

铜-钛硅分子筛协同催化低温甲醇水蒸气重整反应

卢庆¹, 陈雪², 刘园园⁴, 王菲¹, 脱永笑², 赵浩扬², 伊晨雪¹,
穆涛洋², 徐少飞², 秦浩田², 冯翔¹, CHEN De^{1,3}

(1. 中国石油大学(华东)化学化工学院, 重质油全国重点实验室, 青岛 266580;

2. 中国石油大学(华东)新能源学院, 青岛 266580;

3. 挪威科技大学化学工程系, 挪威特隆赫姆 N-7491;

4. 大型煤气化及煤基新材料国家工程研究中心, 济南 250000)

摘要 低温甲醇水蒸气重整制氢技术(L-MSR)是解决当前氢能源可持续性和氢源分布不均的重要途径之一. 本文研究了铜负载于不同Ti配位形式的钛硅分子筛(Cu/TS-1)催化剂在低温甲醇水蒸气重整制氢反应中的性能, 并结合X射线光衍射仪(XRD)、透射电子显微镜(TEM)、氨气程序升温脱附测试(NH₃-TPD)和CO₂程序升温脱附测试(CO₂-TPD)等表征方法, 揭示了铜与骨架钛之间的协同吸附作用显著提高了催化剂的低温活性和稳定性. 结果表明, 在常压、240 °C、水醇比为2的条件下, Cu/TS-1催化剂表现出148.4 mmol·g⁻¹·h⁻¹的氢气产率, 单位质量铜的活性为891 mmol·g⁻¹·h⁻¹, 是共沉淀法合成Cu/ZnO催化剂单位铜质量活性(约621 mmol·g⁻¹·h⁻¹)的1.4倍. 在构效关系分析中发现, 骨架钛的引入增加了分子筛表面的弱酸性位点, 改善了铜纳米颗粒的分散性及其与钛硅分子筛表面的相互作用. 此外, 骨架钛与铜纳米颗粒之间的相互作用有利于形成丰富的双配位CO₂吸附位点, 优化了MSR反应中甲酸中间体的吸附构型, 从而显著提升了甲酸关键中间体的分解速率, 最终使Cu/TS-1催化剂具备了优异的低温制氢活性.

关键词 铜基催化剂; 制氢; 分子筛; 纳米材料; 界面

中图分类号 O643; TQ116.1; TQ426

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250167

Synergistic Catalysis of Cu/TS-1 for Low-temperature Methanol Steam Reforming Reaction

LU Qing¹, CHEN Xue², LIU Yuanyuan⁴, WANG Fei¹, TUO Yongxiao^{2*},
ZHAO Haoyang², YI Chenxue¹, MU Taoyang², XU Shaofei²,
QIN Haotian², FENG Xiang^{1*}, CHEN De^{1,3*}

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. College of New Energy, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

收稿日期: 2025-06-18. 网络首发日期: 2025-09-02.

联系人简介: 脱永笑, 男, 博士, 副教授, 主要从事金属催化材料应用于有机液体储氢技术和分布式制氢技术方面的研究.

E-mail: yxtuo@upc.edu.cn

冯翔, 男, 博士, 教授, 主要从事分子筛等工业催化剂微纳多尺度结构调控方面的研究. E-mail: xiangfeng@upc.edu.cn

CHEN De, 男, 博士, 教授, 主要从事工业催化、能源转化与储能材料、天然气与生物质转化、动力学分析等基础研究与应用方面的研究. E-mail: de.chen@ntnu.no

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22208374)、山东省优秀青年自然科学基金(批准号: ZR2024YQ009)和中国石油科技创新基金(批准号: 2022DQ02-0607)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22208374), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (No. ZR2024YQ009) and the China National Petroleum Corporation(CNPC) Innovation Foundation(No. 2022DQ02-0607).

3. Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim N-7491, Norway;
4. National Engineering Research Center for Large-scale Coal Gasification and Coal-based New Materials, Jinan 250000, China)

Abstract Low-temperature methanol steam reforming (L-MSR) for hydrogen production is a promising approach to addressing the challenges of hydrogen energy sustainability and uneven hydrogen sources distribution. This research focuses on investigating the performance of copper-loaded titanium silicate molecular sieves (Cu/TS-1) with varying Ti coordination configurations in hydrogen production *via* L-MSR. Through comprehensive characterization employing X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), NH₃-temperature programmed desorption (TPD) and CO₂-TPD, we demonstrate that the synergistic adsorption interaction between Cu and framework Ti significantly enhances both the low-temperature catalytic activity and stability. The results indicate that under atmospheric pressure at 240 °C with a water/methanol ratio of 2, the Cu/TS-1 catalyst exhibits a hydrogen production rate of 148.4 mmol·g⁻¹·h⁻¹ and its copper mass-specific activity reaches 891 mmol·g⁻¹·h⁻¹, representing a 1.4-fold enhancement compared to the *ca.* 621 mmol·g⁻¹·h⁻¹ of the co-precipitation synthesized Cu/ZnO catalyst reported in literature. Structural-activity relationship analysis reveals that the framework Ti in TS-1 increases the weak acidic sites, improves the Cu nanoparticles dispersion, and strengthens the interaction between Cu and TS-1 surface. Additionally, the interaction between framework Ti and Cu nanoparticles facilitates the formation of bidentate CO₂ adsorption sites, optimizing the adsorption of formic acid intermediates and accelerating their decomposition, which significantly boosts low-temperature hydrogen production.

Keywords Cu-based catalyst; Hydrogen production; Molecular sieve; Nanomaterials; Interface

氢能作为一种高效、清洁的绿色能源，因其高能量密度与零排放的特性，受到了全球范围内的广泛关注。氢能的开发与利用已成为应对能源危机与环境污染的重要途径之一^[1,2]。相较于传统的化石燃料，氢气不仅能有效降低温室气体排放，还能提高能源利用效率。因此，开发高效、经济的氢气生产及运输方式成为了研究的热点^[3,4]。甲醇作为一种来源丰富和能量密度高的有机化合物，是理想的储氢载体之一。甲醇水蒸气重整制氢反应(Methanol Steam Reforming, MSR)因其温和的反应条件、低廉的成本以及便于纯化的产物等特点，被广泛认为是一种高效的制氢方式^[5,6]。特别是将MSR技术应用于分布式制氢系统中，预计将成为未来分散式氢源供应的更具前景的解决方案^[7]。

目前，铜基负载型催化剂因其经济性与优良的反应效率在甲醇水蒸气重整制氢反应中得到广泛应用^[8,9]。然而，铜较低的塔曼温度使其在高温下易于团聚，导致催化剂的快速失活^[10,11]。同时，高温的反应条件也加剧了副反应(如逆水煤气变换反应)的发生，这增加了产物中一氧化碳的含量，不利于后续产物分离和纯化^[12]。因此，低温甲醇水蒸气重整制氢不仅可以增强铜基催化剂的稳定性，而且能够有效获得高纯氢气。然而，低温下MSR反应存在反应速率慢、催化活性较低的问题。提升低温性能的核心瓶颈在于铜的本征活性不足，亟待通过电子结构与配位环境调控实现突破。由此，强化铜活性中心的本征属性对低温铜基催化剂的开发至关重要，这也是低温甲醇水蒸气重整制氢技术发展的关键所在。近年来，负载金属纳米颗粒催化剂(如PdZn/ZnO, Pt/MoC, Pt/Mo₂N等)在低温下展现出良好的催化活性，这些催化剂中金属纳米颗粒与载体间的强相互作用在甲醇水蒸气重整制氢反应中发挥重要作用^[13-17]。此外，分子筛凭借独特的孔隙结构、高比表面积、可调的酸碱性和纳米级尺寸效应，在催化反应中得到广泛应用，是催化剂载体的理想候选者之一^[18-21]。

本文合成了高分散铜负载的钛硅分子筛催化剂(Cu/TS-1)，并应用于低温甲醇水蒸气重整制氢反应，通过调节钛在分子筛中的引入形式，调控其骨架钛(TiO₄)或非骨架钛(TiO₆, TiO₂)的形成，探讨了钛的存在形式对催化剂结构、酸位点及其催化活性的影响，并阐明了骨架钛(TiO₄)对低温甲醇水蒸气重整制氢反应机理的影响。这为未来低温甲醇制氢催化剂的结构设计和活性位点的开发提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四丙基氢氧化铵(TPAOH, 纯度 25%)、正硅酸四乙酯(TEOS, 纯度 98.5%)、三水合硝酸铜 [$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分析纯]和草酸钛钾(纯度 90%), 国药化学试剂有限公司; 钛酸四丁酯(TBOT, 纯度 99.0%), 上海阿拉丁生化科技有限公司.

X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD), 荷兰帕纳科公司; JEOLJSM-2100F 型透射电子显微镜(TEM), 日本电子株式会社; MICromeritics ASAP 2460 型物理吸附仪和 MICromeritics AutoChem 型化学吸附分析仪, 美国麦克默瑞提克公司; UV-2700 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 日本岛津公司.

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂制备 钛硅分子筛(TS-1)和全硅分子筛(S-1)的合成均参考文献[18]方法. 首先, 将 27 g 四丙基氢氧化铵、10 g 水、30 g 正硅酸四乙酯和 0.25 g 钛酸四丁酯混合并搅拌均匀, 随后, 将该混合溶液在紫外灯的照射下剧烈搅拌 1 h 后, 澄清的混合溶液在 170 °C 条件下结晶 3 d. 所得到的白色固体经过洗涤后, 于 80 °C 下干燥, 最后在 550 °C 条件下焙烧去除模板, 最终获得的白色粉末被命名为 TS-1. S-1 的合成过程与前述类似, 但仅使用 30 g 正硅酸四乙酯.

Cu 负载分子筛催化剂(Cu/S-1, Cu/TS-1, CuTi/S-1)的制备. 采用等体积浸渍法制备 Cu 负载分子筛催化剂. 具体浸渍步骤如下: 在 1 g TS-1 载体上滴加相应负载量的硝酸铜溶液, 于室温陈化 12 h, 于 80 °C 下干燥 12 h, 制备了铜负载量分别为 5%, 10%, 20% 和 40% (质量分数) 的铜负载钛硅分子筛催化剂, 并记为 $x\text{Cu}/\text{TS-1}$ (x 为铜负载的质量分数). Cu/S-1 的制备过程采用相同的方法.

CuTi/S-1 催化剂采用相同方法制备, 只是将滴加的溶液改为硝酸铜和草酸钛钾的混合溶液, 其中 Ti 的负载量为 0.3% (质量分数).

1.2.2 性能评价 催化剂的低温甲醇水蒸气重整制氢反应性能测试在固定床反应器中进行. 在实验中, 取 200 mg 催化剂按 1:1 的质量比与碳化硅混合后, 装填于内径为 8 mm 的石英管反应器内, 并在反应器内填充石英棉以支撑催化剂. 在反应开始前, 将催化剂在 10% 的 H_2/N_2 氛围下 (流量为 100 mL/min) 于 200 °C 预处理, 持续 3 h. 随后切换至 N_2 气, 以置换反应器中的残留氢气, 并将温度降至 160 °C. 甲醇/水混合溶液 (水醇比为 2) 通过注射泵以 0.03 mL/min 的流速注入管路, 经过汽化系统后与 N_2 气一同进入反应管进行反应, 质量空速为 3.8 h^{-1} . 产物经过冷凝后, 使用在线气相色谱进行分析. 甲醇转化率 (x , %)、产氢速率 (w , $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$) 和单位质量铜的氢生成速率 (r , $\text{mmol} \cdot \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 的计算公式如下^[8]:

$$x = \frac{F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CO}}}{F_{\text{MeOH}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$w = \frac{F_{\text{H}_2}}{m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

$$r = \frac{F_{\text{H}_2}}{m_{\text{Cu}}} \quad (3)$$

式中: F_{CO_2} (mmol/h), F_{CO} (mmol/h), F_{H_2} (mmol/h) 是标准状况下的摩尔流量; F_{MeOH} (mmol/h) 是标准状况下甲醇摩尔进料量; m_{cat} (g) 是催化剂质量; m_{Cu} (g) 是催化剂中铜的质量.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构形貌表征

图 1(A) 为还原后 CuTi/S-1, Cu/TS-1, Cu/S-1 和 TS-1 催化剂的 XRD 谱图. 所有样品在 $2\theta=5^\circ \sim 25^\circ$ 内均出现 MFI 拓扑结构特有的五指峰, 这表明合成的载体是结晶度良好的分子筛结构^[22]. Cu 负载之后的 CuTi/S-1, Cu/TS-1 和 Cu/S-1 催化剂在 $2\theta=43.3^\circ$ 和 50.4° 附近出现明显的 Cu 的特征峰, 这对应于单质铜 (PDF#04-0836) 的 (111) 和 (200) 晶面, 且 XRD 谱图中所有催化剂均未出现明显的其它杂质的物相峰.

值得注意的是, CuTi/S-1 催化剂的 XRD 谱图中未观察到任何 Ti 相关的衍射峰, 表明钛物种以骨架钛存在于分子筛载体中. XRD 分析结果表明, 通过浸渍法成功合成出了高分散 Cu 负载的钛硅分子筛催化剂.

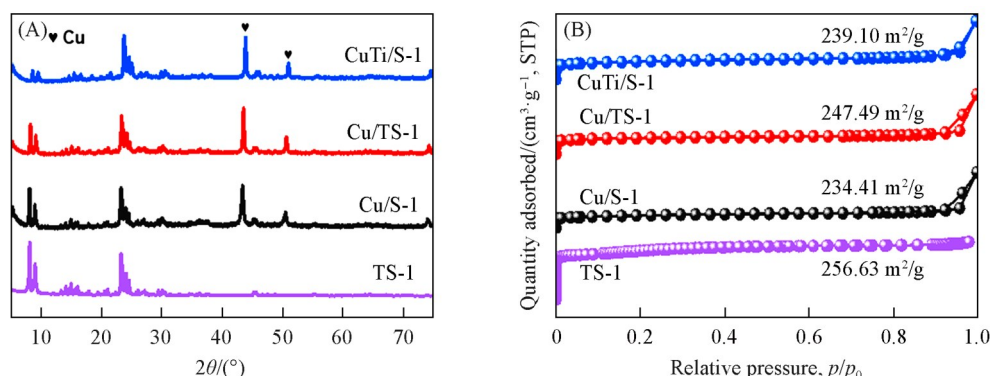


Fig. 1 XRD patterns(A) and N₂ adsorption-desorption isotherms(B) of CuTi/S-1, Cu/TS-1, Cu/S-1 and TS-1 catalysts

还原后催化剂的 N₂ 气吸附-脱附等温线如图 1(B) 所示. 与文献值^[23]类似, 合成的 TS-14 的比表面积为 56 m²/g. 此外, 在较低的相对压力范围内(0~0.02), N₂ 气吸附量急剧增长, 这表明 TS-1 中具有丰富的 MFI 微孔结构. Cu 负载后催化剂的 N₂ 气吸附-脱附曲线均表现出 230~250 m²/g 的比表面积, 这表明不同钛物种的引入(骨架钛或非骨架钛)对载体分子筛的孔道影响较小^[24].

图 2 示出了 TS-1 和还原后 Cu/TS-1 催化剂的 TEM 和 EDS 表征结果. 由图 2(A) 可见, 合成的 TS-1 载体呈现为规整的颗粒(约 132 nm), 且分子筛表面存在明暗相间的区域, 表明该分子筛具有多孔结构. 图 2(B) 为 TS-1 的高分辨率 TEM 照片, 图中 1.00 nm 的晶格间距归属于钛硅分子筛的(200)晶面,

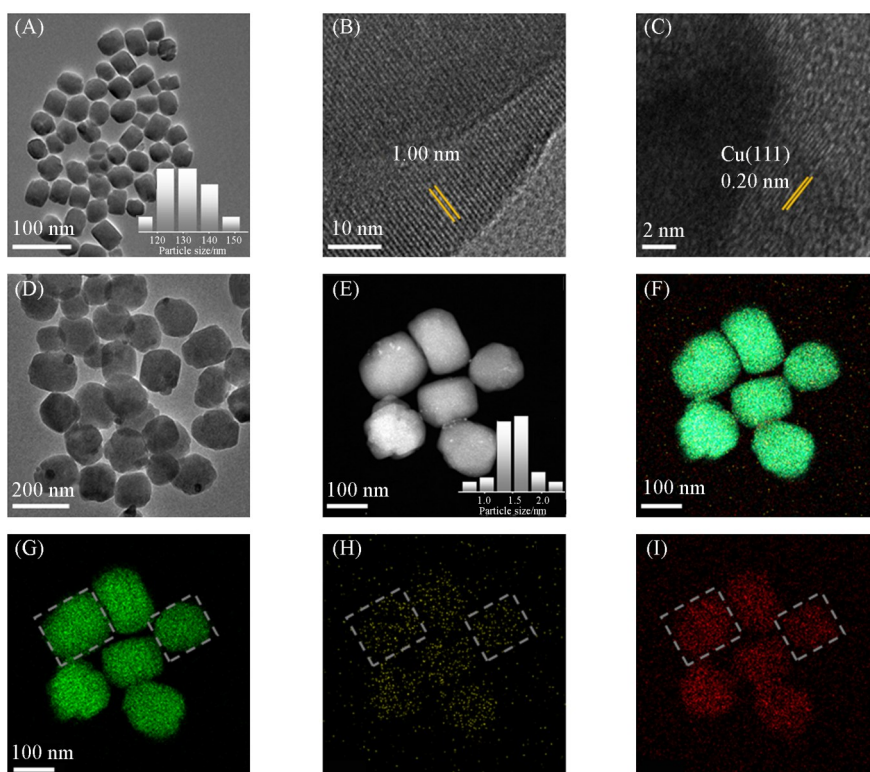


Fig. 2 TEM images of TS-1(A, B) and reduced Cu/TS-1(C, D), HAADF-STEM images(E, F) and EDS mapping of Si(G), Ti(H), Cu(I) of reduced Cu/TS-1

Inset of (A): the size distribution of TS-1; inset of (E): the size distribution of Cu NPs.

进一步证明了所合成载体具有良好的结晶度。图2(C)和(D)是Cu/TS-1催化剂的TEM表征结果,高分辨率TEM照片中出現归属于Cu(111)晶面的0.20 nm晶面间距[图2(C)].此外,高角度环形暗场-扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)结果显示,Cu物种呈现高度分散的小尺寸纳米颗粒态分布,粒径统计分析显示,其主要集中在1~2 nm范围[图2(E)及插图].能量色散谱(EDS)结果显示, Si, Ti, Cu均呈现空间均匀分布,未观察到大面积团聚现象[图2(F)~(I)].这进一步证明还原后Cu/TS-1催化剂中活性组分以1~2 nm小尺寸Cu纳米颗粒为主.结合XRD和TEM分析结果表明,还原后Cu/TS-1催化剂为高分散Cu纳米颗粒负载的钛硅分子筛催化剂.

已有研究表明,钛硅分子筛中Ti的存在形式主要分为四配位钛(TiO_4 , 约220 nm)、六配位钛(TiO_6 , 约260 nm)和锐钛矿型的二氧化钛(TiO_2 , 约320 nm)^[25,26].为了深入分析钛掺杂分子筛中钛的配位结构,对未经过还原过程的钛硅分子筛载体进行了UV-Vis漫反射光谱表征(图3).光谱结果显示,在200~300 nm波段内,全硅型分子筛出现较弱的UV-Vis吸收,而钛掺杂的分子筛则表现出较强的吸收特征.具体分析结果显示,TS-1在220 nm附近出现明显的UV-Vis吸收峰,这归因于分子筛中存在较多的四配位骨架钛(TiO_4),这可以通过 O^{2-} 和 Ti^{4+} 之间 $p-p$ 跃迁的电荷转移所解释^[27].此外,还原后的TS-1(H_2)催化剂并未出现明显的非骨架钛,这表明其骨架钛物种具有较强的配位稳定性.相对而言,Ti/S-1催化剂的吸收峰延伸到260~320 nm,这表明Ti/S-1主要是以非骨架钛形式存在(六配位钛 TiO_6 和锐钛矿型 TiO_2)^[28].综上,本文成功合成了分别以 TiO_4 或 TiO_6 为主要存在形式的钛硅分子筛.

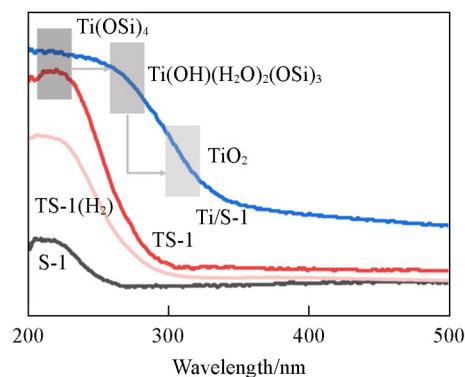


Fig. 3 UV-Vis spectra of Ti/S-1, TS-1, TS-1(H_2) and S-1 catalysts

在铜基催化剂中,铜的氧化还原性能是分析金属与载体相互作用强度及其对MSR反应活性影响的重要因素^[29,30].图4(A)是CuTi/S-1, Cu/TS-1和Cu/S-1催化剂的氢气程序升温还原(H_2 -TPR)测试结果.分析结果显示,所有催化剂的还原峰均位于150~300 $^{\circ}\text{C}$,且起始还原温度接近150 $^{\circ}\text{C}$,这主要归因于高分散表面Cu的还原^[31].与Cu/S-1催化剂相比,以四配位骨架钛为主的Cu/TS-1催化剂表现出更低的初始还原温度,这与Cu-钛硅分子筛之间的强相互作用有关.随着钛掺杂量的增加,钛的配位形式由骨架钛向非骨架钛转变(图3),与此同时Cu的还原温度也随之升高.低电负性骨架钛的引入使其配位氧位点电子密度富集,有利于金属阳离子的优先锚定,从而生成Cu—O—Ti配位,这种更近的空间距离强化了二者的相互作用,可以有效改善Cu周围的电子环境,降低Cu的还原温度,从而表现出较强的金属载体相互作用^[32,33].此外,钛硅分子筛的相关研究表明,通过调整掺杂钛物种的配位形式,可以优化负载金属的分散度与相互作用,从而有效调节催化活性^[33].为了深入分析Cu负载钛硅分子筛催化剂的

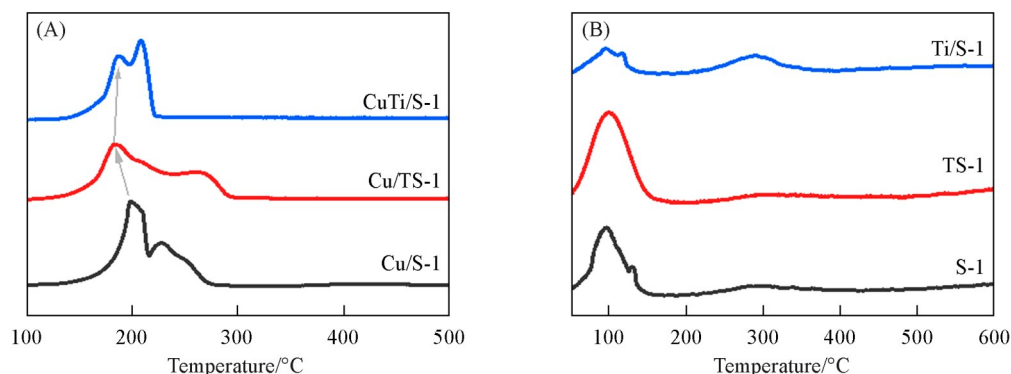


Fig. 4 H_2 -TPR spectra of CuTi/S-1, Cu/TS-1 and Cu/S-1 catalysts(A) and NH_3 -TPD profiles of Ti/S-1, TS-1 and S-1 catalysts(B)

观结构,采用氨气程序升温脱附测试(NH₃-TPD)对未经过还原过程的钛硅分子筛载体表面的酸性位点特性进行了评估[图4(B)].与Ti/S-1相比,以四配位骨架钛为主的TS-1载体表现出更加丰富的路易斯酸位点^[34],这一现象与四配位骨架钛的掺杂密切相关.丰富的路易斯酸位点有助于形成更多的电子空位,从而稳定负载的Cu.这种结构特性显著提高了Cu/TS-1催化剂中金属Cu的分散性,增强了金属-载体之间的电子相互作用,是提升MSR活性的关键策略之一^[35].

2.2 MSR的性能

通过等体积浸渍法制备了一系列铜负载的钛硅分子筛催化剂,并将其应用到MSR反应中,在常压、水醇比为2、160~240 °C、质量空速为3.8 h⁻¹条件下,系统评价了催化剂的催化性能.图5(A)和(B)分别展示了不同温度下催化剂的甲醇转化率与产氢速率.测试结果表明,TS-1并未表现出可观的反应活性,Cu负载后催化剂的甲醇转化率与氢气生成速率均随反应温度的升高呈现规律性增强.值得注意的是,Cu/TS-1催化剂较Cu/S-1表现出显著的性能优势,在200~240 °C反应区间内,其甲醇转化率提升幅度达到了33.7%,产氢速率提升了133.82 mmol·g⁻¹·h⁻¹,在240 °C时,产氢速率达到了148.41 mmol·g⁻¹·h⁻¹,基于铜质量计算的单位活性高达891 mmol·g⁻¹·h⁻¹,该值是文献报道共沉淀法合成Cu/ZnO催化剂单位铜质量活性(约621 mmol·g⁻¹·h⁻¹)^[36]的1.4倍.更重要的是,该催化剂展现出优异的稳定性[图5(C)].其性能优于很多文献报道的铜基及贵金属负载型催化剂(表1)^[36-42].此外,在反应过程中全程未检测到CO生成,表明产物中CO浓度始终低于气相色谱检测限(<0.1%).这一结果证实Cu/TS-1催化剂具备优异的CO₂选择性.进一步分析发现,经后处理掺钛的CuTi/S-1催化剂虽表现出相似的温度依赖趋势,但其活性显著低于具有骨架钛位点的Cu/TS-1,这表明骨架钛物种的引入是提升催化活性的关键因素.

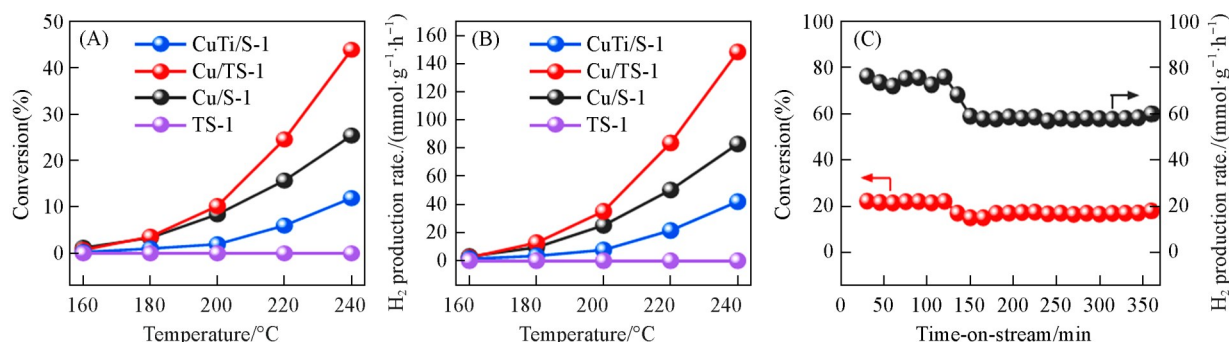


Fig. 5 MSR performance of CuTi/S-1, Cu/TS-1, Cu/S-1 and TS-1 catalysts within 160–240 °C

(A) Methanol conversion; (B) H₂ production rate; (C) catalysis stability of Cu/TS-1 at 220 °C.

Table 1 Comparative performance of Cu/TS-1 catalyst versus literature catalysts in MSR

Catalyst	Temperature/°C	Conversion(%)	H ₂ production rate/(mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹)	Water/methanol	Unit copper activity/(mmol·g _{Cu} ⁻¹ ·h ⁻¹)	Ref.
Ce-Cu/Mg-Al	280	—	87.54	1.2	—	[37]
Nb/Pd-Zr-Zn	220	15	50	1.2	—	[38]
Cu/CeO ₂	250	—	51.5	1.2	—	[39]
Cu/ZrO ₂	260	20	91	1.3	—	[40]
Pt/S-1	400	71.1	—	3	—	[41]
CuZrAl9.0	270	33	—	1.5	—	[42]
Cu/ZnO	200	12.1	18.2	—	48.75	[36]
Cu/ZnO	250	46.4	69.6	—	621	[36]
Cu/TS-1	240	44	148.4	2	891	This work

为了进一步分析Cu负载量对MSR反应活性的影响,进行了MSR反应性能测试.图6(A)和(B)示出了不同温度下催化剂的甲醇转化率和产氢速率.测试结果显示,随着铜负载量的增加,催化性能呈现出火山型分布,20%负载量表现出最佳的反应活性.这一现象可能归因于当Cu负载量低于20%时,

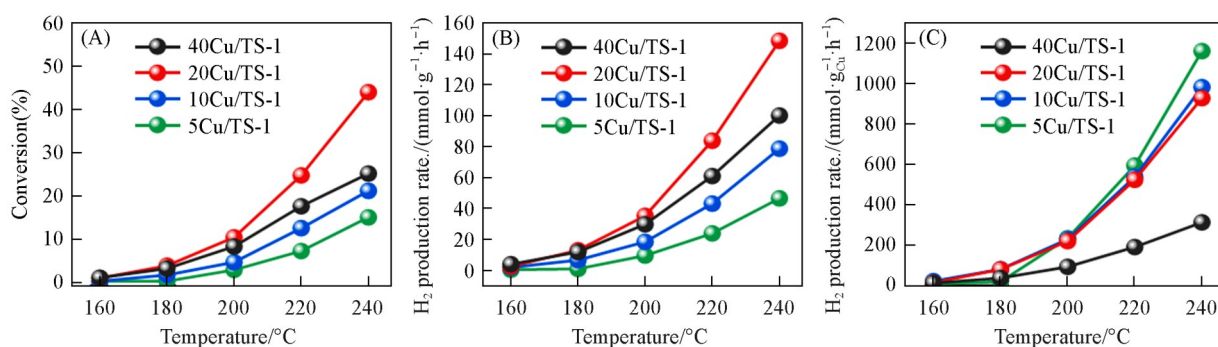


Fig. 6 MSR performance of $x\text{Cu}/\text{TS-1}$ catalysts within 160–240 °C

(A) Methanol conversion; (B, C) H_2 production rate.

催化活性中心 $\text{Cu}/\text{TS-1}$ 界面随铜负载量的增加而提升, 从而有利于增强 MSR 反应性能. 随着 Cu 负载量增加至 40%, 单位 Cu 的质量活性降低了 66%, 这归因于高负载下 Cu 颗粒的团聚削弱了 Cu 与载体之间的相互作用, 导致单位 Cu 质量的 MSR 反应活性下降 [图 6(C)].

2.3 MSR 反应机理及构效关系

铜基催化剂主要遵循甲醇-亚甲基二氧-甲酸反应路径, 甲醛中间体和表面羟基的耦合反应以及甲酸中间体的分解反应是影响 MSR 反应性能的关键步骤^[5,43]. 研究表明, 表面碱性位点可以通过定向诱导活性甲酸反应中间体的形成从而有效提高其分解速率, 这能够有效提升催化剂的 MSR 反应活性^[44,45]. 图 7(A) 是对还原后 $\text{Ti}/\text{S-1}$, TS-1 和 S-1 载体进行二氧化碳的程序升温脱附测试 (CO_2 -TPD), 未负载 Cu 的 $\text{Ti}/\text{S-1}$, TS-1 及 S-1 载体并未表现出明显的碱性位点 [图 7(A)]. 然而, 负载 Cu 之后 $\text{CuTi}/\text{S-1}$, $\text{Cu}/\text{TS-1}$ 和 $\text{Cu}/\text{S-1}$ 催化剂的 CO_2 脱附峰均可分为 3 组, 50~200 °C 对应的弱碱性位点, 200~400 °C 对应的中等强度碱性位点, 以及 400 °C 以上的强碱性位点, 所有催化剂均含有 3 种碱性位点, 但以四配位骨架钛为主要存在形式的 $\text{Cu}/\text{TS-1}$ 催化剂能够形成更高比例的中碱性位点 [图 7(B) 和 (C)], 而 $\text{CuTi}/\text{S-1}$ 催化剂主要形成强碱性位点. 在 MSR 反应过程中, $\text{Cu}/\text{TS-1}$ 催化剂中 Cu 与四配位骨架钛相互作用形成的中碱性位点, 能够通过优化电子转移机制增强对含 C—O 中间体的稳定吸附, 同时避免过强吸附导致的产物脱附的能垒升高, 从而在反应过程中有利于形成活性甲酸中间体, 然后进一步分解为 CO_2 和 H_2 产物, 这提升了甲酸的分解速率^[45], 使催化剂在低温下表现出优异的 MSR 反应性能, 这为合理设计制备负载型铜基催化剂具有一定的指导意义.

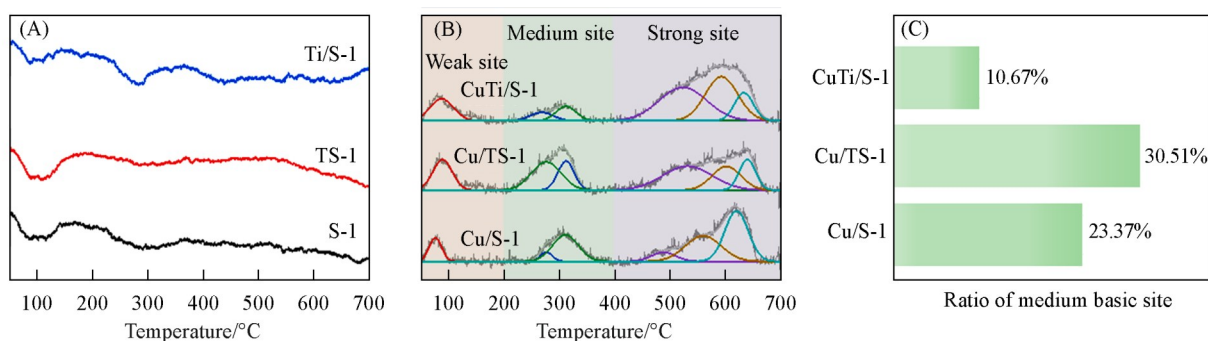


Fig. 7 CO_2 -TPD spectra of $\text{Ti}/\text{S-1}$, TS-1 and S-1 catalysts(A), CO_2 -TPD spectra of $\text{CuTi}/\text{S-1}$, $\text{Cu}/\text{TS-1}$ and $\text{Cu}/\text{S-1}$ catalysts(B, C)

3 结 论

采用浸渍法合成了高分散铜负载的钛硅分子筛催化剂 ($\text{Cu}/\text{TS-1}$), 并优化了钛在分子筛中的配位形式. 研究表明, 在钛硅分子筛中钛主要以骨架钛或非骨架钛的形式存在, 其中骨架钛主导的 TS-1 能够更好地提升铜的分散性及其与载体表面的相互作用, 从而显著增强低温甲醇水蒸气重整制氢的性

能. 具体而言, 在常压、240 °C、水醇比为2的反应条件下, Cu/TS-1 催化剂表现出44%的甲醇转化率和148.4 mmol·g⁻¹·h⁻¹的氢气产率, 其单位质量铜的活性为891 mmol·g⁻¹·h⁻¹. NH₃-TPD和CO₂-TPD的分析结果表明, 骨架钛的引入有效提高了弱酸性位点的密度, 改善了金属铜纳米颗粒的分散性, 并强化了其与钛硅分子筛表面之间的相互作用. 此外, 骨架钛与铜纳米颗粒的协同作用促进了稳健的CO₂吸附位点的形成, 优化了MSR反应中甲酸中间体的吸附, 进而显著提高了甲酸分解速率. 最终使Cu/TS-1催化剂实现了优异的低溫MSR制氢活性. 本研究为低溫甲醇水蒸气重整制氢催化剂的开发提供了新的思路, 同时, 该研究结果为催化剂的进一步优化提供了理论基础.

参 考 文 献

- [1] Chen L., Qi Z., Peng X., Chen J. L., Pao C. W., Zhang X., Dun C., Young M., Prendergast D., Urban J. J., Guo J., Somorjai G. A., Su J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(31), 12074—12081
- [2] Xia T., Ren Q., Yang J., Li Z., Shao M., Duan X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(4), 577—589
- [3] Cortright R. D., Davda R. R., Dumesic J. A., *Nature*, **2002**, *418*(6901), 964—967
- [4] Shabaker J., *J. Catal.*, **2003**, *215*(2), 344—352
- [5] Li D., Xu F., Tang X., Dai S., Pu T., Liu X., Tian P., Xuan F., Xu Z., Wachs I. E., Zhu M., *Nat. Catal.*, **2022**, *5*(2), 99—108
- [6] Pan X. M., Song X. Y., Zhou W., Ma J. X., *CIESC Journal*, **2004**, *55*, 96—98(潘相敏, 宋小瑜, 周伟, 马建新. 化工学报, **2004**, *55*, 96—98)
- [7] Xu R., Luan X. B., Xia G. F., Song Y., Lin W., *Petroleum Processing and Petrochemicals*, **2023**, *54*(11), 1—7(徐润, 栾学斌, 夏国富, 宋焯, 林伟. 石油炼制与化工, **2023**, *54*(11), 1—7)
- [8] He J. P., Zhang L., Chen L., Yang Z. X., Y., Tong Y. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2017**, *38*(10), 1822—1828(贺建平, 张磊, 陈琳, 杨占旭, 佟宇飞. 高等学校化学学报, **2017**, *38*(10), 1822—1828)
- [9] Huang M., Bo Q. F., Li J., Qiao J. X., Yuan S. L., Zhang B., Chen H. L., Jiang Y., *J. Fuel Chem. Technol.*, **2024**, *52*(10), 1443—1453(黄敏, 薄其飞, 李娟, 乔靖萱, 袁善良, 张彪, 陈洪林, 蒋毅. 燃料化学学报, **2024**, *52*(10), 1443—1453)
- [10] van den Berg R., Parmentier T. E., Elkjær C. F., Gommès C. J., Sehested J., Helveg S., de Jongh P. E., de Jong K. P., *ACS Catal.*, **2015**, *5*(7), 4439—4448
- [11] Sun X. M., Sha Q. H., Wang C. W., Zhou D. Q., *CIESC Journal*, **2021**, *72*(12), 5975—6001(孙晓明, 沙琪昊, 王陈伟, 周道金. 化工学报, **2021**, *72*(12), 5975—6001)
- [12] Yu K. M. K., Tong W., West A., Cheung K., Li T., Smith G., Guo Y., Tsang S. C. E., *Nat. Commun.*, **2012**, *3*(1), 1230
- [13] Rameshan C., Stadlmayr W., Weilach C., Penner S., Lorenz H., Hävecker M., Blume R., Rocha T., Teschner D., Knop-Gericke A., Schlögl R., Memmel N., Zemlyanov D., Rupprechter G., Klötzer B., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2010**, *49*(18), 3224—3227
- [14] Lin L., Zhou W., Gao R., Yao S., Zhang X., Xu W., Zheng S., Jiang Z., Yu Q., Li Y. W., Shi C., Wen X. D., Ma D., *Nature*, **2017**, *544*(7648), 80—84
- [15] Wang Y. H., Xu H. Y., Zhang J. C., *CIESC Journal*, **2006**, *57*(4), 776—779(王艳华, 徐恒泳, 张敬畅. 化工学报, **2006**, *57*(4), 776—779)
- [16] Gao Z., Li A., Liu X., Peng M., Yu S., Wang M., Ge Y., Li C., Wang T., Wang Z., Zhou W., Ma D., *Nature*, **2025**, *638*(8051), 690—696
- [17] Peng M., Ge Y., Gao R., Yang J., Li A., Xie Z., Yu Q., Zhang J., Asakura H., Zhang H., Liu Z., Zhang Q., Deng J., Zhou J., Zhou W., Hutchings G. J., Ma D., *Science*, **2025**, *387*(6735), 769—775
- [18] Lin D., Zhang Q., Qin Z., Li Q., Feng X., Song Z., Cai Z., Liu Y., Chen X., Chen D., Mintova S., Yang C., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2020**, *60*(7), 3443—3448
- [19] Gao W. L., Xin Z., *CIESC Journal*, **2022**, *73*(1), 241—254(高文莉, 辛忠. 化工学报, **2022**, *73*(1), 241—254)
- [20] Wang G., Duan X. Z., Yuan W. K., Zhou X. G., *CIESC Journal*, **2021**, *72*(10), 5150—5158(王刚, 段学志, 袁渭康, 周兴贵. 化工学报, **2021**, *72*(10), 5150—5158)
- [21] Liu P., Wu Q., Chen Z., Xiao F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(4), 646—656
- [22] Su Y., Li F., Zhou Z., Qin J., Wang X., Sun P., Wu W., *Mol. Catal.*, **2022**, *533*, 112752
- [23] Wu M., Chou L. J., Song H. L., *Chinese J. Catal.*, **2013**, *34*(4), 789—797(吴妹, 丑凌军, 宋焕玲. 催化学报, **2013**, *34*(4), 789—797)
- [24] Zhang J. N., *Regulation of the Active Centers in Titanosilicate Zeolites TS-1 and Their Catalytic Performance*, Jilin University, Changchun, **2024**(张佳妮. 钛硅分子筛TS-1活性中心的调控及其催化研究, 吉林大学, 长春, **2024**)
- [25] Lv G., Wang T., Chen Y., Wang J., Zou X., Lu J., Wang F., Zhang X., Zhai Y., *Colloid Surface A*, **2022**, *633*, 127842
- [26] Deng X., Lin D., Xu Y., Feng X., Chen D., Yang C., Shan H., *Chem. Eng. J.*, **2024**, *487*, 150338
- [27] Zhang Y. Y., Yu Q. J., Gao F. Y., Yi H. H., Zhao S. Z., Wu W. J., Meng F. S., Tang X. L., *Energy Environ. Prot.*, **2024**, *38*(4), 166—178(张媛媛, 于庆君, 高凤雨, 易红宏, 赵顺征, 武文静, 孟逢时, 唐晓龙. 能源环境保护, **2024**, *38*(4), 166—178)
- [28] Wei X., Wang Y., Ren T., Wang H., Wei M., *RSC Adv.*, **2020**, *10*(2), 1015—1020

- [29] Xing Y., Yang S. J., Cao L. X., Han J., Li Y. F., Zhang L., *Petrochemical Technology*, **2022**, 51(9), 1011—1016(邢月, 杨劭杰, 曹利星, 韩蛟, 李印福, 张磊. 石油化工, **2022**, 51(9), 1011—1016)
- [30] Feng X., Lin Y., Zhang C. S., Han J., Qing S. J., Zhang L., Gao Z. X., Guan G. Q., *J. Fuel Chem. Technol.*, **2022**, 50(7), 833—840(冯旭, 林宇, 张财顺, 韩蛟, 庆绍军, 张磊, 高志贤, 官国清. 燃料化学学报, **2022**, 50(7), 833—840)
- [31] Guo Q., Li S., Li J., Hu Y., Duanmu C., *ACS Appl. Energ. Mater.*, **2021**, 4(8), 8311—8321
- [32] Feng K., Meng H., Yang Y. S., Wei M., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2024**, 43(10), 5498—5516(冯凯, 孟浩, 杨宇森, 卫敏. 化工进展, **2024**, 43(10), 5498—5516)
- [33] Lin D., Feng X., Liu Y. B., Chen X. B., Yang C. H., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2022**, 41(5), 2389—2403(林栋, 冯翔, 刘熠斌, 陈小博, 杨朝合. 化工进展, **2022**, 41(5), 2389—2403)
- [34] Yang Z., Yu Q., Wang H., Ge Q., Zhu X., *J. Catal.*, **2024**, 429, 115247
- [35] Wang H., Wang L., Lin D., Feng X., Chu X., Li L., Xiao F. S., *Catal. Today*, **2021**, 382, 42—47
- [36] Shishido T., Yamamoto Y., Morioka H., Takaki K., Takehira K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, 263(2), 249—253
- [37] Qiao W., Yang S., Zhang L., Tian Y., Wang H., Zhang C., Gao Z., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2021**, 45(9), 12773—12783
- [38] Cai F., Lu P., Ibrahim J. J., Fu Y., Zhang J., Sun Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 44(23), 11717—11733
- [39] Zhao L., Tang M., Wang F., Qiu X., *Fuel*, **2023**, 3311, 25748
- [40] Bossola F., Scotti N., Somodi F., Coduri M., Evangelisti C., Dal Santo V., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, 258, 118016
- [41] Shao Z., Zhang S., Liu X., Luo H., Huang C., Zhou H., Wu Z., Li J., Wang H., Sun Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2022**, 316, 121669
- [42] Mateos-Pedrero C., Azenha C., Pacheco Tanaka D. A., Sousa J. M., Mendes A., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, 277, 119243
- [43] Meng H., Yang Y., Shen T., Yin Z., Wang L., Liu W., Yin P., Ren Z., Zheng L., Zhang J., Xiao F. S., Wei M., *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 7980
- [44] Lätsch L., Kaul C., Yakimov A. V., Mcentee R., Baerdemaeker T. D., Parvulescu A. N., Seidel K., Teles J. H., Copéret C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(43), 29675—29683
- [45] Song M., Zeng W., Li L., Wu X., Li G., Hu C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, 62(9), 3898—3908

(Ed.: F, K, S)