

文章编号: 1006-3080(2026)03-0358-10

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20250507001

Mn 协同调控 NiAl 催化剂抗积碳及合成气优化的反应机制

杜锦标, 胡兆一, 高云飞, 王辅臣

(华东理工大学资源与环境工程学院, 洁净煤技术研究所, 上海 200237)

摘要: 针对“双碳”目标下碳酸盐热解高碳排放问题, 本文采用溶胶-凝胶法制备了 Mn 掺杂改性的 NiMnAl 催化剂, 该催化剂在 750 °C 表现出显著的性能提升: CH₄ 转化率由 NiAl 的 11% 提高至 16%, H₂/CO 体积比趋近于 1, 积碳量降低 20% 以上。表征分析表明, Mn 掺杂后可以通过电子结构重排和原位形成 MnO₂ 活性相, 从而提升晶格氧迁移率, 使比表面积由 NiAl 催化剂的 63.215 m²/g 增至 NiMnAl 催化剂的 82.087 m²/g, 孔隙结构得到优化。协同作用机制使催化剂兼具高活性与抗积碳特性, 热重分析表明积碳的起始氧化温度降低, 通入少量 O₂ 后积碳量进一步减少。X 射线衍射(XRD)与 BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积测试表明, 通氧工况可有效缓解积碳对孔隙结构的破坏。本研究为高效抗积碳催化剂的开发及工业应用提供了理论依据。

关键词: 碳酸盐热解; 催化还原; NiMnAl 催化剂; Mn 掺杂; 积碳抑制; CH₄ 干重整

中图分类号: TQ172.9

文献标志码: A

温室气体(尤其是 CO₂ 和 CH₄)的过量排放对全球气候的负面影响日益显著。研究表明, 全球温升速率与 CO₂ 浓度升高密切相关, 而 CH₄ 的温室效应强度为 CO₂ 的 25 倍以上^[1-2]。CO₂ 捕集与利用(CCU)技术是缓解温室效应的关键策略之一, 其中, 碳酸盐热解催化还原反应能够同时实现 CO₂ 资源化利用与合成气生产, 受到广泛关注^[3]。但该反应存在能耗高、催化剂易积碳失活等瓶颈问题, 亟须通过催化剂的优化设计及反应过程调控加以解决。

传统的碳酸盐热分解反应中, 催化剂的研究与应用主要围绕金属氧化物(如 Fe₂O₃、ZnO、Al₂O₃)和碱金属化合物(如 K₂CO₃、Na₂CO₃)展开, 前者通过增加表面活性位点或改变晶格结构降低活化能, 后者则利用碱金属离子(Na⁺、K⁺)的强极化作用破坏碳酸盐化学键, 从而将分解温度降低 100~200 °C。例如, 在 CaCO₃ 分解过程中, Fe₂O₃ 可通过表面氧缺陷促进 CO₂

脱附^[4], K₂CO₃ 则通过熔融态润湿碳酸盐颗粒表面以加速反应动力学。然而, 碱金属化合物因高温挥发、腐蚀反应器内壁以及易与原料杂质(如硫化物)反应而失活, 导致其实际应用受限。过渡金属盐类(如 NiCl₂、CoSO₄)和稀土氧化物(如 CeO₂、La₂O₃)因其独特的氧化还原特性而受到关注, 例如 CeO₂ 可通过调节催化剂表面碱度促进 CO₂ 脱附^[5], 而 Ni 基催化剂在加氢分解中可提升 CH₄ 选择性^[6]。但这些催化剂在高温下易烧结团聚(如 Ni 颗粒在 600 °C 以上快速粗化), 且对硫、氯等杂质敏感, 需依赖载体分散活性组分, 但载体的引入增加了制备成本并提高了工艺复杂度。因此, 通过核-壳结构和介孔载体等纳米结构设计提升 Ni 基催化剂的稳定性成为研究热点^[7]。窦本浩等^[8]通过溶胶-凝胶法制备 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂, 发现 Ni/Al 物质的量之比为 0.14 时催化活性最佳, CO/CO₂ 体积比从无催化剂时的 1.105 提升至 2.622,

收稿日期: 2025-05-07

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFA1504701); 国家自然科学基金(22208104); 上海市科委启明星项目扬帆专项(22YF1410300); 上海市教委晨光计划(21CGA35)

作者简介: 杜锦标(2000—), 男, 河南周口人, 硕士生, 主要研究方向为碳酸盐热解与 CO₂ 资源化利用。E-mail: 15936098904@163.com

通信联系人: 高云飞, E-mail: yunfeigao@ecust.edu.cn; 王辅臣, E-mail: wfch@ecust.edu.cn

引用本文: 杜锦标, 胡兆一, 高云飞, 等. Mn 协同调控 NiAl 催化剂抗积碳及合成气优化的反应机制[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2026, 52(3): 358-367.

Citation: DU Jinbiao, HU Zhaoyi, GAO Yunfei, *et al.* Reaction Mechanism of Mn-Mediated Synergistic Modulation of Anti-Coking Properties and Syngas Optimization in NiAl Catalysts[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2026, 52(3): 358-367.

同时,磁性分离技术使得催化剂在10次循环后仍保持高活性,为解决工业催化剂再生难题提供了新思路。此外,通过引入助剂(如Mn、Mg、Ce、La等)可调控Ni的电子结构,抑制积碳生成。在催化剂中掺入Mn元素能够增强Ni催化剂的氧化还原能力,促进积碳氧化。研究表明,Mn掺杂的Ni-NH₄-Y催化剂在碳酸盐热解催化还原中表现出更低的积碳量和更高的Ni颗粒分散度^[9],这归因于MnO_x物种对Ni活性位的电子修饰及氧空位的形成。类似地,理论计算表明,掺入锰后,吸附在催化剂表面的C原子和O原子更加稳定^[10],这导致CO加氢活性更高,并能在表面形成更多的CH_x物种。研究还发现,在CH₄干重整(DRM)体系中通入少量O₂可避免碳沉积,且可通过调节温度得到不同H₂/CO体积比的合成气^[11]。积碳类型(如丝状碳、石墨碳)对催化剂失活的影响存在显著差异。Baker等^[12]总结了Ni催化剂上积碳的5种形式,分别为原子碳、无定形碳、丝状碳、碳化镍和石墨碳。其中,丝状碳可通过物理覆盖活性位导致失活,石墨碳则会破坏催化剂结构^[13]。通过原位表征技术(如Raman、TEM)发现,高温下石墨碳占比增加^[14-15]。为减少积碳产生,除氧调控外,还可通过双金属合金(如Ni-Co)优化电子结构^[16-17]。

尽管现有研究在催化剂改性与氧调控方面已取得一定进展,但仍存在以下问题:(1)NiAl催化剂虽能促进碳酸盐转化,但是催化效果仍然较差;(2)NiAl催化剂的抗积碳性能与高温稳定性仍需进一步提升。基于此,本文在窦本浩等^[8]开发的Ni/γ-Al₂O₃催化剂基础上,引入Mn元素进行掺杂改性,并采用制备的Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al(其中下标0.14表示Ni、Mn分别与Al物质的量之比)催化剂进行CH₄-白云石热解探究,考察了催化剂组分和不同工况对热解过程的影响。采用热重分析技术和氧气程序升温氧化技术(O₂-TPO)探究了催化剂的抗积碳性能,利用BET(Brunauer-Emmett-Teller)技术剖析了反应前后催化剂孔隙结构的变化,通过X射线衍射(XRD)技术揭示了反应前后催化剂的晶形结构与组分变化。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

六水合硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O),纯度98.5%,上海泰坦科技股份有限公司;九水合硝酸铝(Al(NO₃)₃·9H₂O),纯度99%,上海泰坦科技股份有限公司;柠檬酸(C₆H₈O₇),纯度99.9%,上海泰坦科技股份有限公司;硝酸锰溶液(Mn(NO₃)₂),纯度50%,上

海麦克林生化科技有限公司;碳化硅(SiC),纯度99.9%,广州金属冶金(集团)有限公司;无水乙醇(C₂H₅OH),纯度99.7%,上海泰坦科技股份有限公司;白云石(CaMg(CO₃)₂),纯度99.9%,辽宁辽石矿业有限公司。

XRD: X'pert MRD型,荷兰Malvern Panalytical公司;热重分析(TG)仪: 209 F3 Tarsus型,德国Netzsch公司;BET比表面积分析仪: ASAP 2460型,美国麦克默瑞提克公司;气相色谱仪: GC2060型,上海锐敏仪器有限公司;集热式磁力水浴锅: DF-101S型,上海力辰仪器科技有限公司;高温管式炉: YFK15X300/10QK-G型,上海意丰电炉有限公司;电子天平: JJ1023BF型,常熟市双杰测试仪器厂;质量流量计: D07-11型,北京七星华创流量计有限公司;鼓风式干燥箱: IVOS-30型,施都凯仪器设备(上海)有限公司;高温马弗炉: YFX7/12Q-GC型,上海意丰电炉有限公司;超纯水制备机: MICXXXXM1型,威立雅水处理技术(上海)有限公司;箱式可调真空泵: XVP180型,上海申霸泵业有限公司;压力传感器: NS-P-I-4B6型,上海天沐传感器有限公司。

N₂、H₂、CH₄、空气与O₂,纯度均为99.999%,液化空气(上海)气体有限公司。其中CH₄与O₂为分解还原反应的原料气,H₂为催化剂还原用气和色谱用气;N₂用于评价装置载气与色谱载气;空气为色谱用气。

1.2 催化剂制备

溶胶-凝胶法作为一种常用的合成方法,以其掺杂效率高、均匀性好、反应条件温和的特点被广泛应用于催化剂的合成。根据文献[8]方法制备催化剂前驱体,主要原料为六水合硝酸镍(镍源),九水合硝酸铝(铝源),硝酸锰溶液(锰源)和无水柠檬酸(络合剂)。

以Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al催化剂为例,制备过程为:称取37.513 g(0.1 mol)九水合硝酸铝、4.071 g(0.014 mol)六水合硝酸镍和2.505 g(0.014 mol)硝酸锰,以满足目标配比;再称取36.891 g(0.192 mol)的柠檬酸,以满足柠檬酸与所有金属离子的总质量比为1.5:1。将所有原料溶于去离子水中,在90℃水浴下进行搅拌直到溶液呈胶状,然后将凝胶置于105℃烘箱内干燥过夜,将得到的干凝胶研磨后装入石英舟并放入马弗炉内进行煅烧,升温速率为10℃/min,于350℃保持1 h以除去有机质,并在900℃保持5 h,得到棕褐色镍锰铝粉末,再经过破碎、研磨、压片成型和筛分,最终得到40~60目(250~380 μm)的镍锰铝催化剂颗粒。将该颗粒放置于固定床反应器内,升温至850℃,

在 60%(体积分数)的 H_2 气氛中还原 2 h 制得催化剂。作为对照, $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂在配比时除不加入硝酸锰溶液外,其余制备步骤相同。

1.3 催化剂表征

利用 XRD 表征催化剂的结构, 2θ 范围设置为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 步长为 0.01° 。利用热重分析仪对催化剂积碳进行定量分析, 在测试中, 样品质量为 $(9.5\pm 0.5)\text{mg}$, 温度从室温以 20 K/min 的速率升温至 900°C , 由电脑自动记录质量变化与温度信号。利用 $\text{O}_2\text{-TPO}$ 对催化剂积碳情况进行定性分析, 将 20 mg 样品在 He 氛围(流量 40 mL/min)中于 150°C 预处理 60 min, 冷却至 50°C 后切换至 3%(体积分数) O_2 和 He (流量 40 mL/min)的混合气体中, 以 10°C/min 的速率升温至 800°C , 监测 CO_2 的质谱信号($m/z=44$)。利用安东帕全自动比表面及孔隙度分析仪对催化剂的孔隙结构进行分析, 将催化剂在 105°C 脱气 24 h, 随后进行 N_2 吸/脱附测定, 根据 BET 方程和 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法计算比表面积与孔容。

1.4 实验步骤

自主设计并构建了一套催化剂评价装置, 流程与管内催化剂装配示于图 1。

评价装置主要由原料气输送、反应器和气体收集部分组成。钢瓶提供气体原料, 并经管路输送, 气体管路采用不锈钢 316L 材质, 气体流量采用质量流量计控制, 止回阀的作用是防止管路内的气体回流损坏流量计, 管路内的气体压力采用压力计进行检测。反应管和立式电阻炉共同组成了反应器, 其中反应管包括材质为 310S 的钢管和嵌套在钢管内的石英管, 为确保反应管内气体不会发生泄漏, 钢管内与

石英管接触的两端用氟胶圈进行固定。石英管的长度为 800 mm, 内径为 10 mm, 在石英管的中部添加一层多孔的石英板, 作为管内气固反应的承载界面, 石英板的位置与电阻炉的高温区相对应, 电阻炉的温度通过内部设定的程序进行控制。在手动添加固体原料时, 由于本研究所需要的白云石和催化剂粒度均较小, 为防止被反应气带离反应区, 首先称取适量的碳化硅作为催化剂和碳酸盐的垫材, 将碳酸盐和催化剂的混合物放置于碳化硅之上。反应管后设置 U 形冷凝管和干燥硅胶用来吸收反应后的水分, 最终收集的不凝固性气体采用带有 TCD 和 FID 检测器的气相色谱测定。

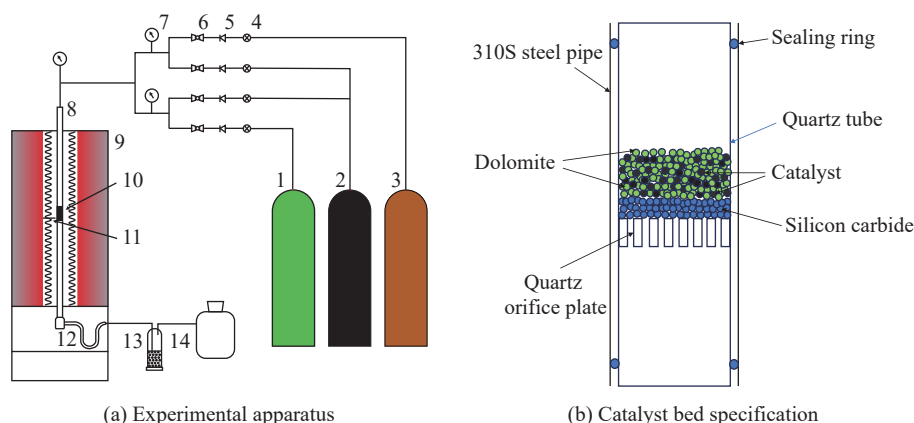
2 结果与讨论

2.1 Mn 协同调控对 NiAl 催化剂催化性能的影响

为了探究 NiAl 催化剂对碳酸盐热解催化还原反应的催化效果, 设计了一组不加催化剂的空白对照实验, 实验条件为: 对照组白云石 1 g, 实验组白云石 1 g+ $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂 0.33 g, 800°C 程序升温, 气体条件为: CH_4 与 N_2 的流量比 50 : 200, 即 $F(\text{CH}_4)/F(\text{N}_2)=50/200$, 实验结果示于图 2。

从图 2(a)和 2(b)可以看出, 添加催化剂后会提高 CO 和 H_2 峰强度并降低 CO_2 峰强度, CO 温度(CO 峰开始显现的时间所对应虚线的温度)降低了 120°C 左右, 说明催化剂可降低碳酸盐的热解温度, 提高 CO_2 的转化率和 CO 的选择性, CH_4 的转化率也得到较大提升。

对 NiAl 催化剂组分进行优化, 添加 Mn 前驱体制得 NiMnAl 催化剂。对两种催化剂进行对比实验,



1—Hydrogen cylinder; 2—Nitrogen cylinder; 3—Methane cylinder; 4—Electromagnetic flow valve; 5—Check valve; 6—Ball valve; 7—Pressure gauge; 8—Reaction tube; 9—High-temperature tube furnace; 10—Catalyst bed; 11—Type K thermocouple; 12—U-tube condenser; 13—Desiccant silica gel; 14—Gas collection bag

图 1 催化剂评价装置

Fig. 1 Catalyst evaluation device

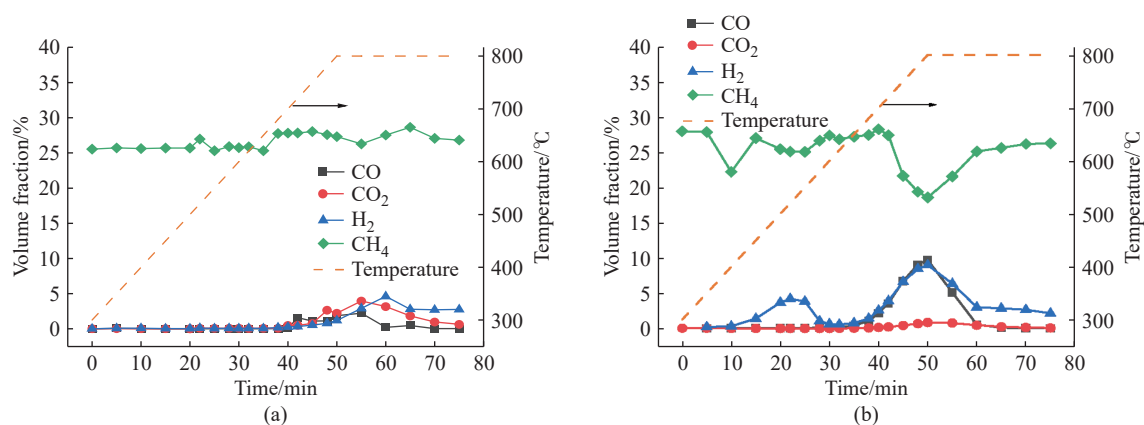


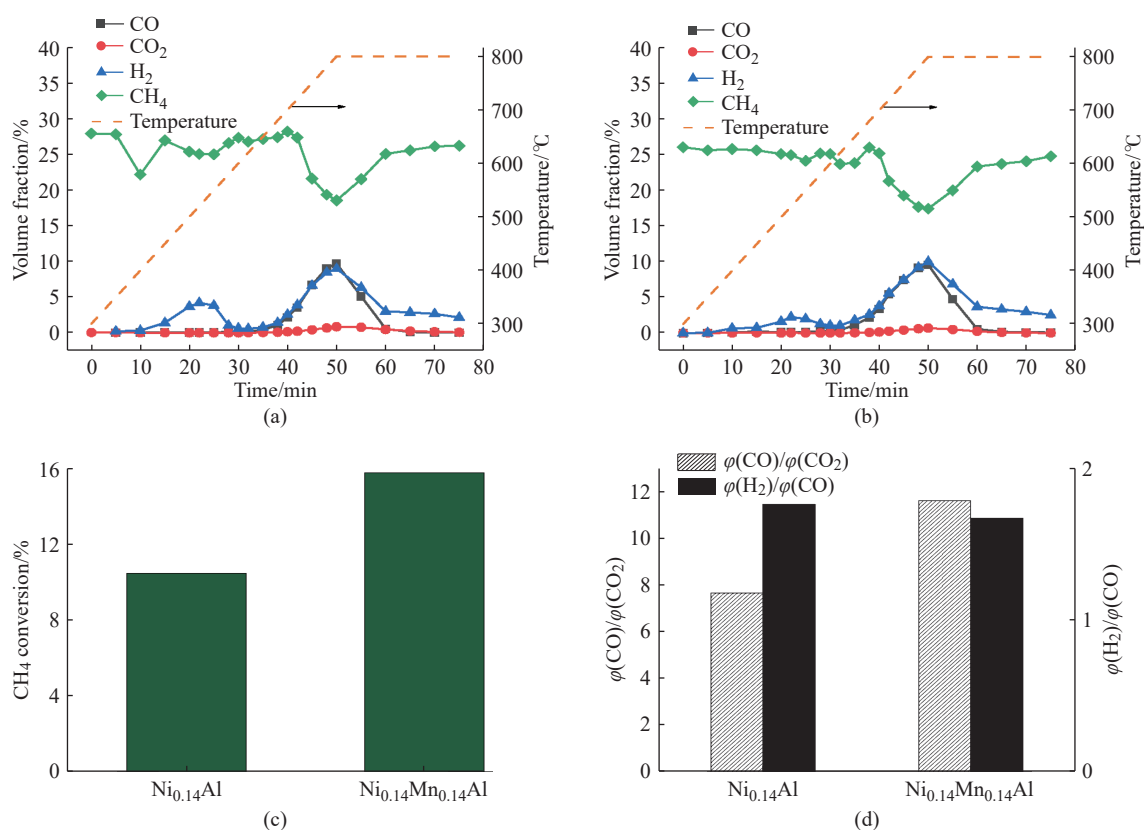
图2 催化剂对白云石热解的影响: (a)不添加催化剂; (b)添加催化剂

Fig. 2 Effect of catalysts on the pyrolysis of dolomite: (a) Without catalyst; (b) With catalyst

实验条件为: 白云石 1 g, 对照组 $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂 0.33 g, 实验组 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂 0.33 g, 800 °C 程序升温, $F(\text{CH}_4)/F(\text{N}_2)=50/200$, 实验结果示于图 3。从图 3(a) 和 3(b) 可以看出, 掺杂 Mn 元素后, 热解段(400~600 °C)所对应的 H_2 峰减弱, 干重整段(高于 750 °C)所对应的 CO 与 H_2 曲线轨迹与掺杂前几乎重合。对比掺杂 Mn 元素前, CO 比 H_2 曲线略高的现象, 可推测 Mn 元素的加入能抑制逆水煤气变换副反应的发

生。从图 3(c) 和 3(d) 可以看出, 加入 Mn 元素后提高了甲烷转化率, 甲烷转化率由 $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 的 11% 提高到了 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 的 16%, 并且 Mn 元素加入后 H_2/CO 体积比更趋近 1, 降低了积碳, 而且产物中 CO/CO_2 体积比明显提高, 表明 CO_2 转化率也有改善。

利用 XRD 对新鲜催化剂 $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 与 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 进行结构分析, 结果见图 4。对比新鲜催化剂 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 与 $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$, $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂的

图3 催化剂中 Mn 元素对气体产物的影响: (a) $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂, (b) $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂, (c) 掺杂 Mn 元素前后 CH_4 转化率的变化, (d) 掺杂 Mn 元素前后含碳气相产物组成的变化Fig. 3 Effect of Mn elements in catalysts on gaseous products: (a) $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ catalyst, (b) $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ catalyst, (c) Changes in CH_4 conversion before and after doping with Mn elements, (d) Changes in composition of carbon-containing gas-phase products before and after doping with Mn elements

Ni(PDF#04-0850)峰更强,表明加入 Mn 元素后会产生更多的单质 Ni,增强催化剂的活性位点。从图 4 的特征峰中可判断存在 MnO_2 -PDF#30-0820 结构,表明 Mn 元素以 MnO_2 形式存在, MnO_2 作为强氧化剂,可促进 CO_2 的吸附与活化,尤其在甲烷干重整反应中,通过表面氧物种加速 CO_2 的解离,提升合成气产率。 MnO_2 的氧空位可通过氧化积碳,减少碳沉积对活性位点的覆盖,延长催化剂寿命。

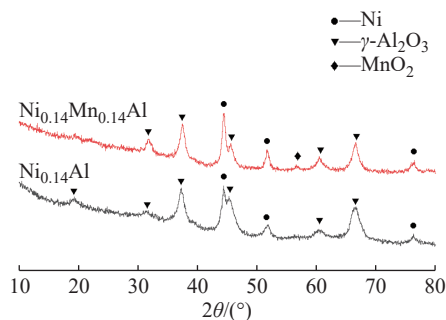


图 4 $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 和 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 新鲜催化剂 XRD 谱图
Fig. 4 XRD spectra of $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ and $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ fresh catalyst

对实验后的 $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 与 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂进行热重分析,并计算得到催化剂的积碳量(每克催化剂所沉积的碳的质量)和热重微分(DTG)峰位置,结果示于图 5。可以看出,在添加 Mn 元素后,催化剂的积碳量大幅降低(约降低 24.85%),催化剂的抗积碳性能大幅改善,DTG 曲线峰值所对应的温度降低 33 °C,说明 Mn 可以通过抑制积碳生成和调控碳结构,实现抗积碳性能,达到量-质双优。

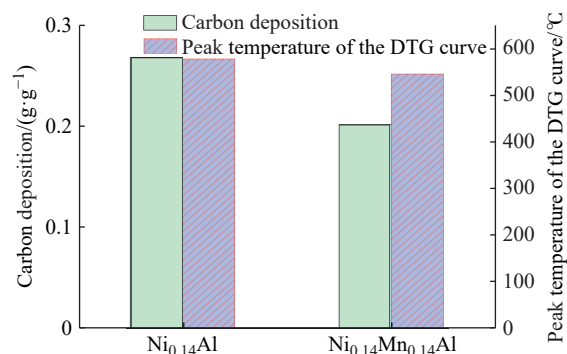


图 5 掺杂 Mn 元素前后积碳量与 DTG 曲线峰值所对应温度的变化
Fig. 5 Changes of carbon deposition and peak temperature of the DTG curve before and after Mn doping

在工业应用中,碳酸盐热解的温度条件一般保持恒定。为探究恒定温度条件下 $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂与 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂的催化效果,设计了恒温实验,实验条件为:白云石 1 g,实验组 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂 0.33 g,对照组 $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂 0.33 g,恒温 750 °C, $F(\text{CH}_4)/F(\text{N}_2)=50/200$,实验结果示于图 6。从图 6(a)和 6(b)可以看出,在 750 °C、 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂表现出更好的催化效果,反应速率更快,原因可能是 Mn 元素的加入能调整 Ni 的电子结构,提升催化性能。添加 Mn 元素后,催化剂的活性衰减速率更慢,推测原因是 Mn 的引入可形成抗积碳界面,从而延缓催化剂失活并提升催化剂长期性能。

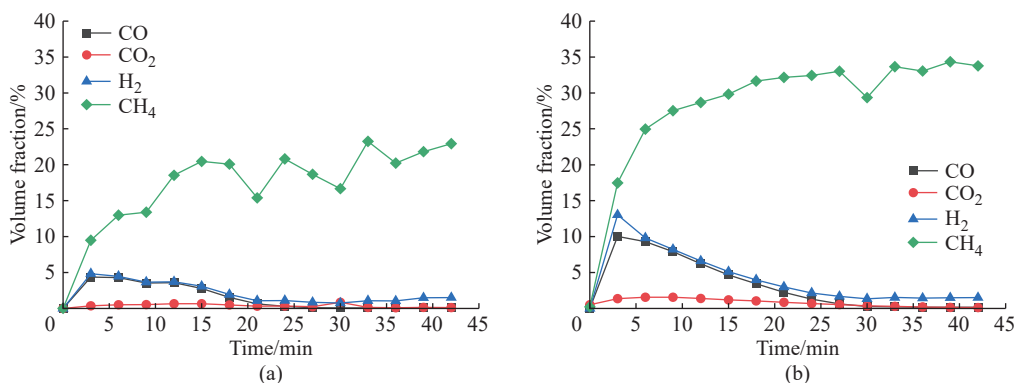


图 6 750 °C 下催化剂中 Mn 元素对气体产物的影响: (a) $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂, (b) $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂

Fig. 6 Effect of Mn element in catalyst on gas products at 750 °C: (a) $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ catalyst; (b) $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ catalyst

为进一步优化 NiMnAl 催化剂中的 Ni 含量(即 Ni、Al 物质的量之比,余同),在不同 Ni 含量下进行了实验研究,实验条件为:白云石 1 g,不同 Ni 含量($\text{Ni}_{0.07}$ 、 $\text{Ni}_{0.10}$ 、 $\text{Ni}_{0.14}$ 、 $\text{Ni}_{0.25}$ 和 $\text{Ni}_{0.33}$)的 NiMnAl 催化剂 0.33 g,程序升温 800 °C, $F(\text{CH}_4)/F(\text{N}_2)=50/200$,实验结果示于图 7。从图 7(a)~7(e)可以看出,在掺杂

Mn 元素后,随着 Ni 含量降低,热解段的 H_2 与 CH_4 峰会显著降低,积碳情况得到明显改善。但同时,干重整段的 CO 与 H_2 曲线分离趋势更为明显,逆水煤气变换副反应会更易发生。由图 7(f)和 7(g)可以看出,当 Ni 含量较低时, CH_4 转化率也较低,而 CO/ CO_2 体积比表现出先升高后降低的趋势。对比

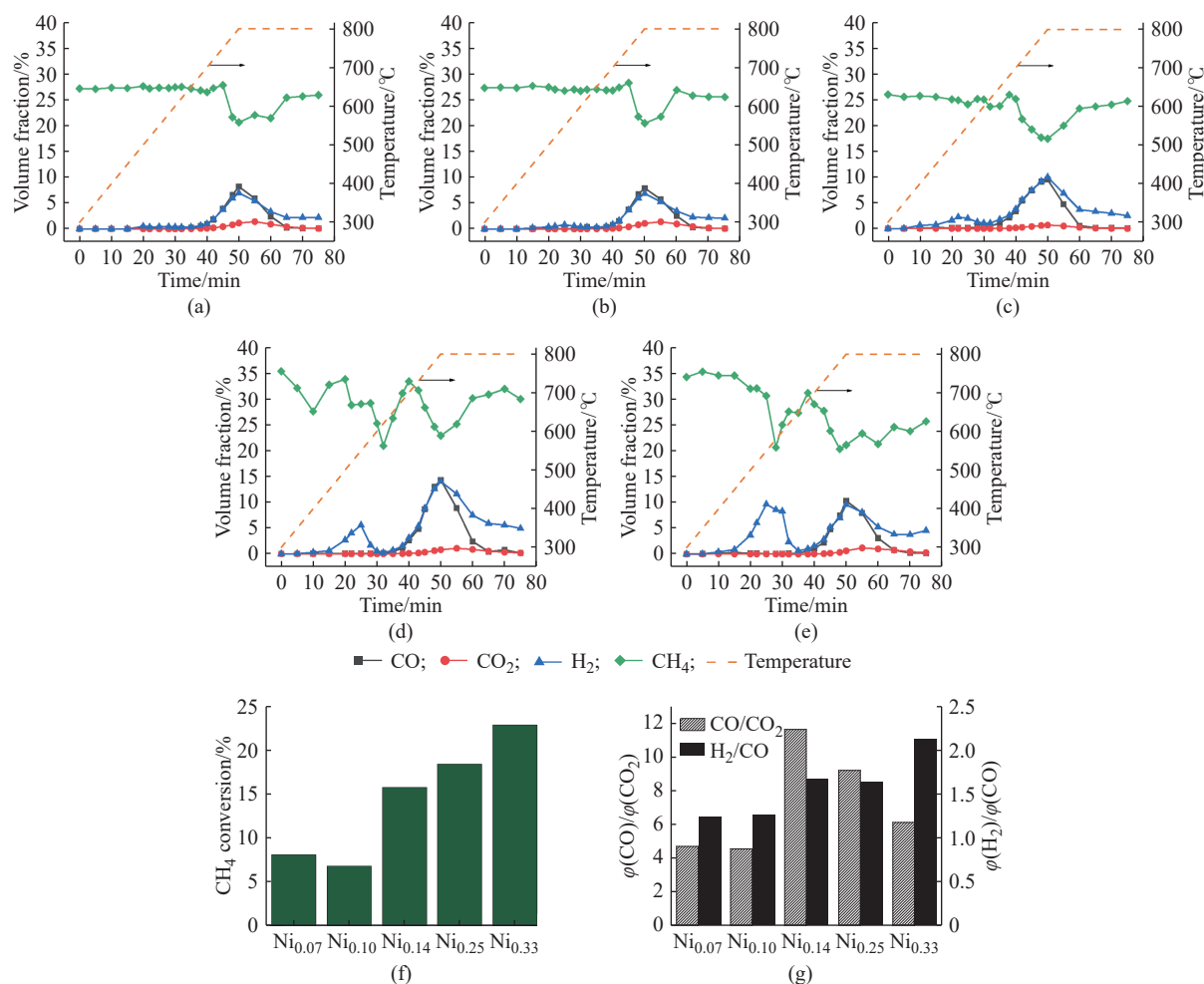


图7 掺杂Mn元素后Ni含量影响: (a) Ni_{0.07}; (b) Ni_{0.1}; (c) Ni_{0.14}; (d) Ni_{0.25}; (e) Ni_{0.33}; (f) CH₄转化率; (g) 含碳气相产物组成
Fig. 7 Effect of Ni content after doping with Mn element: (a) Ni_{0.07}; (b) Ni_{0.1}; (c) Ni_{0.14}; (d) Ni_{0.25}; (e) Ni_{0.33}; (f) CH₄ conversion; (g) Composition of carbon-containing gas phase products

Ni_{0.25}和Ni_{0.14}可得, 催化剂中Ni含量增加接近1倍时, CH₄转化率仅增加3%左右。综合各种因素, 选择Ni_{0.14}MnAl为最适合的催化剂。

进一步对不同Ni含量的NiMnAl催化剂进行热重分析, 并计算得到催化剂的积碳量和DTG峰值所对应的温度变化, 结果示于图8。当催化剂中Ni含量较低时积碳较少, 但催化效果也显著降低; 当Ni含量不低于0.14时, 积碳量随Ni含量增加略微减少, DTG曲线峰值所对应的温度升高, 主要原因在于Ni含量提高, 催化反应位点也相应增加, 积碳的石墨化程度更高, 进一步说明0.14是最合适的Ni含量。

进一步采用Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al催化剂开展了在不同恒定温度下的碳酸盐热解催化还原实验, 实验条件为: 白云石1 g, Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al催化剂0.33 g, 恒温700、750 °C和800 °C, $F(\text{CH}_4)/F(\text{N}_2)=50/200$, 实验结果示于图9。从图9可以看出, 温度显著影响反应动力学与产物分布: 在700 °C时反应需约35 min停止, 750 °C和800 °C时分别缩短至约25 min和15 min,

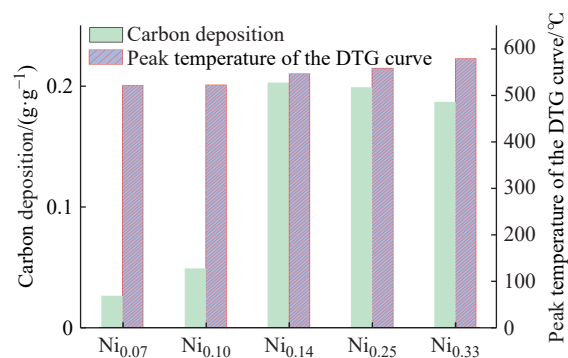


图8 不同Ni含量下积碳量与DTG峰值所对应的温度变化
Fig. 8 Changes of carbon deposition and peak temperature of the DTG curve under different Ni contents

说明高温提升了反应速率。然而, 随温度升高, 虽然反应速率加快, 但CH₄体积分数均较高, CO与H₂的峰值无明显升高, 说明CH₄未充分转化, 其原因可能是白云石颗粒粒径较大, 比表面积不高, 降低了反应物与催化剂的有效接触。

引入O₂可改变反应热力学与动力学行为, CH₄

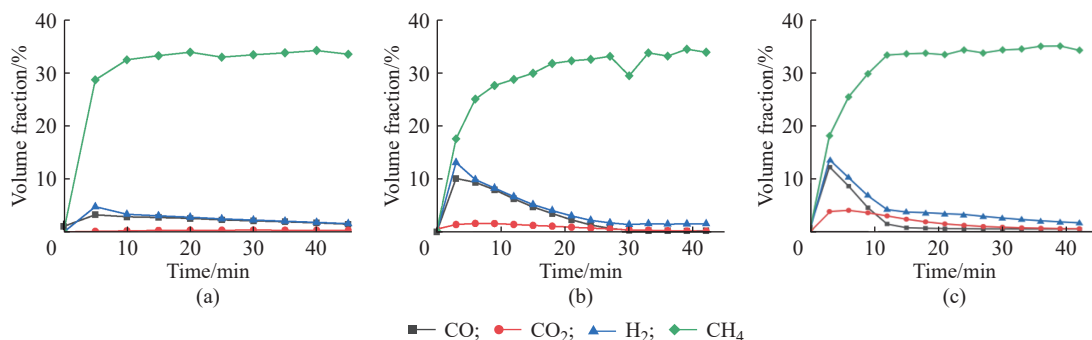


图 9 不同温度对气相产物组成的影响: (a) 700 °C; (b) 750 °C; (c) 800 °C

Fig. 9 Effect of different temperatures on the composition of gas phase products: (a) 700 °C; (b) 750 °C; (c) 800 °C

部分氧化可提供反应所需热量,并抑制积碳生成。为考察通氧条件对实验的影响,选取实验条件:白云石 1 g, $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂 0.33 g, 程序升温 800 °C, 不通氧条件下 $F(\text{CH}_4)/F(\text{N}_2)=50/200$, 通氧条件下 $F(\text{O}_2)/F(\text{CH}_4)/F(\text{N}_2)=5/50/195$, 实验结果示于图 10 中。

从图 10 可以看出, 通入 O_2 后 CO 产生的起始温度由 650 °C 左右降低到了 520 °C 左右, 这可能主要是因为热解段 CH_4 在催化剂中产生的积碳与通入的 O_2 进行了不完全氧化反应, 根据勒夏特列原理, CH_4 的转化率也得到显著提高, 并且催化剂位点上的积碳情况得到明显改善。研究发现, 在通入 O_2 的情

况下, 反应后的催化剂仍然具备磁性, 可以进行回收, 这为基于磁选法的催化剂循环利用创造了有利的条件。

在通氧和不通氧实验后, 对 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂进行热重分析, 并计算得到催化剂的积碳量和 DTG 峰值所对应的温度, 实验结果见图 11。在通入 O_2 后, 催化剂的抗积碳性能得到明显改善, DTG 峰值所对应的温度降低 20 °C 左右, 结果表明, 在通入的气体中加入部分 O_2 可提高催化剂的催化性能, 减少积碳情况发生。

为了探究实验前后催化剂的结构变化, 对实验前

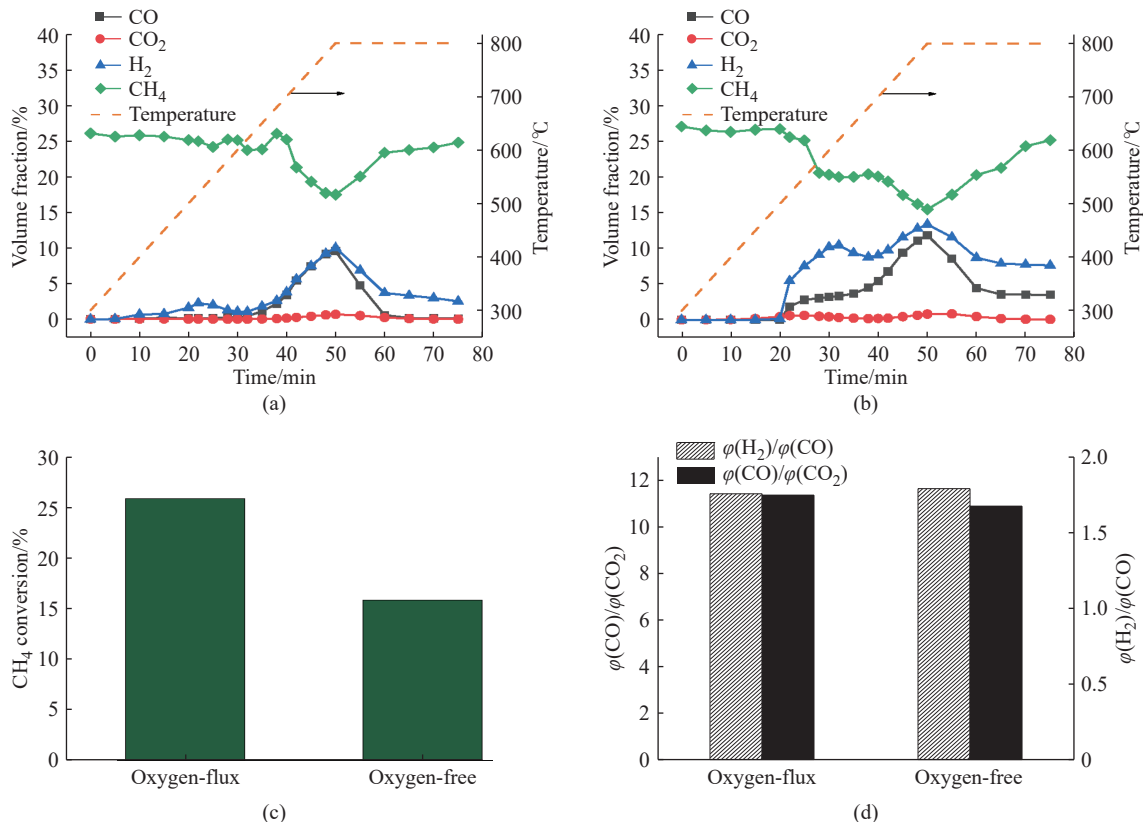


图 10 是否通氧对反应气相产物组成的影响: (a) 不通氧; (b) 通氧; (c) CH_4 转化率; (d) 含碳气相产物组成

Fig. 10 Influence of the presence or absence of oxygen ventilation on the composition of the reaction gas-phase products: (a) Oxygen-free; (b) Oxygen-flux; (c) CH_4 conversion; (d) composition of carbon-containing gas phase products

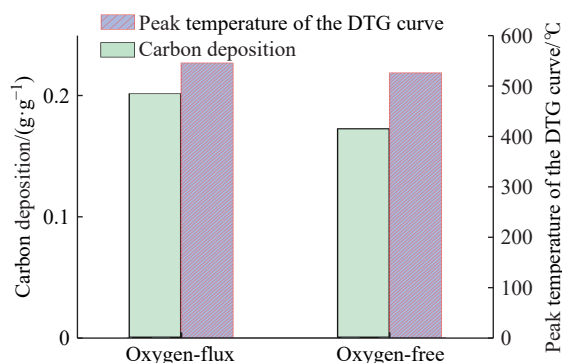


图 11 通氧与不通氧条件下积碳量与 DTG 峰位置处的温度变化

Fig. 11 Change of carbon deposition and peak temperature of the DTG curve changes under oxygen-flux and oxygen-free conditions

Ni_{0.14}Al 和 Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al 催化剂、实验后 Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al-CH₄ 和 NiMnAl-CH₄-O₂ 催化剂进行 XRD 表征, 结果如图 12 所示。

从图 12 可以看出, NiMnAl 催化剂在 CH₄ 气氛下进行热解实验前后, MnO₂ 相未发生变化, Ni 峰强度降低且出现石墨碳的 (002) 晶面 (PDF#41-1487), 表明催化剂的活性位点会被积碳覆盖, 降低了催化剂活性, 但整体形状未发生大的改变, 这显示催化剂的热稳定性良好。白云石在 CH₄ 和 O₂ 气氛下进行热解实验之后, 积碳峰强度减弱且有略微左移, 表明 O₂ 可降低积碳量, 改善积碳结构。与 CH₄ 气氛相比, O₂ 气氛下 Ni 峰强度更高, 表明 O₂ 可以调节 Ni 的氧化态, 增加 Ni 的活性位点。

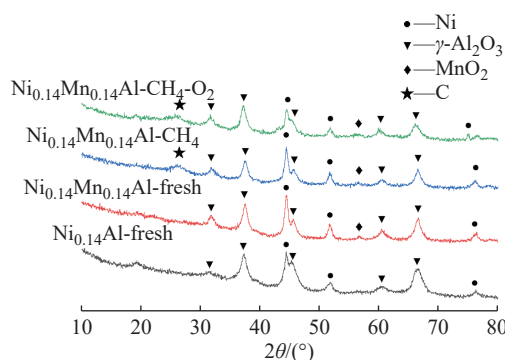


图 12 实验前后催化剂 XRD 谱图

Fig. 12 XRD spectra of catalyst before and after experiment

2.2 反应后催化剂积碳分析

在干重整反应中, 研究者们一直探究减少催化剂表面积碳, 延长催化剂寿命的方法, 普遍认为高温和低压有利于干重整反应的进行。通常, 温度要高于 850 °C, 此温度为 CH₄ 的热力学非积碳区, 但实验受困于白云石热解的窗口期, 无法在非积碳区进行, 积碳现象较为明显。因此, 本节讨论催化剂的积碳行为。

利用 O₂-TPO 技术对在 CH₄ 气氛中实验的 Ni_{0.14}Al 催化剂与 Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al 催化剂进行积碳定性分析, 考察了 CO₂ 质谱信号 ($m/z=44$) 随温度的变化, 结果示于图 13。从图 13 中可以看出, 存在一个不对称的宽峰, 这表明反应后的催化剂存在结晶度较高的石墨碳; 添加 Mn 元素前后, 峰高温差 69 °C 左右, 这表明 Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al 催化剂中的积碳石墨化程度更高, 结构较为紧密, 主要原因可能是 Mn 通过电子效应、结构调控和表面化学修饰, 诱导生成了更稳定的石墨化碳, 并增强积碳与催化剂间的相互作用。

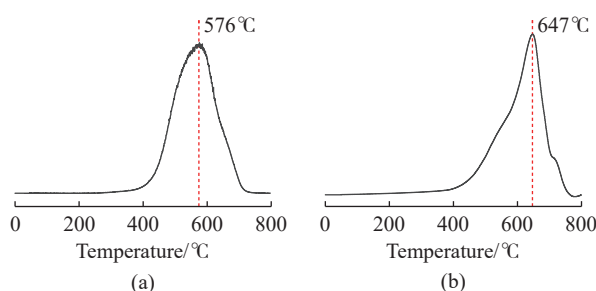


图 13 CO₂ 质谱信号 ($m/z=44$): (a) Ni_{0.14}Al; (b) Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al
Fig. 13 MS signal of CO₂ ($m/z=44$): (a) Ni_{0.14}Al; (b) Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al

2.3 反应后催化剂孔隙结构分析

采用 BET 方法对反应后催化剂孔隙结构进行分析, 结果示于图 14 和表 1。图 14(a) 和图 14(b) 所示的滞留回环表明 Ni_{0.14}Al 新鲜催化剂和 Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al 新鲜催化剂均呈现介孔图形 H2b 曲线。对比两种催化剂可以得知, 掺杂 Mn 元素后可显著提高催化剂的比表面积, 从 Ni_{0.14}Al 新鲜催化剂的 63.215 m²/g 提高

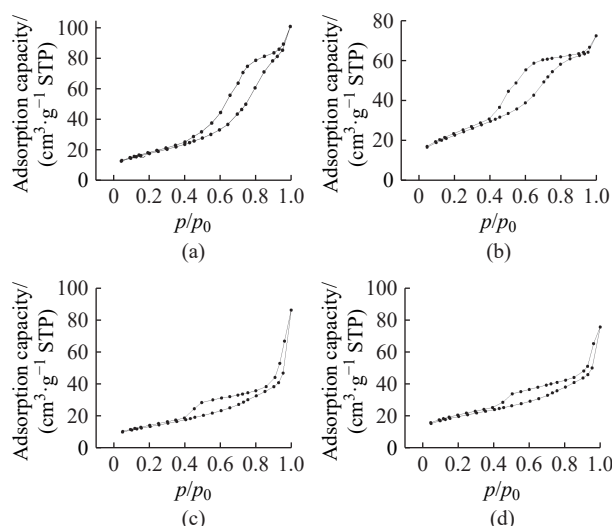


图 14 反应前后催化剂 BET 谱图: (a) Ni_{0.14}Al-fresh; (b) Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al-fresh; (c) Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al-CH₄; (d) Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al-CH₄-O₂

Fig. 14 BET spectra of catalysts before and after reaction: (a) Ni_{0.14}Al-fresh; (b) Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al-fresh; (c) Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al-CH₄; (d) Ni_{0.14}Mn_{0.14}Al-CH₄-O₂

到 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 新鲜催化剂的 $82.087\text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径也大幅降低, 从 $\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ 新鲜催化剂的 9.875 nm 降低到 $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 新鲜催化剂的 5.473 nm (表 1)。由图 14(c)、(d)可以看出, 图像的滞留回环仍然存在, 介孔特性明显, 仍然为 H2b 型曲线, 表明催化剂在通入 CH_4 和 CH_4+O_2 后, 积碳并未改变催化剂的结构。在 CH_4 气氛中, $\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ 催化剂的比表面积降幅较为明显, 表明积碳对催化剂的孔隙结构影响较大; 但在通入 CH_4+O_2 后, 催化剂的比表面积降幅不大, 表明实验中通入部分 O_2 可降低积碳对催化剂孔隙结构的影响。

表 1 反应前后催化剂孔隙结构
Table 1 Catalyst pore structure before and after reaction

Catalyst type	Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm
$\text{Ni}_{0.14}\text{Al}$ -fresh	63.215	0.156	9.875
$\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ -fresh	82.087	0.112	5.473
$\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ - CH_4	48.298	0.134	11.070
$\text{Ni}_{0.14}\text{Mn}_{0.14}\text{Al}$ - CH_4+O_2	69.318	0.117	6.755

3 结 论

(1)Mn 元素的引入形成 MnO_2 , 优化了 Ni 活性位的电子结构, 增强 Ni 的氧化还原能力, 使 CH_4 转化率从 11% 提升至 16%, 积碳量减少 20% 以上 (DTG 峰值所对应的温度降低 $33\text{ }^\circ\text{C}$)。

(2)Ni 含量为 0.14 时催化活性最佳, 过量 Ni 会导致积碳增加。通入少量 O_2 可进一步降低积碳量。Mn 掺杂能显著提高催化剂比表面积, 优化介孔结构稳定性, 通氧条件下积碳对孔隙结构的破坏较小, 且磁性分离技术实现了催化剂的循环利用。

(3) NiMnAl 催化剂在 $750\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 下表现出优异的热稳定性, 为工业级抗积碳催化剂的开发及碳酸盐热解催化还原应用提供了理论支持。

参考文献:

[1] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2022: 287-422.

[2] Intergovernmental Panel on Climate Change. Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working

Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2014: 659-740.

[3] SUN S, LYU Z, QIAO Y, *et al.* Integrated CO_2 capture and utilization with CaO -alone for high purity syngas production[J]. Carbon Capture Science & Technology, 2021, 1: 100001.

[4] KABANOV A A. Effect of iron oxides on the kinetics of the thermal decomposition of $\text{CaCO}_3\cdot 0.17\text{H}_2\text{O}$ [J]. Russian Journal of Physical Chemistry, 2002, 76(9): 1559-1561.

[5] HU J, HONGMANOROM P, CHIRAWATKUL P, *et al.* Efficient integration of CO_2 capture and conversion over a Ni supported CeO_2 -modified CaO microsphere at moderate temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426(1): 130864.

[6] SHI S L, ZHANG Y X, PAN Y, *et al.* Hydrogenation of CaCO_3 to CH_4 catalyzed by NiCO_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 150012.

[7] CHOI D S, KIM N Y, YOO E, *et al.* Enhanced coke resistant $\text{Ni/SiO}_2@\text{SiO}_2$ core-shell nanostructured catalysts for dry reforming of methane: Effect of metal-support interaction and SiO_2 shell[J]. Chemical Engineering Science, 2024, 299(1): 120480.

[8] 窦本浩, 杜锦标, 胡兆一, 等. 基于镍铝催化剂的碳酸盐加氢热解还原反应特性研究 [J]. 华东理工大学学报 (自然科学版), 2025, 51(1): 10-22.

[9] PRABHAKAR J K, KUMAR R, RAY K, *et al.* Understanding the role of Mn in $\text{Ni-Mn/Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}_3\text{Fe-Mn/Al}_2\text{O}_3$ catalysts for enhanced CO_2 methanation activity[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(1): 115-233.

[10] SHADRAVAN V, BUKAS V J, GUNASOORIYA G T K K, *et al.* Effect of manganese on the selective catalytic hydrogenation of CO_x in the presence of light hydrocarbons over $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$: An experimental and computational study[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(2): 1535-1547.

[11] KOHN M P, CASTALDI M J, FARRAUTO R J. Auto-thermal and dry reforming of landfill gas over a $\text{Rh}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ monolith catalyst[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 94(1): 125-133.

[12] BAKER R T K, BARBER M A, HARRIS P S, *et al.* Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene[J]. Journal of Catalysis, 1972, 26(1): 51-62.

[13] NGUYEN D L T, TRAN A V Y, VO D V N, *et al.* Methane dry reforming: A catalyst challenge awaits[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 140: 169-189.

[14] HUANG L, LI D, TIAN D, *et al.* Optimization of Ni-based catalysts for dry reforming of methane via alloy design: A

- review[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(10): 5102-5151.
- [15] WANG L, WANG F. Design strategy, synthesis, and mechanism of Ni catalysts for methane dry reforming reaction: Recent advances and future perspectives[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(11): 5594-5621.
- [16] OU Z, RAN J, QIU H, *et al.* Understanding the role of Co segregation on the carbon deposition over Ni-Co bimetal catalyst in dry reforming of methane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 333: 125868.
- [17] SHAH M, AL MESFER M K, DANISH M, *et al.* Study on the effect of promoters in CO₂ utilization for syngas production via dry reforming of methane over Co-MOX/TiO₂-Al₂O₃ (MOX=La, Ce, Mg, and K) catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 2024, 257: 108089.

Reaction Mechanism of Mn-Mediated Synergistic Modulation of Anti-Coking Properties and Syngas Optimization in NiAl Catalysts

DU Jinbiao, HU Zhaoyi, GAO Yunfei, WANG Fuchen

(School of Resources and Environmental Engineering, Institute of Clean Coal Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Aiming at the problem of high carbon emissions during carbonate pyrolysis under the dual-carbon strategy, Mn-doped modified NiMnAl catalysts were prepared via the sol-gel method in this work. The as-prepared NiMnAl catalysts exhibited remarkable performance improvement at 750 °C. Compared with pristine NiAl catalysts, the CH₄ conversion rate increased from 11% to 16%, the H₂/CO volume ratio approached 1, and the carbon deposition decreased by more than 20%. Characterization results revealed that Mn doping enhanced lattice oxygen mobility through electronic structure rearrangement and the *in-situ* formation of MnO₂ active phases. Meanwhile, the specific surface area increased from 63.215 m²/g of the NiAl catalyst to 82.087 m²/g of the NiMnAl catalyst, accompanied by an optimized pore structure. The synergistic mechanism endows the catalyst with high catalytic activity and excellent carbon deposition resistance. Thermogravimetric analysis showed that the initial oxidation temperature of carbon deposits decreased, and the carbon deposition was further reduced by introducing a small amount of O₂. X-ray diffraction (XRD) and BET(Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area measurements indicated that oxygen-introducing conditions can effectively alleviate the damage of pore structure caused by carbon deposition. This study provides a theoretical basis for the development and industrial application of high-efficiency anti-carbon-deposition catalysts.

Key words: carbonate pyrolysis; catalytic reduction; NiMnAl catalyst; Mn doping; carbon deposition inhibition; dry reforming of methane

(责任编辑: 张欣)