

## MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备及其催化乙酸临氢酯化反应性能

徐 莹<sup>1,3</sup> 王铁军<sup>\*1,2</sup> 马隆龙<sup>1,2</sup> 张 琦<sup>1,2</sup> 吴创之<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

(<sup>2</sup>中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640)

(<sup>3</sup>中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 采用等体积浸渍的方法制备了 MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系列催化剂, 利用 XRD 和 TPR 手段表征了其结构随 Mo 助剂的添加量和催化剂还原温度的变化, 并考察了在 3 MPa 的氢气压力下, 乙酸催化酯化的反应性能。结果表明, 添加助剂 Mo 有利于 Ni 均匀地分散, 减弱了 Ni 与 Al 之间的相互作用, 抑制了 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石结构的形成, 降低了催化剂的还原温度。催化剂经 600 °C 还原后, NiO 被还原为 Ni<sup>0</sup>。当加入经过 600 °C 还原的催化剂 MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后, 乙酸临氢反应转化率显著提高, 可达 33.2%。在 3 MPa 的氢气压力下, 乙酸反应的途径可能为一部分乙酸被还原得到乙醇, 乙醇与未还原的乙酸发生酯化, 以乙酸乙酯和水为反应产物。

**关键词:** MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂; 改质; 催化转化; 生物油

中图分类号: O614.61\*2; O614.81\*3; O614.3\*1; O643

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)05-0805-07

## MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst: Preparation and Catalytic Activity for Acetic Acid Hydrotreating

XU Ying<sup>1,3</sup> WANG Tie-Jun<sup>\*1,2</sup> MA Long-Long<sup>1,2</sup> ZHANG Qi<sup>1,2</sup> WU Chuang-Zhi<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

(<sup>2</sup>The Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(<sup>3</sup>Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

**Abstract:** MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by the impregnation method. The catalyst samples were characterized by XRD and TPR. The effects of Mo promoter content and the catalyst reducing temperature on hydrotreatment activity of the catalyst were studied under 200 °C and 3 MPa hydrogen pressure using acetic acid as the model compound. The XRD results indicate that the addition of Mo promoter is beneficial to the uniformity of nickel species on the catalyst and decreases the interaction between nickel species and the support which results in the decrease the of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel formation. The addition of Mo promoter also decreases the reducing temperature of the catalyst. After the catalyst of 0.06 MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> being reduced under the atmosphere of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(5/95, V/V), nickel oxide was reduced to Ni<sup>0</sup>. The reaction was promoted obviously upon the addition of the MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst reduced at 600 °C. The Mo-modified Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst reduced at 600 °C displayed the highest activity during the reaction, the conversion of acetic acid reached the highest point of 33.2%. The products included ethyl acetate and water.

**Key words:** MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst; upgrading; catalytic conversion; bio-oil

收稿日期: 2009-01-05。收修改稿日期: 2009-03-24。

国家自然科学基金(No.50776092); 国家自然科学基金重点项目(No.90610035)资助。

\*通讯联系人。E-mail: wangtj@ms.giec.ac.cn

第一作者: 徐莹, 女, 26岁, 博士研究生; 研究方向: 生物质液体燃料及改质的研究。

生物质在隔绝空气或少量供给氧气的条件下,快速热解并迅速冷凝得到的液体产物称之为生物油。由于生物油的产生为非平衡的热化学转化过程,含有大量的有机羧酸(如甲酸、乙酸、丙酸等),导致其稳定性较差、酸性和腐蚀性较强,进而影响生物油的精制<sup>[1,2]</sup>。近年来,科研工作者提出了如加氢脱氧处理<sup>[3]</sup>、生物油蒸汽催化裂解<sup>[3]</sup>、乳化<sup>[5,6]</sup>、水蒸气重整<sup>[7,8]</sup>及生物油酯化<sup>[9,10]</sup>等方法来解决生物油的精制问题。传统生物油加氢处理的压力为 10~20 MPa,需高温、高压及供氢溶剂。生物油的酯化方法是为使生物油的品质有所提升,需要加入较多的添加物(如乙醇)。本文提出了工艺相对简单,利用催化转化提升改质生物油物化性质的新方法。此方法是拟将生物油中部分羧酸类化合物加氢后生成醇类化合物,在催化剂的作用下,让还原得到的醇类物质与未反应的羧酸类化合物发生酯化反应。希望改善生物油的物化性质的同时,以高附加值的酯类物质为目标产物,提高生物油的应用前景。在该思路下的催化转化过程中,催化剂是的关键因素之一。

$\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂广泛地应用于加氢、甲烷化、重整以及加氢裂解等许多重要的工业反应,在某些催化过程中,还显示出与贵金属相当的活性和选择性<sup>[11-13]</sup>。研究表明镍负载量、助剂的添加、还原温度和制备方法等是影响镍催化性能的重要因素<sup>[14-18]</sup>。在以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体制备催化剂时,  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在高温下发生相互作用生成难还原的  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石会影响催化剂的活性。添加适量的助剂,可以提高催化剂的热稳定性,抑制  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石的形成,从而改善  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的反应性能<sup>[19]</sup>。

本工作选取引起生物油酸性较强、且含量较高的乙酸为模型化合物,将  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂应用于其加氢催化酯化反应体系,以乙酸乙酯为目标产物催化乙酸临氢酯化反应。制备了一系列  $\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,利用 X 射线衍射(XRD)、程序升温还原(TPR)等方法对催化剂进行表征,并考察了  $\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂对乙酸临氢催化的反应性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

采用分步等体积浸渍法制备催化剂。称取  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于去离子水中,等体积浸渍  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末(74  $\mu\text{m}$ , 工业品),  $\text{Al}/\text{Ni}$  物质的量比为 90:10。经搅拌、干燥、焙烧,制得  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂。用如上方

法,添加 0.02、0.04、0.06、0.08 和 0.10wt% 钼酸铵于  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,制备得到催化剂  $0.02\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $0.04\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $0.06\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $0.08\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $0.10\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。将  $0.06\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂于  $\text{H}_2/\text{N}_2$ (5%/95%,  $V/V$ ) 的气体环境中进行预还原处理,还原温度分别为 300、400、500、600、700  $^\circ\text{C}$ ,得到的催化剂分别命名为  $\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (300)、 $\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (400)、 $\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (500)、 $\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (600)、 $\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (700)。

### 1.2 催化剂活性评价

乙酸临氢催化反应装置如图 1 所示。

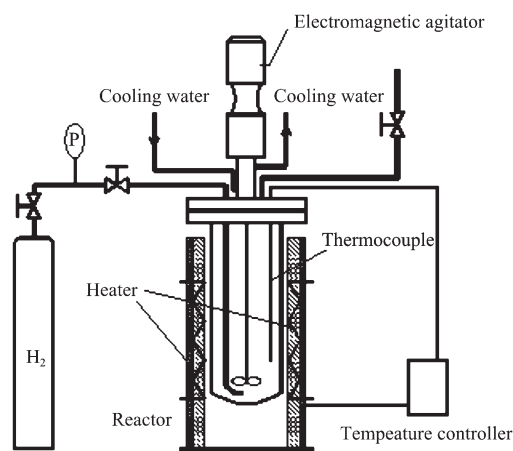


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

在容积为 0.25 L 的高压反应釜中放入 0.5 g 催化剂及 10 mL 乙酸。在用  $\text{H}_2$  置换反应釜中的空气后,调节  $\text{H}_2$  压力为 3.0 MPa,控制反应温度为 200  $^\circ\text{C}$ ,搅拌以消除外扩散作用的影响,反应时间为 2 h。用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定来测定液体产物中乙酸的转化率,评价催化剂的催化性能。

### 1.3 产物分析

采用岛津 GC-2010 气相色谱仪测定模型化合物反应前后的组成。色谱柱为 DB-1HT-30  $\text{m} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.1 \mu\text{m}$ ;进样口温度为 150  $^\circ\text{C}$ ,分流比为 1:10;柱箱温度为程序升温,30  $^\circ\text{C}$  保持 5 min 后,以 25  $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的升温速率加热至 130  $^\circ\text{C}$ ,保持 7 min;FID 检测,检测室温度为 375  $^\circ\text{C}$ ;氮气为载气,压力(32.8 kPa)控制载气流速。在该色谱条件下,选用分析纯乙酸、乙醇和乙酸乙酯为标准物,乙酸异戊酯为内标物,配制 GC 标准溶液并进行标准物 GC 测定。由 GC 结果得出乙醇、乙酸乙酯、乙酸和乙酸异戊酯的出峰时间分别为 4.07、5.09、5.49、10.29 min。以乙酸

异戊酯为内标物,采用内标法,计算出标准物与内标物在峰面积与质量的关联系数,以计算未知体系中,待测物质的质量含量。反应前后液体中的水含量采用瑞士万通 787KFTitrino 卡氏水分仪 (ASTM D1744, GB11146-89) 测量。

#### 1.4 催化剂表征

利用荷兰 XPert Pro MPD X 射线衍射仪测定催化剂的物相结构。采用 Cu K $\alpha$  射线( $\lambda=0.154\ 06\text{nm}$ ), 工作电压(管压)为 40 kV, 工作电流(管流)为 40 mA, 数据采集步长 0.02°, 扫描范围( $2\theta$ ): 5°~90°。

H<sub>2</sub>-TPR 测试在自行组装的程序升温装置上进行, 催化剂用量为 0.5 g, 通入流量为 35 mL·min<sup>-1</sup> 的 5% H<sub>2</sub>-95% N<sub>2</sub>(V/V) 还原气, 升温速度为 5 °C·min<sup>-1</sup>, 终温为 750 °C, 耗氢量在 GC9800 型气相色谱分析仪上分析。TCD 色谱分离柱为 TDX-01(3 m×3 mm), 载气为氮气, 气化温度为 120 °C, 色谱柱箱温度保持恒温为 50 °C, 检测温度为 150 °C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂性能

#### 2.1.1 Mo 含量对 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性能的影响

表 1 为不同 Mo 含量的催化剂催化乙酸临氢酯化活性评价结果。

由表 1 可知, 催化剂的加入对模型化合物乙酸

表 1 不同 Mo 助剂加入量对催化剂活性的影响

Table 1 Effect of Mo promoter content on catalytic activity

Catalyst	Conversion of acetic acid / %
—	1.84
Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.37
0.02MoNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.06
0.04MoNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.99
0.06MoNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.30
0.08MoNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.12
0.10MoNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.02

$T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=3\text{ MPa}$ ,  $t=2\text{ h}$

的转化率有明显提升的作用; 添加了 Mo 助剂的催化剂, 其乙酸的转化率有显著的提高。催化剂中 Mo 助剂的加入, 对其活性产生一定的影响。随着 Mo 含量的增加, 乙酸的转化率显著提高, 催化剂的活性提高; 当 Mo 含量达到 0.06wt% 以后, 随着 Mo 含量的增加, 乙酸的转化率改变不大, 稍有下降的趋势, 说明催化剂的活性也有所降低。

#### 2.1.2 还原温度对 MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性能的影响

表 2 为不同还原温度下催化剂催化乙酸活性评价结果。由表 2 可知, 随着还原温度的提高, 模型化合物乙酸的转化率有较明显的提升。当还原温度为 600 °C 时, 乙酸的转化率最高, 可达 33.20%。由表 2 与表 1 对比可知, Ni 基催化剂是否经过预还原处理及预还原处理的温度均对催化剂的临氢催化乙酸活性有较明显的影响。

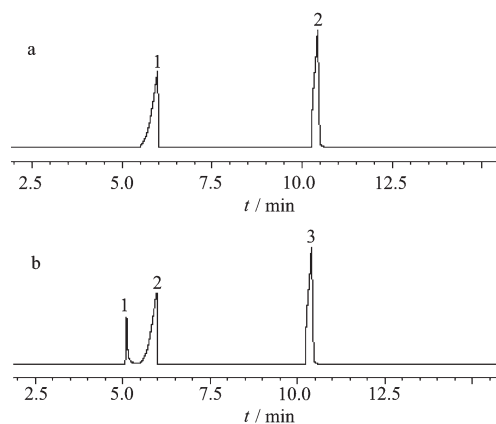
表 2 不同还原温度对催化剂活性的影响

Table 2 Effect of reducing temperature on catalytic activity

Catalyst	Conversion of acetic acid / %
MoNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (300)	21.14
MoNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (400)	24.30
MoNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (500)	26.49
MoNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (600)	33.20
MoNi/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (700)	23.81

$T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P=3\text{ MPa}$ ,  $t=2\text{ h}$

以 MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(600) 为催化剂, 乙酸为反应物临氢改质前后的气相色谱检测结果如图 2 所示。



a: Before hydrotreating; b: After hydrotreating

图 2 临氢改质前后乙酸转化的 GC 图

Fig.2 GC profiles for acetic acid conversion before and after hydrotreating

从图 2(a)可以看出, 在 5.49 min 时的峰 1 为乙酸的特征峰, 峰 2 为内标物乙酸异戊酯的特征峰。从图 2(b)可以看出, 反应后体系中检测到两种特征峰, 即在乙酸的特征峰前, 出现了 5.09 min 的尖峰, 由标准物的标定可以确定该峰为乙酸乙酯的特征峰。由内标法, 以乙酸异戊酯为内标物计算得到乙酸乙酯的质量分数在产物中的质量分数为 17.90%。对反应前后反应器内物质的含水量进行测定, 反应体系的含水量由反应前的 0.13% 增加到反应后的 10.36%。

根据反应前后的反应物和产物的比较, 由于该产物较单一, 推测以乙酸为模型化合物的临氢催化反应过程如图 3 所示。由于反应物只有乙酸, 而产物 GC 检测结果显示产物中除乙酸外有乙酸乙酯的存在。乙酸乙酯一般是由乙酸与乙醇的酯化反应而得到。在体系中由于并未加入乙醇, 那么可以推测乙醇可能是乙酸发生的化学反应的产物。乙酸先发生加氢反应生成乙醇, 乙醇在催化剂的作用下与未被还原的乙酸发生酯化反应, 得到乙酸乙酯, 在这个反应过程中, 伴随有水生成。

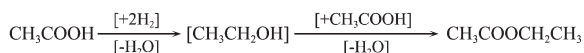


图 3 反应途径

Fig.3 Reaction scheme

已有报道<sup>[20]</sup>, 以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体、CuO 为主要组分、碱土金属或过渡金属氧化物为助剂的催化剂, 可以将单独的乙醛、乙酸乙酯、乙酸或其混合物加氢制备乙醇。关于乙酸与乙醇的酯化反应研究比较多<sup>[21-23]</sup>, 根据文献<sup>[24]</sup>可知, 在乙酸乙酯的制备中, 为了得到高产率的乙酸乙酯, 通常采取乙酸过量的方法来提高乙醇的转化率。当反应温度达到 50 °C, 乙酸与乙醇的物质的量比为 4:1 时, 乙醇的转化率可以达到 99.85%。

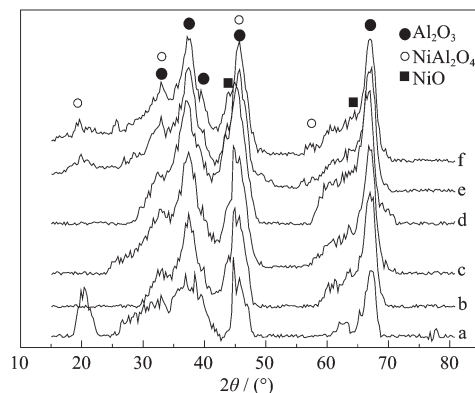
本文以乙酸为原料, 临氢催化酯化后的产物中未能检测到乙醇的存在, 这可能是因为乙酸的含量在体系中严重过量, 乙醇与乙酸的酯化反应可能进行得较彻底, 乙醇的转化率达 99% 以上。所以在产物中 GC 的检测图中, 只出现了乙酸与乙酸乙酯的特征峰而没有乙醇峰。

在下一步工作中, 我们将活性较高的临氢催化酯化催化剂应用于复杂生物油提升改质的反应中, 以此反应途径为基础进一步讨论生物油临氢催化酯化的过程中可能发生的化学反应。

## 2.2 催化剂 XRD 表征

### 2.2.1 不同 Mo 含量对 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂物相结构的影响

图 4 为不同 Mo 含量 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂的 XRD 图。可见, 各催化剂在  $2\theta$  为 67.3°、46.2°、37.3° 均出现了归属于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体的衍射峰。NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的衍射峰与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰极为相近, 但是 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的衍射峰的衍射角略小, 其强衍射峰出现在 37° 附近, 而  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的强衍射峰出现在 67° 附近。



(a) Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b) 0.02MoNi/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (c) 0.04MoNi/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;  
(d) 0.06MoNi/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (e) 0.08MoNi/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (f) 0.10MoNi/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 4 不同 Mo 含量催化剂的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of catalysts samples with different Mo contents

从图 4(a)可以看出, 催化剂 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  在 20.5°, 33.2° 和 44.6° 处出现较明显的衍射峰, 可归属为 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 和 NiO 晶体的衍射峰。从图 4(b)可以看出, 当催化剂加入 Mo 助剂后, 20.5° 处的衍射峰消失, 33.2° 和 44.6° 两处衍射峰的峰高有所降低, 峰宽有所增加。比较图 4 中不同 Mo 含量的催化剂 XRD 图, 以图 4(d) 在该 3 处的衍射峰最为弥散, 此时 Mo 的添加量为 0.06wt%。当 Mo 的含量进一步增加时, 33.2° 与 44.6° 处的衍射峰又有渐强的趋势, 且 20.5° 处又重新出现了衍射峰。

由图 4 对各催化剂的 XRD 图的比较, 可以推测出在未加入 Mo 助剂的 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中, Ni 易于与  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  形成 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石结构, NiO 结晶度较高, 晶粒较大。当加入 Mo 助剂后, 催化剂中的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石与 NiO 晶体结构的衍射峰明显减弱, 而且随着 Mo 含量的增加, 该衍射峰先逐渐变弱后又逐渐变强, 以 Mo 的添加量为 0.06wt% 时, 该衍射峰为最弱。由此可以推论出催化剂中添加助剂 Mo 后, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石与 NiO 晶体的晶粒有所变小, 结晶程度降低, 以 Mo 的添加量为 0.06wt% 时, NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石与 NiO 晶体的晶粒最小, 结晶度最低。与表 1 中不同催化剂的活性进行对比可以看出, 当 Mo 的添加量在 0.06wt% 时, 其临氢催化酯化活性为最高。这可以说明当催化剂中 Ni 基化合物的晶粒为最小时, 其临氢催化酯化活性最高。

已有研究表明, 制备方法、载体性质、助剂的加入等因素对氧化物在载体表面的单层分散阈值有一定的影响<sup>[25-28]</sup>。许珊等<sup>[29]</sup>采用浸渍法制备 10%Ni/ $\gamma\text{-}$

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 其 XRD 衍射中也出现了明显的 NiO 衍射峰, 即 NiO 物种在催化剂中的结晶度较高。张玉芬等<sup>[30]</sup> 指出, 在 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系中加入 MgO 和 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 助剂促进了 NiO 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上的分散, 增大其分散阈值, 抑制还原后 Ni 晶粒长大。雷经新等<sup>[31]</sup> 提出 Mo 改性后的 Ni-B/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂热稳定性增强, 催化糠醛加氢活性提高, 催化剂比表面积较大, 可以使合金催化剂高度分散在载体上从而暴露更多的活性中心, 避免了颗粒的聚集。有文献<sup>[32]</sup> 解释, 将稀土元素引入 Ni-B 合金中能够显著提高非晶态合金催化剂的热稳定性, 主要是由于稀土元素与催化剂合金存在相互作用, 原子半径较大的稀土金属与合金催化剂存在相互作用, 原子半径较大的稀土元素降低了 Ni 原子的扩散速度, 使原子不易聚集, 有阻碍结晶的作用。本文将 Mo 助剂加入到 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中而提高催化剂的反应活性, 与文献<sup>[32]</sup> 报道的原因相似, Mo 助剂的作用与稀土元素的作用相似。Mo 的原子半径(0.139 nm)大于 Ni(0.124 nm)的半径, 从而降低了 Ni 原子的扩散速度, 使原子不易聚集从而阻碍了结晶作用, 有助于活性中心分散在载体上, 提高反应活性。

### 2.2.2 还原温度对 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂物相结构的影响

图 5 是 0.06MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在不同还原温度下的 XRD 图。由图 5 可以发现各催化剂仍在  $2\theta$  为 67.3°、46.2°、37.3°附近存在归属于  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰。

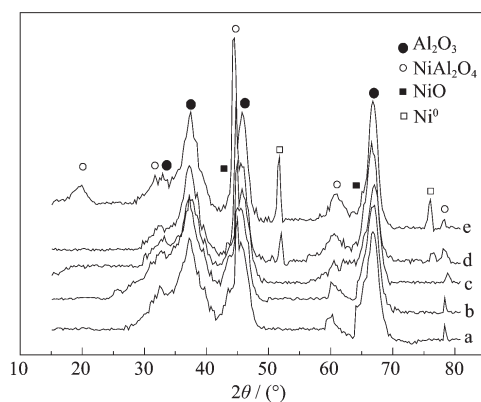
催化剂经过还原后, 图 5(a)(b)(c)的 XRD 图较相像, 而不同于图 5(d)(e)。其主要的差别出现在 44.6°、

52.3°、67.3°与 77.1°处。图 5(a)(b)(c)中, 44.6°与 67.3°处的衍射峰相对较弥散, 但是在图 5(d)(e)此衍射峰消失。同时在图 5(d)(e)中出现了图 5(a)(b)(c)中没有的 52.3°与 77.1°处的衍射峰。

图 5(d)所代表的催化剂还原温度, 是催化剂晶型有所变化的转折温度, 归属于 NiO 晶粒的 44.6°与 67.3°处的衍射峰从图中消失, 而同时出现了归属于 Ni<sup>0</sup> 晶体的 52.3°与 77.1°处的衍射峰。这说明当还原温度达到 600 °C 后, NiO 晶型在催化剂中消失, 同时, 在图 5(d)(e)出现了不同于(a)(b)(c)的在 52.3°和 77.1°处的衍射峰归属于 Ni<sup>0</sup> 晶型。在还原温度为 300、400 和 500 °C 时, 从 XRD 图中可以看到 NiO 的微弱衍射峰, 这说明催化剂中仍有 NiO 晶型存在在催化剂中; 当还原温度达到 600 °C 时, NiO 的衍射峰消失, 出现了归属于 Ni<sup>0</sup> 金属晶体的特征峰, 这说明 NiO 可能在还原温度达到 600 °C 时, 被还原成 Ni<sup>0</sup>。当还原温度为 700 °C 时, 在 32°和 44°左右处的衍射峰变为 2 个尖锐峰, 出现了  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石结构的特征峰, 而且略低于 46°处的衍射峰变得异常的尖锐。此时, 在催化剂中, 应该出现了较明显的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的晶型。

从图 5 可以推测, 还原温度从 300 °C 升高到 500 °C 的温度段, 催化剂内部结构变化不大, Ni 主要以 NiO 的形式存在与催化剂中, Ni 有可能被还原, 但是由于并未检测出 Ni<sup>0</sup> 的衍射峰, 所以 Ni 并没有明显的晶体结构。当还原温度到达 600 °C 时, 由于催化剂中的 NiO 晶型的衍射峰消失, 说明该形态的 Ni 可能完全被还原, 由于在催化剂的 XRD 图中出现有 Ni<sup>0</sup> 晶体的衍射峰, 说明催化剂中有一定量的 Ni<sup>0</sup> 结晶出现。当还原温度到达 700 °C 时, Ni<sup>0</sup> 的衍射峰峰高增加, 峰宽减小, 说明该晶粒变大, 同时可以看到 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石的衍射峰增强, 说明 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石晶粒明显增大。由此可以推断出温度的升高导致了 Ni 与载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的作用增强, 并导致了 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石与 Ni<sup>0</sup> 的结晶度的增大。

与表 2 对比可知, 当还原温度从 300 °C 升高到 600 °C 时的过程中, 催化剂的活性呈上升趋势, 但是从 300 °C 到 500 °C 还原的催化剂活性提高的不是很明显。当温度继续升高到 600 °C 时, 转化率达到最大, 但是当温度达到 700 °C 时, 其活性反而降低。而温度为 600 °C 正是催化剂中晶体形态有所转变的温度转折点。在还原温度到达 600 °C 应该出现的新的晶型 Ni<sup>0</sup> 应该有利于临氢催化酯化反应的进行, 但



(a) MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(300); (b) MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(400); (c) MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(500); (d) MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(600); (e) MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(700)

图 5 不同还原温度得的催化剂的 XRD 图

Fig.5 XRD patterns of catalysts samples with different reducing temperatures

是当温度继续升高,该催化活性降低,说明经 700 °C 还原后出现的晶型,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石结构不利于催化剂活性的提高。

### 2.3 催化剂的 TPR 表征

催化剂  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $0.06\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 TPR 图见图 6。

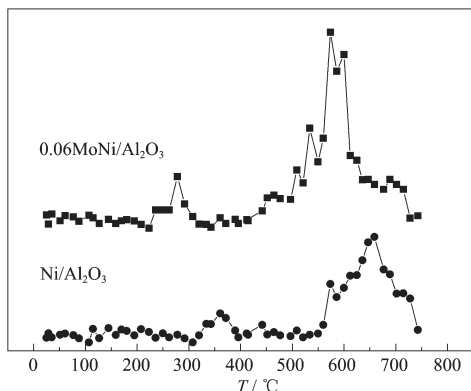


图 6 催化剂的 TPR 图

Fig.6 TPR profiles of catalysts

由图 6 可以看出 2 种催化剂在还原温度在 30 °C 至 750 °C 之间均出现了 2 个较明显的还原峰。加入 Mo 助剂的  $0.06\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,其还原峰的位置明显向温度较低的方向移动。这说明 Mo 助剂的加入,有利于降低催化剂体系的还原温度。

张玉红等<sup>[33]</sup>系统地研究了  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  上不同状态 Ni 物种的还原性能,发现游离态 NiO 的还原温度在 300~550 °C,分散态的 NiO 的还原温度在 550 °C~750 °C,而固定态的 NiO 主要包括各种以  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  形式存在的各类物质,还原温度高于 800 °C。

根据文献<sup>[33]</sup>可推论出,催化剂在 350 °C 和 600 °C 附近出现的还原峰可能分别归属于游离态 NiO 和分散态 NiO。参照图 5 可知,600 °C 为催化剂的主要还原温度,但是此时  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石结构仍存在于催化剂体系,当温度进一步升高时,对催化剂体系的还原并没有很大的帮助,反而促使了不利于临氢催化酯化反应活性而且还原温度较高(>800 °C)<sup>[33]</sup>的  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石结构形成。

## 3 结 论

(1) 在  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂中添加助剂 Mo,减小了 NiO 的晶粒,增加其在催化剂中的分散度,降低了还原温度;同时,减小了 Ni 与载体之间的相互作用,从而阻碍了  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石结构的形成。

(2) 催化剂  $0.06\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  经 600 °C 预还原处

理后, NiO 晶体结构在催化剂中消失的同时,出现较少的金属  $\text{Ni}^0$  晶粒。无催化剂存在下的乙酸转化率为 1.84%,有催化剂  $0.06\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(600)$  存在的条件下,催化乙酸的转化率可达 33.20%。

(3) 乙酸在催化剂的作用下的反应途径可能为,乙酸先加氢得到乙醇,乙醇与未被还原的乙酸发生酯化,以水和乙酸乙酯为产物。

在下一步工作中,我们将活性较高的临氢催化酯化催化剂应用于生物油提升改质的反应中,以此反应途径为基础进一步讨论生物油临氢催化的复杂反应体系中可能发生的化学反应。

### 参考文献:

- [1] Kai Sipilä, Eeva Kuoppala, Leena Fagernäs, et al. *Biomass Bioenergy*, **1998**,**14**(2):103~113
- [2] Pindoria R V, Lim J Y, Hawkes J E, et al. *Fuel*, **1997**,**76**(11):1013~1023
- [3] Pindoria R V, Megaritis A, Herod A, et al. *Fuel*, **1998**,**77**(15):1715~1726
- [4] Nokkosmaki M I, Kuoppala E T, Leppamaki E A, et al. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2000**,**55**(1):119~131
- [5] Chiaramonti D, Bonini M, Fratini E, et al. *Biomass Bioenergy*, **2003**,**25**(1):85~99
- [6] Chiaramonti D, Bonini M, Fratini E, et al. *Biomass Bioenergy*, **2003**,**25**(1):101~111
- [7] Wang D, Czernik S, Montané D, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**,**36**(1):1507~1518
- [8] Wang D, Czernik S, Chornet E. *Energy Fuels*, **1998**,**12**(1):19~24
- [9] Zhang Q, Chang J, Wang T J, et al. *Energy Fuels*, **2006**,**20**:2717~2720
- [10] XU Ying(徐莹), CHANG Jie(常杰), ZHANG Qi(张琦), et al. *Petro Chemical Technology (Shiyou Huagong)*, **2006**, **7**(35):615~618
- [11] Ashcroft A T, Cheetham A K, Vernon P D F, et al. *Nature*, **1990**,**344**(6264):319~321
- [12] Ji Y, Li W, Xu H, Chen Y. *Appl. Catal. A*, **2001**,**213**(1):25~31
- [13] Villacampa J I, Royo C, Romeo E, et al. *Appl. Catal. A*, **2003**, **252**(2):363~383
- [14] Souza M M V M, Clavé L, Dubois V, et al. *Appl. Catal. A*, **2004**,**272**(1~2):133~139
- [15] Nandini A, Pant K K, Dhingra S C. *Appl. Catal. A*, **2005**, **290**(1~2):166~174
- [16] Natesakhawat S, Oktar O, Ozkan U S. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**,**241**(1~2):133~146

- [18] Li G H, Hu L J, Josephine M. *Hill. Appl. Catal. A*, **2006**, **301**(1):16~24
- [19] GUO Qing-Song(郭青松), SHEN Yue-Nian(沈岳年), XU Ping(徐平). *Petro Chemical Technology(Shiyou Huagong)*, **1989**,**18**(9):606~609
- [20] LIN Pei-Zhi(林培滋), ZHOU Huan-Wen(周焕文), LUO Hong-Yuan(罗洪原). *CN98113865.9*. **2003**.
- [22] ZHANG Qi(张琦), CHANG Jie(常杰), WANG Tie-Jun(王铁军), et al. *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2006**,**27**(11):1033~1038
- [22] SHAO J J, Rang G F. *Chemical Industry Times*, **2008**,**22**(9):5~8
- [23] GUI Jian-Zhou(桂建舟), LIU Dan(刘丹), ZHANG Xiao-Tong(张晓彤), et al. *Industrial Catalysis(Gongye Cuihua)*, **2006**,**14**(4):36~38
- [24] LI Yong-Guang(李永光), WANG Jing-Min(王警民). *J. Taiyuan University of Technology(Taiyuan Gongye Daxue Xuebao)*, **1991**,**22**(1):26~32
- [25] WEI Zhao-Bin(魏昭彬), XIN Qin(辛勤), Sham E L, et al. *Acta Physico-Chimica Sinica(Wuli Huaxue Xuebao)*, **1990**,**6**(4):474~479
- [26] WANG Chun-Ming(王春明), ZHAO Bi-Ying(赵璧英), XIE You-Chang(谢有畅). *Chinese J. Catal.(Cuihua Xuebao)*, **2003**,**24**(6):475~482
- [27] LIN Cheng-Zhi(林承志). *J. Shenyang Normal University(Natural Science)(Shengyang Shifan Xueyuan Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **1999**,(2):28~31
- [28] DUN Cun(邓存), ZENG Yu-Cai(曾育才), LIANG Jun-Fang(梁均方). *J. Jiaying University(Nature Science)(Jiaying Daxue Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **2001**,**19**(6):36~39
- [29] XU Shan(许珊), ZHAN Rui(赵睿), WANG Xiao-Lai(王晓来). *J. Fudan University(Fudan Xuebao(Ziran Kexue Ban))*, **2003**,**42**(3):343~346
- [30] ZHANG Yu-Fen(张玉芬), XIE You-Chan(谢有畅), XIAO Nian-Hua(肖念华), et al. *Petro Chemical Technology(Shiyou Huagong)*, **1985**,**14**(3):141~146
- [31] LEI Jing-Xin(雷经新), SHI Qiu-Jie(石秋杰). *Nonferrous Metals(Youse Jinshu)*, **2007**,**59**(3):58~61
- [32] SHI Qiu-Jie(石秋杰), LI Feng-Yi(李凤仪), LUO Lai-Tao(罗来涛), et al. *J. Chinese Rare Earth Soc.(Zhongguo Xitu Xuebao)*, **2003**,**21**(4):449~452
- [33] ZHANG Yu-Hong(张玉红), XIONG Guo-Xing(熊国兴), SHENG Shi-Shan(盛世善), et al. *Acta Physico-Chimica Sinica(Wuli Huaxue Xuebao)*, **1999**,**15**(8):735~741