

# 甲醇水蒸汽重整制氢 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂

崔冰冰<sup>1,2</sup>, 徐新<sup>2</sup>, 罗国华<sup>2</sup>, 佟泽民<sup>2</sup>, 陈德<sup>3</sup>

(1. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029; 2. 北京石油化工学院材料与化工学院, 北京 102617;

3. 挪威科技大学化学工程系, 特隆赫姆 7491)

**摘要:** 采用沉积-沉淀法制备了一系列 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 考察了 Au 负载量、焙烧温度以及助剂等因素对甲醇水蒸汽重整制氢反应催化性能的影响; 并利用 XRD, TEM 对催化剂进行了表征. 结果表明, 制备条件对催化性能有明显影响; Au 负载量为 5%(w) 时所得催化剂活性较好; 助剂 NiO 可使催化剂催化甲醇水重整的催化活性明显提高; 100℃ 烘干未焙烧制得的催化剂活性最好; TEM 结果显示, NiO 的加入使载体 TiO<sub>2</sub> 颗粒分散度提高, Au 粒粒度变小.

**关键词:** 制氢; 甲醇水蒸汽重整; Au/TiO<sub>2</sub> 负载型催化剂; 制备

**中图分类号:** O64; TQ032      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1009-606X(2006)05-0827-05

## 1 前言

金一直被人们认为在化学性质上是呈现惰性的, 然而当其以高度分散的纳米颗粒负载在金属氧化物, 如 TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO 以及 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等表面时却对许多反应体系, 如水煤气变换反应、CO 低温氧化反应、NO 还原生成 N<sub>2</sub> 反应以及丙烯醛选择加氢反应等具有很好的催化活性<sup>[1-3]</sup>.

将甲醇作为燃料电池的氢源是目前研究的热点, 开发低温高活性和高氢选择性的稳定催化剂是甲醇制氢体系的关键. 目前研究较多的是铜系催化剂和贵金属 (Pt-Pb) 催化剂, 然而铜系催化剂的稳定性较差, 贵金属 (Pt-Pb) 催化剂成本较高, 且二者均需要附加后续 CO 净化器, 增加了电池发电系统的体积<sup>[4,5]</sup>. 采用新型金催化剂有望能减轻装置的重量, 缩小体积, 并在可接受的技术性能指标下, 有助于降低燃料电池制造成本. 国外已经开始有关金催化剂用于甲醇制氢体系的研究, 结果显示, 金催化剂可在较低的温度下促进反应, 而且还可从氢气流中除掉微量的 CO, 从而提高燃料电池效率<sup>[3,6-9]</sup>. 国内尚未见相关报道.

本工作系统考察了不同制备条件下 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂对甲醇水蒸汽重整制氢反应的催化活性, 并结合 XRD 及 TEM 等表征手段研究了制备条件对于催化剂催化活性的影响, 获得了 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂制备的一些规律, 为进一步开发负载型金催化剂催化甲醇水蒸汽重整反应提供参考依据.

## 2 实验

### 2.1 催化剂的制备

采用沉积-沉淀法制备 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 载体为

Degussa 公司生产的 P25 型 TiO<sub>2</sub> 粉末 (经 BET 测定比表面积为 60.08 m<sup>2</sup>/g, XRD 测试主要晶型为锐钛矿), 含金试剂为 AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O, 由国药集团化学试剂有限公司生产. 将 AuCl<sub>3</sub>·HCl·4H<sub>2</sub>O 溶解在一定量的去离子水中, 70℃ 恒温不断搅拌情况下加入一定量的 TiO<sub>2</sub> 粉末和过量的沉淀剂, 搅拌至 pH 为 7.5 左右, 然后进行过滤, 洗涤至无 Cl<sup>-</sup> (AgNO<sub>3</sub> 溶液检测), 80℃ 干燥 12 h, 再于一定温度下焙烧 3 h, 随炉冷却至室温, 压片过筛 40~60 目 (0.380~0.250 mm) 备用.

### 2.2 催化剂的活性评价

催化剂的活性评价在常压固定床微型反应装置中进行, 石英反应器内径为 7.5 mm, 高 15 cm, 催化剂用量为 0.3 g, 与同体积石英沙混合装填, 上部由石英沙填满, 石英沙高度约为 13 cm, 供原料汽化. 首先在 N<sub>2</sub> 吹扫下程序升温至 300℃, 切换成 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气体还原活化 6 h, 再切换为 N<sub>2</sub> 气, 50 mL/min 吹扫降至反应温度 250℃, 并在此 N<sub>2</sub> 气氛下由平流泵引入反应气 (摩尔比 1:1 的甲醇和水的混合气体) 活化. 进料空速 (WHSV) 为 3.42 h<sup>-1</sup>, 30 min 后改 N<sub>2</sub> 流量为 5 mL/min 作为载气, 待反应稳定 1 h 后采样分析. 反应产物经冰水浴冷却, 气体产物经流量计测试流量后由六通阀采样进入 GC9890A 型气相色谱在线分析. 色谱柱固定相选用 TDX, 氩气为载气, 热导检测器检测, 外标法分析物质含量. 液体产物由微量进样器注入色谱仪, 氢火焰检测器分析甲醇浓度.

甲醇转化率:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}}(\%) = \frac{\text{转化的甲醇量}}{\text{进入反应器的总甲醇量}} = \frac{F_{\text{out}}(y_{\text{CO}} + y_{\text{CH}_4} + y_{\text{CO}_2})}{F_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

收稿日期: 2005-08-09, 修回日期: 2005-12-02

作者简介: 崔冰冰 (1980-), 女, 黑龙江省海伦市人, 硕士研究生, 化学工程与工艺专业, E-mail: cuibingbing@bpipt.edu.cn; 徐新, 通讯联系人, Tel: 010-81292074-16.

二氧化碳的选择性  $S_{CO_2}(\%)=y_{CO_2}/(y_{CO}+y_{CO_2})$ ,

水汽变换反应  $CO+H_2O\rightarrow CO_2+H_2$ . (3)

其中  $F_{out}$  为产物气体总流率,  $y$  为产物气体体积百分含量,  $F_{CH_3OH}$  为甲醇的进料流率.

### 2.3 催化剂的表征

催化剂的物相测定在日本岛津公司生产的 XRD-7000 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶辐射, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 测试范围  $2\theta=20^\circ\sim 60^\circ$ , 扫描速度  $2^\circ/\text{min}$ .

采用 JEOL 2010F 型高分辨率透射电子显微镜观察催化剂样品的形貌. 样品研磨后在丙酮溶液中分散, 经超声波分散后, 将悬浮液滴置于镀碳膜铜网, 自然晾干后在 200 kV 电子束下观察.

## 3 结果与讨论

### 3.1 洗涤方法对催化剂催化活性的影响

甲醇水蒸汽重整制氢反应过程为:



一般负载型金催化剂洗涤方式都是用热蒸馏水洗涤数次至无  $\text{Cl}^-$  和其他杂质离子(如沉淀剂为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  要洗去  $\text{Na}^+$ ). 由于氯离子是纳米金在焙烧过程产生聚集的主要原因之一, 用氨水洗涤比用去离子水更能有效地去除  $\text{Cl}^-$ , 使反应活性提高<sup>[3]</sup>. 为了考察水洗和氨洗对催化剂催化性能的影响, 分别用蒸馏水和 2% 氨水洗涤催化剂若干次至无  $\text{Cl}^-$ (用  $\text{AgNO}_3$  溶液检测), 制备了 2 个不同的 2% ( $\omega$ )  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  催化剂, 考察其催化活性.

由实验结果(表 1)可以看出, 氨洗和水洗的负载型金催化剂对甲醇水蒸汽重整制氢反应的催化性能有所不同, 氨洗的催化剂甲醇转化率和氢气产率都高于水洗的催化剂, 可能是由于氨洗能更有效地去除  $\text{Cl}^-$ , 使 Au 颗粒分散均匀, 甲醇转化率和氢气产率提高, 但氨洗的催化剂  $\text{CO}_2$  的选择性却有所降低, 可以考虑优化氨洗的条件, 如浓度、洗涤时间、温度等.

表 1 洗涤方式对催化剂催化活性的影响

Table 1 Effect of washing procedure on catalytic activity

Catalyst 2% Au/TiO <sub>2</sub>	X <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (%)	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> [mmol/(h·g <sub>cat</sub> )]	S <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	Outlet production gas (% , φ)			
				H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Water washing	30.1	41.86	87.2	67	3.4	6.4	23.2
2% ammonia solution washing	37.5	48.57	74.2	68	6.8	5.6	19.6

Note: 2% ( $\omega$ ) Au loading; calcined at 300 °C; Y<sub>H<sub>2</sub></sub>: H<sub>2</sub> yield; S: selectivity; X: conversion rate; reaction conditions:  $p=0.1$  MPa,  $T=250$  °C,  $n_{H_2O}/n_{CH_3OH}=1:1$ ,  $WHSV=3.42$  h<sup>-1</sup>.

### 3.2 金的负载量对催化剂催化活性的影响

为考察 Au 负载量对催化剂催化活性的影响, 分别制备了不同 Au 负载量的 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂. Au 负载量与甲醇转化率、氢气产率、CO 和 CH<sub>4</sub> 含量之间的关系如图 1 所示. 可以看出, 金的负载量对催化剂催化甲醇水蒸汽重整制氢的催化活性有明显影响. 随着金负载量由 1% ( $\omega$ ) 增加到 10% ( $\omega$ ), 甲醇转化率和氢气产率先增加后下降, CO 含量在 3.8%~2.4% ( $\phi$ ) 之间变化. 金负载量为 5% ( $\omega$ ) 时, 甲醇转化率为 61.6%, 氢气产率为 85.6 mmol/(h·g<sub>cat</sub>). 采用此沉积-沉淀法制备的负载型催化剂金负载量高达 7% ( $\omega$ ) 时仍有很高的催化活性, 金负载量大于 7% ( $\omega$ ) 后甲醇转化率和氢气产率开始下降. 这是由于金的负载量过高时, Au 粒将发生聚集, 分散不均匀, 使催化剂的催化活性降低. 而较低的负载量则会导致活性中心数目较少, 降低了重整反应速率, 影响了甲醇水蒸汽重整制氢性能. 此外, 还可以看到不同金负载量的 Au/TiO<sub>2</sub> 催化剂催化甲醇水蒸汽重整制氢均有一定量的 CH<sub>4</sub> 生成, 且随着 Au 负载量的增加, CH<sub>4</sub> 含量也增加.

### 3.3 助剂的选择

由于单纯负载金的催化剂对甲醇水蒸汽重整反应

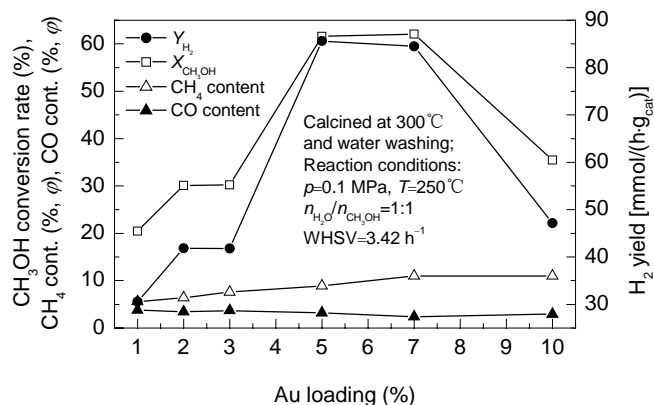


图 1 金负载量对催化剂催化活性的影响

Fig.1 Effect of Au loading on catalytic activity

的催化活性不够理想, 甲醇转化率不高, 对比甲醇水蒸汽重整良好的铜系催化剂及常用的助剂, 选取 ZnO(n 型半导体)和 NiO(p 型半导体)作为催化剂的助剂, 以筛选适宜的助剂. 一定量的  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  与  $\text{HAuCl}_4$  溶液及  $\text{TiO}_2$  经共沉淀、焙烧后制备了 2 种不同的催化剂 2% ( $\omega$ )  $\text{Au}/10\%$  ( $\omega$ )  $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  和 2% ( $\omega$ )  $\text{Au}/10\%$  ( $\omega$ )  $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  与  $\text{TiO}_2$  共沉淀制备了 10%  $\text{NiO}/\text{TiO}_2$  催化剂, 对甲醇水蒸汽重整反应的催化活性考察结果见表 2.

由表可以看出, 加入助剂 ZnO 和 NiO 后 CH<sub>4</sub> 含量均有所降低, 加入助剂 ZnO 后甲醇转化率和氢气产率明显下降, 而加入助剂 NiO 后甲醇转化率和氢气产率明显提高, 但 CO<sub>2</sub> 的选择性却明显下降, 说明 NiO 的加入使催化剂催化甲醇裂解反应(2)的催化活性明显增加. 纯的 TiO<sub>2</sub> 未发生任何反应, 未载 Au 的 10%NiO/TiO<sub>2</sub> 催化剂甲醇转化率、氢气产率及 CO<sub>2</sub> 的选择性均低于负载了 Au 的 2%Au/10%NiO/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 且 10%NiO/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 CO<sub>2</sub> 的选择性只有 3.2%, CO 含量高达 30.3%. 根据甲醇水蒸汽重整原理分析可知, 主要发生了甲醇的裂

解反应(2), 基本没有发生水汽变换反应(3)和甲醇水蒸汽重整反应(1), 或是甲醇水蒸汽重整反应(1)生成的 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 又发生了水汽变换的逆反应(CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>→CO+H<sub>2</sub>O), 也说明了在 2%Au/10%NiO/TiO<sub>2</sub> 催化剂中 Au 和 NiO 均起了一定的催化作用, Au 的存在促进了水汽变换反应(3)向右进行, 使 CO<sub>2</sub> 选择性增加, NiO 的存在促进了甲醇裂解反应(2)向右进行, 使反应的甲醇转化率和氢气产率提高. 可以考虑改变 Au 和 NiO 的质量配比来提高催化剂催化甲醇水蒸汽重整反应的催化活性.

表 2 助剂对催化剂催化活性的影响

Table 2 Effect of promoting agent on catalytic activity

Catalyst	X <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (%)	Y <sub>H<sub>2</sub></sub> [mmol/(h·g <sub>cat</sub> )]	S <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	Outlet production gas (% φ)			
				H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
2% Au/TiO <sub>2</sub>	30.1	41.86	87.2	67	3.4	6.4	23.2
2% Au/10% ZnO/TiO <sub>2</sub>	18.3	23.21	55.7	65.2	14.6	1.8	18.4
2% Au/10% NiO/TiO <sub>2</sub>	88.6	126.56	28.2	67.5	21.9	2.0	8.6
10% NiO/TiO <sub>2</sub>	82.4	98.51	3.2	65	30.3	3.7	1.0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0

Note: Water washing, calcined at 300 °C; Y<sub>H<sub>2</sub></sub>: H<sub>2</sub> yield; S: selectivity; X: conversion rate; reaction conditions: p=0.1 MPa, T=250 °C, n<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/n<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>=1:1, WHSV=3.42 h<sup>-1</sup>.

### 3.4 焙烧温度对催化剂催化活性的影响

焙烧为催化剂制备过程中的关键步骤之一, 不同的焙烧温度对催化剂的结构和催化性能会有显著影响. 为了考察不同的焙烧温度对催化剂催化活性的影响, 对采用共沉淀法制备的 2%Au/10%NiO/TiO<sub>2</sub> 催化剂, 分别在 100 °C 烘干未焙烧, 和 200, 300, 400, 500 °C 下进行焙烧, 焙烧温度和甲醇转化率、氢气产率、CO<sub>2</sub> 选择性以及产物中 CO 和 CH<sub>4</sub> 含量的关系如图 2 所示.

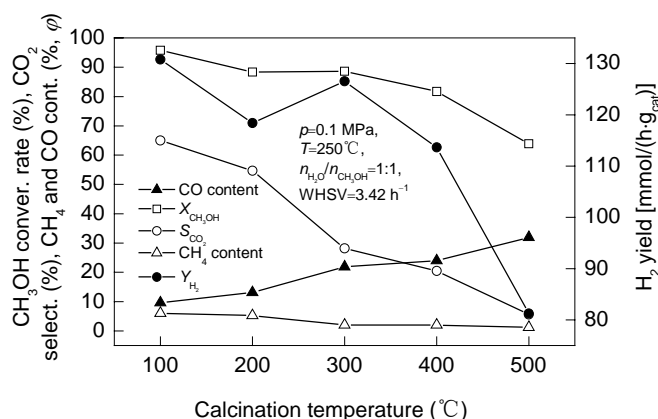


图 2 焙烧温度对催化剂催化活性的影响

Fig.2 Effect of calcination temperature on catalytic activity

由图可以看出, 100 °C 烘干未焙烧的催化剂催化活性最好, 甲醇转化率高达 95.8%, 氢气产率为 130.82 mmol/(h·g<sub>cat</sub>), CO<sub>2</sub> 的选择性为 65%. 随焙烧温度的增加, 甲醇转化率、氢气产率和 CO<sub>2</sub> 选择性均降低, 而 CO 含

量增加, 500 °C 焙烧的催化剂 CO<sub>2</sub> 选择性只有 5.6%, 而 CO 含量高达 31.9%. 根据甲醇水蒸汽重整原理分析可知, 随焙烧温度的增加, 催化剂对水汽变换反应(3)的催化活性降低, 由上节讨论已经证实 Au 的存在可促进水汽变换反应(3)向右进行, 使 CO<sub>2</sub> 选择性增加, 因此可以认为随焙烧温度增加, Au 的催化活性在降低. 可能是由于随焙烧温度的增加 Au 颗粒发生烧结和团聚, 颗粒粒径变大而失去了催化活性. Maeda 等<sup>[10]</sup>在研究 Au/TiO<sub>2</sub> 催化 CO 氧化反应时也发现, 随焙烧温度的升高, 催化剂表面 Au 的粒度会相应增加, 并认为 Au 以半球状形式负载于载体表面时的催化活性最高.

由于本工作是在较高温度 300 °C 和 60 mL/min 流率的 10%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气吹扫还原活化催化剂 6 h 后再进行反应的, 催化剂在还原活化过程中可发生 Au(OH)<sub>3</sub> 分解等过程, 所以催化剂在 100 °C 烘干未焙烧即具有很高的反应活性, 若活化条件不同仍要考虑对催化剂进行焙烧, 因为焙烧是在制备过程中使 Au(OH)<sub>3</sub> 分解生成单质 Au 活性位的重要步骤. 今后可考虑改变催化剂的预还原活化条件来进一步提高其催化甲醇水蒸汽重整反应活性.

### 3.5 XRD 表征

为探究焙烧温度对催化剂催化活性的影响, 对不同温度焙烧制得的 2%Au/10%NiO/TiO<sub>2</sub> 催化剂进行了 XRD 表征, 结果示于图 3.

纯 TiO<sub>2</sub> 和 10%NiO/TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图以及 100~500 °C 焙烧所制得的 2%Au/10%NiO/TiO<sub>2</sub> 催化剂的 XRD 图中

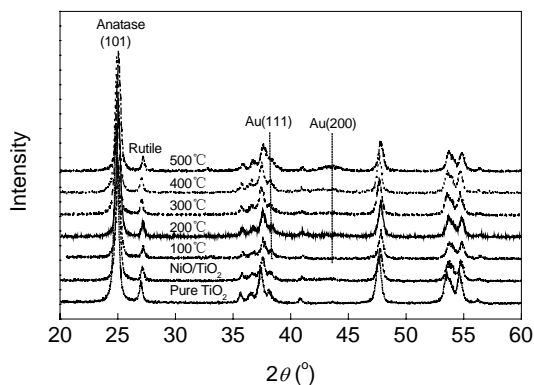


图3 不同焙烧温度所得样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of samples calcined at different temperatures

均未检测到 NiO 或 Ni 的特征衍射峰, 说明 Ni 或 NiO 物种在催化剂中都是以非晶相或高度分散的形式存在的. 由于纯的  $\text{TiO}_2$  在  $2\theta=38.1718^\circ$ (对应  $d$  值为 0.2355

nm)处的特征衍射峰与 Au(111)在  $2\theta=38.179^\circ$ (对应  $d$  值为 0.2355 nm)的特征衍射峰重叠, 在 XRD 图中表现为不同焙烧温度所得的催化剂只比纯  $\text{TiO}_2$  在  $2\theta=38.18^\circ$  处的衍射峰变得宽化, 500 °C 焙烧的催化剂宽化最明显, 且 400 和 500 °C 焙烧的催化剂在  $2\theta=44.24^\circ$  附近出现了非常宽化的 Au(200)的特征衍射峰, 500 °C 较 400 °C 明显. 这表明在焙烧温度不高于 300 °C 时 Au 比较均匀地分散在了载体表面, 当焙烧温度高于 400 °C 时 Au 颗粒开始聚集, 颗粒变大致使催化活性降低. 这与上节中焙烧温度对催化活性的影响结果是一致的.

### 3.6 TEM 表征

为了研究用沉积沉淀法所制催化剂中活性组分 Au 在其表面的负载情况, 选取 2%Au/ $\text{TiO}_2$  和 2%Au/10%NiO/ $\text{TiO}_2$  催化剂(300 °C 焙烧, 水洗), 运用高分辨率透射电镜对其进行观测, TEM 照片如图 4 所示.

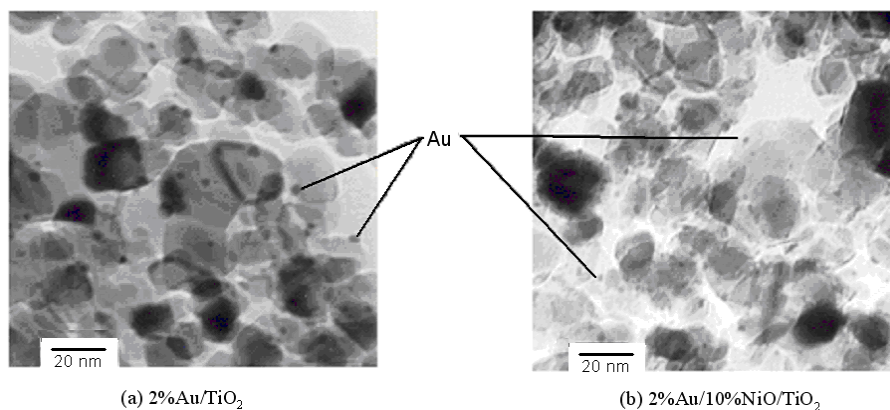


图4 催化剂的 TEM 照片

Fig.4 TEM images of catalysts calcined at 300 °C and water washing

由 TEM 图可以看出, 经 300 °C 焙烧, 2%Au/ $\text{TiO}_2$  催化剂的 Au 粒在  $\text{TiO}_2$  载体表面呈高度分散状态, 粒度主要分布于 3~4 nm 之间, 加入助剂 NiO 后催化剂载体  $\text{TiO}_2$  粒子的分散度有明显的改善, 表面 Au 颗粒粒度也明显减小, 主要粒径分布在 1~3 nm. 这也是加入助剂 NiO 可提高催化剂活性的原因.

## 4 结论

采用沉积-沉淀法制备了系列 Au/ $\text{TiO}_2$  催化剂, 并考察了其催化活性. 由研究结果得出如下结论:

(1) 制备条件对催化剂活性有较大的影响, 实验表明, 氨洗可以提高催化剂的甲醇转化率和氢气产率, 但  $\text{CO}_2$  的选择性有所降低; 当 Au 负载量为 5% 时催化剂的催化活性较好. 此沉积-沉淀法可使 Au 负载量高达 7% 时仍具有很高的催化活性.

(2) 助剂 NiO 的加入可提高催化剂催化甲醇水蒸汽重整制氢反应的催化活性. 催化剂中 Au 和 NiO 相互影响均起到了一定的催化作用, Au 的存在促进了水汽变换反应向右进行, 使  $\text{CO}_2$  选择性增加, NiO 的存在促进了甲醇裂解反应向右进行, 使反应的甲醇转化率和氢气产率提高.

(3) 300 °C 下 60 mL/min 的 10% $\text{H}_2/\text{N}_2$  气吹扫还原活化催化剂 6 h, 催化剂 100 °C 烘干未焙烧时催化活性最好.

(4) TEM 观测发现, 加入助剂 NiO 后催化剂载体  $\text{TiO}_2$  粒子的分散度有明显的改善, 表面 Au 颗粒粒度也明显减小, 主要粒径分布在 1~3 nm.

### 参考文献:

- [1] Boccuzzi F, Chiorino A, Manzoli M. FTIR Study of Methanol Decomposition on Gold Catalyst for Fuel Cells [J]. J. Power Sources, 2003, 118: 304-310.

- [2] 陶泳, 高懿. 金的催化作用 [J]. 化学世界, 2005, 46(2): 114–117.
- [3] Ivanova S, Petit C, Pitchon V. A New Preparation Method for the Formation of Gold Nanoparticles on an Oxide Support [J]. Appl. Catal. A: General, 2004, 267: 191–201.
- [4] Wolf A, Schüth F. A Systematic Study of the Synthesis Conditions for the Preparation of Highly Active Gold Catalysts [J]. Appl. Catal. A: General, 2002, 226: 1–13.
- [5] Haruta M. Gold as Novel Catalyst in the 21st Century: Preparation, Working Mechanism and Applications [J]. Gold Bulletin, 2004, 37(1/2): 27–36.
- [6] Centeno M A, Paulis M, Montes M, et al. Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds on Au/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts [J]. Appl. Catal. A: General, 2002, 234: 65–78.
- [7] Haruta M, Daté M. Advances in the Catalysis of Au Nanoparticles [J]. Appl. Catal. A: General, 2001, 222: 427–437.
- [8] 刘春涛, 史鹏飞, 张菊香. Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备及其对富氢气体中一氧化碳选择性氧化的催化性能 [J]. 催化学报, 2004, 25(9): 697–701.
- [9] Centeno M A, Carrizosa I, Odriozola J A. Deposition-precipitation Method to Obtain Supported Gold Catalysts: Dependence of the Acid-base Properties of the Support Exemplified in the System TiO<sub>2</sub>-TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-TiN [J]. Appl. Catal. A: General, 2003, 246: 365–372.
- [10] Maeda Y, Fujitani T, Tsubota S, et al. Size and Density of Au Particles Deposited on TiO<sub>2</sub> (110)-(1×1) and Cross-linked (1×2) Surfaces [J]. Surface Sci., 2004, 562: 1–6.

## Studies on Au/TiO<sub>2</sub> Catalyst for Hydrogen Production from Methanol Steam Reforming

CUI Bing-bing<sup>1,2</sup>, XU Xin<sup>2</sup>, LUO Guo-hua<sup>2</sup>, TONG Ze-min<sup>2</sup>, CHEN de<sup>3</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Dept. Mater. & Chem. Eng., Beijing Inst. Petrochem. Technol., Beijing 102617, China; 3. NTNU, Trondheim 7491, Norway)

**Abstract:** A series of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by the deposition-precipitation method and characterized by XRD and TEM. The influences of gold loading, calcination temperature and promoter on the catalytic activity of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts for the hydrogen production from methanol steam reforming were studied. The results show that the catalyst prepared under the conditions of 5% Au loading, 100 °C drying without calcination, and addition NiO promoter exhibits the best activity. According to the TEM observation, addition of NiO promoter could improve the dispersion of nanometer TiO<sub>2</sub> support, and gold particles become smaller.

**Key words:** hydrogen production; methanol steam reforming; Au/TiO<sub>2</sub> supported catalyst; preparation