

Ni/SiO₂ 催化 C₉ 石油树脂加氢的研究

山书锋, 陈艳艳, 冯忠祥, 王泽尧, 姚凤浩, 于如军*

(山东理工大学化学化工学院清洁化工技术研究院, 山东 淄博 255049)

摘要:以六水硝酸镍和钠水玻璃为镍源和硅源、碳酸钠为沉淀剂、聚乙烯吡咯烷酮为分散剂, 采用共沉淀法合成了 C₉ 石油树脂加氢催化剂; 对催化剂制备的搅拌方式、共沉淀温度、老化时间和剪切速率进行了研究, 考察了反应条件对 C₉ 石油树脂加氢的影响。结果表明, 与普通搅拌相比, 在高速剪切下所制备的催化剂活性组分分散性更好, 在共沉淀温度为 70℃、老化时间为 0 h、剪切速率为 900 r/min 下所制备的催化剂在高负载的同时比表面积达到 472 m²/g, 具有微-介-大孔的多级孔道结构, 形貌为纳米片组成的蜂窝状不规则球体。在反应温度为 270℃、H₂ 压力为 6 MPa、反应时间为 2 h 及 C₉ 石油树脂与溶剂质量比为 1:2 时, C₉ 石油树脂的氢化率达到 96.59%, 循环套用 7 次后氢化率仍然在 95% 以上。

关键词:加氢催化剂; 共沉淀; 高速剪切; C₉ 石油树脂

中图分类号: O643.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)11-0165-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.031

Study on Ni/SiO₂ catalyst for hydrogenation of C₉ petroleum resin

SHAN Shu-feng, CHEN Yan-yan, FENG Zhong-xiang, WANG Ze-yao, YAO Feng-hao, YU Ru-jun*

(Institute of Clean Chemical Engineering Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: The catalysts for C₉ petroleum resin hydrogenation are synthesized via the co-precipitation method with nickel nitrate hexahydrate as nickel source, sodium silicate as silicon source, sodium carbonate as precipitant and polyvinylpyrrolidone as dispersant. The stir pattern, co-precipitation temperature, aging time and shear rate in the preparation of catalyst are investigated, as well as the effect of reaction conditions on the hydrogenation of C₉ petroleum resin are evaluated. It is found that the active components of the catalysts prepared under high speed shear have better dispersibility than those prepared under ordinary agitation. The catalyst prepared at a precipitation temperature of 70℃, an aging time of 0 h and a shear rate of 900 r·min⁻¹ shows a high load, a specific surface area of 472 m²·g⁻¹, a microporous-mesoporous-macroporous multi-stage channel structure, and a honeycombed irregular sphere morphology that is composed of nanosheets. The hydrogenation rate of C₉ petroleum resin reaches 96.59% when the reaction temperature is 270℃, the pressure of H₂ is 6 MPa, the reaction lasts for 2 h and the mass ratio of C₉ petroleum resin to solvent is 1:2. The hydrogenation rate remains still above 95% after the catalyst has been used for 7 cycles.

Key words: hydrogenation catalyst; coprecipitation; high-speed shear; C₉ petroleum resin

碳九石油树脂(C₉PR)是C₉馏分(乙烯制备过程中石油烃高温催化裂化的副产物)聚合而成的热塑性低分子质量聚合物^[1],软化点、颜色、聚合物的相容性以及有机溶剂中的溶解度是评价其性能的主要指标,可用于生产油漆、涂料材料和热熔黏合剂等^[2-3]。乙烯生产行业的快速发展导致C₉PR产量迅速增加^[4],未改性的石油树脂(PR)含有大量不饱和烷烃及芳香烃,呈黄色或琥珀色,其热稳定性差、抗氧化性差、附着力差、相容性差等,影响PR在涂料、油漆、油墨等领域的应用^[5]。世界目前改善PR性能较为经济的方法是对其加氢精制,加氢后的PR(HPR)呈水白色、无异味,具有热稳定性高、耐老化等优点,广泛应用于压敏胶、卫生用品、高端

油墨等众多高附加值产品的行业^[6-9]。

用于PR加氢生产高质量HPR的催化剂有贵金属催化剂、金属硫化物催化剂和镍系催化剂。尽管贵金属催化剂加氢活性好、反应条件温和,但却具有成本高、易中毒、耐受性差等缺点^[10-12]。对于PR加氢,硫化物催化剂表现出较高的抗硫中毒能力和良好的催化加氢性能,但是反应条件苛刻且容易引起PR的降解,导致产品的软化点降低,除此之外,硫化物催化剂由于在制备过程中会进行硫化,易污染产品^[13-15]。近年来,镍基催化剂因成本低廉、加氢性能优良,相对于其他催化剂没有易中毒及污染产品等缺点,因此受到越来越多研究人员的关注^[16-17]。

关于C₉PR加氢的Ni/Al₂O₃催化剂早有相关报

收稿日期:2023-01-09;修回日期:2023-09-17

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2020MB121)

作者简介:山书锋(1997-),女,硕士生,研究方向为加氢催化,15206727038@163.com;于如军(1969-),男,博士,副教授,研究方向为有机物加氢催化,通讯联系人,yu21cen@163.com。

道,但是以二氧化硅为载体的镍催化剂应用于 C₉PR 加氢的相关文献较少,笔者通过共沉淀法制备了用于 C₉PR 加氢的一系列镍催化剂,研究了搅拌方式、沉淀温度、老化时间及剪切速率对催化剂性能的影响。采用 X 射线衍射(XRD)、低温氮气吸附、扫描电子显微镜(SEM)等技术对催化剂的结构与外貌等进行表征,并研究了反应温度、压力、时间及 C₉PR 与溶剂质量比对 C₉PR 加氢反应性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料

六水硝酸镍(分析纯)、钠水玻璃(分析纯)、碳酸钠(分析纯),天津市华东试剂厂生产;PVP(分析纯)、无水乙醇(分析纯),北京化工厂生产;C₉PR(工业品),淄博鲁华泓锦新材料股份有限公司生产;D40 溶剂油(工业品),无锡浩森化工科技有限公司生产;氢气(高纯)、氮气(高纯),白燕化工科技有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

选用钠水玻璃和六水硝酸镍为硅源与镍源,采用共沉淀法制备理论负载量为 60% 的 Ni/SiO₂ 催化剂。首先配置 150 mL 硝酸镍溶液、150 mL 钠水玻璃和碳酸钠的混合溶液,其次料筒中添加 300 mL 纯水与 3 g PVP,分别采用常规搅拌及高速剪切 2 种搅拌方式,然后在共沉淀温度为 60℃、老化时间为 0 h 及搅拌速率为 300 r/min 下,将硝酸镍溶液、硅酸钠与碳酸钠的混合溶液并流滴入,在滴加过程中 pH 保持为 8,沉淀时间为 30 min。料液经老化、抽滤、洗涤、烘干、煅烧后得催化剂前驱体,经管式炉还原得到催化剂样品。其中用常规搅拌制备的催化剂命名为 Ni/SiO₂-L,用高速剪切均质机制备的催化剂命名为 Ni/SiO₂-H。

采用单因素控制变量法,利用高速剪切机对沉淀温度、老化时间、剪切速率 3 个沉淀条件进行单因素优化试验,试验设计如表 1 所示。

表 1 单因素实验设计表

序号	沉淀温度/℃	老化时间/h	剪切速率/(r·min ⁻¹)
1	50/60/70/80/90	0	900
2	70	0/6/9/12/18	900
3	70	0	300/600/900/1200/1500

1.3 催化剂的表征

利用德国 Bruker 生产的 AXS D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)对催化剂进行表征,Cu Ka 辐射源

(λ = 1.540 6),衍射角度为 10~90°,扫描速度为 5°/min;利用美国 FEI 公司生产的 Quanta FEG 250 扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂表面形貌;利用麦克默瑞提克仪器有限公司生产的 ASAP 2460 孔径分析仪分析催化剂比表面积和孔径分布;利用麦克默瑞提克仪器有限公司生产的 Auto Chem II 2920 化学吸附仪分析催化剂的还原峰位置及消耗量。

1.4 催化剂活性评价

在 250 mL 高压机械搅拌反应釜中进行石油树脂加氢实验,首先将 C₉PR 完全溶于 D40 溶剂油中,其次在反应釜中投入催化剂与原料液,并在一定温度、压力下反应一段时间,反应液去溶剂后得到 C₉HPR。以 C₉PR 的氢化率为指标评价催化剂的加氢活性(C₉PR 溴值 58.72 g Br/100 g),计算氢化率:

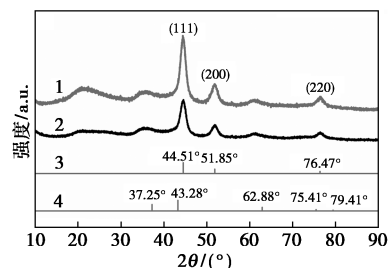
$$\text{氢化率}(\%) = \frac{[(\text{C}_9\text{PR 溴值} - \text{C}_9\text{HPR 溴值})/\text{C}_9\text{PR 溴值}] \times 100}{1} \quad (1)$$

2 实验结果与讨论

2.1 Ni/SiO₂ 催化剂的表征

2.1.1 Ni/SiO₂ 催化剂的 XRD 表征

Ni/SiO₂-L 与 Ni/SiO₂-H 的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,经检索标准衍射卡片,2θ = 22.00° 的弥散峰是二氧化硅的特征衍射峰,2θ 为 37.25、62.88° 的特征衍射峰归于氧化镍,在 2θ 的 10~80° 范围内观察到 Ni 的特征峰(2θ 分别为 44.51、51.85、76.47°),由密勒指数(111)、(200)、(220)标记,表明催化剂成功被还原。根据 Ni(111)平面,用 Scherer 公式估计了 Ni 的平均晶粒直径。Ni/SiO₂-L 中的 Ni 尺寸约为 14.7 nm,而 Ni/SiO₂-H 中的尺寸为 9.3 nm。在这 2 种催化剂中,晶粒大小的平均值之间出现这种差异的原因是高速剪切增强了扩散效率,有利于 PVP 的分散,进而减少了金属的团聚^[18]。



1—Ni/SiO₂-L; 2—Ni/SiO₂-H; 3—Ni 04-0850; 4—Ni 047-1049

图 1 Ni/SiO₂-L、Ni/SiO₂-H 的 XRD 图

在高速剪切基础上改变沉淀温度及老化时间所制备催化剂的 XRD 图如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,随着沉淀温度升高,所制备催化剂的衍射峰

强度越低,且半峰宽越宽,说明粒径越小且活性组分分散性越好。用 Scherrer 公式分别计算 $2\theta = 44.51^\circ$ 处 50、60、70、80、90℃ 所制备催化剂的镍微晶平均尺寸分别为 5.70、4.70、4.00、2.90 nm 和 2.20 nm,这是因为随着沉淀温度的升高,提高了晶核聚集速率,使更多离子形成了沉淀微粒,而没有生长为颗粒较大的晶粒^[19]。

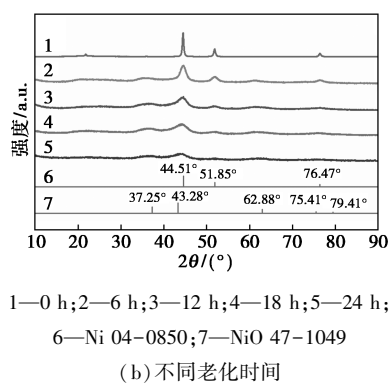
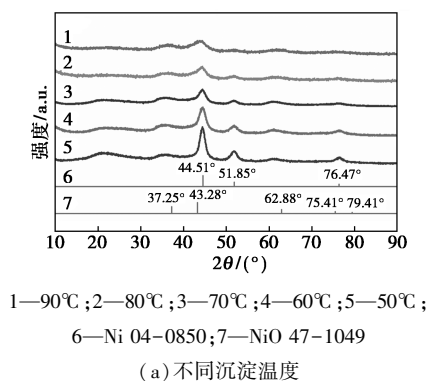
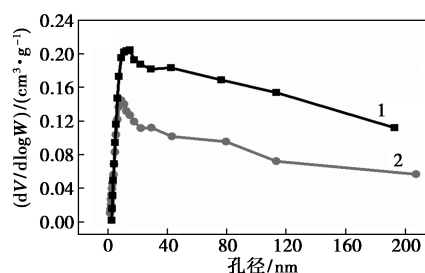
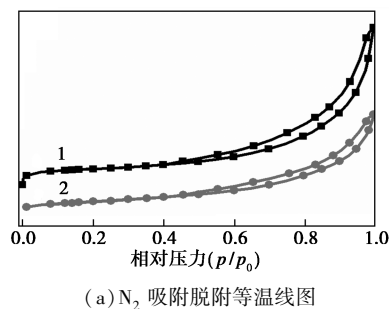


图2 不同沉淀温度、不同老化时间合成催化剂的 XRD 图

从图 2(b) 中可以看出,随着老化时间的增加,峰强度逐渐变大,分散性逐渐变差。这是因为沉淀物在母液中老化时,小颗粒会不断溶解,大颗粒会逐渐长大,逐渐转变为晶相沉淀^[20]。

2.1.2 Ni/SiO₂ 催化剂的结构分析

Ni/SiO₂-L 和 Ni/SiO₂-H 的 N₂ 吸附脱附等温线及 BJH 孔径分布如图 3 所示,其结构参数如表 2 所示。



(b) BJH 孔径分布

1—Ni/SiO₂-H; 2—Ni/SiO₂-L

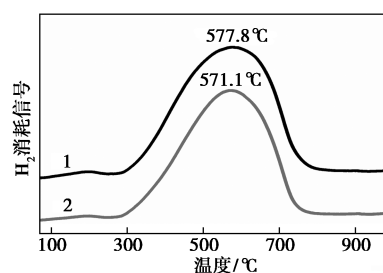
图3 Ni/SiO₂-L 和 Ni/SiO₂-H 的 N₂ 吸附脱附等温线及 BJH 孔径分布

表2 Ni/SiO₂-L 和 Ni/SiO₂-H 的结构参数

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
Ni/SiO ₂ -L	60.19	0.20	12.35
Ni/SiO ₂ -H	94.41	0.31	17.02

从图 3 中可以看出,催化剂的氮气吸附-脱附等温线均是 IV 型等温线,说明均有介孔结构,根据 IUPAC 分类^[21],H3 和 H4 类滞后环一般归因于狭缝状孔道,孔道形状和尺寸均匀的一般为 H4 型滞后环,而非均匀的则为 H3 型滞后环^[22]。该滞后环为 H3 型,均为平面粒子聚集而成的狭缝孔结构,但高速剪切所制备催化剂的最可几孔径大于普通搅拌所制备的催化剂。由表 2 可知,Ni/SiO₂-H 的结构参数均优于 Ni/SiO₂-L,且大孔径的孔道结构有利于具有较大空间位阻的 C₉PR 分子的扩散。

Ni/SiO₂-L 与 Ni/SiO₂-H 的 H₂-TPR 图如图 4 所示。



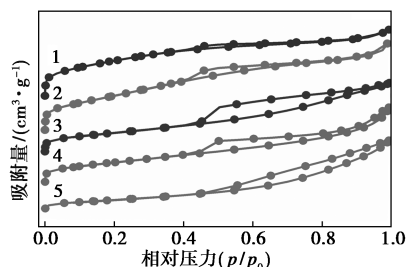
1—Ni/SiO₂-H; 2—Ni/SiO₂-L

图4 Ni/SiO₂-L 及 Ni/SiO₂-H 的 H₂-TPR 图

从图 4 中可以看出,Ni/SiO₂-L 与 Ni/SiO₂-H 的最大还原峰出现在 571.1℃ 和 577.8℃,原因是在经高速剪切之后,镍晶粒与载体有更强的作用力。Ni/SiO₂-H 的还原峰面积大于 Ni/SiO₂-L 的还原峰面积,说明 Ni/SiO₂-H 的活性组分的可还原量大于 Ni/SiO₂-L,这是因为 Ni/SiO₂-H 具有明显的孔道结构,在孔道内部有更多的体相 Ni²⁺ 被还原。

在高速剪切基础上改变沉淀温度所制备催化剂

的氮气吸附-脱附等温线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在 50℃ 下所制备催化剂的等温线滞后环属于 H3 型,其他温度下所制备的催化剂的等温线滞后环属于 H4 型。50℃ 制备的催化剂在低压区没有明显吸附,其他温度下制备的催化剂在相对压力 $p/p_0 < 0.01$ 时吸附量快速增加,说明 60、70、80℃ 和 90℃ 下制备的催化剂均存在微孔结构^[23]。在中压区各催化剂的氮气吸附-脱附等温线上均存在回滞环,这是因为发生了毛细凝聚现象,说明所制备的催化剂存在介孔结构,且在高压区各催化剂等温线没有饱和吸附平台,而是有向上吸附的趋势,说明各催化剂存在较少的大孔结构^[24]。即除 50℃ 下所制备的催化剂,其他温度下所制备的催化剂都形成了微-介-大孔多级孔道结构,且以介孔为主。



1—90℃;2—80℃;3—70℃;4—60℃;5—50℃

图 5 不同沉淀温度合成催化剂的 N₂ 吸附脱附等温线

根据氮气吸附-脱附等温线所计算出的比表面积、孔体积及孔径数据如表 3 所示。从表 3 中可以看出,70℃ 制备的催化剂比表面积和孔容最大,分别为 472 m²/g 和 0.71 cm³/g,平均孔径为 4.71 nm。随着沉淀温度的变化,比表面积和孔容先增大后减小,平均孔径逐渐减小。这是因为沉淀温度影响沉淀反应速率、晶核聚集速率及定向生长速率,进而改变了结构特性。

表 3 不同沉淀条件合成催化剂的结构参数

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
Ni/SiO ₂ -H-50℃	150	0.36	7.01
Ni/SiO ₂ -H-60℃	286	0.42	5.46
Ni/SiO ₂ -H-70℃	472	0.71	4.71
Ni/SiO ₂ -H-80℃	452	0.44	3.84
Ni/SiO ₂ -H-90℃	390	0.25	3.48

2.1.3 Ni/SiO₂ 催化剂的形貌分析

Ni/SiO₂-L 与 Ni/SiO₂-H 的 SEM 图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,Ni/SiO₂-L 与 Ni/SiO₂-H 都为不规则球体聚集的外貌,颗粒大小相近,但 Ni/SiO₂-L 没有看到明显的孔隙结构,而高速剪切所制

备的 Ni/SiO₂-H 催化剂表面有明显的孔道结构,且颗粒大小更为均匀。

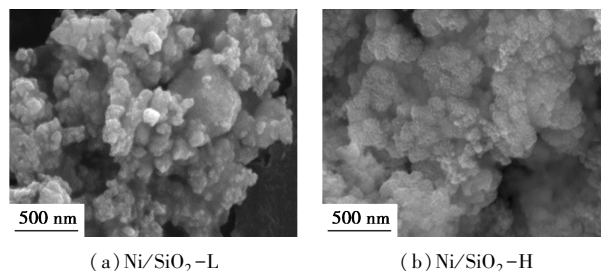


图 6 Ni/SiO₂-L 和 Ni/SiO₂-H 的 SEM 图

在高速剪切基础上改变沉淀温度所制备催化剂的 SEM 图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,制备的催化剂均为疏松多孔材料,改变温度后,催化剂的形貌发生了明显变化,其中 50℃ 时制备的催化剂团聚较为严重,颗粒堆积为不规则的多孔块状材料,而 60、70、80℃ 下合成的催化剂形貌呈不规则球形蜂窝状结构,蜂窝状球体由许多交叉纳米片组成,在表面形成了大的开孔,未发现相邻纳米片有明显的团聚或烧结。90℃ 所制备催化剂的孔径较小,结合孔径分布曲线可知,该催化剂与其他催化剂相比,孔结构主要为微孔及介孔,大孔较少。而随着沉淀温度的升高,催化剂形貌逐渐趋于球形,颗粒粒径在不断减小,这与 XRD 表征结果相匹配。

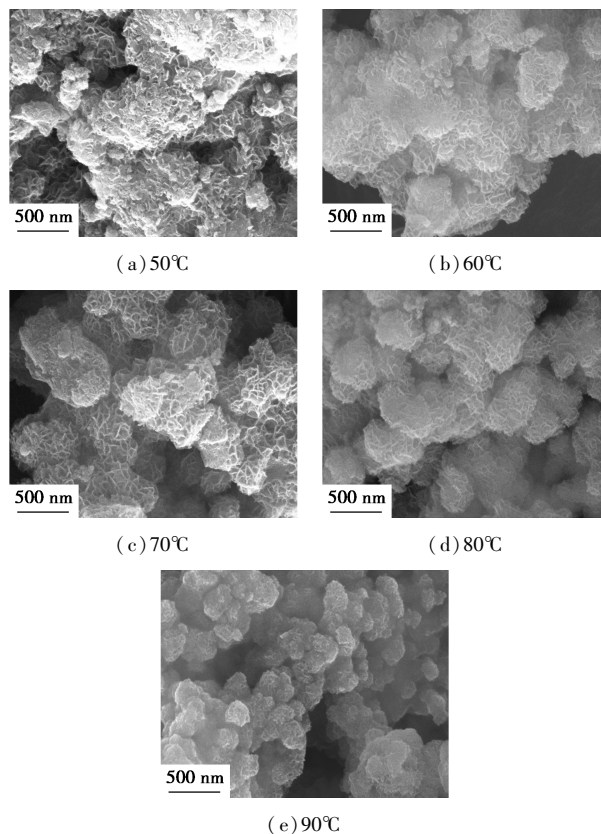


图 7 不同沉淀温度合成催化剂的 SEM 图

2.2 制备条件对催化剂活性的影响

在反应温度为 270℃、反应时间为 2 h、H₂ 压力为 6 MPa、转速为 400 r/min、C₉PR 与 D40 溶剂油的质量比为 1:2、催化剂质量分数为 3% (催化剂与 C₉PR 质量比) 条件下对 Ni/SiO₂-L 和 Ni/SiO₂-H 催化剂进行活性评价, 结果如表 4 所示。从表 4 中可以看出, Ni/SiO₂-H 的加氢活性优于 Ni/SiO₂-L, 结合 XRD 与其他表征来看, 这是因为 Ni/SiO₂-H 催化剂的活性组分分散性更好, 其比表面积、孔径及孔径较大, 即通过高速剪切可以有效改善催化剂的结构参数, 增强其加氢活性。

表 4 Ni/SiO₂-L 和 Ni/SiO₂-H 催化活性评价表

样品	氢化率/%	软化点/℃
Ni/SiO ₂ -L	68.33	125
Ni/SiO ₂ -H	84.51	123

在反应温度为 270℃、反应时间为 2 h、H₂ 压力为 6 MPa、转速为 400 r/min、C₉PR 与 D40 溶剂油的质量比为 1:2、催化剂质量分数为 3% (催化剂与 C₉PR 质量比) 的条件下, 考察催化剂制备条件对催化剂活性的影响, 结果如图 8 所示。

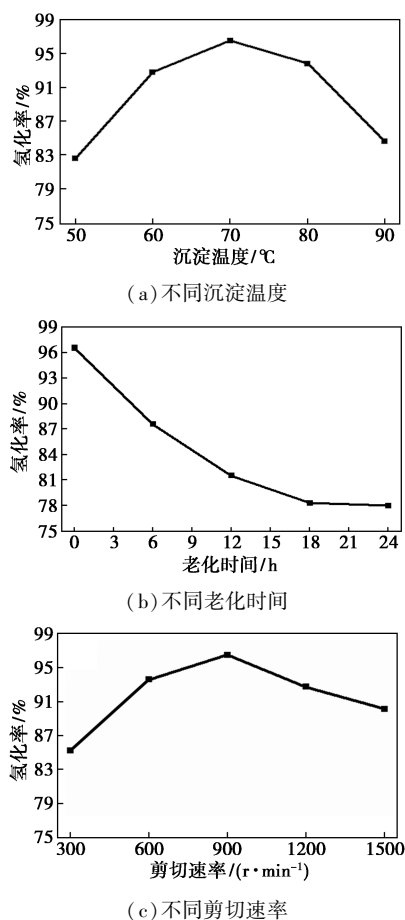


图 8 不同沉淀条件制备的催化剂对 C₉PR 加氢速率的影响

从图 8(a) 中可以看出, 当沉淀温度较低时, C₉PR 氢化率随沉淀温度的增加而逐渐升高, 但当沉淀温度升到 70℃ 后, 随着沉淀温度的增加, C₉PR 氢化率逐渐降低。这是因为较低温度下合成的催化剂比表面积较小, 表面活性位较少; 而较高温度下沉淀速度过快会产生包藏或吸留现象, 导致杂质质量分数偏高, 影响催化剂活性, 因此合成催化剂最优沉淀温度为 70℃。

从图 8(b) 中可以看出, 随着老化时间的增加, C₉PR 氢化率逐渐下降。与图 2(b) 相结合来分析发现, 活性组分高度分散的催化剂更适用于 C₉PR 加氢反应, 因此无需老化。

从图 8(c) 中可以看出, 在剪切速率为 900 r/min 时, 催化剂的加氢活性最佳。这是因为随着剪切速率的增加晶体的缺陷位点逐渐增加, 但较高的剪切速率会使较多晶体破损, 改变催化剂的晶体形状, 因此最优剪切速率为 900 r/min。

2.3 反应条件对 Ni/SiO₂-H-70℃ 催化剂催化性能的影响

2.3.1 反应温度对催化性能的影响

在反应时间为 2 h、H₂ 压力为 6 MPa、转速为 400 r/min、C₉PR 与 D40 溶剂油的质量比为 1:2、催化剂质量分数为 3% (催化剂与 C₉PR 质量比) 的条件下, 考察反应温度对 C₉PR 加氢的影响, 结果如图 9 所示。

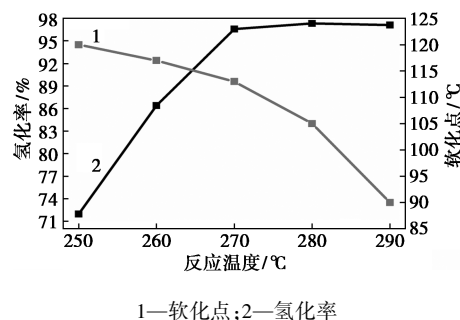


图 9 反应温度对催化剂 C₉PR 加氢性能的影响

当反应温度从 250℃ 升高到 270℃ 时, C₉HPR 的氢化率迅速增加, 表明催化剂的活性随温度升高而升高; 当反应温度升高到 290℃ 时, C₉HPR 的氢化率仅从 96.59% 增加到 97.12%, 而 C₉HPR 的软化点从 113℃ 下降到 90℃, 表明 C₉PR 在这个阶段发生了严重的分子链断裂反应。因此, C₉PR 催化加氢的最佳反应温度为 270℃。另外高温会加速催化剂的积碳过程, 降低催化剂的寿命。

2.3.2 H₂ 压力对催化性能的影响

在反应温度为 270℃、反应时间为 2 h、转速为

400 r/min、C₉PR 与 D40 溶剂油的质量比为 1:2、催化剂质量分数为 3% (催化剂与 C₉PR 质量比) 的条件下,考察 H₂ 压力对 C₉PR 加氢的影响,结果如图 10 所示。

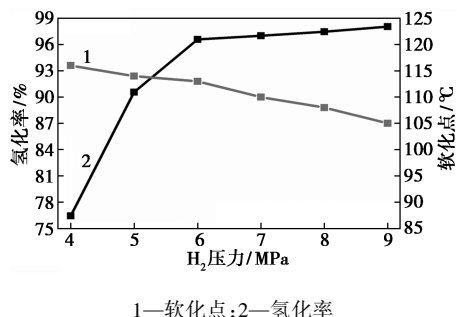


图 10 H₂ 压力对催化剂 C₉PR 加氢性能的影响

从图 10 中可以看出,随着 H₂ 压力从 4 MPa 增加到 6 MPa,氢化率从 76.45% 增加到 96.59%;将 H₂ 压力进一步增加到 9 MPa,氢化率略微升高到 98.05%,而软化点总体呈现逐渐降低的趋势。在低 H₂ 压力下,溶液中的氢气浓度随着氢气压力的增加而增加,但氢气浓度在高于 6 MPa 的压力下达到饱和,导致氢化率的增加缓慢。而且随着氢气压力的增加,相应的设备费用会增加,安全性也会降低,因此 C₉PR 催化加氢的最佳 H₂ 压力为 6 MPa。

2.3.3 反应时间对催化性能的影响

在反应温度为 270℃、H₂ 压力为 6 MPa、转速为 400 r/min、C₉PR 与 D40 溶剂油的质量比为 1:2、催化剂质量分数为 3% (催化剂与 C₉PR 质量比) 的条件下,考察反应时间对 C₉PR 加氢的影响,结果如图 11 所示。

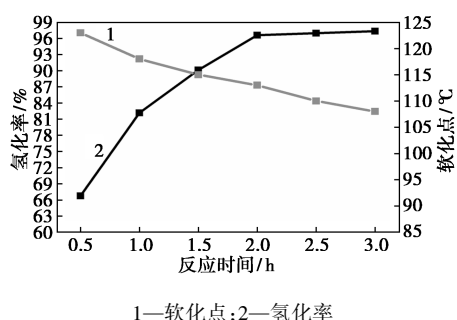


图 11 反应时间对催化剂 C₉PR 加氢性能的影响

从图 11 中可以看出,在反应 1 h 后,C₉HPR 的氢化率迅速从零升至 82.17%;反应 2 h 后,氢化率升到 96.59%,继续延长反应时间,氢化率增加不明显,但 C₉HPR 的软化点却有明显下降的趋势,说明 C₉PR 中的双键在 2 h 内已被充分饱和,继续增加反应时间只能加重分子热裂解的程度,因此,2 h 的

反应时间被认为是 C₉PR 氢化的最佳反应时间。

2.3.4 C₉PR 与溶剂质量比对催化性能的影响

在反应温度为 270℃、反应时间为 2 h、H₂ 压力为 6 MPa、转速为 400 r/min、催化剂质量分数为 3% (催化剂与 C₉PR 质量比) 的条件下,考察 C₉PR 与 D40 溶剂油的质量比对 C₉PR 加氢的影响,结果如图 12 所示。

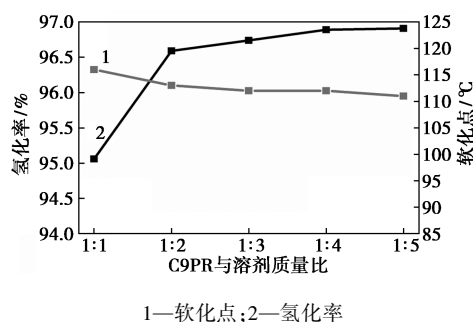


图 12 C₉PR 与溶剂质量比对催化剂 C₉PR 加氢性能的影响

从图 12 中可以看出,随着溶剂使用量的降低,C₉HPR 的氢化率略微降低,但 C₉PR 与溶剂质量比大于 1:2 时,氢化率明显下降,这是因为随着溶剂使用量的降低,C₉PR 溶液的黏度逐渐变大,会降低氢气在溶液的扩散速率。另外随着 C₉PR 浓度的提高,催化剂也更易中毒,但是浓度的提高也可以抑制 C₉PR 分子链的断裂,进而提高软化点^[25]。因此综合考虑加氢深度及软化点,C₉PR 与溶剂质量比为 1:2 最适合 C₉PR 加氢。

2.4 催化剂稳定性

将在沉淀温度为 70℃、老化时间为 0 h、搅拌速率为 900 r/min 条件下所制备催化剂用于 C₉PR 加氢,氢化率为 96.59%,并将该催化剂与商用催化剂在最优加氢条件下进行活性与稳定性的对比,结果如表 5 所示。

表 5 自制与商用催化剂氢化率的循环评估 %

样品	循环次数						
	1	2	3	4	5	6	7
自制催化剂	96.59	96.47	96.36	96.23	96.04	95.85	95.61
商用催化剂	93.74	93.52	93.25	92.81	92.13	90.56	88.01

从表 5 中可以看出,自制催化剂的活性明显优于商用催化剂,在自制催化剂重复使用 7 次后,催化剂加氢活性保持良好,而商用催化剂的氢化率低于自制催化剂,在使用 5 次后活性明显下降,这是因为自制催化剂粒径小、金属分散度高、开孔大、比表面

积大,提高了活性金属的原子利用率,减轻了 C₉PR 分子在溶液中的扩散阻力,使反应物更容易接近活性位点。

3 结论

(1) 相对于普通搅拌,高速剪切所制备催化剂活性组分颗粒分散更均匀、粒径更小、比表面积及孔容更大, Ni 颗粒和载体之间存在相对强的金属-载体相互作用,有更多的活性组分被还原。

(2) 经过单因素实验得到制备催化剂最优工艺条件为:沉淀温度为 70℃、老化时间为 0 h 和剪切速率为 900 r/min。在该制备条件下所合成的高负载 C₉PR 加氢催化剂具有特殊的微-介-大孔多级孔道结构,其比表面积和孔容达到了 472 m²/g 及 0.72 cm³/g,平均孔径为 4.73 nm,形貌为蜂窝状不规则球形。

(3) 将在最优制备条件下合成的催化剂用于 C₉PR 加氢,在反应温度为 270℃、H₂ 压力为 6 MPa、反应时间为 2 h、C₉PR 与溶剂质量比为 1:2 时催化剂催化性能最优, C₉PR 氢化率达 96.59%,高于商业所用催化剂,即使经过 7 次循环使用,其氢化率仍不低于 95%,表明催化剂稳定性极佳。

参考文献

- [1] Liang J Y, Chang S Q, Feng N. Effect of C₅ petroleum resin content on damping behavior, morphology, and mechanical properties of BI-IR/BR vulcanizates [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130(1): 510-515.
- [2] Hentges S G, Jagisch, F C, Smith E F. Aromatic tackifier resin: US5656698 [P]. 1997-08-12.
- [3] Yu C, Huang H, Li Q W, et al. New advances in catalysts for C₉ petroleum resin hydrogenation [J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2020, 513: 012003.
- [4] Guo L, Wang T F, Li D F, et al. Intrinsic kinetic modeling of thermal dimerization of C₅ fraction [J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2016, 18(1): 92-99.
- [5] Wei C Q, Chen X P, Xue J J, et al. A small eggshell Ni/SFC3R catalyst for C₅ petroleum resin hydrogenation: Preparation and characterization [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(54): 48272-48288.
- [6] Roberto F, Giovanni P. Process for the removal of carbon monoxide from alpha-olefins and saturated hydrocarbons: US5625116A [P]. 1997-04-29.
- [7] Yamakawa F, Kitamura T, Chinda T. Catalyst for petroleum resin hydrogenation and process for producing hydrogenated petroleum resin: EP1552881B1 [P]. 2005-07-13.
- [8] Wan S H, Zhou S S, Huang X, et al. Effect of aromatic petroleum resin on damping properties of polybutyl methacrylate [J]. *Polymers*, 2020, 12(3): 543.
- [9] Shi J T, Zhao P H, Fan W Y, et al. Facile preparation and application performance evaluation of SBS/C₉ petroleum resin blends as modifier for high viscosity asphalt [J]. *Construction and Building Materials*, 2020, 262: 120073.
- [10] Kim J K, Ryu D Y, Lee K H. The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees part I. the phase behavior and miscibility with polybutadiene and with polystyrene [J]. *Polymer*, 2000, 41(14): 5195-5205.
- [11] Sae-Ma N, Praserttham P, Panpranot J, et al. Color improvement of C₉ hydrocarbon resin by hydrogenation over 2% Pd/c-alumina catalyst: Effect of degree of aromatic rings hydrogenation [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(5): 2862-2869.
- [12] Bai Z X, Chen X, Li C, et al. Preparation of supported palladium catalyst from hydrotalcite-like compound for dicyclopentadiene resin hydrogenation [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 484: 110728.
- [13] Yu L, Jiang D, Xu J, et al. Two-Stage hydrogenation modification of C₉ petroleum resin over NiWS/γ-Al₂O₃ and PdRu/γ-Al₂O₃ catalysts in series [J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2012, 14(3): 83-89.
- [14] Petrukhina N N, Zakharyan E M, Korchagina S A, et al. Hydrogenation of petroleum resins in the presence of supported sulfide catalysts [J]. *Petroleum Chemistry*, 2018, 58(1): 48-55.
- [15] Petrukhina N N, Korchagina S A, Khan O L, et al. Hydrogenation of polymeric petroleum resins in the presence of unsupported sulfide catalysts synthesized from water-soluble precursors [J]. *Petroleum Chemistry*, 2018, 58(14): 1192-1197.
- [16] Jiang M, Wei X J, Chen X P, et al. C₉ petroleum resin hydrogenation over a PEG1000-modified nickel catalyst supported on a recyclable fluid catalytic cracking catalyst residue [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(32): 20291-20298.
- [17] Sun H M, Yang J T, Zhang H W, et al. Hierarchical flower-like NiCu/SiO₂ bimetallic catalysts with enhanced catalytic activity and stability for petroleum resin hydrogenation [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(15): 5432-5442.
- [18] Chen D, Wang L L, Chen X P, et al. A Ni-based catalyst with polyvinyl pyrrolidone as a dispersant supported in a pretreated fluid catalytic cracking catalyst residue for C₉ petroleum resin (C₉PR) hydrogenation [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(5): 172052.
- [19] 张建国, 张同来, 杨利. 起爆药的结晶控制技术与单晶培养 [J]. *火工品*, 2001, 23(1): 50-54.
- [20] 朱洪法, 刘丽芝. 催化剂制备及应用技术 (第 2 版) [M]. 北京: 中国石化出版社, 2022: 101-103.
- [21] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9-10): 1051-1069.
- [22] Rojas F, Kornhauser I, Felipe C, et al. Capillary condensation in heterogeneous mesoporous networks consisting of variable connectivity and pore-size correlation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2002, 4(11): 2346-2355.
- [23] Chen J, Yang J, Hu G S, et al. Enhanced CO₂ capture capacity of nitrogen-doped biomass-derived porous carbons [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2016, 4(3): 1439-1445.
- [24] 胡志波, 郑水林, 李渝, 等. 煅烧处理硅藻土的孔道结构及分形特征 [J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(7): 1395-1402.
- [25] 林培喜, 魏纯, 周怀瑞. C₅ 单烯烃改性精 C₅ 石油树脂研究 [J]. *应用化工*, 2012, 41(5): 788-790, 793. ■