



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110013854 A

(43)申请公布日 2019.07.16

(21)申请号 201910386295.3

C08F 240/00(2006.01)

(22)申请日 2019.05.09

C08F 8/04(2006.01)

(71)申请人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇  
福州大学城学院路2号福州大学新区

(72)发明人 袁珮 杨江涛 鲍晓军 朱海波  
王廷海 岳源源 崔勃焱 白正帅

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 修斯文 蔡学俊

(51)Int.Cl.

B01J 23/755(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

B01J 35/08(2006.01)

C01B 33/12(2006.01)

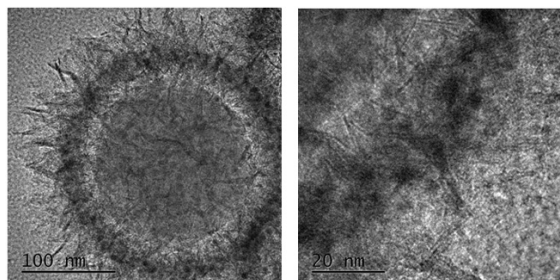
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种负载型镍系催化剂的制备及在C5/C9石油树脂催化加氢中的应用

(57)摘要

本发明公开了一种负载型镍系催化剂及其制备与其在C5/C9石油树脂催化加氢中的应用,所述催化剂是以SiO<sub>2</sub>为载体、Ni为主活性金属中心、添加助剂金属M(M=Cu/Co/Mg)制备的介孔空心纳米球催化剂Ni-M-SiO<sub>2</sub>,其具有较大的比表面积,活性金属颗粒尺寸小、分散均匀、与载体的结合力强,反应过程中不易发生流失和团聚。将该催化剂应用于C5/C9石油树脂加氢反应中,不仅具有较高的催化加氢活性及脱色性能,而且能有效的抑制软化点的大幅度降低,适用于制备高品质的加氢石油树脂,所得产品溴价低(<1.2 gBr<sub>2</sub>/100g);色度浅(加德纳色度<0.6);软化点高(>84℃)。



1. 一种负载型镍系催化剂,其特征在于:所述催化剂以粒径均匀的二氧化硅纳米球为载体,Ni为主活性金属中心,并添加助剂金属制备的介孔空心纳米球催化剂,其中,Ni的负载量为20-40 wt.%,助剂金属的负载量为2-5 wt.%;

所述助剂金属为铜、钴、镁中的任意一种。

2. 根据权利要求1所述的负载型镍系催化剂,其特征在于:所述二氧化硅纳米球采用Stober法合成,其合成步骤为:

a) 溶液C的制备:将正硅酸四乙酯和乙醇按照体积比1:6-1:11混合均匀;

b) 溶液D的制备:将乙醇与去离子水按照体积比1:1-1:3混合,然后按乙醇水溶液与氨水溶液的体积比为4:1-8:1加入25-28 vol%的氨水溶液;

c) 二氧化硅纳米球的制备:将溶液C快速加入到溶液D中,在400-1100 rpm转速下常温搅拌3 h后离心,所得白色固体用去离子水洗涤2遍,乙醇洗涤3遍后,置于烘箱中100 °C烘干至恒重,即得二氧化硅纳米球。

3. 一种如权利要求1所述负载型镍系催化剂的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 将二氧化硅纳米球加入到去离子水中进行超声处理,组成溶液A;

(2) 将镍的前驱体和助剂金属的前驱体溶解于去离子水中,滴加一定量25-28 vol%的氨水溶液形成金属氨溶液,然后加入一定量的铵盐,搅拌5-10 min混合均匀,组成溶液B;

(3) 将溶液B滴加至溶液A中,继续搅拌5-10 min,然后将所得混合溶液转移到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于烘箱中进行反应;

(4) 将反应产物置于还原性气氛中还原后,得到SiO<sub>2</sub>负载的镍系催化剂。

4. 根据权利要求3所述的负载型镍系催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中超声处理的时间为30-50 min。

5. 根据权利要求3所述的负载型镍系催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述镍的前驱体为硫酸镍、氯化镍、硝酸镍或醋酸镍;

所述助剂金属的前驱体为铜、钴、镁的氯盐或硝酸盐;

所述氨水溶液的滴加量按氨与二氧化硅纳米球的摩尔比为1.5-8:1进行换算;

所述铵盐为碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵或硝酸铵,其添加量与所用二氧化硅纳米球的摩尔比为1-3:1。

6. 根据权利要求3所述的负载型镍系催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(3)中反应的时间为10-24 h,温度为95-180 °C。

7. 根据权利要求3所述的负载型镍系催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(4)中所述还原性气氛为氢气和惰性气体的混合气,其中氢气的浓度为10 % (V/V),所述惰性气体为氩气或氮气;所述还原的温度为600-950 °C,时间为4-6 h。

8. 一种如权利要求1所述的负载型镍系催化剂在C5/C9石油树脂催化加氢中的应用。

## 一种负载型镍系催化剂的制备及在C5/C9石油树脂催化加氢中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备技术领域,具体涉及一种负载型镍系催化剂及其制备与其在C5/C9石油树脂催化加氢中的应用。

### 背景技术

[0002] 石油树脂是一种以裂解制乙烯工艺过程中副产的馏分油为原料,通过聚合反应生产的热塑性树脂,在涂料、橡胶助剂、印刷等行业有着广泛的应用,但同时,石油树脂中含有大量不饱和烃键以及卤族元素等杂质,使石油树脂存在色相深、气味刺鼻、粘合性差、耐光热稳定性和氧化稳定性差等缺点,从而限制了其在高精尖领域的应用。

[0003] 氢化石油树脂是通过C5/C9石油树脂结构中的不饱和C=C双键和苯环进行催化加氢制得的性能优异的特殊材料。催化加氢C5/C9石油树脂制备的加氢石油树脂呈水白色,在耐候性、相容性等方面明显优于C5/C9石油树脂,在增粘剂、高档油墨、橡胶、涂料等领域具有较为广泛的应用。经过催化加氢处理后的石油树脂价格约是未加氢粗石油树脂的2-3倍,具有较高的附加值。

[0004] 目前报道的应用于C5/C9石油树脂加氢的催化剂主要有镍系和钯系负载型催化剂。

[0005] 钯系催化剂虽然对于石油树脂具有较高的催化加氢活性,同时可以有效的抑制石油树脂加氢降解,但是对石油树脂中的含硫化合物较为敏感,极易中毒,造成不可逆失活,且成本较高。专利US4953639、US4540480、CN101157029A、CN103386302A等公开的负载型贵金属催化剂,活性组分主要为Pd、Rh、Ru等,其具有较高的石油树脂加氢活性,但价格昂贵,存在易中毒失活的问题。

[0006] 而非贵金属Ni的吸氢能力仅次于Pd,且与贵金属Pt、Pd等相比,Ni对S等催化毒物不敏感,因此有可能代替贵金属元素作为加氢催化剂的活性组分,尤其适合于含硫石油树脂的加氢,且相对贵金属来说其极大的降低了制备成本和使用成本,有利于在规模化、工业化生产中得到广泛的应用。

[0007] 专利EP 0308137A使用 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载的Ni-W催化剂进行C5石油树脂加氢反应,但是氢化树脂的产率仅为25.7%,且软化点只有60-70 °C,这是因为 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>具有较强的路易斯酸性,酸性强会导致树脂C-C键氢解活性升高,进而导致树脂的加氢降解,既影响加氢树脂的收率,又明显降低了加氢产物的软化点降低。

[0008] 相对而言,SiO<sub>2</sub>是一种中性载体,其应用在石油树脂加氢,可以有效地抑制软化点降低。专利CN 104941649A采用传统的浸渍法制备了镍负载量为30-50 wt.%的Ni-SiO<sub>2</sub>负载型催化剂,氢化石油树脂软化点下降幅度小,但溴价较高(>1 gBr<sub>2</sub>/100 g),是因为采用传统的浸渍法制备高负载量催化剂容易造成镍活性组分分布不均匀,出现镍活性组分由于聚集导致颗粒较大的现象,致使部分活性中心不能发挥其催化作用。刘卫星等人(“Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂制备条件对C5树脂催化加氢反应性能的影响”,《中国石油和化工标准与质量》,2014,

2,31-31.)以共沉淀法制备的Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂活性组分分散均匀,但整体结实紧密,外比表面积较小,孔口数暴露较少,使得反应物分子与活性中心的接触受限,导致对石油树脂不饱和和烃键加氢度低。

[0009] 综上所述,为开发一种具有高加氢活性的石油树脂加氢催化剂,关键在于提高活性组分分散度的同时能够提高较多的活性位,提高石油树脂分子与活性中心的可接近性,从而增强催化剂对石油树脂的催化活性。高效镍系负载型催化剂的开发对于生产高附加值的氢化石油树脂具有十分重要的科学意义和实用价值。

## 发明内容

[0010] 为解决上述问题,本发明开发了一种负载型镍系催化剂,其是以Stober法制备的粒径均匀的二氧化硅纳米球作为载体,在碱性条件下,采用表面蚀刻法负载活性金属镍以及助剂金属组分,以显著地提高催化剂活性中心的分散度以及活性中心的可接近性,控制活性颗粒的尺寸。

[0011] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种负载型镍系催化剂,其是以粒径均匀的二氧化硅纳米球为载体,Ni为主活性金属中心,并添加助剂金属制备的介孔空心纳米球催化剂,其中,Ni的负载量为20-40 wt.%,优选为20-30 wt.%,助剂金属的负载量为2-5 wt.%,优选为3 wt.%;

所述助剂金属为铜、钴、镁中的任意一种。

[0012] 所述二氧化硅纳米球采用Stober法合成,其合成步骤为:

a) 溶液C的制备:将正硅酸四乙酯和乙醇按照体积比1:6-1:11(优选为1:7-1:9)混合均匀;

b) 溶液D的制备:将乙醇与去离子水按照体积比1:1-1:3(优选为1:2)混合,然后按乙醇水溶液与氨水溶液的体积比为4:1-8:1(优选为1:6-1:7)加入25-28 vol%的氨水溶液;

c) 二氧化硅纳米球的制备:将溶液C快速加入到溶液D中,在400-1100 rpm(优选为600-1000 rpm)转速下常温搅拌3 h后离心,所得白色固体用去离子水洗涤2遍,乙醇洗涤3遍后,置于烘箱中100 °C烘干至恒重,即得二氧化硅纳米球。

[0013] 所述负载型镍系催化剂的制备方法包括以下步骤:

(1) 将二氧化硅纳米球加入到去离子水中超声处理30-50 min,组成溶液A;

(2) 将镍的前驱体和助剂金属的前驱体溶解于去离子水中,滴加一定量25-28 vol%的氨水溶液形成金属氨溶液,然后加入一定量的铵盐,搅拌5-10 min混合均匀,组成溶液B;

(3) 将溶液B滴加至溶液A中,继续搅拌5-10 min,然后将所得混合溶液转移到带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于烘箱中95-180 °C反应10-24 h(优选为15-20 h);

(4) 将反应产物置于还原性气氛中,于600-950 °C(优选为650-800 °C)还原4-6 h后,得到SiO<sub>2</sub>负载的镍系催化剂Ni-M-SiO<sub>2</sub>。

[0014] 步骤(2)中所述镍的前驱体为硫酸镍、氯化镍、硝酸镍或醋酸镍;

所述助剂金属的前驱体为铜、钴、镁的氯盐或硝酸盐;

所述氨水溶液的滴加量按氨与二氧化硅纳米球的摩尔比为1.5-8:1(优选为3-5:1)进行换算;

所述铵盐为碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵或硝酸铵,优选为氯化铵和硝酸铵,其添加量与

所用二氧化硅纳米球的摩尔比为1-3:1(优选为2-3:1)。

[0015] 步骤(4)中所述还原性气氛为氢气和惰性气体的混合气,其中氢气的浓度为10 % (V/V),所述惰性气体为氩气或氮气。

[0016] 所述负载型镍系催化剂可应用于C5/C9石油树脂的催化加氢中。其具体应用方法为:把所述负载型镍系催化剂装入固定床微型反应器的不锈钢反应管中,用氢气吹扫30 min置换反应器以及管路中的空气,再于220 °C、50 ml/min氢气流速下活化催化剂1 h,然后将C5/C9石油树脂溶液通过高压泵注入固定床微型反应器进行加氢反应,反应条件为:温度180-260 °C(优选为200-220 °C),氢气压力40-70 bar(优选为50-60 bar),体积空速0.5-2.5 h<sup>-1</sup>(优选为1-1.5 h<sup>-1</sup>),氢油比400-800:1(优选为600:1-800:1);加氢反应后产物经减压蒸馏,得到固体氢化C5/C9石油树脂。

[0017] 所述C5/C9石油树脂溶液是将C5或C9石油树脂溶解于有机溶剂中配制而成,其浓度为10-20 wt.%;所述有机溶剂为环己烷、环戊烷、丙酮、甲基环己烷、甲苯或二甲苯中的一种或几种,优选为环己烷。

[0018] 本发明的有益效果在于:

(1)本发明所制备的镍系负载型催化剂是一种具有高比表面积的介孔空心纳米球,其活性金属组分颗粒小(<5 nm),分散度高且稳定性强,反应时不易团聚,使用寿命长。

[0019] (2)本发明所制备的镍系负载型催化剂用于C5/C9石油树脂的催化加氢,氢化C5石油树脂的溴价低(<0.85 gBr<sub>2</sub>/100 g);色度浅(加德纳色度<0.5);软化点高(>84 °C);氢化C9石油树脂的溴价<1.2 gBr<sub>2</sub>/100 g;加德纳色度<0.6;软化点>94 °C,并具有较高的烯烃及芳烃键加氢转化率。

## 附图说明

[0020] 图1为实施例1所制备催化剂的SEM图。

[0021] 图2为实施例1所制备催化剂在不同倍数下的TEM图。

[0022] 图3为实施例1所制备催化剂的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线及孔径分布图。

[0023] 图4为实施例1与对比例2制备的催化剂的XRD对比图。

## 具体实施方式

[0024] 为了使本发明所述的内容更加便于理解,下面结合具体实施方式对本发明所述的技术方案做进一步的说明,但是本发明不仅限于此。

[0025] 所述的原料均为试剂级。实施例中,XRD采用日本产的Ultima型X-射线粉末衍射仪,采用美国FEI公司产的Tecnai G2 F20型场发射透射电镜观察催化剂结构,采用捷克FEI CZECH REPUBLIC S.R.O.公司产的/Nova NanoSEM 230场发射扫描电子显微镜观察催化剂的形貌,BET采用美国麦克公司产的ASAP 2460表面积和孔隙率分析仪。反应结束后,对所得固体氢化产物进行物性分析,采用国产BR-1型溴价溴指数测定仪测定产品溴价,采用国产SYD-2806G全自动软化点测定仪测定产品软化点,采用加德纳比色计测定产品色度。

[0026] 所用二氧化硅纳米球的制备方法为:将5 ml正硅酸四乙酯加入到45 ml乙醇中组成溶液C,将16 ml乙醇以及24 ml去离子水混合为乙醇水溶液,然后加入10 ml、25-28 vol%氨水溶液组成溶液D,将溶液C快速加入到溶液D中,在800 rpm转速下常温搅拌3 h后离心,

所得白色固体用去离子水洗涤2遍,乙醇洗涤3遍后,于100 °C烘箱烘干至恒重,得到2.5 g SiO<sub>2</sub>纳米球。

#### [0027] 实施例1

取0.2g SiO<sub>2</sub>加入到50 ml去离子水中,超声分散40 min,组成溶液A,称取0.25 g NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.02 g CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶解在40 ml去离子水中,滴加2 ml、25-28 vol%氨水溶液(氨与二氧化硅的摩尔比为6:1),并加入0.5g NH<sub>4</sub>Cl后搅拌5 min,得到金属氨溶液B,将溶液B加入到溶液A中继续搅拌5 min后,转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于烘箱中150 °C反应12 h后冷却至室温,减压抽滤并用去离子水及乙醇洗涤多次,然后于烘箱中70 °C干燥至恒重,得到绿色粉末,将所得粉末置于管式炉中,850 °C还原性气氛下还原6 h,即得负载型镍系催化剂Ni-Cu-SiO<sub>2</sub>。

[0028] 取3.5g(2.5 ml)上述制备的20-40目催化剂颗粒装入固定床微型反应器的不锈钢反应管中,用氢气吹扫30 min置换管路内的空气,再于220 °C、50 ml/min氢气流速下活化催化剂1 h,将配制好的10 wt.% C5/C9石油树脂/环己烷溶液置于原料罐中,通过高压泵注入固定床反应器中进行加氢反应,反应条件为:温度200 °C、氢压50 bar,液体体积空速1.5 h<sup>-1</sup>,氢油比800:1 (V/V),加氢之后的产物经气液分离、减压蒸馏析出固体产物并进行物性分析。

[0029] 图1为实施例1所制备催化剂的SEM图。从图中可以看出,该催化剂为粒径均一的纳米球(300-400 nm)。

[0030] 图2为实施例1所制备催化剂的TEM图。从图中可以看出,该催化剂为表面具有分散纳米片的空心微球,而活性金属颗粒均匀分散在载体上,且其粒径小(<5 nm),能使得石油树脂分子能更有效的与催化剂活性位接触,从而可提高石油树脂加氢活性。

[0031] 图3为实施例1所制备催化剂的N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线和孔径分布图。催化剂具有IV型吸附-脱附等温线,在P<sub>0</sub>=0.5-0.95处具有H<sub>2</sub>型滞后环,平均孔径为3.8 nm,说明催化剂具有介孔结构;具有较大的比表面积(322.2 m<sup>2</sup>/g)和孔体积(0.47 cm<sup>3</sup>/g),活性组分易于与反应底物接触,从而提高加氢活性。

#### [0032] 实施例2

取0.2g SiO<sub>2</sub>加入到50 ml去离子水中,超声分散40 min,组成溶液A,称取0.3 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.02 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶解在40 ml去离子水中,滴加1.5 ml、25-28 vol%氨水溶液(氨与二氧化硅的摩尔比为5:1),并加入0.5g NH<sub>4</sub>Cl后搅拌5 min,得到金属氨溶液B,将溶液B加入到溶液A中继续搅拌5 min后,转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于烘箱中120 °C反应10 h后冷却至室温,减压抽滤并用去离子水及乙醇洗涤多次,然后于烘箱中70 °C干燥至恒重,得到绿色粉末,将所得粉末置于管式炉中,800 °C还原性气氛下还原6 h,即得负载型镍系催化剂Ni-Co-SiO<sub>2</sub>。

[0033] 取3.5g(2.5 ml)上述制备的20-40目催化剂颗粒装入固定床微型反应器的不锈钢反应管中,用氢气吹扫30 min置换管路内的空气,再于220 °C、50 ml/min氢气流速下活化催化剂1 h,将配制好的15 wt.% C5/C9石油树脂/环己烷溶液置于原料罐中,通过高压泵注入固定床反应器中进行加氢反应,反应条件为:温度200 °C、氢压50 bar,液体体积空速1.5 h<sup>-1</sup>,氢油比800:1 (V/V),加氢之后的产物经气液分离、减压蒸馏析出固体产物并进行物性分析。

**[0034] 实施例3**

取0.2g SiO<sub>2</sub>加入到50 ml去离子水中,超声分散40 min,组成溶液A,称取0.25 g Ni(OAC)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.02 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶解在40 ml去离子水中,滴加1.0 ml、25-28 vol%氨水溶液(氨与二氧化硅的摩尔比为3:1),并加入0.5g NH<sub>4</sub>Cl后搅拌5 min,得到金属氨溶液B,将溶液B加入到溶液A中继续搅拌5 min后,转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于烘箱中120 °C反应10 h后冷却至室温,减压抽滤并用去离子水及乙醇洗涤多次,然后于烘箱中70 °C干燥至恒重,得到绿色粉末,将所得粉末置于管式炉中,800 °C还原性气氛下还原6 h,即得负载型镍系催化剂Ni-Mg-SiO<sub>2</sub>。

**[0035]** 取3.5g(2.5 ml)上述制备的20-40目催化剂颗粒装入固定床微型反应器的不锈钢反应管中,用氢气吹扫30 min置换管路内的空气,再于220 °C、50 ml/min氢气流速下活化催化剂1 h,将配制好的20 wt.% C5/C9石油树脂/环己烷溶液置于原料罐中,通过高压泵注入固定床反应器中进行加氢反应,反应条件为:温度200 °C、氢压50 bar,液体体积空速1.5 h<sup>-1</sup>,氢油比800:1 (V/V),加氢之后的产物经气液分离、减压蒸馏析出固体产物并进行物性分析。

**[0036] 实施例4**

取0.2g SiO<sub>2</sub>加入到50 ml去离子水中,超声分散40 min,组成溶液A,称取0.2 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.015 g Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶解在40 ml去离子水中,滴加2.0 ml、25-28 vol%氨水溶液(氨与二氧化硅的摩尔比为6:1),并加入0.5g NH<sub>4</sub>Cl后搅拌5 min,得到金属氨溶液B,将溶液B加入到溶液A中继续搅拌5 min后,转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于烘箱中95 °C反应12 h后冷却至室温,减压抽滤并用去离子水及乙醇洗涤多次,然后于烘箱中70 °C干燥至恒重,得到绿色粉末,将所得粉末置于管式炉中,700 °C还原性气氛下还原6 h,即得负载型镍系催化剂Ni-Cu-SiO<sub>2</sub>。

**[0037]** 取3.5g(2.5 ml)上述制备的20-40目催化剂颗粒装入固定床微型反应器的不锈钢反应管中,用氢气吹扫30 min置换管路内的空气,再于220 °C、50 ml/min氢气流速下活化催化剂1 h,将配制好的10 wt.% C5/C9石油树脂/环己烷溶液置于原料罐中,通过高压泵注入固定床反应器中进行加氢反应,反应条件为:温度200 °C、氢压50 bar,液体体积空速1.5 h<sup>-1</sup>,氢油比800:1 (V/V),加氢之后的产物经气液分离、减压蒸馏析出固体产物并进行物性分析。

**[0038] 实施例5**

取0.2g SiO<sub>2</sub>加入到50 ml去离子水中,超声分散40 min,组成溶液A,称取0.18 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O、0.015 g Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶解在40 ml去离子水中,滴加1.5 ml、25-28 vol%氨水溶液(氨与二氧化硅的摩尔比为5:1),并加入0.5g NH<sub>4</sub>Cl后搅拌5 min,得到金属氨溶液B,将溶液B加入到溶液A中继续搅拌5 min后,转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于烘箱中95 °C反应12 h后冷却至室温,减压抽滤并用去离子水及乙醇洗涤多次,然后于烘箱中70 °C干燥至恒重,得到绿色粉末,将所得粉末置于管式炉中,700 °C还原性气氛下还原6 h,即得负载型镍系催化剂Ni-Co-SiO<sub>2</sub>。

**[0039]** 取3.5g(2.5 ml)上述制备的20-40目催化剂颗粒装入固定床微型反应器的不锈钢反应管中,用氢气吹扫30 min置换管路内的空气,再于220 °C、50 ml/min氢气流速下活化催化剂1 h,将配制好的15 wt.% C5/C9石油树脂/环己烷溶液置于原料罐中,通过高压泵注

入固定床反应器中进行加氢反应,反应条件为:温度200 °C、氢压50 bar,液体体积空速1.5 h<sup>-1</sup>,氢油比800:1 (V/V),加氢之后的产物经气液分离、减压蒸馏析出固体产物并进行物性分析。

#### [0040] 实施例6

取0.2g SiO<sub>2</sub>加入到50 ml去离子水中,超声分散40 min,组成溶液A,称取0.18 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.015 g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶解在40 ml去离子水中,滴加1.0 ml、25-28 vol%氨水溶液(氨与二氧化硅的摩尔比为3:1),并加入0.5g NH<sub>4</sub>Cl后搅拌5 min,得到金属氨溶液B,将溶液B加入到溶液A中继续搅拌5 min后,转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,置于烘箱中120 °C反应10 h后冷却至室温,减压抽滤并用去离子水及乙醇洗涤多次,然后于烘箱中70 °C干燥至恒重,得到绿色粉末,将所得粉末置于管式炉中,750 °C还原性气氛下还原6 h,即得负载型镍系催化剂Ni-Mg-SiO<sub>2</sub>。

[0041] 取3.5g(2.5 ml)上述制备的20-40目催化剂颗粒装入固定床微型反应器的不锈钢反应管中,用氢气吹扫30 min置换管路内的空气,再于220 °C、50 ml/min氢气流速下活化催化剂1 h,将配制好的20 wt.% C5/C9石油树脂/环己烷溶液置于原料罐中,通过高压泵注入固定床反应器中进行加氢反应,反应条件为:温度200 °C、氢压50 bar,液体体积空速1.5 h<sup>-1</sup>,氢油比800:1 (V/V),加氢之后的产物经气液分离、减压蒸馏析出固体产物并进行物性分析。

#### [0042] 对比例1

为考察助剂金属对催化剂活性组分以及对最终石油树脂加氢效果的影响,本对比例采用与实施例1相同的制备条件制备仅负载Ni的催化剂Ni-SiO<sub>2</sub>,并以相同的操作用于石油树脂加氢,以便与实施例1作对比。

#### [0043] 对比例2

为考察负载方法对催化剂活性组分以及对最终石油树脂加氢效果的影响,本对比例采用传统的浸渍法制备双金属催化剂Ni-Cu-SiO<sub>2</sub>,制备方法具体如下:称取0.25 g NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.02 g CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O溶解于50 ml去离子水中,加入0.2 g SiO<sub>2</sub>,转移至圆底烧瓶中,经旋转蒸发去除水分,70 °C烘箱干燥得到蓝绿色粉末,将所得粉末置于管式炉中850 °C还原性气氛下还原6 h,即得镍系负载型催化剂Ni-Cu-SiO<sub>2</sub>。采用与实施例1相同的加氢反应评价条件。

[0044] 图4为实施例1以及对比例2制备的催化剂XRD对比图。从图中可以看出,经过氢气还原后,两个催化剂在44.4°、51.6°以及76.1°处出现了Ni<sup>0</sup>的衍射峰,由Scherrer公式计算得实施例1制备的催化剂活性金属颗粒粒径为5.2 nm,与TEM结果相符,而对比例2制备的催化剂活性金属颗粒粒径为30 nm,明显大于实施例1催化剂的活性组分颗粒尺寸,证明浸渍法制备的催化剂颗粒尺寸大,致使部分活性中心不能发挥其催化作用。因此,采用表面刻蚀法制备的催化剂应用于石油树脂加氢,具有较好的结果。

[0045] 上述实施例1-6以及对比例1、对比例2的评价结果如表1、表2所示。

[0046] 表1 实施例与对比例氢化C5石油树脂的效果对比



组别	产品溴价 (gBr <sub>2</sub> /100g)	产品色度 (gardener)	软化点 (°C)
原料	16.4	4#	108
实施例 1	0.83	0.4#	85
实施例 2	0.87	0.5#	84
实施例 3	0.87	0.5#	84
实施例 4	0.91	0.5#	87
实施例 5	0.90	0.4#	85
实施例 6	0.89	0.5#	85
对比例 1	1.05	0.6#	84
对比例 2	1.24	1#	78

表2 实施例与对比例氢化C9石油树脂的效果对比

组别	产品溴价 (gBr <sub>2</sub> /100g)	产品色度 (gardener)	软化点 (°C)
原料	28.6	9.4#	122
实施例 1	1.05	0.6#	96
实施例 2	1.10	0.5#	95
实施例 3	1.20	0.6#	95
实施例 4	1.05	0.5#	94
实施例 5	1.15	0.6#	95
实施例 6	1.12	0.6#	95
对比例 1	1.30	0.6#	94
对比例 2	1.82	0.8#	93

由表1、表2可见,与对比例1相比,本发明添加Cu助剂制备的催化剂具有更好的加氢活性,与对比例2相比,本发明采用的表面刻蚀法制备的双金属催化剂比通过传统的浸渍法所制备催化剂具有更高的活性组分分散度以及更高的不饱和烃键的氢化度。

[0047] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

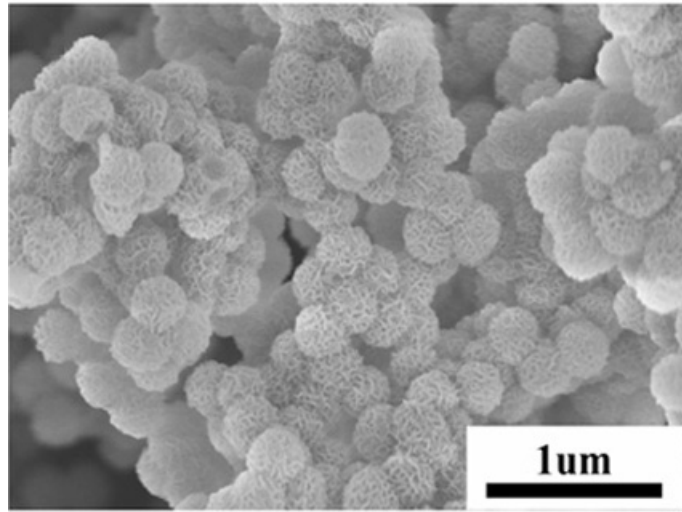


图1

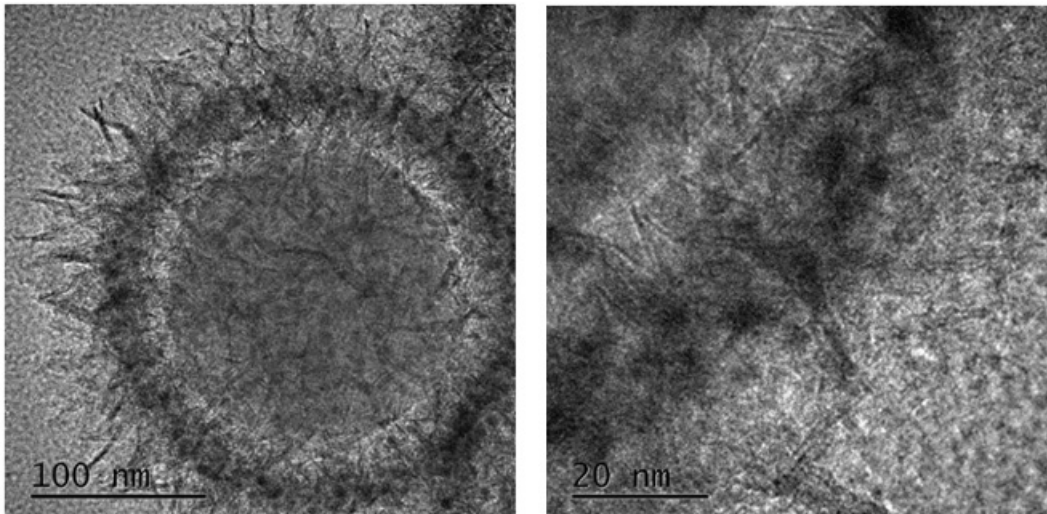


图2

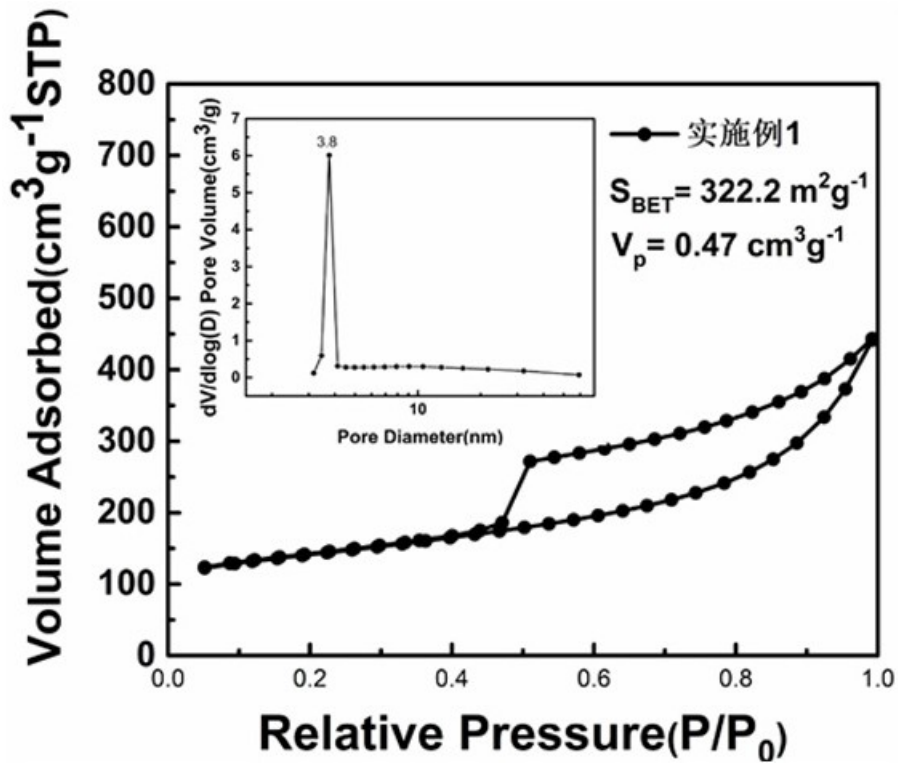


图3

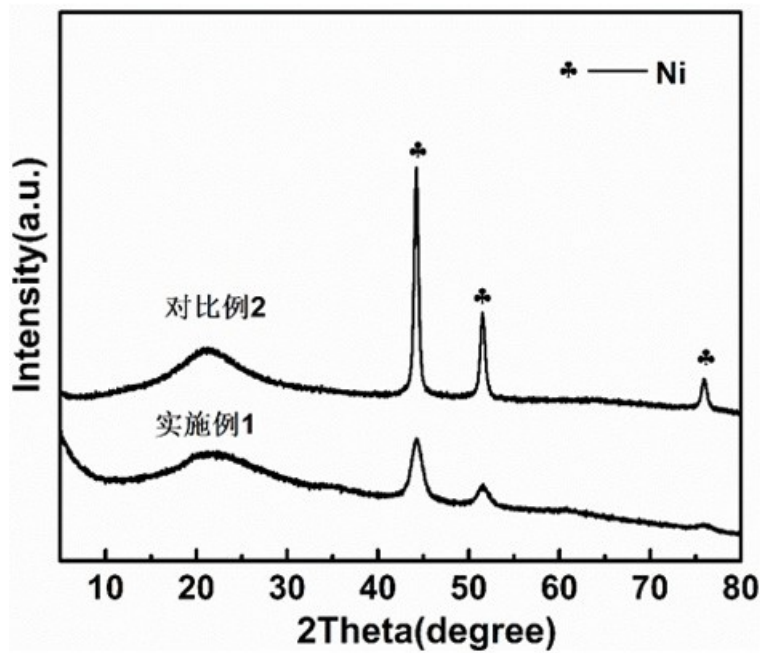


图4