# 无溶剂高度分散Ni/MCM-41催化剂的制备及其萘加氢性能

陈 昊 任世彪\* 张 萍 王知彩 雷智平 康士刚

潘春秀 颜井冲 李占库 水恒福\*

(安徽工业大学化学与化工学院,煤清洁转化与高值化利用安徽省重点实验室,马鞍山 243002)

摘要:分别用机械研磨无溶剂法、添加柠檬酸无溶剂法制备了Ni/MCM-41催化剂,对所制催化剂进行了分析表征,探究其萘加 氢反应性能并与常规浸渍法进行了对比。与常规浸渍法相比,机械研磨无溶剂法所制催化剂的物理性质相近,金属镍分散度 和萘加氢性能略有提高;添加柠檬酸无溶剂法则显著提升了催化剂的分散度和萘加氢性能,金属镍分散度由6.9%大幅提高至 67.9%,萘加氢性能提高了近1倍。通过红外光谱、紫外光谱和热重分析,提出了添加柠檬酸对无溶剂法制备催化剂性能的促 进作用机制。

关键词:Ni/MCM-41;无溶剂;催化剂制备;分散度;萘加氢;柠檬酸
中图分类号:0643.3;0614.81\*3
文献标识码:A
文章编号:1001-4861(2021)05-0817-07
DOI:10.11862/CJIC.2021.097

## Highly Dispersed Ni/MCM-41 Catalyst: Solvent-Free Preparation and Performance for Hydrogenation of Naphthalene

CHEN Hao REN Shi-Biao\* ZHANG Ping WANG Zhi-Cai LEI Zhi-Ping

KANG Shi-Gang PANG Chun-Xiu YAN Jing-Chong LI Zhan-Ku SHUI Heng-Fu\*

(Anhui Province Key Laboratory of Coal Clean Conversion and High Valued Utilization,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China)

**Abstract:** Ni/MCM-41 catalysts were prepared with a solvent-free method of mechanical grinding. Furtherly, Ni/MCM-41(CA) catalyst was also prepared by adding citric acid during preparation of Ni/MCM-41. Compared with Ni/MCM-41(IM) catalyst prepared with the conventional impregnation method, the physical properties of the catalyst with the solvent-free method were almost unchanged. And the dispersion of metallic nickel and the performance of naphthalene hydrogenation were slightly improved. After adding citric acid during preparation of Ni/MCM-41, the dispersion of metallic nickel in Ni/MCM-41(CA) catalyst was greatly increased from 6.9% to 67.9%, and the performance of naphthalene hydrogenation was nearly enhanced 100%. Through infrared spectroscopy, UV spectra and thermogravimetric analysis, the promotion mechanism for adding citric acid in the solvent-free method was attributed to forming a kind of nickel citrate by adding citric acid during preparation of Ni/MCM-41.

Keywords: Ni/MCM-41; solvent free; catalyst preparation; dispersion; hydrogenation of naphthalene; citric acid

制备兼具高负载量、高分散度的负载型金属催 化剂一直都是重要的研究课题<sup>[1]</sup>。浸渍法常用于高 负载量催化剂的制备,且该方法易于实现工业化而 一直备受关注。我们前期研究发现,通过氨-水(蒸 气)预处理<sup>[2]</sup>、在H<sub>2</sub>氛围下煅烧<sup>[3]</sup>以及改变镍源<sup>[4]</sup>等手 段可有效提高负载型镍基催化剂的分散度,从而克

国家重点研发计划(No.2018YFB0604600)和国家自然科学基金(No.21978002,21878001,21808002,21776001)资助。 \*通信联系人。E-mail;rensb@ahut.edu.cn,shhf@ahut.edu.cn

收稿日期:2020-11-05。收修改稿日期:2021-01-09。

报

服了浸渍法所得催化剂具有较低分散度的缺陷。 但浸渍法制备催化剂时,需将活性组分前驱物(通常 为活性组分金属盐)溶于溶剂(常为水、乙醇等)形成 金属盐溶液,将活性组分均匀地担载到载体表面尤 其是载体的孔道内。但溶剂的使用不仅增加了催 化剂的制备成本,而且要考虑溶剂的脱除,所形成 的废液还会对环境造成污染。因此,研究无溶剂制 备兼具高负载量、高分散度负载型金属催化剂的制 备方法具有重要的理论意义和实用价值。

近年来,有研究表明,与常见的湿浸渍法、沉淀 沉积法、离子交换法等基于水溶液的制备方法相比, 一种新型无溶剂制备方法可以使活性物种分散在 载体表面,这一方法被称为固相浸渍法。相比于传 统湿浸渍法,固相浸渍法具有操作简便、合成条件 容易控制、环境污染少等优点。其中传统的机械 研磨是无溶剂法制备催化剂的最简单有效的方法, 只需研磨前体和二氧化硅模板的混合粉末,即可将 含金属的前体引入中孔<sup>16</sup>。但该方法最大缺陷在于 活性组分不能在载体表面担载均一,尤其对于多孔 载体,活性组分无法进入载体的孔道内,使得催化 剂活性组分位于载体孔道外表面,载体孔道结构未 发挥作用四。因此无溶剂法制备催化剂的关键在于 活性组分的分散均匀,特别是使活性组分进入到载 体孔道内。已有文献报道,采用固相浸渍法,将前 体(金属硝酸盐)与SBA-15一起研磨,可以将无聚集 金属氧化物封装在孔道中,从而制备高负载、分散 良好且高热稳定性的催化剂<sup>[8]</sup>。而且以SBA-15介孔 分子筛为硬模板制备多孔金属氧化物时,使前驱体 与载体充分研磨混合,在加热的情况下,熔点低于 热分解温度的金属盐在熔融状态下通过表面的毛 细凝聚等作用力很好地分散于介孔分子筛的孔道 内,从而使得这些物质在无溶剂的情况下也能更好 地分散[9]。由于硝酸镍的熔点低于其热分解温度, 结合硝酸镍在熔融状态下能很好地分散到介孔分 子筛孔道内的特点100,故可采用传统的机械研磨法 实现无溶剂、高负载、分散性良好的金属镍催化剂 的制备。

柠檬酸是催化剂制备过程中常用的一种有机添加剂,其作用有2个:一是它可充当燃烧反应的燃料;二是它与金属形成配合物离子,从而防止羟基化合物的沉淀<sup>[11]</sup>。将柠檬酸添加到溶剂中可以与金属形成配合物,在后续煅烧过程中形成非常精细的反应性结晶氧化物粉末<sup>[12]</sup>。而在制备镍基催化剂过

程中添加柠檬酸,则其会与镍离子发生相互作用生 成镍金属配合物,有效地提高催化剂的分散度[13]。 这种镍金属配合物是一种类似于凝胶状的物质,在 进一步干燥时,这种凝胶状的物质会通过氢键全面 地与分子筛发生弱的相互作用,最终形成结晶度较 弱且具有较大分散度的物质。因此在使用柠檬酸 情况下可以制备同时具有高负载量和高分散度的 Ni基催化剂,且在苯的加氢中有优异的催化活性[14]。 使用柠檬酸对分子筛催化剂进行改性处理后,催化 剂的高比表面积和孔容改善了原料的传质能力,明 显地降低了催化裂化干气与苯制乙苯中二甲苯杂 质含量[15]。在NiMo/SBA-15催化剂的制备过程中添 加柠檬酸,能增加MoS,的分散度和Ni-Mo-S物种的 数量,提高了催化剂的加氢活性和选择性10%。将柠 檬酸用于CuO,/CeO,催化剂可以有效提高其催化加 氢性能及其选择性,尤其是CO的氧化<sup>[17]</sup>。而且由于 柠檬酸还可以作为助燃剂,在分解过程中会留出更 多的孔道供活性组分分布,所以添加柠檬酸可以在 很大程度上提高催化剂活性组分的分散度及催化 剂性能,但这种添加柠檬酸对催化剂性能的促进作 用是否同样适用于无溶剂法所制催化剂尚不清楚。 因此我们提出了一种机械研磨的无溶剂制备 Ni/ MCM-41催化剂的方法,并进一步通过添加柠檬酸 以制备高度分散Ni/MCM-41催化剂。

煤焦油以碳氢化合物为主,但也含有大量如 萘、菲、芘等高价值芳烃化合物<sup>[18]</sup>。目前国内在煤焦 油加氢制备燃料油过程中,由于过量的芳烃存在, 在其加氢过程存在结焦、失活等影响催化剂的问 题<sup>[19]</sup>。将煤焦油中萘转化为四氢萘后,产品的价值 将得到提高。而且四氢萘可以在煤直接液化、煤沥 青加氢和生物质液化等工艺中作为供氢溶剂<sup>[20]</sup>,同 时它还是优秀的储氢材料。因此我们以萘加氢为 探针反应,研究了不同制备方法对催化剂加氢性能 的影响。

## 1 实验部分

## 1.1 催化剂制备

按镍负载量为质量分数10.0%,称取一定量的 六水合硝酸镍(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)(AR,国药集团化学试 剂有限公司)和载体介孔分子筛MCM-41(上海卓悦 化工科技有限公司)置于研钵中,在室温下充分研 磨。将研磨后的样品置于60℃干燥箱中干燥0.5 h, 干燥后的样品于450℃的H,气氛下还原2h,并在室 温下于氮氧混合气(O<sub>2</sub>体积分数1.0%)中钝化3h,得 到无溶剂法所制催化剂,以Ni/MCM-41表示。另按 负载量为质量分数20.0%称取一定量柠檬酸(AR,国 药集团化学试剂有限公司)同时加入研钵中,其他操 作与无溶剂法Ni/MCM-41催化剂制备相同,添加柠 檬酸无溶剂法所制催化剂以Ni/MCM-41(CA)表示。 为了进行对比,还以MCM-41为载体,用浸渍法<sup>13</sup>制 备了相同镍负载量的催化剂,得到浸渍法所制催化 剂,以Ni/MCM-41(IM)表示。

## 1.2 催化剂表征

利用ASAP2420型比表面积分析仪(Micromeritice公司)对样品进行低温氮吸附-脱附的测定。称 取样品在一定温度下于脱气装置上进行活化处理8 h,然后以N,为吸附质,通过液氮控制温度在77K下 对样品进行 N,吸附-脱附测试。样品的比表面通过 BET(Brunauer-Emmet-Teller)方程进行计算,而孔容 与孔径的分布通过 BJH(Barret-Joyner-Halenda)算法 获取。粉末X射线衍射(XRD)数据来自Shimadzu XD-3A 衍射仪(德国 Bruker AXS公司),使用管电压 40 kV 和管电流 40 mA 的 Cu Kα(λ = 0.154 18 nm)射 线,在20=10°~90°内记录其衍射图,并根据谢乐公 式计算金属粒径。H,程序升温脱附(H,-TPD)测试是 在Quantachrome设备(ChemBET 3000)中进行的。对 催化剂进行H,-TPD测试前,取一定量的Ni/MCM-41 系列催化剂(50 mg)置于石英U型反应器中,在H2-Ar (H,体积分数10%)气氛中以10℃·min<sup>-1</sup>的条件升至 550 ℃进行煅烧,保持0.5 h。待冷却到40 ℃后维持 0.5 h,然后将 H,-Ar 换为高纯 Ar 在 40 ℃下吹扫 0.5 h。最后将催化剂在130 mL·min<sup>-1</sup>的 Ar 气氛下以 10 ℃·min<sup>-1</sup>从40 ℃升至500 ℃,得到H<sub>2</sub>-TPD 数据 图。TPD曲线下的面积用于计算化学吸附的 H,的 体积。通过在空白样品上进行纯H。脉冲滴定实验 来校准TPD 面积。通过化学吸附的 H,体积计算出 金属镍的表面积(S<sub>A</sub>, m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)、分散度(D,%)和平均粒 径(d,nm)。使用NICOLET6700 FT-RI红外光谱仪对 添加柠檬酸无溶剂法制备的催化剂进行红外表征 分析。取少量的催化剂与KBr混合研磨至粉末状, 然后将混合后的样品压成片状,在室温下对其进行 红外光谱测试。采用德国 NETZSCH STA449 F3 热 重分析仪对样品进行微商热重法(DTG)测试。取一 定量的样品置于热重坩埚中,在空气气氛中以 10 ℃·min<sup>-1</sup>的升温速率进行测试,测试的温度范围 为 30~500 ℃。采用美国 Perkin-Elmer 公司 6700 紫

外可见分光光度计对催化剂进行紫外可见漫散射 (UV-Vis DRS)表征。扫描范围 200~800 nm,扫描分 辨率5 nm。

#### 1.3 催化剂活性评价

Ni/MCM-41系列催化剂的萘加氢反应是在 60 mL配有加热系统和磁耦合桨式搅拌器的不锈钢高 压釜(Ordino CS340, Premex)中进行。反应釜中加入 定量的催化剂、溶剂正十二烷(99.9%, 抚顺北源精细 化工公司)和反应物萘(AR, 国药集团化学试剂有限 公司), 反应温度为 300 ℃, H<sub>2</sub>的压力为 5.0 MPa, 反 应时间为 2.0 h。使用配备 OV-1 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.33 µm)和火焰离子检测器的气相色谱仪(GC-7890 II, TechCom)分析反应产物。

使用以下公式计算催化剂萘加氢的转化频率 (TOF, h<sup>-1</sup>),即催化剂中每摩尔金属 Ni 在单位时间内 消耗的 H<sub>2</sub>的物质的量:

$$\text{TOF} = \frac{\frac{m_{\frac{\pi}{2}}}{M_{\frac{\pi}{2}}} X_{\frac{\pi}{2}} (2S_{\frac{\pi}{2}} + 5S_{\frac{\pi}{2}})}{w_{\text{Ni}} \frac{m_{\frac{\pi}{2}}}{M_{\text{Ni}}} t}$$

其中, $m_{\ast}$ :萘的质量, $g;M_{\ast}$ :萘的分子量,128.2; $X_{\ast}$ : 萘的转化率,%; $S_{\squaregs}$ :四氢萘的选择性,%; $S_{+gs}$ : 十氢萘的选择性,%; $m_{\&}$ :催化剂质量, $g;w_{Ni}$ :镍的负 载量,%; $M_{Ni}$ :镍的原子量,58.7;t:反应时间, $h_{\circ}$ 

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

### 2.1.1 低温氮物理吸附

为了说明无溶剂法对所制催化剂性能的影响, 分别对所制的Ni/MCM-41、Ni/MCM-41(IM)、Ni/MCM-41(CA)催化剂进行了低温氮物理吸附表征。从N<sub>2</sub> 的吸附--脱附等温线(图1a)测试结果可看出,所有 Ni/MCM-41催化剂都与MCM-41载体一样,具有介 孔分子筛特有的IV型吸附等温线和H1型滞后环, 且孔径分布较为均一(图1b),说明无论是Ni/MCM-41、Ni/MCM-41(IM)还是Ni/MCM-41(CA),MCM-41载 体的介孔孔道结构未遭破坏,皆得到较好的保留。 由N<sub>2</sub>物理吸附得到的不同催化剂物理性质参数(表 1)可知,随着活性组分金属镍的引入,催化剂的比表 面积和孔容都有明显的降低,且催化剂的平均孔径 都有不同程度的下降(与各催化剂的孔径分布图结 果一致),说明有相当部分的金属镍进入到催化剂的 孔道内。另外,无溶剂法、浸渍法和添加柠檬酸无





图1 MCM-41和不同方法所制催化剂的N2吸附--脱附等温线 (a)和孔径分布曲线图 (b)

Fig.1 N<sub>2</sub> adsorption and desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of MCM-41 and catalysts prepared by different methods

表1 MCM-41和不同方法所制催化剂的物理性质 Table 1 Physical properties of MCM-41 and catalysts prepared by different methods

Catalyst	BET Surface / $(m^2 \cdot g^{-1})$	Pore volume / $(\mathrm{cm}^3\!\cdot\!\mathrm{g}^{-1})$	Pore diameter / nm
 MCM-41	910	0.97	3.31
Ni/MCM-41	620	0.54	3.00
Ni/MCM-41(IM)	629	0.55	3.03
Ni/MCM-41(CA)	579	0.52	3.09

溶剂法3种催化剂制备方法对催化剂物理性质的影响作用并不完全一致,无溶剂法与浸渍法2种方法 所制催化剂的比表面积(分别为620和629 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)、 孔体积(分别为0.54和0.55 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)和平均孔径(分别 为3.00和3.03 nm)等相差不大,而添加柠檬酸无溶 剂法所制 Ni/MCM-41(CA)催化剂则具有更小的比表 面积(579 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)、孔体积(0.52 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>)和更大的平均 孔径(3.09 nm)。

2.1.2 XRD

为了说明无溶剂法对所制催化剂金属镍颗粒 性质的影响,分别对Ni/MCM-41、Ni/MCM-41(IM)、 Ni/MCM-41(CA)催化剂进行了XRD表征(图 2a)。从 图中可以看出,在Ni/MCM-41和Ni/MCM-41(IM)的 XRD图都观察到了明显的金属Ni<sup>o</sup>的特征衍射峰(20 =44.4°、52.0°),而Ni/MCM-41(CA)催化剂的XRD图中几乎观察不到金属Ni<sup>0</sup>的特征衍射峰。另外,Ni/MCM-41的金属Ni<sup>0</sup>的特征衍射峰强度与Ni/MCM-41 (IM)相当。基于XRD表征数据,通过谢乐公式计算出的不同催化剂金属Ni<sup>0</sup>粒子尺寸大小列于表2,从中可以看出,Ni/MCM-41 和Ni/MCM-41(IM)的金属Ni<sup>0</sup>平均粒径(分别为14.0和14.6 nm)几乎无差别,与之相比,Ni/MCM-41(CA)的金属Ni<sup>0</sup>平均粒径急剧减小,仅为1.5 nm,说明金属镍几乎完全分散到催化剂载体的孔道里。

为了进一步从机理上说明无溶剂法对所制催 化剂负载硝酸镍与浸渍法制备的催化剂具有相似 的金属Ni粒径大小,以介孔分子筛MCM-41为载体, 对MCM-41负载Ni(NO<sub>3</sub>),制备Ni/MCM-41的过程进



图 2 (a) 不同方法所制催化剂的 XRD 图; (b) MCM-41 负载 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的 XRD 图

Fig.2 (a) XRD patterns of catalysts prepared by different methods; (b) XRD patterns of MCM-41 loaded with Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Table 2Hydrogen chemisorption data of catalysts prepared by different methods determined by H2-TPD							
C + 1 +	$\rm H_2$ Chemisorption uptake / (mL ${\rm \cdot g^{-1}})$	$S_{\rm Ni}  /  ({\rm m}^2 \! \cdot \! {\rm g}^{-1})$	D / %	<i>d</i> / nm			
Catalyst				TPD <sup>a</sup>	XRD <sup>b</sup>		
Ni/MCM-41	27.6	48	7.2	14.0	14.7		
Ni/MCM-41(IM)	26.5	46	6.9	14.6	14.8		
Ni/MCM-41(CA)	259.4	452	67.9	1.5	1.5		

<sup>a</sup> Calculated from the volume of chemically adsorbed H<sub>2</sub>, loading mass fraction of Ni: 10.0%; <sup>b</sup> Estimated by the particle size using Scherer formula,  $d=0.89\lambda/(B\cos\theta_{\rm B})$ , where  $\lambda$  is the wavelength (0.154 18 nm), B is the full half-width (FWHM) of the peak, and  $\theta_{\rm B}$  is the Bragg angle  $(2\theta_{\rm B}=44.4^{\circ})$ .

行 XRD 表征(图 2b)。从图中可以看出, MCM-41负载 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>在未还原之前不经过加热处理, 出现了 明显的硝酸镍的晶相峰(2*θ*=16.3°、32.7°), 表明硝酸 镍晶体未能充分分散到 MCM-41 的孔道中。但是当 其经过加热处理后已完全检测不到硝酸镍的晶相 峰, 与浸渍法制备过程中 MCM-41 负载 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>在未 还原之前的晶相峰类似。表明经过加热处理后, 处 于熔融状态下的硝酸镍液体可在催化剂载体的毛 细管作用下很好地分散到载体孔道里, 这说明无溶 剂法制备的催化剂经加热处理后与浸渍法制备的 催化剂几乎没有差别。

#### 2.1.3 H<sub>2</sub>-TPD

为进一步说明无溶剂法对所制催化剂金属镍 颗粒性质的影响,分别对所制的Ni/MCM-41、Ni/ MCM-41(CA)和 Ni/MCM-41(IM)催化剂进行了 H,-TPD 的表征(图 3),从图中可以看出,Ni/MCM-41 (图 3a)与 Ni/MCM-41(IM)(图 3b)催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD 峰 面积大小相当, 而 Ni/MCM-41(CA)(图 3c)催化剂 H,-TPD 曲线中的 H, 脱附峰面积明显增大, 这表明 Ni/MCM-41与Ni/MCM-41(IM)具有相似的表面镍原 子,Ni/MCM-41(AC)催化剂具有更多的表面镍原子。 基于H<sub>2</sub>-TPD图的峰面积和假设每个金属原子吸附 一个H原子,计算得到H,的化学吸附量和金属镍表 面积、分散度和粒径的数据如表2所示。从表中看 出Ni/MCM-41催化剂的金属镍粒径、表面积以及分 散度与 Ni/MCM-41(IM)催化剂的基本无差别, 而 Ni/MCM-41(CA)催化剂的金属镍粒径急剧减小,但 是Ni/MCM-41(AC)催化剂的金属镍表面积和分散度 与Ni/MCM-41以及Ni/MCM-41(IM)相比明显增大(与 根据XRD数据由谢乐公式计算的结果基本一致)。

通过上述N<sub>2</sub>物理吸附、XRD、H<sub>2</sub>-TPD等表征手段,表明制备的Ni/MCM-41催化剂中金属镍的粒径、表面积及分散度与制备的Ni/MCM-41(IM)催化



(a) Ni/MCM-41, (b) Ni/MCM-41(IM), (c) Ni/MCM-41(CA)

#### 图3 不同方法所制催化剂的H<sub>2</sub>-TPD

## Fig.3 $H_2$ -TPD of catalysts prepared by different methods

剂差别不大。这说明无溶剂法制得的催化剂可以 在一定情况下代替浸渍法制备的催化剂。但是制 备的催化剂 Ni/MCM-41(CA)的分散度与金属镍表面 积急剧增大,而金属镍的粒径急剧减小,这说明添 加柠檬酸后可以制得具有高分散度的负载型金属 镍催化剂。

#### 2.2 催化剂萘加氢性能

评价了 Ni/MCM-41、Ni/MCM-41(CA)和 Ni/MCM-41(IM)催化剂的萘加氢性能,结果如表3 所示。当萘 处理量为 0.5 g时, Ni/MCM-41 和 Ni/MCM-41(IM)催 化萘加氢 的转化率分别为 99.5% 和 97.2%, 而且 Ni/MCM-41 的十氢萘选择性(25.3%)远高于 Ni/MCM-41(IM)的十氢萘选择性(6.1%)。当萘处理量提高到 1.0 g时, Ni/MCM-41 和 Ni/MCM-41(IM)催化萘加氢的 转化率分别为 51.8% 和 46.4%, 可以看出无溶剂法 略高于浸渍法制备催化剂的萘转化率, 而且 Ni/MCM-41 的十氢萘选择性(4.2%)也高于 Ni/MCM-41(IM)的十氢萘选择性(1.8%), 因此, 无溶剂法制备 的催化剂加氢活性不低于浸渍法制备的催化剂加 氢活性, 甚至还略高。对于添加柠檬酸无溶剂法, 当萘处理量为0.5g时,Ni/MCM-41(CA)与表现出很高的萘加氢活性(转化率几乎为100%)以及十氢萘选择性。将萘处理量提高到1.0g时,Ni/MCM-41(CA)的萘转化率相比Ni/MCM-41同样也有很大幅度的提高,从51.8%提高到99.5%,而且十氢萘的选择性也有一定的提高,这说明制备的Ni/MCM-41(CA)的加氢活性优于无溶剂法制备的Ni/MCM-41。

为了进一步确定不同方法所制催化剂萘加氢 性能间的差异,基于反应过程不同催化剂的H<sub>2</sub>消耗 量,还计算了不同方法所制催化剂的TOF值(表3)。 可以看出,当萘处理量为0.5g时,Ni/MCM-41的TOF 值(25.1 h<sup>-1</sup>)与Ni/MCM-41(IM)(19.4 h<sup>-1</sup>)相比,提高了 30%。而当萘处理量提高到1.0g时,同样也提高了 15%,这进一步证明了无溶剂法制备的催化剂加氢 活性不低于浸渍法制备的催化剂加氢活性,甚至还 略高于浸渍法,因此无溶剂法制备催化剂在一定程 度上可以替代浸渍法制备催化剂。另一方面,当萘 处理量为0.5g时,Ni/MCM-41(CA)的TOF值相比于 Ni/MCM-41提高了70%,当萘处理量是1.0g时,提 高了1倍。说明无溶剂法制备催化剂时加入柠檬酸 能提高其催化加氢性能。

Catalant		Naphthalene conversion / % —	Selectivity / %		TOF /1-1
Catalyst	$m_{ m naphthalene}$ / g		Tetralin	Decalin	IOF/h.
Ni/MCM-41	0.5	99.5	74.7	25.3	25.1
	1.0	51.8	95.8	4.2	20.2
Ni/MCM-41(IM)	0.5	97.2	93.9	6.1	19.4
	1.0	46.4	98.2	1.8	17.5
Ni/MCM-41(CA)	0.5	99.9	10.7	89.3	42.8
	1.0	99.5	92.6	7.4	40.5

	表3 不同方法所制催化剂的催化加氢活性
Table 3	Catalytic hydrogenation activities of catalysts prepared by different methods

Reaction condition: loading mass fraction of Ni: 10%, 5 g *n*-dodecane, 0.125 g catalyst, reaction temperature: 300 °C, initial reaction H<sub>2</sub> pressure: 5.0 MPa, reaction time: 2.0 h.

#### 2.3 添加柠檬酸对催化剂性能促进作用分析

为了说明制备的Ni/MCM-41(CA)催化剂的催化 性能提高的机理,对其进行了FT-IR、UV-Vis DRS光 谱和DTG测试。从FT-IR 谱图(图4)中可以了解Ni/ MCM-41(CA)在微观结构上的变化。当柠檬酸和载 体MCM-41一起研磨后,可以观察到FT-IR中~1730 cm<sup>-1</sup>处为柠檬酸的一COOH的伸展振动吸收峰(图 4c)<sup>114</sup>;载体MCM-41、硝酸镍、柠檬酸一起研磨后,FT -IR 谱图(图4b)中几乎观察不到~1730 cm<sup>-1</sup>处柠檬 酸的吸收峰,但同时观察到位于~1720 cm<sup>-1</sup>处柠檬 酸的吸收峰,但同时观察到位于~1720 cm<sup>-1</sup>处的吸 收振动肩峰。产生这种现象的原因可能是由于柠 檬酸加入后,在研磨过程中柠檬酸和硝酸镍发生相 互作用,生成镍柠檬酸化合物,这增加了活性组分 Ni物种的数量及提高活性组分Ni的分散度,从而提 高了催化剂的催化加氢性能。

我们还对催化剂进行了UV-Vis DRS 表征(图 5)。由图5可知,与载体MCM-41(图5a)相比,当单独 加入柠檬酸时(图5b),在~225和~300 nm处的吸收 峰几乎没有变化;但当单独加入硝酸镍(图5c)后 ~225 nm处出现了新的吸收峰;而同时加入硝酸镍 和柠檬酸后(图 5d),~225 nm 处的吸收峰强度明显降低,同时在~300 nm 处出现了新的较为明显的吸收峰。这说明加入的柠檬酸与硝酸镍发生了相互作用,形成了镍柠檬酸化合物。

为了进一步说明添加柠檬酸无溶剂法制备催



(a) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MCM-41 (60 ℃ heating after grinding), (b) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+ MCM-41+citric acid (grinding), (c) MCM-41+citric acid (60 ℃ heating after grinding), (d) MCM-41

#### 图4 MCM-41和不同方法处理得到的催化剂FT-IR 谱图

Fig.4 FT-IR spectra of MCM-41 and catalysts treated with different methods



(a) MCM-41, (b) MCM-41+citric acid (60 °C heating after grinding),
(c) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MCM-41 (60 °C heating after grinding), (d) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MCM-41+citric acid (60 °C heating after grinding)

- 图 5 MCM-41 和不同方法处理得到的催化剂 UV-Vis DRS光谱图
- Fig.5 UV-Vis DRS spectra of MCM-41 and catalysts treated with different methods

化剂在制备过程中形成了镍柠檬酸化合物,对其进行了DTG测试。从失重率曲线上可以看出硝酸镍在270℃分解(图6a)、柠檬酸在230℃完全分解(图6b),而同时加入硝酸镍和柠檬酸后,样品的分解温度为300℃左右,因此可以认为镍柠檬酸化合物的热分解温度为300℃(图6c)。结合红外和紫外谱图,说明添加柠檬酸无溶剂法制备催化剂过程中,因柠檬酸可与镍离子形成化合物,使得催化剂的分散度和加氢活性有较大的提高。



(a) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+MCM - 41, (b) MCM - 41+citric acid, (c) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+ MCM-41+citric acid

图6 不同样品的DTG曲线

Fig.6 DTG curves of different samples

## 3 结 论

分别用机械研磨无溶剂法、添加柠檬酸无溶剂 法和常规浸渍法制备了Ni/MCM-41催化剂,通过对 所制催化剂的XRD、低温氮物理吸附以及H<sub>2</sub>-TPD 的分析表征,并结合萘加氢反应,发现无溶剂法与 浸渍法所制催化剂的物理性质相近,金属镍分散度 和萘加氢性能略有提高,表明机械研磨无溶剂法制 备催化剂可在一定程度上替代浸渍方法;在无溶剂 法中添加柠檬酸可显著提升催化剂的分散度和萘 加氢性能,金属镍分散度由浸渍法的6.9%大幅提高 至67.9%,萘加氢性能提高了近1倍,是实现无溶剂 制备高度分散金属催化剂的有效方式。通过红外 光谱、紫外可见漫反射光谱和微商热重分析,发现 在无溶剂法中添加的柠檬酸会与镍离子作用形成 了一种镍柠檬酸化合物,进而大幅提升催化剂金属 镍分散度和萘加氢活性。

### 参考文献:

- [1] Dillen A J V, Robert J A M, Lensveld D J. J. Catal., 2003,216(1/2): 257-264
- [2] Ren S B, Zhang P, Shui H F, Lei Z P, Kang S G. Catal. Commun., 2010,12(2):132-136
- [3] Ren S B, Zhao R, Zhang P, Lei Z P, Wang Z C, Kang S G, Pan C X, Shui H F. *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2014,111(1):247-257
- [4] Ren S B, Shen Z, Zhang P, Lei Z P, Wang Z C, Kang S G, Pan C X, Shui H F. J. Fuel Chem. Technol., 2014,42(5):591-596
- [5] Li X, Quek X Y, Ligthart D A J M, Guo M, Zhang Y, Li C, Yang Q, Hensen E J M. Appl Catal. B, 2012,123-124:424-432
- [6] Wang Y M, Wu Z Y, Shi L Y, Zhu J H. Adv. Mater., 2005, 17(3):323-327
- [7] Wang Y M, Wu Z Y, Zhu J H. J. Solid State Chem., 2004,177(10): 3815-3823
- [8] 孙敬方, 葛成艳, 姚小江, 曹原, 张雷, 汤常金, 董林. 物理化学学 报, **2013,29**(11):2451-2458 SUN J F, GE C Y, YAO X J, CAO Y, ZHANG L, TANG C J, DONG
- [9] Yue W B, Zhou W Z. Chem. Mater., 2007,19(9):2359-2363

L. Acta Phys.-Chim. Sin., 2013,29(11):505-532

- [10]Eggenhuisen T M, Steenbergen M J V, Talsma H, Jongh P E D, Jong K P D. J. Phys. Chem. C, 2009,113(38):16785-16791
- [11]Anedda R, Cannas C, Musinu A, Pinna G, Piccaluga G, Casu M. J. Nanopart. Res., 2008,10(1):107-120
- [12]Kim D W, Oh S G. Mater. Lett., 2005,59(8/9):976-980
- [13]Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, Suzuki M, Ichikuni N. Microporous Mesoporous Mater., 2003,66(2/3):197-208
- [14]Takahashi R, Sato S, Sodesawa T, Kato M, Takenaka S, Yoshida S. J. Catal., 2001,204(2):259-271
- [15]Chen F C, Zhao X S, Liu S L, Zhang J T, Xie S J, Xun L Y, Wang Q X. Ind. Catal., 2006,14(7):14-17
- [16]Valencia D, García-Cruz I, Klimova T. Stud. Surf. Sci. Catal., 2010, 175:529-532
- [17]Marban G, Fuertes A B. Appl Catal. B, 2005,57(1):43-53
- [18]Sun M, Ma X X, Lv B, Dai X M, Yao Y, Liu Y Y, He M, Zhao X L. Fuel, 2015,160:16-23
- [19]Lin S D, Vannice M A. J. Catal., 1993,143(2):563-572

[20] 薛永兵, 凌开成, 邹纲明. 煤炭转化, 1999, 22(4):1-4

XUE Y B, LING K C, ZOU G M. Coal Conversion, 1999,22(4):1-4