

Ni^{2+} 在炭包覆氧化铝表面存在状态及加氢性能

陈昊然¹, 孙自瑾², 李海涛¹, 郑学², 张因¹, 刘文胜², 王达¹, 赵永祥^{1*}

(1. 山西大学化学化工学院, 精细化学品教育部工程研究中心, 山西 太原 030006

2. 山西三维集团股份有限公司, 山西 洪洞 041603)

摘要: 采用等体积浸渍法制备了以炭包覆氧化铝(CCA)为载体的Ni基催化剂. 利用低温 N_2 物理吸附、XRD、UV-Vis DRS、 H_2 -TPR、 H_2 -TPD等手段对催化剂进行表征, 并考察了催化剂粗1, 4-丁二醇加氢反应性能. 结果表明, 均匀分散在表面的炭可以有效阻止 Ni^{2+} 进入氧化铝表面四面体及八面体空位, Ni^{2+} 与载体具有中等强度相互作用的物种形式存在. 随Ni含量的增加, 镍物种晶粒尺寸发生明显变化, 当Ni含量低于10%时, NiO以高分散状态存在于载体表面, Ni含量达到14%时催化剂中出现了NiO微晶, 进一步提高Ni含量, NiO晶粒尺寸有所长大, 但仍保持了较高的分散度. 由于Ni的聚集程度较小, 随着Ni含量增加, Ni的总活性比表面积增加, 催化剂加氢活性提高, 至Ni含量达17%时, 催化剂表现出最佳的催化加氢活性.

关键词: Ni^{2+} ; 炭包覆氧化铝; 分散状态; 1,4-丁二醇; 催化加氢

中图分类号: O643.3

文献标识码: A

负载型Ni基催化剂被广泛应用于多种化工过程, 而活性组分Ni在载体表面的存在状态严重影响着催化剂的还原及使用性能, 在催化剂研究过程中备受关注^[1-6]. 研究表明, 载体种类及表面性质对Ni的存在状态具有较大影响^[7]. 就 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 而言, 普遍认为其属于缺陷型尖晶石结构, 表面存在一定数量的四面体和八面体空位^[8]. 当用作Ni基催化剂载体时, Ni^{2+} 首先进入到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面晶格中的四面体和八面体空位, 形成具有强相互作用的表面Ni物种(NiAl_2O_4 和 NiAl_xO_y ($x > 2$)); 高负载量时具有弱相互作用的Ni物种(无定形态和晶相NiO)才出现. 具有强相互作用的表面Ni物种分散度高, 还原温度也高, 导致催化剂还原度低或高温还原造成金属Ni的烧结; 具有弱相互作用的表面Ni物种分散度较低, 活性组分在载体表面容易发生聚集, 抑制了催化剂内部活性位的暴露^[9-14].

近年来, 炭包覆氧化铝(CCA)作为一种新型的复合材料引起研究者的关注^[15-22]. 早期文献[18-20]中报道, 通过高温焙烧高分子含碳聚合物(如PVA、PVC等)以及以碳氢化合物(如乙炔、环己烷以及乙烷等)为碳源经化学气相沉积可以获得CCA材料, 但无论哪种方法都存在炭无法均匀分布

在氧化铝表面的缺陷. Xie等^[17, 23]研究发现蔗糖等有机化合物可以在氧化铝表面自发单层分散, 通过热解蔗糖/氧化铝前驱体的方法可以获得炭均匀包覆的CCA材料, 显著提高了该材料的使用性能. 他们的进一步研究表明, 这种炭均匀包覆的CCA材料同时表现出吸附无机离子与有机物种的双重功能. Zheng等^[21]及He等^[22]报道以CCA载体制备的负载 MoC_3 和Pt-Sn/CCA催化剂分别在水合肼分解过程和长链烷烃脱氢反应中表现出比纯氧化铝为载体的催化剂更优异的反应性能和稳定性. 我们在^[15, 16]前期工作中, 将CCA材料应用于负载型Ni基催化剂载体, 发现经炭包覆改性后, 较纯Ni/ Al_2O_3 催化剂中Ni的分散度显著提高, 同时, 金属-载体间相互作用明显减弱, 催化剂在顺酐液相加氢反应和粗1, 4-丁二醇加氢反应中表现出高的加氢活性. 由炭包覆氧化铝负载催化剂的催化性能明显优于单纯氧化铝负载催化剂的这一事实推测, 经炭包覆改性, 氧化铝载体的表面性质发生了显著的变化, 这必然导致活性金属在CCA表面的存在状态与在氧化铝表面有明显差异. 而目前关于Ni在CCA表面存在状态的系统研究鲜有文献报道.

我们在课题组前期工作的基础上, 制备了不同

收稿日期: 2012-02-10; 修回日期: 2012-03-08.

基金项目: 国家自然科学基金(21073114).

作者简介: 陈昊然, 女, 生于1986年, 硕士研究生.

* 通讯联系人, Tel: 0351-7011587, E-mail: yxzhao@sxu.edu.cn.

负载量的 Ni/CCA 催化剂,通过各种表征手段系统的研究了 Ni^{2+} 在 CCA 表面的存在状态及对催化粗 1,4-丁二醇加氢性能的影响. 对于进一步拓展 CCA 材料的应用领域提供理论支持.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

参照文献[15],采用等体积浸渍法制备炭含量为 9.3% 的 CCA 载体. 以 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液为浸渍液,CCA 为载体,采用浸渍法制备不同 Ni 含量的 Ni/CCA 催化剂. 浸渍后样品,经 120 °C 干燥 3 h, N_2 (100 mL/min, 纯度 99.99%) 气氛下 450 °C 焙烧 3 h, 得到 Ni/CCA 催化剂. 根据 Ni 含量的不同, 催化剂分别编号为 7Ni/CCA、10Ni/CCA、14Ni/CCA 和 17Ni/CCA.

1.2 催化剂的表征

低温 N_2 物理吸附-脱附测定在 Micromeritics ASAP 2020 型自动物理吸附仪上进行,样品先于 150 °C 下抽真空处理 5 h, 采用 BET 法计算样品的比表面积,根据脱附曲线以 BJH 方法计算样品的孔分布.

X 射线衍射 (XRD) 表征在 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪上进行,使用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 10 °~80 °,扫描速率 0.1 °/s.

紫外可见漫反射光谱 (UV-Vis DRS) 在 Agilent Cary 300 紫外可见漫反射光谱仪上室温进行,扫描范围: 200 ~800 nm, BaSO_4 白板做参比.

H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 分析在自制装置上进行,将 30 mg (粒径 0.28 ~0.45 mm) 催化剂置于反应管中,通入 5 % H_2 -95 % N_2 混合气,流量 20 mL/min,待基线平稳后,以 10 °C /min 速率升温至 700 °C,采用 TCD 检测器检测耗氢量.

H_2 程序升温脱附 (H_2 -TPD) 测定在 Micromeritics AuTo Chem II 型自动化学吸附仪上进行,取催化剂 100 mg (粒径 0.28 ~0.45 mm),置于石英管中,纯 H_2 气氛下 450 °C 还原 1 h,切换高纯 Ar 气 (99.999 %),吹扫 1 h 后冷却至 50 °C,切换 H_2 ,以 20 mL/min 流速吸附 1 h,再切换高纯 Ar 气至基线平稳,然后以 10 °C /min 升温至 400 °C,采用 HIDEN Model QIC-20 质谱在线检测脱附 H_2 .

1.3 催化活性评价

粗 1,4-丁二醇加氢反应在 0.1 L 高压反应釜

(大连第四仪表厂, FYX 型) 中进行,催化剂 (粒径 0.28 ~0.45 mm, 使用前在 H_2 气氛下 450 °C 还原 3 h) 用量 200 mg, 反应原料粗 1,4-丁二醇溶液 40 mL,反应温度 150 °C, H_2 压力 4 MPa, 转速 400 r/min,反应时间 3 h. 反应原料约含 30% 的 1,4-丁二醇、未完全转化的 1,4-丁炔二醇、加氢不饱和的 1,4-丁烯二醇和 1,4-丁烯二醇异构化生成的 4-羟基丁醛等不饱和化合物. 反应原料羰基值为 7.21 mg(KOH)/g. 以反应后物料羰基值表示催化剂的加氢活性,羰基值越小,即催化剂活性越高. 采用国家标准 GB 6324.5286 测定样品羰基值,样品中的羰基化合物与盐酸羟胺反应释放出 HCl,用 KOH 标准溶液滴定,然后以每克物料消耗的 KOH (mg) 表示羰基值^[24].

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

2.1.1 N_2 物理吸附表征 表 1 为不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的织构参数. 可以看出,当 Ni 含量由 7% 增加至 10% 时,催化剂比表面积、孔容及平均孔径均明显减小; 进一步增加 Ni 含量至 17% 时,催化剂平均孔径进一步下降而比表面积略有增加,孔容变化较小. 图 1 为不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的 N_2 吸-脱附等温线. 可以看出,随着 Ni 含量的增加,催化剂的最大吸附容量逐渐减小,但均表现出 IV 型等温线,且具有 H1 型迟滞环,表明催化剂样品均具有圆柱状介孔结构特征. 14Ni/CCA 和 17Ni/CCA 催化剂在相对压力 $p/p_0 = 0.4 \sim 0.7$ 范围内出现了新的滞后台阶,表明出现了新类型的孔结构. 图 2 为不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的孔径分布曲线. 可以看出,7Ni/CCA 催化剂的孔径分布在 7 ~18 nm,最可见孔径约 11 nm 左右. 与 7Ni/CCA 相比 10Ni/CCA 催化剂在 7 ~18 nm 范围的孔道减少,这是由于 Ni 含量的增加使更多的 Ni 物种填充到载体的孔结构中所致,这也是造成催化剂比表面积、孔容和平均孔径降低的主要原因. Ni 含量进一步增加时,14Ni/CCA 催化剂在 7 ~18 nm 范围的孔道减少,同时出现了少量 4 nm 左右的孔道; 17Ni/CCA 催化剂在 4 nm 左右的孔道进一步增加,其孔径分布范围为 2 ~5 nm. 这一方面是由于随着 Ni 含量的增加更多的 Ni 物种填充到载体的孔结构中,使催化剂孔径减小; 另一方面是由于 CCA 载体具有炭的表面性质,在纯 N_2 气氛下焙烧催化剂前体时部

分 NiO 被炭还原为金属 Ni, 导致了 CCA 载体表面部分炭的消耗^[15], 从而形成了具有较小孔径的孔道结构. 由于较小的孔道结构可以提供较大的比表面积, 因此, 随着 Ni 含量增加, 较小孔道的增加导致了催化剂比表面积有所增加. 而催化剂焙烧过程中炭化物的氧化损失抵消了 Ni 含量增加造成的孔容减小, 导致催化剂孔容变化较小.

表 1 不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的组织性质

Table 1 Textural properties of Ni/CCA catalysts with different Ni loadings

Catalyst	A_{BET} (m^2/g)	V (cm^3/g)	D (nm)
7Ni/CCA	167	0.47	11.0
10Ni/CCA	153	0.41	10.6
14Ni/CCA	164	0.41	9.8
17Ni/CCA	181	0.40	9.3

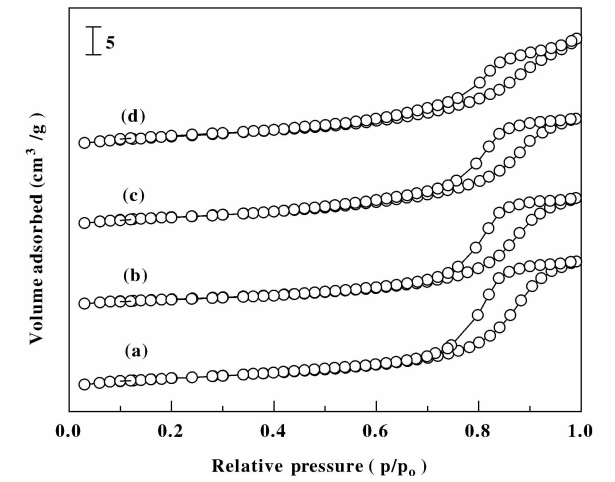


图 1 不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的 N_2 吸-脱附等温线

Fig.1 N_2 adsorption-desorption isotherms of Ni/CCA catalysts with different Ni loadings

(a)7Ni/CCA; (b)10Ni/CCA; (c)14Ni/CCA; (d)17Ni/CCA

2.1.2 XRD 表征 图 3 为不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂经过 450 °C 焙烧后的 XRD 谱. 当催化剂中 Ni 含量低于 10% 时仅检测到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶相衍射峰, 表明 NiO 以无定形或高分散状态存在于载体表面; Ni 含量增加至 14% 时, 14Ni/CCA 催化剂仅在 43.29° 和 62.6° 出现微弱而弥散的 NiO 衍射峰, 表明催化剂中有部分微晶 NiO 析出, NiO 的单层分散量应出现在 10% ~ 14% 之间; Ni 含量进一步增加

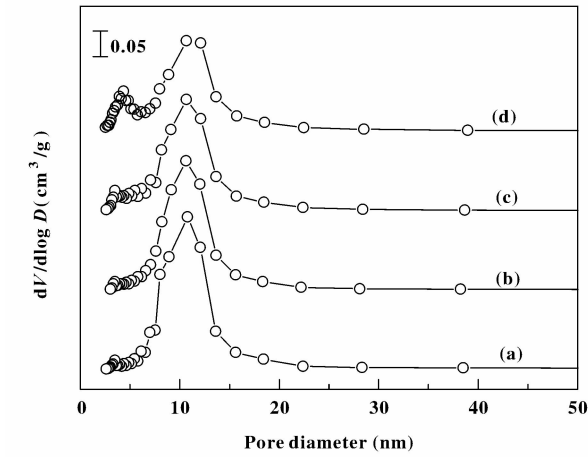


图 2 不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的孔径分布曲线

Fig. 2 Pore distribution of Ni/CCA catalysts with different Ni loadings

(a)7Ni/CCA; (b)10Ni/CCA; (c)14Ni/CCA; (d)17Ni/CCA

至 17% 时, NiO 衍射峰强度稍有增加, 峰型略变窄, 表明 NiO 晶粒尺寸有所增加, 但仍然保持了较小的晶粒尺寸及较高的分散度. 进一步对还原后的 Ni/CCA 催化剂进行了 XRD 表征(图未列出), 发现 7Ni/CCA 和 10Ni/CCA 样品中未观察到 Ni 的晶相衍射峰, Ni 以高分散状态存在. 14Ni/CCA 和 17Ni/CCA 催化剂中 Ni 的晶相衍射峰非常弥散, 利用 Ni (200) 衍射峰的半峰宽值, 根据 Scherrer 公式计算出两催化剂的 Ni 晶粒半径分别为 4.8 nm 与 5.2 nm, Ni 仍然保持了较小的晶粒尺寸.

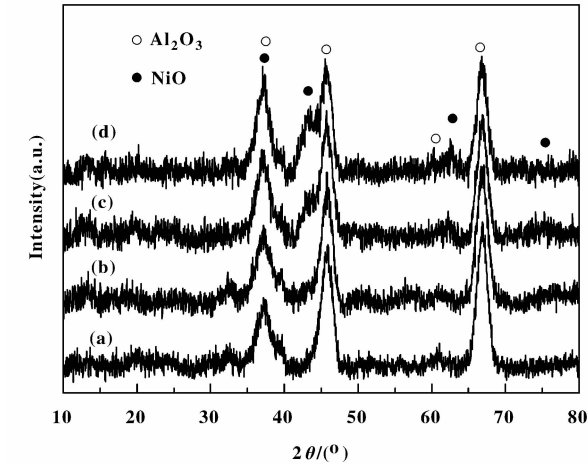


图 3 焙烧后不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of Ni/CCA catalysts with different Ni loadings after calcination

(a)7Ni/CCA; (b)10Ni/CCA; (c)14Ni/CCA; (d)17Ni/CCA

2.1.3 UV-Vis DRS 表征 图 4 为不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的 UV-vis 谱. 文献报道^[25,26] Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂中 420 nm 处的紫外吸收为分散于 γ - Al_2O_3 表面八面体配位的 Ni^{2+} 紫外吸收, 相应于³ $\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ 转变; 590 ~ 640 nm 处的紫外吸收为 γ - Al_2O_3 晶格中四面体配位的 Ni^{2+} 紫外吸收, 相应于³ $\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{T}_2$ 和³ $\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1(\text{P})$ 转变; 714 ~ 760 nm 处的紫外吸收为变形的八面体中的 Ni^{2+} 紫外吸收, 相应于³ $\text{A}_{2g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$, ³ $\text{A}_{2g} \rightarrow ^1\text{E}_g(\text{D})$ 和³ $\text{A}_{2g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ 转变. 图 4 中 Ni/ γ - Al_2O_3 样品在 420 nm、635 nm 和 720 nm 处出现明显紫外吸收, 说明 Ni^{2+} 在 Ni/ γ - Al_2O_3 中主要分布在四面体及八面体空位, 催化剂中存在具有强相互作用的表面 Ni 物种. 对于 Ni/CCA 而言, 在 320 ~ 800 nm 范围内均未出现紫外吸收峰, 表明炭的引入导致 Ni^{2+} 在 CCA 表面的重新分布, 抑制了 Ni^{2+} 占据四面体位点和八面体位点, 促使更多具有较弱相互作用 NiO 的形成. 这主要是由于炭的包覆作用极大的减少了 Al_2O_3 表面四面体位点和八面体位点的暴露, 使得活性组分仅与炭接触, 从而表现出与载体间较弱的相互作用.

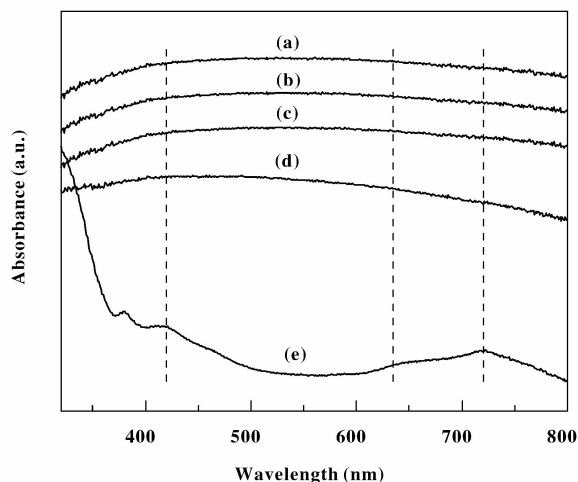


图 4 不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的 UV-Vis DRS 谱
Fig. 4 UV-vis profiles of Ni/CCA catalysts with different Ni loadings
(a) 7Ni/CCA; (b) 10Ni/CCA; (c) 14Ni/CCA; (d) 17Ni/CCA; (e) 17Ni/ γ - Al_2O_3

2.1.4 H_2 -TPR 表征 金属氧化物在载体上还原的难易程度在一定程度上可以反映金属-载体间相互作用的强弱. 图 5 为不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的 H_2 -TPR 图. 可以看出, Ni/CCA 催化剂均在 350 ~ 600 °C 间出现较宽化的单还原峰, 表明催化剂

中 Ni^{2+} 以与载体间具有中等强度的 NiO 物种存在^[14]. 7Ni/CCA 催化剂峰顶温度出现在 510 °C; 随 Ni 含量的增加还原峰峰顶温度向低温区迁移, 同时还原峰面积明显增加; 至 Ni 含量 14% 时, 峰顶温度迁移至 470 °C, 表明随着 Ni 含量的增加, 催化剂中与载体相互作用较弱的 NiO 物种增加; Ni 含量进一步增加至 17% 时, 17Ni/CCA 催化剂的还原行为与 14Ni/CCA 催化剂相似, 表明催化剂中 NiO 物种未发生明显变化. 所有样品中未出现大于 600 °C 的耗氢峰, 结合 UV-vis 结果可知, 这主要是由于在 Ni/CCA 催化剂中 Ni^{2+} 未进入载体表面四面体及八面体空位, 催化剂中不存在具有较强相互作用的 Ni 物种^[1,8,14].

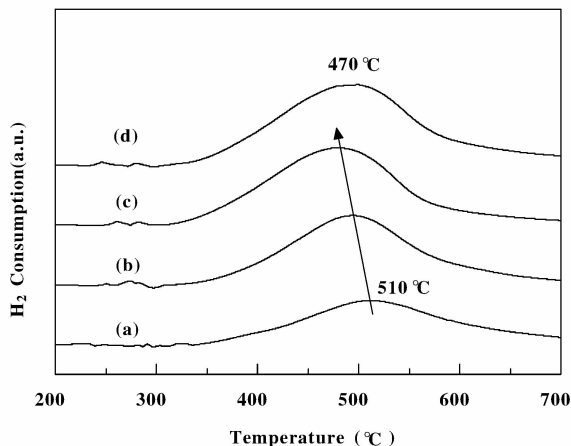


图 5 不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的 H_2 -TPR 图
Fig. 5 H_2 -TPR profiles of Ni/CCA catalysts with different Ni loadings
(a) 7Ni/CCA; (b) 10Ni/CCA; (c) 14Ni/CCA; (d) 17Ni/CCA

2.1.5 H_2 -TPD 表征 图 6 为不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的 H_2 -TPD 图. 可以看出, Ni/CCA 催化剂经 450 °C 还原后, 催化剂均在低于 300 °C 区域出现了宽化的 H_2 脱附峰, 归属为催化剂表面暴露的 Ni 原子的活性位上吸附 H_2 的脱附^[27]. 对催化剂在 50 ~ 300 °C 区间内的脱附峰采用面积归一法积分, 结果示于图 7. 从图中可以看出, 随着 Ni 含量的增加, 催化剂的 H_2 脱附峰面积逐渐增加, 表明催化剂活性位点逐渐增加. 然而, H_2 脱附峰峰面积的增加与 Ni 含量的增加并不呈线性关系, 随 Ni 含量增加, H_2 脱附峰面积的增加幅度明显下降. 结合 XRD 结果可知, 这主要是由于随着 Ni 含量的增加, NiO 逐渐超过在载体表面单层分散量, 部分 NiO 以微晶形式存在, 分散度稍有下降, 导致暴露的 Ni 原子的

活性位的增加幅度滞后于 Ni 含量的增加.

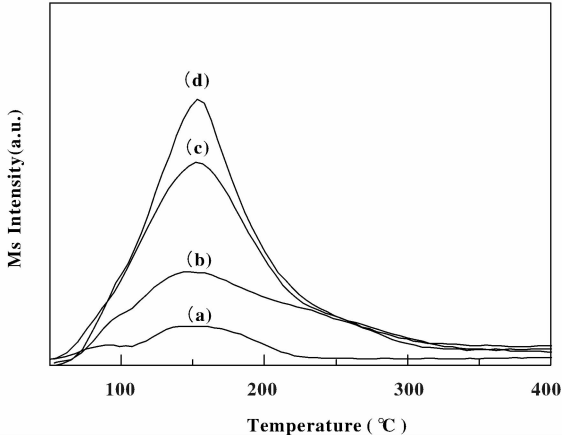


图 6 不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂的 H₂-TPD 图

Fig. 6 H₂-TPD profiles of Ni/CCA catalysts with different Ni loadings

(a)7Ni/CCA; (b)10Ni/CCA; (c)14Ni/CCA; (d)17Ni/CCA

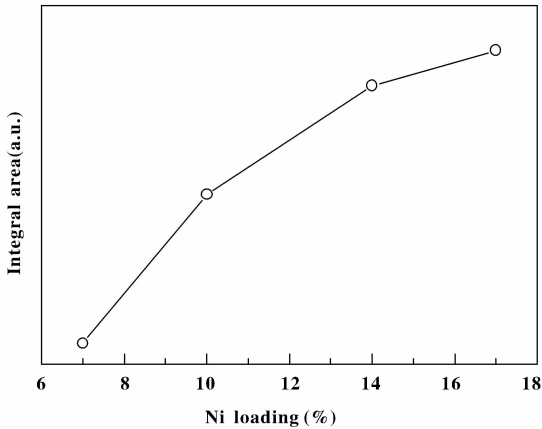


图 7 不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂 H₂-TPD 图的积分面积曲线

Fig. 7 H₂-TPD integral area of catalysts with different Ni loadings

2.2 催化剂的活性评价

图 8 为不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂上粗 1,4-丁二醇溶液加氢产物的羰基值. 由图可以看出, 当 Ni 含量由 7% 增加至 10% 时, 加氢产物的羰基值由 1.35 mg(KOH)/g 降至 0.34 mg(KOH)/g; 进一步提高 Ni 含量时, 14Ni/CCA 及 17Ni/CCA 加氢产物羰基值仅下降至 0.23 mg(KOH)/g 和 0.18 mg(KOH)/g. 结合前期的表征结果, 随 Ni 负载量的增加, 虽然 Ni 晶粒尺寸半径稍有长大, 但仍保持了高的分散度, 活性中心数目逐渐增加. 因此在粗 1,

4-丁二醇加氢反应中的加氢活性逐渐提高.

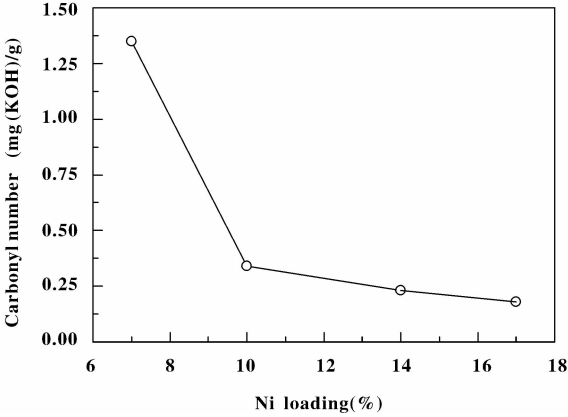


图 8 不同 Ni 含量 Ni/CCA 催化剂上粗 1,4-丁二醇加氢活性

Fig. 8 Activity of Ni/CCA catalysts with different Ni loadings

for hydrogenation of crude 1,4-butanediol

Reaction conditions: 150 °C, 4 MPa, 3 h. Feed carbonyl number: 7.21 mg(KOH)/g

3 结 论

Ni/CCA 催化剂中 Ni 与载体间具有中等强度的相互作用. Ni 含量对 Ni/CCA 催化剂织构、活性组分分散行为及催化加氢性能具有较大影响. 随着 Ni 含量的增加, 催化剂中出现了新的具有较小孔径的孔结构, Ni 与载体间相互作用减弱, 分散度有所下降, 但经还原后催化剂的总活性比表面积增加, 催化剂粗 1,4-丁二醇加氢反应性能提高.

参考文献:

[1] Yang R C, Li X G, Wu J S, et al. Hydrotreating of crude 2-ethylhexanol over Ni/Al₂O₃ catalysts: surface Ni species-catalytic activity correlation [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, **368**: 105 – 112

[2] Sevim Y, Özden O. Ni/Al₂O₃ catalysts and their activity in dehydrogenation of methylcyclohexane for hydrogen production [J]. *Catal. Today*, 2008, **138**: 198 – 202

[3] Feng J T, Lin Y J, David G. Evans, et al. Enhanced metal dispersion and hydrodechlorination properties of a Ni/Al₂O₃ catalyst derived from layered double hydroxides [J]. *J. Catal.*, 2009, **266**: 351 – 358

[4] Fatish A S A A, Ibrahim A A, Fakeeha A H, et al. Coke formation during CO₂ reforming of CH₄ over alumina-supported nickel catalysts [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2009, **364**: 150 – 155

[5] Andonova S, Vladov Ch, Kunev B, et al. Study of the

- effect of mechanical-chemical activation of Co-Mo/ γ -Al₂O₃ and Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts for hydro-desulfurization [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2006, **298**: 94 – 102
- [6] Liang Xu(梁旭), Li Hai-tao(李海涛), Zhang Yin(张因), *et al.* 载体孔结构对丁炔二醇二段加氢 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂加氢性能的影响 [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2009, **23**(3): 209 – 214
- [7] Yi C, Li F Z. Surface interaction model of γ -alumina-supported metal oxides [J]. *Catal. Lett.*, 1992, **12**: 51 – 62
- [8] Ren Shi-biao(任世彪), Qiu Jin-heng(邱金恒), Wang Chun-yan(王春燕), *et al.* Ni ~ (2+) 在 γ -Al₂O₃ 上的分散状态及负载型 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 α -蒎烯加氢活性 [J]. *Chinese. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2007, **23**(6): 1 022 – 1 028
- [9] Zhao Yong-xiang(赵永祥), Qin Xiao-qin(秦晓琴), Wu Zhi-gang(武志刚), *et al.* NiO-SiO₂, NiO-Al₂O₃ 和 NiO-Al₂O₃-SiO₂ 催化剂上顺酐选择加氢性能的比较 [J]. *J. Fuel. Chem. Tech.* (燃料化学学报), 2003, **31**(3): 214 – 217
- [10] Xie You-chang(谢有畅), Qian Min-xie(钱民协), Tang You-qi(唐有祺). 添加剂 La₂O₃ 对甲烷化催化剂中镍的分散度和热稳定性的影响 [J]. *Sci. China (Ser B)* (中国科学 B 辑), 1983, **9**: 788 – 795
- [11] Jiang D E, Zhao B Y, Xie Y Ch, *et al.* Structure and basicity of γ -Al₂O₃-supported MgO and its application to mercaptan oxidation [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **219**: 69 – 78
- [12] Vedrine J C, Hollinger T M D. Investigations of antigorite and nickel supported catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem.*, 1978, **82**: 1 515 – 1 520
- [13] Zhang Yu-hong(张玉红), Xiong Guo-xing(熊国兴), Yang Wei-shen(杨维慎), *et al.* NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 NiO 与 γ -Al₂O₃ 间的相互作用 [J]. *Acta. phys-Chim. Sin* (物理化学学报), 1999, **15**(8): 735 – 741
- [14] Yang R C, Wu J S, Li X G, *et al.* Hydrotreating of crude 2-ethylhexanol over Ni/Al₂O₃ catalysts; Influence of the Ni oxide dispersion on the active sites [J]. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, **383**: 112 – 118
- [15] Li Hai-tao(李海涛), Chen Hao-ran(陈昊然) Zhang Yin(张因), *et al.* 炭包覆氧化铝负载镍催化剂的制备和表征及其催化加氢性能 [J]. *Chin. J. Catal* (催化学报), 2011, **32**(1): 111 – 117
- [16] Li Hai-tao(李海涛), Zhang Hong-xi(张鸿喜), Chen Hao-ran(陈昊然) *et al.* 炭改性对 Ni/Al₂O₃ 催化剂顺酐加氢合成 γ -丁内酯反应性能的影响 [J]. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化), 2010, **24**(5): 411 ~ 416
- [17] Lin L, Lin W, Zhu Y X, *et al.* Uniformly carbon-covered alumina and its surface characteristics [J]. *Langmuir*, 2005, **21**: 5 040 – 5 046
- [18] Lebeda R. Carbon-mineral adsorbents-new type of sorbents Part I. The methods of preparation [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1992, **31**: 243 – 255
- [19] Lebeda R. Carbon-mineral adsorbents-new type of sorbents part II. Surface properties and methods of their modification [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 1993, **34**: 123 – 141
- [20] Vissers J P R, Mercx F P M, Bouwens S M A M, *et al.* Carbon-covered alumina as a support for sulfide catalysts [J]. *J. Catal.*, 1988, **144**: 291 – 302
- [21] Zheng M, Shu Y, Sun J, *et al.* Carbon-covered alumina: a superior support of noble metal-like catalysts for hydrazine decomposition [J]. *Catal. Lett.*, 2008, **121**: 90 – 96
- [22] He S, Sun C, Du H, *et al.* Effect of carbon addition on the Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst for long chain paraffin dehydrogenation to olefin [J]. *Chem. Eng. J.*, 2008, **141**: 284 – 289
- [23] Zhu Yue-xiang(朱月香), Pan Xiao-min(潘晓民), Xie You-chang(谢有畅). Dispersion of sucrose on the surface of alumina [J]. *Acta. phys-Chim. Sin.* (物理化学学报), 1999, **15**(9): 830 – 833
- [24] 有机化工产品中羰基化合物含量的测定 – 容量法. GB [S]. 6324. 5 – 86
- [25] Jacono M Lo, Schiavello M, Cimino A. Structural, magnetic, and optical properties of nickel oxide supported on η - and γ -alumina [J]. *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**: 144 – 150
- [26] Jitianu M, Jitianu A, Zaharescu M, *et al.* IR structural evidence of hydrotaleties derived oxidic forms [J]. *Vib. Spectrosc.*, 2000, **22**: 75 – 86
- [27] Subramani V, Santosh K G. Synthesis of alumina supported nickel nanoparticle catalysts and evaluation of nickel metal dispersions by temperature programmed desorption [J]. *Solid State Ionics*, 2006, **177**: 803 – 811

Dispersion of Ni^{2+} Supported on Carbon Covered Alumina Surface and Hydrogenation Performance

CHEN Hao-ran¹, SUN Zi-jin², LI Hai-tao¹, ZHENG Xue², ZHANG Yin¹, LIU Wen-sheng²,
WANG Da¹, ZHAO Yong-xiang^{1*}

(1. Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, School of Chemistry and
Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;
2. Shanxi Sanwei Group Co. Ltd., Hongtong 041603, China)

Abstract: Ni/CCA catalysts with different Ni loading were prepared by impregnation method used carbon-covered alumina (CCA) as support. The samples were characterized by N_2 physisorption, X-ray diffraction, Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy, H_2 temperature-programmed reduction, H_2 temperature-programmed desorption. And their catalytic performances were also investigated in the hydrogenation of crude 1,4-butanediol aqueous solution. The results showed that Ni loading less than 10%, NiO existed by amorphous or highly dispersed. When the Ni loading was 14%, trace amount of microcrystalline NiO appeared. For the catalysts with Ni loadings higher than 14%, active surface area and catalytic performance increased with increasing Ni loading of the Ni/CCA catalyst. The 17Ni/CCA catalyst showed the excellent catalytic performance.

Key words: Ni^{2+} ; carbon-covered alumina; dispersion state; 1, 4-butanediol; catalytic hydrogenation

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 20.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/06。

欢迎订阅，欢迎来稿。