

水热法制备 Ni/CeO₂-Al₂O₃ 及 催化乙炔选择性加氢

王颖侠¹, 潘柳依^{1*}, 苏涛², 李冬^{1*}, 牛梦龙³, 李稳宏¹

(1. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710127; 2. 陕西延长石油延安能源化工有限责任公司, 陕西 延安 727500; 3. 西安石油大学 化学化工学院, 陕西 西安 710065)

摘要: 首先, 采用水热法制备了不同 CeO₂ 质量分数 ($x\%$) 的 $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体; 然后, 采用初湿浸渍法制备了 Ni 质量分数为 2% 的 Ni/ $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, 以乙炔选择性加氢制乙烯反应为探针反应, 结合 XRD、SEM、H₂-TPR、BET、XPS、NH₃-TPD、TG 评价了 Ni/ $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化性能。结果表明, Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 表现出最佳的催化性能, 在 280 °C 下, 乙炔转化率为 99.7%, 乙烯选择性为 94.9%。Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 具有最大的比表面积 (164.2 m²/g) 和孔径 (7.2 nm), 适当的氧空位含量 [9.2%, 即 Ce³⁺峰面积/(Ce³⁺峰面积+Ce⁴⁺峰面积), 下同]。CeO₂ 的添加减弱了 Ni/Al 的强相互作用, 减少了惰性 NiAl₂O₄ 尖晶石相的生成, 有效提升了催化剂的活性、选择性和稳定性。在 30 h 的反应时间内, 乙炔转化率降至 90.0%, 原因在于反应过程中造成的炭沉积降低了 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的比表面积 (151.5 m²/g) 和孔径 (6.6 nm)。

关键词: 催化剂; 复合载体; 乙炔加氢; 乙烯选择性; NiAl₂O₄ 尖晶石相; 催化技术

中图分类号: TQ423.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 11-2472-07

Preparation of Ni/CeO₂-Al₂O₃ by hydrothermal method and its catalytic selective hydrogenation of acetylene

WANG Yingxia¹, PAN Liuyi^{1*}, SU Tao², LI Dong^{1*}, NIU Menglong³, LI Wenhong¹

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710127, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Yanchang Petroleum Yan'an Energy & Chemical Co., Ltd., Yan'an 727500, Shaanxi, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Abstract: $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supports with different CeO₂ mass fraction ($x\%$) were firstly synthesized by hydrothermal method, and Ni/ $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ with a mass fraction of 2% Ni was then prepared by initial wet impregnation method. The catalytic performance of Ni/ $x\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ on the selective hydrogenation of acetylene to ethylene was evaluated by XRD, SEM, H₂-TPR, BET, XPS, NH₃-TPD and TG. The results showed that Ni/5CeO₂-Al₂O₃ exhibited excellent catalytic performance with an acetylene conversion of 99.7% and ethylene selectivity of 94.9% at 280 °C. Ni/5CeO₂-Al₂O₃ exhibited the largest specific surface area (164.2 m²/g) and pore size (7.2 nm), as well as the appropriate oxygen vacancy content [9.2%, calculated by Ce³⁺ peak area/(Ce³⁺ peak area+Ce⁴⁺ peak area), the same below]. The addition of CeO₂ weakened the strong Ni/Al interaction, reduced the formation of inert NiAl₂O₄ spinel phase, and effectively improved the activity, selectivity and stability of the catalyst. Within 30 h, the acetylene conversion decreased to 90.0%, which was attributed to the carbon deposition during the reaction process reduced the specific surface area (151.5 m²/g) and pore size (6.6 nm) of Ni/5CeO₂-Al₂O₃.

Key words: catalysts; composite supports; acetylene hydrogenation; ethylene selectivity; NiAl₂O₄ spinel phase; catalysis technology

收稿日期: 2023-10-25; 定用日期: 2023-12-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230907

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21978237); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2021JLM-19); 陕西省重点研发计划项目 (2022GY-154); 陕西省创新能力支撑计划项目 (2020TD-028); 陕西省教育厅专项计划项目 (20JK0842)

作者简介: 王颖侠 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 3240716430@qq.com. 联系人: 潘柳依 (1990—), 女, 讲师, E-mail: panliuyi@nwu.edu.cn; 李冬 (1981—), 男, 教授, E-mail: lidong@nwu.edu.cn.

石脑油蒸汽裂解是乙烯生产的主要途径之一, 来自蒸汽裂解器的乙烯流是聚乙烯产品和其他关键聚合物的基石^[1]。乙烯流中含有的微量乙炔会毒化后续生产聚乙烯所用的催化剂, 因此, 利用高活性的催化剂选择性将乙炔加氢制成乙烯十分必要^[2-3]。Ni 基催化剂因具有较低的成本以及一定的氢解离能力被广泛应用于炔烃加氢反应^[4-7]。使用浸渍法制备 Al₂O₃ 负载活性金属 Ni, 容易导致 Ni 颗粒的团聚, 并生成不易被还原且没有催化活性的 NiAl₂O₄ 尖晶石相, 从而导致有效的活性位点减少。因此, 如何进一步对 Ni 基催化剂改性, 以提高反应活性和选择性是目前关注的热点问题^[8-9]。常用的改性策略包括调整组成、调控配位环境、复合载体、添加促进剂等。其中, 载体的改性已被证明是一种有效的方法, 因为金属-载体之间的相互作用会导致界面电荷转移、金属结构改变、分子吸附调变等现象, 进而影响催化剂的活性、选择性及稳定性。

Al₂O₃ 是工业上常用的载体, 具有较高的比表面积和热稳定性, 但其表面酸性较强, 容易产生副产物^[10]。CeO₂ 作为一种碱性氧化物, 通常是催化剂表面电子和结构促进剂, 通过增强催化剂表面稳定性、改善物种的储存和释放来提升催化性能^[11]。将 CeO₂ 引入 Al₂O₃ 中形成复合载体不仅可改善 Al₂O₃ 表面酸性问题, 还使复合载体具有优异的催化和抗烧结性能。PROFETI 等^[12]考察了贵金属改性的 Ni/CeO₂-Al₂O₃ 催化剂对乙醇和甘油水蒸气重整反应的催化活性。结果表明, CeO₂ 分散在 Al₂O₃ 上, 阻止了非活性 NiAl₂O₄ 的形成, 增加了乙醇和甘油的转化率并减少了焦炭的形成。DING 等^[13]制备了 Al₂O₃-CeO₂ 复合负载型 Ni 催化剂。结果表明, CeO₂ 与 Al₂O₃ 的结合抑制了 Ni 物种的进入, 增加了 Ni 物种的数量, 促进了 NiO 在 Al₂O₃-CeO₂ 表面的分散。此外, CeO₂ 的加入增强了 NiO-CeO₂ 的相互作用, 减弱了 NiO-Al₂O₃ 的相互作用, 促进了 NiO 的还原和活性金属 Ni 的形成, 最终提高了催化甲烷合成天然气 (SNG) 的催化活性和抗积炭性能。

本文拟通过简单的水热法制备 Ni/CeO₂-Al₂O₃ 负载型催化剂, 并在固定床反应器上对该催化剂进行评价, 结合 XRD、H₂-TPR、SEM、BET、XPS、NH₃-TPD 表征手段, 深入探究 CeO₂ 的引入对催化剂微观形态和催化性能的影响。以期进一步考察 Al₂O₃-CeO₂ 载体对乙炔选择性加氢反应的影响, 为此类催化剂的制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Ni(NO₃)₂·6H₂O (质量分数>98%)、Ce(NO₃)₂·6H₂O

(质量分数>99%)、Al(NO₃)₃·9H₂O (质量分数>99.99%)、尿素 (质量分数>99%)、西安凡星生物科技有限公司; N₂ (体积分数>99.99%)、H₂ (体积分数>99.99%)、混合气 (H₂、C₂H₄、C₂H₂、N₂, 体积分数分别为 10.0%、20.0%、0.5%、69.5%), 陕西快特气体设备有限公司; 去离子水, 自制。

Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; AutoChem II 2920 型程序升温化学吸附分析仪、ASAP 2460 型全自动比表面积及孔径分析仪 (BET), 美国 Micromeritics 仪器公司; Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; K-Alpha+ 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; TGA/SDT-Q600 型热重测试分析仪 (TG), 美国 TA 仪器公司; GC9790 II 型在线气相色谱仪, 浙江福立分析仪器股份有限公司; 常压固定床石英管反应器, 天津同远恒力科技有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 xCeO₂-Al₂O₃ 复合载体的制备

采用水热法制备 xCeO₂-Al₂O₃ 复合载体。首先, 将 14.7168 g (39.23 mmol) Al(NO₃)₃·9H₂O、0.2729 g (0.63 mmol) Ce(NO₃)₃·6H₂O 和 5 g 尿素加入到 33.4 mL 去离子水中, 升温到 40 °C 超声 (功率 3.2 kHz) 分散 0.5 h 后得到分散均匀的混合溶液; 然后, 将混合溶液转移到具有聚四氟乙烯内衬的反应器中, 于 150 °C 烘箱中加热 12 h, 所得样品用去离子水洗涤至中性; 最后, 在 120 °C 烘箱中干燥 12 h, 在 550 °C 马弗炉中煅烧 4 h, 升温速率为 5 °C/min, 得到 CeO₂ 质量分数为 5% 的复合氧化物, 记为 5CeO₂-Al₂O₃。

调整 Ce(NO₃)₃·6H₂O 的加入量, 其他条件不变, 制备 CeO₂ 质量分数分别为 0%、3%、7%、10% 的复合氧化物 (xCeO₂-Al₂O₃), 记为 Al₂O₃、3CeO₂-Al₂O₃、7CeO₂-Al₂O₃、10CeO₂-Al₂O₃。

1.2.2 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 催化剂前驱体 (NiO/xCeO₂-Al₂O₃) 的制备

采用初湿浸渍法制备 Ni 质量分数为 2% 的 NiO/xCeO₂-Al₂O₃ (x=3、5、7、10) 催化剂, 以 NiO/5CeO₂-Al₂O₃ 的制备为例, 具体步骤为: 将 0.2144 g (0.74 mmol) Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶解于 1.4 mL 去离子水中, 然后加入 2.0000 g 5CeO₂-Al₂O₃, 升温到 40 °C, 超声 (功率 3.2 kHz) 分散 1 h 后浸渍 12 h。最后, 在 120 °C 烘箱中干燥 3 h, 在马弗炉中 500 °C 下煅烧 4 h, 升温速率为 5 °C/min, 得到 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 催化剂前驱体 (NiO/5CeO₂-Al₂O₃), 研碎过 30~50 目筛, 备用。

将 xCeO₂-Al₂O₃ 替换为 Al₂O₃, 其他条件不变, 制备的催化剂前驱体记为 NiO/Al₂O₃。

1.3 催化剂表征

催化剂前驱体的还原性测试：在程序升温化学吸附分析仪上采用 H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR)，具体步骤为：称取 40 mg 样品置于 U 型石英管中，以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 800 °C 干燥预处理，He 气流 (50 mL/min) 吹扫 1 h，冷却至 50 °C，通入 H₂ 体积分数为 10% 的 H₂/Ar 混合气 (50 mL/min) 0.5 h，待基线稳定后，样品在 H₂ 体积分数为 10% 的 H₂/Ar 气流中以 10 °C/min 的升温速率升至 800 °C 脱附，用气相色谱仪 TCD 检测器检测还原气体。XRD、SEM、BET、XPS、NH₃-TPD、TG 测试样品均为还原后催化剂，即 Ni/xCeO₂-Al₂O₃。XRD 表征：采用 Cu K_α (λ=0.1541 nm) 光源，扫描范围 10°~80°，扫描速率 10 (°)/min。SEM 测试：通过 SEM 观察催化剂的形貌特点。BET 测试：N₂ 气氛，测量前样品在 300 °C 脱气。XPS 测试：单 Al K_α 辐射光 (1486.6 eV) 和全谱通能 150 eV，步长 1 eV，高分辨谱通能 50 eV，步长 0.1 eV，结合能用不定碳校准 (C 1s, 284.8 eV)。NH₃-TPD 性能测试：在程序升温化学吸附分析仪上进行，具体步骤为：称取 100 mg 样品置于反应管中，以 10 °C/min 从室温升至 50 °C 干燥预处理，He 气流 (30 mL/min) 吹扫 1 h，冷却至 50 °C，通入 NH₃ 体积分数 10% 的 NH₃/He 混合气 (30 mL/min) 1 h 至饱和，切换 He 气流 (30 mL/min) 吹扫 1 h 除去表面弱的物理吸附 NH₃，最后在 He 气氛下以 10 °C/min 的升温速率升至 800 °C 脱附，用气相色谱仪 TCD 检测器检测脱出气体。TG 测试：在 N₂ 气氛下以 10 °C/min 的升温速率测试催化剂热解失重的变化过程。

1.4 催化剂性能评价

乙炔选择性加氢反应是在常压固定床石英管反应器 (直径 6 mm) 上进行的。将 0.1 g 催化剂前驱体 (30~50 目) 与 0.5 g 石英砂装入石英管反应器中，在 450 °C 的 H₂ 气流 (10 mL/min) 中原位还原 2 h 得到还原后催化剂 Ni/xCeO₂-Al₂O₃，冷却到 180 °C 时，以 200 mL/(min·g) 的空速将反应物流 (H₂、C₂H₄、C₂H₂、N₂，体积分数分别为 10.0%、20.0%、0.5%、69.5%) 引入反应器，以 10 °C/min 的速率升温至 280 °C。出口气体采用在线气相色谱仪进行定量分析，毛细管柱 (50 m×0.32 mm×10.00 μm)，载气为 N₂。采用公式 (1)、(2) 计算乙炔转化率和乙烯选择性，得到竞争性加氢数据。

$$\text{乙炔转化率} / \% = \frac{C_2H_2_{in} - C_2H_2_{out}}{C_2H_2_{in}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{乙烯选择性} / \% = \left(1 - \frac{C_2H_6_{out}}{C_2H_2_{in} - C_2H_2_{out}} \right) \times 100 \quad (2)$$

式中：C₂H₂_{in} 与 C₂H₂_{out} 分别表示原料气中乙炔的体积分数与反应后混合气中乙炔的体积分数，%；C₂H₆_{out}

表示反应后混合气中副产物乙烷的体积分数，%。需要注意的是：(1) 竞争加氢过程中乙烯体积分数的变化很难准确量化，因此，使用乙烷的体积分数来计算选择性；(2) 如果原料气中乙烯被过氧化成乙烷^[14]，则选择性可能是负数。

1.5 催化剂稳定性测试

在与催化剂评价实验相同的常压固定床石英管反应器上分别对 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 进行长达 30 h 的稳定性测试实验，探究 CeO₂ 的添加对催化剂稳定性的影响。

对反应 30 h 后的 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 催化剂进行失活原因探究。通过 TG 测试新鲜与反应 30 h 后 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 催化剂的质量损失规律，并通过 BET 分析两种催化剂的比表面积和孔径变化。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 的 XRD 谱图。

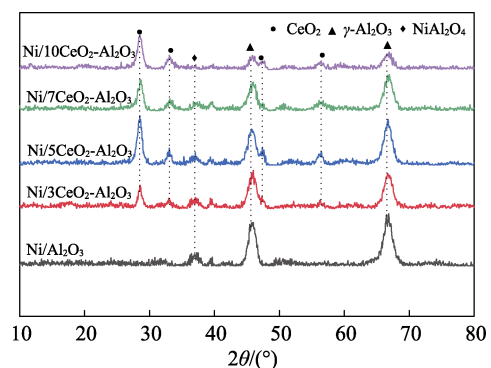


图 1 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of Ni/Al₂O₃ and Ni/xCeO₂-Al₂O₃

从图 1 可以看出，2θ=45.8°和 66.7°的特征峰归属于 γ-Al₂O₃ 的 (200) 和 (220) 晶面；2θ=28.6°、33.1°、47.5°和 56.4°的特征衍射峰归属于 CeO₂ 的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面^[15]，2θ=37.1°的弱峰归属于 NiAl₂O₄ 尖晶石相^[16]。图中并未发现 Ni 的特征峰，这可能由于 Ni 的负载量较小且分布均匀所致。通过对比 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 可以看出，加入 CeO₂ 后 NiAl₂O₄ 的峰明显减小，说明 CeO₂ 的引入削弱了 Ni 与 Al₂O₃ 之间的相互作用，减少了焙烧过程中 NiAl₂O₄ 尖晶石相的形成。

2.2 H₂-TPR 分析

H₂-TPR 用于测试 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 前驱体 (NiO/xCeO₂-Al₂O₃) 样品可能被还原的程度，并对其反应性能进行预测。300~500 °C 之间的宽信号与 NiO 还原为金属 Ni 有关，408 °C 的峰归因于小颗粒 CeO₂ 和表面 Ce 原子的还原^[17]。图 2 为 NiO/Al₂O₃

和 NiO/xCeO₂-Al₂O₃ 的 H₂-TPR 曲线。

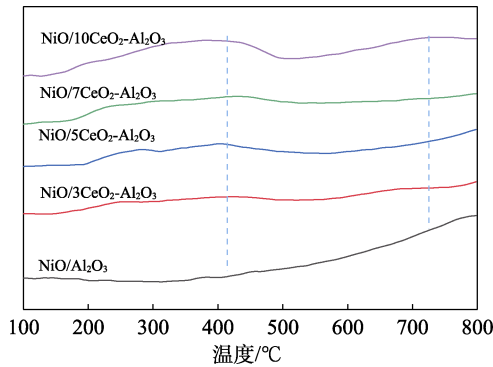
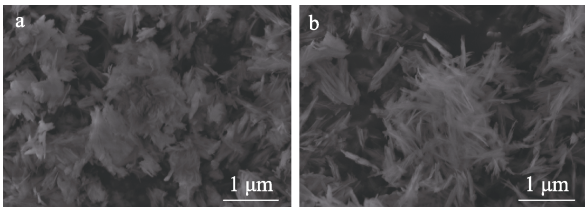


图 2 NiO/Al₂O₃ 和 NiO/xCeO₂-Al₂O₃ 的 H₂-TPR 曲线
Fig. 2 H₂-TPR curves of NiO/Al₂O₃ and NiO/xCeO₂-Al₂O₃

从图 2 可以看出, CeO₂ 对 NiO 的还原有显著影响。与未添加 CeO₂ 相比, CeO₂ 加入后 NiO 还原程度更高, 说明 CeO₂ 的添加减弱了 Ni/Al 之间的相互作用, 增强了 Ce-Al 载体之间的作用。未添加 CeO₂ 的催化剂中 NiO 在 400 °C 很难被还原, 可能是因为 NiAl₂O₄ 尖晶石相需要在更高温度才能被还原。

2.3 SEM 分析

图 3 为 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的 SEM 图。图 4 为 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的 EDS 图。



a—Ni/Al₂O₃; b—Ni/5CeO₂-Al₂O₃

图 3 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of Ni/Al₂O₃ and Ni/5CeO₂-Al₂O₃

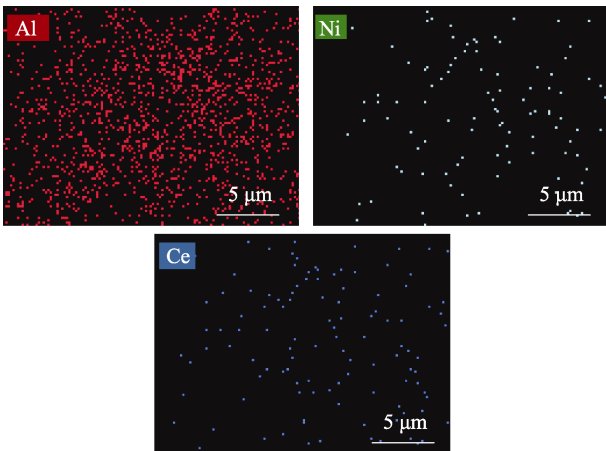


图 4 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的 EDS 图
Fig. 4 EDS spectra of Ni/5CeO₂-Al₂O₃

从图 3 可以看出, Ni/Al₂O₃ 呈花瓣状 (图 3a), Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 则呈纳米棒状结构 (图 3b), 这与文

献报道结果相吻合^[18-19]。从图 4 也可看出, Ni、Ce 分散性较好且没有团聚现象, 表明 CeO₂ 的添加使得催化剂的活性组分更为分散, 活性位点暴露更多。

2.4 BET 分析

表 1 为 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 的 BET 数据。

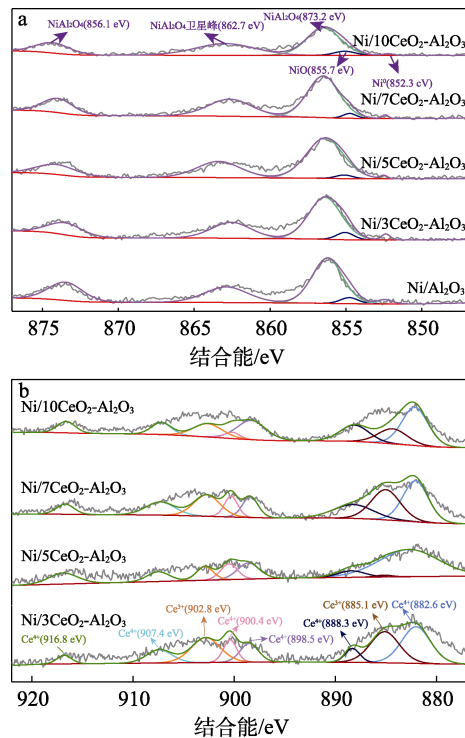
表 1 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 的 BET 数据
Table 1 BET data of Ni/Al₂O₃ and Ni/xCeO₂-Al₂O₃

催化剂样品	比表面积/(m ² /g)	孔容/(cm ³ /g)	孔径/nm
Ni/Al ₂ O ₃	159.2	0.237	6.2
Ni/3CeO ₂ -Al ₂ O ₃	160.3	0.307	7.0
Ni/5CeO ₂ -Al ₂ O ₃	164.2	0.318	7.2
Ni/7CeO ₂ -Al ₂ O ₃	144.0	0.285	6.5
Ni/10CeO ₂ -Al ₂ O ₃	134.3	0.234	5.7

从表 1 可以看出, 随着 CeO₂ 质量分数的增加, 样品的比表面积和孔径均呈现出先增加后减小的趋势; 当 CeO₂ 质量分数为 5% 时, Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的比表面积和孔径均最大, 分别为 164.2 m²/g 和 7.2 nm; 当 CeO₂ 质量分数为 10% 时, 催化剂的比表面积和孔径分别降至 134.3 m²/g 和 5.7 nm, 说明过量的 CeO₂ 会引起颗粒聚集, 堵塞孔道, 导致比表面积和孔径的减小。

2.5 XPS 分析

图 5 为 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 的 Ni 2p、Ce 3d 高分辨 XPS 谱图。



a—Ni 2p 高分辨 XPS 谱图; b—Ce 3d 高分辨 XPS 谱图

图 5 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of Ni/xCeO₂-Al₂O₃

从图 5 可以看出, 在 Ni 2p 高分辨 XPS 谱图中 (图 5a), 结合能 856.1 和 873.2 eV 处出现两个尖峰, 并伴随着 862.7 eV 处剧烈振荡的卫星峰, 表明 NiAl₂O₄ 物种的存在^[20-21]。对比发现, 随着 CeO₂ 质量分数的增加, 归属于 NiAl₂O₄ 尖晶石的峰面积逐渐减小, 这与 XRD 结果一致, 表明 Ni/Al 相互作用减弱。在结合能 855.7 eV 处的弱峰表明 NiO 的存在; 在 852.3 eV 处观察到归属于 Ni⁰ 物种的弱峰^[22-23], 产生弱峰的原因为 NiAl₂O₄ 尖晶石相的存在使得 Ni²⁺ 还原变得困难, 并且与 Ni/Al₂O₃ 催化剂相比, 添加 CeO₂ 后 Ni 的特征峰向高结合能的方向发生偏移, 这说明 Ni 进入 CeO₂ 晶格引发了晶格畸变, 使得 NiO 不易被还原。在 Ce 3d 高分辨 XPS 谱图中 (图 5b), Ce 3d 位于结合能 882.6、888.3、898.5、900.4、907.4 和 916.8 eV 的峰属于 Ce⁴⁺^[24-25], 885.1 和 902.8 eV 的峰属于 Ce³⁺^[26-27]。据文献报道, Ce⁴⁺ 转变为 Ce³⁺ 的过程总是伴随着氧空位的形成^[28], 这是活性位点锚定的关键因素, Ce³⁺ 峰面积/(Ce³⁺ 峰面积+Ce⁴⁺ 峰面积) 的值被用来评估催化剂的氧空位含量。表 2 为催化剂的氧空位含量数据。可以看出, 氧空位含量从大到小的顺序为: Ni/3CeO₂-Al₂O₃>Ni/7CeO₂-Al₂O₃>Ni/5CeO₂-Al₂O₃>Ni/10CeO₂-Al₂O₃。分析得到 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的氧空位含量为 9.2%, 氧空位提供了表面更多的活性中心。合适的氧空位含量将使 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 具有高的乙炔转化率和乙烯选择性。

表 2 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 的氧空位含量

Table 2 Oxygen vacancy content of Ni/xCeO₂-Al₂O₃

CeO ₂ 质量分数/%	Ni/xCeO ₂ -Al ₂ O ₃	氧空位含量/%
3	Ni/3CeO ₂ -Al ₂ O ₃	27.3
5	Ni/5CeO ₂ -Al ₂ O ₃	9.2
7	Ni/7CeO ₂ -Al ₂ O ₃	24.6
10	Ni/10CeO ₂ -Al ₂ O ₃	2.3

2.6 NH₃-TPD 分析

图 6 为 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 的 NH₃-TPD 曲线。

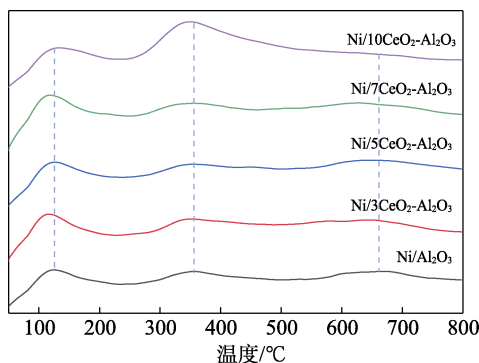


图 6 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 的 NH₃-TPD 曲线
Fig. 6 NH₃-TPD curves of Ni/Al₂O₃ and Ni/xCeO₂-Al₂O₃

从图 6 可以看出, 所有样品在 100~800 °C 范围内都有 3 个强解吸峰, 分别为弱酸、中酸和强酸的解吸峰, Ni/Al₂O₃ 和 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 的峰形相似, 均存在对应于弱酸中心的低温脱附峰 (25~200 °C)、对应于中等酸中心的中温峰 (200~400 °C)、对应于强酸中心的高温峰 (400 °C 以上)^[29]。对比来看, 随着 CeO₂ 质量分数的增加, 所有峰均向更低的温度偏移, 表明酸的强度逐渐变弱。这是因为, CeO₂ 的加入不仅提高了载体表面低中强度碱性位, 而且由于 Ni/Al 强相互作用减弱和 CeO₂ 颗粒的弱酸性而降低了催化剂的强酸性^[30]。

2.7 催化性能分析

图 7 为 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 催化乙炔加氢性能。

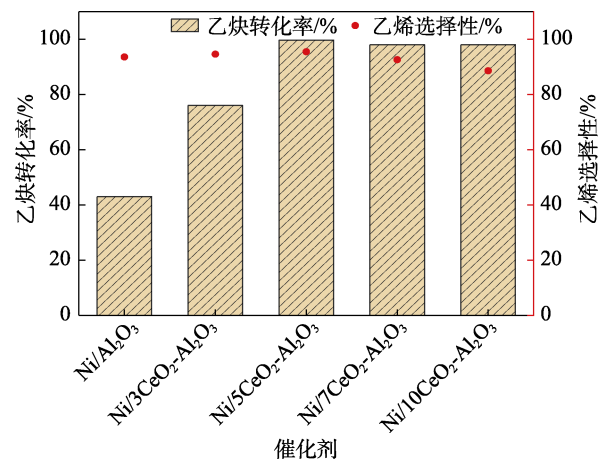


图 7 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 催化性能
Fig. 7 Catalytic performance of Ni/Al₂O₃ and Ni/xCeO₂-Al₂O₃

从图 7 可以看出, 随着 CeO₂ 质量分数的增加, 乙炔转化率逐渐提高后趋于稳定, 乙烯选择性呈现先升高后降低的趋势。当 CeO₂ 质量分数为 5% 时 (Ni/5CeO₂-Al₂O₃), 乙炔转化率和乙烯选择性均达到最大, 分别为 99.7% 和 94.9%。与 Ni/Al₂O₃ (乙炔转化率为 43.0%, 乙烯选择性约为 93%) 相比, CeO₂ 改性催化剂显示出更高的乙炔转化率, 且 CeO₂ 质量分数对催化性能有关键影响。当 CeO₂ 质量分数为 3% 时 (Ni/3CeO₂-Al₂O₃), 乙炔转化率增加到 76.3%; 当 CeO₂ 质量分数为 5% 时 (Ni/5CeO₂-Al₂O₃), 乙炔转化率增加到 99.7%。这与 H₂-TPR 分析结果一致。这是因为, 引入 CeO₂ 后催化剂的还原程度提高, 增加了 Ni 的活性位点, 提高了催化反应活性。然而, CeO₂ 质量分数 >5% 后 (Ni/7CeO₂-Al₂O₃ 和 Ni/10CeO₂-Al₂O₃), 催化剂的比表面积和孔容均降低, CeO₂ 堵塞催化剂孔道, 导致催化表面物种团聚形成晶相颗粒, 影响表面 Ni 物种的分散程度, 进而影响催化剂的反应性能。结合 XPS 结果可知, 合适的氧

空位含量提供了表面更多的活性中心, 增加了金属与反应物质的相互作用, 从而提高了催化剂的活性, 但氧空位含量过高, 可能导致乙炔在催化剂表面的加氢反应过于激烈, 从而降低了乙炔转化为乙烯的选择性。

2.8 催化剂稳定性分析

图 8 为 Ni/Al₂O₃ 和 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 催化剂稳定性考察结果。

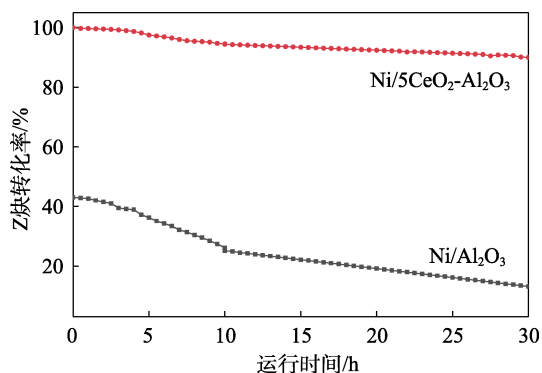


图 8 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 和 Ni/Al₂O₃ 催化稳定性

Fig. 8 Catalytic stability of Ni/5CeO₂-Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃

从图 8 可以看出, 反应 30 h 后, 以 Ni/Al₂O₃ 为催化剂, 乙炔转化率从最初的 43.0% 降低到 13.1%; 以 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 为催化剂, 在持续催化反应 30 h 后, 乙炔转化率从 99.7% 降至 90.0%, 表明 CeO₂ 的添加明显提高了 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的稳定性。

一般来说, 催化剂失活通常归因于中毒、烧结和炭沉积^[31]。图 9 为新鲜和催化乙炔加氢反应 30 h 后 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的 TG 曲线, 表 3 为其 BET 分析结果。

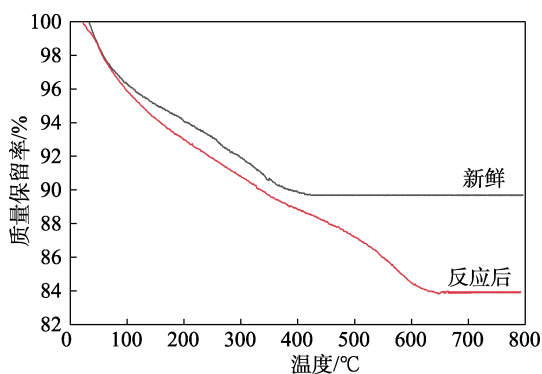


图 9 反应前后 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的 TG 曲线

Fig. 9 TG curves of Ni/5CeO₂-Al₂O₃ before and after reaction

表 3 反应前后 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的比表面积和孔径

Table 3 Specific surface area and pore size of Ni/5CeO₂-Al₂O₃ before and after reaction

催化剂样品	比表面积/(m ² /g)	孔径/nm
新鲜 Ni/5CeO ₂ -Al ₂ O ₃	164.2	7.2
反应后 Ni/5CeO ₂ -Al ₂ O ₃	151.5	6.6

从图 9 可以看出, 随着温度从 20 °C 升高到 800 °C, 新鲜 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 失重率为 10.3%, 而反应 30 h 后的 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 失重率为 16.1%。相比于新鲜催化剂, 反应后催化剂质量损失更大, 这可能是因为 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 在催化反应过程中有炭沉积现象。

从表 3 可以看出, 与新鲜 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 相比, 反应后 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的比表面积 (151.5 m²/g) 和孔径 (6.6 nm) 均下降, 这可能也与积炭的形成有关。综合图 9 和表 3 可以推断, Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 在反应过程中逐渐失活的原因是积炭在 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 孔道中堆积, 阻塞了孔道, 降低了催化剂与反应物之间的接触概率, 最终降低了反应速率。

3 结论

通过简单的水热法制备了 Ni/xCeO₂-Al₂O₃, 结合 XRD、SEM、H₂-TPR、BET、XPS、NH₃-TPD 等表征手段评价催化剂在乙炔加氢制乙烯反应中的性能, 得到如下结论:

(1) CeO₂ 的添加不仅能够提高活性组分在催化剂表面的分散性, 还能通过与 Al₂O₃ 的相互作用, 削弱 Ni/Al 相互作用, 从而抑制 Ni 进入 Al₂O₃ 中形成难以还原的惰性 NiAl₂O₄, 提高活性组分 Ni 的含量。

(2) 通过添加一定量 CeO₂, 可以提高催化剂的比表面积, 控制适量氧空位含量以及较低的强酸性中心, 有效提高了催化剂的催化加氢性能。

(3) CeO₂ 的加入能够提高 Ni/xCeO₂-Al₂O₃ 催化反应中乙炔转化率和乙烯选择性。以 CeO₂ 质量分数为 5% 的 CeO₂-Al₂O₃ 制备的催化剂 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 催化活性最好, 其乙炔转化率为 99.7% 和乙烯选择性为 94.9%。

(4) Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的催化活性下降是炭沉积导致 Ni/5CeO₂-Al₂O₃ 的比表面积和孔径下降。

参考文献:

- [1] HARIBAL V P, CHEN Y, NEAL L, *et al.* Intensification of ethylene production from naphtha via a redox oxy-cracking scheme: Process simulations and analysis[J]. *Engineering*, 2018, 4(5): 714-721.
- [2] RAVANCHI M T, SAHEBDELFAR S, KOMEILI S. Acetylene selective hydrogenation: A technical review on catalytic aspects[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2018, 34(2): 215-237.
- [3] URMES C, SCHWEITZER J M, CABIAC A, *et al.* Kinetic study of the selective hydrogenation of acetylene over supported palladium under tail-end conditions[J]. *Catalysts*, 2019, 9(2): 1-13.
- [4] YAN X L, BAO J H, YUAN C P, *et al.* Gold on carbon and titanium oxides composites: Highly efficient and stable acetylene hydrogenation in large excess of ethylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, 344: 194-201.
- [5] SUN X, LI F F, SHI J J, *et al.* Gold nanoparticles supported on MgO_x-Al₂O₃ composite oxide: An efficient catalyst for selective hydrogenation of acetylene[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 625-633.

- [6] BRIDIER B, JAVIER P R. Cooperative effects in ternary Cu-Ni-Fe catalysts lead to enhanced alkene selectivity in alkyne hydrogenation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(12): 4321-4327.
- [7] ALMISBAA Z, ALJAMA H A, ALMAJNOUNI K. Acetylene semi-hydrogenation on intermetallic Ni-In catalysts: Ni ensemble and acetylene coverage effects from a theoretical analysis[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(11): 7358-7370.
- [8] LI F, ZHAO B, TAN Y F, *et al.* Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ by hydrothermal method supporting copper oxide for the catalytic oxidation of CO and C_3H_8 [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(14): 4739-4751.
- [9] JIANG M H, WANG B W, YAO Y Q, *et al.* A comparative study of $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ support prepared with different methods and its application on $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for sulfur-resistant methanation[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 285: 267-277.
- [10] WANG B W, DING G Z, SHANG Y G, *et al.* Effects of MoO_3 loading and calcination temperature on the activity of the sulphur-resistant methanation catalyst $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 431/432: 144-150.
- [11] LI Y, FENG J T, LI D Q, *et al.* Preparation and characterization of spherical mesoporous $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites with high thermal stability[J]. *Science China Chemistry*, 2011, 54: 1032-1038.
- [12] PROFETI L P R, TICIANELLI E A, ASSAF E M. Production of hydrogen *via* steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(12): 5049-5060.
- [13] DING M Y, TU J Y, WANG T J, *et al.* Bio-syngas methanation towards synthetic natural gas (SNG) over highly active $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ supported Ni catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 134: 480-486.
- [14] GAMA L, RIBEIRO M A, BARROS B S, *et al.* Synthesis and characterization of the NiAl_2O_4 , CoAl_2O_4 and ZnAl_2O_4 spinels by the polymeric precursors method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 483: 453-455.
- [15] MA Y (马源), XIAO Q Y (肖晴月), YUE J R (岳君容), *et al.* CO_x co-methanation over a Ni-based catalyst supported on $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2023, 42(5): 2421-2428.
- [16] RILEY C, RIVA A D L, ZHOU S L, *et al.* Synthesis of Nickel-doped ceria catalysts for selective acetylene hydrogenation[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(5): 1526-1533.
- [17] JIAO Y, ZHANG J W, DU Y M, *et al.* Hydrogen production by catalytic steam reforming of hydrocarbon fuels over Ni/Ce-Al₂O₃ bifunctional catalysts: Effects of SrO addition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(31): 13436-13447.
- [18] MACINA D, PIWOWARSKA Z, TARACH K, *et al.* Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 74: 425-435.
- [19] TANG H J, LI Y F, LIU N, *et al.* A highly-efficient KF-modified nanorod support Zr-Ce oxide catalyst and its application[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(20): 4739-4746.
- [20] DUFRESNE P, PAYEN E, GRIMBLOT J, *et al.* Study of nickel-molybdenum-gamma-aluminum oxide catalysts by X ray photoelectron and Raman spectroscopy. Comparison with cobalt-molybdenum-gamma-aluminum oxide catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1981, 85(16): 2344-2351.
- [21] SALVATI L, MAKOVSKY L, STENCEL J, *et al.* Surface spectroscopic study of tungsten-alumina catalysts using X ray photoelectron, ion scattering, and Raman spectroscopies[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1981, 85(24): 3700-3707.
- [22] PAULY N, YUBERO F, GARCIA-GARCIA F J, *et al.* Quantitative analysis of Ni 2p photoemission in NiO and Ni diluted in a SiO₂ matrix[J]. *Surface Science: A Journal Devoted to the Physics and Chemistry of Interfaces*, 2016, 644: 46-52.
- [23] YANG T, ALMEIDA C M R D, RAMASAMY D, *et al.* A detailed study of Au-Ni bimetal synthesized by the phase separation mechanism for the cathode of low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269: 46-53.
- [24] GAO W, ZHANG Z Y, LI J, *et al.* Surface engineering on CeO₂ nanorods by chemical redox etching and their enhanced catalytic activity for CO oxidation[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(27): 11686-11691.
- [25] CHEN L G, ZHU Y L, ZHENG H Y. Aqueous-phase hydrodeoxygenation of carboxylic acids to alcohols or alkanes over supported Ru catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 351: 217-227.
- [26] FU L, LI Y F, CUI H M, *et al.* Highly stable and selective catalytic deoxygenation of renewable bio-lipids over Ni/CeO₂-Al₂O₃ for *N*-alkanes[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 623: 118-258.
- [27] CHEN T (陈婷), GUAN B (管斌), LIN H (林赫), *et al.* *In situ* DRIFTS study of the mechanism of low temperature selective catalytic reduction over manganese-iron oxides[J]. *Chinese Journal of Catalysis (催化学报)*, 2014, 35(3): 294-301.
- [28] PARASTAEV A, MURAVEV V, OSTA E H, *et al.* Boosting CO₂ hydrogenation *via* size-dependent metal-support interactions in cobalt/ceria-based catalysts[J]. *Nature Catalysis*, 2020, 3: 526-533.
- [29] JIAO Y, ZHANG J W, DU Y M, *et al.* Hydrogen production by catalytic steam reforming of hydrocarbon fuels over Ni/Ce-Al₂O₃ bifunctional catalysts: Effects of SrO addition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(31): 13436-13447.
- [30] MENDEZ F J, PICCOLO L, SOLANO R, *et al.* Promoting effect of ceria on the performance of NiPd/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for the selective hydrogenation of 1,3-butadiene in the presence of 1-butene[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(13): 11165-11173.
- [31] BARTHOLOMEW C H. Mechanisms of catalyst deactivation[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 212(1/2): 17-60.