

# Ni-Fe 合金催化剂制备及催化硬脂酸加氢脱氧性能

郭效博<sup>1,2,3</sup>, 王 玮<sup>1</sup>, 赵佳平<sup>2,3</sup>, 徐俊明<sup>1,2,3</sup>, 赵 平<sup>1</sup>, 刘 朋<sup>1,2,3</sup>

(1. 西南林业大学 西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室, 云南 昆明 650233; 2. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042; 3. 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室, 江苏 南京 210042)

**摘 要:**以油脂为原料通过加氢脱氧方式制备烃基生物柴油的研究具有重要现实意义和广阔应用前景。在烃基生物柴油的制备过程中,为降低油脂加氢脱氧过程中碳原子的损失,制备高活性、高选择性的催化剂至关重要。采用浸渍法制备了一系列 Ni-Fe 双金属催化剂,并将其应用于催化硬脂酸加氢脱氧反应;采用 XRD、TEM、HRTEM、XPS、NH<sub>3</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR 等手段对催化剂进行表征分析,探索了制备条件及金属 Fe 的加入对 Ni 基催化剂理化特性及加氢活性的影响,结果表明,在 500 °C 还原、10% Ni 金属负载量、Ni/Fe 质量比=3:1 条件下制备的催化剂表现出较佳的加氢脱氧性能,Fe 的加入与 Ni 形成了 FeNi<sub>3</sub> 合金,Ni 和 Fe 金属的内部相互作用还促进了 Ni-Fe 团簇的高分散性和形成了较小的粒径尺寸。此外,FeNi<sub>3</sub> 合金的形成还降低了 Fe、Ni 催化剂的还原温度,提升了 Fe、Ni 催化剂的中等酸活性和总酸度,这促进了催化剂的加氢脱氧活性。考察了反应温度、初始 H<sub>2</sub> 压力、时间和催化剂用量等因素对硬脂酸加氢脱氧反应的影响。得出 260 °C、3.0 MPa、4 h、0.02 g 催化剂用量为最优加氢脱氧反应条件,催化剂在该条件下实现催化硬脂酸加氢脱氧反应 100% 转化率和较高 C<sub>18</sub> 选择性(93.5%)。最后,通过与商业催化剂进行催化性能对比,表明该催化剂在反应活性及 C<sub>18</sub> 选择性方面均存在显著优势。这项研究为下一步油脂原料的选择性加氢脱氧提供数据支持及理论指导。

**关键词:**硬脂酸;合金催化剂;加氢脱氧;C<sub>18</sub> 选择性;烃基生物柴油

**中图分类号:**TK62 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-9993(2023)06-2315-11

## Preparation of Ni-Fe alloy catalyst and catalytic hydrodeoxygenation of stearic acid

GUO Xiaobo<sup>1,2,3</sup>, WANG Wei<sup>1</sup>, ZHAO Jiaping<sup>2,3</sup>, XU Junming<sup>1,2,3</sup>, ZHAO Ping<sup>1</sup>, LIU Peng<sup>1,2,3</sup>

(1. Key Laboratory of Efficient Utilization of Forest Biomass Resources in Southwest China, National Forestry and Grassland Administration, Southwest Forestry University, Kunming 650233, China; 2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China; 3. Key Lab of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** The study of the preparation on hydrocarbon-based biodiesel from oils and fats by hydrodeoxygenation is of great practical importance and has a broad application potential. In the preparation of hydrocarbon-based biodiesel, the preparation of highly active and selective catalysts is essential to reduce the loss of carbon atoms during the hydrodeoxygenation of fats and oils. In this study, a series of Ni-Fe bimetallic catalysts were prepared by impregnation and applied to catalyze the hydrodeoxygenation reaction of stearic acid. The catalysts were characterized by XRD, TEM, HRTEM, XPS, NH<sub>3</sub>-TPD, and H<sub>2</sub>-TPR, and the effects of preparation conditions and the addition of metal Fe on the physicochemical

收稿日期:2023-03-24 修回日期:2023-06-14 责任编辑:钱小静 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.BE23.0389

基金项目:中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金资助项目(CAFYBB2022ZC003)

作者简介:郭效博(1997—),男,山东菏泽人,硕士研究生。E-mail: gxb0228@foxmail.com

通讯作者:刘 朋(1988—),男,山东泰安人,副研究员,博士。E-mail: liupengnl@163.com

引用格式:郭效博,王玮,赵佳平,等. Ni-Fe 合金催化剂制备及催化硬脂酸加氢脱氧性能[J]. 煤炭学报, 2023, 48(6): 2315-2325.

GUO Xiaobo, WANG Wei, ZHAO Jiaping, et al. Preparation of Ni-Fe alloy catalyst and catalytic hydrodeoxygenation of stearic acid[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(6): 2315-2325.



移动阅读

properties and hydrogenation activity of Ni-based catalysts were explored. The results showed that the catalysts prepared at 500 °C reduction, 10% Ni metal loading and Ni:Fe = 3:1 showed a better hydrodeoxygenation performance, the Fe addition formed FeNi<sub>3</sub> alloy with Ni, and the internal interaction between Ni and Fe metal also promoted the high dispersion of Ni-Fe clusters and the formation of smaller particle size. In addition, the formation of the FeNi<sub>3</sub> alloy also reduced the reduction temperature of the Fe and Ni catalysts. It enhanced the moderate acid activity and total acidity of the Fe and Ni catalysts, which promoted the hydrodeoxygenation activity of the catalysts. The effects of reaction temperature, initial H<sub>2</sub> pressure, time and catalyst dosage on the hydrodeoxygenation reaction of stearic acid were examined. The optimum hydrodeoxygenation reaction conditions were obtained at 260 °C, 3.0 MPa, 4 h, and 0.02 g catalyst dosage, under which the catalyst achieved 100% conversion and high C<sub>18</sub> selectivity (93.5%) for the catalytic stearic acid hydrodeoxygenation reaction. Finally, a comparison of the catalytic performance with that of commercial catalysts showed that the catalyst had significant advantages in reactivity and C<sub>18</sub> selectivity. This study provides data and theoretical guidance for the future study on the selective hydrodeoxygenation of oily feedstocks.

**Key words:** stearic acid; alloy catalysts; hydrodeoxygenation; C<sub>18</sub> selectivity; hydrocarbon-based biodiesel

化石能源的开发使用带来工业快速发展的同时,导致严重的环保问题,如有害气体排放、气候变暖、环境恶化、能源短缺等<sup>[1-2]</sup>。因此,寻找低碳、环保的可再生能源已经迫在眉睫。在众多的石油替代能源当中,以生物柴油为代表的生物液体燃料倍受青睐,其具有绿色、低碳、清洁、可再生等特点,已成为最具潜力的石油替代能源<sup>[3-4]</sup>。我国是食用油消费大国,食用油在生产、加工和使用后产生大量的废弃油脂资源,年产生量约为 1 055.1 万 t<sup>[5]</sup>。以碱催化酯交换法制备的第 1 代脂肪酸甲酯类生物柴油技术日趋成熟<sup>[6]</sup>,由于该技术中氧含量和结构没有发生大的变化,导致液体燃料相容性、热值、低温流动性和氧化稳定性等方面存在缺陷,限制了其大规模推广应用<sup>[7-9]</sup>。通过加氢脱氧方式将油脂催化加氢脱氧制备 C<sub>15</sub>~C<sub>18</sub> 直链烷烃成为当前全球的研究热点,其组分与石化柴油基本相同,能够以任意比例与石化柴油混合使用<sup>[1-2]</sup>。当前油脂热化学加氢脱氧反应温度高(300~450 °C)、压力高(5~12 MPa),催化剂主要借鉴石油化工领域常用贵金属催化剂(Pt<sup>[10]</sup>、Pd<sup>[11]</sup>、Ru<sup>[12]</sup>等)和硫化态催化剂<sup>[13]</sup>等。虽然贵金属催化剂在加氢脱氧反应中表现出较好的催化活性,但因其储量有限和价格昂贵等缺陷,难以规模化使用<sup>[4,14]</sup>。硫化态催化剂中的硫元素容易在油脂高温酸性反应体系中溶解浸出,造成催化剂的失活,并造成加氢产品中硫含量超标,影响燃油品质,并在后期燃烧时造成污染问题。因此,具有价格优势的镍基催化剂成为该研究方向的重点,LIU 等<sup>[6]</sup>报道了一种 MOF 衍生镍基催化剂,实现在 320 °C 条件下对油脂的全部脱氧转化,然而,高温下镍基催化剂容易迁移、团聚,引发 C—C 断裂,反应裂解率高达 4.61%。所以,现有研究多采用在 Ni 催化剂中引入第 2 种金属(Cu<sup>[15]</sup>、Re<sup>[16]</sup>、Fe<sup>[17]</sup>、Zn<sup>[18]</sup>等)来提高金

属分散性和加氢活性,然而双金属间协同作用方式不明确,且产物中加氢脱氧产物选择性仍较低。

为了提高油脂加氢脱氧的活性和产物中 C<sub>18</sub> 的选择性,笔者采用 HZSM-5 为载体,通过浸渍法制备了双金属 Ni-Fe 催化剂。结合 XRD、BET、TEM、XPS、H<sub>2</sub>-TPR、NH<sub>3</sub>-TPD 等表征分析,考察了 Ni-Fe 金属质量比、还原温度、金属负载量等因素对催化剂结构及加氢活性影响,获得活性最优 Ni-Fe 合金催化剂的制备条件;此外,对油脂加氢脱氧反应因素进行了考察,并在最优反应条件下与 4 种商业催化剂进行性能对比。

## 1 实 验

### 1.1 药品和仪器

Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、硬脂酸(分析纯),购自上海阿拉丁;HZSM-5(Si:Al 物质的量比为 27),购自南开催化剂有限公司;环己烷,分析纯,购自上海阿达玛斯试剂有限公司;商用 NiMo、CoMo、Ni 还原态、Ni 硫化态催化剂均购自商业来源。

高压反应釜,上海岩征仪器有限公司;GC-2010 型气相色谱,日本岛津公司;马弗炉,合肥科晶材料技术有限公司;管式炉,南京南大仪器有限公司。

### 1.2 催化剂制备

催化剂通过浸渍法制备。首先,将一定量的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 溶于去离子水中,搅拌 20 min 后加入 HZSM-5(Si:Al(物质的量比)为 27)载体,浸渍 12 h。将催化剂在 120 °C 烘箱内干燥 12 h,然后在马弗炉中 500 °C 下煅烧 4 h。随后,将催化剂前驱体置于管式炉中,在 150 mL/min 的 H<sub>2</sub> 气流中升温至 500 °C,并保持 4 h,制得催化剂 Ni<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>/HZSM-5,其中 x:y 表示 Ni 与 Fe 的质量比。另外,固定 x:y=3:1,以相同方法制备了不同金属 Ni 负载量

$W(5\%、10\%、15\% 和 20\%)$  和还原温度  $T(450、500、550 和 600\text{ }^\circ\text{C})$  的催化剂, 对应催化剂记为  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5-T-W}$ 。

### 1.3 催化剂表征

催化剂的 XRD 图用 Bruker D8 Focus X 射线衍射仪收集。程序升温还原 ( $\text{H}_2$ -TPR) 和氨气程序升温脱附 ( $\text{NH}_3$ -TPD) 用 AutoChem II 2920 仪器检测记录。使用 Al  $\text{K}\alpha$  源在 Thermo ESCALAB250 X 射线光电子能谱仪分析催化剂表面元素组成和金属物种的价态分布。比表面积和孔容/平均孔径使用 ASAP-2020 分别通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 法和 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 法计算。使用 JEOL JEM-2010 高分辨率电子显微镜获得透射电子显微镜 (TEM) 图像、高分辨率透射电子显微镜 (HRTEM) 和能量色散谱仪 (EDS) 图谱。

### 1.4 催化剂评价

在 50 mL 高压反应釜中, 以硬脂酸为模型化合物进行加氢反应, 考察催化剂的催化性能。首先, 将硬脂酸 (0.1 g)、催化剂 (0.02 g) 和环己烷 (10 mL) 置于反应釜中, 以 0.5 MPa  $\text{H}_2$  吹扫反应釜 3 次, 除去反应釜内部空气。随后, 加氢至目标压力并在所需温度下进行反应。按照相同步骤分别进行温度、 $\text{H}_2$  压力、反应时间、催化剂用量等单因素考察。

通过气相色谱 (GC) 分析产物的相对含量。使用毛细管色谱柱 HP-5MS(30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ), 并采用温度程序: 在 50  $^\circ\text{C}$  下加热 2 min; 以 5  $^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率加热到 280  $^\circ\text{C}$  且保持 1 min。入口温度为 260  $^\circ\text{C}$  且分流比为 50 : 1。将 MS 源的温度设定为 260  $^\circ\text{C}$  且 MSD 的扫描范围为 30~500 Da。产物中各组分的相对含量基于 GC 谱图中峰面积计算求得。基于 GC 结果, 通过式 (1)~(3) 分别计算转化率、产物选择性、HDO/DCO。

加氢脱氧反应转化率的计算为

$$\text{转化率} = [w(a) - w(b)]/w(a) \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $w(a)$  和  $w(b)$  分别为反应原料硬脂酸反应前和反应后的相对含量。

产物选择性的计算公式为

$$\text{选择性} = w(\text{C}_n)/w(\text{C}_{\text{TH}}) \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $w(\text{C}_n)$  和  $w(\text{C}_{\text{TH}})$  分别为液体产物中  $\text{C}_n$  烷烃的相对含量和总产物的相对含量。

HDO/DCO 计算公式为

$$\text{HDO/DCO} = w(\text{C}_{18})/w(\text{C}_{17}) \quad (3)$$

式中, HDO、DCO、 $w(\text{C}_{17})$  和  $w(\text{C}_{18})$  分别为硬脂酸的加氢脱氧路径、脱羧脱羰路径、十七烷和十八烷的相

对含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 催化剂 XRD 分析

如图 1 所示, 所有催化剂在  $2\theta=23.2^\circ、23.9^\circ、24.5^\circ、29.3^\circ$  和  $30.0^\circ$  处均显示出相似的衍射峰, 对应于 HZSM-5 中 MFI 分子筛结构的典型特征峰 (PDF#44-0003)<sup>[19]</sup>。这表明金属负载后 HZSM-5 骨架结构没有改变, 但峰强度降低, 这可能是结晶度降低导致<sup>[20]</sup>。图 1(b) 为不同 Ni-Fe 质量比催化剂的 XRD 图。在  $2\theta=44.5^\circ、52.0^\circ、76.4^\circ$  和  $2\theta=44.7^\circ、65.3^\circ、82.5^\circ$  处分别观察到 Ni 和 Fe 的衍射峰 (PDF#8707-12 和 87-0721)。 $\text{Ni}_1\text{Fe}_1/\text{HZSM-5-500-10\%}$  在  $2\theta=43.7^\circ、50.9^\circ、74.9^\circ$  和  $2\theta=44.7^\circ、65.1^\circ、82.3^\circ$  的峰归因于  $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$  (PDF#47-1 405) 和 Fe-Ni (PDF#37-0474) 合金。随着 Ni-Fe 比例的增加, Ni-Fe 合金的衍射峰向高角度偏移, 表明 Ni-Fe 合金的成分发生变化<sup>[21]</sup>。对于  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5-500-10\%}$  和  $\text{Ni}_4\text{Fe}_1/\text{HZSM-5-500-10\%}$  在  $2\theta=43.9^\circ、51.2^\circ$  和  $75.4^\circ$  处观察到的衍射峰归属于  $\text{FeNi}_3$  合金相。图 1(d) 为不同还原温度和负载量 Ni-Fe 催化剂的 XRD 图, 随着还原温度从 500  $^\circ\text{C}$  增加到 600  $^\circ\text{C}$ ,  $\text{FeNi}_3$  的衍射峰增强, 表明合金颗粒尺寸的增加<sup>[22]</sup>。在  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5-500-5\%}$  中未检测到相关衍射峰, 主要归因于较低金属负载量在载体上的均匀分散。另外, 相比于  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5-500-10\%}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5-500-15\%}$  的 XRD 波谱表现出更强的  $\text{FeNi}_3$  衍射峰, 这说明随着金属负载量增高时  $\text{FeNi}_3$  颗粒发生团聚。相似的结果同样出现在 YAN 等<sup>[17]</sup> 的研究中。基于实验及 XRD 结果不再对不同比例及还原温度的催化剂进行表征。

#### 2.1.2 BET 表征

图 2 为催化剂的氮气吸附脱附等温线和孔径分布曲线。由图 2(a) 可知, HZSM-5 载体及所有催化剂的吸附脱附等温线都属于 IV 类型, 且具有明显的 H4 回滞环, 表明存在介孔结构<sup>[23]</sup>。HZSM-5 载体及催化剂的比表面积、孔容和平均孔径结果见表 1。由表 1 可知, HZSM-5 的比表面积为 355.36  $\text{m}^2/\text{g}$ , 孔体积 0.18  $\text{cm}^3/\text{g}$ 。负载金属后, 催化剂的比表面积和孔容明显减小。值得注意的是,  $\text{Fe}/\text{HZSM-5-500-10\%}$  (以下简称  $\text{Fe}/\text{HZSM-5}$ ) 催化剂的比表面积和孔容高于  $\text{Ni}/\text{HZSM-5-500-10\%}$  (以下简称  $\text{Ni}/\text{HZSM-5}$ ) 催化剂。这表明相比于金属 Ni, 金属 Fe 负载后对催化剂比表面积和孔容的破坏更小。对 Ni-Fe 双金属催化剂而言, 金属负载量从 5% 增加到 15% (质量分数) 降低了催化

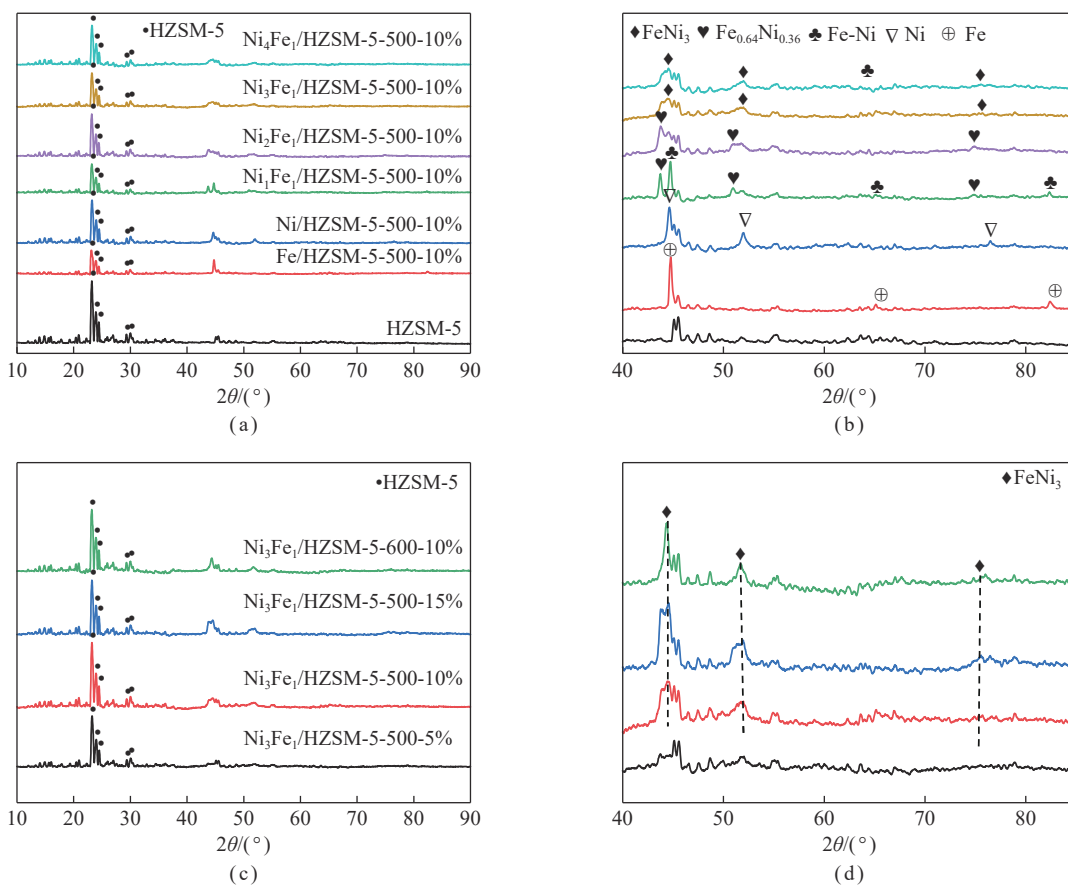


图 1 不同制备条件下催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of catalysts under different preparation conditions

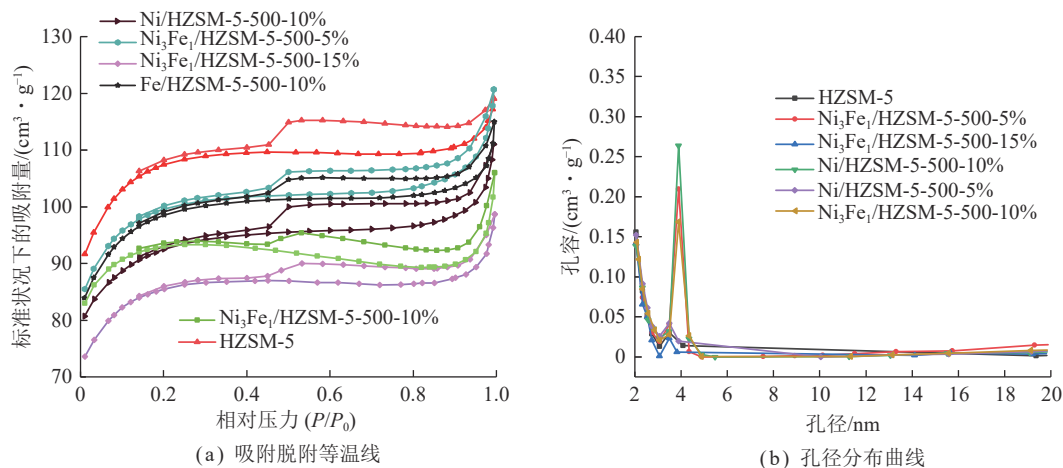


图 2 催化剂的氮气吸附脱附等温线和孔径分布曲线

Fig.2 Nitrogen adsorption and desorption isotherm and pore size distribution of catalysts

剂的比表面积、孔容。这主要是由于过量的镍铁堵塞催化剂孔道导致的<sup>[20]</sup>。

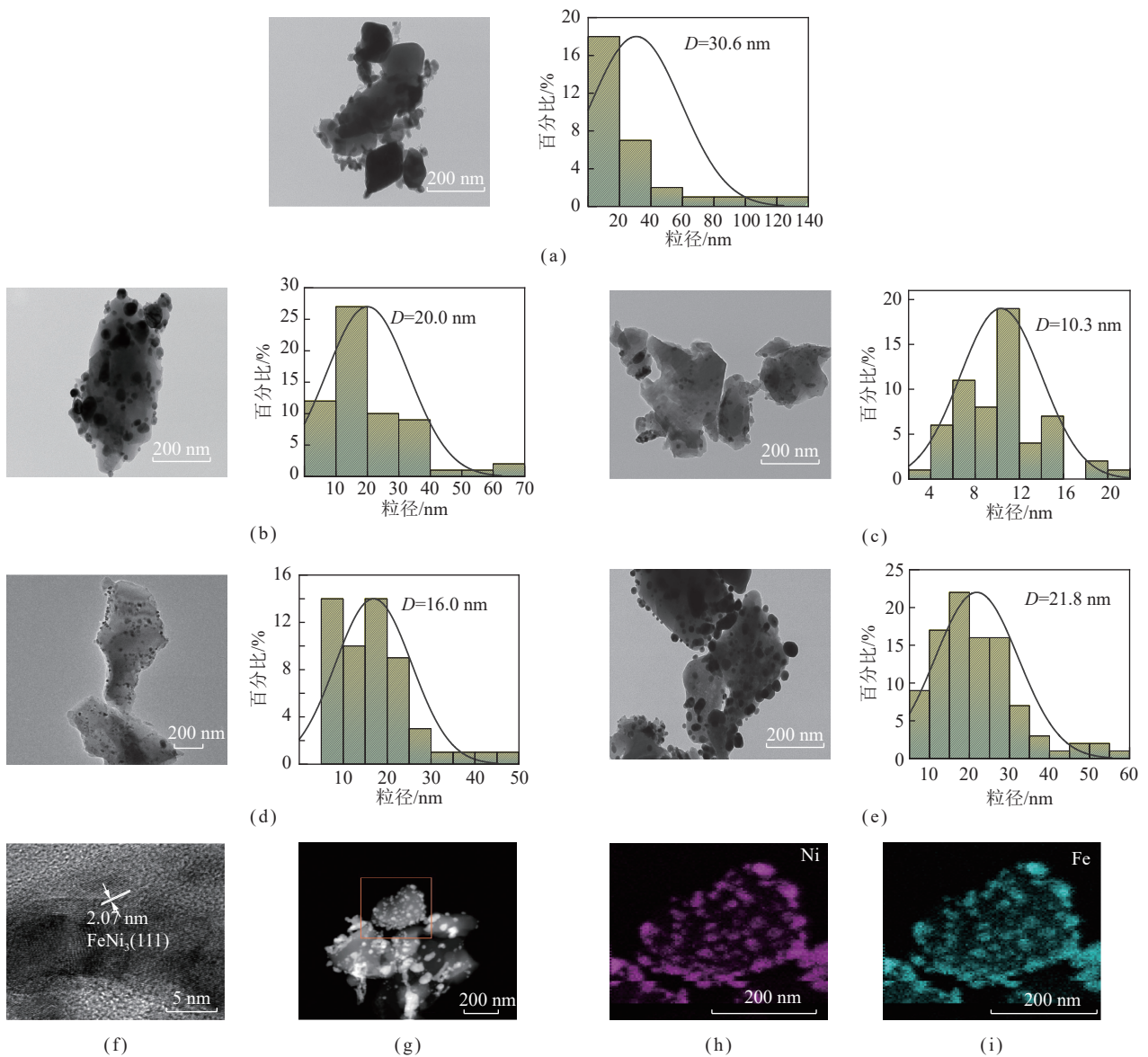
### 2.1.3 TEM 图像分析

图 3 为催化剂 Ni/HZSM-5、Fe/HZSM-5 和 Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5 的 TEM mapping 图像和粒径分布曲线,由图 3(a)、(b)可知, Ni/HZSM-5、Fe/HZSM-5 催化剂中 Ni 和 Fe 颗粒的平均尺寸为 30.6 和 20.0 nm。此外,

Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5-500-10%(以下简称 Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5)催化剂(图 3(d))显示出 16.0 nm 的较小金属粒径,表明 Ni 和 Fe 金属的内部相互作用促进了 Ni-Fe 团簇的高分散性和形成了较小的粒径尺寸。图 3(c)~(e)分别为 Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5-500(5%、10%、15%)的 TEM 图及粒径分布曲线。结果表明,较低的 Ni-Fe 负载量金属颗粒分布均匀且粒径较小,随着金属负载量的增加,

表 1 催化剂孔道特性  
Table 1 Pore characteristics of catalyst

催化剂	比表面积/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	平均孔径/nm
HZSM-5	355.36	0.18	2.072
Ni/HZSM-5-500-10%	305.42	0.17	2.249
Fe/HZSM-5-500-10%	325.87	0.18	2.182
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-5%	327.24	0.19	2.281
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-10%	304.03	0.16	2.156
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-15%	282.15	0.15	2.164



注: (a) Ni/HZSM-5 催化剂 TEM 图像; (b) Fe/HZSM-5 催化剂 TEM 图像; (c) ~ (e) Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5(5%、10%、15%) 催化剂 TEM 图像; (f) Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5 催化剂晶格尺寸; (g) ~ (i) Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5 催化剂 mapping 图像。

图 3 不同催化剂 TEM 图像

Fig.3 TEM images of different catalysts

金属粒径逐步增大。TEM 也用于验证 FeNi<sub>3</sub> 合金的形成, 图 3(f) 检测到 Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5 的晶格间距为

0.207 nm, 属于典型的 FeNi<sub>3</sub>(111)。这与 XRD 结果一致。TEM mapping 模式旨在表征催化剂中的元素分

布。元素映射图像(图 3(g)~(i))表明 Ni 和 Fe 元素均匀分布在 HZSM-5 载体中。

### 2.1.4 XPS 分析

通过 X 射线光电子能谱(XPS)进一步分析催化剂中金属元素的价态,结果如图 4 所示。Fe/HZSM-5 的 Fe 2p 光谱(图 4(a))显示,706.5、711.3(724.8)和 712.9(725.6) eV 处的结合能对应于  $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的  $2p_{3/2}(2p_{1/2})$  状态。与 Fe/HZSM-5 相比,  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5}$  中  $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的峰位向高结合能方向分别移动 +0.74、+0.71 和 +0.71 eV(图 4(b))。Ni/HZSM-5

的 Ni 2p 光谱(图 4(c))显示,852.6/856.0 eV 处的结合能归属于  $\text{Ni}^0$ 、 $\text{Ni}^{2+}(2p_{3/2})$  状态。与 Ni/HZSM-5 相比,  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5}$ (图 5(d))中  $\text{Ni}^0$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的峰位分别向高结合能方向移动 +0.29 和 +0.66 eV,这可能是因为  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5}$  催化剂之间形成合金导致金属表面电子云密度降,从而导致合金表面各物种的电子结合能向高结合能移动<sup>[24]</sup>。值得注意的是,与 Fe/HZSM-5、Ni/HZSM-5 相比,  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5}$  中  $\text{Fe}^{3+}$  的峰面积明显变小,  $\text{Ni}^{2+}$  的峰面积变大,表明镍铁金属之间存在电子转移,证实了合金的形成<sup>[21]</sup>。

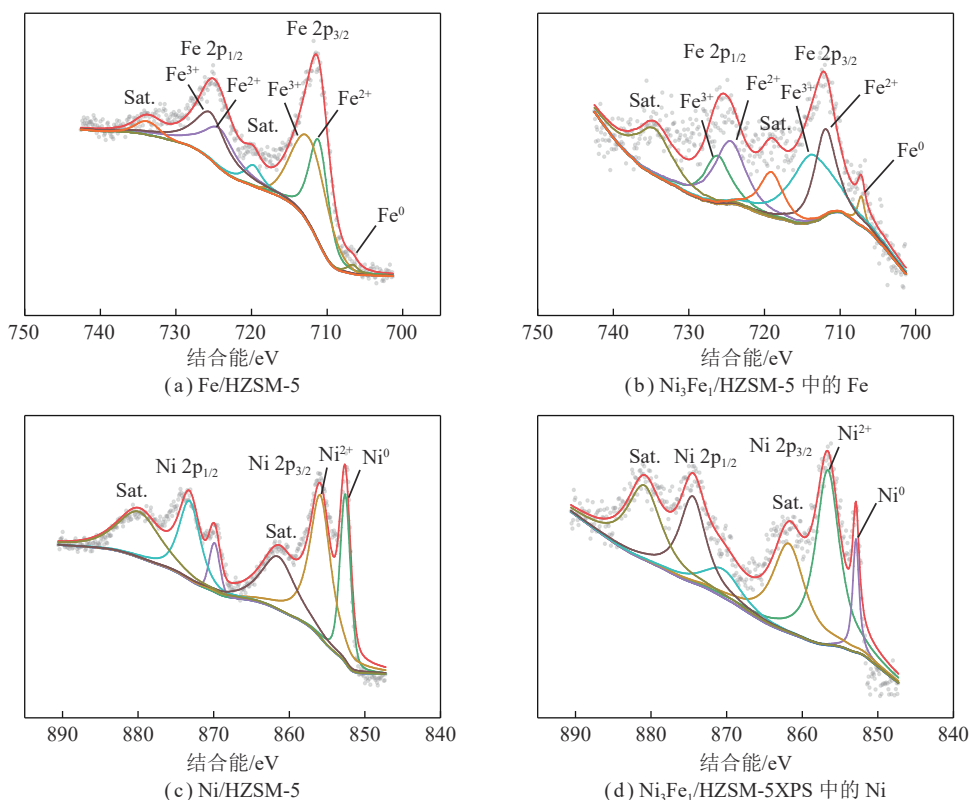


图 4 不同催化剂 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectra of different catalysts

### 2.1.5 $\text{H}_2$ -TPR 分析

催化剂的程序升温氢还原曲线如图 5(a) 所示。结果表明, Fe/HZSM-5 催化剂的 TPR 曲线中出现 2 个明显的峰,中心位于 308 °C 的还原峰归因于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  向  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的转变。由于 Fe/HZSM-5 催化剂制备过程中采用了 500 °C 的还原温度,且在 XRD 中检测到 Fe 单质的存在。因此,400~500 °C 的宽峰可归因于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  还原为金属 Fe( $\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2=3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}$ )。对于 Ni/HZSM-5 催化剂,中心位于 327 °C 处的峰,可归因于 NiO 还原为 Ni。上述分析表明 Ni/HZSM-5 催化剂相比于 Fe/HZSM-5 催化剂更容易还原。对于  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5}$  催化剂,Fe 位于 400~500 °C 的宽峰消失,表明 Ni-Fe 催化剂之间存在相互作用,形成

$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,降低了 Fe 的还原温度。317 °C 处的峰归因于  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的还原,形成  $\text{FeNi}_3$  合金<sup>[25]</sup>,可能是由于  $\text{FeNi}_3$  合金的形成减弱了 Ni 与载体的相互作用,降低了其还原温度。

### 2.1.6 $\text{NH}_3$ -TPD 分析

通过  $\text{NH}_3$ -TPD 研究了催化剂的表面酸性,结果如图 5(b) 所示。3 种催化剂主要表现为弱酸性(脱附温度范围 <300 °C)和中等酸性(脱附温度范围 300~450 °C)<sup>[26]</sup>。相比于 Ni/HZSM-5 催化剂,引入 Fe 后的  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5}$  催化剂具有更多的中等酸性含量。表 2 表明 Ni 催化剂应用于加氢脱氧反应具有较多的  $\text{C}_{17}$  产物(31.5%),可以认为催化剂的较低的中等酸性含量不利于 HDO 路径的进行<sup>[27]</sup>。Fe/HZSM-5

催化剂尽管有更高的 HDO/DCO(5.09), 但由于总酸度过低, 硬脂酸转化不完全。由于 Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5 催化

剂有较多的中等酸活性中心和较高的总酸度, 因此反应效果优异。

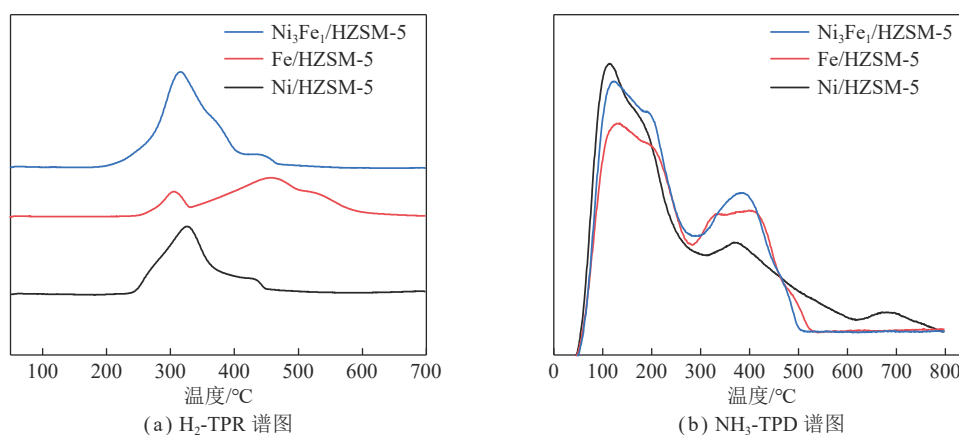


图 5 不同催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR and NH<sub>3</sub>-TPD 图谱

Fig.5 H<sub>2</sub>-TPR and NH<sub>3</sub>-TPD spectra of different catalysts

表 2 不同 Ni、Fe 比例催化剂加氢脱氧性能<sup>a</sup>

Table 2 Hydrodeoxygenation properties of catalysts with different Ni and Fe ratios<sup>a</sup>

催化剂 <sup>b</sup>	转化率/%	选择性/%			HDO/DCO
		C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> -OH	
Ni/HZSM-5-500-10%	100	31.5	68.5	—	2.2
Fe/HZSM-5-500-10%	91.4	19.8	73.5	6.7	19.7
Ni <sub>1</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-10%	98.8	6.2	78.9	14.9	5.1
Ni <sub>2</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-10%	100	11.2	88.8	—	7.9
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-10%	100	6.5	93.5	—	14.4
Ni <sub>4</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-10%	100	8.6	91.4	—	10.6
Ni <sub>5</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-10%	96.8	9.5	90.5	—	9.5
Ni <sub>6</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-10%	95.9	10.7	89.3	—	8.3

注: <sup>a</sup>反应条件: 260 °C、0.02 g 催化剂用量、3.0 MPa 初始 H<sub>2</sub> 压力、4 h; <sup>b</sup>催化剂制备条件: 500 °C 还原温度、10% Ni 金属负载量。

## 2.2 催化剂性能评价

### 2.2.1 催化剂制备条件考察

通过加氢处理的方法考察了不同制备条件下催化剂的催化特性。以硬脂酸为模型化合物进行研究以确定催化剂最佳制备条件。表 2 为不同 Ni-Fe 质量比催化剂的加氢脱氧反应结果。在 260 °C、3.0 MPa 初始 H<sub>2</sub> 压力、4 h、0.02 g 催化剂用量的反应条件下硬脂酸加氢脱氧的主要产物 C<sub>17</sub>、C<sub>18</sub>、中间产物脂肪醇和未转化的原料。单金属 Ni、Fe 催化剂, 均有较高的转化率, 这表明 Ni、Fe 金属均是有效金属物种。然而, 上述 2 种催化剂仅显示出中等的 C<sub>18</sub> 选择性。相反, Ni<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>/HZSM-5 双金属催化剂在相同的反应条件下具有高转化率的同时显示出 C<sub>18</sub> 的高选择性, 表明在 Ni 和 Fe 物质之间存在协同效应, 催化剂中的 Fe 组分的加入在提高催化剂 HDO 反应路径方面起着重

要作用。当 Ni/Fe=3:1(质量比)时, 催化剂表现为 100% 转化率和 93.5% 的 C<sub>18</sub> 选择性。

表 3 为不同 Ni 金属负载量的 Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5 催化剂的加氢脱氧反应结果。由表 3 可知, 所有催化剂均有较高的 C<sub>18</sub> 选择性。然而, 当 Ni 金属负载量从 5% 增加到 10% 时, 由于活性中心的增加, 转化率从 6.6% 提高到 100%。进一步增加 Ni 金属负载量至 15%、20%, 硬脂酸转化率降至 87.8%、56.2%。这可归因于比表面积和孔径的减小、以及镍铁化合物的团聚<sup>[8]</sup>。

表 4 为在不同氢气还原温度下制备的 Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5-10% 催化剂用于硬脂酸的加氢处理结果。当还原温度从 400 °C 升高到 500 °C, Ni<sub>3</sub>Fe<sub>1</sub>/HZSM-5-10% 催化剂用于硬脂酸的转化率从 90% 提高到 100%。当还原温度达到 550 °C 和 600 °C, 硬脂酸转化率分别下

表 3 不同 Ni 负载量的催化剂加氢脱氧性能<sup>a</sup>Table 3 Hydrodeoxygenation properties of catalysts with different Ni loads<sup>a</sup>

催化剂 <sup>b</sup>	转化率/%	选择性/%			HDO/DCO
		C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> -OH	
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-5%	86.1	3.4	96.6	—	5.6
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-10%	100	6.5	93.5	—	14.4
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-15%	87.8	11.1	88.9	—	8.1
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-20%	56.2	9.6	93.4	—	9.4

注: <sup>a</sup>反应条件: 260 °C、0.02 g 催化剂用量、3.0 MPa 初始 H<sub>2</sub> 压力、4 h; <sup>b</sup>催化剂制备条件: 500 °C 还原温度、Ni/Fe 质量比=3 : 1。

表 4 不同还原温度的催化剂加氢脱氧性能<sup>a</sup>Table 4 Hydrodeoxygenation properties of catalysts at different reduction temperatures<sup>a</sup>

催化剂 <sup>b</sup>	转化率/%	选择性/%			HDO/DCO
		C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>18</sub> -OH	
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-400-10%	90	33.9	66.1	—	1.9
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-450-10%	100	10.4	89.6	—	8.6
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-500-10%	100	6.5	93.5	—	14.4
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-550-10%	75.6	22.2	77.8	—	3.2
Ni <sub>3</sub> Fe <sub>1</sub> /HZSM-5-600-10%	42.3	20.6	79.4	—	3.8

注: <sup>a</sup>反应条件: 260 °C、0.02 g 催化剂用量、3.0 MPa 初始 H<sub>2</sub> 压力、4 h; <sup>b</sup>催化剂制备条件: Ni/Fe=3 : 1(质量比)、10%Ni 金属负载量。

降到 75.6% 和 43.2%。结合 XRD 分析表明, 当温度达到 500 °C 后继续升高温度, 镍铁合金颗粒出现烧结导致催化剂活性降低<sup>[28]</sup>。

### 2.2.2 反应工艺参数优化

在催化加氢脱氧反应过程中, 反应条件对产物分布存在影响。由图 6(a) 可知, 当温度从 240 °C 升高至 270 °C, 硬脂酸转化率从 65.4% 升高至 100%, 烷烃产物的选择性从 42.9% 增高至 100%。这是因为硬脂酸在 240 °C 时生成大量脂肪醇。此外, 温度对 HDO/DCO 比例存在重要影响。随着温度的增高, HDO/DCO 的

比例呈现出先升高后降低的趋势, 在 260 °C 达到最大值 14.4, 随后开始下降, 表明在较高温度条件下, 硬脂酸 HDO 转化路径逐渐减少。基于以上结果, 选取 260 °C 用于研究其他因素。图 6(b) 为初始 H<sub>2</sub> 压力对加氢脱氧反应的影响。当 H<sub>2</sub> 压力从 1 MPa 增加到 4 MPa 时, 硬脂酸的转化率从 75.8% 增加到 100%, 产物中烷烃选择性从 42.3% 升高至 100%。结果表明, 低 H<sub>2</sub> 压力导致中间含氧化合物的不完全转化, 而高压对最终产物分布没有影响<sup>[20]</sup>。此外, 当初始 H<sub>2</sub> 压力从 1.0 MPa 增加到 4.0 MPa, HDO/DCO 先升高后

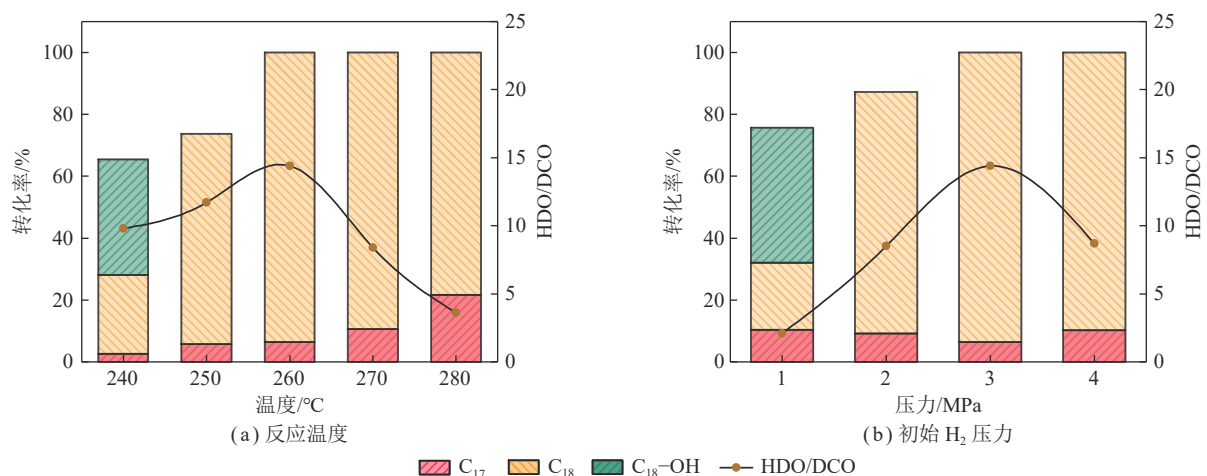
图 6 反应温度和初始 H<sub>2</sub> 压力对硬脂酸加氢脱氧反应的影响

Fig.6 Effects of reaction temperature and initial hydrogen pressure on stearic acid hydrodeoxygenation reaction

降低, 于 3.0 MPa 初始  $H_2$  压力下达到最大。

反应时间对于硬脂酸转化率和产物选择性的影响如图 7(a) 所示。当反应时间从 2 h 增加到 5 h, 硬脂酸的转化率由 47.4% 逐渐增加至 100%, 反应过程中没有脂肪醇的生成。因此, 选取 4 h 为催化剂的最佳反应时间。最后考察了催化剂用量对硬脂酸转化率的影响。由图 7(b) 可知, 当使用 0.01 g 催化剂时, 硬脂酸转化率仅为 25.7%, 无脂肪醇生成, 表明催化剂的用量不会影响产物分布。当催化剂用量由 0.01 g 增加至 0.04 g 时, 硬脂酸几乎转化完全, 且转化率和烷烃产物保持稳定。此外, HDO/DCO 从 19.6 下降至 10.2, 表明随着催化剂用量的增加, 反应路径逐渐向 DCO 转变。综合考虑催化活性和成本问题, 选取 0.02 g 催化剂为最优用量。

通过对反应温度、催化剂用量、初始  $H_2$  压力和反应时间等因素的考察, 得出  $Ni_3Fe_1/HZSM-5$  催化剂用于硬脂酸加氢脱氧反应的最佳条件: 260  $^{\circ}C$ 、0.02 g 催化剂用量、3 MPa  $H_2$  和 4 h。

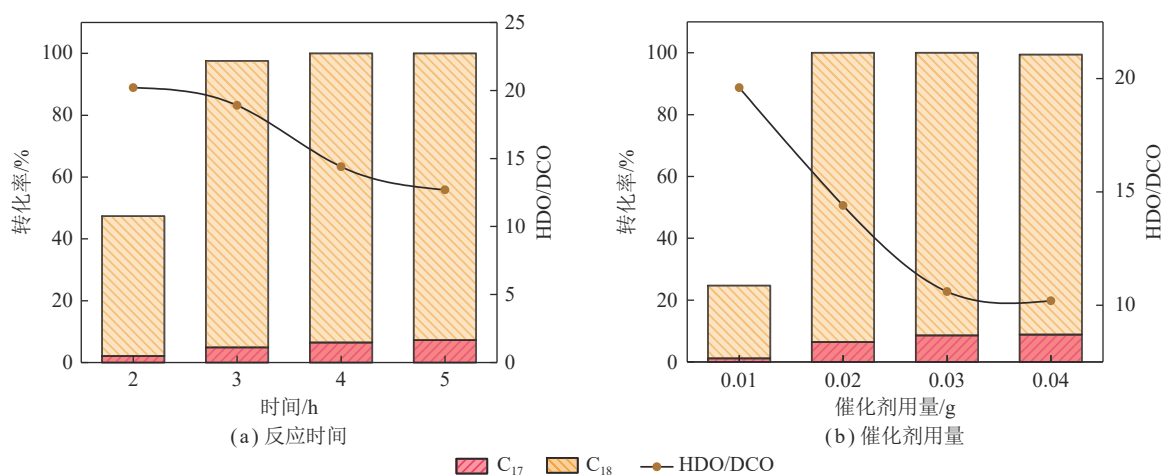


图 7 反应时间和催化剂用量对硬脂酸加氢脱氧反应的影响

Fig.7 Effects of reaction time and catalyst amount on stearic acid hydrodeoxygenation reaction

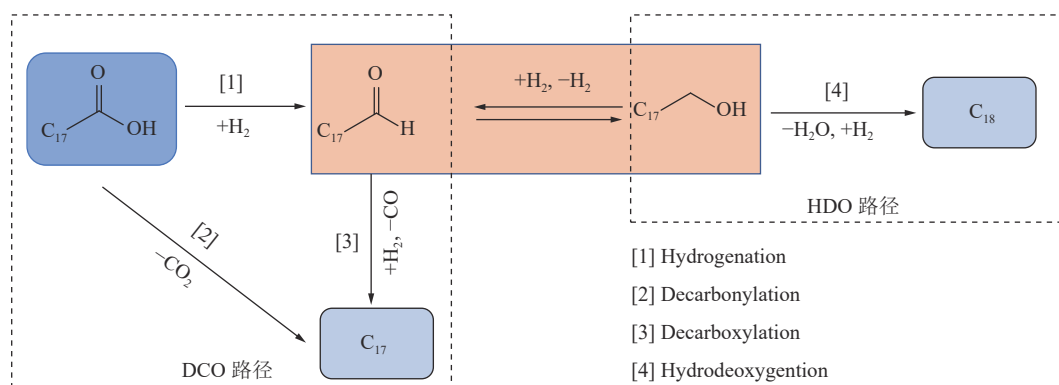


图 8 硬脂酸加氢脱氧反应路径

Fig.8 Stearic acid hydrodeoxygenation reaction path

### 2.2.3 硬脂酸加氢脱氧反应路径

基于上述实验结果 (图 6、7) 及现有文献报道<sup>[16]</sup>, 推测硬脂酸加氢脱氧路径, 如图 8 所示。在反应过程中, 脂肪酸主要生成中间产物脂肪醛, 部分脂肪醛中间体发生脱羰反应生产 C<sub>17</sub>, 由于脂肪醛在氢气环境下不稳定, 容易通过加氢反应生产更加稳定的脂肪醇中间体。随着反应的进行, 脂肪醇通过脱水加氢饱和生成 C<sub>18</sub>, 当提升反应温度或氢气压力, 脂肪醇完全转化。在最佳反应条件的基础上继续升高反应温度或提高催化剂用量, 硬脂酸通过 HDO 路径转变 C<sub>18</sub> 的比例逐步减少。

### 2.2.4 与现有商业催化剂性能对比

在上述实验中, 得到  $Ni_3Fe_1/HZSM-5$  催化剂用于硬脂酸加氢脱氧反应的最佳条件。在相同条件下使用 4 种商业催化剂进行硬脂酸加氢脱氧反应, 结果如图 9 所示。商用 NiMo 催化剂转化率高达 98.9%, 然而, 其加氢脱氧反应过程中主要产物为 C<sub>17</sub>, 表明在反应过程中 DCO 途径优于 HDO 途径, 引起碳原子的损

失。此外,另外 3 种商业催化剂均未能催化硬脂酸达到较高的转化率。结果表明,在这项研究中,  $\text{Ni}_3\text{Fe}_1/\text{HZSM-5}$  催化剂有较大的应用前景。

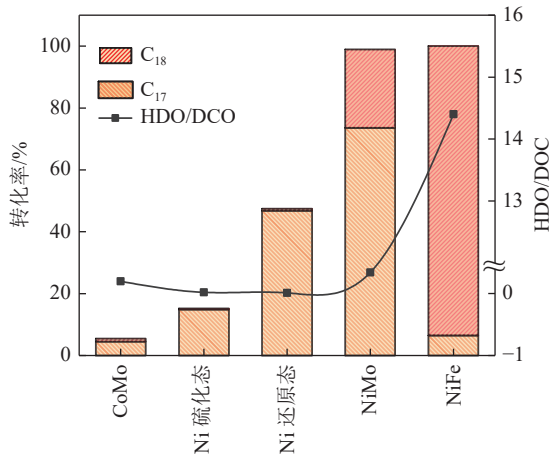


图 9 商业催化剂加氢脱氧性能

Fig.9 Hydrodeoxidation performance of commercial catalysts

### 3 结 论

(1) 通过浸渍法制备了 Ni-Fe 合金催化剂用于硬脂酸加氢脱氧反应。结果表明在 500 °C 还原、10% Ni 金属负载量、Ni/Fe 为 3 : 1(质量比) 条件下制备的催化剂性能最优。该催化剂用于硬脂酸加氢脱氧反应过程中表现出 100% 转化率和较高 C<sub>18</sub> 选择性 (93.5%)。

(2) 通过 XRD、TEM、HRTEM、XPS、NH<sub>3</sub>-TPD、H<sub>2</sub>-TPR 等表征手段对催化剂进行分析, 结果表明较高催化活性归因于 FeNi<sub>3</sub> 合金的形成, 高负载量降低了催化剂比表面积, 增大了金属粒径颗粒。Fe 的加入降低 Ni 的强酸位点, 促进加氢脱氧路径的转变。

(3) 通过对 Ni-Fe 催化剂加氢处理硬脂酸的反应温度、催化剂用量、初始 H<sub>2</sub> 压力和反应时间的筛选, 得出了最佳反应条件: 260 °C、3.0 MPa、4 h、0.02 g 催化剂用量。

(4) 在最佳反应条下与商业催化剂进行对比, 表明该催化剂在反应活性方面存在优势。因此, 这项研究制备了一种高转化率和 C<sub>18</sub> 选择性的催化剂并提供了较为完整的技术路线和数据分析。

### 参考文献(References):

[1] WANG F, ZHANG W, JIANG J, et al. Nitrogen-rich carbon-supported ultrafine MoC nanoparticles for the hydrotreatment of oleic acid into diesel-like hydrocarbons[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122464.

[2] RASHIDI N A, MUSTAPHA E, THENG Y Y, et al. Advanced bio-fuels from waste cooking oil via solventless and hydrogen-free cata-

lytic deoxygenation over mesostructured Ni-Co/SBA-15, Ni-Fe/SBA-15, and Co-Fe/SBA-15 catalysts[J]. *Fuel*, 2022, 313: 122695.

[3] 何需要, 陈仁义, 刘明, 等. TEPA/TBHQ复配对生物柴油氧化安定-腐蚀性影响[J/OL]. *化工进展*: 1-10[2023-03-16]. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2022-2240.

HE Xuyao, CHEN Renyi, LIU Ming, et al. Effect of TEPA/TBHQ combination on oxidative stability-corrosion of biodiesel[J/OL]. *Chemical Industry and Engineering Progress*: 1-10[2023-03-16]. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2022-2240.

[4] XIN H, YANG H, LEI X, et al. Ni-Fe catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 for transformation of palmitic acid into hydrocarbon fuel[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(39): 17373-17386.

[5] 姚金楠. 我国生物质能源化利用潜力约4.6亿吨标煤[N]. *中国能源报*, (2021-09-20)(019).

YAO Jinnan. China's biomass energy utilization potential is about 460 million tons of standard coal [N]. *China Energy News*, (2021-09-20) (019).

[6] LIU P, CHEN C, ZHOU M, et al. Metal-organic framework-derived Ni-based catalyst for the hydrotreatment of triolein into green diesel[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(6): 1809-1820.

[7] TRAN Q K, LY H V, KWON B, et al. Catalytic hydrodeoxygenation of guaiacol as a model compound of woody bio-oil over Fe/AC and Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. *Renewable Energy*, 2021, 173: 886-895.

[8] WANG F, XU H, YU S, et al. Fe-promoted Ni catalyst with extremely high loading and oxygen vacancy for lipid deoxygenation into green diesel[J]. *Renewable Energy*, 2022, 197: 40-49.

[9] JEON K W, PARK H R, LEE Y L, et al. Deoxygenation of non-edible fatty acid for green diesel production: Effect of metal loading amount over Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the catalytic performance and reaction pathway[J]. *Fuel*, 2022, 311: 122488.

[10] MOHAMMED S T, HAMAD K I, GHENI S A, et al. Enhancement of stability of Pd/AC deoxygenation catalyst for hydrothermal production of green diesel fuel from waste cooking oil[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 251: 117489.

[11] JANAMPELLI S, DARBHA S. Effect of support on the catalytic activity of WO<sub>x</sub> promoted Pt in green diesel production[J]. *Molecular Catalysis*, 2018, 451: 125-134.

[12] SARNO M, PONTICORVO E. A new nanohybrid for electrocatalytic biodiesel production from waste Amalfi coast lemon seed oil[J]. *Fuel*, 2020, 267: 117178.

[13] YOOSUK B, SANGGAM P, WIENGKET S, et al. Hydrodeoxygenation of oleic acid and palmitic acid to hydrocarbon-like biofuel over unsupported Ni-Mo and Co-Mo sulfide catalysts[J]. *Renewable Energy*, 2019, 139: 1391-1399.

[14] 刘朋, 王焦飞, 姚敏, 等. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>催化煤炭不完全气化联产高强度颗粒炭及富氢合成气研究[J/OL]. *煤炭学报*: 1-13[2023-03-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2190.TD.20221125.1629.003.html>.

LIU Peng, WANG Jiaofei, YAO Min, et al. Co-production of high strength extruded activated carbon and hydrogen-rich syngas via K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalytic incomplete gasification of coal[J/OL]. *Journal of China Coal Society*: 1-13[2023-03-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2190.TD.20221125.1629.003.html>.

- [15] LONG F, CAO X, JIANG X, et al. NiCu anchored on a specific TiO<sub>2</sub> face tunes electron density for selective hydrogenation of fatty acids into alkanes or alcohols[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(22): 7349–7361.
- [16] CAO X, ZHAO J, LONG F, et al. Efficient low-temperature hydrogenation of fatty acids to fatty alcohols and alkanes on a Ni-Re bimetallic catalyst: The crucial role of NiRe alloys[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 312: 121437.
- [17] YAN P, KENNEDY E, STOCKENHUBER M. Hydrodeoxygenation of guaiacol over BEA supported bimetallic Ni-Fe catalysts with varied impregnation sequence[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 404: 1–11.
- [18] TAHIER T, MOHIUDDIN E, BOTES A, et al. Promoted effect of zinc and sulfur on the structural and catalytic properties of bimetallic nickel-zinc catalysts for the dehydrogenation of propane[J]. *Catalysis Letters*, 2022: 1–16.
- [19] SIM J P, LEE B J, HAN G H, et al. Promotional effect of Au on Fe/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization[J]. *Fuel*, 2020, 274: 117852.
- [20] CHEN J, ZHU Y, LI W, et al. Production of diesel-like hydrocarbons via hydrodeoxygenation of palmitic acid over Ni/TS-1 catalyst[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2021, 149: 106081.
- [21] ZHANG Z, TANG P, WEN H, et al. Bicontinuous nanoporous Ni-Fe alloy as a highly active catalyst for hydrazine electrooxidation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 906: 164370.
- [22] CHENG Z, WANG F, YANG W, et al. Study of bimetallic NiFe catalysts for methyl laurate hydrogenation[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(7): 860–866.
- [23] ARIAS S, VASCOCELOS D P, DE Oliveira Libório D, et al. Hydrogen-free deoxygenation of industrial vegetable oil waste using Ce, Zr-NiAl catalysts for second-generation biofuels production[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 529: 112554.
- [24] WANG K, CAO Z, WANG J, et al. Efficient and selective hydrogenation of quinolines over FeNiCu/MCM-41 catalyst at low temperature: synergism of Fe-Ni and Ni-Cu alloys[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 520: 112166.
- [25] WU P, SUN J, ABBAS M, et al. Hydrophobic SiO<sub>2</sub> supported Fe-Ni bimetallic catalyst for the production of high-calorie synthetic natural gas[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 590: 117302.
- [26] DU X, ZHOU K, ZHOU L, et al. Efficient catalytic conversion of jatropha oil to high grade biofuel on Ni-Mo<sub>2</sub>C/MCM-41 catalysts with tuned surface properties[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 61: 425–435.
- [27] GOUSI M, KORDOULI E, BOURIKAS K, et al. Green diesel production over nickel-alumina nanostructured catalysts promoted by zinc[J]. *Catalysis Today*, 2020, 355: 903–909.
- [28] WANG F, JIANG J, WANG K, et al. Activated carbon supported molybdenum and tungsten carbides for hydrotreatment of fatty acids into green diesel[J]. *Fuel*, 2018, 228: 103–111.