizutani Y, Ishikawa A, Higo T, Ogo S, Seo JG, Tsuneki H, Nakai H, Sekine Y. *J Chem Phys*, 2019, 151: 064708
- 43 Nakano N, Torimoto M, Sampei H, Yamashita R, Yamano R, Saegusa K, Motomura A, Nagakawa K, Tsuneki H, Ogo S, Sekine Y. *RSC Adv*,

2022, 12: 9036–9043

- 44 Sekine Y, Haraguchi M, Matsukata M, Kikuchi E. *Catal Today*, 2011, 171: 116–125
- 45 Takise K, Sato A, Muraguchi K, Ogo S, Sekine Y. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 573: 56–63
- 46 Yamano R, Ogo S, Nakano N, Higo T, Sekine Y. *EES Catal*, 2023, 1: 125–133
- 47 Ogo S, Nakatsubo H, Iwasaki K, Sato A, Murakami K, Yabe T, Ishikawa A, Nakai H, Sekine Y. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 2089–2096
- 48 Yabe T, Kamite Y, Sugiura K, Ogo S, Sekine Y. *J CO2 Utilization*, 2017, 20: 156–162
- 49 Shen F, Li K, Xu D, Yan R, Chen T, Zhan R, Lin H. *Mol Catal*, 2019, 476: 110536
- 50 Li K, Xu D, Liu K, Ni H, Shen F, Chen T, Guan B, Zhan R, Huang Z, Lin H. *J Phys Chem C*, 2019, 123: 10377–10388
- 51 Zhao X, Wang Y, Zheng Z, Zhang Y, Li K, Chen T, Guo D, Cao H, Zhan R, Lin H. *Appl Surf Sci*, 2021, 566: 150536
- 52 Zhao X, Chen T, Wang Y, Li K, Zhan R, Lin H. *Chem Eng J*, 2023, 457: 141126
- 53 Zou N, Nie Q, Zhang X, Zhang G, Wang J, Zhang P. *Chem Eng J*, 2019, 357: 1–10
- 54 Xia Y, Wang J, Gu C, Ling Y, Gao Z. *Chem Eng J*, 2020, 382: 122872
- 55 Fang DC, Zheng JY, Han CB, Zhao WK, Lu YG, Sun BC, Sun L, Wang X, Yan H. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 334: 122837
- 56 Mei X, Zhu X, Zhang Y, Zhang Z, Zhong Z, Xin Y, Zhang J. *Nat Catal*, 2021, 4: 1002–1011

Joule heating catalysis

Guoqing Cui¹, Guiyuan Jiang^{1*}, Chunming Xu^{1*}, Xue Duan²

¹ State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China

² State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding authors (email: xcm@cup.edu.cn; jianggy@cup.edu.cn)

Abstract: With the rapid development of renewable energy generation technology, the use of green power supply to produce high-value chemicals and fuels has become an important way of large-scale energy storage and clean and low-carbon development, which is expected to provide a new solution to promoting the transformation of the national energy structure and achieving the carbon peaking and carbon neutrality goals. Among them, the direct presenting of heat for chemical reaction using Joule heating generated by the current flowing through the catalyst has many advantages in strengthening heat transfer and improving performance. It has begun to be reported in the field of energy and environmental catalysis, such as reforming, dehydrogenation and degradation reaction. It is a new direction of cross-fusion in the fields of chemistry, physics and materials, and is becoming the forefront of international scientific research. However, the mechanism of Joule heating, matched catalyst design and controlled chemicals synthesis are still not well understood. In order to further promote the understanding and in-depth study, this work tries to put forward the concept of "Joule heating catalysis" and explain its basic principle, scientific connotation and action mechanism. On this basis, the application scenarios and future development opportunities and challenges of Joule heating catalysis are discussed.

Keywords: Joule heating, catalysis, heat transfer, reaction mechanism

doi: 10.1360/SSC-2024-0143