

基于Pt基催化剂的丙烷干重整-水蒸汽重整耦合制合成气中 氢碳比调控机制研究

钟善思, 宋 禹, 董金诗

(广西科技大学 生物与化学工程学院, 广西 柳州 545000)

摘 要: 丙烷(C_3H_8)干重整(DRP)相较于甲烷干重整, 具有反应温度较低、热力学平衡转化率高的优势, 但产物氢碳比($n(H_2)/n(CO)$)偏低且催化剂易失活, 严重制约其工业化应用。丙烷水蒸汽重整(SRP)虽反应活性较高, 但存在水煤气变换(WGS)副反应, 导致产物 $n(H_2)/n(CO)$ 过高, 难以满足后续合成反应需求。以1Pt- Al_2O_3 催化剂为例, 系统探究了丙烷重整中引入水蒸气(H_2O)对产物的调控机制。结果表明, 在600 °C、0.4% C_3H_8 /1.0% CO_2 /2.0% H_2O (百分数为体积分数)气氛下, C_3H_8 转化率接近100%, 产物中 $n(H_2)/n(CO)$ 提高至2.35。结合0.4% C_3H_8 /2.0% H_2O 气氛下实验结果可推断, DRP-SRP耦合反应体系中, CO_2 可有效抑制WGS反应过度发生, 进而获得适宜的合成气组成; H_2O 的引入可显著提升催化剂催化活性和耐久性, 归因于Pt烧结被抑制。本研究可为丙烷重整制合成气的工业化应用提供重要理论参考。

关键词: Pt基催化剂; 丙烷重整; 耦合反应; 合成气; 氢碳比

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-08

Study on regulation mechanism of hydrogen-carbon monoxide ratios in syngas produced by coupling propane dry reforming-steam reforming based on Pt-based catalysts

ZHONG Shansi, SONG Yu, DONG Jinshi

(School of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545000, Guangxi, China)

Abstract: Compared with methane dry reforming, propane (C_3H_8) dry reforming (DRP) has the advantages of lower reaction temperature and higher thermodynamic equilibrium conversion rate. However, the low hydrogen-carbon monoxide ratios ($n(H_2)/n(CO)$) of the product and the easy deactivation of catalysts seriously restrict its industrial application. Although propane steam reforming (SRP) has high reaction activity, the side reaction water-gas shift (WGS) leads to high $n(H_2)/n(CO)$ of the product, which is difficult to meet the needs of subsequent synthesis reactions. Taking 1Pt- Al_2O_3 as an example, the regulation mechanism of introducing steam (H_2O) on the product in propane reforming was systematically investigated. The results show that under 600 °C and 0.4% C_3H_8 /1.0% CO_2 /2.0% H_2O (percentage as volume fraction), the C_3H_8 conversion rate is close to 100%, and $n(H_2)/n(CO)$ in products increases to 2.35. Based on the experimental results under 0.4% C_3H_8 /2.0% H_2O , it can be inferred that in coupling DRP-SRP, CO_2 can effectively inhibit the excessive occurrence of WGS reaction, thereby obtaining a suitable syngas composition, and introducing H_2O can significantly improve the catalytic activity and durability of catalysts, attributed to the suppression of Pt sintering. This study can provide important theoretical references for the industrial application of syngas produced by propane reforming.

Keywords: Pt-based catalysts; propane reforming; coupling reaction; syngas; hydrogen-carbon monoxide ratios

“双碳”背景下, 二氧化碳(CO_2)的高效资源化利用已成为能源与化工领域的重要研究方向^[1]。将低碳烷烃与 CO_2 协同转化为合成气被认为是一种兼

具减排与资源化价值的有效途径^[2-5]。其中, 甲烷干重整(DRM)虽已得到广泛研究, 但普遍存在反应温度高(通常高于800 °C)和 CO_2 平衡转化率较低等问

收稿日期: 2026-04-17; 修回日期: 2026-04-30。

基金项目: 大学生创新创业训练计划(S202510594229)。

第一作者: 钟善思(2003—), 本科生, 研究方向为能源与环境催化, E-mail: 2539596716@qq.com。

通信作者: 董金诗(1988—), 博士, 副教授, 研究方向为能源与环境催化, E-mail: jinshidong@gxust.edu.cn。

题^[6-9],限制了其工业应用潜力^[4]。相比之下,丙烷(C_3H_8)干重整(DRP)在热力学上表现出更高的反应物转化率及更优的低温反应潜力,在约 600 °C 下即可实现较高的 CO_2 转化率,显示出在中温条件下制备合成气的显著优势^[5,10]。因此,发展以 C_3H_8 为原料的重整反应体系,为 CO_2 资源化利用提供了新的研究方向^[2,5]。

尽管 DRP 在热力学层面具有优势,但其在实际应用中仍面临瓶颈。首先,DRP 生成的合成气中氢碳比($n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$)通常低于 1^[10],难以满足甲醇合成及费托合成等下游工艺对高 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 的要求^[1]。其次,常用单金属催化剂(如 Pt 或 Ni)在反应过程中易发生积炭或金属烧结,导致催化活性快速衰减,从而制约反应的长期稳定运行^[3-4,11]。DONG 等^[10]构建的 Pt-Ni 双金属催化剂可在一定程度上缓解积炭与烧结问题,显著提高了催化剂 DRP 耐久性,但对于合成气 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 偏低这一根本性问题仍缺乏有效调控手段。因此,实现催化剂耐久性与产物组成协同调控,仍是当前研究的关键挑战。

烷烃类的水蒸气(H_2O)重整反应中,由于氢源总量较高,通常合成气中 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 较高^[11-12]。因此本研究将 DRP 与丙烷水蒸气重整(SRP)重整过程进行耦合,通过调控反应物中 CO_2 和 H_2O 含量(体积分数,下同)实现合成气中 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 的可控调节。此外,可通过水煤气变换(WGS)反应降低产物中 CO 含量的同时提高 H_2 含量,进一步调控 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ ^[13]。同时, H_2O 的存在有助于气化表面积炭以提升催化剂耐久性^[3,11-16]。在提升催化剂 DRP 反应耐久性研究中,为了使 CO_2 充分转化以降低其与产物 CO 的分离难度,将反应气氛中 CO_2 含量设定为略低于化学计量比,即 $n(\text{C}_3\text{H}_8):n(\text{CO}_2) = 0.4:1$ ^[10]。本研究延续此反应气配比并添加一定量的 H_2O ,构建 DRP-SRP 耦合体系,系统考察不同 H_2O 含量下产物分布及其对催化反应行为的影响规律,并结合热力学计算与相关表征分析阐明原理。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水合氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $w(\text{Pt}) > 37.5\%$)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($w = 99.99\%$)和 CeO_2 ($w = 99.9\%$),上海阿拉丁生化科技股份有限公司; Ar ($\phi = 99.999\%$)、5% H_2 /95% Ar ,柳州市华奥气体有限公司; 10% CO /90% Ar 、5% C_3H_8 /95% Ar 、 CO_2 ($\phi = 99.999\%$)和 20% H_2 /80% Ar ,上海伟创标准气体分析技术有限公司。

1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备 1Pt- Al_2O_3 催化剂。以六水合氯铂酸为前驱体,将其配制成所需浓度的溶液,并将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体浸渍于其中($w(\text{Pt}) = 1.0\%$)。将所得样品经红外灯干燥后,在箱式炉中以 5 °C/min 的升温速率升温至 400 °C,焙烧 4 h 后降至室温,将其研磨后制得粉末样品,即 1Pt- Al_2O_3 催化剂。将 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 替换为 CeO_2 ,采用同样的方法制备 1Pt- CeO_2 催化剂。

1.3 热力学平衡计算

基于吉布斯自由能最小化原理,采用 HSC Chemistry 软件对丙烷重整反应体系进行热力学平衡计算,分析不同反应条件下反应物转化率及产物分布。选择 Gem 模块,输入反应物和产物化学式,其中 C_3H_8 选择 PPEg 模式,各反应物初始量设定为: 0.4 kmol C_3H_8 、1.0 kmol CO_2 和 2.0 kmol H_2O 。反应压力设定为 100 kPa,反应温度设定为 100~800 °C,由此计算不同温度下的 C_3H_8 转化率、 H_2 产量、 CO 产量和 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 。

1.4 样品表征

程序升温表面反应(TPSR)实验在北京彼奥德电子技术有限公司 PCA-1200 型化学吸附分析仪与北京英格海德分析技术有限公司 HPR-20 R & D 型质谱联用装置进行。将 50 mg 催化剂与 0.7 g 石英砂充分混合后装入 U 型反应管中,并用石英棉固定,热电偶置于催化剂床层中心。样品首先在 400 °C、5% H_2 /95% Ar 气氛(100 mL/min)下还原 15 min,随后冷却至室温并切换为反应气(0.4% C_3H_8 /1.0% CO_2 、0.4% C_3H_8 /2.0% H_2O 或 0.4% C_3H_8 /1.0% CO_2 /2.0% H_2O ,总流量为 100 mL/min)。待各组分分压信号稳定后,以 20 °C/min 的升温速率升温至 600 °C,实时记录 C_3H_8 ($m/z = 29$)、 CO_2 ($m/z = 44$)、 CO ($m/z = 28$)、 H_2 ($m/z = 2$)和 H_2O ($m/z = 18$)质谱信号的变化。

XPS 表征在美国赛默飞世尔科技公司 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪进行。以 C 1s 结合能(284.88 eV)作为校正标准,对 Pt 4d 轨道进行拟合分析。测试前将样品在 400 °C、5% H_2 /95% Ar (流速 100 mL/min)气氛中还原 15 min。

CO 化学吸附实验在北京彼奥德电子技术有限公司 PCA-1200 型化学吸附分析仪进行。将 50 mg 样品先在 400 °C、5% H_2 /95% Ar 气氛(100 mL/min)下还原 15 min,随后冷却至室温并切换为 Ar 吹扫 30 min,随后再切换为 5% CO /95% Ar 气氛进行脉冲

实验,直至CO吸附达到饱和状态。定量环体积为0.516 mL。设定 $n(\text{CO}):n(\text{Pt}) = 1:1$,根据CO吸附量计算Pt分散度。

1.5 催化剂催化性能评价

催化剂丙烷重整催化性能评价实验装置示意

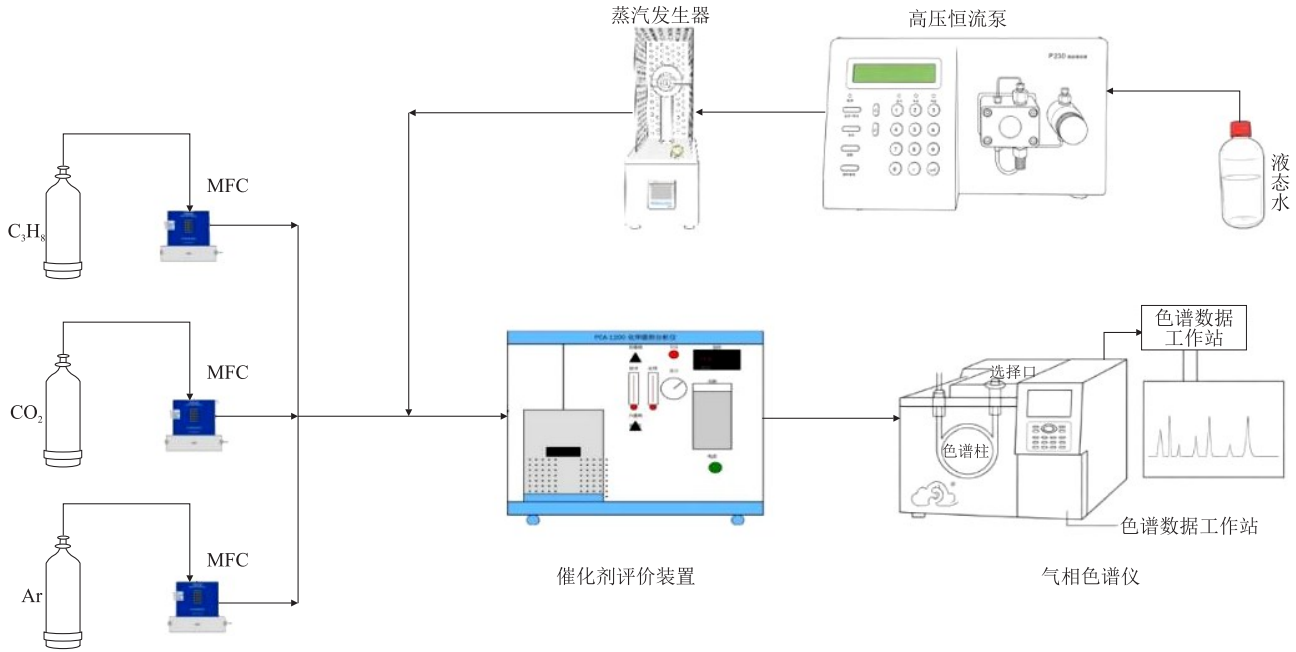


图1 催化剂丙烷重整催化性能评价实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for evaluating catalytic performances of catalysts for propane reforming

催化剂催化性能测试催化剂评价装置中的固定床微型反应器中进行。将50 mg催化剂与0.7 g石英砂混合均匀后装填于内径为8 mm的U型反应管中。反应前,将催化剂在400 °C、5% H_2 /95%Ar气氛下还原15 min。反应在常压下进行,温度为600 °C,进料气组成为0.4% C_3H_8 /1.0% CO_2 / x % H_2O ($x = 0, 2.0, 5.0$ 或10.0,百分数均为体积分数),Ar为平衡气,总流量为100 mL/min。

反应产物通过山东惠分仪器有限公司HF-901A型在线气相色谱仪进行分析,检测 C_3H_8 、 CO_2 、 H_2 和CO含量,每间隔30 min测试一次。其中 C_3H_8 含量采用FID1(FID为火焰离子化检测器)检测; CO_2 和CO先流经TDX-01色谱柱依次排出,随后进入甲烷(CH_4)转化炉,其中CO与 CO_2 被完全转化为 CH_4 ,再依次经FID2检测器检测; H_2 采用热导池检测器(TCD)检测。丙烷转化率($X_{\text{C}_3\text{H}_8}$,%)和 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 计算方法分别见式(1)和式(2)。

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{in}} - n_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{out}}}{n_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})} = \frac{n_{\text{H}_2, \text{out}}}{n_{\text{CO}, \text{out}}} \times 100\% \quad (2)$$

图见图1。实验装置主要由反应气及对应质量流量计(MFC)、催化剂评价装置和气相色谱仪等组成,其中液态水依次经过精确量的高压恒流泵和蒸汽发生器转化为气态 H_2O 再混入反应气氛,蒸汽发生器的温度设定为140 °C。

式中, $n_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{in}}$ 和 $n_{\text{C}_3\text{H}_8, \text{out}}$ 分别为原料气和产物中 C_3H_8 物质的量, mol; $n_{\text{H}_2, \text{out}}$ 和 $n_{\text{CO}, \text{out}}$ 分别为产物中 H_2 和CO物质的量, mol。

2 结果与讨论

2.1 反应气氛中 H_2O 含量对产物分布的影响

在600 °C、0.4% C_3H_8 /1.0% CO_2 / x % H_2O 和0.4% C_3H_8 /2.0% H_2O 气氛下,考察了 H_2O 含量对1Pt- Al_2O_3 和1Pt- CeO_2 催化剂丙烷重整产物分布的影响,其中主要发生的反应见式(3)~式(5),结果见表1和表2(反应3 h)。



表1 H_2O 含量对1Pt- Al_2O_3 催化剂丙烷重整产物分布的影响
Table 1 Influences of H_2O contents on product distributions of propane reforming with 1Pt- Al_2O_3 catalyst

初始 H_2O 含量/%	C_3H_8 含量/ $\times 10^{-6}$	CO_2 含量/%	H_2 含量/%	CO 含量/%	$n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$
0	2582.16	0.56	0.42	0.81	0.52
2.0	2.08	1.02	2.68	1.14	2.35
10.0	796.36	1.47	2.19	0.41	5.34
2.0(无 CO_2)	2.64	0.45	2.69	0.71	3.79

表2 H₂O含量对1Pt-CeO₂催化剂丙烷重整产物分布的影响
Table 2 Influences of H₂O contents on product distributions of propane reforming with 1Pt-CeO₂ catalyst

初始H ₂ O 含量 /%	C ₃ H ₈ 含量 / $\times 10^{-6}$	CO ₂ 含量 /%	H ₂ 含量 /%	CO 含量 /%	$n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$
0	1712.26	0.31	0.78	1.41	0.55
2.0	5.92	1.03	2.67	1.16	2.30
5.0	0	1.70	2.95	0.47	6.23
10.0	7.76	1.92	3.14	0.29	10.84
2.0(无CO ₂)	0	0.43	2.65	0.71	3.70

由表1可知,对于1Pt-Al₂O₃催化剂,在无H₂O时C₃H₈含量较高(2582.16×10^{-6}),说明C₃H₈转化率较低,同时 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 仅为0.52,远低于下游合成气应用要求,如甲醇合成及费托合成液体燃料($n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) \approx 2$)^[5,9-10]。该结果表明,单一DRP体系中主要生成CO。当引入含量为2.0%的H₂O后,C₃H₈基本完全转化,同时 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 显著提高至2.35。该变化说明体系由单一DRP转变为DRP-SRP耦合体系。其中,C₃H₈与H₂O反应生成H₂,而生成的CO进一步通过WGS反应被消耗并转化为H₂,从而实现H₂含量升高和CO含量降低,这也是 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 升高的根本原因。值得注意的是,引入H₂O后CO₂含量反而升高。该现象并非CO₂转化性能下降,而是WGS反应生成了新的CO₂,导致检测到的CO₂含量升高。当H₂O含量升高至10.0%时, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 升高至5.34,但C₃H₈转化率下降,同时CO和H₂含量降低,说明过量H₂O强化了WGS反应但生成的过量

H₂也抑制了丙烷重整。此外,在SRP中,虽然C₃H₈转化率和H₂含量均较高,但WGS反应使得部分CO消耗,导致CO含量不高,最终 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 3.79$,高于工业上实际需求值。对比H₂O含量为2.0%的SRP和DRP-SRP耦合反应体系可知,CO₂的存在可以提高产物CO含量,归因于对WGS反应的有效抑制。因此,通过调节CO₂与H₂O含量可实现 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 的可控调节,其中H₂O含量为2.0%是最优条件,可实现较高CO和H₂含量的同时获得适宜的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 。

由表2可知,对于1Pt-CeO₂催化剂,DRP、SRP以及H₂O含量为2.0%的DRP-SRP耦合反应体系获得的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 与1Pt-Al₂O₃催化剂均相当。但H₂O含量较高时, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 也过高,如H₂O含量为10.0%时, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 高达10.84,远高于1Pt-Al₂O₃催化剂在同条件下的数值(5.34),说明在H₂O含量过高时,1Pt-CeO₂催化剂作用下WGS副反应更为显著。

2.2 反应气氛中H₂O含量对催化剂耐久性的影响

不同气氛下催化剂耐久性测试结果见图2。Pt基催化剂在高温催化反应中易烧结,且由于C₃H₈未充分转化而深度裂解加速了积炭^[15,19],因此在DRP过程催化剂催化活性衰减较快。而含有H₂O的混合气氛中,C₃H₈转化充分且H₂O有利于表面积炭汽化消除。由图2可知,1Pt-Al₂O₃和1Pt-CeO₂催化剂催化活性均可以保持30 h几乎不衰减。因此,H₂O不仅参与反应,还通过调控表面反应中间体状态显著提升催化剂耐久性。

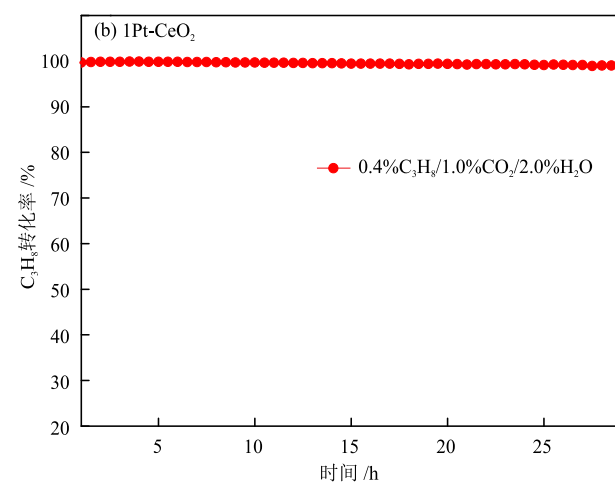
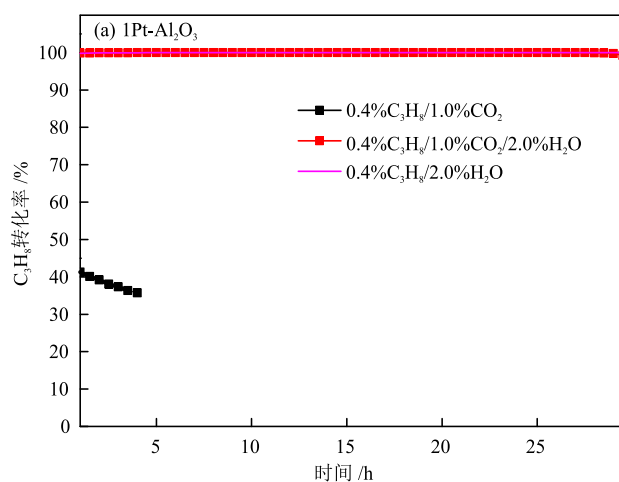


图2 1Pt-Al₂O₃ (a)和1Pt-CeO₂ (b)催化剂耐久性测试结果

Fig. 2 Durability test results of 1Pt-Al₂O₃ (a) and 1Pt-CeO₂ (b) catalysts

2.3 热力学平衡计算分析

对不同气氛下丙烷重整进行了热力学平衡计算,结果见图3。

由图3(a)可知,在无H₂O时,C₃H₈转化率在低温区较低,需在约650℃以上才能实现C₃H₈最大程度转化。而在引入H₂O后,无论是0.4%C₃H₈/2.0%H₂O

气氛还是 $0.4\%C_3H_8/1.0\%CO_2/2.0\%H_2O$ 气氛, 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 时 C_3H_8 转化率均约为 100% , 表明 H_2O 的引入显著降低了反应的热力学限制, 因此 DRP-SRP 活性高于 DRP 活性。

由图3(b)和图3(c)可知, 在 $0.4\%C_3H_8/1.0\%CO_2/2.0\%H_2O$ 气氛中, H_2 和 CO 在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 以上表现出完全不同的变化趋势, 即随温度升高, H_2 产量降低而 CO 产量升高, 结合 DRP 和 SRP 的 H_2 和 CO 产量趋势, 可以推断高温下 SRP 逐渐占据主导地位。

由图 3(d) 可知, 在 $0.4\%C_3H_8/1.0\%CO_2$ 气氛中, $n(H_2)/n(CO)$ 始终较低 (0.67), 明显低于工业应用需

求。而在 $0.4\%C_3H_8/2.0\%H_2O$ 气氛中, $n(H_2)/n(CO)$ 基本保持在较高水平 (2.33) 且无法调节。在 $0.4\%C_3H_8/1.0\%CO_2/2.0\%H_2O$ 气氛中, $n(H_2)/n(CO)$ 在低温区可达到较高值, 随后随温度升高逐渐下降并趋于稳定。这主要是由于 WGS 反应在低温下更有利于生成 H_2 并消耗 CO, 从而显著提高 $n(H_2)/n(CO)$ 。而随着温度升高, 该反应逐渐减弱, 导致 $n(H_2)/n(CO)$ 降低。因此, 也可以通过调控反应温度实现 $0.4\%C_3H_8/1.0\%CO_2/2.0\%H_2O$ 气氛中产物 $n(H_2)/n(CO)$ 的调控, 但考虑到催化反应的充分进行以及催化剂耐久性, 反应温度在 $550\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 较为合适。

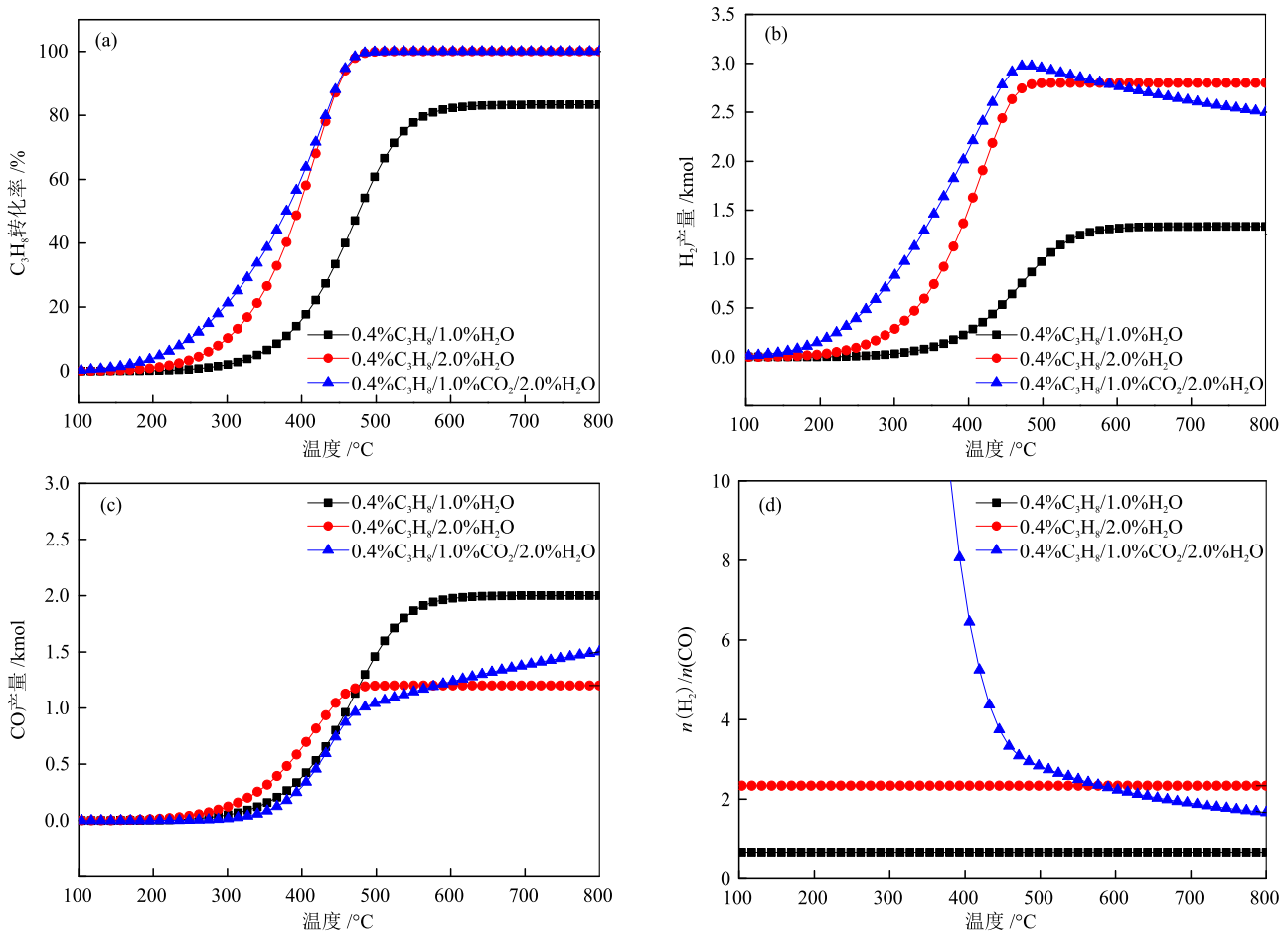


图3 C_3H_8 转化率(a)、 H_2 产量(b)、CO 产量(c)和 $n(H_2)/n(CO)$ (d) 随温度的变化

Fig. 3 Changes of C_3H_8 conversion rates (a), H_2 production (b), CO production (c) and $n(H_2)/n(CO)$ (d) with temperatures

2.4 TPSR 质谱分析

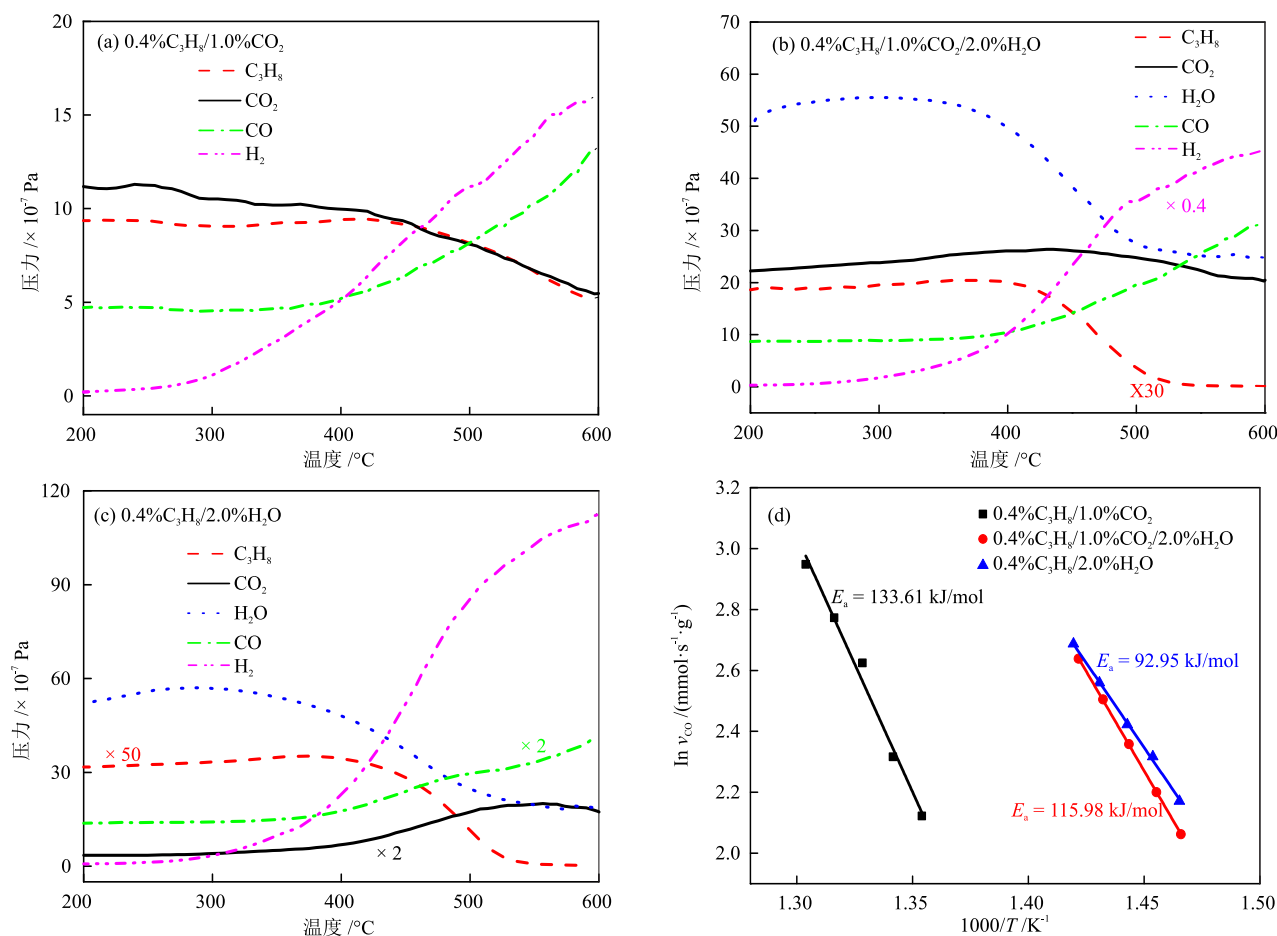
进一步分析了引入 H_2O 对催化剂催化活性的促进作用以及对产物分布的影响。以 $1Pt-Al_2O_3$ 催化剂为例, 采用 TPSR 质谱实时检测其作用下不同反应气氛下各组分的分压信号变化, 结果见图4(a)~图4(c)。各反应气氛下以产物 CO 生成速率测定的活化能 (E_a) 见图4(d)。

由图 4(a) 可知, 在 $0.4\%C_3H_8/1.0\%CO_2$ 气氛中,

C_3H_8 压力在约 $430\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始明显下降, 表明反应在较高温度下才开始进行, 说明 DRP 活化难度较大。由图 4(b) 可知, 当引入 H_2O 后, C_3H_8 的起始转化温度降低至约 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 表明 H_2O 的引入促进了反应发生。由图 4(c) 可知, 在 $0.4\%C_3H_8/2.0\%H_2O$ 气氛下, C_3H_8 同样在约 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 开始转化, 进一步说明 SRP 具有更低的反应能垒。与此同时, 在含 H_2O 气氛中, H_2 信

号随温度升高显著增强,而CO信号缓慢增强,说明发生了WGS副反应。以上实验结果与热力学平衡

计算结果一致。由图4(d)可知,DRP活化能较高,与TPSR质谱分析结果一致。



v_{CO} 为CO生成速率。

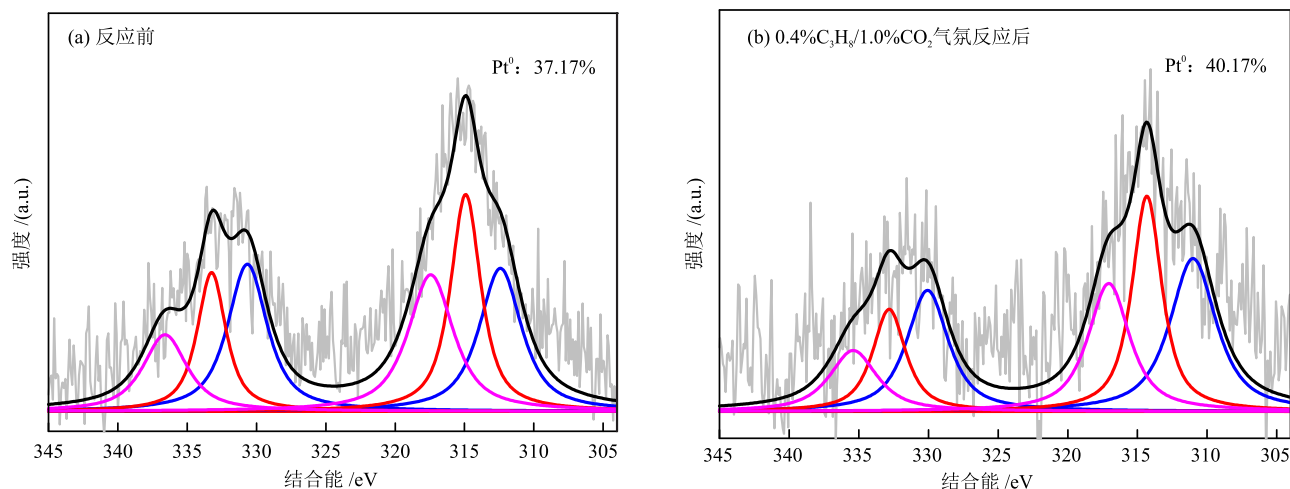
图4 不同反应气氛中1Pt-Al₂O₃催化剂作用下的质谱图(a)~(c)和以产物CO生成速率测定的 E_a (d)

Fig. 4 Mass spectra with 1Pt-Al₂O₃ catalyst under different reaction atmospheres (a)~(c) and E_a measured by CO production rates (d)

2.5 Pt物种状态分析

为研究不同反应气氛对Pt物种状态及结构稳

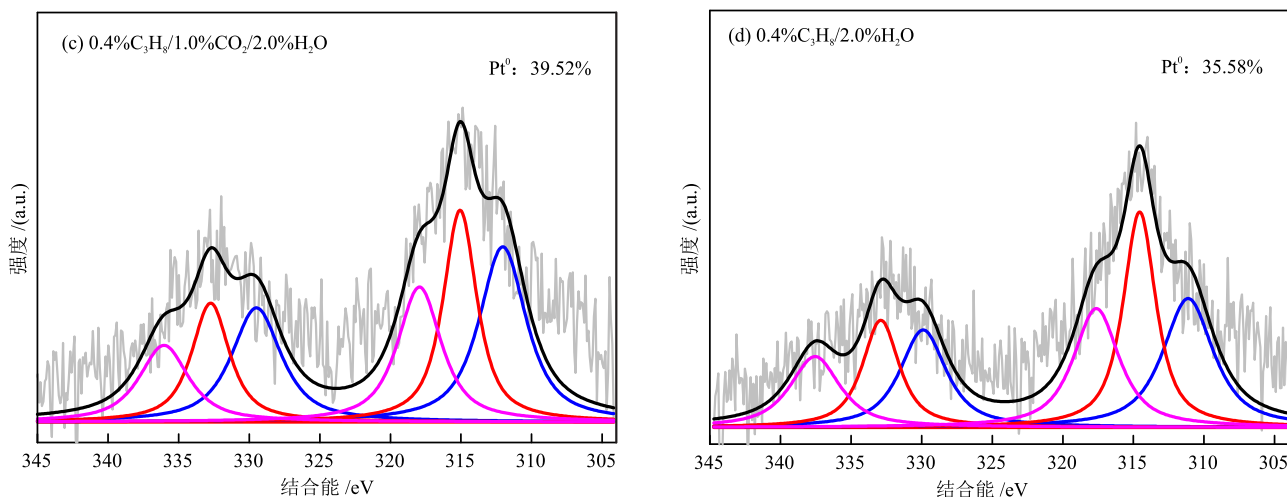
定性的影响,对1Pt-Al₂O₃催化剂进行了Pt 4d XPS表征,结果见图5。



反应时间3 h。

图5 反应前后1Pt-Al₂O₃催化剂的Pt 4d XPS谱图

Fig. 5 Pt 4d XPS spectra of 1Pt-Al₂O₃ catalyst before and after reaction



反应时间 3 h。

图5 反应前后1Pt-Al₂O₃催化剂的 Pt 4d XPS 谱图(续)

Fig. 5 Pt 4d XPS spectra of 1Pt-Al₂O₃ catalyst before and after reaction (continued)

由图5(a)可知,反应前1Pt-Al₂O₃催化剂的Pt⁰含量(峰面积占比)约为37.17%。由图5(b)可知,在0.4%C₃H₈/1.0%CO₂气氛反应后,Pt⁰含量升高至约40.17%,说明在DRP中,Pt颗粒发生了一定程度的烧结^[20-22],从而导致催化剂DRP耐久性差。由图5(c)可知,当引入H₂O后,Pt⁰含量降低至约39.52%,表明H₂O的存在在一定程度上抑制了Pt颗粒烧结。由图5(d)可知,在0.4%C₃H₈/2.0%H₂O气氛中,Pt⁰含量进一步降低至约35.58%,说明SRP中Pt颗粒分散性较好。因此H₂O不仅能够提高催化剂催化活性,同时在抑制金属颗粒烧结方面也发挥了重要作用,从而提升了催化剂耐久性。经CO化学吸附脉冲实验测得的反应前1Pt-Al₂O₃中,Pt分散度为58.9%,经600℃、0.4%C₃H₈/1.0%CO₂气氛反应3 h后Pt分散度降为40.6%,而相同条件下经0.4%C₃H₈/1.0%CO₂/2.0%H₂O混合气氛重整后催化剂中Pt分散度为52.4%,同样证明引入H₂O可抑制金属烧结。

3 结论

本文围绕DRP中 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 过低的关键问题,结合热力学平衡分析与催化实验验证,通过DRP-SRP耦合反应体系调控了产物合成气 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$,并探究了Pt基催化剂耐久性,得出如下结论。

(1) 0.4%C₃H₈/2.0%H₂O气氛下,由于WGS副反应的过度发生导致过高的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$,而0.4%C₃H₈/1.0%CO₂/2.0%H₂O气氛下可以获得 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 2.35$ 的合成气,满足下游反应的需求。

(2) 相同反应温度下,0.4%C₃H₈/2.0%H₂O气氛

下SRP活性较0.4%C₃H₈/1.0%CO₂气氛下DRP活性高。DRP-SRP耦合反应中CO₂的主要作用为抑制WGS副反应发生。

(3) H₂O的引入抑制了催化剂中金属烧结,大幅提升了催化剂耐久性。

参考文献

- [1] 宋学伟, 陈再明, 龙涛, 等. 二氧化碳甲烷干重整催化剂的研究进展[J]. 现代化工, 2024, 44(10): 70-75.
SONG X W, CHEN Z M, LONG T, et al. Research progress on catalysts for dry reforming of methane with carbon dioxide [J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(10): 70-75.
- [2] 牛宇琪, 刘宁, 代成娜, 等. C₃H₈/CO₂催化转化制合成气用催化剂及性能评价[J]. 环境工程, 2025, 43(7): 220-231.
NIU Y Q, LIU N, DAI C N, et al. Catalysts for C₃H₈/CO₂ catalytic conversion to syngas and their performance evaluation [J]. Environmental Engineering, 2025, 43(7): 220-231.
- [3] 靳亚斌, 徐甜甜, 周亮, 等. 甲烷重整催化剂性能与积炭问题研究进展[J]. 工业催化, 2025, 33(5): 21-27.
JIN Y B, XU T T, ZHOU L, et al. Research progress on performance and carbon deposition of methane reforming catalysts [J]. Industrial Catalysis, 2025, 33(5): 21-27.
- [4] 石美琳. 催化甲烷重整工艺的研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(S1): 1-8.
SHI M L. Research progress on catalytic methane reforming processes [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(S1): 1-8.
- [5] 刘洪梅. 丙烷二氧化碳重整制氢的研究进展[J]. 工业催化, 2024, 32(8): 1-7.
LIU H M. Research progress on hydrogen production by propane-CO₂ reforming [J]. Industrial Catalysis, 2024, 32(8): 1-7.

- 1-7.
- [6] LI H C, HAO C, TIAN J Q, et al. Ultra-durable Ni-Ir/MgAl₂O₄ catalysts for dry reforming of methane enabled by dynamic balance between carbon deposition and elimination [J]. Chem Catalysis, 2022, 2(7): 1-16.
- [7] LI Y F, LI Z W, WANG N, et al. Strong activity-based volcano-type relationship for dry reforming of methane through modulating Ni-CeO₂ interaction over Ni/CeO₂-SiO₂ catalysts [J]. Chem Catalysis, 2025, 5: 101189.
- [8] ZHANG M, ZHANG J F, WU Y Q, et al. Insight into the effects of the oxygen species over Ni/ZrO₂ catalyst surface on methane reforming with carbon dioxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 427-437.
- [9] TANG Y, WEI Y C, WANG Z Y, et al. Synergy of single-atom Ni_i and Ru_i sites on CeO₂ for dry reforming of CH₄ [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(18): 7283-7293.
- [10] DONG J S, SONG Y, HUANG S J, et al. Dry reforming of propane over PtNi bimetallic catalysts to produce syngas [J]. ChemistrySelect, 2025, 10(23): e03739.
- [11] 周微, 赖晓玲, 胡明亮, 等. 吸收强化甲烷水蒸气重整制氢 Ni 基复合催化材料的研究进展[J]. 石化技术与应用, 2024, 42(3): 233-240.
- ZHOU W, LAI X L, HU M L, et al. Research progress on Ni-based composite catalytic materials for hydrogen production by sorption-enhanced steam methane reforming [J]. Petrochemical Technology & Application, 2024, 42(3): 233-240.
- [12] 焦健, 陈彬剑, 刁文鹏, 等. 甲烷水蒸气重整制氢技术研究进展[J]. 节能, 2024, 43(1): 116-118.
- JIAO J, CHEN B J, DIAO W P, et al. Research progress on hydrogen production technology by methane steam reforming [J]. Energy Conservation, 2024, 43(1): 116-118.
- [13] 顾成, 刘雨欣, 张金鹏, 等. 面向低碳化工的合成气氢碳比调控技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2026, 32(1): 245-261.
- GU C, LIU Y X, ZHANG J P, et al. Research progress in $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ regulation technology of syngas for low-carbon chemical industry [J]. Clean Coal Technology, 2026, 32(1): 245-261.
- [14] 王俊卜, 黄泽皑, 杨茗凯, 等. 甲烷转化用抗积碳催化材料研究进展[J/OL]. 无机材料学报: 1-12[2026-04-17]. DOI: 10.15541/jim20250439.
- WANG J B, HUANG Z A, YANG M K, et al. Research progress on anti-coking catalytic materials for methane conversion [J/OL]. Journal of Inorganic Materials: 1-12 [2026-04-17]. DOI: 10.15541/jim20250439.
- [15] 孙浩然, 杨涛, 李超, 等. 基于热力学分析的甲烷干重整反应积炭抑制策略及反应条件优化[J]. 低碳化学与化工, 2026, 51(3): 21-31.
- SUN H R, YANG T, LI C, et al. Suppression strategies of carbon deposit and optimization of reaction conditions for dry reforming of methane based on thermodynamic analysis [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2026, 51(3): 21-31.
- [16] 郭劲. Ni-CeO₂ 催化剂丙烷部分氧化重整产氢性能研究[J]. 燃料化学学报, 2024, 52(7): 891-898.
- GUO J. Study on hydrogen production performance of Ni-CeO₂ catalyst via propane partial oxidation reforming [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, 52(7): 891-898.
- [17] 李静璇, 闫小凤, 张峰硕, 等. 碳化物催化甲烷干重整制合成气的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2025, 31(S1): 17-28.
- LI J X, YAN X F, ZHANG F S, et al. Research progress in carbide-catalyzed dry reforming of methane for syngas production [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(S1): 17-28.
- [18] 汪广宁, 李天波, 季治胜. 大型煤制油化工变换装置氢碳比调整策略[J]. 氮肥与合成气, 2025, 53(10): 31-33.
- WANG G N, LI T B, JI Z S. Hydrogen-carbon ratio adjustment strategy for shift unit in large-scale coal-to-oil chemical plants [J]. Nitrogenous Fertilizer and Syngas, 2025, 53(10): 31-33.
- [19] HUANG S J, SONG Y, ZHONG S S, et al. Engineering the structure of satellitic Pt around Ni on Al₂O₃ to catalyze methane dry reforming with high durability [J]. Molecular Catalysis, 2026, 591: 115695.
- [20] DONG J S, LI D K, ZHANG Y T, et al. Insights into the CeO₂ facet-depended performance of propane oxidation over Pt-CeO₂ catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2022, 407: 174-185.
- [21] DONG J S, ZHANG Y T, LI D K, et al. Reaction-driven evolutions of Pt states over Pt-CeO₂ catalysts during CO oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 330: 122662.
- [22] DONG J S, LI T, LI S T, et al. Local environment and electronic structure of Pt-TiO₂ catalysts define the reactivity of CO oxidation and C₃H₈ combustion: The crystal phase of TiO₂ determining [J]. ACS Catalysis, 2025, 15: 15794-15807.