

Ni/ γ -Al₂O₃ 催化混合长链 α -烯烃加氢

王晓昕¹, 林文添^{2*}, 荣泽明^{1*}, 郭方¹, 侯召民¹

[1. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024; 2. 中科优选新材料(浙江)有限公司, 浙江 宁波 315000]

摘要: 以 γ -Al₂O₃ 为载体, 通过等体积浸渍法 (DI) 和电荷增强型干浸渍法 (CEDI) 制备了不同 Ni 负载量 (理论值, 以载体质量为基准, 下同) 的催化剂 Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 和 Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)。通过 SEM、TEM、BET 和 XPS 对催化剂进行了表征, 探究了催化剂孔径和混合烯烃粒径之间的关系对催化活性的影响, 并考察了其在加氢反应中的性能。结果表明, Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 和 Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) 的平均孔径大于混合烯烃的平均粒径宽度 (2.17 nm), 减小了内扩散的影响, 从而提高了催化活性; 在 120 °C、3 MPa 条件下, Ni 负载量为 15% 的 15Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 对十八烯和混合烯烃的催化效率分别为 9666.1 和 6580.9 mol/(g·h); 而 Ni 负载量为 20% 的 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) 对其催化效率更高, 分别达到 19591.3 和 14537.8 mol/(g·h)。这主要归因于 CEDI 通过调节 γ -Al₂O₃ 表面酸碱性, 利用电荷增强效应调控了 Ni 和 γ -Al₂O₃ 间的相互作用, 使 Ni 更均匀地分散在载体上, 减小了 Ni 颗粒粒径的尺寸, 并优化了活性组分的分散度和稳定性。

关键词: α -烯烃; Ni/ γ -Al₂O₃; 等体积浸渍法; 电荷增强干浸渍法; 结构调控; 催化技术

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 10-2249-09

Ni/ γ -Al₂O₃ catalyzed hydrogenation of mixed long chain α -olefin

WANG Xiaoxin¹, LIN Wentian^{2*}, RONG Zeming^{1*}, GUO Fang¹, HOU Zhaomin¹

[1. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. Zhongke Preferred New Materials (Zhejiang) Limited Company, Ningbo 315000, Zhejiang, China]

Abstract: Ni/ γ -Al₂O₃(DI) and Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) with different Ni loading (theoretical value, based on the mass of support, the same below) were prepared by dry impregnation method (DI) and charge-enhanced dry impregnation method (CEDI) using γ -Al₂O₃ as support, and characterized by SEM, TEM, BET and XPS. The influence of relationship between catalyst pore size and mixed olefin particle size on the catalytic activity of the catalysts was analyzed, with their performance in hydrogenation reaction further evaluated. The results showed that the average pore size of Ni/ γ -Al₂O₃(DI) and Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) was larger than the width of the average particle size of mixed olefins (2.17 nm), which reduced the impact of internal diffusion, thereby enhancing catalytic activity. Under the conditions of 120 °C and 3 MPa, 15Ni/ γ -Al₂O₃(DI) with 15% Ni loading exhibited catalytic efficiency for octadecene and mixed olefins of 9666.1 and 6580.9 mol/(g·h), respectively, while 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) with 20% Ni loading showing 19591.3 and 14537.8 mol/(g·h) respectively, even higher. This was mainly attributed to the fact that CEDI adjusted the acidity and basicity of the γ -Al₂O₃ surface and used the charge enhancement effect to regulate the interaction between Ni and γ -Al₂O₃, making Ni more uniformly dispersed on the support, reducing the size of Ni particles, and optimizing the dispersion and stability of the active components.

Key words: α -olefin; Ni/ γ -Al₂O₃; dry impregnation; charge-enhanced dry impregnation; structural regulation; catalytic technology

收稿日期: 2023-10-08; 定用日期: 2023-11-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230846

基金项目: 国家重点研发计划专项项目 (2019YFC1803804-03); 中央高校基本科研专项资金资助项目 (DUT2022TB10); 辽宁省自然科学基金项目 (2020-MS-17)

作者简介: 王晓昕 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: wx0204@mail.dlut.edu.cn. 联系人: 林文添 (1982—), 博士, E-mail: wtlm@iccas.ac.cn; 荣泽明 (1979—), 副教授, E-mail: zeming@dlut.edu.cn.

化石燃料是当前经济发展形势下的主要能源,人们对其的过度开采和使用造成了严重的环境问题,如全球变暖、雾霾、酸雨等^[1-3]。节能是解决这些问题的有效途径之一,与之相关的技术包括换热器的优化设计、热力循环的改进、能量的储存等。

在众多烃类化合物中,长链烷烃在节能技术中起着重要作用。首先,长链烷烃不仅具有蒸汽压低、自成核的特点,还具有良好的热稳定性和化学稳定性,是换热器中良好的工作介质^[4]。其次,由于具有较高的潜热储存能力和合适的熔点,长链烷烃被视为是理想的制冷材料^[5],随着现代工业对能量储存和热管理需求的持续增长,制冷材料的研究也逐渐成为节能领域的热点之一^[6]。此外,长链烷烃是煤油的主要成分,常被应用于航空燃料领域^[7]。鉴于长链烷烃的广泛应用,确保其纯度和质量至关重要。因此,寻找来源可靠、高纯度且低杂质的长链烷烃成为了研究的重要任务。通过乙烯齐聚单元反应制备的 C₁₄ 及以上的混合长链 α -烯烃杂质较少,通过加氢饱和反应可以制备出高纯度的石蜡。这种方法不仅可以将烯烃资源转化为具有更高附加值的产品,还能避免因为其他有害杂质带来的二次提纯难题。

在烯烃饱和加氢领域,众多研究人员已经进行了深入的探讨。石玉林等^[8]初步探索了烯烃加氢反应机理;MAGYAR 等^[9]研究了 PtPd/超稳定 Y 型沸石(USY)催化剂上流化催化裂化(FCC)汽油选择性加氢过程中 C₄~C₆ 烯烃的反应性,发现氢化速率随着直链烯烃碳数的增加而降低;GHOSH 等^[10]研究发现,无论相对分子质量如何,在各种 Co-Mo/Al₂O₃ 催化剂上,正构烯烃往往比相应的异构烯烃更易饱和;OHNO 等^[11]阐述了表面氢以及共吸附丁烯在催化加氢反应中的机理作用;任泽胜等^[12]使用镍合金为催化剂,在 4.0 MPa 反应压力下,虽然实现了长链烯烃饱和加氢,但催化剂活性较低。从混合烯烃到催化剂的传质是影响混合烯烃加氢速率的一个关键因素。目前,关于催化剂孔径与长链混合烯烃粒径之间的关系影响混合烯烃加氢速率的研究还较少。

由于低廉的价格和较高的活性,负载型 Ni 基催化剂^[13-15]在烯烃饱和加氢领域受到了广泛关注。为了降低生产成本,催化剂的制备通常采用等体积浸渍法(DI)^[16-19]。但 DI 在金属沉积过程中存在金属前驱体盐与载体相互作用较弱的问题,特别是在使用“惰性”载体材料(SiO₂、Al₂O₃等)时,可能会导致热沉积过程中金属颗粒的严重烧结和较宽尺寸分布等问题。电荷增强型干法浸渍法(CEDI)结合了静电吸附的优点(较小的粒径尺寸和较窄的尺寸

分布)和 DI 的简单性通过减小颗粒尺寸,该法不仅可以提高金属的分散性,还可以改变表面金属位点的电子和几何性质,从而极大地影响了负载型金属催化剂的催化性能。

本文拟通过 DI 来制备负载型 Ni 基催化剂,选择适合的载体,探讨载体孔径与长链混合烯烃粒径之间的关系如何影响混合烯烃加氢速率。再采用 CEDI 和 DI 来制备不同 Ni 负载量的 Ni/ γ -Al₂O₃,考察其对混合长链烯烃加氢性能的影响。采用 XRD、XPS、TEM 等表征活性较好的催化剂,深入理解其催化性能良好的原因。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十八烯、C₂₀~C₂₄ 烯(简称混合烯烃,下同),工业品,北京燕山石油化工有限公司;环己烷、对苯二甲酸二甲酯(DMT),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氘代氯仿,色谱纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;Ni(NO₃)₂·6H₂O、氨水(质量分数 26%),AR,天津市大茂化学试剂厂; γ -Al₂O₃,中海油天津化工设计研究院;硅藻土,上海麦克林生化科技股份有限公司;ZSM-5,南开大学催化剂厂;SiO₂、TiO₂,国药集团化学试剂有限公司;H₂、N₂,体积分数 99.999%,大连大特气体有限公司;去离子水,自制。

3H-2000PS 型比表面积及孔径分析仪,贝士德(北京)仪器科技有限公司;D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司;Nova Nano SEM 450 型场发射扫描电子显微镜(SEM)、Tecnai G2F30 STWIN 型场发射透射电子显微镜(TEM),美国 FEI 公司;Avance NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR),瑞士 Bruker BioSpin 公司;ZS90 型纳米粒度与 Zeta 电位分析仪,英国马尔文仪器有限公司;EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;开启管式电阻炉,龙口市源邦电炉制造有限公司;高温箱式电炉,厦门宇电自动化科技有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 DI 制备负载型 Ni 基催化剂

将 γ -Al₂O₃ 放入干燥箱中 110 °C 干燥 1 h 后作为载体,称取 1.00 g 载体测量其饱和吸水量。首先,将 0.26 g (0.89 mmol) Ni(NO₃)₂·6H₂O 与 1.00 g 载体 γ -Al₂O₃ 的饱和吸水量的去离子水配制成溶液;然后,将 1.00 g γ -Al₂O₃ 浸渍在此溶液中,超声(150 W、室温) 30 min,室温真空下老化 12 h,真空干燥箱中 80 °C 干燥 12 h 得到干燥前驱体盐,经研磨、80 目筛

分, 得到均匀的粉末状前驱体盐; 最后, 在高温箱式电炉中 500 °C 焙烧 4 h, 得到催化剂的前驱体。

参照文献[20]方法, 将前驱体置于开启管式电阻炉中, 在 20 mL/min 的 N₂ 保护下, 以 7.5 °C/min 的升温速率从室温升至 120 °C 保持 60 min; 然后, 以同样的升温速率升温至 700 °C, 气体切换为 20 mL/min 的 H₂ 并保持 4 h; 最后, 在 N₂ 保护下, 自然缓慢降至室温, 得到 Ni 负载量 (理论值, 以载体质量为基准, 下同) 为 5% 的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 记为 5Ni/ γ -Al₂O₃(DI)。

其他条件不变, 只改变 Ni(NO₃)₂·6H₂O 的质量, 将制备的 Ni 负载量为 10%、15%、20%、25% 的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂分别记为 10Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、15Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、20Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、25Ni/ γ -Al₂O₃(DI)。采用相同的方法, 改变载体, 制备了 10Ni/硅藻土(DI)、10Ni/SiO₂(DI)、10Ni/TiO₂(DI)、10Ni/ZSM-5(DI) 4 种催化剂。

1.2.2 CEDI 制备负载型 Ni 基催化剂

用 CEDI 方法制备催化剂。首先, 将 γ -Al₂O₃ 放入干燥箱中 110 °C 干燥 1 h 后测定其等电点 (PZC); 然后, 称取 0.26 g (0.89 mmol) Ni(NO₃)₂·6H₂O 并根据 1.2.1 节方法配制成溶液, 使用氨水调节其 pH 为 12.5, 将 1.00 g γ -Al₂O₃ 浸渍于溶液中, pH 降至 11.5。经过超声 (150 W, 室温) 30 min 处理, 后续操作与 1.2.1 节相同, 制备了 Ni 负载量为 5%、10%、15%、20%、25% 的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 分别记为 5Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)、10Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)、15Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)、20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)、25Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)。

1.3 α -烯烃的饱和加氢反应

α -烯烃的饱和加氢反应在 75 mL 高压反应釜内进行。首先, 向反应釜中加入 0.02 g 催化剂、1.00~2.00 g 十八烯或混合烯烃 (均为 α -烯烃)、10~20 mL 环己烷、聚四氟磁力搅拌子, 将反应釜密封后, 向其中依次充入 0.5 MPa 的 N₂ 和 H₂ 气体各 3 次, 而后充 H₂ 至 3 MPa, 将反应釜加热至 115 °C 时, 打开搅拌进行饱和加氢反应 (体系温度瞬间升至 120 °C)。待反应结束 [十八烯在 5 Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、10Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 上反应 10 min; 在 15 Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、20Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、25 Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、5~25 Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) 上反应 5 min] 后, 冷却反应釜至室温, 泄压、开釜, 取反应上清液, 用 0.22 μ m 四氟滤膜过滤, 进行定性及定量分析。

1.4 产物分析方法

使用核磁共振波谱仪对底物十八烯及混合烯烃进行定性和定量分析。定性确定 C=C 双键化学位移后, 通过比较加氢前后 C=C 双键相对含量的变

化来计算加氢度。定量分析采用外标法, 选用对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 作为外标物, 通过进行线性回归分析, 建立相对含量 (x) 与核磁共振波谱中积分面积 (y) 之间的线性关系方程 [十八烯拟合方程为 $y = 0.838x - 0.660$ ($R^2 = 0.9963$); 混合烯烃拟合方程为 $y = 0.379x + 0.215$ ($R^2 = 0.9945$)。催化加氢反应的十八烯及混合烯烃加氢度和催化剂催化效率根据式 (1) 和 (2) 计算:

$$\text{HD}/\% = \left(1 - \frac{A_{\text{alkane}(4.0\sim 6.0)}/A'_{\text{DMT}(8.0\sim 8.1)}}{A_{\text{alkene}(4.0\sim 6.0)}/A_{\text{DMT}(8.0\sim 8.1)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{TOF} = n_{\text{Alk}} / (m_{\text{Ni}} / t) \quad (2)$$

式中: HD 为加氢度, %; $A_{\text{alkene}(4.0\sim 6.0)}$ 、 $A_{\text{alkane}(4.0\sim 6.0)}$ 为十八烯 (或混合烯烃) 加氢前后 C=C 化学位移在 4.0~6.0 间对应的积分面积; $A_{\text{DMT}(8.0\sim 8.1)}$ 、 $A'_{\text{DMT}(8.0\sim 8.1)}$ 为十八烯后混合烯烃加氢前后, DMT 化学位移在 8.0~8.1 间对应的积分面积; n_{Alk} 为产物烷烃的物质的量, mol; m_{Ni} 为催化剂中负载的金属 Ni 的质量, g; t 为反应时间, h; TOF 为催化效率, mol/(g·h)。

1.5 催化剂的表征

采用比表面积及孔径分析仪测试催化剂的比表面积、孔体积和孔径分布, 采用 BJH 法计算孔隙尺寸分布, 测定前在 200 °C 下脱气 2 h。采用 XRD 对催化剂的结构进行测试, 放射源为 Cu K α ($\lambda = 0.15406$ nm), 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率为 10 ($^\circ$)/min。采用 XPS 测定催化剂的元素状态, Al K α 为射线源, 并以 C 1s (284.6 eV) 为基准对数据进行校正。采用 SEM 观察催化剂的微观形貌。采用 TEM 测试粒子分散及粒径大小, 电压为 100~200 kV。采用纳米粒度与 Zeta 电位分析仪测量载体的等电点以及混合烯烃的粒径。

2 结果与讨论

2.1 催化剂孔径与烯烃粒径关系的研究

2.1.1 载体筛选

图 1 为 10Ni/硅藻土(DI)、10Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、10Ni/ZSM-5(DI)、10Ni/SiO₂(DI) 和 10Ni/TiO₂(DI) 对十八烯及混合烯烃加氢活性的影响。

由图 1 可知, 以十八烯为底物, 测得催化剂的催化效率由大到小的顺序为 10Ni/ γ -Al₂O₃(DI) > 10Ni/ZSM-5(DI) > 10Ni/SiO₂(DI) > 10Ni/硅藻土(DI) > 10Ni/TiO₂(DI)。以混合烯烃为底物, 催化效率数据与十八烯相同, 说明十八烯可以作为此反应的模型底物。文献[21-22]表明, 载体表面酸强度由大到小的顺序为 ZSM-5 > γ -Al₂O₃ > TiO₂ > 硅藻土 > SiO₂, 与上述催化剂的催化效率大小顺序并不一致, 说明催化剂催化效

率并不是由载体表面酸强度决定的,孔隙扩散效应在长链烯烃的非均相加氢反应中也可能起着至关重要的作用。从图 1 各催化剂的催化效率横向对比来看,10Ni/ZSM-5(DI)、10Ni/SiO₂(DI)、10Ni/硅藻土(DI)、10Ni/TiO₂(DI)的催化效率均 $<3.6 \times 10^3$ mol/(g·h)。这可能是因为这 4 种催化剂的平均孔径较小(约 4 nm)^[23],而长链 α -烯烃分子尺寸较大,这些催化剂受到内扩散的影响,烯烃难以进入孔道内与活性位点充分接触,不能完全展现催化剂的催化活性,降低了催化效率。比较而言,以 10Ni/ γ -Al₂O₃为催化剂时,催化十八烯加氢的催化效率达到 5.2×10^3 mol/(g·h),催化混合烯烃加氢的催化效率达到 3.7×10^3 mol/(g·h),可能是 10Ni/ γ -Al₂O₃(DI)平均孔径较大,降低了烯烃进入孔道的阻力,消除了内扩散的影响,这需要后续对催化剂孔径尺寸进行分析加以确认。

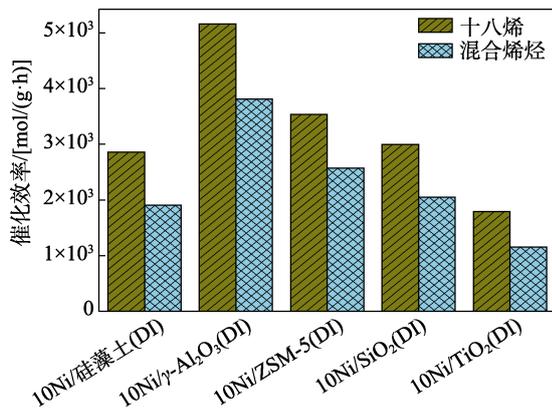


图 1 不同催化剂对十八烯及混合烯烃加氢活性的影响
Fig. 1 Effect of various catalysts on hydrogenation activity of octadecene and mixed olefin

2.1.2 混合烯烃的形貌和结构表征

图 2 为混合烯烃的 TEM 图和粒径分布。

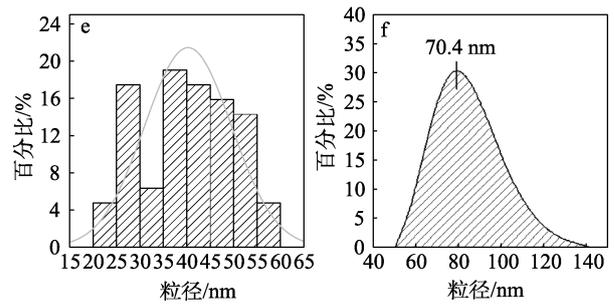
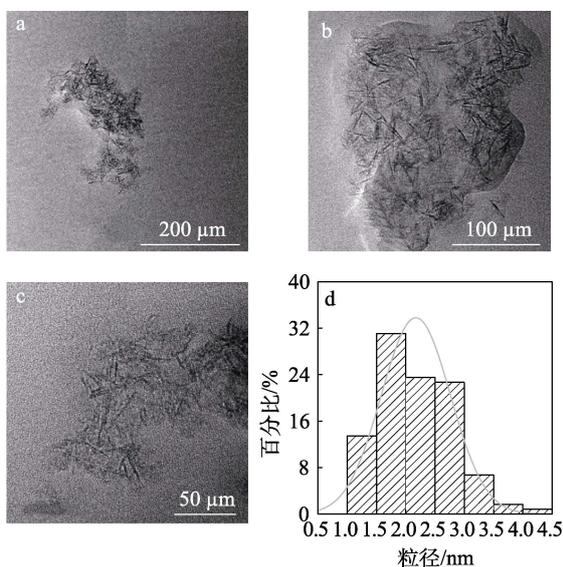


图 2 混合烯烃样在不同放大倍数下的 TEM 图(a~c); TEM 统计的混合烯烃粒径宽度分布(d)及粒径长度分布(e)图及纳米粒度与 Zeta 电位分析仪获得的粒径分布(f)

Fig. 2 TEM images of mixed olefin samples at different magnifications (a~c); Size distribution of width (d) and length (e) of olefin measured by TEM, as well as size distribution of olefin obtained by nanoparticle size and Zeta potential analyzer (f)

从图 2a~c 可以看出,混合烯烃呈细长条状;粒径宽度在 1.0~4.5 nm 之间,平均粒径宽度为 2.17 nm (图 2d),混合烯烃粒径长度在 20~60 nm 之间,平均长度 40.27 nm (图 2e)。从图 2f 可以看出,粒径尺寸在 50~140 nm 之间,平均粒径为 79.4 nm,与 TEM 测得的粒径尺寸相差不大。

2.1.3 催化剂多孔结构的表征

图 3 为 γ -Al₂O₃ 和 10Ni/ γ -Al₂O₃(DI)的 N₂ 物理吸附-脱附等温线和 BJH 孔径分布,具体数据见表 1。

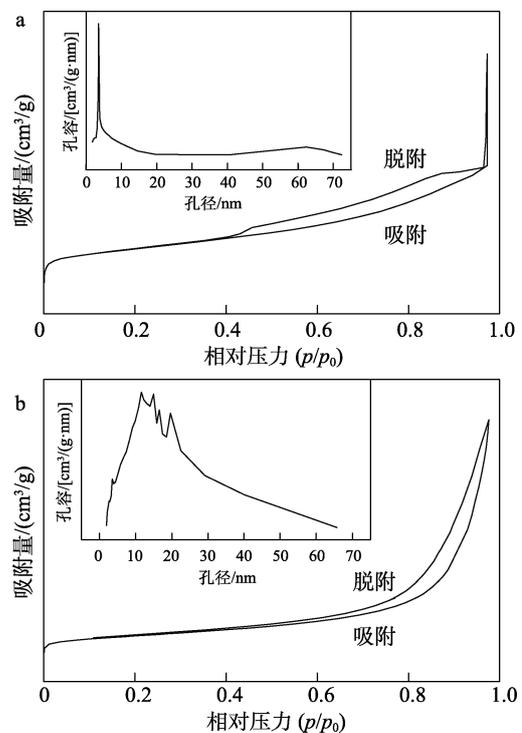


图 3 γ -Al₂O₃ (a) 与 10Ni/ γ -Al₂O₃(DI) (b) 的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布(内附小图)

Fig. 3 N₂ adsorption-desorption curves and pore size distributions (insert) of γ -Al₂O₃ (a) and 10Ni/ γ -Al₂O₃ (DI) (b)

从图 3 可以看出, γ -Al₂O₃ 和 10Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 是典型的 IV 型模式, 表明存在介孔。 γ -Al₂O₃ 滞回线介于 H3 型和 H4 型之间, 可能位于片状颗粒聚集体之间; 10Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 带有 H4 型滞回线, 这可能与颗粒粒子累积产生的狭缝状孔隙有关^[24]。

表 1 载体与催化剂物性参数
Table 1 Catalyst physical property information

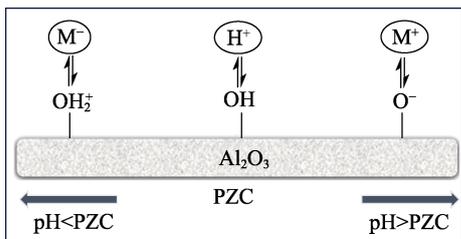
样品	比表面积/ (m ² /g)	孔体积/ (cm ³ /g)	平均孔径/ nm
γ -Al ₂ O ₃	250.17	0.55	6.81
10Ni/ γ -Al ₂ O ₃ (DI)	143.14	0.72	14.53

从表 1 可见, γ -Al₂O₃ 平均孔径为 6.81 nm, 10Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 平均孔径达到 14.53 nm, 负载后催化剂平均孔径显著扩大, 可以极大减小混合烯烃分子接近催化剂上活性位点的传质阻力, 根据文献[25]分析, 当催化剂孔径为烯烃直径的 7 倍时, 可以消除内部传质限制, 使 C=C 双键更容易接近活性位点。结合图 3b 和表 1 可知, 10Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的平均孔径 (14.53 nm) 约是混合烯烃的平均粒径宽度 (2.17 nm) 的 7 倍, 这会降低烯烃进入催化剂孔道的阻力, 提升催化剂的催化活性。因此, 长链烯烃的扩散与催化剂载体的多孔结构 (尤其是孔径) 密切相关, 适当的孔径可以消除内部扩散的限制, 从而改善烯烃与催化剂之间的相互作用。然而, 与 γ -Al₂O₃ 的比表面积 (250.17 m²/g) 相比, 10Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 的比表面积明显缩小 (143.14 m²/g), 催化活性可能会受到影响。因此, 下一步将对催化剂进行进一步优化。

2.2 催化剂优化及表征

2.2.1 催化剂的合成

DI 法未适当调控金属络合物与载体表面间的相互作用, 会导致金属络合物在还原之前或还原过程中发生团聚, 形成较大的颗粒, 从而使催化剂粒径增大, 活性相的比表面积下降, 进而降低催化剂活性。CEDI 能很好地解决这一问题, 其吸附机理见图 4。



M⁻代表金属阴离子络合物; M⁺代表金属阳离子络合物

图 4 CEDI 吸附机理

Fig. 4 CEDI adsorption mechanism

根据图 4 所示的 CEDI 吸附机制来设计制备过程。载体以羟基和羧酸等官能团终止, 这些官能团

可以根据溶液 pH 进行质子化或去质子化。在此条件下, 载体表面可以静电吸附电性相反的金属络合物先驱体: 阴离子型吸附在载体 PZC 大于 pH 的质子化表面上, 阳离子型吸附在 pH 大于载体 PZC 的去质子化表面上^[26]。对于 PZC 较高的载体, 如 Al₂O₃, 在酸性 pH 条件下, 表面羟基被质子化并带正电, 阴离子 (如金属氯化物) 通过静电吸附附着在载体表面; 而在碱性 pH 条件下, 表面羟基会去质子化并带负电, 从而吸附阳离子。

图 5 为在 γ -Al₂O₃ 上测试得到的 PZC。

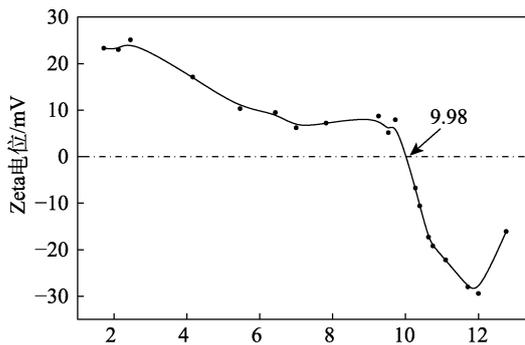


图 5 γ -Al₂O₃ 载体的 PZC

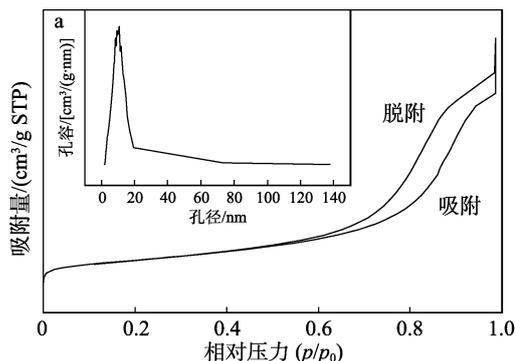
Fig. 5 PZC of γ -Al₂O₃

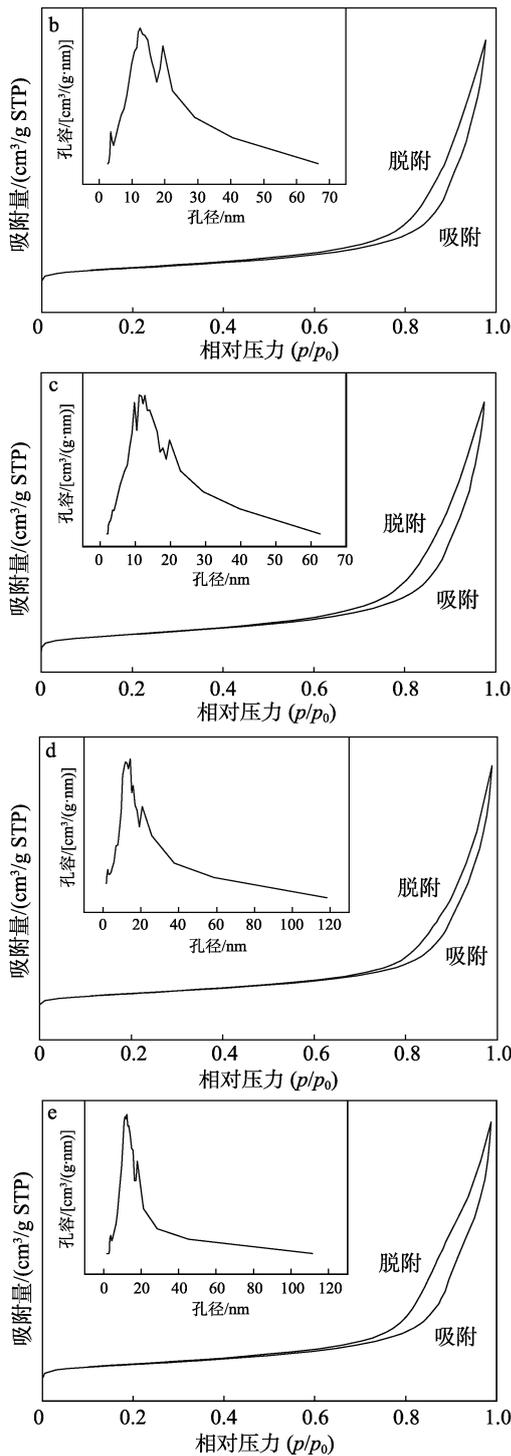
从图 5 可以看出, γ -Al₂O₃ 的 PZC 为 9.98 > 7, 意味着 γ -Al₂O₃ 作为高 PZC 载体, 在高 pH 环境下具有较高的阳离子吸附能力。因此, 选择 Ni(NO₃)₂·6H₂O 作为金属盐前体, 以实现与 γ -Al₂O₃ 载体表面良好的相互作用。使用修订后的物理吸附 (RPA) 模型, 估计高浓度酸和碱对金属前体吸附的影响^[26]。通过该模型, 确定最佳的吸附 pH 为 11.5, 即在此 pH 环境下, 金属前体与载体之间的吸附作用最强。

2.2.2 N₂ 物理吸附-脱附分析

图 6 为采用 N₂ 物理吸附-脱附对 CEDI 制备的负载型 Ni 基催化剂样品的表征结果。

从图 6 可以看出, 依据 IUPAC 的分类标准, 所有 Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) 曲线均属于 IV 型等温线^[27], 表明 N₂ 在介孔毛细管发生了冷凝现象。除 5Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) 外, 其余催化剂均展现出 H4 型的磁滞回线特征, 这是典型的狭缝状介孔表现, 且存在介孔孔径分布较宽的情况。





a—5Ni γ -Al₂O₃(CEDI); b—10Ni γ -Al₂O₃(CEDI); c—15Ni γ -Al₂O₃(CEDI); d—20Ni γ -Al₂O₃(CEDI); e—25Ni γ -Al₂O₃(CEDI)

图 6 Ni γ -Al₂O₃(CEDI)的 N₂ 吸附-脱附曲线

Fig. 6 N₂ isothermal adsorption and desorption curves of Ni γ -Al₂O₃(CEDI)

表 2 为 Ni γ -Al₂O₃ 催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径数据。

一般而言,催化剂的性能会受到结构的影响,这与 Ni 的分散和分布密切相关。相较于 Ni γ -Al₂O₃(DI),采用 CEDI 制备的 Ni γ -Al₂O₃(CEDI)具有更大的比表面积,这主要归因于静电吸附增强了 Ni 和载体的相

互作用,从而使 Ni 在载体上高度分散,以至于在催化反应中可能表现出更高的活性。

表 2 不同 Ni γ -Al₂O₃ 催化剂的结构性质

Table 2 Structural properties of different Ni γ -Al₂O₃ catalysts

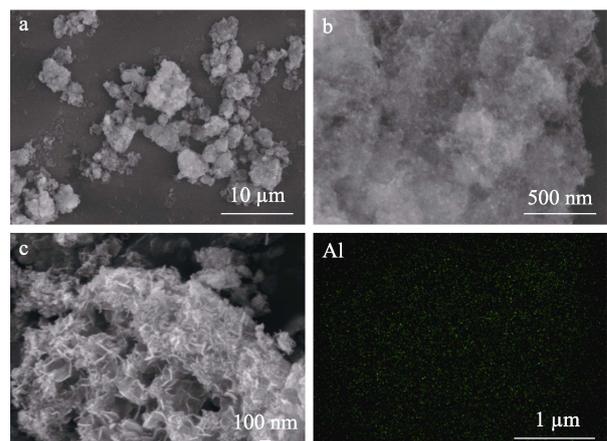
Ni γ -Al ₂ O ₃ 催化剂	比表面积/ (m ² /g)	孔体积/ (cm ³ /g)	平均孔径/ nm
5Ni γ -Al ₂ O ₃ (CEDI)	191.77	0.76	11.00
10Ni γ -Al ₂ O ₃ (CEDI)	217.41	1.36	15.89
15Ni γ -Al ₂ O ₃ (CEDI)	206.28	1.10	14.60
20Ni γ -Al ₂ O ₃ (CEDI)	192.40	1.24	17.31
25Ni γ -Al ₂ O ₃ (CEDI)	187.32	1.14	16.07
5Ni γ -Al ₂ O ₃ (DI)	104.26	0.84	19.04
10Ni γ -Al ₂ O ₃ (DI)	143.14	0.72	14.53
15Ni γ -Al ₂ O ₃ (DI)	124.81	0.96	19.19
20Ni γ -Al ₂ O ₃ (DI)	81.78	0.59	18.62
25Ni γ -Al ₂ O ₃ (DI)	122.36	0.93	19.06

另外,由表 2 可见,5Ni γ -Al₂O₃(DI)、10Ni γ -Al₂O₃(DI)、15Ni γ -Al₂O₃(DI)、20Ni γ -Al₂O₃(DI)、25Ni γ -Al₂O₃(DI)的平均孔径分别为 19.04、14.53、19.19、18.62、19.06 nm,而 5Ni γ -Al₂O₃(CEDI)、10Ni γ -Al₂O₃(CEDI)、15Ni γ -Al₂O₃(CEDI)、20Ni γ -Al₂O₃(CEDI)、25Ni γ -Al₂O₃(CEDI)的平均孔径分别为 11.00、15.89、14.60、17.31、16.07 nm,综合考虑所有样品的孔径分布情况,通过两种不同方法制备的催化剂的平均孔径差异并不显著,并且介孔结构使不同催化剂之间展现出了相似的孔体积。

2.2.3 SEM、TEM 分析

图 7 为 20Ni γ -Al₂O₃(CEDI)的 SEM 和 EDS 图。

从图 7 可以看出,20Ni γ -Al₂O₃(CEDI)整体由 γ -Al₂O₃ 溶胶颗粒堆积而成,表面相对粗糙(图 7a);横截面显示 γ -Al₂O₃ 的结构单元为层状,与 N₂ 物理吸附-脱附测试结果一致,可以清晰地观察到, Ni 纳米粒子较好地分散在载体 γ -Al₂O₃ 上(图 7b~c),这一结论也得到了 EDS 图的证实。



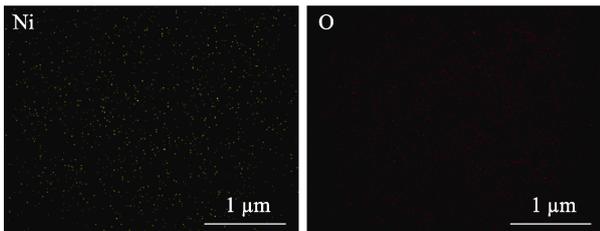


图 7 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)不同放大倍数的 SEM 图 (a~c) 和 EDS 图

Fig. 7 SEM images of 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) at different magnifications (a~c) and EDS spectra

图 8 为 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)的 TEM 图及其 Ni 颗粒粒径分布图。

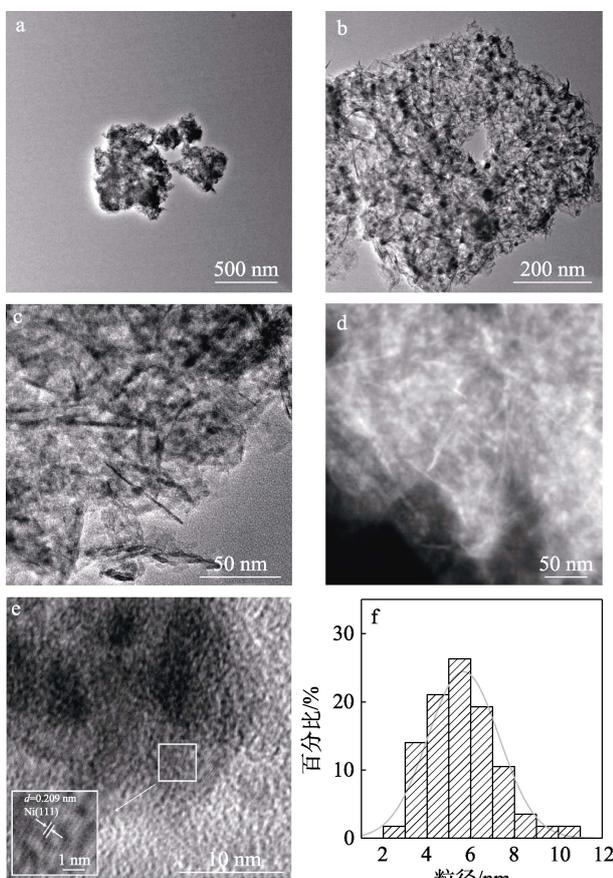


图 8 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)的明场 (a~c、e)、暗场 (d) TEM 图及其 Ni 粒子的粒径分布图 (f)

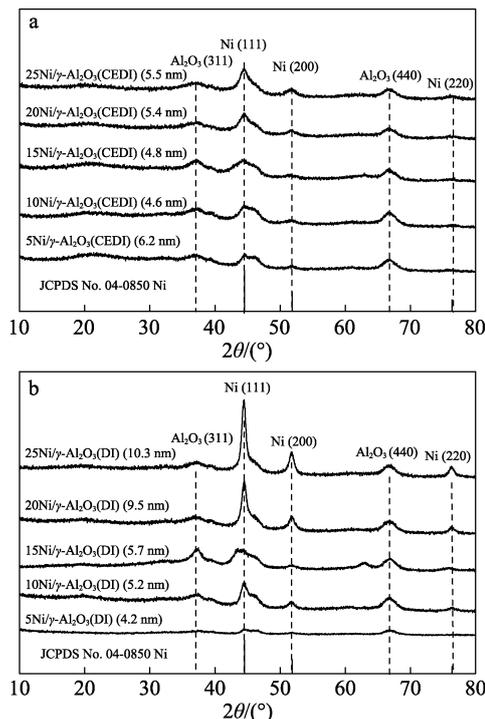
Fig. 8 Bright field (a~c, e), dark field (d) TEM images and Ni particle size distribution diagram (f) of 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)

从图 8a~d 可以看出, Ni 以球形形态高度分散在 γ -Al₂O₃ 载体上, 并且没有大面积的聚集, 这种高度分散的特性对于催化剂的活性至关重要。相比于大面积聚集, 高度分散的 Ni 颗粒可以提供更多的活性位点, 并且有助于提高催化反应的速率。由 8e 可见, 较暗的区域归因于金属 Ni 颗粒的存在, 其晶格间距为 0.209 nm, 归属于 Ni(111)晶面。由

图 8f 可以看出, Ni 颗粒的粒径集中在 2~11 nm 之间, 平均粒径为 5.78 nm。高度分散的 Ni 颗粒和其较小的粒径尺寸提供了更多的比表面积, 这也证明了碱化前体溶液引起了前体和载体之间的静电相互作用。

2.2.4 XRD 分析

图 9 为 Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)和 Ni/ γ -Al₂O₃(DI)样品的 XRD 谱图。



催化剂名称后括号内的粒径尺寸为对应负载的 Ni 纳米粒子的平均粒径

图 9 Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) (a) 和 Ni/ γ -Al₂O₃(DI) (b) 的 XRD 谱图

Fig. 9 XRD patterns of Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) (a) and Ni/ γ -Al₂O₃(DI) (b)

从图 9 可以看出, 所有催化剂含有面心立方萤石结构的 Ni 和 γ -Al₂O₃, 其空间点群分别为 *Fd-3m* 和 *Fm3m*, 即 $2\theta=37.5^\circ$ 、 66.6° 处的衍射峰对应于 γ -Al₂O₃ 立方结构的(311)和(440)面 (JCPDS No. 50-0741); 在 $2\theta=44.5^\circ$ 、 51.8° 、 76.3° 处的衍射峰对应于 Ni 的(111)、(200)、(220)晶面 (JCPDS No. 04-0850), 表明 Ni 纳米粒子很好地负载在 γ -Al₂O₃ 上, 且催化剂还原效果较好, 没有出现 NiO 的衍射峰。通过 XRD 谱图中 $2\theta=44.5^\circ$ 处的(111)晶面衍射, 使用 Scherrer 方程对 5 种 Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)催化剂中 Ni 的粒径进行了估算。结果显示, 5Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)、10Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)、15Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)、20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)、25Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)的 Ni 平均粒径分别为 6.2、4.6、4.8、5.4 和 5.5 nm, 与 TEM 结果基

本吻合。而 5Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、10Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、15Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、20Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、25Ni/ γ -Al₂O₃(DI)的 Ni 平均粒径分别为 4.2、5.2、5.7、9.5、10.3 nm。可以看出, 负载量大时, 与 DI 法相比, CEDI 法制备的 Ni/ γ -Al₂O₃ 负载的纳米 Ni 晶粒尺寸明显更小。此外, 从 XRD 谱图的峰形也可以观察到差异: 5Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、10Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、15Ni/ γ -Al₂O₃(DI)中 Ni 衍射峰呈现宽泛、低矮、无定形状态, 这是小晶粒 Ni 金属的特征。随着负载量的增加, 20Ni/ γ -Al₂O₃(DI)、25Ni/ γ -Al₂O₃(DI)中, 更多的 Ni 金属沉积在载体表面, Ni 金属的特征衍射峰逐渐增强。而 CEDI (图 9a) 制备的 Ni/ γ -Al₂O₃ 中, Ni 的衍射峰均呈宽泛、低矮的峰形。

综上所述, CEDI 制备的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有较小的晶粒尺寸和高度分散的特点。

2.2.5 XPS 分析

图 10 为 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)和 20Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 的 XPS 谱图。

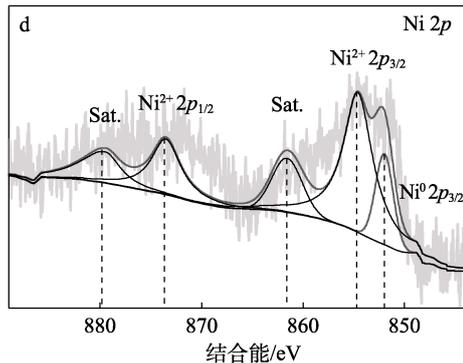
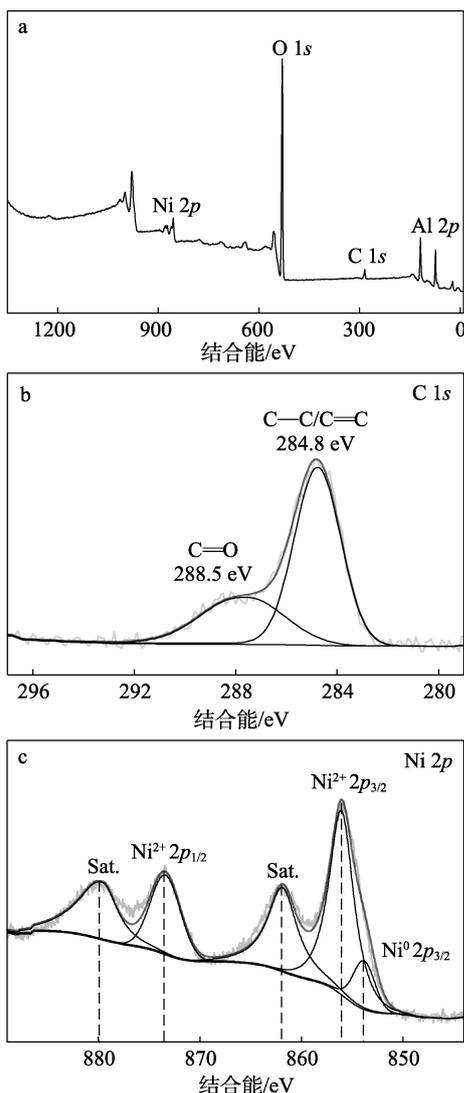


图 10 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)的 XPS 全谱 (a) 及高分辨 C 1s (b)、Ni 2p (c) 谱图; 20Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 的高分辨率 Ni 2p (d) 谱图

Fig. 10 XPS full spectrum (a), high-resolution C 1s (b) and Ni 2p (c) spectra of 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI); High-resolution Ni 2p spectrum (d) of 20Ni/ γ -Al₂O₃(DI)

从图 10a 可以看出, 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)主要元素为 C、O、Al 和 Ni。从图 10b 可见, 结合能为 284.8、288.5 eV 分别对应于 sp^2 C—C/C=C、C=O 物种^[28-29], 这是 XPS 装置中引入的外来烃所致。从图 10c 可见, 以 853.8 eV 为中心的峰归属于 Ni⁰ 的信号, 位于 861.9 和 879.6 eV 处的峰为卫星峰 (Sat.), 位于 873.1 eV 的主峰归属于 NiO 的 Ni²⁺ 2p_{1/2}, 位于 856.5 eV 的主峰归属于与 Al₂O₃ 强烈相互作用的 Ni²⁺ 2p_{3/2}, 即 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)上形成了 NiAl₂O₄ 结构^[29], NiAl₂O₄ 的形成归因于 NiO 和 γ -Al₂O₃ 在煅烧期间的强烈相互作用。从图 10d 可见, 在 20Ni/ γ -Al₂O₃(DI)中, 以 852.0 eV 为中心的峰归属于 Ni⁰ 的信号, 位于 854.6、873.1 eV 的主峰分别归属于 NiO 的 Ni²⁺ 2p_{3/2} 和 Ni²⁺ 2p_{1/2}。结果表明, CEDI 制备的催化剂在 Ni (NiO) 和 Al₂O₃ 之间产生了强烈的相互作用。这种强烈的相互作用使金属氧化物尖晶石与 γ -Al₂O₃ 之间形成了稳定的相互作用, 起到了稳定剂的作用, 可以抵抗活性位点的烧结和结焦等催化剂失活问题^[30]。表面金属 Ni 由 NiO 和 NiAl₂O₄ 还原生成, 为混合烯烃加氢反应提供了适当的活性位点。通过对 XPS 谱图的积分, 得到 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)中 Ni²⁺与 Ni⁰ 的物质的量比为 4.02 : 1, 丰富的 Ni⁰ 在催化加氢反应中起关键作用。值得注意的是, 当还原的样品转移到 XPS 室时, 其暴露在空气中可能导致部分 Ni⁰ 氧化。

2.3 催化剂性能测试

按照 1.3 节实验条件, 考察了 Ni/ γ -Al₂O₃(DI)和 Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)催化 α -烯烃加氢反应, 结果见图 11。

从图 11a 可以看出, 15Ni/ γ -Al₂O₃(DI)对 α -烯烃催化加氢表现出最佳的催化活性, 对十八烯的催化效率为 9666.1 mol/(g·h), 对混合烯烃的催化效率为 6580.9 mol/(g·h), 这一结果符合氢化速率随着直链烯烃碳数的增加而逐渐降低的规律。以十八烯和混

合烯烃为底物, Ni/ γ -Al₂O₃(DI)催化活性由大到小的顺序为 15Ni/ γ -Al₂O₃(DI)>5Ni/ γ -Al₂O₃(DI)>10Ni/ γ -Al₂O₃(DI)>20Ni/ γ -Al₂O₃(DI)>25Ni/ γ -Al₂O₃(DI)。结合 BET (表 2) 和 XRD (图 9) 结果, 孔径在一定程度上影响了催化活性。这是因为, 较大的孔径有助于烯烃分子反应前进入和加氢后离开催化剂的孔隙, 从而提高了催化剂的活性; 同时, 粒径也是影响催化活性的重要因素, 较小的粒径有助于提高催化剂的表面活性。综合分析可知, 影响烯烃催化加氢的两个主要因素是催化剂孔径和 Ni 粒子平均粒径, 其中催化剂孔径的影响更为显著。

从图 11b 看出, 相较于 DI 制备方法, 采用 CEDI 制备的 20Ni/ γ -Al₂O₃ 在催化烯烃加氢反应中表现出更优异的活性。在相同负载量下, CEDI 能够提供更丰富的活性位点, 从而实现了更加高效的催化性能。20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI)对十八烯的催化效率为 19591.3 mol/(g·h), 对混合烯烃的催化效率为 14537.8 mol/(g·h)。原因在于, 首先, CEDI 通过控制电荷的引入和分散, 可以使活性组分更均匀地分布在载体表面, 提高活性位点的数量和暴露度, 从而增强催化剂的反应活性; 其次, CEDI 通过调节 γ -Al₂O₃ 表面酸碱性, 利用电荷增强效应调控了 Ni 和载体间的相互作用, 优化了活性组分的分散度和稳定性。

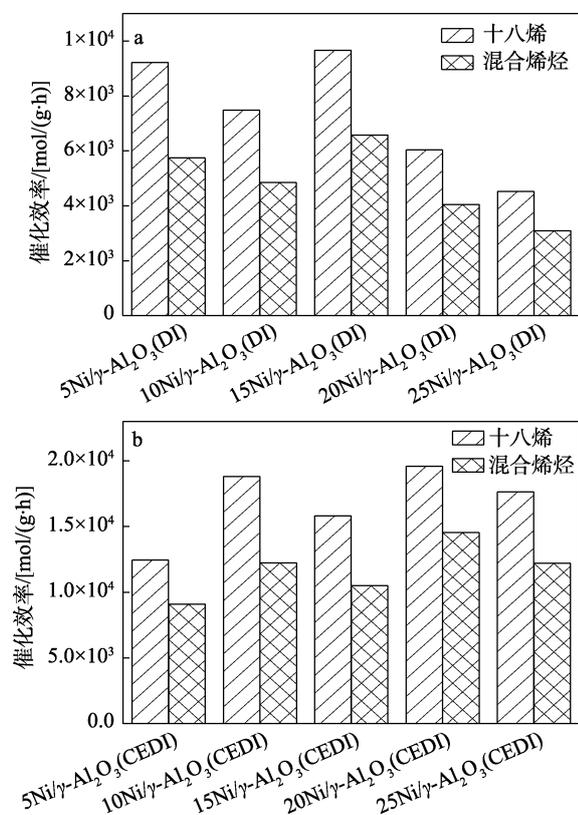


图 11 Ni/ γ -Al₂O₃(DI) (a) 和 Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) (b) 催化 α -烯烃加氢反应的性能

Fig. 11 Catalytic properties of Ni/ γ -Al₂O₃(DI) (a) and Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) (b) for α -olefin hydrogenation

3 结论

本文探究了 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的孔径和混合烯烃粒径之间的关系对催化剂活性的影响, 考察两种不同方法 (DI 和 CEDI) 制备的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化十八烯和混合烯烃加氢反应的性能。得出如下结论:

(1) 催化剂孔径显著大于混合烯烃的平均粒径 (2.17 nm), 能有效降低烯烃进入催化剂孔道的阻力, 消除内扩散的影响, 进而提升催化剂的催化活性。

(2) 在反应温度为 120 °C、反应压力为 3 MPa、反应时间为 5~10 min 的条件下, 15Ni/ γ -Al₂O₃(DI) 对十八烯和混合烯烃的催化效率分别为 9666.1 和 6580.9 mol/(g·h); 与之相比, 20Ni/ γ -Al₂O₃(CEDI) 的催化活性提高了 1 倍多, 对十八烯和混合烯烃的催化效率分别为 19591.3 和 14537.8 mol/(g·h)。

(3) CEDI 制备的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂高催化活性归因于, CEDI 通过调节 γ -Al₂O₃ 表面酸碱性, 利用电荷增强效应调控了活性组分 (Ni) 与载体 (γ -Al₂O₃) 之间的相互作用。这种强相互作用使金属 Ni 能够均匀地分散在载体上, 减小了 Ni 颗粒粒径的尺寸, 实现了更高的金属负载量, 并优化了活性组分的分散度和稳定性。

通过 CEDI 制备 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 对混合长链烯烃的催化加氢反应在实际工业生产中的应用具有指导作用。本文可以为进一步优化催化剂性能以及推动相关工业应用提供支持。

参考文献:

- [1] LI Q, ZHANG Y T, WEN Z X, *et al.* An evacuated receiver partially insulated by a solar transparent aerogel for parabolic trough collector[J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 214: 112911.
- [2] QIU Y, ZHANG Y T, LI Q, *et al.* A novel parabolic trough receiver enhanced by integrating a transparent aerogel and wing-like mirrors[J]. *Applied Energy*, 2020, 279: 115810.
- [3] ZHANG Y, ZHENG X, HE M G, *et al.* Speed of sound in methyl caprate, methyl laurate, and methyl myristate: Measurement by Brillouin light scattering and prediction by Wada's group contribution method[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(11): 9502-9509.
- [4] HE B, MARTIN V, SETTERWALL F. Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials[J]. *Energy*, 2004, 29(11): 1785-1804.
- [5] WU S M, FANG G Y, CHEN Z. Discharging characteristics modeling of cool thermal energy storage system with coil pipes using *n*-tetradecane as phase change material[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2012, 37: 336-343.
- [6] TAO Y B, HE Y. A review of phase change material and performance enhancement method for latent heat storage system[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 93: 245-259.
- [7] ARANDA D, ÁGUEDA V I, DELGADO J A, *et al.* Modelling of the separation of long-chain normal paraffins from kerosene in a simulated moving bed process: Effect of the desorbent[J]. *Adsorption*, 2020, 26(2): 317-327.
- [8] SHI Y L (石玉林), LI D D (李大东), XI Y B (习远兵), *et al.* Dynamic models of the olefin hydrosaturation reactions in FCCN[J]. *Acta Petroli Sinica (石油学报)*, 2011, 27(1): 1-4.

(下转第 2299 页)