

多级孔 Ni/SAPO-5 萘加氢制十氢萘催化剂

安娟娟, 王 顺, 王善民, 杨丽娜, 白 金, 李 剑*

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以 CTAB 为改性剂, 制备了多级孔 SAPO-5- x (x 为 CTAB 与 SiO_2 的摩尔比, $x=0.04 \sim 0.10$) 分子筛和多级孔 Ni/SAPO-5- x 萘加氢制十氢萘催化剂. 加入 CTAB 后形成了微-介孔多级孔孔道结构, 孔容和平均孔径均有增加, 但是分子筛的晶相结构没有破坏, 层状的外貌没有变化. 随 x 值的增大, SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 的孔容和平均孔径先增加后减小, SAPO-5-0.07 的最大, Ni/SAPO-5-0.07 的平均孔径进一步增大; Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 的强酸位强度先下降后增加, $x=0.07$ 时强酸位强度最弱, 且以 L 酸中心为主; 催化剂的十氢萘选择性先增大后减小, $x=0.07$ 时最大. 引入 CTAB 后催化剂活性略有增加, 萘转化率接近 100%, 十氢萘的选择性可以达到 95% 以上.

关键词: CTAB; 多级孔; SAPO-5 分子筛; 萘; 十氢萘

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

十氢萘, 不仅可以用作高性能聚酯纤维、油脂和树脂的溶剂, 而且在染料、医药和农药方面也有重要应用. 十氢萘的合成主要是通过萘加氢来实现, 目前研究的重点之一仍然是其催化剂的开发^[1-3].

SAPO-5 分子筛具有 AFI 结构, 具有十二元环一维孔道, 孔径为 0.7 nm 左右, 具有适宜的酸性^[4], 较高的比表面积, 可调的酸性和良好的水热稳定性, 被广泛应用于烷基化^[5]、异构化^[6]和催化加氢^[7]等反应, 但是所用原料多为 C_6 及 C_6 以下的小分子化合物, 主要原因是 SAPO-5 分子筛作为微孔材料平均孔径较小, 大分子化合物在其孔道内的扩散阻力较大. 如果将 SAPO-5 分子筛作为催化剂载体用于萘加氢制十氢萘, 合理的孔径分布对于提高催化活性和选择性具有重要作用.

为了充分利用 SAPO-5 分子筛的比表面积和酸性可以通过引入介孔孔道来解决扩散问题. CTAB 是一种常见的用于介孔材料制备的模板剂. Corma 等^[8]、Wang 等^[9]均以 CTAB 为改性剂分别制备出了多级孔层状结构的 ITQ-2 和多级孔 ZSM-5/ZSM-11 复合材料, 该材料同时具有介孔孔道和微孔孔道, 且孔容和比表面积均有所增加, 对于大分子扩散有利.

我们将 CTAB 作为介孔模板剂制备多级孔 SAPO-5 分子筛, 以 Ni 为活性组分合成了多级孔 Ni/SAPO-5 催化剂, 该催化剂不仅具有沸石分子筛的酸性和水热稳定性等优势, 还具有介孔结构, 同时具有较大的孔容和平均孔径, 在萘加氢制十氢萘反应中具有很好的应用前景.

1 实验部分

1.1 SAPO-5- x ($x=0-0.10$) 的制备

制备分子筛所需要的磷源、铝源、硅源分别为: 磷酸(分析纯, H_3PO_4 85%), 拟薄水铝石(工业级, Al_2O_3 65.7%) 正硅酸乙酯 TEOS(分析纯, SiO_2 28%). 三乙胺(Et_3N)为模板剂, 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为改性剂. 采用水热合成法^[10]制备 SAPO-5 分子筛, 反应物料摩尔配比为 1.0 SiO_2 : 1.0 Al_2O_3 : 2.0 H_3PO_4 : 1.3 Et_3N : x CTAB : 40.0 H_2O , x 分别为 0、0.04、0.07、0.10, 将拟薄水铝石和去离子水于 60 °C 搅拌 0.5 h 后, 依次加入 H_3PO_4 、TEOS、 Et_3N , 继续搅拌 2 h, 后加入配好的 10% 的 CTAB 无水乙醇溶液(质量浓度)充分搅拌成均相凝胶, 将其移入不锈钢高压釜内, 190 °C 晶化 3 h, 产物经分离、过滤、清洗后 110 °C 干燥 12 h, 于

收稿日期: 2017-08-01; 修回日期: 2017-08-10.

基金项目: 辽宁省高等学校优秀人才项目(LJQ2015062); 辽宁省科学技术厅项目(20170540585); 辽宁省教育厅项目(L2015296, L2016018); 抚顺市科技计划项目(FSKJHT201376) (Liaoning Excellent Talents in University (LJQ2015062); Program for Science and Technology Agency of Liaoning Province (20170540585); General Scientific Research Project of Liaoning Provincial Department of Education (L2015296, L2016018); Science and Technology Planning project of Fushun (FSKJHT201376)).

作者简介: 安娟娟(1991-), 女, 硕士研究生 (An Juanjuan(1991-), Female, Master candidate).

* 通讯联系人, E-mail: yanglnzg@163.com.

马弗炉中 650 ℃焙烧 6 h 除去三乙胺和 CTAB，即得到改性的 SAPO-5 分子筛，记为 SAPO-5-*x*。

1.2 Ni/SAPO-5-*x* (*x*=0 ~ 0.10) 的制备

根据 SAPO-5-*x* (*x*=0 ~ 0.10) 的饱和吸水率，采用浸渍法对 SAPO-5-*x* 分子筛进行镍改性，镍负载量为 30%。将 1.67 g 硝酸镍（分析纯）溶解于一定量去离子水中制配成硝酸镍溶液，将 1.00 g SAPO-5-*x* (*x*=0 ~ 0.10) 加入到硝酸镍溶液中使其完全饱和，室温下搅拌均匀，静置 12 h，120 ℃下干燥 8 h，于马弗炉中 500 ℃焙烧 3 h，制得加氢催化剂，命名为 Ni/SAPO-5-*x* (*x*=0 ~ 0.10)。

1.3 催化剂评价

以十二烷烃为溶剂，配制质量浓度为 5% 的萘溶液作为反应原料。采用连续加氢微型反应装置进行催化剂评价，反应管径 10 mm，长 300 mm，在反应器中部加入 0.40 g 催化剂，上下两端放入石英棉和石英砂，将反应管固定后通入氢气预还原 4 h 通入原料，氢气流量 12 mL/min。预还原和反应温度均为 280 ℃，压力为 3.0 MPa，氢油体积比为 360，质量空速为 2.5 h⁻¹。反应产物经冷凝后每 1.5 h 取一次样。

反应产物由 SP1000 气相色谱仪分析，色谱柱为 KB-PONA 毛细管色谱柱 (50.0 m×0.250 mm×0.500 μm)，FID 检测器，检测和进样口温度均为 250 ℃，采用程序升温，柱箱初始温度为 100 ℃，保持 1 min，以 1 ℃/min 升至 145 ℃，维持 1 min，终止时间为 47 min，采用面积归一法计算各组分的含量。

1.4 转化率和选择性的计算

萘的转化率和四氢萘、十氢萘的选择性的计算公式如下：

$$C_N(\%) = \frac{(C_{A0}-C_{A1})}{C_{A0}} \times 100\%$$

$$S_T(\%) = \frac{0.97 \times C_1}{(C_{A0}-C_{A1})} \times 100\%$$

$$S_D(\%) = \frac{0.94 \times C_2}{(C_{A0}-C_{A1})} \times 100\%$$

其中，*C_N*、*S_T* 和 *S_D* 分别表示萘的转化率、四氢萘选择性和十氢萘选择性，*C_{A0}* 为原料中萘的含量，*C_{A1}* 为产物中萘的含量，*C₁* 为产物中四氢萘的含量，*C₂* 产物中十氢萘的含量。

1.5 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 衍射仪测定产品物相，所用

仪器为日本 Rigaku D/MAX-1AX 型 XRD 衍射仪，设置参数为电压 40 kV，管电流 100 mA，Cu 靶，Kα 射线 (λ=0.154 18 nm)，扫描范围 5° ~ 80°，扫描速度 4°/min。

N₂ 吸附-脱附 (BET) 测定产品的孔结构，所用仪器为 ASAP 2010 型物理吸附仪，吸附质为液态氮，样品在测试前置于 300 ℃下真空脱气 12 h。

NH₃-TPD 用来研究催化剂的酸强度和酸量的分布，所用仪器为康塔公司的 Autosorb-1C-TCD 全自动物理化学吸附分析仪，热导池 (TCD) 检测器，以 He 气为载体，流速 20 mL/min。

吡啶吸附红外光谱分析 (Py-FTIR) 测定 B 酸和 L 酸，并记录骨架的振动情况，所用仪器为德国 Bruker 公司的 IFSIBV 红外光谱仪，分析过程共进行 32 次扫描，样品片放置于原位池中，在 400 ℃，0.013 Pa 真空条件下表面净化 2 h，待其降至室温后记录本底谱图，之后通入定量的吡啶蒸汽，室温吸附 30.0 min，待其吸附完成后测红外谱图。

扫描电镜 (SEM) 准确地分析反映出粉末或者固体颗粒的表面形貌、颗粒大小，所用仪器为日立高新 SU3500 型，加速电压 0.3 ~ 30 kV，放大倍数 5 ~ 300 000 倍，电子枪为预对中的钨灯丝。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 1 为 SAPO-5-*x* (*x*=0 ~ 0.10) 及 Ni/SAPO-5-*x* (*x*=0, 0.07) 的 XRD 谱图。

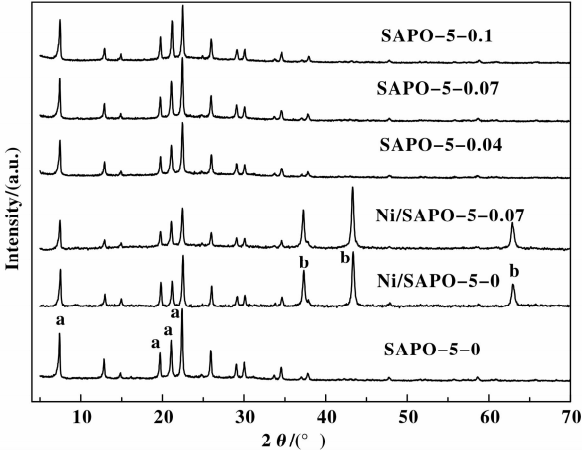


图 1 SAPO-5-*x* (*x*=0~0.10) 和 Ni/SAPO-5-*x* (*x*=0, 0.07) 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectra of SAPO-5-*x* (*x*=0 ~ 0.10) and Ni/SAPO-5-*x* (*x*=0, 0.07)
(a:SAPO-5; b:NiO)

由图 1 可看出, SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 和 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 在 $2\theta=7.40^\circ$ 、 19.7° 、 21.0° 及 22.3° 附近均出现了明显的特征衍射峰, 分别对应于 AFI 的 (110)、(210)、(002) 及 (102) 晶面, 这与文献[11]报道一致, 说明 CTAB 的加入没有破坏 SAPO-5 分子筛的晶相结构. Ni/SAPO-5- x 在 $2\theta=37.28^\circ$ 、 43.26° 和 62.97° 处出现了明显的 NiO 特征峰, 且 AFI 结构特征峰强度与 SAPO-5- x 相比有所降低.

2.2 BET 表征

图 2 和图 3 分别为 SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 和 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 的吸附-脱附等温线和孔径分布图.

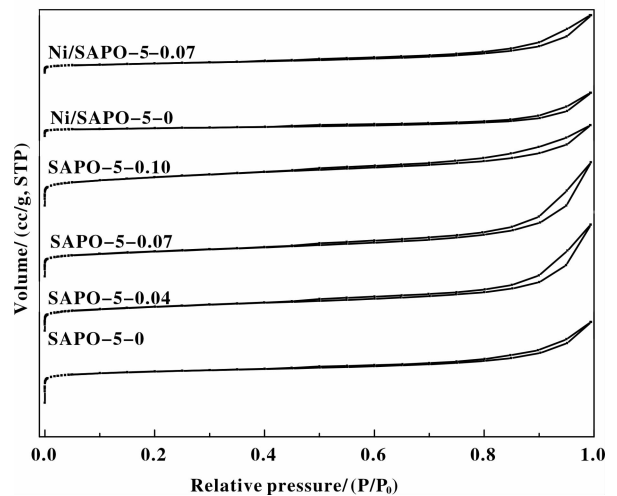


图 2 SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 和 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig.2 N_2 adsorption-desorption isotherms of SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) and Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$)

由图 2 可以看出 SAPO-5-0 分子筛具有 I 型吸附等温线, 而 SAPO-5- x ($x=0.04 \sim 0.10$) 具有 IV 型吸附等温线和 H_4 型回滞环^[12], 说明所合成的 SAPO-5- x ($x=0.04 \sim 0.10$) 分子筛具有介孔结构, 且为狭缝孔道. 这是因为 CTAB 在水中达到临界胶束浓度后可形成球状或棒状胶束, 无机源可以附着在胶束表面, 使分子筛结构单元能够以长程有序的方式排列而形成介孔结构.

孔径分布图 3 中可看出 SAPO-5- x ($x=0.04 \sim 0.10$) 出现了明显的微孔分布峰和多个介孔分布峰, 说明引入 CTAB 后形成了微-介孔多级孔道结构^[13-14]. 在 SAPO-5- x ($x=0.04 \sim 0.10$) 和 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 中, 虽然大于 3 nm 范围内没

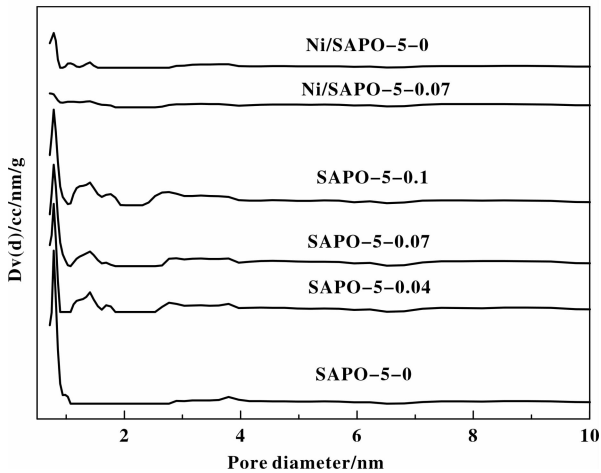


图 3 SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 和 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 的孔径分布图

Fig.3 Pore size distribution of SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) and Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$)

有集中分布峰, 但仍然可以看到不明显的、宽化分布峰, 这可能是样品堆积后形成的介孔, 所以样品的平均孔径均较大. Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 的吸附等温线与 SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 基本一致, 但两者孔径分布图差别较大, 负载活性组分 NiO 后, 样品中微孔分布峰的强度下降, 尤其是 Ni/SAPO-5-0.07 中的微孔分布峰几乎消失, 说明 NiO 堵塞了部分微孔.

表 1 为 SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 和 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 的结构性质参数.

由表 1 可以看出随 x 值增大, SAPO-5- x ($x=0 \sim$

表 1 SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 和 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 的结构性质

Table 1 Structural properties of SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) and Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$)

Samples	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{Total}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm
SAPO-5-0	362	0.411	2.54
SAPO-5-0.04	369	0.566	6.14
SAPO-5-0.07	343	0.591	6.90
SAPO-5-0.10	377	0.422	4.48
Ni/SAPO-5-0	145	0.236	6.51
Ni/SAPO-5(0.07)	118	0.282	9.54

0.10) 的孔容和平均孔径先增大后减少, $x=0.07$ 时最大, 这可能是由于 CTAB 浓度过大时 Et_3N 不能很好的起到模板的作用, 导致分子筛骨架坍塌^[15], 平均孔径增大, 从而比表面积减少. 与 SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 相比, Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 的平均孔径明显增大, 比表面积和孔容均减小, 这是因为少量活性组分进入到分子筛孔道内部, 堵塞了分子筛的微孔. 这一点与孔径分布结果一致. 总体来看 CTAB 的加入和活性组分 Ni 的引入使催化剂具有较大的孔径, 这样的孔道结构有利于反应体系中大分子的扩散, 也有利于提高催化剂的活性、选择性和寿命.

2.3 NH₃-TPD 表征

图 4 为 Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 的 NH₃-TPD 曲线图.

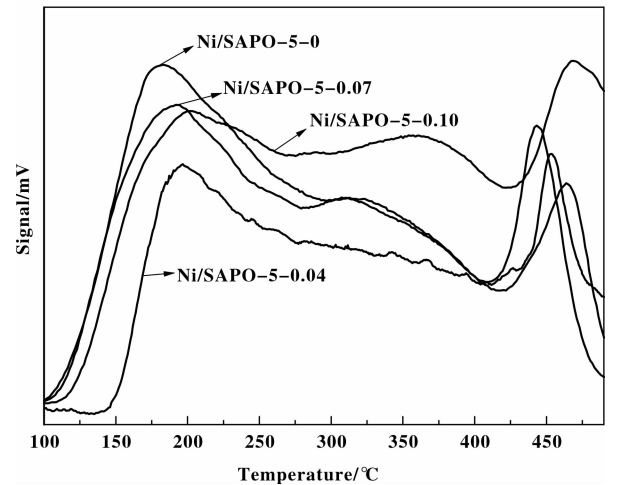


图 4 Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 的 NH₃-TPD 结果
Fig. 4 NH₃-TPD results of Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$)

由图 4 可以看出, Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 的 NH₃-TPD 谱图中有 3 个明显的脱附峰, 150~200 °C 的脱附峰对应催化剂的弱酸中心, 280~400 °C 的脱附峰对应催化剂表面的中强酸中心, 400~500 °C 的脱附峰对应催化剂表面的强酸中心.

CTAB 的引入使 Ni/SAPO-5- x ($x=0.04 \sim 0.10$) 的弱酸位强度高于 Ni/SAPO-5-0, 但酸量明显减少, 这是因为改性剂 CTAB 在焙烧的过程中会产生有机胺, 毒化催化剂的活性中心, 使催化剂的酸量下降^[16]. 强酸位强度随 x 值的增加, 先减少后增加, 但强酸酸量先增加后减少, $x=0.07$ 时酸量最大, 强酸位强度最弱, 而在催化剂加氢过程中弱的酸性更有利于提高萘的转化率和十氢萘的选择性^[17].

中强酸位强度除 Ni/SAPO-5-0.10 增加外, 其它变化不大. 在分子筛的制备过程中 CTAB 的存在也会影响 Si 对 Al 或 P 的取代, 而 SAPO-5 分子筛上的酸性位主要是由 Si 取代分子筛上的 Al 原子或 P 原子, 形成阴离子骨架而产生的^[18-19]. 因此 Ni/SAPO-5- x ($x=0.04 \sim 0.10$) 的酸性变化是由上述两种因素共同作用产生.

2.4 Py-FTIR 表征

图 5 为 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 在 150 和 400 °C 下吡啶吸附红外谱图.

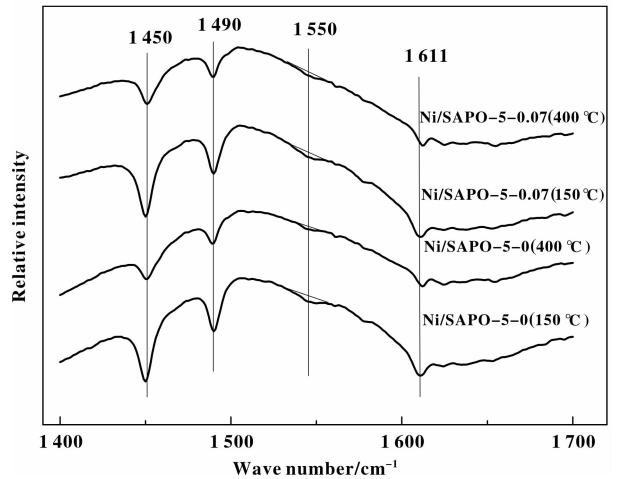


图 5 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 的 Py-FTIR 谱图
Fig. 5 Py-FTIR spectra of Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$)

由图 5 可看出, 样品在 1 400~1 700 cm^{-1} 的范围内出现 4 个吸收峰, 波数在 1 450 cm^{-1} 处的吸收峰为 Lewis (L) 酸上的吡啶特征峰; 1 550 cm^{-1} 处的吸收峰为 Bronsted (B) 酸上的吡啶特征峰; 波数在 1 490 和 1 611 cm^{-1} 处为 B 酸和 L 酸共同起作用的吸收峰^[20].

表 2 为 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 的酸性.

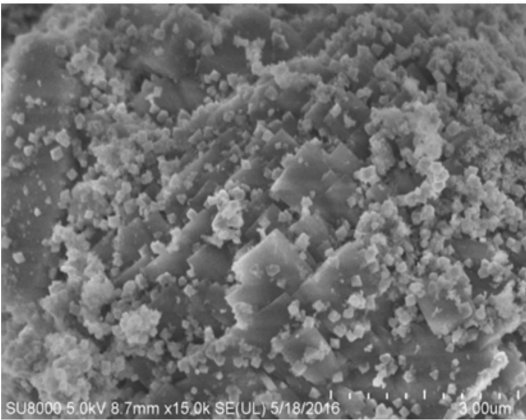
由表 2 可看出 CTAB 改性前后样品的 L 酸酸量均明显高于 B 酸酸量, 改性后的样品在不同温度下 B 酸酸量均有减少, L 酸酸量均有增加, 且 B 酸所占比例也减少 ($\text{B/L}=0.05$), L 酸为萘加氢制十氢萘的主要活性中心, 而 B 酸更有利于十氢萘的开环反应^[21]. 分子筛酸性和酸量与骨架中的硅铝比有关系^[22], 说明 CTAB 的引入影响了 Si 对 Al 的取代, 从而影响催化的酸性和酸量.

2.5 SEM 表征

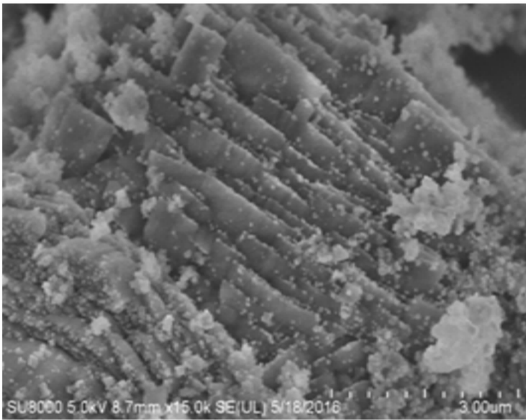
图 6 为 Ni/SAPO-5-0 和 Ni/SAPO-5-0.07 的 SEM 表征结果.

表 2 Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$) 的酸性
Table 2 Acidity of Ni/SAPO-5- x ($x=0, 0.07$)

Sample	B acid sites/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)		L acid sites/($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)		B/L	
	150 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$
Ni/SAPO-5-0	42.5	18.3	407.3	250.2	0.10	0.07
Ni/SAPO-5-0.07	22.3	17.5	450.5	280.3	0.05	0.06



A



B

图 6 Ni/SAPO-5-0 和 Ni/SAPO-5-0.07 的 SEM 图
Fig. 6 SEM images of Ni/SAPO-5-0 and Ni/SAPO-5-0.07
(A: Ni/SAPO-5-0, B: Ni/SAPO-5-0.07)

从图中可以看出无论是否加入 CTAB，样品均是层状结构，还可以在分子筛表面看到有小晶粒，这些小晶粒均是负载的 NiO。对比两个图可以看出，改性前后分子筛表面的 NiO 晶粒大小不同，改性后粒径明显小于改性前，分散度增加。由图可以看出 Ni/SAPO-5-0 的粒径在 150 nm 左右，而 Ni/SAPO-5-0.07 表面的 NiO 粒径比 Ni/SAPO-5-0 的小得多，根据 XRD 结果，利用 Scherre 公式计算后得出 NiO 的粒径为 20 nm 左右，这可能是改性之后分子筛的孔径变大，使得一部分 NiO 进入分子筛孔道内，不易在表面堆积。

2.6 Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 的催化性能

图 7 为 Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 催化剂的催化活性对比。

由图 7 可看出，加入 CTAB 改性后催化剂的萘转化率有所增加，这是由于加入 CTAB 后分子筛的平均孔径增加，有利于分子的扩散，而且活性组分的粒径减小，从而提升催化剂的活性，Ni/SAPO-5-0.07 的转化率最高，可达 99.2%。

图 8、9 分别为 Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 催化

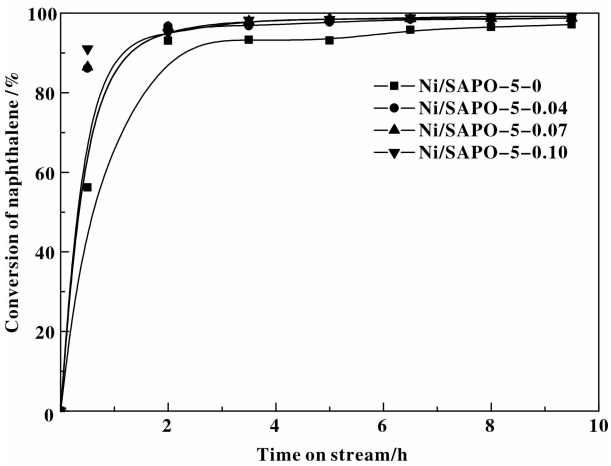


图 7 Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 的催化活性
Fig. 7 The catalytic activities of Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$)

剂的四氢萘和十氢萘选择性。

由图 8、9 可看出 CTAB 的加入对萘加氢反应的四氢萘选择性和十氢萘选择性都有明显影响，即四氢萘选择性有所降低，十氢萘选择性增加，当 CTAB 的加入量为 0.07 时四氢萘选择性最低，十氢萘选择性最高。这是因为 Ni/SAPO-5-0.07 的平均

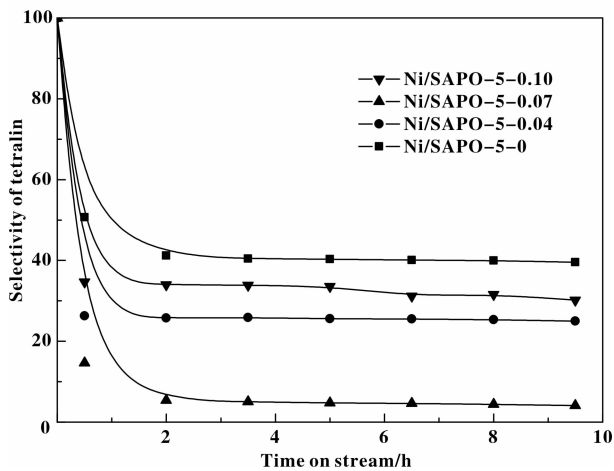


图 8 Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 的四氢萘选择性
Fig. 8 The selectivity of tetralin of Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$)

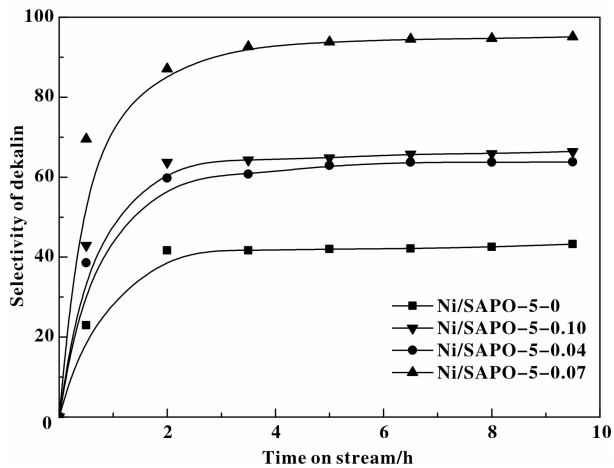


图 9 Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 的十氢萘选择性
Fig. 9 The selectivity of dekaline of Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$)

孔径最大，分子筛中介孔的数量最多，使萘加氢之后形成的四氢萘可以顺利进入孔道，进而继续加氢转化为十氢萘，这也与表 1 中样品的结构性质一致。

在加氢条件下，萘加氢是复杂的平行顺序反应，其反应包括加氢、开环、异构等反应，萘在催化剂上生成四氢萘，四氢萘进一步加氢生成十氢萘或者在催化剂的酸中心上异构化生成甲基茚或者其它异构产物，甲基茚进一步开环生成烷基环己烷或烷基苯。因此控制催化剂酸性和酸量对反应中十氢萘选择性有较大影响，催化剂的十氢萘选择性变化规律与强酸强度的变化规律有较好的相关性，说明较弱的强酸中心和适宜的 L 酸更有利于十氢萘的生成，这与 Py-FTIR 谱图和表 2 中样品的酸性结果

一致。

3 结论

3.1 以 CTAB 为改性剂，成功制备了多级孔 SAPO-5- x (x 为 CTAB 与 SiO_2 的摩尔比， $x=0.04 \sim 0.10$) 分子筛和多级孔 Ni/SAPO-5- x 萘加氢制十氢萘催化剂。CTAB 的加入使分子筛的孔容和平均孔径增加， $x=0.07$ 时孔容和平均孔径最大，Ni/SAPO-5-0.07 的平均孔径进一步增大；随 x 值增加，Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$) 的强酸位强度先下降后增加， $x=0.07$ 时强酸位强度最弱，酸量最多，且以 L 酸中心为主。

3.2 大的孔容、孔径和弱的强酸位对提高十氢萘的选择性非常重要。CTAB 加入比例为 0.07 时催化效果最好，当反应温度为 280°C ，压力为 3 MPa，氢油体积比为 360，质量空速为 2.5 h^{-1} 时萘转化率接近 100%，十氢萘的选择性达到 95% 以上。

参考文献：

- [1] Kirumakki S R, Shpeizer B G, Sagar G V, *et al.* Hydrogenation of naphthalene over $\text{NiO}/\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$, Catalysts: structure-activity correlation [J]. *J Catal*, 2006, **242** (2): 319-331.
- [2] Shen N, Xue S, Yin C, *et al.* Hydrogenation of naphthalene to decalin on sulfurized massive Ni-Mo catalysts [J]. *Petrochem Technol*, 2015, **44**(7): 846-851.
- [3] Mi Xing (米星), Yang Suo-he (杨索和), He Guang-xiang (何广湘), *et al.* Effects of preparation conditions for Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst on saturated hydrogenation of naphthalene (Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂制备条件的优化及对萘饱和加氢反应的影响) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2017, **46**(4): 414-421.
- [4] a. Ayele L, Dadi G, Mamo W, *et al.* Conversion of glucose into platform chemicals using aluminophosphates (SAPO-5 and MeAPO-5) in [BMIM] Cl ionic liquid [J]. *Bull Chem Soc Eth*, 2014, **28**(1): 45-52.
b. Wang Li-ping (王丽苹), Wang Gong-ying (王公应). Progress in metal-organic frameworks based on the carboxyl ligands as the catalyst (羧基配体金属有机骨架材料作为催化剂的研究进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(3): 275-287.
c. Li Heng-yu (李恒宇), Bai Jie (白杰), Wang Jun-zhong (王俊忠), *et al.* Ullmann-type coupling reactions catalyzed by SAPO-34 supported copper nanoparticles (SAPO-34 分子筛载铜催化剂催化 Ullmann 偶联反

- 应) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30** (4): 317-323.
- d. Ni Jun(倪军), Luo Xiao-fang(罗小芳), Zhan Yong(詹勇), *et al.* Application and progress of the novel activated carbon in the field of catalysis(新型碳材料在催化领域中的应用及进展) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 282-296.
- [5] Upadhyayula S. Alkylation of toluene with isopropyl alcohol over SAPO-5 catalyst [J]. *J Chem Sci*, 2009, **121** (2): 199-207.
- [6] Hu J, Wang J W, Tian S B, *et al.* Isomerization of m-xylene over SAPO molecular sieves: Effects of acidity and pore structure on catalytic performance [J]. *J Fuel Chem & Technol*, 2006.
- [7] a. Campelo J M, Lafont F, Marinas J M. Hydroisomerization and hydrocracking of n-hexane on Pt/SAPO-5 and Pt/SAPO-11 catalysts [J]. *Chem Inform*, 1996, **15**(7): 97-103.
- b. Zhang Yu(张宇), Wang Kang-jun(王康军), Zhang Ya-jing(张雅静), *et al.* Synthesis of dimethyl ether from CO₂ Hydrogenation over La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 catalysts (CO₂加氢制二甲醚 La_{1-y}Zr_yCu_{0.7}Zn_{0.3}O_x/HZSM-5 催化剂的性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2015, **29**(6): 525-533.
- c. Li Chun-yan(李春艳), Zhang Ya-jing(张雅静), Wang Kang-jun(王康军), *et al.* Preparation of CuO-ZnO/HZSM-5 by urea combustion method and catalytic property for synthesis of dimethyl ether from CO₂ hydrogenation(尿素燃烧法制备 CuO-ZnO/HZSM-5 及其催化 CO₂加氢合成二甲醚的性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 365-371.
- [8] Corma A, Fornes V, Martinez J. Delaminated zeolites: combining the benefits of zeolites and mesoporous materials for catalytic uses [J]. *J Catal*, 1999, **186**(1): 57-63.
- [9] Wang X, Chen H, Meng F, *et al.* CTAB resulted direct synthesis and properties of hierarchical ZSM-11/5 composite zeolite in the absence of template [J]. *Micro & Mes Mater*, 2017, **243**: 271-280.
- [10] Yang Q, Li M, Zeng C, *et al.* Hydrothermal synthesis of pencil-like SAPO-5 and observation of its reversed crystal-growth process [J]. *Chem J Europ J*, 2013, **19**(1): 365-371.
- [11] Wang L, Guo C, Yan S, *et al.* High-silica SAPO-5 with preferred orientation: Synthesis, characterization and catalytic applications [J]. *Micro & Mes Mater*, 2003, **64** (1/3): 63-68.
- [12] Xu Ru-ren(徐如人), Oang Wen-qin(庞文琴), *et al.* Chemistry-zeolites and porous materials(分子筛与多孔材料化学) [M]. Beijing: Science Press (北京: 科学出版社), 2004, 225-238.
- [13] Danilina N, Krumeich F, Bokhoven J A V. Hierarchical SAPO-5 catalysts active in acid-catalyzed reactions [J]. *J Catal*, 2010, **272**(1): 37-43.
- [14] a. Danilina N, Castelanelli S A, Troussard E, *et al.* Influence of synthesis parameters on the catalytic activity of hierarchical [J]. *Catal Today*, 2010, **272**(1): 37-43.
- b. Danilina N, Castelanelli S A, Troussard E, *et al.* SAPO-5 in space-demanding alkylation reactions [J]. *Catal Today*, 2011, **168**(1): 80-85.
- [15] Zhu Wen-jie(朱文杰). Synthesis of mesoporous silica material (MCM-41) and its adsorption for heavy metal ions (MCM-41 介孔分子筛的制备及其重金属离子吸附研究) [D]. Doctoral dissertation of Kunming University of Science and Technology (昆明理工大学), 2013, 1-133.
- [16] Wang Wen-lan(王文兰), Liu Bai-jun(刘百军), Gao Shan-shong(高山松), *et al.* A modified molecular sieve Y for hydrocracking(组合改性 Y 型分子筛的加氢裂化性能) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2009, **37**(4): 454-458.
- [17] Liu Yun-qi(柳云骐), Li Wang-liang(李望良), Liu Chun-Ying(刘春英), *et al.* Hydrogenation of naphthalene on HY/MCM-41/ γ -Al₂O₃-Supported sulfided Ni-Mo-P catalyst (HY/MCM-41/ γ -Al₂O₃ 负载的硫化态 Ni-Mo-P 催化剂上萘的加氢) [J]. *Chin J Catal* (催化学报), 2004, **25**(7): 537-541.
- [18] Liu Ping(刘平), Ren Jie(任杰), Sun Yu-han(孙予罕). Effect of synthesis condition on the distribution of Si in the framework of SAPO-11 molecular sieve (合成条件对 SAPO-11 分子筛骨架 Si 分布的影响) [J]. *Acta Petro Sin* (石油学报), 2008, **24**(4): 388-393.
- [19] Sastre G, And D W L, Catlow C R A. Modeling of silicon substitution in SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves [J]. *J Phys Chem B*, 1997, **101** (27): 5249-5262.
- [20] Meng Chang-gong(孟长功), Zhou Feng-qi(周凤歧), Meng Xian-ping(孟宪平), *et al.* Syntheses of molecular sieves SAPO-5 and SAPO-34 in non-acid medium (非酸性介质中 SAPO-5、SAPO-34 型分子筛的合成) [J]. *J Inorg Chem* (无机化学学报), 1990, **1990**(2): 176-180.
- [21] Zhang Xiu-rong(张秀荣), Wang Qing-fa(王庆法), Zhang Xiang-wen(张香文). Hydrogenation and ring o-

pening of decalin over HY Beta zeolites(十氢萘在 HY 和 Beta 分子筛上加氢开环的研究) [J]. *Chem Indus Engineer* (化学工业与工程), 2016, **33**(4): 1-6.

[22] Zhao Fei (赵 飞), Liu Jing(柳 静), Geng Shu-dong (耿树东), *et al.* Influence of Si to Al ratio on the struc-

ture and acidity of MWW structure molecular sieves(硅铝比对 MWW 层状结构分子筛的物相、结构及酸性的影响) [J]. *J Jilin Inst Chem Technol*(吉林化工学院学报), 2013, **30**(5): 5-8.

Hierarchical Porous Ni/SAPO-5 Catalysts of Hydrogenation from Naphthalene to Decalin

AN Juan-juan, WANG Shun, WANG Shan-min, YANG Li-na, BAI Jin, LI Jian*

(College of Chemistry, Chemical Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: CTAB was used as modifier to prepare hierarchical porous SAPO-5- x zeolite (x is the molar ratio of CTAB to SiO_2 , $x=0.04 \sim 0.10$) and the catalytic performances Ni/SAPO-5- x in the hydrogenation of naphthalene to decalin were studied. When the CTAB was added, the hierarchical micro-mesoporous formed. However the crystal phase structure has no been destructed and the morphology of the particles did not change. With the increase of x , the pore volume and average pore size of the SAPO-5- x first increased and then decreased, they were the largest for SAPO-5-0.07 and they increased further in Ni/SAPO-5-0.07. The strength of strong acid sites decreased first and then increased in Ni/SAPO-5- x ($x=0 \sim 0.10$), the strength of Ni/SAPO-5-0.07 was the weakest and the main acidic center was L acids. The catalytic selectivity of decalin increased first and then decreased, and the activity increased slightly after the introduction of CTAB, the selectivity is the greatest when $x=0.07$. The conversion of naphthalene is close to 100% and the selectivity of decalin is higher than 95%.

Key words: CTAB; hierarchical pores; SAPO-5 zeolite; naphthalene; decalin