

甲醇水蒸气重整制氢中Cu-Al尖晶石分级处理： Cu物种调变对缓释催化行为的影响

赵祖锋¹, 杨明², 吴坤云³, 韩蛟⁴, 刘道胜⁴, 张财顺¹, 张磊¹, 高志贤¹
(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中石油昆仑燃气有限公司安徽分公司, 安徽 合肥 230041; 3. 中石化(河南)炼化有限公司, 河南 洛阳 471012; 4. 辽宁石油化工大学 理学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:为探究Cu-Al尖晶石催化剂在甲醇水蒸气重整制氢(MSR)反应中的缓释催化行为,以还原-氧化→酸洗→焙烧的方法对Cu-Al尖晶石催化剂进行了分级处理。通过XRD、H₂-TPR和XPS等表征方法分析了催化剂物化性质,并评价了其MSR反应催化性能。结果表明,分级处理可实现催化剂中Cu物种(非尖晶石相、尖晶石相)的可控调变。还原-氧化使尖晶石相Cu含量降低,非尖晶石相CuO分散度提升;酸洗可高效脱除非尖晶石相CuO;焙烧则诱导部分尖晶石相Cu逆向转化为非尖晶石相CuO。同时,分级处理改变了催化剂织构性质,处理后催化剂缓释特征显著增强。反应50 h后,未处理的CA作用下甲醇转化率升高了5.7%,反应68 h后,甲醇转化率稳定在90.5%。CA-300R-300O、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500作用下初始甲醇转化率分别为57.3%、38.8%和42.8%,反应50 h后甲醇转化率分别升高了28.0%、39.2%和35.2%,并依次在90 h、55 h和60 h后稳定在87.5%、82.2%和83.6%左右。本研究可为高稳定性Cu-Al尖晶石缓释催化剂的结构设计与性能优化提供重要的实验数据与理论依据。

关键词:Cu-Al尖晶石;Cu物种;甲醇水蒸气重整制氢;缓释行为

中图分类号:TQ426.8 文献标志码:A 文章编号:2097-2547(XXXX)XX-001-10

Classification treatment of Cu-Al spinel for hydrogen production by methanol steam reforming: Effects of Cu species modulation on slow-release catalytic behaviors

ZHAO Zufeng¹, YANG Ming², WU Kunyun³, HAN Jiao⁴, LIU Daosheng⁴, ZHANG Caishun¹, ZHANG Lei¹, GAO Zhixian¹
(1. College of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China; 2. Anhui Branch of Sinopec Kunlun Gas Co., Ltd., Hefei 230041, Anhui, China; 3. SINOPEC (Henan) Refining and Chemical Co., Ltd., Luoyang 471012, Henan, China; 4. College of Science, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: To investigate the slow-release catalytic behaviors of Cu-Al spinel catalysts for hydrogen production by methanol steam reforming (MSR), Cu-Al spinel catalysts were prepared via classification treatment including reduction-oxidation, acid washing and calcination. The physicochemical properties of the catalysts were characterized by XRD, H₂-TPR and XPS, and their catalytic performances for MSR reaction were evaluated. The results demonstrate that classification treatment realizes the controllable modulation of Cu species (non-spinel phase and spinel phase). Reduction-oxidation reduces the content of spinel phase Cu and improves the dispersion of non-spinel phase CuO. Acid washing can efficiently remove non-spinel phase CuO, while calcination induces the reverse transformation of partial spinel phase Cu into non-spinel phase CuO. Meanwhile, classification treatment alters the textural properties of the catalysts, and the slow-release catalytic behaviors of modified catalysts are remarkably strengthened. After 50 hours of reaction, the methanol conversion of the untreated CA catalyst increases by 5.7% and stabilizes at 90.5% after 68 h. The initial methanol conversions of CA-300R-300O, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500 are 57.3%, 38.8% and 42.8%, respectively. After 50 hours of

收稿日期: 2026-02-24; 修回日期: 2026-03-20。

基金项目: 国家自然科学基金(22379059); 辽宁省教育厅基本科研项目(LJ212410148019)。

第一作者: 赵祖锋(2000—), 硕士研究生, 研究方向为氢能与催化, E-mail: 770537721@qq.com。

通信作者: 韩蛟(1986—), 博士, 讲师, 研究方向为氢能与催化, E-mail: hanjiao2011@sina.com

张磊(1983—), 博士, 教授, 研究方向为氢能与催化, E-mail: lnpuzhanglei@163.com。

高志贤(1964—), 博士, 教授, 研究方向为氢能与催化, E-mail: gaozx@lnpu.edu.cn。

reaction, their methanol conversion rates increase by 28.0%, 39.2% and 35.2%, and stabilize at about 87.5%, 82.2% and 83.6% after 90 h, 55 h and 60 h, respectively. This work will provide reliable experimental data and theoretical guidance for the structural design and performance optimization of high-stability Cu-Al spinel slow-release catalysts.

Keywords: Cu-Al spinel; Cu species; hydrogen production by methanol steam reforming; slow-release behaviors

氢能因热值高且燃烧产物零碳排放的特性,被视为实现能源结构转型的关键清洁载体^[1-2]。氢气无法通过直接开采获取,需借助其他含氢物质制备^[3]。当前,电解水制氢^[4]、生物制氢^[5]和甲醇水蒸气重整制氢(MSR)等均为重要制氢方法。其中,甲醇作为液体燃料,单位体积储氢量远超高压气态储氢,为制氢原料的长距离运输与现场存储提供了便利^[6],且MSR反应的活化能较低^[7-10],无需极端反应条件即可实现90%以上的甲醇转化率^[11],大幅降低了技术规模化应用的能耗与设备成本^[12],备受科研人员关注。MSR反应属于复杂的非均相反应体系,催化剂的活性与稳定性对反应具有直接影响^[13-14]。Cu基催化剂虽具备成本低、氢气选择性高的优势,但其易烧结失活的缺陷限制了工业应用^[15]。

近年来,Cu-Al尖晶石凭借独特的结构特性,在催化及各类功能材料领域的应用中逐渐崭露头角^[16-21]。其中,QIN等^[18]提出了在MSR反应中,Cu-Al尖晶石活性中心会随着反应过程逐渐释放,从而表现出“缓释催化”特性,在催化领域具有鲜明特色。XI等^[13]研究发现未经预还原处理时,Cu-Al尖晶石催化剂中易还原的非尖晶石相CuO在225℃的较低反应温度下即可引发MSR反应,并在反应初始阶段具有较高活性。引入第三组分元素或采用不同处理方式,可有效调变催化剂的织构性质^[19-20]。吴坤云等^[20]通过水热、Al改性及柠檬酸酸洗3种不同方法对Cu-Al尖晶石催化剂进行了表面结构调控,显著改变了其表面Cu物种分布状态与Al/Cu原子数量比,从而实现了对Cu缓释行为及晶粒尺寸的调控,使不同处理方式下的催化剂缓释行为发生变化。HOU等^[21]通过硝酸酸洗处理,可选择性刻蚀尖晶石表层松散结合的Cu-O或Al-O物种,暴露高活性位点并重构表面缺陷,证明硝酸酸洗是调节Cu-Al尖晶石结构的有效方法。此外,HOU等^[22]对CuO/SiO₂催化剂进行了还原-氧化(R-O)处理,实现了CuO在SiO₂载体上的可控重塑,形成了高度分散的纳米环状结构,并借助“记忆效应”显著提升了还原后Cu金属的催化活性(尤其在甲醇分解反应中表现优异)。余长林等^[23]等研究发现经500℃焙烧处理后,Ce掺杂ZnO光催化剂具有最高的颗粒分散度,高温烧结

团聚被抑制,形成了小尺寸、高分散的活性颗粒结构,从而使催化剂催化性能得到显著提升。QIU等^[24]采用催化剂分步热解处理策略,通过精准调控热解过程的温度、氛围及反应阶段,从结构优化、活性位点调控与载体稳定性提升三方面突破了传统单一步骤热解的局限,解决了Fe-N_x/C催化剂在酸性条件下稳定性低的关键问题。李佳祺等^[25]在不同温度下对Ru/CeO₂催化剂进行了焙烧,发现500℃焙烧后的催化剂催化活性更高,在高通量MSR反应中,Ru/CeO₂-500催化剂作用下的甲醇转化率达到91.8%。综上可知,Cu-Al尖晶石催化剂的不同组分均会对其缓释性能产生影响,而通过不同的催化剂处理手段,可有效探究催化剂催化行为与各组分结构的关联。

本文以Cu-Al尖晶石缓释催化剂为研究对象,采用还原-氧化、酸洗和焙烧3种处理方法,通过还原-氧化→酸洗→焙烧的分级处理工艺对Cu-Al尖晶石催化剂进行了处理,以调控其内部Cu物种分布、组成与结构。结合XRD、H₂-TPR和XPS等表征方法,解析尖晶石各组分中Cu物种对Cu-Al尖晶石缓释行为的作用机制,为高稳定性Cu-Al尖晶石缓释催化剂的设计提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 实验试剂

CuO,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;拟薄水铝石,分析纯,抚顺石化分公司石油二厂;硝酸,分析纯,中国医药集团有限公司;甲醇,分析纯,中国医药集团有限公司;5%H₂/95%Ar混合气,沈阳顺泰气体有限公司;5%O₂/95%Ar混合气,沈阳顺泰气体有限公司。

1.2 催化剂制备和处理

1.2.1 Cu-Al尖晶石催化剂制备

首先将CuO和拟薄水铝石均匀混合($n(\text{Cu}):n(\text{Al})=1:3$),然后将混合料粉碎至固定目数以下后再次混合。将混合后样品放入方舟中,从室温升温至950℃焙烧6h后,自然冷却,即得Cu-Al尖晶石催化剂,记为CA。

1.2.2 Cu-Al 尖晶石催化剂处理

还原氧化处理:称取一定质量的 Cu-Al 尖晶石催化剂置于管式炉恒温区域,在 H_2 气氛下以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$,然后自然降温至室温后切换为 O_2 气氛,再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温保持 2 h,反应结束后冷却至室温,即得到还原-氧化处理后催化剂,记为 CA-300R-300O。

酸洗处理:配置浓度为 710 mmol/L 稀硝酸,取上述 CA-300R-300O 置于盛有稀硝酸溶液的烧杯中,于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴条件下剧烈搅拌 6 h。反应结束后,将体系固液混合物经蒸馏水反复抽滤、洗涤至滤液 pH 值为 7,收集滤饼并置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 24 h,制得酸洗处理后催化剂,记为 CA- HNO_3 。

焙烧处理:将上述 CA- HNO_3 放入马弗炉中,以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $500\text{ }^\circ\text{C}$,恒温焙烧 3 h,待冷却至室温后,即得焙烧处理后催化剂,记为 CA- HNO_3 -500。

1.3 实验表征

N_2 吸/脱附:采用北京贝士德仪器科技有限公司 BSD-PM 型全自动分析仪进行测试。首先需将样品置于脱气站,以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率程序升温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 并维持 1 h 以去除吸附杂质,然后记录测试过程的 N_2 吸/脱附等温线。基于 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算样品的比表面积,基于 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型解析样品的孔径分布特征。

XRD:采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行表征。具体参数设置为: Cu $\text{K}\alpha$ 射线源 ($\lambda = 0.154\text{ nm}$), 工作电压 40 kV , 电流 40 mA , $2\theta = 10^\circ\sim 90^\circ$ 。基于衍射峰位数据,通过布拉格方程计算各催化剂的平均晶胞参数。

H_2 -TPR:采用浙江泛泰仪器科技有限公司 FINESORB-3010C 型化学吸附仪进行测试。称取 $(30.0 \pm 0.2)\text{ mg}$ 样品装入 U 型石英反应管,先后进行两阶段预处理:首先氩气 ($30\text{ mL}/\text{min}$) 吹扫 30 min,消除物理吸附杂质,然后 $5\%\text{H}_2/95\%\text{Ar}$ 混合气 ($30\text{ mL}/\text{min}$) 吹扫 30 min 建立稳定基线。程序升温阶段以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率线性升温至 $950\text{ }^\circ\text{C}$,同步采集热导检测器 (TCD) 信号 (检测池恒温 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 恒定电流 40 mA),通过氢耗峰积分定量分析还原物种含量。

XPS:采用美国赛默飞世尔科技公司 ESCALAB 250xi 型 X 射线光电子能谱仪进行表征。采用单色化 Al $\text{K}\alpha$ 射线源 ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$),分析室真空度维

持 $5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 。选取污染碳的 C 1s 特征峰 (结合能 284.8 eV) 作为内标进行校正。

1.4 催化剂催化性能评价

催化剂 MSR 反应催化性能评价在自主设计搭建的 MSR 固定床开展。将样品经压片、破碎和筛分处理后,称量 0.75 g 催化剂颗粒 ($20\sim 30$ 目) 装填于不锈钢反应器内。反应系统采用程序升温,其中反应炉的反应中心温度控制在 $(260 \pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$ 。通过双柱塞结构的北京星达科技有限公司 2ZB-1L10A 型精密计量泵持续输送预混的甲醇水溶液 (水醇物质的量比 2:1), 甲醇质量空速 (WHSV) 为 2.0 h^{-1} 。液相原料经预热汽化单元气化后进入催化反应区,反应后得重整气,重整气依次通过冷凝装置和干燥器,再由上海思达气体设备有限公司 GS 型自动气体进样器每 0.5 h 取样通入气相色谱。气体组分 (H_2 、CO 和 CO_2) 定量分析采用上海海欣色谱仪器有限公司 GC-960 型气相色谱在线分析,重整气流量选用长春阿尔法仪表有限公司 LML-1 型湿式气量计进行测量。

以甲醇转化率 ($X, \%$) 来量化催化剂催化性能,计算公式见式 (1)。

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{F_{\text{CO}_2} + F_{\text{CO}}}{F_{\text{CH}_3\text{OH}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, F_{CO_2} 和 F_{CO} 分别为 CO_2 和 CO 摩尔流量, mL/min ; $F_{\text{CH}_3\text{OH}}$ 为进入催化剂床层的甲醇摩尔流量, mL/min 。

2 结果与讨论

2.1 催化性能分析

CA、CA-300R-300O、CA- HNO_3 和 CA- HNO_3 -500 作用下的甲醇转化率见图 1。反应过程中,非尖晶石相 Cu 物种为反应启动活性中心,可在特定温度下将甲醇转化为 H_2 [11]。由图 1 可知,反应初始阶段各催化剂作用下的甲醇转化率存在差异,反应开始 1 h 时甲醇转化率由高到低排序为 CA、CA-300R-300O、CA- HNO_3 -500 和 CA- HNO_3 。随着反应时间延长,CA 作用下甲醇转化率呈现先上升后稳定的趋势,68 h 后甲醇转化率稳定在 90.5% 左右。CA-300R-300O、CA- HNO_3 和 CA- HNO_3 -500 同样表现出甲醇转化率先稳步升高后趋于稳定的特征,最终分别稳定在 87.5% (90 h 后)、82.2% (55 h 后)、83.6% (60 h 后) 左右,各催化剂达到稳定状态的时间存在差异。CA、CA-300R-300O、CA- HNO_3 和 CA- HNO_3 -500 在反应 50 h 后的甲醇转化率升高量也表现出差异,分别为 5.7%、28.0%、39.2% 和 35.2%。尽管 CA-300R-300O、

CA-HNO₃和CA-HNO₃-500作用下的最终甲醇转化率均低于CA,但其反应过程中甲醇转化率逐步上升并经过不同时长达到稳定的过程得到了有效放大,使缓释催化剂展现出更优异的缓释行为特征。

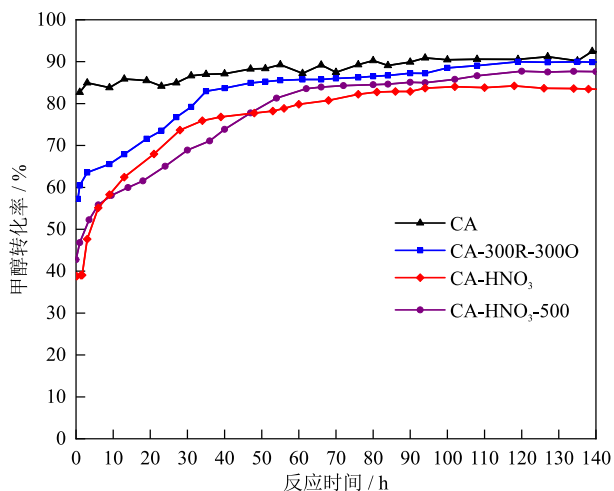


图1 CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500作用下的甲醇转化率

Fig. 1 Methanol conversion rates with CA, CA-300R-3000, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500

2.2 反应前后催化剂表征

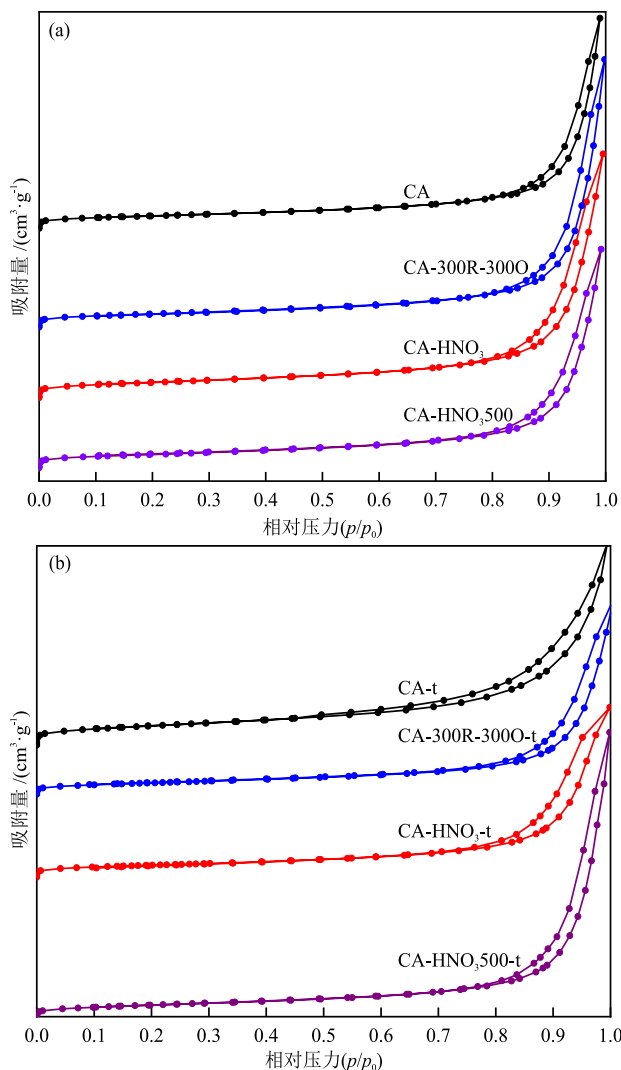
2.2.1 结构性质分析

反应前后CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的N₂吸/脱附等温线见图2。由图2可知,反应前后催化剂均呈现典型的IV型吸/脱附等温线及H3型回滞环,证实其具有介孔结构特征。反应前后催化剂的等温线形态与回滞环类型基本保持一致,未见明显变化,表明催化反应过程未对材料的孔隙结构造成显著影响,介孔特性得到保持。

反应前后CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的孔径分布见图3,结构性质见表1。由图3可知,反应前后催化剂的孔径分布均表现出宽孔径分布,且呈现双峰特征(2~6 nm和6~140 nm)。

由图3和表1可知,各处理手段与催化剂结构性质的变化密切相关,并存在一定规律性。相较于CA,CA-300R-3000、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的比表面积和孔体积均升高,平均孔径则下降。具体地,CA经过还原-氧化得到的CA-300R-3000比表面积和孔体积升高(27.4 m²/g和0.1801 mL/g),平均孔径下降至22.1 nm;CA-HNO₃比表面积和孔体积达到最高(30.8 m²/g和0.1983 mL/g),平均孔径最低(21.1 nm);CA-HNO₃-500的比表面积和孔体积又有所下降(26.9 m²/g和0.1858 mL/g),平均孔径则升高至21.6 nm。推测CA-300R-3000的结构性质变化

可能是由于催化剂中的CuO物种经还原-氧化处理后变为了高分散的CuO物种所致,而CA-HNO₃的结构性质变化则可能是位于孔道内的铜、铝氧化物与硝酸发生反应导致,CA-HNO₃-500的结构性质变化可能为焙烧后孔道坍塌重构有关,这与课题组前期研究结果一致^[21]。



-t表示反应后。

图2 反应前后CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的N₂吸/脱附等温线

Fig. 2 N₂ adsorption/desorption isotherms of CA, CA-300R-3000, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500 before and after reaction

对于各反应后催化剂,所有经过处理的反应后催化剂中2~5 nm小孔均出现明显减少现象,推测为在还原-氧化步骤中还原条件300 °C与评价反应条件260 °C的反应中心温度较为接近,在反应过程中催化剂的Cu物种同样被还原,相近的还原温度导致各基于还原-氧化处理后所得催化剂中高分散CuO物种形成的小孔无法保留。

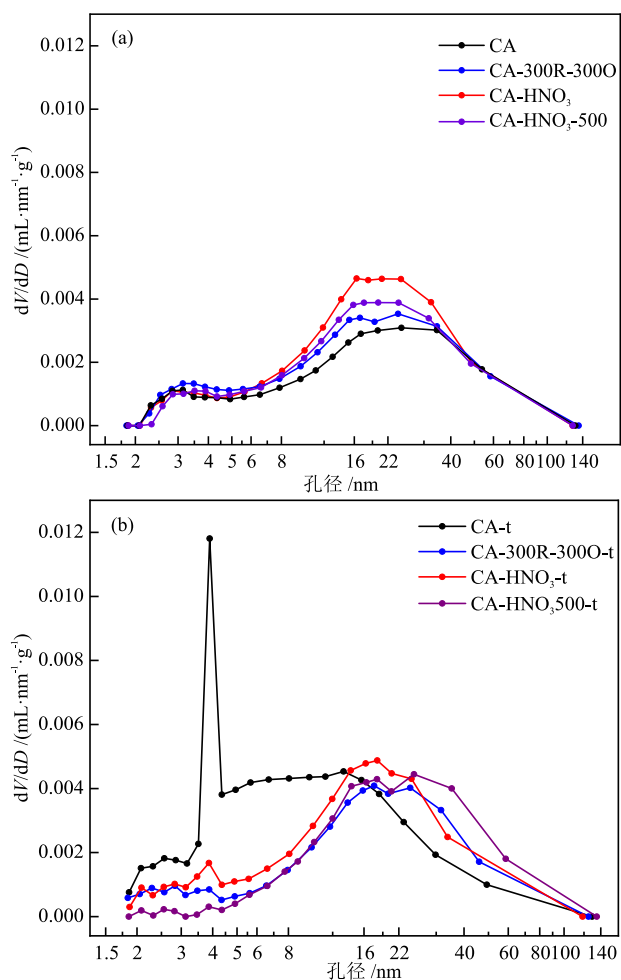


图3 反应前后 CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃ 和 CA-HNO₃-500 的孔径分布

Fig.3 Pore size distributions of CA, CA-300R-3000, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500 before and after reaction

表1 反应前后 CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃ 和 CA-HNO₃-500 的织构性质

Table 1 Textural properties of CA, CA-300R-3000, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500 before and after reaction

催化剂	比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	孔体积 / (mL·g ⁻¹)	平均孔径 / nm
CA	25.1	0.1782	23.6
CA-t	39.6	0.1664	13.4
CA-300R-3000	27.4	0.1801	22.1
CA-300R-3000-t	23.7	0.1639	20.2
CA-HNO ₃	30.8	0.1983	21.1
CA-HNO ₃ -t	24.4	0.1398	16.3
CA-HNO ₃ -500	26.9	0.1858	21.6
CA-HNO ₃ -500-t	26.1	0.2099	24.7

2.2.2 物相分析

反应前后 CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃ 和 CA-HNO₃-500 的 XRD 谱图见图 4。

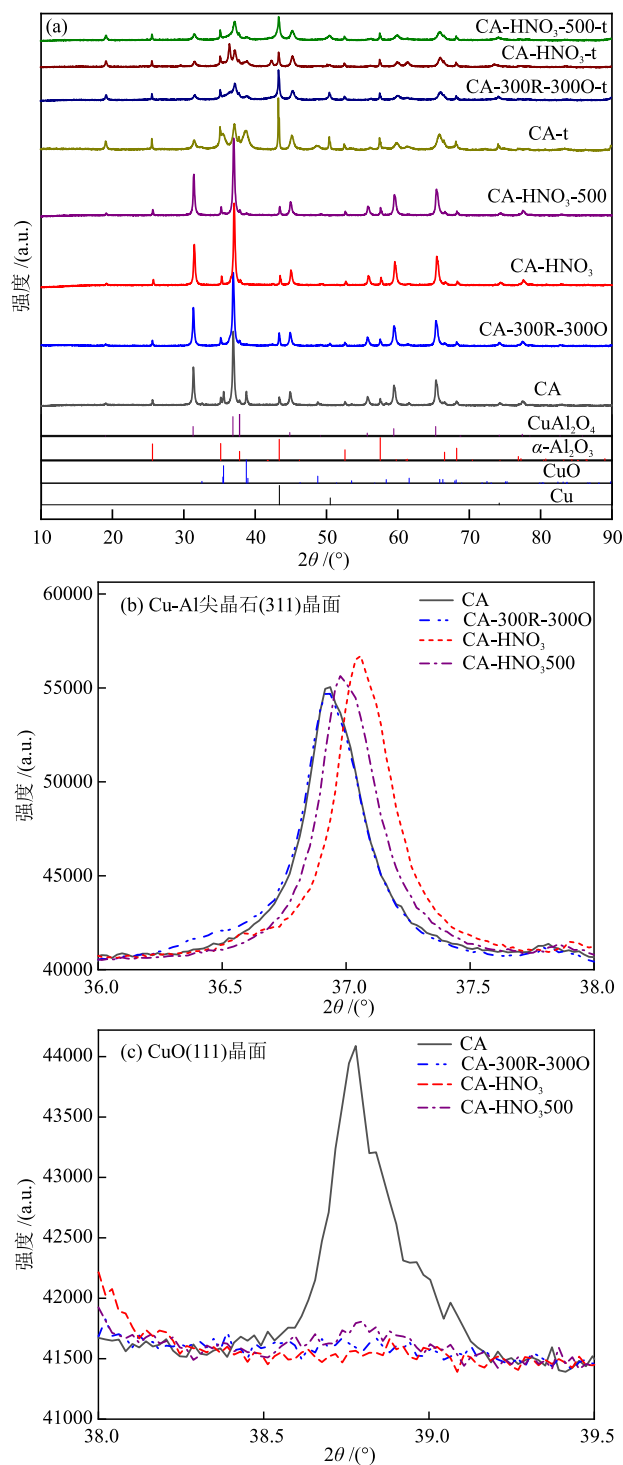


图4 反应前后 CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃ 和 CA-HNO₃-500 的 XRD 谱图(a)、Cu-Al 尖晶石(311)晶面的放大 XRD 谱图(b) 和 CuO(111)晶面的放大 XRD 谱图(c)

Fig.4 XRD patterns of CA, CA-300R-3000, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500 before and after reaction (a), enlarged XRD patterns of Cu-Al spinel (311) crystal plane (b) and enlarged XRD patterns of CuO(111) crystal plane (c)

反应前后催化剂均在 $2\theta = 31.29^\circ$ 、 36.87° 、 44.84° 、 55.70° 、 59.40° 和 65.29° 附近出现衍射峰^[26],

这些峰为Cu-Al尖晶石结构(PDF No. 97—000—9557)特征峰,分别归属于(220)晶面、(311)晶面、(400)晶面、(422)晶面、(511)晶面和(440)晶面,表明催化剂均含有Cu-Al尖晶石结构。此外,在 $2\theta = 25.57^\circ$ 、 35.14° 、 43.35° 和 57.49° 处可观察到 α - Al_2O_3 (PDF No.97—003—3639)特征峰。在 $2\theta = 35.45^\circ$ 和 38.73° 附近的强衍射峰则对应CuO(ICCD-PDF No. 97—001—6025),而CA-300R-3000和CA-HNO₃在 $2\theta = 38.73^\circ$ 对应CuO的衍射峰消失,但结合H₂-TPR表征分析,CA-300R-3000的CuO组分仍存在。这可能是由于在还原-氧化处理后催化剂中的CuO发生了再分散,其分散度高以至于XRD无法检测所致。而CA-HNO₃的CuO组分在与硝酸反应时被有效去除,导致对应CuO的衍射峰消失。

为了更好的计算晶胞参数,本文选取了几个较规范尖晶石的特征峰,计算得到的反应前后CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的尖晶石相粒径(d_{spinel})、尖晶石相晶胞参数(a_{spinel})和反应后催化剂的Cu粒径(d_{Cu})见表2。处理后催化剂的尖晶石相晶胞参数都不同程度的改变,且均小于CA催化剂,这些变化可能与处理方法相关。

各反应后催化剂的Cu-Al尖晶石结构衍射峰发生显著变化,峰强度明显减小且出现宽化。由图4和表2可知,处理后催化剂在反应后均出现尖晶石结构衍射峰偏移,对应尖晶石相晶胞参数降低。该现象与Cu²⁺从晶格中迁出密切相关,半径大的离子脱出直接导致晶胞体积降低。所有反应后催化剂出现了金属Cu(ICCD-PDF No. 04—004—6757)的衍射峰^[27],证明反应后催化剂中有金属Cu物种存

在,推测催化剂在催化反应中CuO物种被还原生成金属Cu。由表2还可知,反应后催化剂Cu粒径存在差异,说明各处理方法均对催化剂缓释行为造成不同程度的影响。

表2 反应前后CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的 d_{spinel} 和 a_{spinel} 以及反应后催化剂的 d_{Cu}

Table 2 d_{spinel} and a_{spinel} of CA, CA-300R-3000, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500 before and after reaction and d_{Cu} of catalysts after reaction

催化剂	$d_{\text{spinel}}/\text{nm}$	$a_{\text{spinel}}/\text{\AA}$	d_{Cu}/nm
CA	28.0	8.0712	
CA-t	22.0	8.0111	38.6
CA-300R-3000	25.6	8.0481	
CA-300R-3000-t	18.6	7.9948	38.7
CA-HNO ₃	27.0	8.0675	
CA-HNO ₃ -t	20.6	8.0033	41.1
CA-HNO ₃ -500	25.7	8.0589	
CA-HNO ₃ -500-t	18.3	8.0031	40.2

注:1 Å = 0.1 nm。

2.2.3 还原性分析

反应前后CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的H₂-TPR曲线见图5(将反应后催化剂于300 °C下焙烧氧化0.5 h,使Cu氧化为CuO)。由图5(a)可知,在50~920 °C区间,反应前催化剂均表现出多重还原峰,表明Cu物种存在多种不同的化学形态。根据峰的位置,可将还原过程划分为3个区域:50~280 °C(α 区)对应非尖晶石相Cu物种还原,包含高分散的CuO物种及Cu-O-Al中间体;280~500 °C(β 区)对应尖晶石相易还原的Cu物种还原;500~900 °C(γ 区)对应尖晶石相难还原的Cu物种还原^[22]。

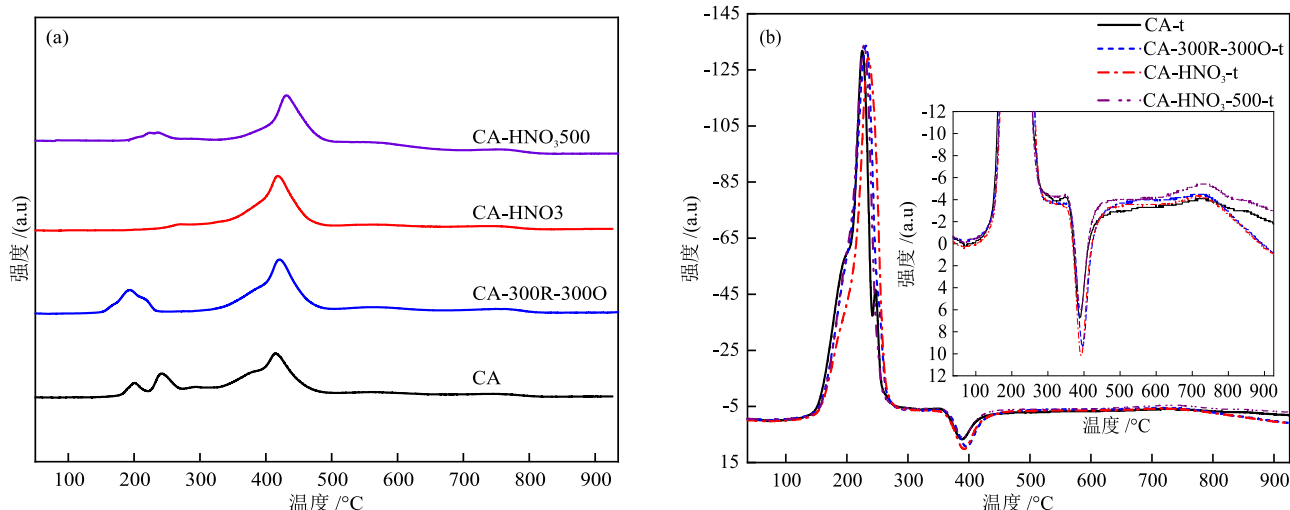


图5 反应前后CA、CA-300R-3000、CA-HNO₃、CA-HNO₃-500的H₂-TPR曲线

Fig. 5 H₂-TPR curves of CA, CA-300R-3000, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500 before and after reaction

为深入探究不同处理方法对催化剂缓释行为的影响, 对各催化剂还原峰进行了积分计算, 结果见表3。

表3 CA、CA-300R-300O、CA-HNO₃ 和 CA-HNO₃-500 的还原峰面积占比

Table 3 Reduction peak area ratios of CA, CA-300R-300O, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500

催化剂	峰面积占比 /%		
	α 区	β 区	γ 区
CA	19.71	61.51	18.78
CA-300R-300O	21.67	58.91	19.42
CA-HNO ₃	2.68	71.57	25.75
CA-HNO ₃ -500	9.71	65.91	24.38

不同处理步骤的催化剂的各区间还原峰面积占比不同。与CA相比, 经还原-氧化处理后, CA-300R-300O的 α 区峰面积占比升高至21.67%, 且其还原峰由明显的双峰合并为规整的单峰。同时, β 区和 γ 区峰面积占比亦发生细微改变。结合XRD分析, 推测CA在经过还原-氧化处理后, 其非尖晶石相CuO物种(α 区)及少量尖晶石相Cu物种(β 区)发生再分散, 变为高分散的CuO物种。CA-HNO₃的 α 区峰面积占比明显降低至2.68%, 推测是硝酸与非尖晶石相Cu物种发生反应, 有效的去除了这部分非尖晶石相物质。CA-HNO₃-500的 α 区峰面积占比又较CA-HNO₃略微升高至9.71%。不同处理步骤的催化剂 α 区峰面积占比均有所变化, 说明非尖晶石相Cu组分发生了显著的变化, 这也使催化剂在反应起始时的催化活性表现各异。

由图5(b)可知, 焙烧后催化剂在 α 区出现显著的还原峰, 可归属于CuO物种还原。与之相对的280~920 °C范围内归属于尖晶石相Cu物种还原的峰信号显著减弱, 证实反应过程中大部分尖晶石结构中的Cu组分已被释放。然而, 仍有少量尖晶石相Cu物种稳定存在于催化剂中。文献^[29]表明, 这部分留存的尖晶石相Cu物种在维持催化剂整体结构稳定性方面扮演着关键角色。

2.2.4 物种化学状态分析

CA、CA-300R-300O、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的Cu 2p_{3/2} XPS谱图见图6。由图6可知, 所有催化剂均在926~937 eV具有主峰, 卫星峰位于937~946 eV。对主峰进行分峰拟合, 结合能为933.1 eV处的峰归对应非尖晶石相Cu²⁺934.2 eV处的峰对应尖晶石相Cu²⁺^[28-30]。

通过计算以上两个特征峰的积分面积, 可得出不

同化学状态的Cu²⁺相对含量, 结果见表4。由表4可知, 不同处理步骤的催化剂表面非尖晶石相Cu²⁺相对含量发生规律性变化。与CA相比, CA-300R-300O的非尖晶石相Cu²⁺相对含量升高(21.86%), 尖晶石相Cu²⁺相对含量降低, 表明部分尖晶石相Cu²⁺经还原-氧化处理后转变为非尖晶石相。随后经硝酸酸洗处理, CA-HNO₃的非尖晶石相Cu²⁺相对含量显著下降(6.80%), 归因于硝酸对表面非尖晶石相Cu²⁺的选择性刻蚀去除。而在此基础上, CA-HNO₃-500的非尖晶石相Cu²⁺相对含量则相对CA-HNO₃有所升高(9.49%), 推测原因为在高温焙烧下CA-HNO₃非尖晶石相又再次生长出。催化剂非尖晶石相Cu²⁺相对含量变化与处理步骤紧密相关, 此结论且与H₂-TPR分析结果一致。

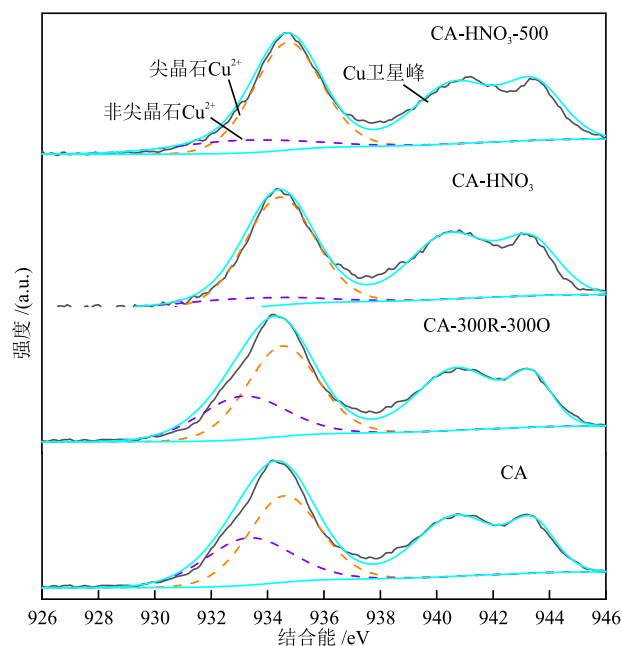


图6 CA、CA-300R-300O、CA-HNO₃ 和 CA-HNO₃-500 的 Cu 2p_{3/2} XPS 谱图

Fig. 6 Cu 2p_{3/2} XPS spectra of CA, CA-300R-300O, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500

表4 CA、CA-300R-300O、CA-HNO₃ 和 CA-HNO₃-500 的 XPS 谱图拟合结果

Table 4 XPS spectra fitting results of CA, CA-300R-300O, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500

催化剂	非尖晶石相Cu ²⁺ 相对含量 /%	吸附氧相对含量 /%
CA	18.31	15.39
CA-300R-300O	21.86	17.75
CA-HNO ₃	6.80	8.27
CA-HNO ₃ -500	9.49	11.27

CA、CA-300R-300O、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的Al 2p XPS谱图见图7。由图7可知,71.0~82.0 eV处存在两个特征峰且有部分重叠,Al 2p_{3/2}的特征峰位于71.0~76.7 eV。处理后催化剂的特征峰中心均向高结合能方向发生偏移,说明不同处理步骤均对催化剂表面Al物种造成不同程度的影响。

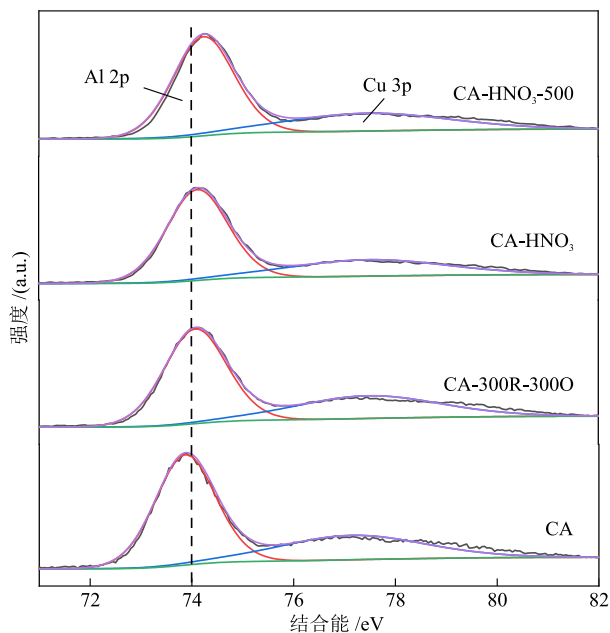


图7 CA、CA-300R-300O、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的Al 2p XPS谱图

Fig. 7 Al 2p XPS spectra of CA, CA-300R-300O, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500

CA、CA-300R-300O、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的O 1s XPS谱图见图8。由图8可知,所有催化剂均存在3种特征峰,分别对应3种氧物种:位于530.3 eV附近的峰对应表面晶格氧(O_{lat}),位于531.4 eV左右的峰对应表面吸附氧(O_{ads}),位于532.4 eV附近的峰对应表面羟基氧(O_{OH})。

通过对3种氧物种的峰面积进行积分,计算了吸附氧相对含量(表4)。各催化剂吸附氧相对含量按由高到低顺序排列为:CA-300R-300O、CA、CA-HNO₃-500和CA-HNO₃。CA-HNO₃的吸附氧相对含量最低,推测是由于酸洗处理对催化剂表面造成了影响。

3 结论

本文以Cu-Al尖晶石催化剂为研究对象,创新性使用分级处理调变Cu物种,采用还原-氧化→酸洗→焙烧的分级处理策略制备得到CA-300R-300O、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500,结合N₂吸/脱附、

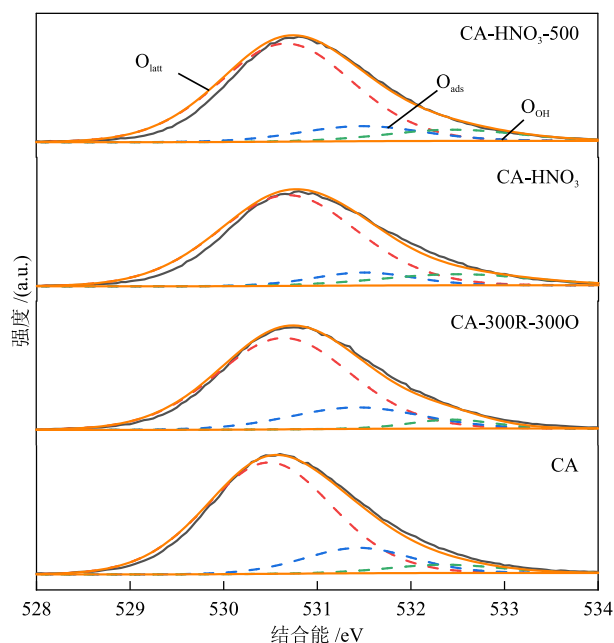


图8 CA、CA-300R-300O、CA-HNO₃、CA-HNO₃-500的O 1s XPS谱图

Fig. 8 O 1s XPS spectra of CA, CA-300R-300O, CA-HNO₃ and CA-HNO₃-500

XRD和H₂-TPR等表征手段分析了催化剂的织构结构、晶相结构和还原性能等,探究了催化剂MSR反应催化性能,以及分级处理对缓释行为的影响,得到如下主要结论。

(1)分级处理可实现Cu物种的可控调变。还原-氧化促使部分尖晶石相Cu转化为高分散非尖晶石相CuO,CA-300R-300O非尖晶石相Cu²⁺相对含量升高至21.86%;酸洗可高效脱除非尖晶石相CuO,CA-HNO₃非尖晶石相Cu²⁺相对含量降低至6.80%;焙烧诱导了尖晶石相Cu逆向转变,使CA-HNO₃-500非尖晶石相Cu²⁺相对含量升高至9.49%。

(2)CA缓释特征不明显,反应50 h后甲醇转化率升高量为5.7%,最终稳定在90.5%左右(68 h后)。分级处理后催化剂缓释特征显著增强,反应50 h后,CA-300R-300O、CA-HNO₃和CA-HNO₃-500的甲醇转化率升高量分别为28.0%、39.2%和35.2%,并最终分别稳定在87.5%(90 h后)、82.2%(55 h后)和83.6%(60 h后)左右,呈现明显的缓释行为。

(3)不同Cu物种组分缓释行为不同,催化剂催化性能也不同。非尖晶石相Cu物种主导初始活性,其相对含量与初始甲醇转化率相关。尖晶石相Cu物种是缓释行为的关键,反应中尖晶石相Cu物种逐步释放为金属Cu,实现催化剂催化性能提升。

参考文献

- [1] TULUHONG A, CHANG Q P, XIE L R, et al. Current status of green hydrogen production technology: A review [J]. *Sustainability*, 2024, 16(20): 9070.
- [2] 张庆生, 黄雪松. 国内外氢能产业政策与技术经济性分析 [J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(2): 133-139.
- ZHANG Q S, HUANG X S. Analysis of domestic and foreign hydrogen energy industrial policies and technical economy [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(2): 133-139.
- [3] ARMAROLI N, BALZANI V. The hydrogen issue [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(1): 21-36
- [4] 易宇楠, 倪雨茜, 张嘉宁, 等. 高熵合金催化剂在电解水制氢和氢燃料电池应用中的研究进展 [J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(9): 62-71.
- YI Y N, NI Y Q, ZHANG J N, et al. Research progress of high-entropy alloy catalysts in water electrolysis for hydrogen production and hydrogen fuel cells [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(9): 62-71.
- [5] 吴爽, 丁巍巍, 刘瑞, 等. 大型海藻微波热解制氢特性研究 [J]. *低碳化学与化工*, 2024, 49(1): 119-124+132.
- WU S, DING W W, LIU R, et al. Study on characteristics of hydrogen production by microwave-assisted pyrolysis of macroalgae [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2024, 49(1): 119-124+132.
- [6] 汪翼东. 面向 PEMFC 的甲醇现场重整制氢系统设计与应用研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- WANG Y D. Design and application study of methanol fuel processing system for PEMFC [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [7] 张楷文, 刘鑫尧, 张磊, 等. 甲醇水蒸气重整制氢 Cu-Zn-Al 尖晶石催化剂的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2022, 50(4): 494-502.
- ZHANG K W, LIU X Y, ZHANG L, et al. Cu-Zn-Al spinel catalyst for hydrogen production from methanol steam reforming [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2022, 50(4): 494-502.
- [8] YANG S Q, ZHO F, LIU Y J, et al. Morphology effect of ceria on the performance of CuO/CeO₂ catalysts for hydrogen production by methanol steam reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(14): 7252-7261.
- [9] 杨淑倩, 刘玉娟, 刘进博, 等. 焙烧温度对甲醇水蒸气重整制氢 Ce/Cu/Zn-Al 水滑石衍生催化剂的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(12): 1482-1490.
- YANG S Q, LIU Y J, LIU J B, et al. Effect of calcination temperature on the catalytic performance of the hydrotalcite derived Ce/Cu/Zn-Al catalysts for hydrogen production via methanol steam reforming [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(12): 1482-1490.
- [10] QIAO W J, YANG S Q, ZHANG L, et al. Performance of Cu-Ce/M-Al (M = Mg, Ni, Co, Zn) hydrotalcite derived catalysts for hydrogen production from methanol steam reforming [J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(9): 12773-12783.
- [11] YU K M K, TONG W Y, WEST A, et al. Non-syngas direct steam reforming of methanol to hydrogen and carbon dioxide at low temperature [J]. *Nature Communications*, 2012, 3(11): 1230.
- [12] MA X, YANG W W, TANG X Y, et al. Solar-driven methanol steam reforming for low carbon and efficient hydrogen production: A review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 436: 140587
- [13] XI H J, HOU X N, LIU Y J, et al. Cu-Al spinel oxide as an efficient catalyst for methanol steam reforming [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(44): 11886-11889.
- [14] 张磊. 甲醇水蒸气重整制氢催化剂的研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- ZHANG L. Studies on catalysts of methanol steam reforming for hydrogen production [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [15] ARGYLE M, BARTHOLOMEW C H. Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: A review [J]. *Catalysts*, 2015, 5(1): 145-269.
- [16] 乔韦军, 张楷文, 张娜, 等. 甲醇水蒸气重整制氢 CuAl₂O₄ 催化材料的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(8): 980-985.
- QIAO W J, ZHANG K W, ZHANG N, et al. Study on CuAl₂O₄ catalytic material for methanol steam reforming [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(8): 980-985.
- [17] WANG Z Y, LIANG K, CHAN S W, et al. Fabrication of nano CuAl₂O₄ spinel for copper stabilization and antibacterial application [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 550-557.
- [18] QIN F J, LIU Y J, QING S J, et al. Cu-Al spinel as a sustained release catalyst for H₂ production from methanol steam reforming: Effects of different copper sources [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45(12): 1481-1488.
- [19] 吕昌赫, 吴殿卿, 张楷文, 等. Cu-Mn-Al 三元尖晶石催化甲醇重整反应特性 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2024, 37(2): 50-57.
- LV C H, WU D Q, ZHANG K W, et al. Characteristics of methanol steam reforming catalyzed by Cu-Mn-Al ternary spinel [J]. *Journal of Petrochemical Universities*, 2024, 37(2): 50-57.
- [20] 吴坤云, 苏实宇, 王霞, 等. 不同处理调变 Cu-Al 尖晶石催化甲醇水蒸气重整制氢的缓释行为特征 [J]. *燃料化学学报*

- 报(中英文), 2025, 53(7): 1050-1060.
- WU K Y, SU S Y, WANG X, et al. Characteristics of the sustained release of Cu-Al spinel pretreated by different methods for hydrogen production from methanol steam reforming [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2025, 53(7): 1050-1060.
- [21] HOU X N, QING S J, LIU Y J, et al. Cu-Al spinel oxide as a sustained release catalyst for methanol steam reforming: Enhancing the catalytic performance via surface reconstruction [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2024, 52(1): 47-53.
- [22] HOU X N, QING S J, LIU Y J, et al. Reshaping CuO on silica to generate a highly active Cu/SiO₂ catalyst [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(16): 6311-6319.
- [23] 余长林, 杨凯, 余济美, 等. 稀土 Ce 掺杂对 ZnO 结构和光催化性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2011, 27(2): 505-512.
- YU C L, YANG K, YU J M, et al. Effects of rare earth Ce doping on the structure and photocatalytic performance of ZnO [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(2): 505-512.
- [24] QIU X M, YU H, CHEN Y H, et al. Stepwise pyrolysis treatment as an efficient strategy to enhance the stability performance of Fe-N_x/C electrocatalyst towards oxygen reduction reaction and proton exchange membrane fuel cell [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 295: 120311.
- [25] 李佳祺, 刘明新, 初奇瑞, 等. 焙烧温度对 Ru/CeO₂ 催化剂在高通量甲醇水蒸气重整制氢反应中催化性能的影响 [J]. *低碳化学与化工*, 2025, 50(3): 23-29.
- LI J Q, LIU M X, CHU Q R, et al. Effects of calcination temperature on catalytic performance of Ru/CeO₂ catalysts for hydrogen production by high flux steam reforming of methanol [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2025, 50(3): 23-29.
- [26] LIU Y J, KANG H F, HOU X N, et al. Sustained release catalysis: Dynamic copper releasing from stoichiometric spinel CuAl₂O₄ during methanol steam reforming [J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2023, 323: 122043.
- [27] 陈泳竹, 刘道胜, 赵永福, 等. La 改性 Cu-Al 尖晶石催化甲醇水蒸气重整制氢[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2025, 53(12): 1779-1788.
- CHEN Y Z, LIU D S, ZHAO Y F, et al. La-modified Cu-Al spinel catalysts for hydrogen production via methanol steam reforming [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2025, 53(12): 1779-1788.
- [28] PAPAVALIIOU J, AVGOUROPOULOS G, IOANNIDES T. Combined steam reforming of methanol over Cu-Mn spinel oxide catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 251(1): 7-20.
- [29] LIU Y J, QING S J, HOU X N, et al. Cu-Ni-Al spinel oxide as an efficient durable catalyst for methanol steam reforming [J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(24): 5698-5706.
- [30] HOU X N, QING S J, LIU Y J, et al. Enhancing effect of MgO modification of Cu-Al spinel oxide catalyst for methanol steam reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(1): 477-489.