科研人员实现甲醇水蒸气重整高效制氢

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/43193.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

科研人员实现甲醇水蒸气重整高效制氢
。氢能是实现碳中和目标的关键能源载体。甲醇安全性好、成本低廉、储氢密度高，且制氢条件温和，是原位制氢的重要技术路线。传统铜基甲醇水蒸气重整催化剂活性优异，但反应过程中生成的氢气会诱发Cu^{+} - Cu^{0}
氧化还原互变，促使铜颗粒烧结，最终造成催化剂失活。现有改性手段通常会覆盖铜活性位点，并需要以牺牲催化活性为代价。如何兼顾高催化活性与长期运行稳定性，是甲醇水蒸气重整领域亟待解决的关键难题。

近日，中国科学院过程工程研究所科研团队通过对Beta分子筛进行氨基化改性，利用氨基与铜离子的强配位能力，在分子筛孔
道内精准构筑三原子铜氧化物（Cu_3O_x
）活性位点。依托三原子铜氧化物—硅醇巢协同催化体系，团队实现甲醇活化与析氢过程分离，研发出兼具高活性、低一氧化碳副产物和优异循环再生稳定性的甲醇水蒸气重整制氢催化剂。该原子级分散催化剂合成策略还可拓展应用于Co基、Ni基单原子催化剂制备，具有普适性，为甲醇水蒸气重整制氢催化剂的设计和合成提供了新思路。

研究团队提出氨基功能化“抓手”策略，以氨基的强螯合作用替代硅醇的弱静电吸附，将活性金属精准锚定于分子筛孔道内。当铜负载量为3wt%时，可在Beta沸石12元环孔道内可控生成三原子铜氧化物团簇Cu_3O_x。Cu_3O_x
可明显降低甲醇脱氢的能垒。邻近的硅醇巢充当质子传输通道，甲醇脱氢产生的氢原子从铜活性位点迁移至硅醇巢完成析氢。这一设计实现了甲醇活化与析氢位点的空间解耦，避免了氢在铜位点累积引发的铜价态变化，有效保护了铜活性位点结构。

分子筛限域的Cu_3O_x
- 硅醇巢协同催化剂在275°C时甲醇转化率接近97%，280°C时产氢速率可达951
$mol_{H2} \cdot mol_{Cu}^{-1} \cdot h^{-1}$，CO副产物可控制在50 ppm以下。历经4次再生循环，累计稳定运行超600小时，性能优于铜纳米颗粒催化剂与铜单原子催化剂。

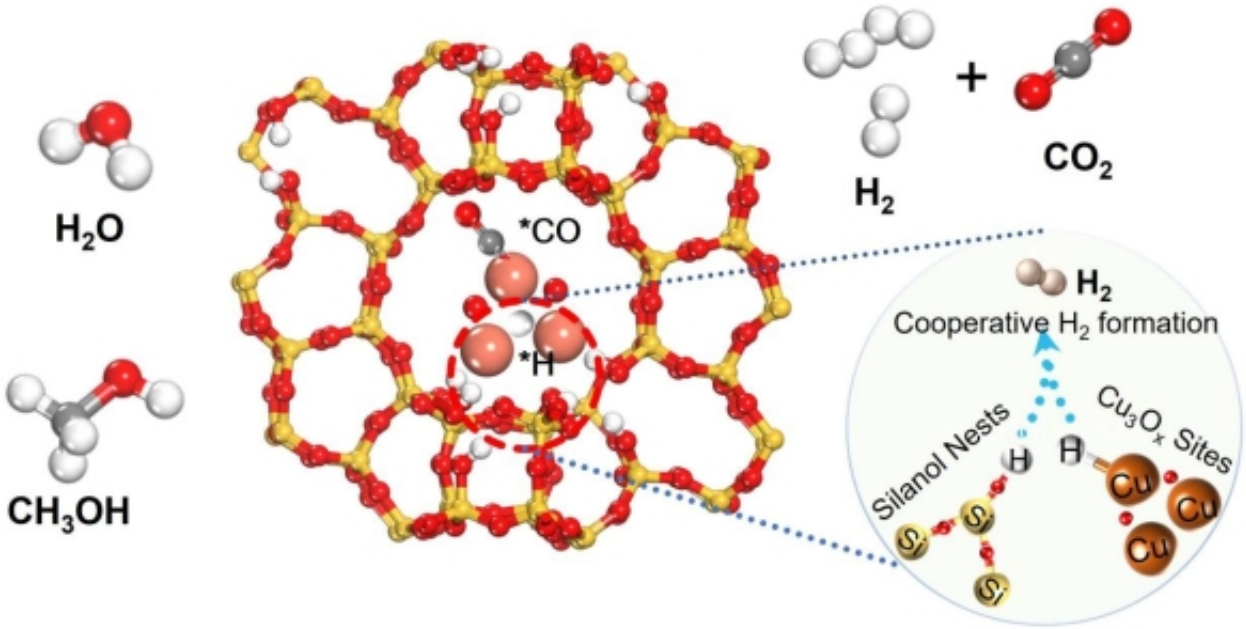
结合原位红外光谱、氢氘交换实验及密度泛函理论计算，研究团队阐明了反应路径：甲醇先脱氢生成吸
附一氧化碳，
再经水煤气变换反应转化为
二氧化碳和氢气。相比于铜单原子，Cu_3O_x
拥有更多的氢吸附位点，氢转移距离更短，甲醇脱氢和COOH中间体分解的反应能垒明显降低。

反应后，分子筛限域的Cu_3O_x
、沸石晶体与孔道结构基本保持完好，而普通浸渍法制备的铜催化剂发生明显的铜还原和颗粒烧结团聚，导致活性下降。

该研究建立了具有普适性的沸石分子筛负载原子级分散的金属催化剂合成方法，提出了“甲醇活化—析氢位点空间解耦”的催化剂设计新思路，解决了传统铜基催化剂活性—稳定性难以兼顾的难题，对甲醇重整制氢催化剂开发具有重要参考价值。

相关研究成果发表在《美国化学会志》（*Journal of the American Chemical Society*）上。研究工作得到国家自然科学基金委员会等的支持。

论文链接



分子筛硅醇巢锚定三原子铜氧化物团簇用于甲醇水蒸气重整制氢的反应机理示意图

研究团队单位：过程工程研究所

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发