

Ni^{int}Al_x 催化剂的化学合成及萘选择加氢性能

曹鹤, 陈霄*, 杜妍, 梁长海*

(先进材料与催化工程实验室, 化工与环境生命学部, 大连理工大学, 大连 116024)

摘要: 非(类)金属掺杂金属形成金属间隙或金属间化合物是一种设计高效、高选择性催化剂的重要手段. 我们以萘基锂为强还原剂, NiCl₂与 AlCl₃为原料, 在室温下化学合成了 Ni^{int}Al_x 纳米催化剂, 并采用 *p*XRD、N₂物理吸附、XPS、TEM、H₂-TPR、H₂-TPD 等手段对催化剂进行表征. 以萘选择加氢为探针反应, 结果显示 Ni^{int}Al_x 催化剂对萘选择加氢制四氢萘具有高活性及单一选择性. 其中 Ni^{int}Al₁ 催化剂具有比 Ni 样品更纯的 FCC 晶型, 比 Ni^{int}Al_{1/3} 更适宜的铝掺杂量, 及比 Ni^{int}Al₃ 更适宜的活性组分含量. 镍铝之间的电子效应在一定程度上可调变中间产物四氢萘的吸附性能, 避免过度加氢, 在优化条件下萘转化率和四氢萘选择性分别达 97% 和 98%, 铝可用作第二金属掺杂以提高金属位点的活性和对中间产物的选择性.

关键词: 化学合成; 纳米粒子; 立方晶型; 选择加氢; 萘

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着国家工业化进程的快速发展, 能源消耗不断上升, 全球化石资源供不应求. 在保护环境的同时需要提高化石能源的利用率或积极寻求新的替代能源. 发展可持续能源技术对解决环境污染和减少对化石燃料的依赖具有重要意义^[1]. 如今, 萘已成为一种典型的环境污染物. 萘工业污染主要发生在萘化工生产过程中, 包括煤焦油精制和加工过程, 直接危害着大气、土壤、水和人类, 是最常见的恶性事故之一^[2]. 同时, 液态煤和柴油中萘的存在会降低燃料的稳定性. 而萘的非均相氢化反应不仅可以提高其质量^[3], 而且不完全加氢得到的四氢萘还是一种非常有用的精细化学品. 四氢萘还可用作油脂、蜡、树脂和油漆的溶剂, 可以与苯和乙醇混合用作内燃机的燃料^[4,4]. 萘高效转化成四氢萘不仅能提高燃料的利用率, 还能减少有害固体颗粒的排放, 资源得到高效利用^[5]. 因此, 开发更高效、易得、耐用的催化剂仍然是促进技术发展的关键问题.

在最近研究中, 金属催化剂广泛的应用在炔烃、芳烃等不饱和烃的选择性加氢反应中^[6-8]. 尽管单一金属纳米材料目前仍然在催化领域应用广泛, 但普遍存在选择性差、活性差、结焦、稳定性差等问题^[9]. Furukawa 等^[8-10]认为在单金属催化剂

中引入另一种金属形成纳米合金或纳米复合材料是解决上述问题的有效手段. 通过改变双金属纳米材料的组成和结构可以使催化剂的催化性能显著提高^[11-12]. Piccolo 等^[13-14]首次研究了 Al₁₃Fe₄ 催化剂对丁二烯的选择加氢反应, 证实 Al₁₃Fe₄(010) 晶面在温和条件下同时具有高活性及选择性, 并在后续的研究中发现 Al₁₃Fe₄ 与 Pd(100) 具有相似的活性, 主要差别来自于丁烯的分布, Al-Fe 的顺反丁烯比大于 1, 而钯的顺反丁烯比接近于零. 采用高温熔融法, Armbrüster 等^[7]制备了 Al₁₃Fe₄ 金属间化合物催化剂, 证明在乙炔反应中其性能可以媲美 Pd 催化剂. 经高温熔融脱铝形成的 Raney 镍由于其多孔性和少量铝掺杂, 其加氢活性远高于金属镍, 但选择性较低^[15]. 基于金属间隙化合物或金属间化合物的特殊的几何和电子结构特性, 通过控制铝元素的掺杂量有望提高镍基催化剂的催化活性和对目标产物的选择性. 然而, 铝基金属间化合物催化剂的制备通常需在高温下进行, 所得催化剂粒径大, 比表面积小, 活性位点暴露少, 影响催化活性^[16-18]. 因此, 有必要对铝化物或铝掺杂纳米催化材料的制备方法进行探究, 以期制备出高分散的催化剂纳米材料.

收稿日期: 2018-08-30; **修回日期:** 2018-10-19.

基金项目: 国家自然科学基金(21373038, 21403026)和中央高校基本科研业务费专项资金(DUT18GJ206)(The National Natural Science Foundation of China(21373038, 21403026) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities(DUT18GJ206)).

作者简介: 曹鹤(1993-), 女, 硕士生(CAO He(1993-), Female, Master student).

* 通讯联系人, E-mail: xiaochen@dlut.edu.cn; changhai@dlut.edu.cn.

近期, Schöttle 等^[16]利用萘基钠作还原剂, 在室温条件下合成了 Fe、Ru、Re 等单金属纳米材料, 粒径在 1~4 nm 之间. Ghosh 等^[6]用萘基钠作还原剂, 对化学合成法制备催化剂进行了深入研究, 在室温下制备了 Pt、Ni、Cr、Cu 等单金属并经过高温煅烧制备了 PtCu、PtNi 等双金属纳米材料. Alden 等^[19]利用萘基钠作为还原剂通过加热至一个特定的温度合成了 PtPb 金属间化合物, 平均粒径 16 nm. 经分析, 上述金属还原电势均低于萘基钠的还原电势(-2.41 eV), 故萘基钠作为强还原剂在温和条件下还原金属盐可合成高分散金属或金属间化合物. 而 Ni/Ni²⁺和 Al/Al³⁺还原电势分别为-0.257 和 -1.66 eV, 也低于萘基钠还原电势. 因此, 基于还原电势, 采用碱金属有机化合物为强还原剂有望制备出粒径小、分散度高的铝化物或铝掺杂纳米催化材料.

我们采用具有更强还原性能的萘基锂(LiNaPh)作为还原剂, 以无水四氢呋喃为溶剂, 分别以无水 NiCl₂与无水 AlCl₃为 Ni 源和 Al 源, 通过

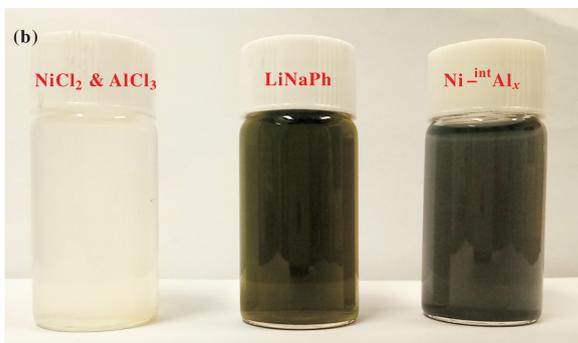
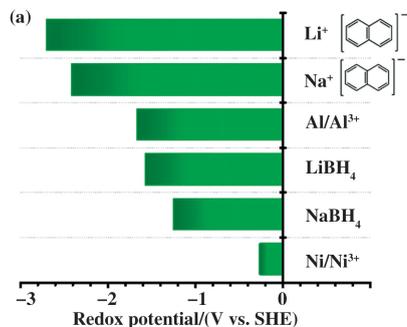


图 1 a) 还原剂与金属还原电势图; b) Ni-^{int}Al_x实际反应现象图

Fig.1 a) Reducing agent and metal reduction potential sequence diagram; b) Actual reaction phenomenon image

与无水 AlCl₃(0.20 g, 1.5 mmol)溶解在 20 mL 无水四氢呋喃中, 搅拌溶解 20 min, 得到浅黄色双金属盐溶液. 在剧烈搅拌下加入上述新鲜制备的 16.5 mL LiNaPh 的四氢呋喃溶液(其中还原剂物质的量过量 10%), 溶液颜色立刻由浅黄色变为深棕色, 进而变为灰黑色, 表明还原反应的发生, 形成了 Ni-^{int}Al_x双金属纳米胶体. 在室温下搅拌反应 3 h 后移出手套箱, 在 Schlenk line 仪器下使用氩气吹扫除去四氢呋喃溶液. 向上述胶体加入 30 mL 角鲨烷, 在 300 °C 下回流反应 3 h, 降至室温后离心, 移进手套箱, 使用正己烷洗涤, 后用四氢呋喃与正己烷的混合液洗涤

调节 Ni/Al 摩尔比, 在室温条件下制备了一系列铝掺杂镍(Ni-^{int}Al_x)纳米催化剂. 以萘选择加氢为探针反应, 通过优化反应条件(温度、空速等), 探究了铝掺杂量对催化活性及选择性的影响. 结合催化剂的几何和电子结构的表征, 分析了 Ni-^{int}Al_x催化剂的结构和性能之间的关系, 并对优化的催化剂的稳定性进行了探究.

1 实验部分

1.1 催化剂合成

如图 1a 所示, 基于还原电势理论, 传统的 LiBH₄或 NaBH₄无法将 Al³⁺盐还原成单质 Al, 而萘基锂(LiNaPh)和萘基钠的还原电势高于 Al/Al³⁺还原电势, 可实现铝掺杂镍(Ni-^{int}Al_x)纳米催化剂的制备. 整个实验过程在手套箱中完成, 首先将萘(1.92 g, 15 mmol)与金属锂(0.105 g, 15 mmol)溶解在 30 mL 无水四氢呋喃中, 搅拌过夜, 得墨绿色 LiNaPh, 即浓度为 0.5 mol/L LiNaPh 的四氢呋喃溶液, 如图 1b 所示. 将无水 NiCl₂(0.194 g, 1.5 mmol)

多次(正己烷与四氢呋喃体积比为 3 : 1), 最后再用正己烷洗涤, 除去 LiCl、萘等杂质, 真空干燥得到 Ni-^{int}Al_x双金属催化剂. 其中 Ni-^{int}Al_x金属组成变化范围: X=1/3、1、3. 为了进行对比, 在同样条件下制备了单质 Al 和单质 Ni 纳米粒子.

1.2 表征

X 射线粉末衍射(XRD)分析: D/MAX-2400 衍射仪, Cu Kα₁(λ = 1.5418 Å)作为单色辐射源, 操作电压 40 kV, 电流 100 mA, 扫描速度 20°/min, 扫描范围 30°~90°.

采用布拉格定律计算晶格参数:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

其中 d 为平行原子平面的晶面间距, θ 为入射光与 (220) 晶面夹角, λ 为入射光波长, $n=1$.

晶面间距及晶胞参数计算公式如下:

$$d = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (2)$$

其中, a 为晶胞指数, h, k, l 分别为晶面指数.

采用谢乐公式计算粒径:

$$\text{The ratio of FCC} = \frac{\text{Peak area of FCC(220)}}{\text{Peak area of FCC(220) crystal plane} + \text{Peak area of HCP(002) crystal plane}} \quad (4)$$

N₂ 物理吸附-脱附等温线测试: Micromeritics 2020 物理吸附仪(美国麦克公司), 样品在 300 °C, 0.133 Pa 脱气 12 h.

表面组成分析: ESCALAB250 X 射线光电谱(美国 Thermo VG 公司), 溅射源为 Al K α (1486.6 eV), 功率为 150 W. 在能量 50 eV 下记录总谱和 Al 2p、Ni 2p 等高分辨能谱. 所有能谱以 C 1s 在 284.6 eV 为参照峰分峰处理.

粒子大小以及分散度分析: Tecnai F30 透射电子显微镜, 加速电压 200 kV. 粉末样品分散在无水四氢呋喃中, 超声分散 4 min. 之后使用带有碳膜的铜网取样品分析.

氢气程序升温还原(H₂-TPR): 采用美国康塔全自动化学吸附仪, 将 50 mg 样品在氮气气氛下 450 °C 处理 180 min. 降至室温后, 切换成 10% 氢氮标准气作为吸附载气以 10 °C/min 升温至 500 °C 进行程序升温还原处理, 通过 TCD 检测器测定氢气消耗信号.

氢气升温脱附(H₂-TPD): 采用美国康塔全自动化学吸附仪, 将 100 mg 样品在氮气气氛下 450 °C 处理 180 min. 降温至室温后, 切换为 10% 氢氮标准气吹扫 30 min. 切换至氮气气氛下以 10 °C/min 程序升温脱附至 450 °C, 检测氢气脱附信号.

1.3 催化性能测试

以萘选择加氢为探针反应, 在连续固定床反应器中测试所合成 Ni-^{III}Al_x 双金属催化剂的催化性能, 反应路线如图 2 所示. 反应前, 催化剂在纯氮气 450 °C 下煅烧 3 h 后, 用氢气置换氮气 5 次后冲压至 4 MPa, 在 450 °C 活化 2 h 后降至反应温度. 具体反应条件如下: 在手套箱中称取 Ni-^{III}Al_x 催化剂质量 0.2 g, 与 5 mL 石英砂在研钵中混合均匀后装入

$$D = \frac{0.89\lambda_{K\alpha_1}}{B_{(2\theta)} \cos\theta_{\max}} \quad (3)$$

其中 $\lambda_{K\alpha_1}$ 为 1.54178 Å, $B_{(2\theta)}$ 是 2θ 衍射峰下的半峰宽, θ_{\max} 为最强衍射峰的衍射角.

为了计算 Ni-^{III}Al_{1/3} 催化剂和 Ni 催化剂中两种晶型的相对大小, 用 p XRD 积分法获得立方晶型 (220) 晶面和六方晶型的 (002) 晶面的峰面积, 根据下列公式计算了立方 (FCC) 晶型占比:

通着氮气的固定床反应管中, 反应压力 4 MPa. 以 3% (重量百分比) 萘的正癸烷溶液 (内标物正辛烷 1% (重量百分比)) 作反应底物, 萘选择加氢产品经 Agilent Technologies GC7890 气相色谱分析 (HP-5 色谱柱, 氢火焰检测器 (FID)).

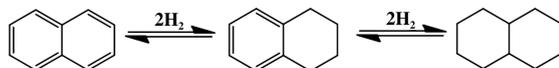


图 2 萘选择加氢反应路线图

Fig.2 Route of selective hydrogenation of naphthalene

2 结果与讨论

2.1 Ni-^{III}Al_x 催化剂的表征

为了研究镍基双金属纳米粒子的相态, 对样品进行 X 射线粉末衍射表征. 为了防止催化剂在空气中的强烈氧化, p XRD 样品制备是在黄色聚酰亚胺薄膜覆盖下原位完成, 膜出峰位置在 30° 之前, 因此所有样品从 30° 到 90° 进行分析. 样品由下至上分别为 Al、Ni-^{III}Al₃、Ni-^{III}Al、Ni-^{III}Al_{1/3} 和 Ni. 与纯镍样品相比, 随着第二金属铝的掺杂, 金属镍特征峰的峰强明显减小. 随着铝元素的增加, 峰位置向低角度发生偏移, 证明铝元素占据镍金属的间隙, 扩充了镍的晶格. 由图 3a 可知, Ni 纳米粒子的 p XRD 图谱在 $2\theta = 44.66^\circ$ 、 51.86° 、 76.30° 处的峰与镍的 FCC 型结构的 (111)、(200) 和 (220) 晶面对应, 而在 $2\theta = 39.33^\circ$ 、 41.66° 、 44.66° 、 58.58° 、 71.24° 、 78.19° 、 86.07° 、 88.15° 处出现了六方堆积的 (010)、(002)、(011)、(012)、(110)、(103)、(112) 和 (201) 晶面衍射峰. 在这些样品中, 随着铝元素的增加, 六方晶型的结构逐渐减少甚至消失, 这是因为铝元素优先与六方堆积晶型的镍相结合.

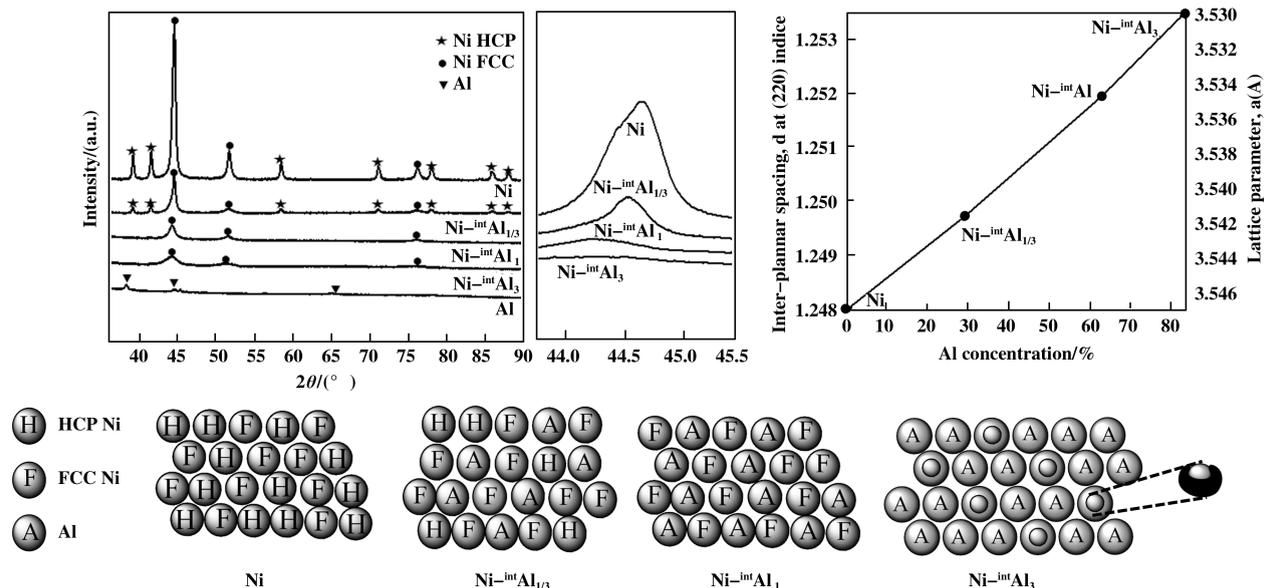


图 3 a) $\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_x$ 双金属及 Al、Ni 单金属催化剂 $p\text{XRD}$ 图谱及 FCC Ni 的 (111) 晶面的 $p\text{XRD}$ 配图;

b) 铝元素含量与 Ni (220) 晶面晶格参数和晶面间距关系; c) $\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_x$ 样品简化结构图;

(FCC: 立方晶型, HCP: 六方晶型)

Fig.3 a) The $p\text{XRD}$ patterns of $\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_x$ bimetallic and Al、Ni monometallic catalysts; The right is the $p\text{XRD}$ profiles of NPs at (111) reflection of FCC-type Ni; b) Relation of Al concentration with the value of lattice parameter and inter-planar spacing correspondent to (220) reflection; c) Simplified structure diagram of $\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_x$ samples. (FCC: Cubic type, HCP: Hexagonal type)

通过 $p\text{XRD}$ 图谱, 利用布拉格定律计算晶格参数如图 3b. 结果表明, 在室温下, 铝元素的浓度与晶格参数之间存在近似的线性关系, 这与维加德线性近似定律相吻合. 纯镍样品立方晶型占比为 60.68%, $\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_{1/3}$ 的立方晶型相对量为 76.95%. 在 $\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_{1/3}$ 样品中, 立方晶型的占比高于纯镍样品. 图 3c 显示

了 $\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_x$ 样品简化结构图, 富铝样品中铝元素在镍表面形成包覆可能导致镍的活性位点暴露减少. 用 $p\text{XRD}$ 计算的样品中镍立方堆积和六方晶型的晶体粒径如表 1 所示, 形成立方晶型的晶粒粒径较六方晶型小.

采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-

表 1 $\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_x$ 样品的物理性质及基于 $p\text{XRD}$ 谱图计算的立方晶型占比及不同晶型的粒径

Table 1 Physical properties of $\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_x$ samples, ratio of crystal FCC and particle sizes of different crystal sizes based on $p\text{XRD}$ patterns

Sample	Particle size/nm ⁽¹⁾		The FCC crystal ratio/% ⁽²⁾	Ni : Al molar ratio ⁽³⁾	Surface area / (m ² · g ⁻¹) ⁽⁴⁾
	HCP	FCC			
Ni	28	18	60.68	-	32
$\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_{1/3}$	20	8	76.95	2.44 : 1	90
$\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_1$	0	7	100	0.59 : 1	199
$\text{Ni-}^{\text{int}}\text{Al}_3$	0	4	100	0.18 : 1	98
Al	-	-	-	-	46

(1) The cubic (FCC) and hexagonal (HCP) particle size calculated by XRD spectra;

(2) The proportion of cubic FCC calculated by XRD spectral;

(3) Elemental analysis by ICP-AES;

(4) Analysis of BET specific surface area for N₂-physical adsorption

AES)测定了样品中镍铝元素摩尔比如表 1 所示. 研究发现 Ni-^{int}Al_x 样品的 Ni : Al 摩尔比均低于理论值, 说明在合成或者洗涤过程中, 部分金属 Ni 出现流失现象. 如表 1 所示, Ni、Ni-^{int}Al_{1/3}、Ni-^{int}Al₁、Ni-^{int}Al₃、Al 金属催化剂样品测量的 BET 比表面积值分别为 32、90、199、98、46 m²/g, Ni-^{int}Al₁ 比表面积远高于

于其他样品, 证明镍铝材料能够很好的结合, 结构更加蓬松, 增加了更多活性位点暴露的机会.

XPS 用于进一步研究氮气焙烧后的 Ni-^{int}Al_x 催化剂的相互作用和表面结构性能. 通过 XPS peak 软件分峰处理后, 如图 4 中的 XPS 图谱所示, Ni-^{int}Al_{1/3} 在 852.77 和 856.07 eV 处的分裂峰归属于

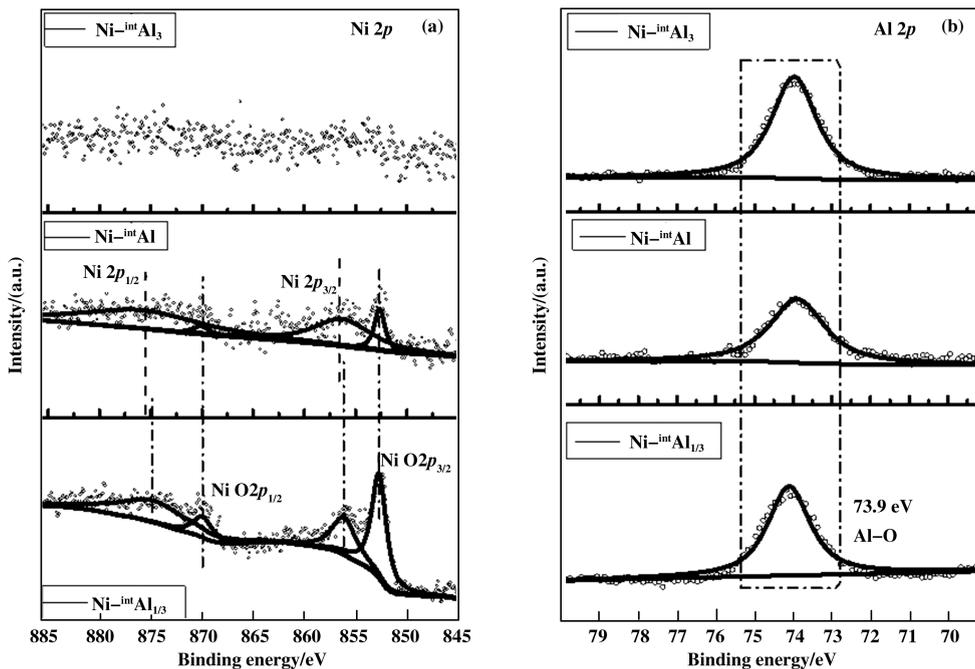


图 4 Ni-^{int}Al_x 双金属催化剂的 XPS 谱图

Fig.4 XPS results of the Ni-^{int}Al_x bimetallic catalysts for a) Ni 2p and b) Al 2p

Ni 2p_{3/2} 和 NiO 2p_{3/2}, 证明 Ni⁰ 和 Ni²⁺ 状态的存在. 根据图 4a, Ni-^{int}Al₁ 与 Ni-^{int}Al_{1/3} 中 Ni 2p_{3/2} 结合能的化学位移为 0.3 eV, 表明存在双金属相互作用. 在图 4a 中 Ni-^{int}Al_{1/3} 的 Ni 2p_{1/2} 核心能级的 874.97 eV 峰与 Ni 元素很好地吻合. 在 Ni-^{int}Al_x 材料中, 随着 Al 元素浓度的增加, Ni 2p_{3/2} 峰强度降低, 半峰宽增加. 对于 Ni-^{int}Al₃ 催化剂, 几乎没有检测到镍的峰值强

度. 因为 XPS 仅对催化剂的表面进行检测, 而 Ni-^{int}Al₃ 材料中铝元素在空气中形成致密氧化膜, 覆盖在催化剂表面. 在图 4b 中, 对应于表面高浓度 Al₂O₃ 的 Al 2p 图谱在 72.8~75.4 eV 处有一个宽峰, 这也可能在一定程度上防止镍元素剧烈氧化.

为了解 Ni-^{int}Al_x 样品的形貌和晶型, 采用 TEM 和 HRTEM 对氮气焙烧后的样品进行表征, 如图 5

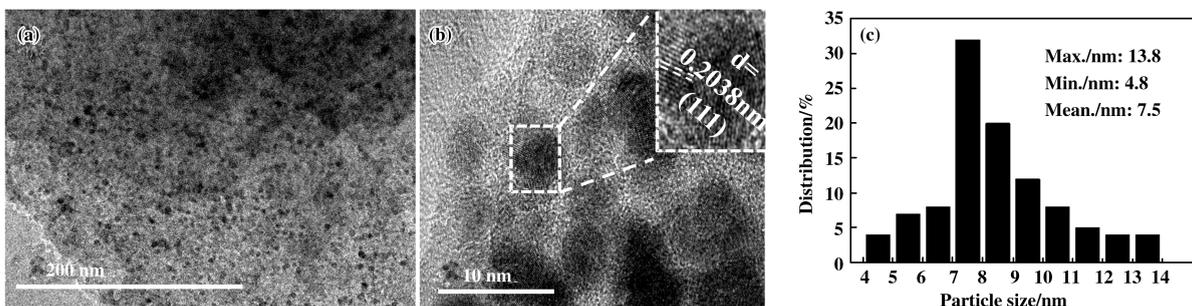


图 5 Ni-^{int}Al₁ 双金属催化剂的 a) TEM 图片 b) HRTEM 图和 c) Ni-^{int}Al₁ 粒径统计图

Fig.5 Ni-^{int}Al₁ bimetallic catalyst for a) TEM image, b) HRTEM image and c) particle size of statistic

所示. 在图 5a 中, $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_1$ 纳米颗粒均匀分散在无定型 Al_2O_3 上. HRTEM 图片显示晶格间距约为 0.2038 nm, 与立方晶系镍的 (111) 晶面的 d 值 (0.2034 nm) 相一致. 通过粒径统计分析, 发现粒子

粒度分布在 4.8~13.8 nm 之间, 平均粒径为 7.5 nm.

为探究 $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_x$ 样品的还原特性、金属间相互作用和对 H_2 的吸附特性, 图 6 显示了 H_2 -TPR 曲线和 H_2 -TPD 图谱. 如图 6a H_2 -TPR 结果所示, 对于纯

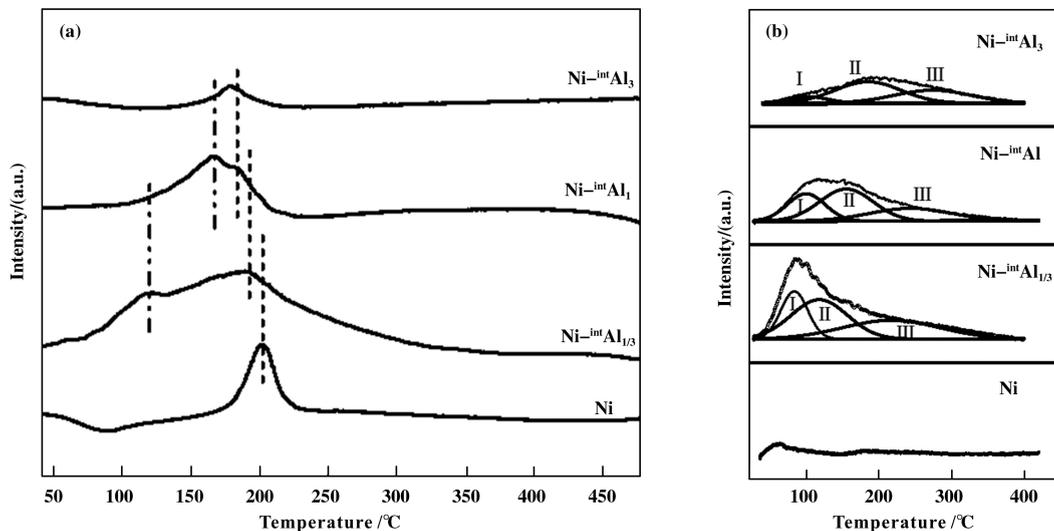


图 6 a) 单金属 Ni 及双金属 $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_x$ 的 H_2 -TPR 结果; B) Ni 单金属及 $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_x$ 双金属催化剂的 H_2 -TPD 结果 (Y 坐标值相同)

Fig.6 a) H_2 -TPR results of Ni monometallic $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}$ bimetallic catalysts. b) H_2 -TPD results of Ni monometallic and $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_x$ bimetallic catalysts. (Y axis values on the same scales)

镍样品, 还原温度起始于 180 °C 左右, 在 200 °C 达到峰值. 研究发现, 纳米镍的粒径越小越容易还原, 所需还原温度越低^[20]. 此外, 随着铝含量的增加使得镍纳米颗粒均匀分散, 还原温度向低温移动. 对于 $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_{1/3}$ 和 $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_1$ 出现两个 H_2 消耗峰, 这是由于 NiO 与非晶态铝之间的较弱相互作用, 形成了较低的还原温度. 在图 6b 中, H_2 -TPD 图谱显示了氢气脱附随温度的变化, 以研究氢气在 $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_3$ 、 $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_1$ 、 $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_{1/3}$ 双金属和单金属镍催化剂活性位上的吸附和解离. 可以清楚地看出 4 种催化剂对氢气的脱附温度和脱附量明显不同. Smeds 等^[21] 认为氢气解吸量反映了催化剂表面活性部位的数量. $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_{1/3}$ 催化剂表面活性组分较多. 通过模拟, 双金属催化剂样品的热解离曲线可分为 I、II 和 III, 表明在催化剂表面有 3 种不同的氢气吸附位点. 对于镍单金属催化剂, 解吸温度为 65 和 184 °C 对应的峰 I 和峰 III 分别反映了不同化学吸附强度. 峰 I 对应于化学吸附中的非活化吸附, 所以解离氢在低温下脱附. 峰 III 属于化学吸附中的活化吸附, 具有

较高的吸附热, 在较高温度下发生氢脱附. 随着铝含量的增加, 提高了材料对氢的吸附能力, 氢解吸温度升高. $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_1$ 样品中峰 I 和峰 III 分别对应于 100 和 245 °C. 峰 II 的解吸温度为 157 °C, 这是由于氢在第二金属铝元素上的吸附. 可能是吸附在镍表面上的氢溢流到铝表面, 并在高温下从铝表面脱附. 因此, 铝的引入对镍有一定的分散作用, 具有更多的活性中心和更大的氢吸附容量.

2.2 $\text{Ni}^{\text{-int}}\text{Al}_x$ 催化剂的萘选择加氢活性测试

为了探究第二金属铝不同掺杂量的镍基催化剂的不饱和烃的选择加氢反应性能. 我们以萘选择加氢为探针反应, 在连续固定床反应器中, 考察制备的镍基催化剂的催化性能. 如图 7 所示, 萘加氢反应可分为两个步骤: 萘加氢首先转化为四氢萘, 然后饱和加氢生成十氢萘. 如图 7a-b 所示, 当温度从 180 升高到 220 °C 时, 由于氢气在催化剂上快速解离并与反应物结合, 萘的转化率随温度升高而急剧增加. 240 °C 后走势变得平缓, 选择性略有下降. 该反应结果与 H_2 -TPD 数据基本一致. 如图 7c-d 所

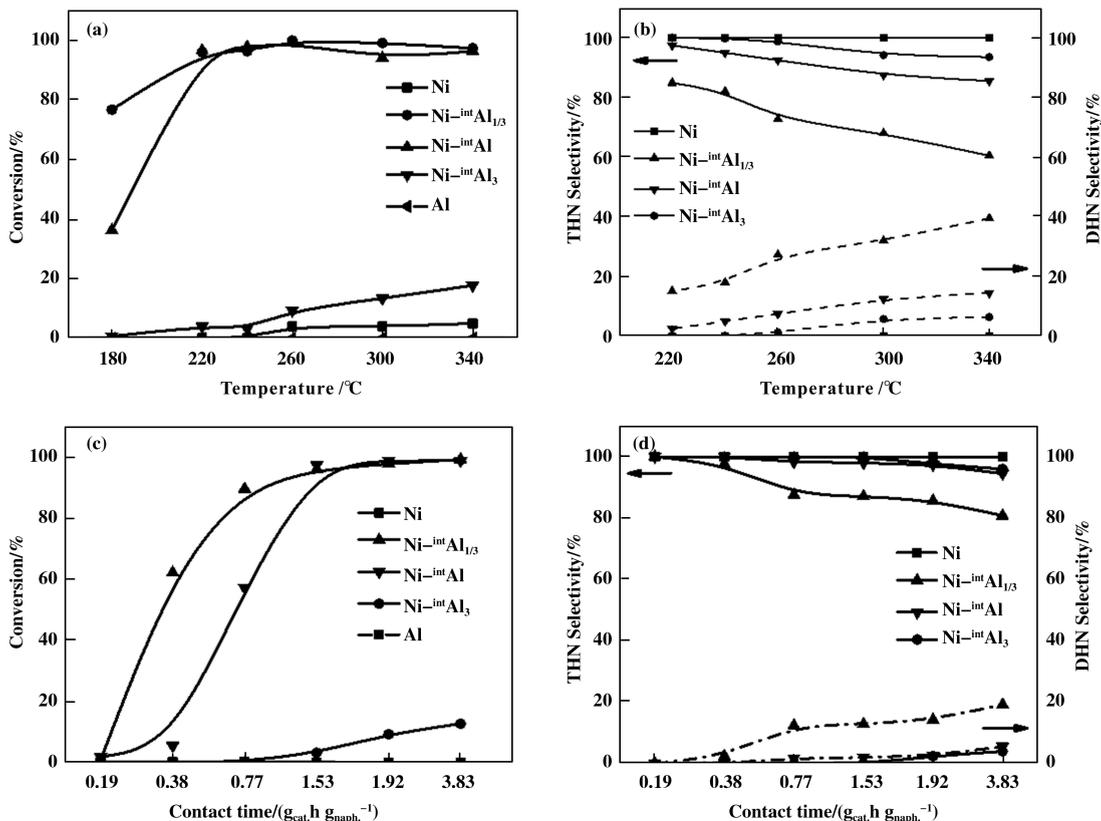


图 7 Ni-^{int}Al_x 催化剂催化萘选择加氢接触时间 1.53 g_{cat} h g_{naph}⁻¹, 不同反应温度下的 a) 萘转化率(X) 和 b) 四氢萘的选择性(S); 反应温度 240 °C, 不同接触时间下的 c) 萘转化率(X) 和 d) 四氢萘选择性(S)
Fig.7 a) Conversion of naphthalene and b) tetralin selectivity versus temperature at 1.53 g_{cat} h g_{naph}⁻¹; c) Conversion of naphthalene and d) tetralin selectivity versus contact time at 240 °C over Ni-^{int}Al_x catalysts.

(3% naphthalene and 1% octane as ISTD in 96% n-decane. (mass fraction))

示, 随着接触时间的延长, 萘的转化率升高, 但四氢萘的选择性下降明显, 尤其在 Ni-^{int}Al_{1/3} 催化剂作用下, 该现象更为明显. 在 240 °C 下, Ni-^{int}Al_{1/3} 催化剂对萘催化活性高达 96%, 四氢萘选择性为 87%; 而 Ni-^{int}Al₁ 催化剂上萘转化率达 97%, 四氢萘选择性达 98%. 经测试发现单质铝在该反应无催化活性, 因此, 镍为主要活性成分. 然而, 如图 7 所示所制备的纯镍样品几乎没有活性, 在第二金属铝掺杂后, 催化活性大幅提升. 通过 pXRD 分析, 发现纯镍催化剂中主要为六方晶型的镍物种, 其立方晶型镍物种占比远小于 Ni-^{int}Al_x, 故推测在萘选择加氢反应中立方晶型镍为主要活性位点. 由 H₂-TPD 可以证实, 所合成纯镍样品的氢离解量很低, 进一步证实了这一猜想. 此外, 通过 XPS 分析, 掺杂 Al 的镍基催化剂纳米材料的电子云密度发生改变, 这进一步表明, 通过两种金属相结合改变了催化剂的电子结构且活性位分离,

极大地提高了镍基催化剂的活性和对四氢萘的选择性. 此外, 体相纯镍催化剂形成较大的颗粒尺寸且团聚较严重也影响其催化活性. 虽然 Ni-^{int}Al₃ 样品具有最小的颗粒尺寸和最纯的立方镍结晶形式, 但过多的铝存在导致镍活性位点被覆盖, 且活性组分镍含量降低, 使其催化活性降低.

为了筛选 4 种催化剂中的最优催化剂样品, 以单位活性组分镍的质量为基准, 计算了 4 种催化剂在 240 °C、4 MPa H₂、接触时间为 1.53 g_{cat} h g_{naph}⁻¹ 的条件下萘的消耗速率, 如图 8 所示. Ni-^{int}Al₁ 催化剂在活性和选择性方面均表现出优异的性能, 对萘的消耗率高达 3500 nmol/(g_{Ni} s), 对四氢萘的选择性能够保持在 98% 以上. 这是因为 Ni-^{int}Al₁ 催化剂具有比 Ni 样品更纯的 FCC 晶型, 适宜的铝掺杂量有效促进镍活性位点分散, 提高其催化活性. 此外, 镍铝之间的电子效应在一定程度上调变了中间产物

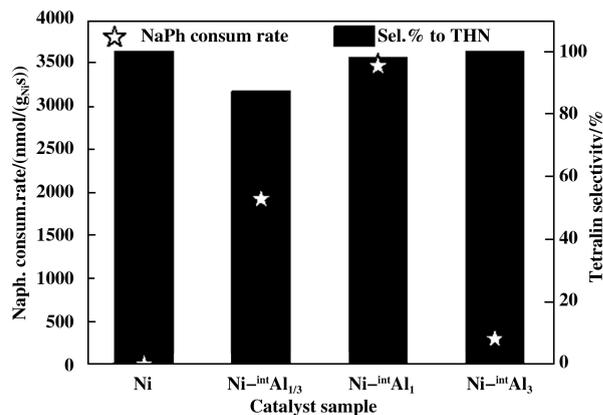


图8 Ni-^{int}Al_x催化剂材料的活性比较
(以单位质量镍为标准, 240 °C, 接触时间
1.53 g_{cats} h g_{naph}⁻¹, 4.0 MPa H₂)

Fig.8 Activity comparison of Ni-^{int}Al_x catalysts

The reaction was performed at 240 °C and 4.0 MPa H₂ in
1.53 g_{cats} h g_{naph}⁻¹
(unit nickel quality as the standard)

四氢萘的吸附性能, 避免其过度加氢, 提高了四氢萘的选择性。

为了考察催化剂的稳定性, 对 Ni-^{int}Al₁ 催化剂进行了 47 h 的活性测试. Ni-^{int}Al₁ 显示出较优的稳定性和高选择性, 如图9所示, 在 47 h 内能够保持

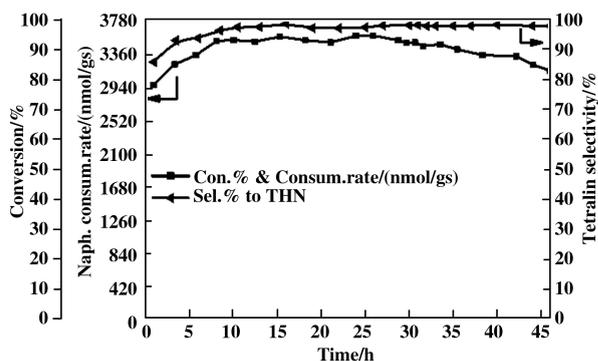


图9 Ni-^{int}Al_x催化剂材料在萘选择加氢反应中的
稳定性测试

Fig.9 Stability test of naphthalene selective hydrogenation
over Ni-^{int}Al₁ catalyst materials

(The reaction was performed at 240 °C and 4.0 MPa
H₂ in 1.53 g_{cats} h g_{naph}⁻¹)

80% 以上的萘催化活性, 即萘消耗率高达 3598 nmol/(g_{Ni}·s), 对四氢萘选择性高达 99%. 铝掺杂镍催化剂与硼掺杂钡催化剂在几何和电子结构上

具有一定相似性, 可以有效阻止碳沉积, 在加氢反应中表现出较高的稳定性^[22]. 综上所述, 含铝原子的镍纳米粒子催化剂在不饱和芳烃选择加氢反应中具有较为优异的催化性能, 有望应用在精细化学品的合成中。

3 结论

我们通过液相还原法, 以 LiNaPh 为强还原剂, 镍盐和铝盐为金属前驱体, 在室温下制备了不同铝掺杂量的镍 (Ni-^{int}Al_x) 催化剂纳米材料, 通过 *p*XRD、氮气物理吸附, XPS、TEM、H₂-TPR、H₂-TPD 等表征手段对材料进行结构及相态的分析, 并探究了材料对于萘加氢制四氢萘加氢反应活性. 结果表明, Ni-^{int}Al₁ 催化剂具有比 Ni 样品更纯的 FCC 晶型, 适宜的铝掺杂量有效促进镍活性位点分散, 提高其催化活性, 萘的转化率达 97%. 此外, 镍铝之间的电子效应在一定程度上调变了中间产物四氢萘的吸附性能, 避免其过度加氢, 使四氢萘选择性高达 98%. 铝作为一种典型的两性金属, 可用作第二金属掺杂以提高金属位点的活性和对中间产物的选择性, 为设计新型选择加氢催化剂提供思路。

参考文献:

- [1] Cheng Y, Fan H L, Wu S X, *et al.* Enhancing the selectivity of the hydrogenation of naphthalene to tetralin by high temperature water [J]. *Green Chem*, 2009, **11**(7) : 1061–1065.
- [2] Preuss R, Angerer J, Drexler H. Naphthalene-an environmental and occupational toxicant [J]. *Int Arch Occup Environ Health*, 2003, **76**(8) : 556–576.
- [3] Zhao A, Zhang X, Chen X, *et al.* Cobalt silicide nanoparticles in mesoporous silica as efficient naphthalene hydrogenation catalysts by chemical vapor deposition [J]. *J Phys Chem C*, 2010, **114**(9) : 3962–3967.
- [4] Zhao Y, Gray M R, Wei F. Rejuvenation of residue hydroconversion catalysts by h-donor solvents [J]. *Catal Lett*, 2008, **125**(1/2) : 69–75.
- [5] Chen X, Ma Y, Wang L, *et al.* Nickel-aluminum intermetallic compounds as highly selective and stable catalysts for the hydrogenation of naphthalene to tetralin [J]. *ChemCatChem*, 2015, **7**(6) : 978–983.
- [6] a. Tanushree G, Brian M L, Qin Z, *et al.* Pt Alloy and intermetallic phases with V, Cr, Mn, Ni, and Cu: Synthesis as nanomaterials and possible applications as fuel

- cell catalysts [J]. *Chem Mater*, 2010, **22**(7): 2190–2202.
- b. An Juan-juan(安娟娟), Wang Shun(王顺), Wang Shan-min(王善民), *et al.* Hierarchical porous Ni/SAPO-5 catalysts of hydrogenation from naphthalene to decalin(多级孔 Ni/SAPO-5 萘加氢制十氢萘催化剂) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(5): 438–445.
- c. Xiu Jing-hai(修景海), Chen Xiao(陈霄), Yang Zong-han(杨宗翰), *et al.* Chemical synthesis of Al-Co intermetallic compound catalysts for selective hydrogenation of alkyne AlCo(金属间化合物的合成及炔烃选择加氢性能) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(4): 325–333.
- d. Liao Xin(廖欣), Zhang Yin(张因), Li Hai-tao(李海涛), *et al.* CeO₂ prepared in N₂ atmosphere and supported Ni-based catalyst for hydrogenation of maleic anhydride(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) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 53–60.
- [7] a. Armbrüster M, Kovnir K, Friedrich M, *et al.* Al₁₃Fe₄ as a low-cost alternative for palladium in heterogeneous hydrogenation [J]. *Nat Mater*, 2012, **11**: 690–693.
- b. Sun Hai-jie(孙海杰), Zhu Bing(朱冰), Huang Zhen-xu(黄振旭), *et al.* Effect of the concentration of the promoter precursor ZnSO₄ on the performance of the Ru-Zn catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene(助剂前体 ZnSO₄浓度对苯选择加氢制环己烯 Ru-Zn 催化剂性能的影响) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(2): 105–114.
- [8] Meier M, Ledieu J, Fourne'e V, *et al.* Semihydrogenation of acetylene on Al₃Co₂ surfaces [J]. *J Phys Chem C*, 2017, **121**(9): 4958–4969.
- [9] Ito K, Kogasaka Y, Kurokawa H, *et al.* Preliminary study on mechanism of naphthalene hydrogenation to form decalins via tetralin over Pt/TiO₂ [J]. *Fuel Process Technol*, 2002, **79**(1): 77–80.
- [10] Furukawa S, Takayuki K. Intermetallic compounds; Promising inorganic materials for well-structured and electronically modified reaction environments for efficient catalysis [J]. *ACS Catal*, 2016, **7**(1): 735–765.
- [11] Yan Y, Du J S, Gilroy, K D, *et al.* Intermetallic nanocrystals; Syntheses and catalytic applications [J]. *Adv Mater*, 2017, **29**(14): 1605997.
- [12] Armbrüster M, Kovnir K, Behrens M, *et al.* Pd-Ga intermetallic compounds as highly selective semihydrogenation catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, **132**(42): 14745–14747.
- [13] Piccolo L. Al₁₃Fe₄ selectively catalyzes the hydrogenation of butadiene at room temperature [J]. *Chem Commun*, 2013, **49**(80): 9149–9151.
- [14] Piccolo L, Kibis L. The partial hydrogenation of butadiene over Al₁₃Fe₄: A surface-science study of reaction and deactivation mechanisms [J]. *J Catal*, 2015, **332**: 112–118.
- [15] Guo Jiang-yuan(郭江渊), Li Mei-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-butanediol hydrogenation(表面酸性对 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 催化剂催化 1,4-丁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.
- [16] Schöttle C, Bockstaller P, Popescu R, *et al.* Sodium-naphthalenide-driven synthesis of base-metal nanoparticles and follow-up reactions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, **54**(34): 9866–9870.
- [17] Matilainen A, Pussi K, Diehl R D, *et al.* Structure of the monoclinic Al₁₃Fe₄(010) complex metallic alloy surface determined by low-energy electron diffraction [J]. *Phys Rev B: Condens Matter*, 2015, **92**(1): 014109.
- [18] Saito K, Sugiyama K, Hiraga K. Al₁₃M₄-type structures and atomic models of their twins [J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, **294**(SI): 279–282.
- [19] Alden L R, Han D K, Matsumoto F, *et al.* Intermetallic PtPb nanoparticles prepared by sodium naphthalide reduction of metal-organic precursors: Electrocatalytic oxidation of formic acid [J]. *Chem Mater*, 2006, **18**(23): 5591–5596.
- [20] Li Y, Zhang B C, Xie X W, *et al.* Novel Ni catalysts for methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers [J]. *J Catal*, 2006, **238**(2): 412–424.
- [21] Smeds S, Salmi T, Lindfors L P, *et al.* Chemisorption and TPD studies of hydrogen on Ni/Al₂O₃ [J]. *Appl Catal A*, 1996, **144**(1/2): 177–194.
- [22] Chan C W A, Mahadi A H, Li M M J, *et al.* Interstitial modification of palladium nanoparticles with boron atoms as a green catalyst for selective hydrogenation [J]. *Nat Commun*, 2014, **5**: 5787.

Chemical Synthesis of Ni^{-int} Al_x Nanocatalysts for Selective Hydrogenation of Naphthalene

CAO He, CHEN Xiao^{*}, DU Yan, LIANG Chang-hai^{*}

(Laboratory of Advanced Materials and Catalytic Engineering, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, 116012, China)

Abstract: The formation of metal interstitial or intermetallic compounds by doping non (like) - metal into metals is an important means to design highly efficient and selective catalysts. Based on the metal reduction potential, Ni^{-int} Al_x nanocatalysts have been synthesized successfully at room temperature using lithium-naphthalenide as a strong reducing agent, anhydrous NiCl₂ and AlCl₃ as substrates, which have been used in the selective hydrogenation of unsaturated aromatic hydrocarbons. The as-prepared samples were characterized by *p*XRD, N₂ physisorption, XPS, TEM, H₂-TPR and H₂-TPD. The selective hydrogenation of naphthalene as a probe reaction showed that Ni^{-int} Al_x catalysts presented high activity and single selectivity for the selective hydrogenation of naphthalene to tetralin. The electronic effect between nickel and aluminium can adjust the adsorption performance of tetralin, the intermediate product, to avoid excessive hydrogenation. Among them, Ni^{-int} Al₁ catalyst had purer FCC crystalline phase of Ni and more suitable Al doping amount than other samples, showing high conversion of naphthalene (97%) and excellent selectivity to tetralin (98%). In addition, Ni^{-int} Al₁ catalyst presented high stability during 47 h with 3598 nmol/(g_{Ni} s) consumption rate of naphthalene and 99% selectivity to tetralin.

Key words: chemical synthesis; cubic crystal; nanoparticles; selectivity hydrogenation; naphthalene

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物。主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目。内容侧重于络合催化、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。工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎。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师生。欢迎相关专业人员投稿。

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元。

本刊为国内外公开发行。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/06。邮发代号:54-69。E-mail 信箱:FZCH@licp.cas.cn 网址:www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行。亦可向本刊编辑部直接函购。

本部地址:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码:730000;电话:(0931)4968226;传真:(0931)8277088。