

DOI:10.20176/j.cnki.nxdz.20260901

Ni落位对正庚烷加氢异构-氢解竞争的调控作用

史佳伟¹, 张丛超¹, 钱羽童¹, 齐若冰¹, 陈斯诺¹,
杜云飞¹, 曹徐旻¹, 穆超^{2,3}, 王胜平^{1,2*}

(1. 宁夏大学 化学化工学院, 宁夏 银川 750021; 2. 天津大学 化工学院, 天津 300072;
3. 天津大学 浙江研究院, 浙江 宁波 315201)

摘要:以正庚烷($n\text{-C}_7$)为模型反应物,制备具有原子尺度与纳米尺度金属-酸亲近关系的两类Ni基双功能催化剂,即Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 、Ni- Al_2O_3 /HZSM-22,系统考察Ni落位方式对加氢异构-氢解竞争行为的影响。结果表明,Ni落位方式可同时调控Ni-载体相互作用、Ni物种的表面化学环境及可接触Ni位点分布。与Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 相比,Ni- Al_2O_3 /HZSM-22中 Ni^{2+} 相关Ni 2 $p_{3/2}$ 特征峰明显向高结合能方向移动,表明Ni与 Al_2O_3 之间存在较强Ni-O-Al相互作用;同时, Al_2O_3 负载环境有利于催化剂在中高Ni负载量下维持较高比例的可接触Ni位点。 $n\text{-C}_7$ 加氢异构化反应结果显示,两类Ni基双功能催化剂下异庚烷($i\text{-C}_7$)收率均呈火山型变化;低Ni负载量时,反应受Ni位点脱氢-加氢功能不足限制,而高Ni负载量时,因Ni主导的氢解反应增强,催化剂的异构选择性下降。其中,2.0Ni- Al_2O_3 /HZSM-22下,异构体收率最高(57.19%),且异丁烷($i\text{-C}_4$)演化趋势接近Pt基参比催化剂, CH_4 生成量较低,说明 Al_2O_3 负载的Ni位点能够在维持必要脱氢-加氢功能的同时,有效削弱Ni主导的C—C键氢解活性。Ni基双功能加氢异构化催化剂的设计关键在于实现金属-酸功能匹配,同时抑制Ni位点的氢解活性,而不是对金属-酸亲近关系或金属负载量进行简单优化。

关键词:正庚烷加氢异构;Ni基双功能催化剂;金属-酸亲近关系;Ni落位方式;氢解活性

分类号:(中图)O643.38

文献标志码:A

短链烷烃加氢异构化是调控烷烃分子异构化程度、提升汽油馏分辛烷值并改善油品品质的重要反应过程^[1-3],通常依赖金属-酸双功能催化剂实现。其中,金属位点负责烷烃脱氢与烯烃加氢反应,Brønsted酸性位点则催化烯烃质子化后的碳正离子发生骨架重排与 β -裂解反应^[4-5]。以正庚烷($n\text{-C}_7$)为例,其双功能加氢转化过程可概括为金属位点上烷烃脱氢-烯烃加氢循环反应与酸性位点上碳正离子重排、 β -断裂反应的耦合过程(图1)。因此,金属位点的脱氢-加氢能力、酸性位点的异构化转化能力以及两类功能位点之间的空间协同作用,共同决定了正构烷烃加氢异构化反应的活性、异构体收率和裂解程度。

传统双功能催化剂设计主要围绕金属-酸功能展开^[6-7]。对于Pt^[8]、Pd^[9-10]等贵金属双功能催化剂,

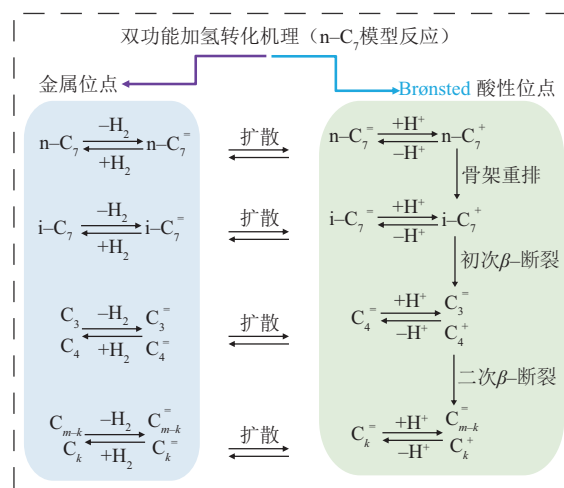


图1 正庚烷在金属-酸双功能催化剂上的加氢转化路径

Fig. 1 Reaction pathways for n -heptane hydroconversion over metal-acid bifunctional catalysts

收稿日期:2026-07-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(22678306);宁夏回族自治区科技创新团队建设项目(2025CXTD020);宁夏自然科学基金创新群体项目(2024AAC01002)

作者简介:史佳伟(2003—),男,硕士研究生,主要从事长链烷烃加氢转换研究,(电子信箱)3165220188@qq.com。

*通信联系人:王胜平(1973—),女,教授,博士,主要从事碳一化工研究,(电子信箱)spwang@tju.edu.cn。

引用格式:史佳伟,张丛超,钱羽童,等.Ni落位对正庚烷加氢异构-氢解竞争的调控作用[J].宁夏大学学报(自然科学版中英文),2026,47(5):393-405.

由于贵金属位点的脱氢-加氢能力强且对 C—C 键的氢解活性较低,当金属功能满足双功能催化循环的需求后,催化剂的加氢异构化性能通常主要受酸性位点性质、孔道结构及反应物扩散行为调控^[5]。而当金属位点的脱氢-加氢功能不足时,烯烃中间体难以及时返回金属位点完成加氢饱和,并易在酸性位点上继续发生碳正离子骨架重排、 β -裂解反应,导致反应过度进行并促进裂解产物生成^[4]。Ni 成本低、来源丰富,具有替代贵金属用于烷烃加氢异构化的潜力^[11-12]。然而,与 Pt、Pd 基催化剂不同, Ni 基催化剂上 Ni 位点,除了承担脱氢-加氢功能外,还可能促进 C—C 键断裂^[13],引发 Ni 位点主导的氢解反应。因此,基于贵金属体系得出的传统金属-酸功能平衡观点,难以解释 Ni 基非贵金属双功能催化剂的加氢异构化选择性变化规律。在 Ni 基催化体系中,金属位点既是建立烷烃-烯烃循环所必需的功能中心,也可能是反应异构化选择性损失的重要来源。因此, Ni 基双功能催化剂的设计,不能仅考虑金属-酸功能匹配,还要考虑 Ni 位点的氢解活性。换言之,在建立有效金属-酸功能协同循环基础上,如何抑制 Ni 位点主导的 C—C 键氢解反应,是 Ni 基加氢异构化催化剂设计的关键。

金属-酸亲近关系是影响催化剂烷烃加氢异构化性能的重要结构因素^[14-15]。传统观点认为,金属位点与酸性位点之间距离越近,越有利于烯烃中间体在两类功能位点之间快速迁移,从而改善金属-酸功能协同效应。近年来, Pt 基双功能催化剂的研究结果显示,金属位点与酸性位点之间距离并不一定要达到原子尺度紧密接触,即金属不必直接负载于分子筛;只要二者处于烯烃中间体能够有效扩散迁移的纳米尺度范围内(如 100 nm 以内),即使金属负载于非酸性第二载体,也可维持必要的脱氢-加氢-酸催化转化协同效应^[16-17]。对于 Ni 基催化剂,金属-酸亲近关系的作用较复杂。与 Pt 等贵金属催化体系不同, Ni 基催化剂上 Ni 位点不仅承担脱氢-加氢功能,还可直接催化 C—C 键氢解^[13]。相比于直接将 Ni 负载于分子筛,将 Ni 先负载于 Al_2O_3 等氧化物载体再与分子筛酸性组分复合,不仅实现 Ni 位点与酸性位点的纳米尺度协同,还能通过改变 Ni-载体相互作用,调控 Ni 物种的还原行为、几何结构和电子性质,进而影响 Ni 位点的氢解活性^[18]。相关研究结果显示,调控金属活性组分的构筑方式、载体结构和助剂组成,可以改变金属物种的结构及还原行为,进而调控其催化活性与反应产物分布^[19-20]。

因此,对于 Ni 基催化剂, Ni 落位方式可同时调

控脱氢-加氢-酸催化协同效率和 Ni 位点氢解竞争反应强度,进而改变加氢异构化与氢解路径竞争关系。HZSM-22 是典型的择形异构分子筛^[21],其受限的一维十元环孔道结构有利于正构烷烃发生选择性异构化反应,因而常被用作研究金属-酸功能协同作用的酸性组分。n-C₇ 是汽油馏分中典型烃类分子,其反应网络相对清晰,既可用于评价金属-酸双功能催化剂的加氢异构化性能,也可通过分析裂解产物分布,区分酸性裂解与金属位点氢解反应各自的贡献。其中,异丁烷(i-C₄)的生成趋势可作为判断异构化-裂解竞争路径的重要线索;而 CH₄ 通常难以由 n-C₇ 经酸性 β -裂解直接生成,其生成与演化能够反映 Ni 基催化剂参与 C—C 键氢解的程度。

文中制备两类具有不同金属-酸亲近关系的 Ni 基双功能催化剂,即 Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 、Ni- Al_2O_3 /HZSM-22,并以 0.5Pt-HZSM-22/ Al_2O_3 为贵金属参比催化剂;通过高角环形暗场-扫描透射电子显微镜-能量色散 X-射线光谱(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy, HAADF-STEM-EDS)、氢气程序升温还原(H_2 -temperature-programmed reduction, H_2 -TPR)和 N_2O 化学吸附等分析方法,分析不同 Ni 亲近关系(落位)对催化剂复合结构、Ni 还原行为和可接触 Ni 位点分布的影响;以 n-C₇ 为模型反应物,比较两类 Ni 基催化剂的活性、异构体收率、支链异构体分布以及 i-C₄ 和 CH₄ 的生成行为,从而揭示 Ni 基双功能催化剂上加氢异构路径与 Ni 主导氢解路径之间的竞争关系。

1 实验部分

1.1 试剂

HZSM-22 分子筛(扬州石化有限责任公司)为 H 型 TON 拓扑结构分子筛,其中 Si 原子与 Al 原子的个数比($N(\text{Si})/N(\text{Al})$)为 31.1;纳米 γ - Al_2O_3 (上海阿拉丁生化科技股份有限公司);正庚烷(n-C₇, $w=99\%$,安徽泽升科技股份有限公司);金属前驱体水合氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $w(\text{Pt})=37\%$,安徽泽升科技股份有限公司);六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $w=98\%$,上海阿拉丁生化科技股份有限公司)。

1.2 催化剂的制备

采用先负载金属再球磨混合的策略制备具有不同金属-酸亲近关系的 Ni 基双功能催化剂。首先,将 Ni 分别负载于 HZSM-22 和 Al_2O_3 ,得到 aNi-

HZSM-22、 $b\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$, 其中, a 、 b 分别为 Ni 在对应载体上的理论质量分数(%)。然后, 将上述得到的金属负载样品与另一种载体按质量比 1:1 球磨复合, 得到催化剂 $x\text{Ni-HZSM-22/Al}_2\text{O}_3$ 和 $y\text{Ni-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-22}$, 其中, $x=a/2$, $y=b/2$ 。

1.2.1 $x\text{Ni-HZSM-22/Al}_2\text{O}_3$ 的制备 将 HZSM-22 置于烘箱中于 100 °C 干燥 6 h, 采用等体积浸渍法引入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液。浸渍过程中, 将前驱体溶液加入干燥后 HZSM-22 中, 室温搅拌并超声 1 h, 以促进前驱体分散。所得样品经自然风干、研磨及干燥后, 在空气气氛中以 2 °C/min 升温至 500 °C 再焙烧 4 h, 得到 $a\text{Ni-HZSM-22}$ 。然后, 将 $a\text{Ni-HZSM-22}$ 与经 500 °C 预处理 4 h 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 按质量比 1:1 混合, 并在 200 r/min 下球磨 3 h, 得到催化剂 $x\text{Ni-HZSM-22/Al}_2\text{O}_3$ 。

1.2.2 $y\text{Ni-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-22}$ 的制备 采用上述等体积浸渍法制备 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 。将干燥后 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合, 经搅拌、超声、风干、研磨和干燥后, 在空气气氛中于 500 °C 焙烧 4 h, 得到 $b\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 。然后, 将 $b\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 与经 500 °C 预处理 4 h 的 HZSM-22 按质量比 1:1 混合, 并在 200 r/min 下球磨 3 h, 得到催化剂 $y\text{Ni-Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-22}$ 。

1.2.3 参比催化剂 0.5Pt-HZSM-22/Al₂O₃ 的制备 与 $\text{Ni-HZSM-22/Al}_2\text{O}_3$ 的制备方法相同, 仅将金属前驱体替换为 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 然后按照上述球磨复合方法制备不含金属的 HZSM-22/Al₂O₃。

1.3 催化剂的表征

H_2 -TPR 表征方法在 Micromeritics AutoChem III 2930 全自动化学吸附仪上进行。称取约 100 mg 上述催化剂, 在 Ar 气氛下于 300 °C 预处理 1 h。冷却至 50 °C 后, 切换为 H_2 ($\varphi=10\%$)-Ar 混合气(流量(q)为 30 mL/min)气氛。待 TCD 信号稳定后, 以 10 °C/min 升温至 850 °C, 记录 H_2 消耗信号。

X-射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试在 Shimadzu 公司 AXIS SUPRA+型 X-射线光电子能谱仪上完成。测试前, 样品在 450 °C 下经纯 H_2 还原 2 h, 然后置于 O_2 ($\varphi=1.0\%$)-Ar 混合气氛中钝化 30 min。还原后的样品于手套箱内完成制样, 并转移至分析腔体。测试过程中通过 Ar^+ 离子溅射去除表面空气氧化层。

还原后可被 N_2O 氧化的表面 Ni 位点的表观分散度, 采用 N_2O 化学吸附- H_2 脉冲滴定法进行半定量测定^[22-23]。称取 50 mg 催化剂, 在 H_2 气氛($q=50\text{ mL/min}$)下以 5 °C/min 升温至 450 °C 并还原 2 h。随后切换成 Ar 气氛, 吹扫并冷却至 90 °C。再通入

N_2O ($q=30\text{ mL/min}$) 处理 1 h, 以选择性氧化样品表面暴露的 Ni^0 位点。经 Ar 吹扫后, 升温至 450 °C, 再通入 H_2 ($\varphi=10\%$)-Ar 混合气($q=30\text{ mL/min}$), 进行还原滴定。根据 N_2O 处理后 Ni-O 物种还原所对应的 H_2 消耗量, 计算 N_2O 可探测的表面 Ni 位点的表观分散度。该方法反映的是可暴露的表面金属 Ni 位点所占比例, 不能直接表征未还原 Ni 物种或不可接触 Ni 物种。

透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM)测试在 JEM-F200 场发射透射电子显微镜上进行, 加速电压为 200 kV。采集 HAADF-STEM 图像和能量色散 X-射线光谱(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)元素分析图像, 分析催化剂中 Al_2O_3 、HZSM-22 组分的空间分布。

1.4 催化剂催化性能评价

$n\text{-C}_7$ 加氢转化反应在内径为 8 mm, 恒温段长度为 100 mm 的固定床反应器中进行。填装催化剂后, 检查装置气密性。在常压、450 °C、氢气流量(q)为 100 mL/min 条件下原位还原催化剂 2 h。降温至目标反应温度, 调节系统压力至 1.0 MPa 后开始进料, 通过调节反应温度控制反应物转化率。 H_2 与 $n\text{-C}_7$ 的 q 分别为 80.0、0.040 mL/min, 质量空速为 1 h^{-1} 。下端反应管路保持 200 °C, 以保证产物和未反应的 $n\text{-C}_7$ 被充分气化。产物经 Agilent 7890A 气相色谱仪分析, 检测器为氢火焰离子化检测器(FID), 色谱柱为 PC-PONA (60 m×0.25 mm×1.00 μm)。产物中包括异庚烷($i\text{-C}_7$)与裂解产物。

产物组分收率(y_i)的计算公式为

$$y_i = \frac{m_i}{m_{n\text{-C}_7}} \times 100\%,$$

式中: m_i 为加氢异构化反应产物中组分 i 的质量; $m_{n\text{-C}_7}$ 为原料 $n\text{-C}_7$ 的质量。

产物组分选择性(s_i)的计算公式为

$$s_i = \frac{y_i}{\sum y_i} \times 100\%,$$

式中: $\sum y_i$ 为 $n\text{-C}_7$ 加氢异构化反应所得全部产物的总收率。

2 结果与讨论

2.1 不同 Ni 落位方式催化剂的物相结构、Ni-载体相互作用及表面活性位点

Ni 基双功能催化剂的 HAADF-STEM 图像及 EDS 元素分布图见图 2。Si、Al 信号分别对应 HZSM-22、 Al_2O_3 组分, 二者在颗粒尺度上相互接触

并局部交错,表明球磨复合形成了有效接触界面;Ni整体分布与相应的预负载组分一致。结合制备过程可知,2.0Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 中Ni预先负载于HZSM-22,与分子筛酸性位点具有原子尺度亲近关系;而3.5Ni- Al_2O_3 /HZSM-22中Ni预先负载于 Al_2O_3 ,主要通过 Al_2O_3 /HZSM-22界面,实现金属位点与酸性位点的纳米尺度协同。

球磨复合前4.0Ni-HZSM-22、3.5Ni- Al_2O_3 负载组分的高倍HAADF-STEM图像见图2(c)~

2(d)。4.0Ni-HZSM-22图像中可观察到具有明显亮衬度的Ni相关颗粒,粒径(D)为2~12 nm,主要集中于4~8 nm,平均 D 为6.1 nm。相比之下,在Ni负载量更高的7.0Ni- Al_2O_3 的HAADF-STEM图像中未观察到大量边界清晰、与载体区分的独立Ni相关颗粒。由于 γ - Al_2O_3 的形貌不规则、颗粒相互重叠,且Ni物种可能与载体存在较强的相互作用,通过现有图像难以确定Ni颗粒边界,因此未进行粒径统计分析。

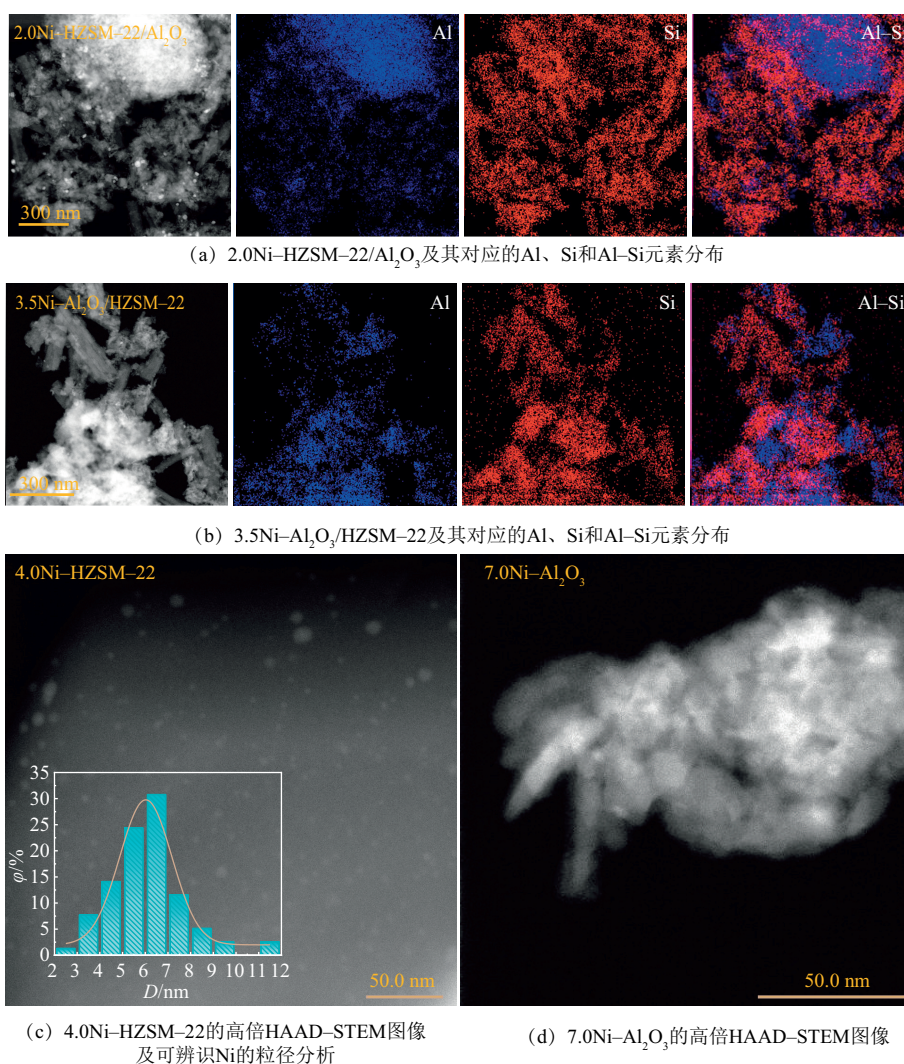
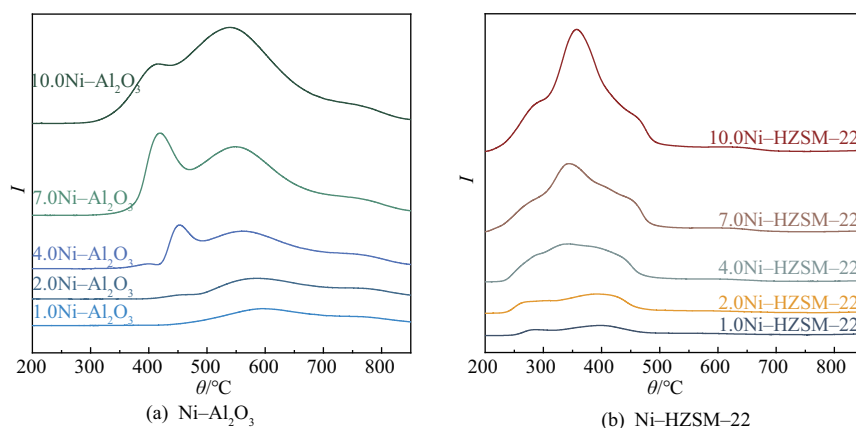


图2 不同金属-酸亲近关系Ni基双功能催化剂的高倍HAADF-STEM图像及EDS元素分布图

Fig. 2 HAADF-STEM images and EDS elemental mapping of Ni-based bifunctional catalysts with different metal-acid proximity

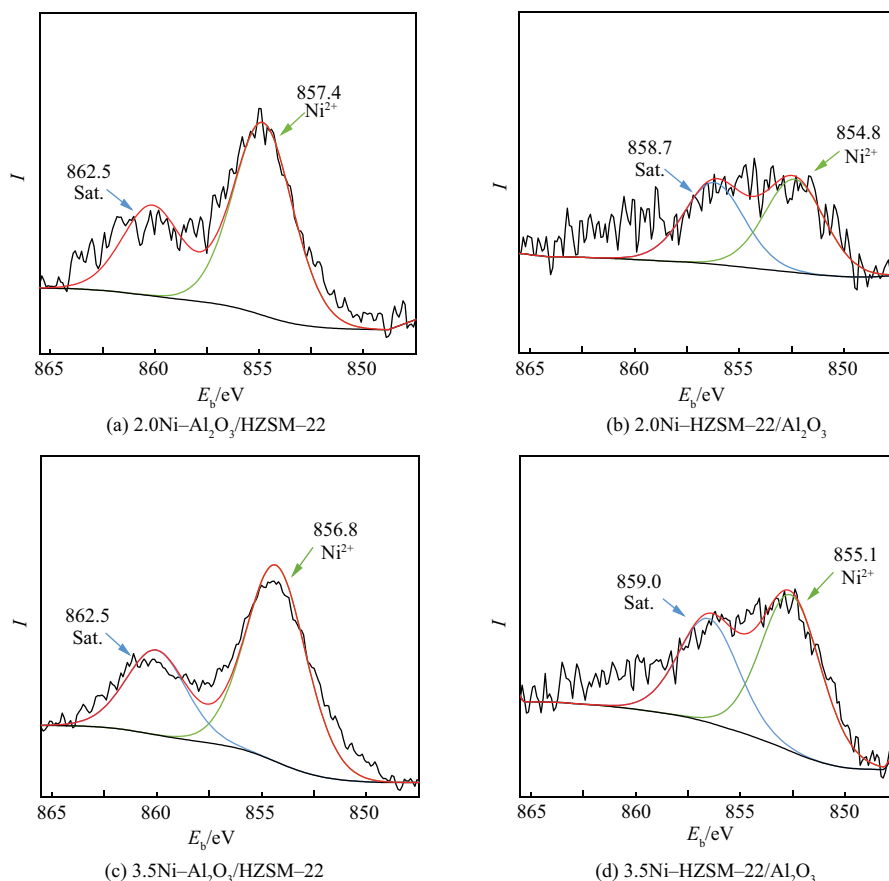
H_2 -TPR分析结果显示,Ni落位方式显著影响其还原行为(图3)。Ni- Al_2O_3 的 H_2 -TPR曲线中出现较宽且重叠的多重还原特征峰。其中,低Ni负载量的还原信号主要分布在550~650 $^{\circ}\text{C}$,表明Ni物种与 Al_2O_3 载体之间存在较强的相互作用。随着Ni负载量增加,在400~450 $^{\circ}\text{C}$ 附近出现新的低温还原峰,同时高温还原峰仍然存在,说明催化剂中同时

存在分别与 Al_2O_3 存在中等、较强相互作用的NiO物种与Ni物种。而Ni/HZSM-22的 H_2 -TPR曲线中还原峰集中在250~450 $^{\circ}\text{C}$,整体还原温度明显低于Ni- Al_2O_3 ,说明HZSM-22上Ni物种的可还原性较强。这主要归属于弱相互作用NiO(或相对较大NiO颗粒)的还原,表明Ni与HZSM-22之间的金属-载体相互作用明显弱于Ni- Al_2O_3 。

图 3 不同 Ni 负载量 Ni-Al₂O₃、Ni-HZSM-22 催化剂的 H₂-TPR 曲线Fig. 3 H₂-TPR profiles of Ni-Al₂O₃ and Ni-HZSM-22 catalysts with different Ni loadings

为进一步探究 Ni 落位方式与 Ni 局部化学环境及 Ni-载体相互作用的关系,对 Ni 负载量分别为 2.0%、3.5% 催化剂进行 XPS 表征(图 4)。受 Ni 负载量较低及 Ni⁰ 信号强度有限影响,通过谱图不能分辨 Ni⁰ 组

分。因此,文中不对 Ni⁰ 峰进行过度拟合,而主要通过可辨识的 Ni²⁺ 相关特征峰变化,比较催化剂中 Ni 物种的局部化学环境。需要指出的是,未能分辨出 Ni⁰ 信号并不意味着样品中不存在 Ni⁰ 物种。

图 4 不同 Ni 落位方式和负载量催化剂的 Ni 2p_{3/2} XPS 谱图及其拟合结果Fig. 4 Ni 2p_{3/2} XPS spectra and corresponding peak-fitting results for catalysts with different Ni placements and loadings

在 2.0Ni-Al₂O₃/HZSM-22、3.5Ni-Al₂O₃/HZSM-22 的 Ni 2p_{3/2} 谱图中, Ni²⁺ 相关特征峰分别位于 857.4、856.8 eV, 较对应 Ni-HZSM-22/Al₂O₃ 系列催化剂的 854.8、855.1 eV 分别正移 2.6、1.7 eV。在校正方法、参考峰完全相同条件下, Ni²⁺ 特征峰正

移,表明 Al₂O₃ 负载环境改变了 Ni²⁺ 物种的局部化学环境,可能与催化剂中存在较强的 Ni-O-Al 相互作用有关,这与 H₂-TPR 分析得到的较高还原温度相吻合。随着 Ni 负载量由 2.0% 增加至 3.5%, Ni-Al₂O₃/HZSM-22 系列催化剂的 Ni²⁺ 相关特征

峰由 857.4 eV 下降至 856.8 eV。表明高 Ni 负载量下, 催化剂中与 Al_2O_3 相互作用相对较弱、较易还原的 NiO 类物种占比增加, 这与 H_2 -TPR 分析得到的低温还原组分增加结果一致。相比之下, Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 系列催化剂的 Ni^{2+} 特征峰位仅变化 0.3 eV, 表明其中 Ni^{2+} 物种的局部化学环境变化较小。

进一步, 采用 N_2O 选择性氧化- H_2 脉冲滴定方法, 比较统一还原条件下催化剂上可接触 Ni 位点的表观分散度(图 5、表 1)。Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 的表观 Ni 分散度(D_{Ni}), 随着 Ni 负载量由 0.5% 增加至 5.0%, 从 29.02% 下降至 12.70%, 表明随着 Ni 负

载量增加, Ni 物种聚集导致单位总 Ni 含量所对应的可接触 Ni 位点占比下降。而 Ni- Al_2O_3 /HZSM-22 在 Ni 负载量为 2.0%~5.0% 时保持较高 D_{Ni} (23.39%~26.20%); 在低 Ni 负载量时 D_{Ni} 较低, 这可能与其中存在的较强 Ni- Al_2O_3 相互作用及 Ni 物种在 450 °C 下还原不充分有关。综合 HAADF-STEM-EDS、 H_2 -TPR、XPS 和 N_2O 滴定的分析结果可知, Ni 落位方式不仅能够调控金属位点-酸位点的空间关系, 还改变了 Ni-载体相互作用、Ni 物种的还原行为及统一预处理条件下可接触 Ni 位点的占比。该结果为解释两类催化剂加氢异构化和氢解行为的差异提供了结构依据。

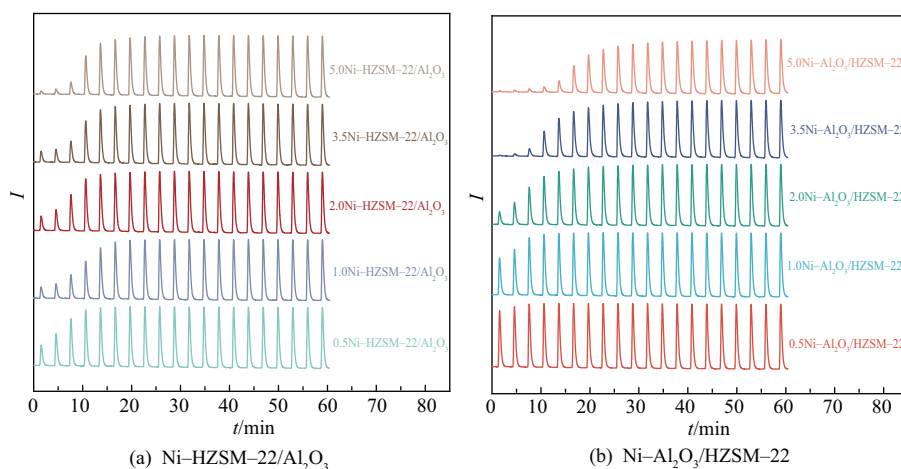


图 5 不同 Ni 负载量催化剂的 N_2O 化学吸附- H_2 脉冲滴定曲线

Fig. 5 N_2O chemisorption- H_2 pulse titration curves of catalysts with different Ni loadings

表 1 Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 、Ni- Al_2O_3 /HZSM-22 催化剂的表观 Ni 分散度

Tab. 1 Apparent Ni dispersion of the Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 and Ni- Al_2O_3 /HZSM-22 catalysts

催化剂	$D_{\text{Ni}}/\%$	催化剂	$D_{\text{Ni}}/\%$
0.5Ni-HZSM-22/ Al_2O_3	29.02	0.5Ni- Al_2O_3 /HZSM-22	9.71
1.0Ni-HZSM-22/ Al_2O_3	20.54	1.0Ni- Al_2O_3 /HZSM-22	18.44
2.0Ni-HZSM-22/ Al_2O_3	18.69	2.0Ni- Al_2O_3 /HZSM-22	23.39
3.5Ni-HZSM-22/ Al_2O_3	15.99	3.5Ni- Al_2O_3 /HZSM-22	25.98
5.0Ni-HZSM-22/ Al_2O_3	12.70	5.0Ni- Al_2O_3 /HZSM-22	26.20

2.2 Ni 基双功能催化剂催化 n-C₇ 加氢转化的催化性能

n-C₇ 反应网络相对清晰, 可用于评价金属-酸双功能催化剂的加氢异构化性能, 并通过分析裂解产物分布, 区分酸性裂解与金属氢解反应各自的贡献。文中通过比较 Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 和 Ni- Al_2O_3 /HZSM-22 两类催化剂的活性、异构体收率、异构体分布及裂解产物组成, 阐明 Ni 基双功能催化剂中金属位点-酸位点平衡与 Ni 主导的氢解竞争反应之间的关系。

2.2.1 n-C₇ 加氢转化的表观催化活性

单功能对照实验结果显示, 仅依靠酸性位点或金属位点,

均难以实现高选择性的 n-C₇ 加氢异构化。HZSM-22/ Al_2O_3 在较高反应温度 (360 °C) 下可实现 46.83% 的 n-C₇ 转化率 ($c(\text{n-C}_7)$), 但反应产物几乎全部为裂解产物, 异构产物收率极低, 且反应生成大量烯烃。说明在缺乏具有脱氢-加氢功能金属位点催化剂作用的条件下, n-C₇ 主要通过酸催化裂化路径发生转化, 难以形成有效的加氢异构化反应循环。10.0Ni- Al_2O_3 虽表现出较高 n-C₇ 转化活性, 但反应几乎不生成异构产物, 且产物以直链裂解组分和大量 CH_4 为主。表明在仅存在金属位点而无酸性位点协同作用的催化剂作用下, 催化

剂主要引发非选择性C—C键断裂和深度氢解反应,难以实现与酸催化骨架重排过程的耦合。因此, n - C_7 的选择性加氢异构化反应需要金属位点的脱氢-加氢功能与酸性位点的异构化功能协同,仅依靠单一类型活性位点难以实现目标反应路径。

两类Ni基双功能催化剂的 $c(n-C_7)$ 均随着Ni负载量增加而提高,但其表现活性来源存在差异(图6(a)~6(b))。Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 系列催化剂在较低反应温度下即表现出较高转化率,其中,部

分催化剂的转化活性接近甚至超过Pt基参比催化剂。这可能与Ni负载于HZSM-22后表现出相对较弱的Ni-载体相互作用和较高的可还原性、低Ni负载量下具有较高可接触Ni位点占比,以及金属Ni位点与分子筛酸性位点在空间上具有较强的亲近关系有关。然而,反应高转化率并不能等同于催化剂加氢异构化能力强,因为Ni位点主导的C—C键氢解反应同样会提高反应的 $c(n-C_7)$ 。但是,Ni- Al_2O_3 /HZSM-22系列催化剂在低Ni负载量下受金

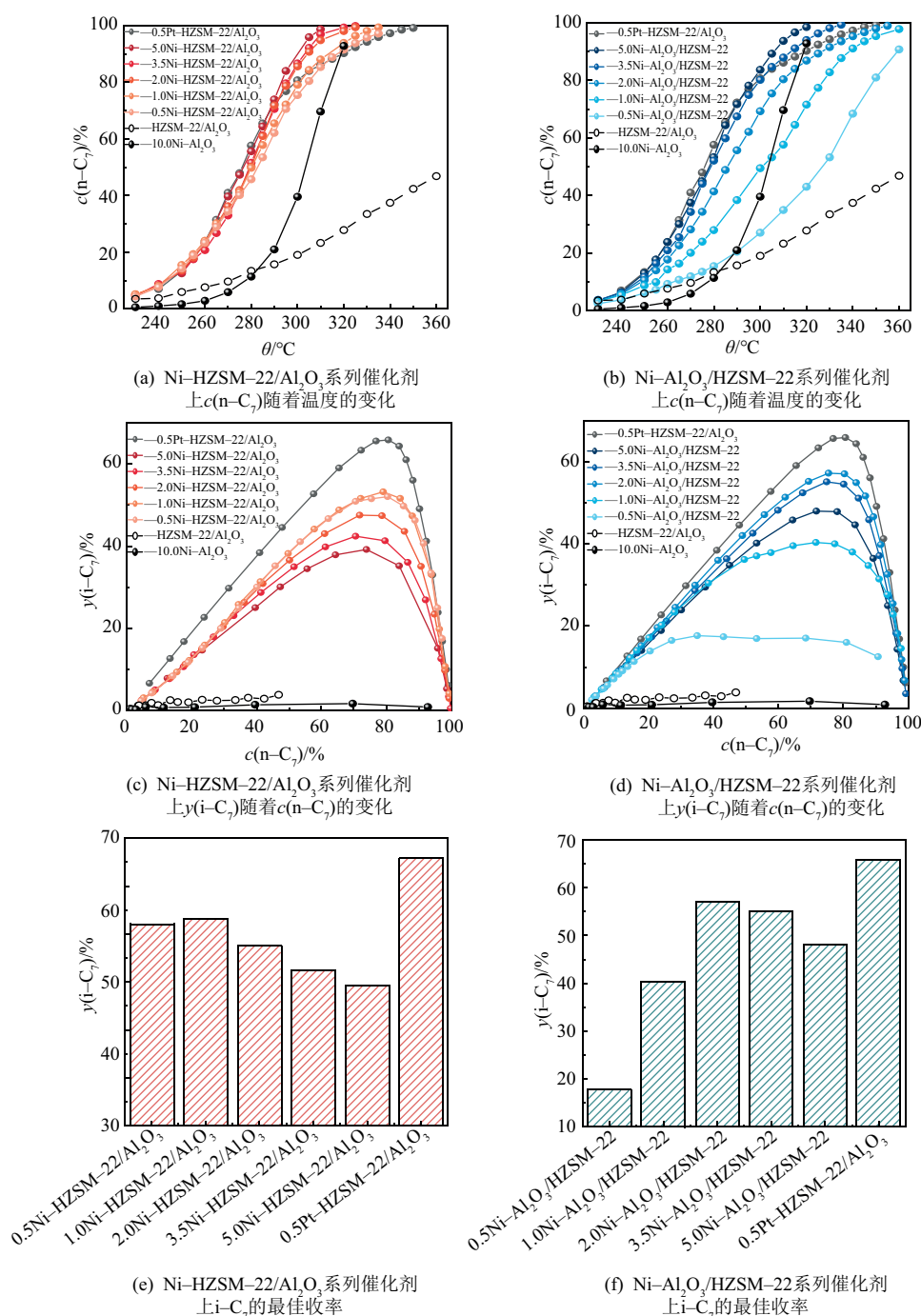


图6 Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 、Ni- Al_2O_3 /HZSM-22系列催化剂的催化性能

Fig. 6 Catalytic performance of Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 and Ni- Al_2O_3 /HZSM-22 catalysts series

属位点脱氢-加氢功能不足限制,反应的 $c(n-C_7)$ 较低;随着Ni负载量增加,金属位点的功能逐渐增强,催化剂活性相应提高。因此,对于Ni基催化剂, $c(n-C_7)$ 不能单独作为催化剂的加氢异构化性能评价依据。较高转化率既可能来自有效的双功能反应循环,也可能包含Ni主导的氢解反应贡献,需要结合异庚烷($i-C_7$)收率($y(i-C_7)$)及裂解产物组成进行分析判断。

2.2.2 异构体收率与金属-酸位点平衡窗口 两类Ni基双功能催化剂下反应的 $y(i-C_7)$ 均呈现火山型变化趋势(图6(c)~(f))。在低Ni负载量下,金属位点的脱氢-加氢功能不足,酸性位点上产生的碳正离子中间体难以及时返回金属位点完成加氢饱和,并易进一步发生骨架重排和 β -断裂反应,导致 $y(i-C_7)$ 较低。随着Ni负载量增加,金属位点功能与酸性位点功能逐渐匹配,双功能反应循环效率提高, $y(i-C_7)$ 上升;但当Ni负载量进一步增加时,Ni位点主导的C—C键断裂反应增强,反应物或中间体更易发生氢解竞争反应,使 $y(i-C_7)$ 下降。

与两类Ni催化剂相比,Ni- Al_2O_3 /HZSM-22系列表现出更优的异构化选择性。其中,2.0Ni- Al_2O_3 /HZSM-22的 $y(i-C_7)$ 最大(57.19%),高于Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 系列最佳样品1.0Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 (53.22%),但仍低于Pt基参比催化剂0.5Pt-HZSM-22/ Al_2O_3 (65.85%)。

由此可见,在Ni基催化剂作用下, $n-C_7$ 加氢异构化反应存在较窄的选择性窗口:低Ni负载量下,加氢异构化反应受金属位点脱氢-加氢功能不足限制;高Ni负载量下,加氢异构化反应受Ni主导的氢解反应增强限制。因此,Ni基双功能催化剂设计,不能照搬Pt基催化剂体系中以金属位点-酸性位点平衡为核心的选择性调控策略,而在保障有效金属-酸功能协同循环的同时,抑制Ni位点主导的C—C键氢解反应。

2.2.3 异构体与裂解产物分布及反应路径竞争关系 异构体中单支链和多支链产物的分布可反映烯烃中间体在金属位点和酸性位点之间的转化效率。对于Pt基催化剂,单支链异构体通常是 $n-C_7$ 初次异构化的主要产物,其较高收率说明金属-酸功能趋于匹配,烯烃中间体在酸性位点完成一次骨架重排后能够及时返回金属位点完成加氢饱和,从而减弱二次异构或 β -断裂反应^[24]。在Ni基双功能催化剂体系中,较高的异构体收率,尤其是高单支链异构体收率,不仅反映金属-酸功能趋于匹配,也意味着Ni位点主导的氢解路径受到一定抑制。

随着Ni负载量增加,两类Ni基催化剂的单支链异构体收率($y(s-i-C_7)$)均呈现先升高后降低的趋势(图7(a)~(b))。其中,催化剂2.0Ni- Al_2O_3 /HZSM-22、1.0Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 的 $y(s-i-C_7)$ 最高,二者分别为54.43%、48.68%。而Ni- Al_2O_3 /HZSM-22系列催化剂能够获得更高的 $y(s-i-C_7)$,但仍低于Pt基参比催化剂0.5Pt-HZSM-22/ Al_2O_3 (60.81%)。表明提高Ni负载量可在一定程度上增强金属(Ni)位点的脱氢-加氢功能,使Ni位点功能逐渐满足酸性位点转化需求;同时,Ni基催化剂的异构化选择性还受到氢解竞争反应的限制。Ni- Al_2O_3 /HZSM-22系列催化剂在达到较好的金属位点-酸性位点匹配同时,表现出较高的 $y(s-i-C_7)$,说明 Al_2O_3 上负载的Ni位点有利于抑制Ni位点上的氢解活性,从而在保障双功能协同作用基础上提高异构体收率。

多支链异构体产物和裂解产物的变化能够反映烯烃中间体在酸性位点上的反应深度(图7(c)~(f))。在低Ni负载量下,Ni位点加氢功能不足,烯烃中间体难以及时完成加氢饱和,并易在酸性位点继续发生骨架重排和 β -断裂反应,进而生成较高收率的多支链异构体和裂解产物;在适中Ni负载量下,烯烃中间体能够较快返回金属位点完成加氢饱和,促进单支链产物生成,使多支链异构体产率($y(m-i-C_7)$)和裂解产物收率(y_c)下降;而在高Ni负载量下,即使Ni位点功能已满足双功能反应循环需求,但Ni位点主导的氢解竞争反应增强,进而抑制单支链、多支链异构体生成,并促进裂解产物生成。这一行为不同于Pt基催化剂,Pt基催化剂在金属位点功能充足后,反应的多支链异构体收率可保持稳定。说明在Ni基催化体系中,提高金属负载量不能实现更充分的异构化反应,反而因Ni位点主导的氢解竞争反应增强导致异构产物进一步消耗。因此,对于Ni基催化剂,支链异构体分布不能简单作为催化剂异构化能力强弱的单一指标,而应结合金属位点-酸性位点双功能反应循环效率和Ni位点主导的氢解竞争反应共同分析;较高的单支链异构体收率既要求催化剂中金属-酸功能有效匹配,也要求Ni主导的非选择性C—C键氢解反应被抑制。

2.2.4 基于裂解产物分布区分酸性 β -裂解与Ni氢解路径 为进一步区分酸性位点 β -裂解与金属位点氢解反应各自的贡献,需依据经典双功能异构化-裂解机理,确定 $n-C_7$ 酸性裂解的预期产物范围。 $n-C_7$ 首先在金属位点上发生脱氢反应生成庚烯中间体。然后,该中间体在Brønsted酸性位点上经质

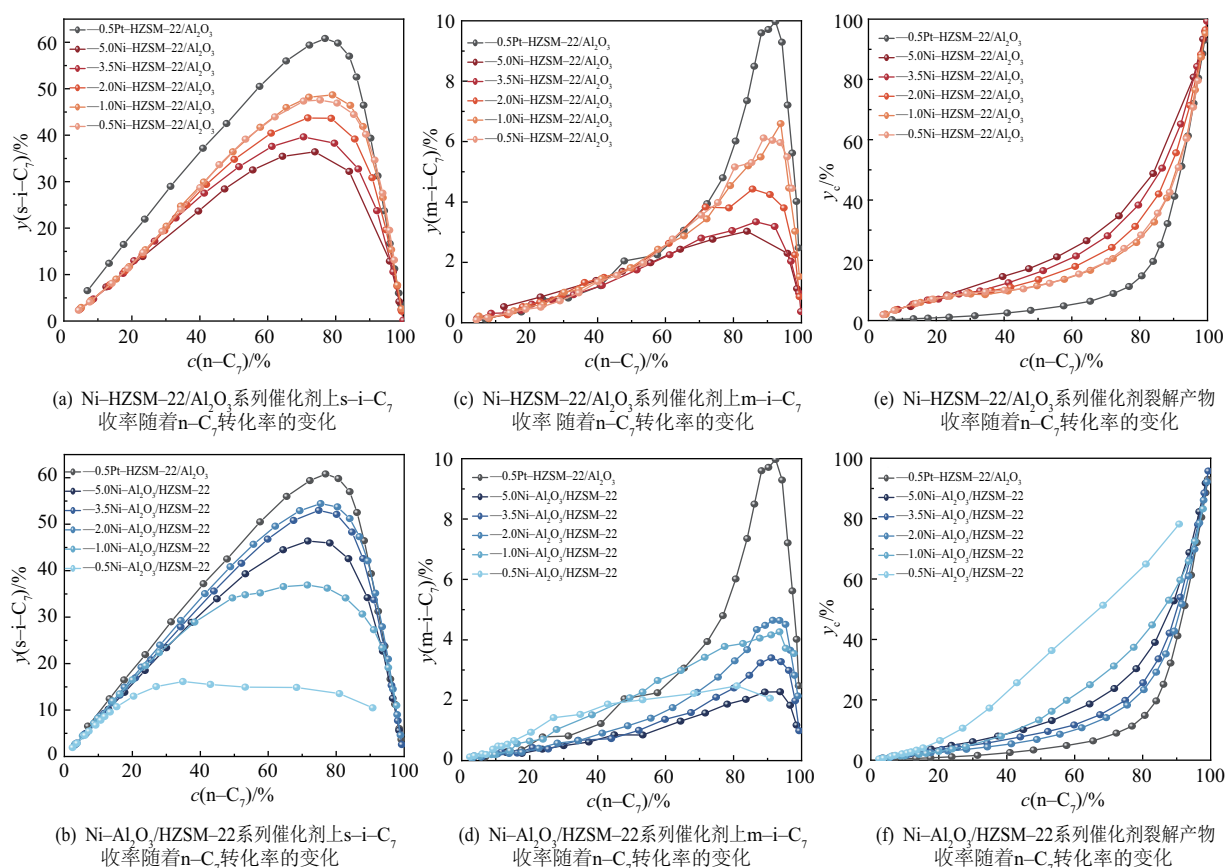
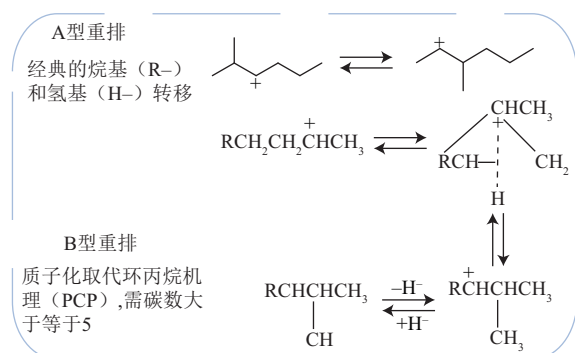
图7 Ni-HZSM-22/Al₂O₃、Ni-Al₂O₃/HZSM-22系列催化剂上产物分布随着正庚烷转化率的变化

Fig. 7 Changes in product distribution with n-heptane conversion over

Ni-HZSM-22/ Al₂O₃ and Ni-Al₂O₃/HZSM-22 catalyst series

子化反应生成碳正离子并发生骨架重排或 β -裂解反应。骨架重排主要包括A型和B型路径,其中,A型重排路径主要改变支链位置;B型重排路径则通过质子化反应取代环丙烷中间体发生骨架重排,进而增加支链数目,但该路径通常需要C₅及以上碳数的碳正离子中间体参与(图8)^[24-25]。

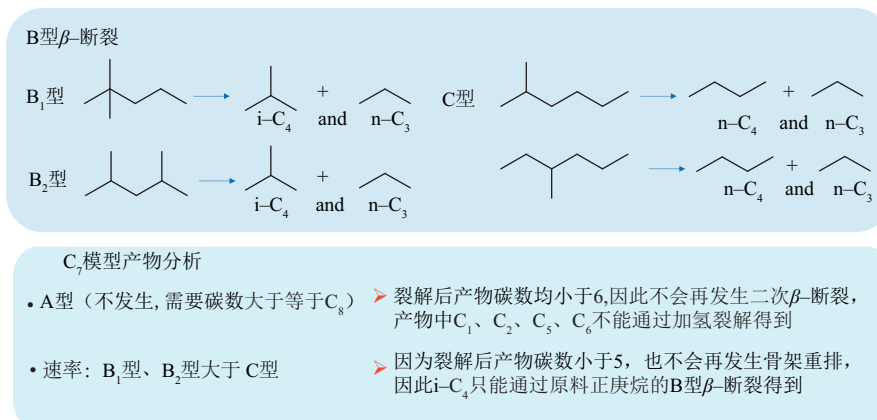
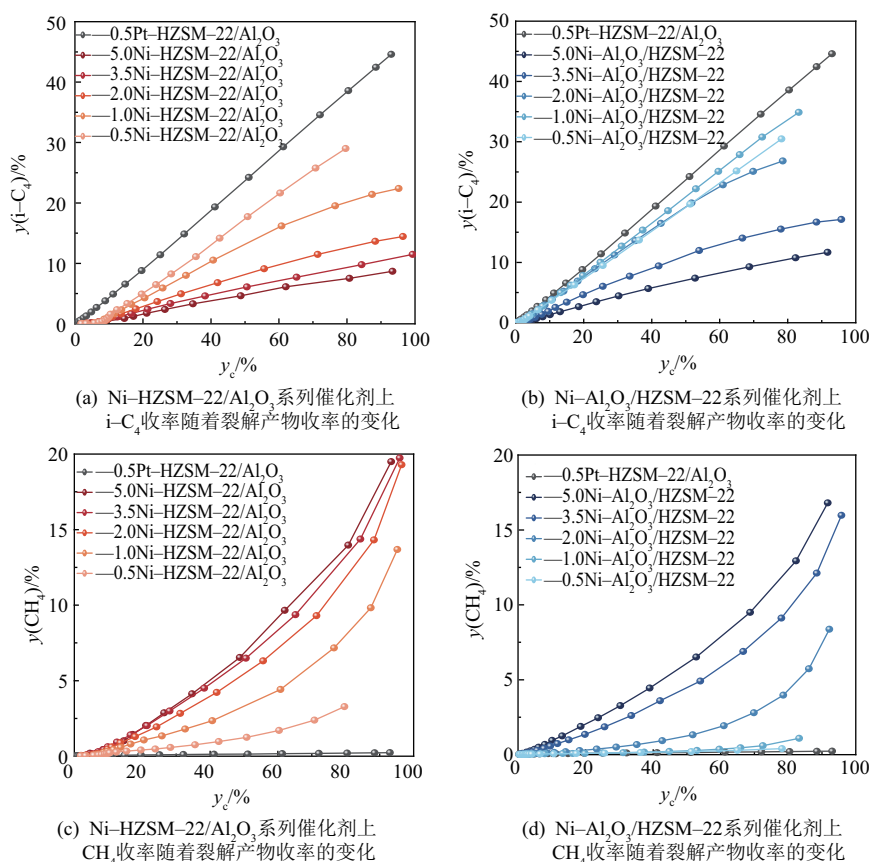
图8 碳正离子骨架重排路径^[25]Fig. 8 Carbon-ion skeletal rearrangement pathways^[25]

在n-C₇加氢异构化反应中,按照经典碳正离子 β -裂解机理,C₇碳正离子主要通过B₁、B₂、C型 β -断裂路径裂解(图9),生成i-C₄、n-C₃或n-C₄、n-C₃产物对。由于C₃、C₄裂解片段碳数较低,反应中难以

形成满足二次 β -裂解或B型骨架重排反应所需的碳正离子中间体。因此,在酸性 β -裂解路径下,C₁、C₂、C₅和C₆不是n-C₇双功能加氢异构化反应的典型特征产物,其生成与金属位点上的C—C键氢解反应有关。但异丁烷(i-C₄)可作为n-C₇经B型 β -裂解反应生成特征产物,并用于辅助判断双功能异构化-裂解路径的贡献。

2.0Ni-Al₂O₃/HZSM-22对应的裂解产物收率(y_c)曲线更接近Pt基参比催化剂0.5Pt-HZSM-22/Al₂O₃,而其他Ni基催化剂的 y_c 曲线偏离明显(图7(e)~(f))。低Ni负载量下催化剂上Ni位点加氢功能不足,烯烃中间体更易在酸性位点继续发生 β -裂解反应;高Ni负载量下催化剂上Ni位点氢解活性增强,产生更多氢解产物。说明Ni基催化剂存在较窄的金属位点-酸性位点功能匹配窗口:金属(Ni)位点功能不足,导致酸性位点上裂解反应加剧,而Ni位点功能过强则增强Ni位点主导的C—C键氢解反应。

异丁烷(i-C₄)和CH₄的产率变化支持上述观点。在相近裂解产物收率(y_c)下,对于Ni-Al₂O₃/HZSM-22系列催化剂,低至中等Ni负载量催化剂上 $y(i-C_4)$ 变化趋势更接近Pt基参比催化剂(图10

图9 正庚烷酸性 β -裂解路径及特征裂解产物分析^[22]Fig. 9 Acid-catalyzed β -scission pathways of n-heptane and analysis of the characteristic cracking products^[22]图10 Ni-HZSM-22/Al₂O₃、Ni-Al₂O₃/HZSM-22系列催化剂上CH₄、i-C₄收率随着裂解产物收率的变化Fig. 10 Changes in CH₄ and i-C₄ yields with cracking-product yield over the Ni-HZSM-22/Al₂O₃ and Ni-Al₂O₃/HZSM-22 catalyst series

(a)~10(b)), 且随着裂解反应加剧, 其衰减幅度低于Ni-HZSM-22/Al₂O₃系列催化剂。说明Ni负载于Al₂O₃时, Ni位点氢解活性受到一定抑制, 裂解过程更倾向于沿着双功能机制中B型 β -裂解路径进行。与此同时, 两类Ni基催化剂的CH₄收率($y(\text{CH}_4)$)均随着Ni负载量增加而升高(图10(c)~(d)), 表明提高Ni负载量会增强Ni基双功能催化剂的氢解活性。但在裂解反应程度相近条件下,

Ni-Al₂O₃/HZSM-22系列催化剂的整体 $y(\text{CH}_4)$ 低于Ni-HZSM-22/Al₂O₃系列, 说明Al₂O₃负载的Ni位点能够在一定程度上抑制C—C键氢解反应。

1.0Ni-HZSM-22/Al₂O₃和1.0Ni-Al₂O₃/HZSM-22的表观Ni分散度(D_{Ni})分别为20.54%和18.44%, 表明经统一还原预处理后, 两类Ni基催化剂中单位总Ni含量所对应的N₂O可滴定表面Ni位点占比相近, 但这并不意味着这些位点在反应中具有

相同且有效的加氢-脱氢功能。结合Ni负载量-反应性能关系分析,发现1.0Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 是该系列催化剂中最优的,其最大*i*-C₇收率($y(\text{i-C}_7)$)达53.22%,表明其在Ni负载量为1.0%下处于接近理想的表观金属位点-酸性位点功能平衡状态。而1.0Ni- Al_2O_3 /HZSM-22的 $y(\text{i-C}_7)$ 仅为40.3%,当Ni负载量增加至2.0%时, $y(\text{i-C}_7)$ 提高至57.19%,说明当Ni负载量为1.0%时,其仍处于有效金属位点功能不足状态。结合H₂-TPR和XPS分析结果分析,这一差异可能与催化剂中存在较强的Ni- Al_2O_3 相互作用以及相对较远的金属-酸空间关系有关。当金属位点的脱氢-加氢功能不足时,酸性位点上形成的异构化烯烃中间体不能及时完成加氢反应,并易再次进入酸催化反应循环并发生连续 β -裂解反应。与此同时,在相近总裂解产物收率(y_c)下,1.0Ni- Al_2O_3 /HZSM-22的*i*-C₄生产演化趋势更接近Pt基参比催化剂,且CH₄生成量较低(图10),表明该催化剂上Ni位点氢解活性受到抑制。因此,Ni负载量为1.0%时该催化剂的 $y(\text{i-C}_7)$ 较低,主要与有效金属位点功能不足所引起的酸性连续裂解反应有关,而非Ni位点主导的氢解反应增强;在Ni负载量提高至适宜水平后,催化剂抑制氢解反应的优势才体现为较高的 $y(\text{i-C}_7)$ 。因此,两类Ni催化剂的性能差异,不能通过表观Ni分散度解释,而是由Ni-载体相互作用、Ni物种还原行为及金属-酸空间关系共同调控的结果。

2.2.5 Ni落位调控氢解竞争反应的作用机制 由综合表征与反应结果可知,Ni基双功能催化剂的*n*-C₇加氢异构化选择性,不仅取决于金属位点-酸性位点的匹配关系,还受到Ni位点主导的氢解竞争反应制约。对于Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 催化剂,较低的还原温度和Ni²⁺相关特征峰结合能,表明其中Ni-载体相互作用较弱、Ni物种较易还原;表观Ni分散度随着Ni负载量增加持续下降,则反映其中单位总Ni含量所对应的可接触Ni位点占比降低,并可能伴随Ni物种聚集;较高的CH₄收率及明显偏离Pt基参比催化剂的*i*-C₄产物演化趋势,说明Ni位点主导的氢解反应对经典双功能路径具有较强的干扰作用。

但是,Ni- Al_2O_3 /HZSM-22中Ni²⁺相关特征峰向高温方向移动且还原温度升高,表明该催化剂中存在较强的Ni-O-Al相互作用。尽管低Ni负载量下催化剂中部分Ni物种还原受限、有效Ni位点的脱氢-加氢功能不足,但在中高Ni负载量下催化剂能够保持较高占比的可接触Ni位点。在Ni负载量

达到适宜水平后,较低的CH₄生成量和接近Pt基参比催化剂的*i*-C₄生成演化趋势显示,该催化剂在维持必要Ni位点的加氢-脱氢功能同时,抑制了Ni位点的氢解活性,并实现较高的 $y(\text{i-C}_7)$ 及 $y(\text{s-i-C}_7)$ 。因此,两类Ni基催化剂的性能差异是金属位点-酸性位点功能匹配与Ni位点上氢解竞争反应共同作用的结果,不能单独通过金属-酸空间距离或表观Ni分散度解释。

综上所述,Ni基双功能催化剂的选择性调控,不能简单理解为缩短金属位点-酸性位点空间距离或提高Ni负载量,而是在建立有效金属位点的脱氢-加氢功能与酸性位点的异构化协同作用的同时,抑制Ni位点的非选择性氢解活性。文中制备的Ni- Al_2O_3 /HZSM-22催化剂,通过调控金属-载体相互作用、可接触Ni位点分布和金属-酸空间关系,提高短链正构烷烃的加氢异构化选择性,可为非贵金属Ni基加氢异构化催化剂设计提供参考。

3 结论

1)以正庚烷(*n*-C₇)为模型反应物,制备Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 和Ni- Al_2O_3 /HZSM-22两类具有不同金属-酸亲近关系的Ni基双功能催化剂,系统考察Ni落位方式对加氢异构化与氢解竞争反应的影响。实验结果显示,在具有原子尺度邻近关系的Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 中,Ni²⁺相关特征峰结合能较低,Ni-载体相互作用相对较弱,Ni物种更易被还原,但表观Ni分散度随着Ni负载量升高,由29.02%下降至12.70%;而在具有纳米尺度邻近关系的Ni- Al_2O_3 /HZSM-22中,Ni²⁺相关特征峰向高结合能方向移动,表明Ni物种受到更强的Ni-O-Al相互作用,并在Ni负载量为2.0%~5.0%时保持较高表观Ni分散度(23.39%~26.20%)。说明Ni落位方式能够同时调控金属-酸空间关系、Ni-载体相互作用以及可接触Ni位点分布。

2)*n*-C₇加氢转化反应结果显示,Ni基催化剂的表观活性不等同于其加氢异构化能力。两类Ni基催化剂的异庚烷(*i*-C₇)收率($y(\text{i-C}_7)$)均呈火山型变化,说明低Ni负载量时,反应受金属位点脱氢-加氢功能不足限制,而高Ni负载量时,则受到Ni位点主导的氢解反应增强影响。其中,2.0Ni- Al_2O_3 /HZSM-22实现最高的 $y(\text{i-C}_7)$ 和单支链*i*-C₇收率($y(\text{s-i-C}_7)$),二者分别为57.19%和54.43%,均高于Ni-HZSM-22/ Al_2O_3 系列催化剂。进一步,结合异丁烷(*i*-C₄)和CH₄生成行为分析,发现 Al_2O_3 负载的Ni位点能够在维持必要Ni位点脱氢-加氢功能

的同时,抑制 Ni 位点主导的 C—C 键氢解反应,降低其对酸性位点上异构化-裂解路径的竞争消耗。

因此, Ni 基双功能加氢异构化催化剂设计,不能仅考虑提高 Ni 负载量或缩短金属位点-酸性位点的空间距离,还应考虑在建立有效金属位点-酸性位点协同循环的同时,抑制 Ni 位点主导的氢解竞争反应。相较于直接将 Ni 负载于 HZSM-22, Al_2O_3 负载的 Ni 位点通过调控 Ni-载体相互作用、Ni 物种表面化学环境、可接触 Ni 位点分布和金属-酸空间关系,有效减少 Ni 位点主导的 C—C 键氢解反应对异构化路径的竞争消耗,从而拓宽 Ni 基催化剂的加氢异构化选择性窗口,可为非贵金属 Ni 基加氢异构化催化剂设计提供参考。

参考文献:

- [1] Valavarasu G, Sairam B. Light naphtha isomerization process: A review[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2013, 31(6):580-595.
- [2] Naqvi S R, Bibi A, Naqvi M, et al. New trends in improving gasoline quality and octane through naphtha isomerization: A short review[J]. *Applied Petrochemical Research*, 2018, 8(3):131-139.
- [3] Chekantsev N V, Gyngazova M S, Ivanchian E D. Mathematical modeling of light naphtha (C_5 , C_6) isomerization process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 238:120-128.
- [4] Weitkamp J. Catalytic hydrocracking-mechanisms and versatility of the process[J]. *ChemCatChem*, 2012, 4(3):292-306.
- [5] Noh G, Shi Zhichen, Zones S I, et al. Isomerization and β -scission reactions of alkanes on bifunctional metal-acid catalysts: Consequences of confinement and diffusional constraints on reactivity and selectivity[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 368:389-410.
- [6] Wang Wei, Liu Changjun, Wu Wei. Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of n-alkanes: The effects of metal-acid balance and textural structure[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(16):4162-4187.
- [7] Tan Yangchun, Hu Wenjing, Du Yanyan, et al. Species and impacts of metal sites over bifunctional catalyst on long chain n-alkane hydroisomerization: A review [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2021, 611:117916.
- [8] Sinha A K, Sivasanker S, Ratnasamy P. Hydroisomerization of n-alkanes over Pt-SAPO-11 and Pt-SAPO-31 synthesized from aqueous and nonaqueous media [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(6):2208-2214.
- [9] Song Xuemei, Bai Xuefeng, Wu Wei, et al. The effect of palladium loading on the catalytic performance of Pd/SAPO-11 for n-decane hydroisomerization[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 433:84-90.
- [10] Yang Lan, Wang Wei, Song Xuemei, et al. The hydroisomerization of n-decane over Pd/SAPO-11 bifunctional catalysts: The effects of templates on characteristics and catalytic performances [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 190:13-20.
- [11] Wang Dongxu, Kang Xin, Gu Ying, et al. Electronic tuning of Ni by Mo species for highly efficient hydroisomerization of n-alkanes comparable to Pt-based catalysts [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(18):10449-10458.
- [12] Lyu Y, Yu Zhumo, Yang Ye, et al. Metal and acid sites instantaneously prepared over Ni/SAPO-11 bifunctional catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 374:208-216.
- [13] Tan Yangchun, Zhao Yumeng, Li Hanglin, et al. Inhibition of terminal C—C bonds cleavage drives high selectivity of n-alkane hydroisomerization[J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 428:115144.
- [14] Harmel J, Van Der Wal L I, Zečević J, et al. Influence of intimacy for metal-mesoporous solid acids catalysts for n-alkanes hydro-conversion[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(7):2111-2119.
- [15] Zecevic J, Vanbutsele G, de Jong K P, et al. Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons [J]. *Nature*, 2015, 528(7581):245-248.
- [16] Cheng Kang, Smulders L C J, Van der Wal L I, et al. Maximizing noble metal utilization in solid catalysts by control of nanoparticle location[J]. *Science*, 2022, 377(6602):204-208.
- [17] Sun Junhao, Mu Chao, Guo Dan, et al. Effects of intimacy between acid and metal sites on the isomerization of n- C_{16} at the large/minor nanoscale and atomic scale[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(7):4092-4102.
- [18] Zhou Lu, Li Lidong, Wei Nini, et al. Effect of NiAl_2O_4 formation on Ni/ Al_2O_3 stability during dry reforming of methane [J]. *ChemCatChem*, 2015, 7(16):2508-2516.
- [19] 张雪建,王静,李珂,等. K 助剂修饰 ZIF-8 衍生碳负载 Fe 基催化剂调控费托合成产物分布[J]. *宁夏大学学报(自然科学版中英文)*, 2025, 46(3):292-301.
- [20] 马小龙,谢贵明,白张君,等. 二氧化碳加氢制甲醇铜基双金属催化剂研究进展[J]. *宁夏大学学报(自然科学版中英文)*, 2025, 46(3):256-266.
- [21] Zhang Miao, Chen Yujing, Wang Lei, et al. Shape selectivity in hydroisomerization of hexadecane over Pt

- supported on 10-ring zeolites: ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, and ZSM-48 [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(21):6069-6078.
- [22] Tada S, Yokoyama M, Kikuchi R, et al. N₂O pulse titration of Ni/ α -Al₂O₃ catalysts: A new technique applicable to nickel surface-area determination of nickel-based catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(28):14652-14658.
- [23] Lu Yao, Guo Dan, Zhao Yifan, et al. Enhanced performance of x Ni@ y Mo-HSS catalysts for DRM reaction via the formation of a novel SiMoO_x species [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 291: 120075.
- [24] Martens J A, Jacobs P A, Weitkamp J. Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. I qualitative description of the primary hydrocracking modes of long chain paraffins in open zeolites [J]. *Applied Catalysis*, 1986, 20(1/2):239-281.
- [25] Martens J A, Jacobs P A. Chapter 14 Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 137:633-671.

Effect of Ni Placement on the Competition between n-Heptane Hydroisomerization and Hydrogenolysis

SHI Jiawei¹, ZHANG Congchao¹, QIAN Yutong¹, QI Ruobing¹, CHEN Sinuo¹,
DU Yunfei¹, CAO Xuyang¹, MU Chao^{2,3}, WANG Shengping^{1,2*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3. Zhejiang Institute of Tianjin University, Ningbo 315201, China)

Abstract: Using n-heptane (n-C₇) as a model molecule, two types of Ni-based bifunctional catalysts, namely Ni-HZSM-22/Al₂O₃ and Ni-Al₂O₃/HZSM-22, featuring atomic- and nanoscale metal-acid proximity, respectively, were prepared to systematically investigate the effect of Ni placement on the competition between hydroisomerization and hydrogenolysis. The results show that Ni placement simultaneously regulates the Ni-support interaction, the surface chemical environment of Ni species, and the distribution of accessible Ni sites. Compared with those of Ni-HZSM-22/Al₂O₃, the Ni²⁺-related Ni 2p_{3/2} peaks of Ni-Al₂O₃/HZSM-22 shift markedly toward higher binding energies, indicating strong Ni-O-Al interactions between Ni and Al₂O₃. Meanwhile, the Al₂O₃-supported environment favors the maintenance of a relatively high proportion of accessible Ni sites at moderate-to-high Ni loadings. The n-C₇ hydroisomerization results show that the i-C₇ yields over both series of Ni-based bi-functional catalyst exhibits a volcano-type variation. At low Ni loadings, the reaction is limited by insufficient dehydrogenation/hydrogenation functionality of the Ni sites, whereas at high Ni loadings, enhanced Ni-mediated hydrogenolysis decreases the isomerization selectivity. Among the catalysts, 2.0Ni-Al₂O₃/HZSM-22 achieves the highest isomer yield of 57.19%. Moreover, the trend in isobutane (i-C₄) formation over this catalyst is similar to that over the Pt reference catalyst, while its CH₄ yield is relatively low. These findings indicate that the Al₂O₃-supported Ni sites can effectively suppress Ni-mediated C-C bond hydrogenolysis while maintaining the required dehydrogenation-hydrogenation functionality. The key to designing Ni-based bifunctional hydroisomerization catalysts is therefore to achieve an appropriate balance between the metal and acid functions while suppressing the hydrogenolysis activity of the Ni sites, rather than simply optimizing metal-acid proximity or metal loading.

Key words: n-heptane hydroisomerization; Ni-based bifunctional catalyst; metal-acid proximity; Ni placement; hydrogenolysis

(责任编辑 高继红)