

引用格式: 薛涛, 李聪, 刘太楷, 等. 柴油重整制氢催化剂及 3D 打印技术在重整制氢领域应用的研究现状[J]. 中国材料进展, 2026, 45(5): 406-414.

XUE T, LI C, LIU T K, *et al.* Research Progress of Catalysts and 3D Printing Technology for Hydrogen Generation via Diesel Reforming[J]. Materials China, 2026, 45(5): 406-414.

## 柴油重整制氢催化剂及 3D 打印技术 在重整制氢领域应用的研究现状

薛涛<sup>1,2</sup>, 李聪<sup>1</sup>, 刘太楷<sup>2</sup>, 董东东<sup>2</sup>, 毛杰<sup>2</sup>,  
邓春明<sup>2</sup>, 邓畅光<sup>2</sup>, 刘敏<sup>2</sup>

(1. 长沙理工大学能源与动力工程学院, 湖南长沙 410114)

(2. 广东省科学院新材料研究所 现代材料表面国家工程实验室, 广东广州 510650)

**摘要:** 柴油作为高能量密度燃料, 广泛应用于我国交通运输、船舶动力及偏远地区供能等领域, 然而柴油的大量使用带来了严峻的环境问题。在“双碳”战略背景下, 柴油的清洁化利用尤为重要。固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种发电效率高、燃料适应性强、易与传统化石能源体系融合的清洁能源技术。通过 SOFC 实现柴油的清洁化利用是重卡物流、船舶及离岛等用电场景的理想选择。然而, 柴油组分复杂, 清洁化利用过程中催化剂易积炭与硫中毒, 制约了其作为 SOFC 燃料的应用。系统阐述了柴油重整制氢催化剂的研究进展, 并探讨了催化剂材料的研究现状和 3D 打印技术在碳氢燃料重整中的应用前景, 旨在为柴油重整制氢技术在 SOFC 系统中的推广应用提供理论指导和技术思路。通过解决上述关键技术问题, 有望推动柴油重整制氢技术的商业化进程, 为构建清洁低碳、安全高效的能源体系提供重要支撑。

**关键词:** 固体氧化物燃料电池(SOFC); 柴油重整; 催化剂; 制氢; 3D 打印

**中图分类号:** TQ116.2; TP391.73 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2026)05-0406-09

## Research Progress of Catalysts and 3D Printing Technology for Hydrogen Generation via Diesel Reforming

XUE Tao<sup>1,2</sup>, LI Cong<sup>1</sup>, LIU Taikai<sup>2</sup>, DONG Dongdong<sup>2</sup>, MAO Jie<sup>2</sup>,  
DENG Chunming<sup>2</sup>, DENG Changguang<sup>2</sup>, LIU Min<sup>2</sup>

(1. College of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

(2. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology,  
Institute of New Materials, Guangdong Academy of Science, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** As a high energy density fuel, diesel is extensively utilized in transportation, marine sectors and related fields. However, its substantial consumption has resulted in significant environmental challenges. Under the “Dual-carbon” strategic framework, the clean utilization of diesel has become particularly critical. Solid oxide fuel cells (SOFCs) as a promising clean energy technology are of high efficiency, good fuel adaptability and seamless integration with conventional fossil energy systems. It offers an ideal solution for energy supply scenarios such as heavy-duty trucks, ships and off-grid islands by developing diesel-fueled SOFC as a method of clean utilization of diesel. Nevertheless, the complex composition of diesel and the susceptibility of catalysts to coking and sulfur poisoning during the process have hindered the adoption as SOFC fuel. This paper comprehensively reviews recent advancements in catalysts for hydrogen production via diesel reforming, examines current research trends in catalytic materials, and explores the application potential of 3D printing technology in hydrocarbon fuel reforming. This

收稿日期: 2025-04-03 修回日期: 2025-07-31

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB4003603); 广东省现代表面工程技术重点实验室项目(2023B1212060045); 广东省科学院新材料研究所人才引育和资源配置改革行动专项项目(2023GINMZX-202301010105)

第一作者: 薛涛, 男, 1998 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘太楷, 男, 1984 年生, 正高级工程师, 硕士生导师,  
Email: liutaikai@gdinn.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202504004

systems. It offers an ideal solution for energy supply scenarios such as heavy-duty trucks, ships and off-grid islands by developing diesel-fueled SOFC as a method of clean utilization of diesel. Nevertheless, the complex composition of diesel and the susceptibility of catalysts to coking and sulfur poisoning during the process have hindered the adoption as SOFC fuel. This paper comprehensively reviews recent advancements in catalysts for hydrogen production via diesel reforming, examines current research trends in catalytic materials, and explores the application potential of 3D printing technology in hydrocarbon fuel reforming. This

work aims to provide theoretical guidance and technical insights for promoting the application of diesel reforming technology in SOFCs. Addressing these key technical challenges is expected to accelerate the commercialization of diesel reforming technology, thereby contributing to the development of a clean, low-carbon, safe and efficient energy infrastructure.

**Key words:** solid oxide fuel cell (SOFC); diesel reforming; catalyst; hydrogen production; 3D printing

## 1 前 言

全球能源需求的持续增长导致化石燃料消耗量的急剧上升,从而带来了日益严峻的环境问题。2024 年全球碳排放量已超 400 亿吨,其中近 90%(质量分数)来自化石燃料,全球能源结构升级与转型迫在眉睫<sup>[1,2]</sup>。近年来,尽管可再生能源发展迅速,但其在能源结构中的占比仍有限,且存在间歇性、不稳定性等问题。因此,在很长一段时期内,化石能源仍然是全球能源供应的主体,尤其是在工业、交通和电力等领域占据主导地位。2015~2024 年我国能源消费结构见图 1<sup>[3]</sup>,按标准煤当量计算,当前化石能源在我国能源消费中占比仍超 80%。在此背景下,化石能源清洁利用是我国实现“双碳”目标的关键过渡路径,既能在短期内减少碳排放强度,又能保障能源安全、实现可持续发展。

化石能源清洁利用可以在不显著改变现有能源基础设施的前提下,降低碳排放,避免因能源结构剧烈调整而导致的经济波动。柴油在我国交通运输、农业、工业

等领域不可或缺,但其使用导致的环境问题也促使我国加快向清洁能源转型。通过柴油重整制氢技术,可以在保留现有柴油供应链的基础上,实现高效、低排放的能源利用,为重型运输装备、船舶等提供脱碳解决方案,同时保障相关产业链的稳定运行,在显著降低化石能源使用过程中的碳排放的同时,还为能源结构的平稳转型提供技术支撑。

柴油重整制氢技术作为一种重要的化石能源清洁利用技术,其研究具有重要的战略意义和现实需求。柴油重整制氢技术可显著降低污染物排放。传统柴油燃烧过程会产生大量氮氧化物( $\text{NO}_x$ )、硫氧化物( $\text{SO}_x$ )和颗粒物等污染物,而通过重整制氢技术可将柴油转化为富氢合成气,用于固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)发电,实现污染物的源头控制。研究表明,在同功率输出下,SOFC 系统相比传统内燃机可减少 90%以上的污染物排放以及约 40%的碳排放<sup>[4-6]</sup>。同时,该技术可与碳捕集、利用与封存技术相结合,进一步降低碳排放强度。

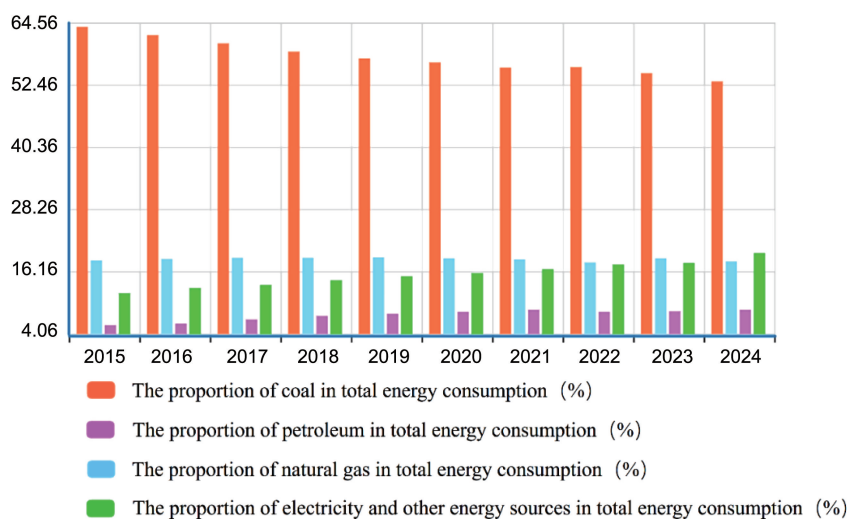


图 1 2015~2024 年我国能源消费结构

Fig. 1 2015~2024 energy consumption structure in China

柴油重整制氢技术在诸多领域具有广阔的应用前景。对于重型卡车、冷链物流等移动场景,该技术可解决发动机怠速时的高能耗和污染问题,其可与 SOFC 技术结构构建车载辅助电源,为车辆提供稳定的电力供应,显著减少发动机怠速工作时间,从而降低油耗、减少污染物排放<sup>[7]</sup>。而对于偏远离岛、野外作业区、海上船舶等

场景,柴油驱动的 SOFC 发电系统可提供稳定可靠的电力供应;对于医院、居民区等固定场景,则可以实现化石能源的梯级利用<sup>[8]</sup>;在一些偏远地区,柴油驱动的 SOFC 发电系统可替代传统柴油发电机,显著提高能源利用效率、减少污染物排放<sup>[9]</sup>。

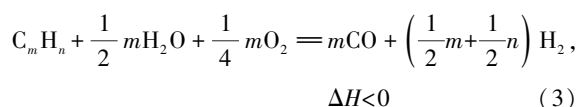
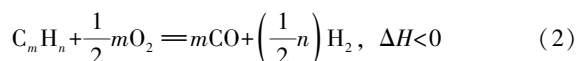
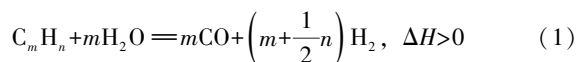
然而,柴油重整制氢技术的商业化应用仍面临诸多

技术挑战,亟待突破:①柴油组分复杂,含有 C10-C25 的多种烃类及硫化物,要求催化剂同时具备良好的抗积炭和抗硫中毒性能;②需要解决热管理不佳、快速启动慢等技术问题,因此重整反应器设计与高精度成形是关键,3D 打印等先进制造技术在重整反应器制备中的应用也值得深入研究。

本文系统综述了柴油和甲烷重整制氢催化剂的研究进展,并探讨了 3D 打印技术在碳氢燃料重整中的应用前景,旨在为柴油重整制氢技术在 SOFC 系统中的推广应用提供理论指导和技术思路。通过解决上述关键技术问题,有望推动柴油重整制氢技术的商业化进程,为构建清洁低碳、安全高效的能源体系提供重要支撑。

## 2 碳氢燃料重整制氢原理

甲烷和柴油等各种碳氢化合物通过重整反应可以变为富氢合成气,从而用作 SOFC 燃料,常见的重整反应主要有:蒸汽重整(steam reforming, SR)、部分氧化重整(partial oxidative reforming, POR)和自热重整(autothermal reforming, ATR)。这些技术的区别主要在于是否使用了蒸汽或氧气,或蒸汽与氧气的混合物<sup>[10]</sup>。蒸汽重整、部分氧化重整和自热重整这 3 种重整反应的方程式(1)~式(3)<sup>[10]</sup>:



以上 3 种重整反应中蒸汽重整生成的合成气中氢气浓度高,重整效率高,使用最广泛<sup>[11]</sup>。但蒸汽重整需要吸收大量的热,因此重整系统复杂度较高,且启动时间较长<sup>[12]</sup>。因此蒸汽重整设备适合在稳定状态下连续运行,例如飞机或卡车上的辅助动力装置,用于机载电源(即空调、供暖、客舱系统等)<sup>[13]</sup>。而部分氧化重整中碳氢化合物燃料通过与氧气部分氧化为合成气,过程中释放大量的热,因此为了防止反应器积炭,反应温度一般在 1300~1500 °C 之间。该反应除了存在与蒸汽重整相同的催化剂中毒问题外,其极快的放热速率极易导致床层局部温度过高(即热点问题),引发催化剂的不可逆烧结;同时,高温下氧气与燃料的预混也给反应选择性的精准控制及系统的防爆安全性带来了极大挑战<sup>[14-16]</sup>。自热重整是蒸汽重整和部分氧化重整的组合<sup>[10]</sup>。放热的部分氧化重整反应过程中产生的热量可维持蒸汽重整,整个自热重整反应过程保持热中性或轻度放热( $\Delta H \leq 0$ )<sup>[17]</sup>。自

热重整的缺点在于氢气的产率低于蒸汽重整,但结构简单、紧凑、成本低和快速启停的能力使它很有可能成为蒸汽重整最有可能的替代技术<sup>[18, 19]</sup>。

近年来,原位表征技术和密度泛函理论等先进研究方法的发展和运用促进了碳氢燃料重整机制的研究;其中,甲烷( $\text{CH}_4$ )因分子结构简单、用途广泛而作为碳氢燃料重整制氢的重要原料被广泛研究,其重整制氢机理已有较多的研究报道,即在催化剂的作用下,甲烷分子被吸附、解离,并和水分子结合生成氢气和一氧化碳<sup>[20]</sup>。由于大分子碳氢化合物的重整裂解产生的  $\text{CH}_x$  化合物跟甲烷类似,所以其重整制氢机理与甲烷重整制氢类似。如图 2 所示<sup>[21]</sup>,一般而言,大分子碳氢化合物的整体反应路径可分为 3 个步骤:①大分子碳氢化合物与催化剂之间的吸附和活化过程,形成中间产物;②中间产物通过中间反应,生成最终产物;③最终产物脱附和释放<sup>[22, 23]</sup>。

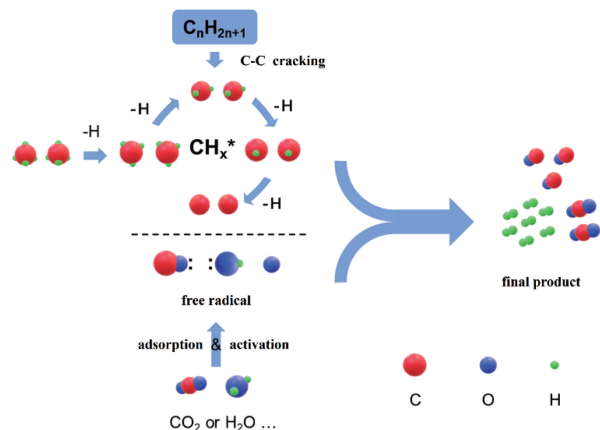


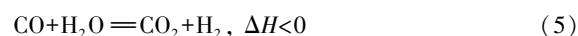
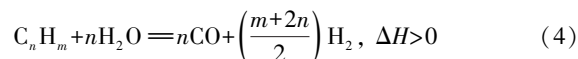
图 2 碳氢化合物重整机理示意图<sup>[21]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of the mechanism of hydrocarbon reforming<sup>[21]</sup>

## 3 柴油重整制氢工艺

与碳氢化合物重整类似,柴油重整制氢工艺也有 3 种,柴油蒸汽重整(diesel steam reforming, DSR)、柴油部分氧化重整(diesel partial oxidative reforming, DPOR)、柴油自热重整(diesel autothermal reforming, DAR)<sup>[24]</sup>,各工艺的优缺点见表 1<sup>[25]</sup>。

柴油是一种复杂的烃类混合物,主要由含 C、H 原子的链烷烃、环烷烃、芳烃等组成。柴油蒸汽重整过程一般包含式(4)和式(5),分别是柴油与水反应生成 CO 和  $\text{H}_2$ , CO 与水反应生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的水煤气变换反应:



因为柴油具有多个 C—C 和 C—H 键,因此重整过程中除了主反应以外,还存在多种类型副反应,如 C—C、C—H 键

表1 3种柴油重整反应优缺点对比<sup>[25]</sup>Table 1 Comparison of the advantages and disadvantages of three types of diesel reforming reactions<sup>[25]</sup>

Process	Advantages	Disadvantages
DSR	The most experienced in industrial applications, the reaction process does not require oxygen, lowest reaction temperature, highest H <sub>2</sub> /CO ratio	Highest air pollutant emissions, the system quality is large, an external heat source is required, slow startup
DPOR	High sulfide tolerance, no external heat source is required, the most compact system structure, the system boots up quickly	Lower H <sub>2</sub> /CO ratio, highest reaction temperature, easy to cause coking reactions, the reaction requires air or oxygen, the reaction process generates too much heat
DAR	Moderate reaction temperature, no external heat source is required, higher H <sub>2</sub> /CO ratio, relatively compact system structure	Low technology maturity, the reaction requires air or oxygen

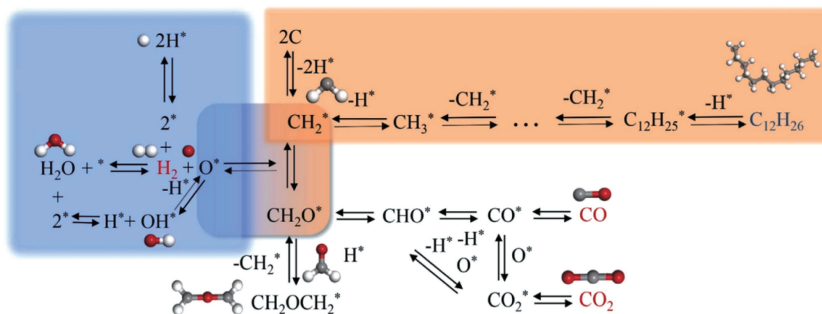
以及中间产物的吸附解离, 以及积炭、水汽转换和甲烷化。其中, 积炭主要来自柴油的裂解、烯烃分子聚合(式(6))和CO的歧化反应(式(7)):



积炭对于柴油蒸汽重整的催化剂性能影响极大, 且积炭程度在很大程度上取决于重整反应条件, 如温度、蒸汽碳比、气体每小时空速和反应动力学<sup>[26-28]</sup>。

Parmar等<sup>[29]</sup>认为, 烃类的吸附伴随着C—H键的断裂, 形成表面烷基物种。随后, 这些表面烷基物种可能经历多种后续反应, 包括氢化物消除、烷基消除、还原

消除、插入反应以及共价键均裂等。如图3所示<sup>[30]</sup>, 柴油分子和水分子首先吸附在催化剂的表面; 然后在催化剂的金属活性位点上柴油分子和水分子被解离成CH<sub>x</sub>和—OH等中间体; 接着是表面反应, 吸附态的CH<sub>x</sub>与羟基/活性氧发生表面反应形成CO和H<sub>2</sub>; 最后是反应产物CO和H<sub>2</sub>在活性中心的脱附。由此可知, 蒸汽重整反应与积炭反应是同时发生的, 产物氢气的选择性及积炭形成受工艺条件的影响。增加水分子的含量, 可以促进水-气变换反应及积炭的消除反应。因此, 为了尽可能抑制或者降低积炭, 催化剂需具备以下特点: 高效吸附解离水, 快速的CO变化抑制其歧化反应, 增加表面反应速率<sup>[25, 29, 31]</sup>。

图3 长链正构烷烃(LHFs)的蒸汽重整(SR)反应方案<sup>[30]</sup>Fig. 3 Steam reforming (SR) reaction scheme for long-chain normal paraffins (LHFs)<sup>[30]</sup>

#### 4 柴油重整制氢催化材料

碳氢燃料重整制氢技术经过多年的研究已经基本成熟, 但是对于像柴油这种长链烷烃和芳烃的研究还较少。重整制氢的核心在于催化剂, 要实现高效率、高稳定性和高性价比的转化则需要催化剂有更高的活性、稳定性和经济性。催化剂需在高温、高硫、多碳烃的苛刻条件下稳定运行, 且针对复杂的多碳烃体系需要实现C—C键断裂、脱氢、水煤气变换等多步反应的高效协同。柴油中的长链烷烃和芳烃易引发积炭, 硫化物容易导致催化剂中毒失活, 这些无法根除的条件制约了非贵金属催化剂的大规模应用。目前的研究主要聚焦于贵金属催化

剂的活性提升与非贵金属催化剂的稳定性改善。贵金属催化剂在产氢率(>28 mol H<sub>2</sub>/mol 柴油)和抗积炭性能(积炭量<5%, 质量分数)上表现优异<sup>[32]</sup>, 但成本高昂; 非贵金属催化剂通过硫耐受设计(硫容限大于0.01%, 体积分数)和复合载体优化<sup>[33]</sup>, 逐步缩小了与贵金属催化剂的性能差距。

##### 4.1 贵金属催化剂研究进展

在贵金属中, Pt的氧化活性高, 但蒸汽转化活性相对较低。Pd的蒸汽转化活性优于Pt, 但相较于Pt容易发生积炭。Rh和Ru对氧化反应和蒸汽转化反应都有很好的活性, 因此是极具应用潜力的催化剂。但是相对于Ru的价格来说, Rh的价格更高。李夺等<sup>[24]</sup>指出贵金属

因其快速的碳气化反应和硫的化学吸附特性而展现出强抗失活能力,尤其是 Rh 基催化剂的氧屏蔽硫结构有助于活性恢复。在活性组分上,贵金属与钨系助剂结合,通过吸附-水解沉积、溶液燃烧合成等方法提升分散度和利用率,达到高活性和高稳定性。在载体方面,金属氧化物虽稳定价廉但受柴油中碳、硫影响,而氧储存结构载体(萤石、钙钛矿、焦绿石、尖晶石型)能提升氧转移,减弱积炭,增强抗失活能力。

贵金属因其高活性、高抗积炭性和高抗硫性而被认为是柴油重整制氢的最佳活性成分,性能较好的贵金属催化剂如表 2 所示。Lee 等<sup>[34]</sup>利用 PtRu-CGO 催化剂在 800 °C、0.9 MPa 下实现燃料完全转化,平均 H<sub>2</sub> 浓度为 58.7%(物质的量分数),性能稳定。与商业催化剂(1.5%~2.0% Rh,质量分数)相比,堇青石载体结构化催化剂贵金属用量减少 5 倍,在 10 000 h<sup>-1</sup> 空速下可以实现持久高效柴油重整。在 0.6 MPa 下长期运行 300 h 的平均效率为 75%,证明该种催化剂具有优异的长期稳定性。Wang 等<sup>[35]</sup>所制备的

1%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(质量分数)催化剂在柴油蒸汽重整中表现出卓越性能。La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 载体具有丰富的氧空位,有效提高了催化剂的活性;而 Rh 与载体适度的相互作用,增强还原性和活性位点;同时,催化剂表面存在较强烈的晶格氧迁移,有效抑制了积炭。Li 等<sup>[36]</sup>研究发现,引入 Fe 可增强 Rh 与 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的相互作用,提高 Rh 的分散度(Fe-LaZrRh 达 45.6%),减小其粒径(3.5 nm),抑制积炭和硫中毒。Fe-LaZrRh 催化剂 H<sub>2</sub> 产量高,热稳定性好。XPS 检测结果证实 Fe 的引入可以促进 Rh 活性位点和氧空位的形成,抑制硫金属键,促进碳硫气化。Shoynkhorova 等<sup>[37]</sup>研究了 3 种负载于 Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub> 上的贵金属(Rh, Pt, Ru)催化剂在蒸汽和自热重整烃类过程中的性能。采用吸附水解沉积法制备的 Rh 基催化剂表现出最佳的重整性能,1%Rh/Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub> 即可实现正十六烷完全转化,且柴油自热重整反应运行稳定。Li 等<sup>[38]</sup>发现, Ba 的引入增强了活性金属 Rh 与烧绿石载体的相互作用,提高了 Rh 分散度,减小了 Rh 粒径,从而提升了抗硫和抗积炭性能。

表 2 柴油重整制氢催化剂及其在相应反应条件下的性能对比

Table 2 Diesel reforming hydrogen production catalysts and performance comparison under corresponding reaction conditions

Catalysts	Reactants	Reaction conditions	Conversion rate	Other	References
PtRu-CGO	diesel	$T=1073\text{ K}$ , $S/C=2$ , GHSV = 10000 h <sup>-1</sup>	100%	H <sub>2</sub> = 58.7mol%, P = 0.9 MPa	[34]
Rh/La <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	diesel	$T=1033\text{ K}$ , $S/C=5$ , GHSV = 20000 h <sup>-1</sup>	97.5%	H <sub>2</sub> = 47.3mol%	[35]
δ-LaZrRh	<i>n</i> -hexadecane	$T=1073\text{ K}$ , $S/C=3$	99.6%	H <sub>2</sub> = 71mol%	[36]
Ce <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> O <sub>2-δ</sub>	<i>n</i> -hexadecane	$T=923\text{ K}$ , $S/C=2.5$ , GHSV = 30000 h <sup>-1</sup>	96%	H <sub>2</sub> = 35mol%	[37]
LaBaZrRh	<i>n</i> -hexadecane	$T=1123\text{ K}$ , $S/C=3$	100%	H <sub>2</sub> = 65.8mol%	[38]

贵金属上的碳气化反应较快,由于它的碳溶解度较低,不利于丝状碳在贵金属上的生长,所以贵金属的抗积炭能力较强。贵金属不容易发生硫中毒的原因在于贵金属只对硫进行化学吸附,不形成金属硫化物,而大部分过渡金属易形成金属硫化物,造成不可逆的永久性失活<sup>[24]</sup>。同时,通过向贵金属中加入 Fe, Cu, Ba 等非贵金属可有效促进贵金属与载体之间的相互作用从而提高抗硫和抗积炭性能。

#### 4.2 非贵金属催化剂研究进展

多年来, Ni 基重整催化剂因其良好的活性和低成本而被广泛使用。然而,镍催化剂容易发生硫中毒、积炭和烧结等问题。因此,通过在镍基催化剂中引入贵金属来研究双金属催化剂已成为一种流行的方法。一般认为,双金属催化剂同时具有镍和贵金属的优点,并能提高催化剂的抗烧结性能和温度分布均匀性。

由于柴油的成分复杂,研究者常选择物化性质相近的烃替代真实柴油进行重整制氢实验,如正十六烷或正十二烷。Alfuhaid 等<sup>[39]</sup>合成了镍浸渍活化赤泥(Ni-RM)催化剂,用于正十二烷蒸汽重整以生产氢气。结果表明,镍的引入增强了水煤气变换反应,使氢气选择性相比原始赤泥提高了 3 倍。相比原始赤泥(0%Ni-RM),浸渍 20%(质量分数)镍的催化剂表现出最高的氢气选择性(75%),同时二氧化碳、甲烷和一氧化碳的选择性很低。

非贵金属催化剂中镍的应用最为广泛,稳定性高于其它非贵金属催化剂,其简易催化原理模型如图 4 所示<sup>[40]</sup>。针对 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,Bozdog 等<sup>[41]</sup>通过优化操作条件并采用 CeO<sub>2</sub> 和 W 改性可提高氢气产量减少积炭,降低空速和增加蒸汽进料量可优化柴油蒸汽重整;其中 CeO<sub>2</sub> 促进水汽变换, W 可以减少积炭。Xue 等<sup>[42]</sup>利用微流控共沉淀法合成不同 Ni 含量 Ni-Mg 固溶体,在 750 °C 下,各催

催化剂氢气产率接近平衡值,且发现Ni粒径、负载量、碱性度等因素直接决定了催化剂的重整活性与稳定性。

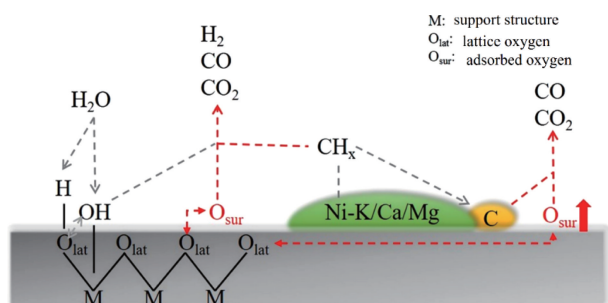


图4 镍基催化剂及碱金属催化原理<sup>[40]</sup>

Fig. 4 Nickel-based catalysts and alkali metal catalysis principles<sup>[40]</sup>

除了镍以外的其它非贵金属催化剂也表现出了良好的催化性能。Luo等<sup>[43]</sup>研究制备并表征了不同Co/Fe物质的量比的双钙钛矿型催化剂,与单钙钛矿 $LaCo_{0.5}Fe_{0.5}O_3$ 相比,双钙钛矿结构催化剂性能更优,即催化活性更高,疏容忍性更强。其中,LCF-2性能最佳,可维持40 h、 $1200\text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ 的氢气流量,转化率稳定在90%。Jiao等<sup>[44]</sup>采用传统浸渍法制备了一系列含有一定量(3.0%,质量分数)过渡金属M(Fe, Co, Ni, Cu, Zn)修饰的 $Ce-Al_2O_3$ 双金属催化剂。其中Ni/Ce- $Al_2O_3$ 表现最优,这归因于Ni与Ce- $Al_2O_3$ 的协同作用及其较大的比表面积。添加少量Ce可提高活性相的分散度,增强Ni/Ce- $Al_2O_3$ 的热稳定性,并提升催化活性。

此外,稀土掺杂也可有效提升过渡族金属元素的催化重整活性。Navarro等<sup>[45]</sup>研究了850℃下Co/ $La_2O_3$ 和Ru-Co/ $La_2O_3$ 催化剂对柴油重整的转化效果。结果表明,Ru和Co的添加提高了 $LaCoO_3$ 催化剂的稳定性和催化活性,其原因在于Ru的参与直接影响Co粒子的结构和形态,导致部分 $LaCoO_3$ 分解为氧化镧和氧化钴从而加强了对反应物的吸附。Younis等<sup>[46]</sup>采用湿式浸渍法合成了镧系元素(La, Ce, Eu, Pr, Gd)掺杂的Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂。在620℃、1个大气压、水碳比为3.0、气体空速为 $5800\text{ h}^{-1}$ 、燃料硫含量为6ppm的条件下运行了40 h,与未掺杂催化剂相比,稀土掺杂的Pr-Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ 催化剂柴油转化率提高了12.5%、氢气选择性提高了10.7%、氢气产率提升了12.4%。Tribalis等<sup>[47]</sup>通过 $\gamma$ -氧化铝载体掺杂Ba和La+Ba后,获得的镍基催化剂柴油蒸汽重整的活性和稳定性均有明显提升。

碱金属掺杂能够显著抑制积炭。Ashok等<sup>[9]</sup>采用水滑石结构衍生的 $CaO-Al_2O_3$ 为前驱体,制备了Co-Ca- $Al_2O_3$ 催化剂,该催化剂在700℃下转化率最高,且积炭最少,结果表明由于Co物种的较高氧亲和力和归一化碱

性作用,显著抑制了积炭反应。Li等<sup>[38]</sup>采用碱土金属(Mg, Ca, Ba)部分取代烧绿石型催化剂 $La_2Zr_2O_7$ 中La位点,开发了新型Rh基烧绿石催化剂,催化剂氧空位浓度得到明显增加,显著抑制了积炭反应。

与贵金属相比非贵金属的成本优势显而易见,其中镍是最有希望用于柴油转化的催化剂之一,但是碳氢化合物在镍基催化剂上的重整反应会导致炭沉积,从而影响催化剂的活性。因而在镍基催化剂中掺杂稀土元素或者碱金属能够显著提高抗积炭能力。

## 5 3D打印技术在碳氢燃料重整中的应用

3D打印技术优势在于能够为催化剂的结构设计与性能优化提供新的可能性,其在碳氢燃料重整制氢领域的应用越来越广泛<sup>[48-50]</sup>。3D打印技术种类繁多,每种方法均适用于特定类型的材料和能量源,催化剂制造中应用最广泛的3D打印工艺如图5所示<sup>[51]</sup>。3D打印技术能够从结构上对样品进行宏微观的设计与调控,通过设计多孔结构优化燃料流动通道,提高反应物的传质效率,最终达到提高催化效率的目的。西安交通大学田小永团队<sup>[52]</sup>利用3D打印技术制备了具有仿生螺旋多孔结构的整体式催化剂结构,相比于传统TS-1粉末催化剂,将乙烯氧化反应的催化效率提升了11.1%。

3D打印技术能够制造复杂几何结构,从而优化催化剂的宏观通道和微观材料组成,进而提高催化性能。Zhao等<sup>[53]</sup>综述了3D打印技术在催化剂设计与制造中的应用,探讨了3D打印催化剂的结构设计与性能优化,及其在重整反应、废水处理、 $CO_2$ 捕集与去除等多领域的应用。但其认为3D打印催化剂的制备技术还存在很多不足,包括对催化剂经济分析和生命周期分析研究较少、商业化应用尚未在工业催化过程中广泛推广以及可再生资源在3D打印催化剂制备中的应用仍需进一步探索以减少污染物排放。Li等<sup>[54]</sup>讨论了生物质-生物油转化中典型催化剂、3D打印催化剂及结构化催化剂的设计与优化方法,探讨了3D打印技术在制造复杂结构催化剂(如高孔隙率和复杂孔网络)中的应用潜力。结果表明,采用外通道较大的3D网络结构,并结合比表面积与孔隙率的合理关系,可显著提升催化效果。Haseltalab等<sup>[51]</sup>探讨了3D打印技术在结构化催化剂设计与优化中的优势,以及该类催化剂在生物质转化方面的应用效果。结果表明,3D打印的结构化催化剂的催化性能和催化反应产物品质都得到有效提升,同时,结果还显示理想的催化剂应具有外侧大通道的三维网络结构,以及适当的比表面积与孔隙率。

此外,3D打印技术还能够制造具有复杂流道结构的

重整微反应器, 进一步提升碳氢燃料重整反应的传热和传质效率, 降低能耗<sup>[55]</sup>。Rosseau 等<sup>[56]</sup>采用计算流体力学模拟(CFD)的方法, 研究了 3D 打印挡板式木堆结构催化剂在固定床反应器中的传热与压降关系, 分析了固体相热导率、结构配置及单元取向对传热性能的影响, 证明了挡板式结构能够改善热管理, 显著提高整体的传

热效率, 从而提高反应转化率。

3D 打印在多种催化反应中展现了广泛的应用潜力, 通过其灵活的结构设计和高精度制造尺寸显著优化催化剂的性能, 表 3 为近年来 3D 打印与传统制备技术在碳氢燃料重整催化领域的应用及性能对比<sup>[49, 53, 57-65]</sup>。3D 打印技术在催化领域的核心优势在于结构设计的革新、材料的

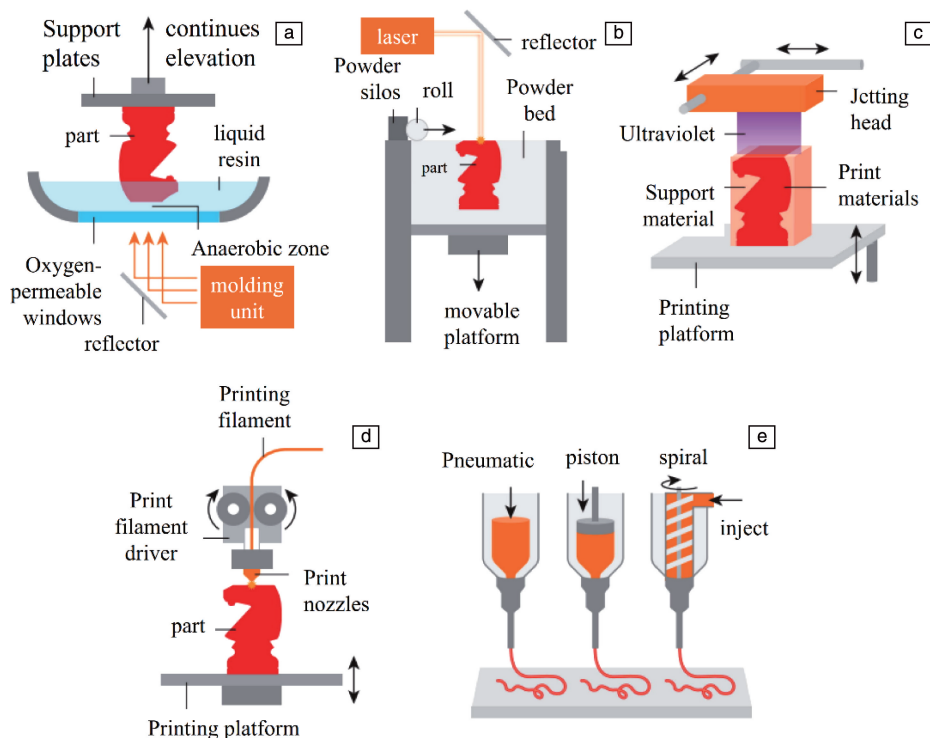


图 5 常见 3D 打印方法的示意图<sup>[51]</sup>: (a) 数字光处理, (b) 选择性激光烧结, (c) 立体光固化成型, (d) 熔融沉积成型, (e) 直写成型

Fig. 5 Schematic diagram of common 3D printing methods<sup>[51]</sup>: (a) digital light processing (DLP), (b) selective laser sintering (SLS), (c) stereolithography apparatus (SLA), (d) fused deposition modeling (FDM), (e) direct ink writing (DIW)

表 3 3D 打印与传统制备技术在碳氢燃料重整催化领域的应用及性能对比

Table 3 Application and performance comparison between 3D printing and traditional preparation technologies in hydrocarbon fuel reforming catalysis

Catalysts	Reactant	Methods	Structure	Optimal conversion rate	References
Mn/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	DLP	Honeycomb coal	25%	[58]
Ni/Ce/SSH	CH <sub>4</sub>	LPBF	Honeycomb support	40%	[59]
Ni/NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	SLA	Pyramid bevel border frame topology	97.5%	[60]
Ni-CeO <sub>2</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	SLM	SX	98.53%	[61]
NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	SLA	Monolithic of the topology	97%	[62]
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	3DP	Porous honeycomb	72%	[49]
Ni-SCR	CH <sub>4</sub>	3DP	Honeycomb structure	70%	[53]
Ni <sub>3</sub> Al	CH <sub>4</sub>	Impregnation method	—	95%	[63]
Ni-B/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	Co-sedimentation method	—	85%	[64]
Ni <sub>0.5</sub> Mg <sub>2.5</sub> AlO <sub>9</sub>	CH <sub>4</sub>	Impregnation method	—	90%	[65]
Pt-Pd/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Vehicle exhaust	DLP	AM lattice structure	90%	[57]

广泛适用以及工艺流程的简化,显著提升了催化剂的性能和适用性。Kovacev 等<sup>[57]</sup>基于晶格基底并采用数字光处理技术成功制备了用于柴油催化燃烧的多孔结构,并在该结构上成功负载了以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的双金属 Pt-Pd 催化剂。3D 打印晶格结构催化剂在 CO、总碳氢化合物(THC)和 NO 的起燃温度上显著优于传统蜂窝催化剂。Hurt 等<sup>[66]</sup>认为将多相催化和 3D 打印结合可以带来显著的催化性能提升,尤其是通过几何设计可以精确调控反应器内的流场分布与传质效率,从而显著提高催化剂的利用效率。虽然,3D 打印技术具有较大的技术优势,但其在催化领域的应用仍面临诸多挑战,如材料选择有限、打印分辨率不足以及大规模生产成本较高等。

## 6 结 语

柴油作为碳氢燃料中重要的一种,广泛应用于我国交通、运输、工业等领域,其清洁化利用是我国“双碳”战略的有利支撑。通过重整等技术将柴油转化为富氢气体供固体氧化物燃料电池(SOFC)发电,实现高效、清洁的能源转换,对我国能源转型具有重要意义。当前我国柴油重整技术面临诸多挑战,主要集中在催化剂重整性能不佳、催化剂积炭和催化剂硫中毒以及技术的工业化应用等问题。

(1)柴油重整制氢机理有待研究。柴油中复杂的烃类结构和高硫含量导致重整催化剂在长期运行中易积炭和硫中毒,影响催化剂的稳定性和寿命。虽通过载体改性和助剂引入可以一定程度上缓解这些问题,但机理尚不清晰,且实际效果仍有待验证。

(2)非贵金属催化剂稳定性、抗积炭等性能仍有待提升。贵金属催化剂(如 Rh、Pt、Ru 基)虽然在抗积炭和抗硫性能上表现出色,但高昂的成本限制了其应用规模;而非贵金属催化剂(如 Ni、Co 基)虽然成本较低,但在稳定性、抗积炭和抗硫性能方面仍有待提升,长期运行中容易失活。

(3)3D 打印技术为催化剂的结构设计与性能优化提供了新的可能性的应用,但材料和工艺亟待优化提升。3D 打印技术可高效制备具有复杂微观结构的催化剂(如多孔结构、仿生结构),也可以实现催化剂传质效率和催化性能的提升,但面临材料可选择范围小、打印工艺有待优化等问题。

## 参考文献 References

- [1] DEY S, REANG N M, DAS P K, *et al.* Journal of Cleaner Production [J], 2021, 286: 124981.
- [2] LÓPEZ-SABIRÓN A M, ROYO P, FERREIRA V J, *et al.* Applied Energy [J], 2014, 135: 616-624.
- [3] 孙宝东, 滕霄云, 张帆, 等. 中国煤炭 [J], 2024, 50(4): 20-26. SUN B D, TENG X Y, ZHANG F, *et al.* China Coal [J], 2024, 50(4): 20-26.
- [4] KREUER K D, PADDISON S J, SPOHR E, *et al.* Chemical Reviews [J], 2004, 104(10): 4637-4678.
- [5] KHAN M S, MIURA Y, FUKUYAMA Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy [J], 2022, 47(29): 13969-13979.
- [6] EGUCHI K, KOJO H, TAKEGUCHI T, *et al.* Solid State Ionics [J], 2002, 152-153: 411-416.
- [7] FREEH J E. Hydrogen Fuel Cells for Auxiliary Power Units [M]// BLOCKLEY R, SHYY W. Encyclopedia of Aerospace Engineering. Chichester: John Wiley & Sons, 2014: 1-7.
- [8] SENGODAN S, LAN R, HUMPHREYS J, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews [J], 2018, 82: 761-780.
- [9] ASHOK J, DAS S, DEWANGAN N, *et al.* Fuel [J], 2021, 291: 120194.
- [10] XU X, LI P, SHEN Y. Applied Energy [J], 2013, 108: 202-217.
- [11] ACAR C, DINCER I. Journal of Cleaner Production [J], 2019, 218: 835-849.
- [12] YOUNAS M, SHAFIQUE S, HAFEEZ A, *et al.* Fuel [J], 2022, 316: 123317.
- [13] PASEL J, SAMSUN R C, MEIBNER J, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy [J], 2020, 45(3): 2279-2288.
- [14] BUYEVSKAYA O V, WALTER K, WOLF D, *et al.* Catalysis Letters [J], 1996, 38(1): 81-88.
- [15] VERNON P D F, GREEN M L H, CHEETHAM A K, *et al.* Catalysis Today [J], 1992, 13(2): 417-426.
- [16] YANHUI W, DIYONG W. International Journal of Hydrogen Energy [J], 2001, 26(8): 795-800.
- [17] KARATZAS X, NILSSON M, DAWODY J, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2010, 156(2): 366-379.
- [18] BARUAH R, DIXIT M, BASARKAR P, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews [J], 2015, 51: 1345-1353.
- [19] KUMAR R, HARIDASAN M M, AHMAD I, *et al.* Fuel [J], 2024, 358: 130251.
- [20] WANG W Y, WANG G C. Catalysis Science & Technology [J], 2021, 11(4): 1395-1406.
- [21] GUO Q, GENG J, PAN J, *et al.* Energy Reviews [J], 2023, 2(3): 100037.
- [22] ZHANG S, YING M, YU J, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental [J], 2021, 291: 120074.
- [23] LI L, ZUO S, AN P, *et al.* Fuel [J], 2020, 262: 116469.
- [24] 李夺, 钟和香, 张晶, 等. 石油化工 [J], 2021, 50(6): 598-603. LI D, ZHONG H X, ZHANG J, *et al.* Petrochemical Technology [J], 2021, 50(6): 598-603.
- [25] XIAO Z, ZHANG C, HUANG S, *et al.* Fuel [J], 2024, 368: 131596.
- [26] LI S, GONG J. Chemical Society Reviews [J], 2014, 43(21): 7245-7256.
- [27] BENGAARD H S, NØRSKOV J K, SEHESTED J, *et al.* Journal of

- Catalysis[J], 2002, 209(2): 365–384.
- [28] LI D, TAMURA M, NAKAGAWA Y, *et al.* Bioresource Technology [J], 2015, 178: 53–64.
- [29] PARMAR R D, KUNDU A, THURGOOD C, *et al.* Fuel[J], 2010, 89(6): 1212–1220.
- [30] XUE Q, LI Z, YI H, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2022, 318: 121874.
- [31] WANG Y, LI L, XU F, *et al.* Fuel[J], 2024, 373: 132296.
- [32] ALVAREZ-GALVAN M C, NAVARRO R M, ROSA F, *et al.* Fuel [J], 2008, 87(12): 2502–2511.
- [33] YAN X, LIANG H, WANG R, *et al.* Molecular Catalysis[J], 2025, 573: 114835.
- [34] LEE H O, KIM Y, PARK J, *et al.* Energy Conversion and Management[J], 2024, 320: 118973.
- [35] WANG Y, LI L, XU F, *et al.* Fuel[J], 2024, 373: 132296.
- [36] LI Y, LUO H, LIU Y Q, *et al.* Applied Catalysis A: General[J], 2024, 670: 119548.
- [37] SHOYMKHOROVA T B, SIMONOV P A, POTEKIN D I, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2018, 237: 237–244.
- [38] LI Y, LUO H, QIN L, *et al.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis[J], 2023, 169: 105865.
- [39] ALFUHAID L T, NASSER G A, ALABDULHADI R A, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2024, 86: 177–184.
- [40] ZHANG Z, OU Z, QIN C, *et al.* Fuel[J], 2019, 257: 116032.
- [41] BOZDAG A A, KAYNAR A D D, DOGU T, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2019, 377: 120274.
- [42] XUE Q, LI Z, JIANG Z, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2021, 46(74): 36709–36720.
- [43] LUO H, LI Y, LI T, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy [J], 2023, 48(27): 9929–9944.
- [44] JIAO Y, ZHANG J, DU Y, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(24): 10473–10482.
- [45] NAVARRO R M, ALVAREZ-GALVAN M C, VILLORIA J A, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2007, 73(3): 247–258.
- [46] YOUNIS M N, MALAIBARI Z O, AHMAD W, *et al.* Energy & Fuels [J], 2018, 32(6): 7054–7065.
- [47] TRIBALIS A, PANAGIOTOU G D, BOURIKAS K, *et al.* Catalysts [J], 2016, 6(1): 11.
- [48] ZHANG Y, GUO W, QIN H, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2024, 82: 693–702.
- [49] BALLA P, SHIN D, PARK S J, *et al.* Fuel[J], 2025, 390: 134772.
- [50] ZHENG T, ZHOU W, GENG D, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(27): 14006–14016.
- [51] HASELTALAB V, DUTTA A, YANG S. Journal of Catalysis [J], 2023, 417: 286–300.
- [52] HUO C, TIAN X, NAN Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 450: 138259.
- [53] ZHAO X, KARAKAYA C, QIAN M, *et al.* Materials Today Sustainability[J], 2024, 26: 100746.
- [54] LI K, ZHANG Y, SHEN W, *et al.* Fuel[J], 2025, 380: 133129.
- [55] 张荣俊, 夏国富, 孙霞, 等. 甲烷蒸汽重整制氢催化剂及其制备方法与应用: CN112742398B[P]. 2023–03–10.
- ZHANG R J, XIA G F, SUN X, *et al.* Methane Steam Reforming Hydrogen Production Catalyst, its Preparation Method and Application: CN112742398B[P]. 2023–03–10.
- [56] ROSSEAU L R S, GALANTI M, ROGHAI R I, *et al.* Chemical Engineering and Processing-Process Intensification [J], 2024, 200: 109789.
- [57] KOVACEV N, DOUSTDAR O, LI S, *et al.* Chemical Engineering Science[J], 2023, 269: 118490.
- [58] MICHORCZYK P, HĘDRZAK E, WĘGRZYŃIAK A. Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(48): 18753–18756.
- [59] BAZTA O, BOTANA F J, CALVINO J J, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2025, 506: 159939.
- [60] 张光才, 张津津, 宋健, 等. 现代化工[J], 2024, 44(2): 113–117+124.
- ZHANG G C, ZHANG J J, SONG J, *et al.* Modern Chemical Industry [J], 2024, 44(2): 113–117+124.
- [61] 李聪, 余冉, 刘太楷, 等. 材料导报[J], 2024, 38(10): 40–48.
- LI C, YU R, LIU T K, *et al.* Materials Reports[J], 2024, 38(10): 40–48.
- [62] ZHANG J, ZHANG G, SONG J, *et al.* Additive Manufacturing[J], 2024, 80: 103983.
- [63] XU Y, MA Y, DEMURA M, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(18): 7352–7362.
- [64] HAN J, ZHU Y, QIN L, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2024, 78: 353–362.
- [65] ZHAI X, DING S, LIU Z, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2011, 36(1): 482–489.
- [66] HURT C, BRANDT M, PRIYA S S, *et al.* Catalysis Science & Technology[J], 2017, 7(16): 3421–3439.