Vol.33, No.6 Dec. 2019

文章编号: 1001-3555(2019)06-0501-07

残留 Na 对镍催化剂加氢性能的影响

谷 婷 婷^{1,2},赵华华¹,杨 建¹,宋 焕玲^{1*},郝云青⁴,丑凌军^{1,3*} (1.中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室,甘肃 兰州 730000; 2.中国科学院大学,北京 100049; 3.中国科学院兰州化学物理研究所 苏州研究院,江苏 苏州 215123; 4.南京尊龙新材料科技有限公司,江苏 南京 211516)

摘要:采用共沉淀的方法制备了以镍为活性组分、镁为助剂、SiO₂为载体的 Ni-Mg/SiO₂催化剂,以大豆油加氢为 探针反应研究催化剂中残留 Na 的含量对加氢活性的影响.分别用 ICP-AES、XRD、H₂-TPR、TG-DSC、SEM、BET 等手段对不同催化剂进行了表征.结果表明:催化剂中残留 Na 对加氢活性有很大影响,Na 含量为 6.86%时,催化 剂基本没有活性.随 Na 含量的降低,催化剂活性逐渐升高.这主要是由于 Na 对 Ni 的分散、颗粒尺寸和与载体相 互作用有较大的影响有关.

关键词: 镍催化剂; Na; 大豆油加氢

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

植物油的氢化在煎炸油、起酥油、人造黄油、 工业油和润滑油的生产中非常重要.油脂催化加氢 可以降低油脂的不饱和程度,氢化过程会改善油的 色泽和风味^[1],提高其熔点并保持油的品质,氢化 油在室温下呈固体或半固体状态^[2-4],有效提高了 产品的抗氧化性和化学稳定性,使该产品既可以用 作人类的主要营养物质和主要食物之一,也是一种 重要的工业原料.

镍基催化剂由于其高活性、低成本以及反应后 易于从产物中分离的特点至今仍然成为植物油加氢 中使用最广泛的一类催化剂^[5-6]. Cepeda E A 等^[1] 研究金属活性组分对氢化活性的影响,提出了以下 顺序: Pd>Pt>Ni>Co>Cu,虽然 Ni 并非活性最高, 但是在目标碘值(人造奶油)为70时,负载型镍催 化剂产生的反式异构体最少.常用的制备负载型镍 催化剂的方法有共沉淀法、浸渍法、化学混合法、 液相还原法等,其中沉淀法是该类催化剂在工业上 更为普遍采用的.影响镍基催化剂催化性能的因素 有很多,诸如助剂、载体种类、沉淀剂的种类、焙 烧温度、还原温度等等. 刘伟等^[7]研究了载体对镍 催化剂性能的影响.发现载体上的催化活性为:自 制氧化铝>工业氧化铝>二氧化硅>硅藻土. 薛冬 等^[8]研究了柠檬酸的添加方式对 Mo-Ni-P/Al,O,催 化剂加氢活性的影响,发现经柠檬酸后处理的催化 剂具有较好的金属分散度从而提高了其加氢活性. 目前很多研究^[9-11]报道了沉淀剂的种类(如 NaOH、 Na₂CO₃、NH₃·H₂O)对催化剂活性的影响,但对于 催化剂中残留的碱性金属离子(Na)对镍催化剂加 氢活性影响缺少系统的研究,只是通常认为 Na 应 该越低越好. 在 Cu/SiO₂加氢催化剂中, 发现微量 Na 的存在对催化剂最终稳定性有较大影响^[12-14]. Jun 等^[15]报道了残留的 Na 对甲醇合成的 Cu/ZnO/ Al,O,催化剂具有抑制活性作用. Mirzaei, Ali A 等^[16]发现残留的表面碱金属阳离子是 CO 氧化过 程中的催化剂毒物.我们采用共沉淀法以 Na,CO,为 沉淀剂制备了 Ni-Mg/SiO,催化剂,通过洗涤次数的 不同, 控制催化剂中残留 Na 的含量, 考察了其催 化大豆油加氢活性,并与结构表征进行了关联.

1 实验部分

1.1 试剂

原料: Ni(NO₃) · 6H₂O(西陇科学股份有限公司), Mg(NO₃) · 6H₂O、Na₂SiO₃ · 5H₂O(天津市科

收稿日期: 2019-10-21;修回日期: 2019-11-20.

基金项目:国家自然科学基金 21773272(National Natural Science Foundation of China(21773272)).

作者简介: 谷婷婷(1993-),女,硕士研究生,主要从事多相催化研究,(GuTingting(1993-),Female,Master's degree,engaged in heterogeneous catalysis).

^{*} 通讯联系人, E-mail:songhl@licp.cas.cn;E-mail:ljchou@licp.cas.cn.

第33卷

密欧化学试剂有限公司),无水 Na₂CO₃(四川西陇 化工有限公司),均为分析纯,食用大豆油(金龙 鱼,碘值 Iv=130/100 g).

1.2 催化剂制备

将一定量的 Ni(NO₃) · 6H₂O 和 Mg(NO₃) · 6H₂O 在搅拌下溶于去离子水中,向其中逐滴滴加 Na₂SiO₃ · 5H₂O 溶液 Ni : Si=1 : 1(molar ratio),然 后用一定浓度的 Na₂CO₃溶液调节混合溶液的 pH 值至 9~10,60 ℃下老化 1 h 后过滤,用去离子水 洗涤至 pH=7,分别收集洗涤 0、2、4、6、8 次的滤 饼置于 120 ℃下干燥,所得催化剂前驱体在 300 ℃ 下焙烧 4 h,再于 400 ℃的管式炉中氢气气氛下还 原2 h,分散于保护油中备用.采用 ICP-AES 测得焙 烧后未经还原处理的催化剂中残留的钠含量,结 果如表 1所示. Na含量随洗涤次数的增加而减小,

+ 4		101/01/07		~ =
─ 叐 Ⅰ	ICP-AES	测得的残留	Na	宮重

Table 1 Residual Na content measured by ICP-AES

Washing times	Residual Na-content w/(%)	Catalyst
0	6.86	Ni-Mg/SiO ₂ -7Na
2	0.80	Ni-Mg/SiO ₂ -1Na
4	0.23	
6	0.19	
8	0.20	Ni-Mg/SiO ₂ -0.2Na

当洗涤4次以后 Na 含量降为0.23%,洗涤次数继续增加时,Na 含量基本不变.选择典型残留钠的样品(未洗涤、洗涤2次和8次,根据 Na 含量分别记作7Na、1Na、0.2Na)进行表征与反应评价.

1.3 催化剂表征

采用 Smartlab-SE X 射线衍射仪(XRD)测定催 化剂的物相结构,测试条件: Cu K α (λ = 0.154 18 nm), Ni 滤光片,工作电压 40 kV,电流 40 mA,扫 描步长 0.01°,扫描范围: 5°~80°.

催化剂的 H₂-TPR 在 ChemBET Pulsar TPR/ TPD(Quantachrome Instruments U.S.)仪器上进行: 将 10 mg 焙烧后未经还原处理的催化剂装入 U 型石 英管中在 10%H₂/Ar 混合气(40 mL/min)中从室温 以 20 ℃/min 的速率升至 900 ℃, H₂的消耗 TCD 检 测器采集.

热重-差示扫描量热(TG-DSC)在同步热分析仪

(STA NETZSCH 449F3, 德国 NETZSCH)上测定. 分析条件: 样品在空气气氛下 10 ℃/min 升温到800 ℃.

场发射扫描电子显微照片在超高分辨场发射扫描电子显微镜(SU8020,日本日立)上获得.

BET 表面积的测量在 Micromeritics ASAP 2010 仪器上在液氮温度下进行. 使用 JSM-6701F 扫描电子显微镜研究了样品的微观结构.

催化剂中残留 Na 元素含量用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES, 型号: PQ9000)测得.

1.4 催化剂活性评价

将大豆油和一定质量的催化剂($m_{catalyst}$ / $m_{soybean oil}$ =0.2%)加入干燥洁净的带聚四氟乙烯内 衬的 100 mL 不锈钢高压反应釜中,密封反应釜, 用氢气置换釜内的空气 4~5 次.升温至 150 ℃,调 整搅拌速率至 700 r·min⁻¹,补充 H₂压力为 0.4 MPa,保持恒压反应 2 h.反应结束后,待温度降至 90 ℃左右时,放出釜中物料,过滤催化剂,用 Wijis 法滴定氢化油碘值.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

采用 XRD 对制备过程中不同阶段的催化剂进 行了物相分析,结果如图 1a-c 所示.图 1(a)显示 了干燥后、未焙烧样品呈现相似的衍射峰, 无论钠 含量的高低,均在 20 = 11.32°、24.36°、34.82°、 60.52°出现强度不同的宽峰,经检索可归属于 Ni₃Si₂O₅(OH)₄^[17]物相,没有出现任何形式的 Mg 的特征峰, 表明少量 Mg 助剂以高分散的形式存 在^[18]或低含量的镁可能嵌入到 Ni₃Si₂O₅(OH)₄的晶 格中形成(Ni, Mg)₃Si₂O₅(OH)₄相,导致衍射峰的 重叠或宽化、偏移. 此外, 在高 Na 含量样品中 (7Na)观察到 $2\theta = 29.4°$ 处有一弱衍射峰,可归属于 NaNO₃结晶. 300 ℃焙烧后(图 1b)该峰变得较为尖 锐,并且在 31.83°、38.98°、42.40°、47.92°又产生 了新的特征峰,这表明焙烧过程中 NaNO,微晶进一 步发生团聚,结晶度提高.3个样品在 2θ =35.56°、 43.07°、62.02°、75.62°处的衍射峰为 NiO 的特征 峰,随 Na 含量的降低,峰变弱.此外,无定型 SiO, 的弥散峰(2θ=11.1°和24.3°)在3个样品中也都出 现,高 Na 样品更微弱一些,这些物相说明在焙烧 阶段, 前驱体已得到分解. 经还原之后(图 1c), Ni 成为主要物相,可以清楚的看到高 Na 含量时, Ni 的衍射峰更加尖锐,同时NaNO,衍射峰消失.表明







在还原过程中, NaNO₃进一步分解.这一点在后面的 TG-DSC 分析中也得到验证.同时发现有少量 NiO 存 在,可能是催化剂没有被完全还原或者是在催化剂 倒入保护油的过程中有少量的金属镍与空气接触被 氧化.通过 Scherrer 公式: d=Kλ/Bcosθ(K—Scherrer 常数,通常为 0.89)可计算出还原后金属 Ni 的平均 晶粒尺寸(数据列于表 2).随着残留 Na 量的降低, Ni 的颗粒尺寸下降, 0.2Na 的样品尺寸降至 3.3 nm.



过去的研究表明, Ni 颗粒尺寸是影响油脂加氢活性的关键因素^[19], 尺寸越小, 活性越高.因此,催化剂中残留 Na 可能通过影响 Ni 的粒径影响加氢活性.

2.2 SEM 分析

不同钠含量的 Ni-Mg/SiO₂催化剂经焙烧后的 样品进行了 SEM 分析, 如图 2a-c 所示, 从图中可 以看出, 高 Na 样品板结现象比较严重, 随着 Na 量 的降低, 催化剂颗粒之间松散程度增加, 至0.2Na





时,催化剂颗粒更小、且分散更均匀,能够看到更 多的空隙.如上述 XRD 表征结果,7Na 样品检测 NaNO₃晶体,而 NaNO₃的熔点为 306 ℃,在焙烧过 程中,可能在催化剂表面发生熔融聚集和粘接,导 致不同 Na 含量样品的形貌和颗粒大小的差异.

2.3 H₂-TPR 分析

为了考察不同残留 Na 量是否影响 Ni 与载体的 相互作用及催化剂的还原性质,采用 H₂-TPR 对 7Na、1Na、0.2Na 3 个样品进行了表征,图 3 显示了



图 3 不同 Na 含量的焙烧后催化剂的 H2-TPR 图

Fig.3 H_2 -TPR profiles of the calcined catalysts

with different Na content

不同钠含量催化剂的 H,-TPR 曲线. 3 个样品在 400 ℃附近 NiO 的还原峰随残留 Na 量的不同, 在 峰型和最高还原温度上有明显区别. 对于高 Na 样 品(7Na), NiO还原峰裂分为两个,峰值分别为366 和 396 ℃,且起始还原温度在 220 ℃左右,远低于 低 Na 含量的两个样品(300 ℃). 这表明一方面 Na 含量高时,负载的镍是不均匀分散的^[20].根据 400 ℃附近的还原峰面积计算了氢消耗量,与样品中残 留 Na 量呈负相关, Na 含量从 6.86%降至 0.2%, 还 原耗氢量则从 3.3 提高至 4.5 mmol/g, 说明随着残 留 Na 量的降低, Ni 的相对还原度增加. 此外, 由 H₂-TPR 还观察到 NiO 的还原峰随 Na 的降低而向 高温区移动, 0.2Na 的样品, 最高还原温度提高至 423 ℃,也说明降低 Na,可使催化剂表面 NiO 颗粒 尺寸减小,并增强与 SiO₂载体的相互作用^[21-24],这 与 XRD 表征结果相吻合.

2.4 TG-DSC 分析

采用 TG-DSC 对催化剂前驱体的热分解行为进 行了进一步的表征,其结果如图 4 所示.对比 TG 曲 线(图 4(a)), 1Na 和 0.2Na 样品热失重相似,在 250~300 ℃发生主要的质量损失,根据 XRD 表征, 这是由于催化剂在沉淀时形成的前驱体 Ni₃Si₂O₅-(OH)₄分解.但 DSC 分析(图(4b))显示出分解产 生的吸热峰温不同,当 Na 量从 1Na 降至 0.2Na 后,





吸热峰温度提高了约 50 ℃.高 Na 样品(7Na)中,除了有前驱体 Ni₃Si₂O₅(OH)₄分解失重以外,在 400~600 ℃有缓慢的质量损失,伴随着一定的吸 热,这可能与该样品中存在大量 NaNO₃有关.通常, NaNO₃自 380 ℃开始发生分解^[25],经历如下过程: 380 ℃ 2NaNO₃→2NaNO₂+O₂
 400~600 ℃ 4NaNO₂→2Na₂O+2N₂+O₂
 同时还应注意到 Ni 前驱体分解吸热峰温度比
 低 Na 样品降低了约 20 ℃,按 Na 含量从高到低,分解吸热温度 7Na(280 ℃)<1Na(300 ℃)<0.2Na

(350 ℃). 因此, DSC 与 TG 的分析也表明催化剂中 高 Na 含量导致 Ni 与 SiO₂的相互作用减弱, Na 越 少, 相互作用越强.

此外,3个样品在200℃之前发生的失重,通

常是由于吸附的水分、沉淀物所含的结构水等引起,质量损失在15%~17%之间.

2.5 Ni-Mg/SiO₂催化剂活性分析

Na 含量与催化剂加氢活性的关系如表 2 所示,

		5	0 2	5	
Catalyst	S_{BET} /(m ² · g ⁻¹) ^a	Average pore sized _p /nm ^b	Pore volume $/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average Ni ⁰ particle sized _{Ni} ∕nm ^c	Iv (g/100 g)
Ni-Mg/SiO ₂ -7Na	16.6	11.99	0.05	7.1	125
Ni-Mg/SiO ₂ -1Na	213.5	3.72	0.20	3.6	85
Ni-Mg/SiO ₂ -0.2Na	245.4	4.00	0.25	3.3	80

表 2 不同 Na 含量 Ni-Mg/SiO,催化剂的特性及活性评价结果

Table 2 Characterization and activity evaluation results of Ni-Mg/SiO2 catalysts with different Na content

Soybean oil Iv = 130/100 g

a. BET method; b. BJH desorption average pore diameter; c. Obtained from XRD data using scherrerformula

通过 N2吸脱附测得的不同残留 Na 含量催化剂的比 表面积(S_{BET})、平均孔径(d_p)也列于表 2. 催化剂中 残留的 Na 含量对比表面积和孔径分布有显著的影 响. 随着 Na 含量从 7Na 降到 0.2Na, 催化剂的比表 面积 S_{BET}由 16.6 逐渐增大到 245.4 m² · g⁻¹, 正如 XRD 结果表明, 这是 NaNO₃微晶堵塞孔所导致^[26]. 1Na 和 0.2Na 样品的平均孔径和孔体积差别不大, 而 7Na 样品的平均孔径为 11.99 nm,比前者大很 多, 也是由于高含量的 Na 堵塞了小孔, 从而孔体 积也较小. 随着洗涤次数增多, 孔道中残留的 Na 被 洗掉,暴露出大量的小孔,所以平均孔径减小,孔 体积增大. 随着比表面积和孔体积的增大, 加氢活 性呈上升趋势,因为有更多的孔道可供油脂分子利 用,从而使更多的反应物吸附在活性中心上进行反 应^[27]. 从表2可以看出,催化剂中Na含量越低,氢 化油的碘值越低. 7Na 样品的氢化油碘值 Iv = 125/ 100 g, 此时催化剂基本没有活性, 结合 XRD、H₂-TPR 和 SEM 结果可以得出, 高含量 Na 的存在会导 致活性组分镍的严重团聚, 粒径增大, 从而降低了 催化剂的加氢活性. 不同 Na 含量的催化剂的耗氢 速率曲线如图5所示,耗氢曲线斜率越大,则催化 剂加氢速率越快,活性越好.高 Na 含量催化剂耗氢 曲线斜率k≈0. 所以其基本无活性,碘值(Iv=125/ 100 g)与大豆油(Iv=130/100 g)接近.比较 1Na 和 0.2Na 两个催化剂,反应时间小于 50 min 时,二者 的耗氢速率大致相同. 50 min 以后,反应时间越长, 0.2Na 含量的催化剂耗氢速率越大, 说明低 Na 含量



催化剂具有较好的可持续加氢能力.

3 结论

在共沉淀法制备油脂加氢镍基催化剂时,催化 剂中残留的 Na 含量对加氢活性有较大影响,通过 催化剂不同阶段的结构表征,其根本原因在于活性 组分 Ni 的颗粒尺寸、形貌、分散度以及与载体 SiO₂ 的相互作用差异所致.在制备过程中,Na 洗涤的越 干净,残留 Na 越低,Ni 的尺寸越小,加氢活性则 越高.但试验表明,当 Na 降低至 0.2%后,通过一 般洗涤手段很难再进一步下降.此时 Ni⁰的平均粒 径可减小至 3 nm 左右,催化剂具有较高的加氢 活性.

参考文献:

- [1] Cepeda E A, Iriarte-Velasco U, Calvo B, et al. Hydrogenation of sunflower oil over M/SiO₂ and M/Al₂O₃(M = Ni, Pd, Pt, Co, Cu) catalysts[J]. J Am Oil Chem Soc, 2016, 93(5): 731-741.
- Belkacemi K, Boulmerka A, Arul J, et al. Hydrogenation of vegetable oils with minimum trans and saturated fatty acid formation over a new generation of Pd-catalyst[J]. Top Catal, 2006, 37(2): 113–120.
- [3] Choo H P, Liew K Y, Liu H, et al. Activity and selectivity of noble metal colloids for the hydrogenation of polyunsaturated soybean oil[J]. J Mol Catal A: Chem, 2003, 191(1): 113–121.
- [4] Jovanovic D, cupic Ž, Stankovic M, et al. The influence of the isomerization reactions on the soybean oil hydrogenation process[J]. J Mol Catal A: Chem, 2000, 159(2): 353-357.
- [5] Jang E S, Jung M Y, Min D B. Hydrogenation for low trans and high conjugated fatty acids[J]. Compr Rev Food Sci F, 2005, 4(1): 22-30.
- [6] Li T L, Zhang W N, Lee R Z, et al. Nickel-boron alloy catalysts reduce the formation of Trans fatty acids in hydrogenated soybean oil[J]. Food Chem, 2009, 114(2): 447-452.
- [7] Liu Wei(刘伟), Yu Hai-bin(于海斌), Chen Yong-sheng(陈永生), et al. Effects of support on nickel-based catalysts for hydrogenation of unsaturated oil(载体对镍基催化剂不饱和油脂加氢性能的影响)[J]. Inorg Chem Indus(无机盐工业), 2015, 47(03): 76-78.
- [8] Xue Dong(薛冬), Lv Zhen-hui(吕振辉). Effect of addition method of critric acid on hydrogenation performance of avtivity of Mo-Ni-P/Al₂O₃ catalyst(柠檬酸添加方式 对 Mo-Ni-P/Al₂O₃催化剂加氢活性的影响)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2017, **31**(04): 382-389.
- [9] Li Q Y, Wang R N, Nie Z R, et al. Preparation and characterization of nanostructured Ni(OH)₂ and NiO thin films by a simple solution growth process [J]. J Colloid Interfac Sci, 2008, 320(1): 254-258.
- [10] Zanella R, Giorgio S, Shin C H, et al. Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea[J]. J Catal, 2004, 222(2): 357–367.
- [11] Li J, Xiao B, Yan R, et al. Preparation of NiO nanoparticles by homogeneous precipitation method at optimized process conditions[J]. Chem Eng (China), 2007, 2007

(8):13.

- [12] Huang Z, Cui F, Kang H, et al. Characterization and catalytic properties of the CuO/SiO₂ catalysts prepared by precipitation-gel method in the hydrogenolysis of glycerol to 1, 2-propanediol: Effect of residual sodium[J]. Appl Catal A: Gen, 2009, 366 (2): 288-298.
- Balakos M W, Chuang S S C. A temperature-programmed reaction and X-ray photoelectron spectroscopy study of coprecipitated Na-Mn-Ni catalysts [J]. J Catal, 1992, 138(2): 733-745.
- [14] Akiyoshi M, Hattori H, Tanabe K J J o T J P I. Effect of the method of preparation of Ni/SiO₂-MgO catalysts on decomposition of methanol[J]. J Jpn Petrol Inst, 1988, 31(2): 163-171.
- [15] Jun K W, Shen W J, Rama Rao K S, et al. Residual sodium effect on the catalytic activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ in methanol synthesis from CO₂ hydrogenation [J]. Appl Catal A: Gen, 1998, **174** (1): 231-238.
- [16] Mirzaei A A, Shaterian H R, Joyner R W, et al. Ambient temperature carbon monoxide oxidation using copper manganese oxide catalysts: Effect of residual Na⁺ acting as catalyst poison [J]. Catal Commun, 2003, 4 (1): 17-20.
- [17] Gabrovska M, Shopska M, Shtereva I, et al. Effect of the preparation method on the reducibility and the crystal size of the Ni-Mg/SiO₂ precursors as catalysts for edible oil hydrogenation[C]. Proc. 1st International Workshop on Nanoscience & Nanotechnology IWON 2005.
- [18] Zhao Fang(赵芳), Wang Chang-zhen(王长真), Tian Ya-ni(田亚妮), et al. Metal promoter effect of Ni-M/ SiO₂ in hydrogenation of 1,4-butynediol(Ni-M/SiO₂催化 1,4-丁炔二醇加氢的金属助剂效应)[J]. J Mol Catal (China)(分子催化), 2019, **33**(01): 83-89.
- [19] He Xin-xiu(何新秀), Liu Hua(刘华), Xu Qing-huai (许清淮). Study on the relationship between nickel grain size and activity of oil hydrogenation catalyst(油脂 加氢催化剂镍晶粒度与活性的关系研究)[J]. Chemistry(化学通报), 1998, 1998(8): 33-35.
- [20] Hadjiivanov K, Mihaylov M, Klissurski D, et al. Characterization of Ni/SiO₂ catalysts prepared by successive deposition and reduction of Ni²⁺ ions[J]. J Catal, 1999, 185 (2): 314-323.
- [21] Pompeo F, Nichio N N, González M G, et al. Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming[J]. Catal Today, 2005, 107: 856-862.
- [22] Haller G L, Resasco D E. Metal-support interaction: Group VIII metals and reducible oxides [J]. Advances

Catal, 1989, 36: 173-235.

- [23] Resasco D E, Haller G L. A model of metal-oxide support interaction for Rh on TiO₂[J]. J Catal, 1983, 82 (2): 279-288.
- [24] Gai Yuan-yuan(盖媛媛), Li Jian-fa(李建法), Sun Rui-xia(孙瑞霞), et al. Hydrogenation of levulinic acid to γ-valerolactone catalyzed by Ni/SiO₂-Al₂O₃(Ni/SiO₂-Al₂O₃催化乙酰丙酸加氢制γ-戊内酯)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2018, **32**(05): 415-424.
- [25] Zou Mei-shuai(邹美帅), Guo Xiao-yan(郭晓燕), Yang Rong-jie(杨荣杰), et al. Thermal analysis of viton A /Mg /NaNO₃ fuel rich system(氟橡胶/镁/硝酸钠富

燃料体系的热分析) [J]. Chin J Expl Propell(火炸药 学报), 2009, **32**(04); 56-59.

- [26] Chary K V R, Sagar G V, Naresh D, et al. Characterization and reactivity of copper oxide catalysts supported on TiO₂-ZrO₂ [J]. J Phys Chem B, 2005, 109 (19): 9437-9444.
- [27] An Juan-juan(安娟娟), Wang Shun(王 顺), Wang Shan-min(王善民), et al. Hierarchical porous Ni/SA-PO-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.

Effect of Residual Na on the Hydrogenation Performance of Nickel Catalysts

GU Ting-ting^{1,2}, ZHAO Hua-hua¹, YANG Jian¹, SONG Huan-ling^{1*},

HAO Yun-qing⁴, CHOU Ling-jun^{1,3*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Suzhou Research Institute of LICP, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China;

4. Nanjing Zunlong New Material Technology Co., Ltd, Nanjing 211516, China)

Abstract: A series of Ni-Mg/SiO₂ catalysts with the different residual Na contents were prepared by co-precipitation method. Soybean oil hydrogenation was used as a probe reaction to study the effect of residual Na content in the catalyst on the hydrogenation activity. The catalysts were characterized by ICP-AES, XRD, H₂-TPR, TG-DSC, SEM and BET. As a consequence, the residual Na in the catalyst has a great effect on the hydrogenation activity. The catalyst was basically inactive when the Na content was 6.86%, while the activity of hydrogenation to soybean increased with the drop of sodium exsited in nickel catalyst. It suggested that the residual Na would affect on the dispersion and particle size of Ni, and the interaction with the support between Ni and the support.

Key words: nickel catalyst; Na; soybean oil hydrogenation