文章编号: 1001-3555(2017)01-0053-08

氮气气氛下焙烧的 CeO₂ 载体负载 Ni 基 催化剂的顺酐加氢性能研究

廖 欣,张 因*,李海涛,赵丽丽,张鸿喜,赵永祥* (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)

摘要: 在氮气气氛中合成了具有较高氧缺陷浓度的 CeO₂ 载体,采用浸渍法制备了 Ni 含量为 10% 的 Ni/CeO₂-N 催 化剂,考察了其顺酐液相加氢性能,并与氧气气氛中制得的 CeO₂ 载体负载 Ni 催化剂作了对比. N₂ 低温物理吸脱 附,X-射线衍射,拉曼光谱,H₂ 程序升温还原等表征手段表明,在氮气气氛中合成的 CeO₂ 具有较高浓度的氧缺 陷位,在催化剂还原过程中可促进 NiO 物种的还原,同时在催化剂表面生成更多的氧缺陷位. 该氧缺陷位可与活 性金属 Ni 物种协同作用,显著提高催化剂的 C==C 及 C==O 加氢活性.

关键词: CeO₂载体; Ni/CeO₂催化剂; 氧缺陷位; 加氢; 顺酐

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

顺酐分子(如图示1所示)是由互相共轭的一 个 C==C 和两个 C==O 双键以及一个 C=O-C 官 能团组成的五元环状化合物,经催化加氢可合成丁 二酸酐,γ-丁内酯,四氢呋喃等一系列高附加值的基 本化工原料,它们被广泛应用于军工、纺织、制药以 及食品等行业^[1-3].近年来,关于顺酐加氢催化剂的 研究主要集中在调变活性金属种类^[4],引入电子助 剂或结构助剂^[5]以及构建双金属催化剂^[6],以期高 选择性合成丁二酸酐, γ -丁内酯以及四氢呋喃.这些 研究工作不仅为高性能顺酐加氢催化剂的工业开发 提供了理论指导,对于其他 α , β -不饱和化合物加氢 催化剂的设计开发也就有重要的借鉴意义.



Scheme 1 The process for maleic anhydride hydrogenation

顺酐加氢催化剂通常需将活性金属固载于载体上,以增加活性金属的分散,提高活性金属的利用率.近年研究进一步表明,在加氢过程中,除了活性金属的种类,存在形式以及化学组成对加氢选择性有影响外^[7-9],载体的性质,如表面结构组成,缺陷位以及酸碱性也对催化剂的选择性有着重要影响^[1,8-12].例如,袁红霞等^[13]发现 Ni/C, Ni/Al₂O₃

和 Ni/MgO 催化剂顺酐加氢生成 γ-丁内酯的活性因 载体的不同有很大差异.活性炭负载的 Ni/C 催化 剂对 γ-丁内酯的生成有很高的活性,而以 MgO 和 γ-A1₂O₃ 为载体的催化剂 γ-丁内酯活性很低. Zhang 等^[14]系统对比了 Ni/Al₂O₃, Ni/ZrO₂ 和 Ni/ SiO₂ 的顺酐加氢性能发现, Ni/Al₂O₃ 表现出最高的 C==C 双键加氢活性,而 Ni/ZrO₂ 具有最高的

收稿日期: 2017-01-23; 修回日期: 2017-02-10.

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(21303097)、山西省煤基重点科技攻关项目(项目编号:MH2014-06)及山西省科技攻关项目 (项目编号:20140321013-02)(This work was supported by the Natural Science Foundation of China (No. 21503124), the Key Coal Technologies R&D Program of Shanxi Province (No. MH2014-06) and the Science and Technology Program of Shanxi Province (No. 20140321013-02)).

作者简介: 廖欣(1988-),男,博士研究生 (Liao Xin(1988-), male, PhD Degree Candidate).

^{*} 通讯联系人, E-mail:sxuzhy@sxu.edu.cn,13803406724; E-mail:yxzhao@sxu.edu.cn,0351-7011587.

C==O 双键加氢活性. Li 等^[15]采用混捏法制备了 系列 Ni/Al₂O₃-HY 催化剂,发现随着载体中 Al₂O₃ 含量的逐渐增高,丁二酸酐的选择性逐渐降低. 杨 艳萍等^[3]在研究 Ni/TiO₂-SiO₂ 系列催化剂时发现, 催化剂表面的非化学计量比 TiO_x 物种的数量越多, γ-丁内酯的选择性越高,因为 TiO_x 物种可以接受 C==O 中 O 的自由电子对,增强了 C==O 与催化 剂表面的相互作用,提高了 C==O 官能团的加氢 效率.

作为重要的还原性催化剂载体, CeO, 载体表 面具有丰富的氧缺陷位^[16].氧缺陷位不仅可以提 高活性金属在其表面的分散度[17],而且氧缺陷位 本身独特的电子结构,又可作为活性位点参与反应 物吸附,活化^[18].因此,以CeO,为载体的催化剂 在许多加氢反应中表现出优异的催化性能.例如, 在 CO₂ 加氢甲烷化反应中,相比于没有氧缺陷位的 Ru/Al₂O₃催化剂, Ru/CeO₂催化剂可以有效吸附 活化 CO, 分子, 提高 CO, 的转化效率^[19]. 另外, 在 CeO, 改性 Cu-Zn 催化剂的顺酐气相加氢研究中发 现, CeO, 可以有效促进氢气在催化剂表面的解离 吸附从而提高了催化剂的反应稳定性^[20].我们前 期对比 Ni/CeO, 与 Ni/Al,O, 时发现, Ni/CeO, 催化 剂表现在顺酐加氢中出更高的 C==C 双键和 C==O 双键的加氢活性. 我们推测 Ni/CeO, 催化剂 具有更小的 Ni 晶粒尺寸, 更高的 Ni 分散度以及强 的 Ni-CeO, 相互作用之外, 氧空位以及表面氧空位 与 Ni 的协同作用也是提高顺酐加氢性能的原因 之一[11].

因此,为了进一步揭示 CeO₂ 表面氧缺陷位对 于催化剂顺酐加氢性能的重要作用,我们通过改变 载体和催化剂制备过程焙烧气氛,制备了不同氧缺 陷位浓度的 Ni/CeO₂ 催化剂,并考察了其催化顺酐 加氢性能,结合氮气物理吸脱附,X 射线衍射,拉 曼光谱,氢气程序升温还原等表征手段,深入研究 了氧缺陷位对于顺酐加氢性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

硝酸铈(国药集团化学试剂有限公司,分析 纯);硝酸镍(国药集团化学有限公司,分析纯)以 及高纯氮气和氧气(纯度为99.99%).

1.2 催化剂制备

1.2.1 载体制备 硝酸铈直接置于石英管内, 在

氮气流速为 100 mL/min, 500 ℃的温度下焙烧 6 h, 升温速率为 3 ℃/min. 制得的 CeO₂ 载体标记为 CeO₂-N. 采用相似的方法在氧气气流下(100 mL/ min)制得的 CeO₂ 载体标记为 CeO₂-O.

1.2.2 催化剂的制备 以六水合硝酸镍[Ni (NO₃)₂ · 6H₂O]为镍源,采用过体积浸渍法制备负 载量为 10% 的 Ni/CeO₂ 的催化剂.称取一定量的 [Ni(NO₃)₂ · 6H₂O]固体溶于蒸馏水中,浸渍在一 定质量的 CeO₂ 载体上经 100 ℃干燥 8 h 后,分别将 CeO₂-N 和 CeO₂-O 为载体的催化剂置于马弗炉内, 在氮气和氧气气氛中 450 ℃焙烧 3 h,升温速率为 3 ℃/min.得到的样品在氢气气流中(流速为 45 mL/ min), 350 ℃还原 3 h,制得相应的催化剂.不同气 氛焙烧的载体负载镍基催化剂分别标记为 Ni/ CeO₂-N 和 Ni/CeO₂-O.

1.2.3 催化剂的表征 N₂ 物理吸附测定在 Micromeritics ASAP 2020 型自动物理吸附仪上进行. 样 品预先在 90 ℃高真空脱气处理 5 h, 然后在-196 ℃下进行 N₂ 吸附、脱附实验, 由 BET 方程计算样 品的比表面积.

氢气程序升温还原(H₂-TPR)在 Micromeritics Autochem II 2950 型化学吸附仪上进行.将 0.03 g 催化剂(0.450~0.280 mm)置于石英管中,在氩气 的气流中.加热至 450 ℃,脱除表面吸附的杂质. 待样品冷却至室温,通入 10% H₂-90% N₂ 混合气, 在气流流速为 20 mL/min,以 10 ℃/min 从室温升 至 700 ℃, TCD 检测氢气消耗量.

X 射线衍射(XRD)测试采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪. Cu 辐射源,管电压 40 kV, 管电流 40 mA,扫描范围 2 θ = 10°~80°. 扫描速率 6°/min. 晶粒尺寸大小计算根据谢乐公式 D = kλ/ β cos θ , k 为常数, λ 为衍射波长(λ =0.154 08 nm), β 为选取衍射峰的半峰宽, θ 为衍射角.

Raman 表征在 Horiba LabRam HR Evolution 型 紫外共焦拉曼光谱仪上进行,激光波长为 532 nm, 测试功率为 0.08 mW.

1.2.4 催化剂评价 催化剂的活性评价在不锈钢 高压釜中进行.还原后催化剂的称取、转移均在手 套箱中,在氮气保护下进行,避免催化剂活性组分 因接触氧气被氧化.将0.1g催化剂(0.450~0.280 mm)、4.9g顺酐和40 mL四氢呋喃加入至高压釜 内,密闭通氢气5次置换出釜内空气后,充氢气至 5 MPa.待高压釜加热至210℃时,打开搅拌开关, 设置转速为 500 r/min,反应初期 1 h内,每 10 min 取一次样,反应 1 h之后,每 1 h取样.反应产物分 析用 Agilent 气相色谱仪分析,毛细管色谱柱,固定 液甲基聚硅氧烷,柱温 100 ℃,汽化室温度为 260 ℃,检测室温度为 190 ℃,FID 检测器,归一化法 定量.

2 结果与讨论

2.1 载体和催化剂的织构,结构以及表面性质

 CeO_2 -N、 CeO_2 -O 载体以及负载金属 Ni 后的比 表面积由 N₂ 物理吸附测得. CeO_2 -N 和 CeO_2 -O 载 体的比表面分别为 74.2 m² · g⁻¹ 和 75.6 m² · g⁻¹, 说明焙烧气氛对 CeO_2 载体比表面积影响较小. 负 载 Ni 金属之后, Ni/ CeO_2 -N 催化剂的比表面积为 56.3 m² · g⁻¹, 略小于 Ni/ CeO_2 -O 催化剂(58.9 m² · g⁻¹). 相比于载体, 负载金属之后的催化剂比表面 积略有下降.

图 1 所示为 CeO₂-O 和 CeO₂-N 载体的 XRD 谱 图. 如图所示,载体均在 2*θ*=28.5°、33.1°、47.4°、 56.2°、58.9°和 69.4°处呈现立方相萤石结构 CeO₂ 的(111)、(200)、(220)、(222)和(400)晶面特征 衍射峰(JCPDS file 34-0394).相比于 CeO₂-O 载体, CeO₂-N 样品中的 CeO₂ 特征衍射峰的半峰宽更宽, 衍射强度更弱,说明 CeO₂-N 的晶化程度较弱.根 据 CeO₂(111)、(200)以及(220)晶面的 XRD 衍射





峰,分别计算了 CeO₂-N 和 CeO₂-O 晶格间距,晶胞 参数以及微观应力大小,结果列于表 1. CeO₂-N 的 晶胞参数为 a=0.541 nm,略大于 CeO₂-O 的晶胞参 数 (a = 0.539 nm).考虑到 Ce³⁺的离子半径 (r[Ce³⁺]=0.102 nm)大于 Ce⁴⁺的离子半径(r[Ce⁴⁺]= 0.087 nm),结果说明在 CeO₂-N 载体具有更多的 Ce³⁺离子以及氧缺陷位.同时,晶体结构的微观应 力大小也可以反映出 CeO₂ 晶体中氧缺陷位的多 少.如表 1 所示,根据不同的晶面参数计算得到的 CeO₂-N 载体的微观应力 ε 都略大于 CeO₂-O 载体微 观应力,也印证了 CeO₂-N 载体具有更高的氧空位 浓度.

| i i i i i i i i i i i i i i i i i i i | Table 1 | Lattice | parameters. | d-spacing | and micro | ostrain of | two | kinds o | f CeO ₂ | supports |
|---------------------------------------|---------|---------|-------------|-----------|-----------|------------|-----|---------|--------------------|----------|
|---------------------------------------|---------|---------|-------------|-----------|-----------|------------|-----|---------|--------------------|----------|

| Sample | d-spacing/nm ^a | | | Lattice parameter (a)/ nm^b | | | Microstrain(ε)/% [°] | | |
|---------------------|---------------------------|--------|--------|-----------------------------------|-------|-------|---|-------|-------|
| | (111) | (200) | (220) | (111) | (200) | (220) | (111) | (200) | (220) |
| CeO ₂ -N | 0.3125 | 0.2698 | 0.1908 | 0.541 | 0.540 | 0.540 | 1.17 | 0.93 | 0.78 |
| CeO_2 -O | 0.3117 | 0.2699 | 0.1904 | 0.539 | 0.539 | 0.538 | 1.01 | 0.89 | 0.68 |

a. The d-spacing represents the interplanar distance which is calculated using Bragg equation $2d\sin\theta = n\lambda$; b. The lattice parameter is calculated using $a = d \times \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$ with the value of d-spacing and Miller indices (h, l, k) based on the cubic structure of CeO₂; c. Microstrain is calculated from $\varepsilon = \beta/(4\tan\theta)$ with diffraction angle (θ) and half width of the diffraction peak.

为了进一步揭示焙烧气氛对于 CeO₂ 载体的表面缺陷位的影响,对 CeO₂-N 和 CeO₂-O 载体进行 Raman 表征,结果如图 2 所示.由图可见,CeO₂-N 和 CeO₂-O 载体都有两种 Raman 特征峰,较强的峰 位于 466 cm⁻¹ 处,归属于 CeO₂ 萤石结构中 Ce—O 键的伸缩振动(F_{2g});较弱的峰位于 600 cm⁻¹ 处, 归属于表面氧空位缺陷引起的特征拉曼峰(D band)^[21].相比于 CeO₂-O, CeO₂-N 的 F_{2g} 伸缩振动 峰不仅向低波方向移动,而且峰强度降低,这可能 由于 CeO₂-N 载体中含有较多的 Ce³⁺离子,降低了





Fig. 2 Raman spectra of CeO2-N and CeO2-O support

 CeO_2 -N 载体表面 Ce—O 键对称性^[22].同时,通过 计算两种峰强度的比例(I_{600}/I_{466})以估算表面氧缺 陷位浓度^[19].计算结果列于图 2 中.结果表明, CeO₂-N 的 I_{600}/I_{466} 的值大于 CeO₂-O 的 I_{600}/I_{466} 的 值,表明 CeO₂-N 具有更高的表面氧缺陷位浓度.

综合 XRD 和 Raman 表征结果,相比于 CeO₂-O 载体, CeO₂-N 载体表面具有更多的氧缺陷位.这可 能是由于氮气是非氧化性气体,导致一部分 Ce³⁺离 子未被完全氧化成为 Ce⁴⁺离子而留在 CeO₂-N 载体 中,使得 CeO₂-N 载体具有更多的氧缺陷位.

2.2 催化剂的结构及性质分析

焙烧后的 NiO/CeO₂-O 和 NiO/CeO₂-N 的 XRD 衍射图如图3所示. XRD结果表明,负载NiO之后,



CeO₂ 载体保持其原来的萤石结构.而位于 37.2°和 43.2°的衍射峰归属于 NiO 的(111)和(200)晶面的 特征衍射峰(JCPDS file 044-1159).根据 NiO(200) 晶面衍射峰数据以及谢乐公式计算得到,NiO/CeO₂-N中 NiO 的晶粒尺寸为 20.38 nm,略小于负载在 CeO₂-O 载体上的 NiO 的晶粒尺寸(22.48 nm).还原后,两个样品的 NiO 的衍射峰消失,而 金属 Ni 的(111)晶面特征衍射峰出现在 44.5°处,说明样品经过氢气还原后,NiO 晶体完全转化成了 金属 Ni. 根据 Ni 的(111)晶面,计算得到了在 CeO₂-N 载体上的金属 Ni 的晶粒尺寸为 16.36 nm, 而负载在 CeO₂-O 载体上的 Ni 的晶粒尺寸为 18.56 nm.XRD 结果表明,还原后的 Ni/CeO₂-N 和 Ni/CeO₂-O 具有相似的 Ni 晶粒尺寸.

图 4 为焙烧后 NiO/CeO₂-N, NiO/CeO₂-O 以及 纯 NiO 样品的 H₂-TPR 曲线. 如图所示, Ni/CeO₂-N



 MO/CeO_2 -O samples as well as burk MO

和 Ni/CeO₂-O 催化剂均出现了 3 个还原峰, 分别标 记为 α , β 和 γ 峰. 研究认为, 低温 α 和 β 还原峰归 属于为 CeO₂ 载体表面吸附氧物种和表面 Ce—O 键 的还原^[23]. 与 Ni/CeO₂-O 催化剂相比, Ni/CeO₂-N 的 β 还原峰向低温方向移动, 说明该催化剂表面 CeO₂ 更容易还原. 这可能由于 CeO₂-N 载体中含有 较多的 Ce³⁺减弱了 CeO₂ 晶格中 Ce—O 键的对称 性, 降低了 Ce—O 强度, 使 CeO₂ 更容易还原. 而 且, Ni/CeO₂-N 催化剂低温还原峰峰面积明显大于 Ni/CeO₂-O 催化剂的还原峰面积, 说明在 Ni/CeO₂- N 催化剂中有更多的 Ce⁴⁺被还原为 Ce³⁺并且产生更 多的产生氧缺陷位.

位于高温区域的 γ 峰则归属于催化剂表面体相 NiO 的还原.对比未负载 NiO 的还原温度发现,负 载在 CeO₂ 表面的 NiO 的还原温度更低.文献报道 认为, Ni 与 CeO₂ 的强相互作用可以显著降低 NiO 的还原温度,促进表面 NiO 的还原^[25].根据 H₂-TPR 结果, NiO/CeO₂-O 催化剂表面 NiO 的还原峰 位于 300 ℃处,而 NiO/CeO₂-N 样品中 NiO 的还原 峰位于 260 ℃处,说明负载在 CeO₂-N 载体的 NiO 更容易还原,这可能是由于 CeO₂-N 载体表面具有 更高浓度的氧缺陷位,增强了 NiO 与 CeO₂-N 载体 的相互作用,从而促进了 NiO 的还原.

为了进一步研究还原后催化剂表面的氧缺陷浓度,还原后的 Ni/CeO₂-N 和 Ni/CeO₂-O 催化剂进行了 Raman 表征. 由图 5 可知,还原后的催化剂仍可





观察到 466 cm⁻¹ 处归属于 CeO₂ 萤石结构中 Ce—O 键的伸缩振动(F_{2g})的特征峰以及 600 cm⁻¹ 处归属 于表面氧缺陷位引起的特征拉曼峰(D band).与载 体的 Raman 谱图相比,还原后催化剂中位于 466 cm⁻¹ 处的 F_{2g} 的特征峰峰强度减弱,而位于 600 cm⁻¹ 处的由氧缺陷位引起的特征拉曼峰强度增强, 且峰面积明显增大,表面在催化剂还原过程中,生 成了较多的氧缺陷位.另一方面,Ni/CeO₂-N 催化 剂中 I_{600}/I_{460} 比值为 0.57,明显高于 Ni/CeO₂-O 催 化剂中的 I_{600}/I_{460} 比值(0.42),说明在还原过程中 Ni/CeO₂-N 催化剂表面生成了更高浓度的氧缺陷 位,这一结果与 H_2 -TPR 的结果相一致.

2.3 催化剂的加氢性能

图 6 列出了反应温度为 210 ℃、氢气压力为 5 MPa 时,反应时间为60 min内顺酐转化率随时间



变化曲线. 由图可知, 反应 1 h 后, Ni/CeO₂-N 和 Ni/CeO₂-O 的顺酐转化率都为 100%, 加氢产物为 SA, 未检测到其他加氢产物. 在反应初始的 10 min, Ni/CeO₂-N 的顺酐转化率为 60%, 2 倍于 Ni/CeO₂-O 的顺酐转化率. 说明与 Ni/CeO₂-O 催化剂 相比, Ni/CeO₂-N 具有高的 C=C 加氢活性.

图 7 列出了 Ni/CeO₂-N 和 Ni/CeO₂-O 催化剂丁 二酸酐以及 γ-丁内酯产率随时间变化的曲线. 在反



应开始的1h内,丁二酸酐的选择性为100%,而随 着反应时间的延长,丁二酸酐的选择性逐渐降低, γ-丁内酯的选择性则逐渐升高,表明丁二酸酐进一 步经 C==O 加氢生成γ-丁内酯.待反应8h之后, Ni/CeO₂-N的γ-丁内酯收率为34.8%,而Ni/CeO₂-O 的收率为22.5%,Ni/CeO₂-N催化剂对 C==O 催 化加氢活性明显高于 Ni/CeO₂-O.

根据文献报道, 金属 Ni 被认为是 C==C 和 C==O 加氢的活性中心,而且,活性金属 Ni 的晶粒 尺寸越小,其暴露的于催化剂表面的活性中心越 多. 越有利于氢气和官能团在其表面的吸附和活 化,从而表现出较高的催化活性[1,8,12,26].我们发 现,Ni/CeO,-N与Ni/CeO,-O催化剂中活性金属Ni 的平均晶粒尺寸较为一致,这说明有其他因素加速 了 C==C 和 C==O 双键在 Ni/CeO,-N 催化剂上的 转化. H,-TPR 和 Raman 结果表明, Ni/CeO,-N 催 化剂表面具有较高的氧缺陷位浓度,因此我们推测 是因为 Ni 与氧缺陷位的协同作用促进了氢气在催 化剂表面的吸附解离,形成高活性的 H 原子,促进 了顺酐中 C==C 双键的活性^[11].同时,类似于 ZnO_{1-x}, TiO_{2-x} 等具有氧缺陷的载体可以吸附活化 C=O 中的氧原子, Ni/CeO₂-N 催化剂表面较丰富 的氧缺陷位促进 C==O 吸附活化,提高 C==O 在 其表面的反应性能,最终提升了γ-丁内酯的产率.

3 结论

我们系统研究了在氮气和氧气气氛下制得的 CeO₂载体负载 Ni 基催化剂的顺酐加氢性能.结果 表明,与氧气气氛下得到的 CeO₂-O 载体相比,在 氮气中焙烧得到的 CeO₂-N 载体具有更多的氧缺陷 位,加强了 Ni 与载体的相互作用,提高催化剂的吸 附活化氢气的能力,促进 NiO 的还原.具有较高氧 空位浓度的 Ni/CeO₂-N 催化剂中氧空位与活性金属 Ni 协同 促进 氢 气的 解离 活 化,促进 C==C 及 C==O 在催化剂表面的加氢,进而表现出较高的 C==C 和 C==O 双键加氢活性.

参考文献:

Regenhardt S A, Meyer C I, Garetto T F, et al. Selective gas phase hydrogenation of maleic anhydride over Ni-supported catalysts: Effect of support on the catalytic performance[J]. Appl Catal A: Gen, 2012, 449(1): 81-87.

- [2] Yang Yan-ping(杨燕萍), Zhang Yin(张因), Zhao Yong-xiang(赵永祥), *et al.* Selective hydrogenation of maleic anhydride to γ-butyrolactone over TiO_x(x<2) surface-modified Ni/TiO₂-SiO₂ in liquid phase (TiO_x(x<2) 表面修饰 Ni/TiO₂-SiO 催化顺酐液相选择加氢合成 γ-丁内酯)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2011, **32** (11): 1768-1774.
- [3] Yang Yan-ping(杨燕萍), Zhang Yin(张因), Zhao Yong-xiang(赵永祥), et al. Seletive hydrogenation of maleic anhydride to γ-butyrolactone over Ni/SiO₂ and Ni/ TiO₂ in liquid phase(Ni/SiO₂、Ni/TiO₂-SiO₂ 催化剂上 顺酐液相选择加氢合成γ-丁内酯)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2010, 24(6): 499-504.
- [4] Li Yun-zhou(李云舟), Wu wen-juan(吴文娟), Zhang wenxiang(张文祥), et al. Progress in the catalysts for synthesis of succinic anhydride via hydrogenation of maleic anhydride(顺酐加氢制备丁二酸酐催化剂研究进展)[J]. Chem Online (化学通报), 2015, 78(2): 119-124.
- [5] Wang Guo-hui(汪国辉), Liu Hui(刘辉), Chen Xiaorong(陈晓蓉), *et al.* Hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride over CeO₂ modified Ni/γ-Al₂O₃ catalysts (CeO₂改性 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂上顺酐加氢制备 丁二酸酐)[J]. *Ind Catal*(工业催化), 2014, 22(9): 709-714.
- [6] Bertone M E, Regenhardt S A, Meyer C I, et al. Highly selective Cu-modified Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts for the conversion of maleic anhydride to γ-butyrolactone in gas phase[J]. Top Catal, 2016, 59(2): 159–168.
- [7] Li Hai-tao(李海涛), Zhang Hong-xi(张鸿喜), Zhao Yong-xiang(赵永祥), et al. Effect of carbon modification on Ni/Al₂O₃ catalyst for hydrogenation of maleci anhydride to γ-butyrolactone(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.
- [8] a. Meyer C I, Regenhardt S A, Garetto T F, et al. Gasphase maleic anhydride hydrogenation over Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalysts: Effect of metal loading[J]. Catal Lett, 2013, 143(10): 1067-1073.

b. Jia Chang-bin(贾长斌), Luo Xue-qing(罗学清), Sun Pei-yong(孙培永), *et al.* Effects of Ca on the structure of Cu/B/Ca/Al₂O₃ and its catalytic performance in the hydrogenation of sec-butyl acetate(Ca 对 Cu/B/Ca/ Al₂O₃ 结构及其催化醋酸仲丁酯 加氢反应性能的影 响)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2015, **29** (3): 218-228.

c. Guo Jiang-yuan(郭江渊), Li Hai-tao(李海涛),

Zhang Zhi-long(张智隆), et al. Effect of surface acidity on Ni/SiO₂-Al₂O₃ catalyst performance for 1, 4-butynediol hydrogenation(表面酸性对 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂 催化 1, 4-丁炔二醇 高压加氢性能的影响) [J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2016, **30**(1): 37-45.

[9] a. Yu Y, Guo Y, Zhan W, et al. Gas-phase hydrogenation of maleic anhydride to γ-butyrolactone at atmospheric pressure over Cu-CeO₂-Al₂O₃ catalyst [J]. J Mol Catal A: Chem, 2011, 337(1): 77-81.

> b. Shen Mei-yu(沈美玉), Wang Xiao-yue(王晓月), Sun De(孙德), *et al.* Selective hydrogenation of ethyl lactate to 1, 2-propanediol over the La-doped Co-B amorphous catalyst(La 修饰的 Co-B 非晶态催化剂用于乳酸 乙酯选择性加氢制 1, 2-丙二醇) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2016, **30**(1): 1–9.

> c. Du Jie(杜杰), Zhang Ya-jing(张雅静), Zhang Yu (张宇), *et al.* Effect of SiO₂ promoter on performance of CuO-ZnO / HZSM-5 catalysts for synthesis of DME from CO₂ hydrogenation(SiO₂ 助剂对 CuO-ZnO/HZSM-5 催 化 CO₂ 加氢制 DME 性能的影响) [J]. *J Mol Catal* (*China*)(分子催化), 2016, **30**(4): 346-353.

- [10] Hong U G, Hwang S, Seo J G, et al. Hydrogenation of succinic acid to γ-butyrolactone (GBL) over palladium catalyst supported on alumina xerogel: Effect of acid density of the catalyst[J]. J Ind Eng Chem, 2011, 17(2): 316-320.
- [11] Liao X, Zhang Y, Zhao Y X, et al. Highly efficient Ni/ CeO₂ catalyst for the liquid phase hydrogenation of maleic anhydride[J]. Appl Catal A: Gen, 2014, 488: 256-264.
- [12] Bertone M E, Meyer C I, Regenhardt S A, et al. Highly selective conversion of maleic anhydride to γ-butyrolactone over Ni-supported catalysts prepared by precipitation-deposition method [J]. Appl Catal A: Gen, 2015, 503: 135-146.
- [13] Yuan Hong-xia(袁红霞), Li Ming-shi(李明时), Shan Yu-hua(单玉华), et al. Synthesis of γ-butyrolactone by hydrogenation of maleic anhydride over Ni-based catalysts in liquid phase(镍基催化剂上顺酐液相加氢制备 γ-丁 内酯)[J]. J Jiangsu Polytechnic Univer(江苏工业学院 学报), 2010, 22(1): 13-16.
- [14] Zhang Yin(张因), Zhao Li-li(赵丽丽), Zhao Yongxiang(赵永祥), et al. Effect of support on catalytic performance of nickel-based catalysts used for liquid phase hydrogenation of maleic anhydride(载体对镍基催化剂 顺酐液相加氢性能的影响)[J]. CIESC J(China)(化 工学报), 2015, 66(7): 2505-2513.

- [15] Li J, Tian W P, Shi L. Hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride over Ni/HY-Al₂O₃ [J]. Ind Eng Chem Res, 2010, 49(22): 11837-11840.
- [16] Montini T, Melchionna M, Fornasiero P, et al. Fundamentals and catalytic applications of CeO₂-based materials[J]. Chem Rev, 2016, 116(10): 5987-6041.
- [17] Ta N, Liu J J, Shen W J, et al. Stabilized gold nanoparticles on ceria nanorods by strong interfacial anchoring
 [J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(51): 20585-20588.
- [18] Paier J, Penschke C, Sauer J. Oxygen defects and surface chemistry of ceria: quantum chemical studies compared to experiment [J]. Chem Rev, 2013, 44 (33): 3949-3985.
- [19] Wang F, Evans D G, Duan X, et al. Active Site Dependent reaction mechanism over Ru/CeO₂ catalyst toward CO₂ methanation[J]. J Am Chem Soc, 2016, 138 (19): 6298-6305.
- [20] Chen C L, Jin S. Gas-phase hydrogenation of maleic anhydride to γ-butyrolactone over CeO₂-promoted Cu-ZnO catalysts[J]. J Fuel Chem Tech, 2011, 39(11): 866– 870.
- [21] Meher S K, Rao G R. Tuning, via counter anions, the morphology and catalytic activity of CeO₂ prepared under mild conditions [J]. J Coll Inter Sci, 2012, 373 (1): 46-56.
- [22] Wang N, Qian W, Wei F. Crystal-plane effect of nanoscale CeO₂ on the catalytic performance of Ni/CeO₂ catalysts for methane dry reforming[J]. *Catal Sci Techn*ol, 2015, 6(10): 3594-3605.
- [23] Barrio L, Kubacka A, Rodriguez J A, et al. Unusual physical and chemical properties of Ni in Ce_{1-x}Ni_xO_{2-y} oxides: Structural characterization and catalytic activity for the water gas shift reaction [J]. J Phys Chem C, 2010, 114(29): 12689-12697.
- [24] Du X, Zhang D, Zhang J, et al. Morphology dependence of catalytic properties of Ni/CeO₂ nanostructures for carbon dioxide reforming of methane [J]. J Phys Chem C, 2012, 116(18): 10009-10016.
- [25] Matte L P, Kilian A S, Bernardi F, et al. Influence of the CeO₂ support on the reduction properties of Cu/CeO₂ and Ni/CeO₂ nanoparticles [J]. J Phys Chem C, 2015, 119(47): 26459-26470.
- [26] Feng Y, Yin H, Jiang T, et al. Selective hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride catalyzed by metallic nickel catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2012, 425/426(1): 205-212.

CeO₂ Prepared in N₂ Atmosphere and Supported Ni-based Catalyst for Hydrogenation of Maleic Anhydride

LIAO Xin, ZHANG Yin*, LI Hai-tao, ZHAO Li-li, ZHANG Hong-xi, ZHAO Yong-xiang*

(Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Two kinds of CeO₂ supports were prepared by calcining $Ce(NO_3)_3 6H_2O$ in $N_2(CeO_2-N)$ and $O_2(CeO_2-O)$ atmosphere. The Ni/CeO₂-N and Ni/CeO₂-O catalysts synthesized via impregnation method were employed for liquid phase hydrogenation of maleic anhydride(MA). Combined with N_2 adsorption-desorption, X-ray diffraction, Raman scattering, H₂-temperature programmed reduction, it was demonstrated that the CeO₂-N support possessed more oxygen vacancies, which promoted NiO reducibility and strengthen Ni-CeO₂ interaction in comparison with Ni/CeO₂-O catalyst. The superior catalytic performance of MA hydrogenation over Ni/CeO₂-N catalyst to that over Ni/CeO₂-O catalyst was attributed to abundant oxygen vacancies, which synergistically enhanced the capability of Ni in C=C hydrogenation and C=O hydrogenolysis.

Key words: CeO2 support; Ni supported catalyst; oxygen vacancies; hydrogenation; maleic anhydride