

# 载体改性对 Ni 基催化剂 分解四氢呋喃的影响

孔令鸟\*, 张梦薇

(浙江工业职业技术学院鉴湖学院, 浙江 绍兴 312000)

**摘要:**利用等体积浸渍法制备了不同金属改性载体的 Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M: Mg, La, Ce) 催化剂, 以四氢呋喃 (THF) 为模型化合物, 对 Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化降解 THF 制氢活性进行评价。结果表明, 添加助剂 Ce、La、Mg 后, THF 转化率分别提高了 12.7%、32.8% 和 31.0%。利用 N<sub>2</sub> 物理吸附、X 射线衍射 (XRD) 和氢气程序升温还原 (H<sub>2</sub>-TPR) 等方法对不同载体的 Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行表征。结果表明, La、Ce、Mg 的添加减弱了 NiO 与载体的相互作用, 使得催化剂还原温度降低; La、Mg 的氧化物高度分散于催化剂表面, 但 CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体在 2θ 为 28.6° 和 56.3° 处出现了 CeO<sub>2</sub> 特征衍射峰, 催化剂表面生成了 CeO<sub>2</sub> 微晶颗粒。

**关键词:** 催化剂载体; 改性; Ni 基催化剂; 四氢呋喃; 废水; 制氢

**中图分类号:** TQ426.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)04-0217-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.042

## Effect of support modification on catalytic decomposition of tetrahydrofuran over Ni-based catalysts

KONG Ling-niao\*, ZHANG Meng-wei

(Jianhu College, Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** Ni-based catalysts supported on different metals modified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are prepared via equivalent-volume impregnation method. Taking tetrahydrofuran (THF) as model compound, the catalytic activities of Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Mg, La or Ce) catalysts are examined through catalyzing the decomposition of THF to hydrogen. The results show that the conversion rate of THF is increased by 12.7%, 32.8% and 31.0% over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified by Ce, La and Mg, respectively. N<sub>2</sub> physical adsorption, X-ray diffraction (XRD) and hydrogen temperature programmed reduction (H<sub>2</sub>-TPR) are employed to characterize Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The results show that the addition of La, Ce and Mg weakens the interaction between NiO and the support, and drops the reduction temperature of the catalyst. The oxides of La and Mg disperse highly on the surface of the catalysts, but the characteristic diffraction peaks of CeO<sub>2</sub> at 2θ = 28.6° and 56.3° are discovered in CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support, showing that CeO<sub>2</sub> microcrystalline particles are formed on the surface of the catalysts.

**Key words:** catalyst support; modification; Ni-based catalyst; tetrahydrofuran; wastewater; hydrogen production

四氢呋喃 (THF) 是一种低沸点、易挥发、与水混溶的杂环有机物, 是重要的有机合成原料且性能优良的有机溶剂, 在化工行业具有广泛应用<sup>[1]</sup>。四氢呋喃属于难生物降解的物质, 且对微生物具有抑制作用。目前关于高浓度四氢呋喃废水处理的文献报道不多, 大多数研究只是针对该高浓度废水的预处理或低浓度废水的生物处理<sup>[2]</sup>。预处理方法有超声强化高级催化氧化<sup>[3-4]</sup>、湿式氧化<sup>[5]</sup>、铁碳微电解<sup>[6]</sup>等。

笔者前期研究发现<sup>[7-8]</sup>, 以 Raney Ni 和 Sn-RN 为催化剂时, 废水中的苯酚、THF 和各类脂肪胺均

可以发生水相重整反应生成 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等无机小分子化合物, 实现废水的资源化利用。但是, Raney Ni 催化剂制备过程中产生大量的 NaOH 废液, 对环境不友好; 而且 Raney Ni 催化剂易燃烧, 不便于运输。所以进一步探索制备过程简单、绿色且便于运输的 Ni 基催化剂, 对于加快水相重整技术在废水资源化中的应用具有重要意义。

笔者采用等体积浸渍法制备一系列负载型 Ni 基催化剂并用于催化降解四氢呋喃 (THF) 制氢反应。探讨了载体改性对 Ni 基催化剂催化降解 THF 制氢性能的影响, 并结合 BET、TPR 和 XRD 等表征

收稿日期: 2021-05-10; 修回日期: 2022-01-30

作者简介: 孔令鸟 (1983-), 女, 博士, 高级工程师, 研究方向为环境催化及资源化, 通讯联系人, 491932567@qq.com。

手段分析了不同金属改性载体对催化剂物理结构、还原性能和物相组成的影响。此外,还分析了四氢呋喃制氢反应的热力学可行性。

## 1 材料与试剂

### 1.1 试剂

四氢呋喃(THF),化学纯,如皋市金陵试剂厂生产;氢氧化钠,分析纯,杭州萧山化学试剂厂生产; $\gamma$ -氧化铝,纳米级,浙江中明化工有限公司生产;硝酸镍、硝酸铈、硝酸镧、硝酸镁,质量分数 $\geq 98\%$ ,中国医药上海化学试剂站生产。

### 1.2 仪器

WFSM-3060 型催化剂评价装置,天津市先权科技开发有限公司生产;ZK-828 型真空干燥箱,上海市实验仪器总厂生产;AI108PFK<sub>1</sub>L<sub>2</sub> 型程序升温仪,厦门宇光电子技术有限公司生产;GC-14B 型气相色谱,岛津国际贸易(上海)有限公司生产;GC-9790 型气相色谱,温岭福立分析仪器有限公司生产;SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪,美国 Thermo 公司生产;NOVA 21000e 型物理结构分析仪,美国 Quantachrome 公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体, $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体在预先配制的金属盐水溶液(Ce、La、Mg)中浸渍 24 h,其中金属氧化物质量分数为 2%。然后在 383 K 下干燥 5 h,接着在 823 K 空气气氛中焙烧 5 h,制成改性  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体备用。将一定量的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液在搅拌状态下加入改性的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体中,用 10% NaOH 水溶液调 pH 至 8~9,浸渍 12 h,过滤,用去离子水洗涤至中性,得到的滤饼在 383 K 下干燥 5 h,823 K 下焙烧 5 h。

### 2.2 催化剂的性能评价

催化剂分解废水中 THF 的性能评价在固定床微反应器(天津先权仪器有限公司生产的 WFSM-3060 型多相催化实验装置)中进行,不锈钢反应器内径为 8 mm,在固定床反应器等温区内加入 2 g Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(M:Mg、La、Ce)催化剂。反应前,催化剂在纯氢气气氛(99.99%氢气流量为 50 mL/min)中,以 2 K/min 的速率从室温升至 723 K,恒温还原 2 h,还原结束后冷却至室温,用氩气吹净反应系统中残留的氢气,再以 5 K/min 的速率升至设定的反

应温度。调节系统压力到高于该反应温度下反应液的饱和蒸气压,保持反应物在液相。反应液(质量分数为 5%)经微量泵注入反应器,反应温度为 523 K,反应压力为 4.5 MPa(反应压力与反应温度相对应,保证反应在液相状态下进行),混合液体的空速(LHSV)为 4.8 h<sup>-1</sup>(液体的空速为反应物混合液的体积进料速率与所述催化剂在反应器中的堆积体积的比值),反应器出口的产物经气液分离后,气相产物由在线气相色谱仪(福立 9790 型)用 TCD 检测器分析,液相产物由气相色谱仪(岛津 GC-14B 型)用 FID 进行分析。

### 2.3 催化剂表征

利用 Thermo ARL SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪进行催化剂物相表征,功率为 45 kV×40 mA, Cu K $\alpha$  辐射,固体探测器,扫描速率为 5°/min,扫描范围为 20~80°。

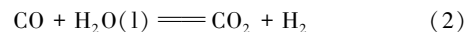
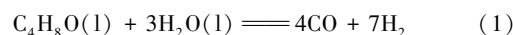
程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)实验在自制程序升温还原装置上进行,称取样品 200 mg 放置在内径为 7 mm 的石英管中,纯氢作还原气,流速为 20 mL/min,从 323 K 升至 1 073 K,使用 TCD 检测器测定耗氢量。

利用 Quantachrome NOVA 21000e 型物理结构分析仪测定催化剂的比表面积和孔结构。称取一定量的催化剂样品,在 473 K 下和真空(小于 0.1 MPa)脱气 6 h 处理后,在液氮温度下进行氮气吸附-脱附测定。

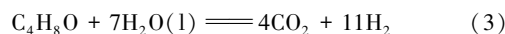
## 3 结果与分析

### 3.1 THF 催化降解反应的热力学分析

THF 催化降解制氢反应历程如下:



总反应方程式如下:



标准摩尔反应焓、标准摩尔反应吉布斯自由能及标准平衡常数计算式分别为<sup>[9]</sup>:

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta_f H_{m,i}^\circ(T) \quad (4)$$

$$\Delta_r G_m^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta_f G_{m,i}^\circ(T) \quad (5)$$

$$\ln K^\circ = -[\Delta_r G_m^\circ(T)]/RT \quad (6)$$

参与化学反应的任意组分的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能由文献[10-11]中查得,如表 1 所示。

表 1 各组分的标准摩尔生成焓和标准摩尔生成吉布斯自由能

化合物	$\Delta_f G_m^\circ /$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_f H_m^\circ /$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$a$	$b \times 10^3$	$c \times 10^6$
CO	-137.27	-110.52	26.54	7.68	—
H <sub>2</sub>	0	0	29.06	-0.84	2.01
CH <sub>4</sub>	-50.79	-74.78	14.32	74.66	-17.44
H <sub>2</sub> O(l)	-237.19	-285.84	—	—	—
H <sub>2</sub> O(g)	-228.60	-241.83	30.00	10.86	—
THF	-83.93	-216.27	—	—	—

真实气体不同温度下的标准摩尔生成焓为:

$$\Delta_f H_m^\circ(T) = a + bT + cT^2$$

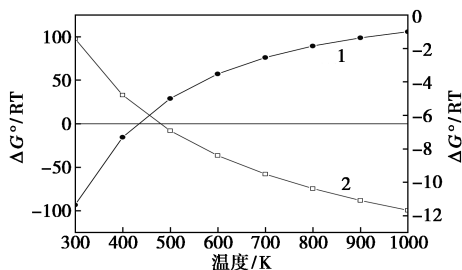
推导得:

$$\Delta_r H_m^\circ(T) = \Delta H_0^\circ + \Delta aT + 1/2\Delta bT^2 + 1/3\Delta cT^3 \quad (7)$$

$$\ln K^\circ(T) = -\Delta H_0^\circ/RT + (\Delta a/R)\ln T +$$

$$(\Delta b/2R)T + (\Delta c/6R)T^2 + I \quad (8)$$

根据 298 K 下算得的标准摩尔反应焓和标准平衡常数,代入式(7)和式(8)求得  $\Delta H_0^\circ$  和  $I$ , 然后根据式(8)求得不同温度下反应式(1)和式(2)的标准平衡常数,如图 1 所示。



1—水汽转化反应;2—THF 降解反应

图 1 THF 催化降解反应和水汽变换反应的热力学计算图

由图 1 可知,CO 水汽转化反应在 300~1 000 K 范围内都能自发进行,THF 的催化降解制氢反应(产物为 CO 和 H<sub>2</sub>)在温度大于 480 K 时也能自发进行。因此,当反应温度大于 480 K 时,THF 催化降解制氢反应(产物为 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>)在热力学上是可行的。随着温度的升高,式(1)反应的吉布斯自由能减少,高温有利于此反应的发生;然而随着温度的升高,式(2)吉布斯自由能增大,高温有利于 CO 甲烷化反应的发生,因此对于总反应式(3)而言,温度对 THF 转化率和氢气选择性的有较大影响。此外,为了获得较高的氢气选择性,要求催化剂具有强 C—C 键断裂能力、强水汽变换能力和弱甲烷化能力。文

献[12-13]中报道,第Ⅷ族过渡金属元素表现出较强的断裂 C—C 键的能力。Sinfelt 等<sup>[14-15]</sup>对不同金属(Ni、Pd、Pt、Ru、Rh 等)负载型催化剂 C—C 键断裂催化活性、水汽转化能力以及甲烷化的活性进行了一系列的研究,发现金属 Pt、Pd、Ni 表现出较高的水相重整制氢活性。Pt、Pd 金属的较高价格使得水相重整反应的大规模应用受到限制,因此笔者选择 Ni 基催化剂,用 Mg、La、Ce 等金属对载体进行改性,在 523K 下考察载体改性对 Ni 基催化剂催化分解 THF 性能的影响。

### 3.2 载体改性对催化剂活性的影响

在反应温度为 523K、压力为 4.5 MPa、液体空速(LHSV)为 4.8 h<sup>-1</sup>条件下,考察 Ce、La、Mg 金属氧化物的添加对 Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化降解 THF 制氢性能的影响,实验结果如表 2 所示。

表 2 载体改性对 THF 降解制氢反应的影响

	催化剂			
	Ni/ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/ CeO <sub>2</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni/ MgO- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
THF 转化率/%	73.1	82.4	97.1	95.8
氢气产率/(μmol·min <sup>-1</sup> )	23.4	20.6	34.5	36.8

从表 2 可以看出,以 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体的 Ni 基催化剂,添加助剂 Ce、La、Mg 后,THF 转化率分别提高了 12.7%、32.8% 和 31.0%。同时,添加助剂 La、Mg 后,氢气产率也分别提高了 47.4% 和 57.3%,而对于助剂 Ce,氢气产率低于不添加助剂时的水平。原因是由于 Ce、La、Mg 的添加引起催化剂物理结构、物相组成、酸碱性以及金属和载体之间的作用力等发生变化,从而影响催化剂催化降解 THF 制氢活性。

### 3.3 催化剂表征

#### 3.3.1 BET 分析

载体改性前后及负载 30% Ni 催化剂的物理结构参数如表 3 所示。

表 3 载体及催化剂的物理结构参数

催化剂	$S_{\text{BET}} /$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$V_{\text{pore}} /$ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$D_{\text{pore}} /$ nm
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180.7	1.04	18.7
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121.9	0.39	10.4
CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	127.2	0.43	12.6

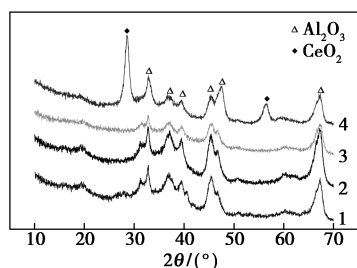
续表

催化剂	$S_{BET}/$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_{pore}/$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_{pore}/$ nm
MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	127.6	0.53	13.5
30% Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	148.3	0.47	10.3
30% Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116.7	0.33	9.2
30% Ni/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121.3	0.40	10.7
30% Ni/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	118.4	0.40	11.0

从表 3 中可以看出,与未改性的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体相比,复合载体的比表面积有所下降,孔容和孔径也相应缩小。这是由于 La、Mg 浸渍在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面,使得部分孔道直径减小<sup>[16-18]</sup>。而对于助剂 Ce, CeO<sub>2</sub> 易与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生团聚引起载体孔结构的坍塌,从而导致载体比表面积下降<sup>[19]</sup>,但适量 Ce 的添加可以预防载体在焙烧过程中发生团聚现象<sup>[20]</sup>。与 M-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体相比,负载 30% Ni-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的比表面积、孔容和孔径都有所下降,这是由于负载量过大引起的。

### 3.3.2 XRD 分析

不同载体的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,La、Mg 改性的载体与未改性的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的物相组成相同,分别在  $2\theta$  为 32.6、37.4、39.7、45.3、46.8° 和 66.7° 处出现  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 特征衍射峰,并没有出现 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaAlO<sub>3</sub>、MgO 或 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等物相的特征衍射峰,说明 La、Mg 氧化物高度分散于催化剂表面。CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体在  $2\theta$  为 28.6° 和 56.3° 处出现 CeO<sub>2</sub> 特征衍射峰,说明催化剂表面有 CeO<sub>2</sub> 微晶颗粒生成,从而降低催化剂降解 THF 制氢活性,这与实验结果一致。

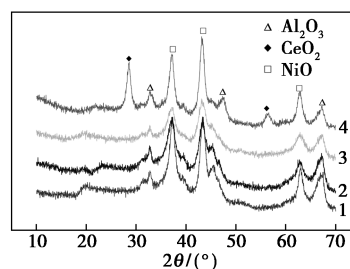


1— $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 2 不同载体的 XRD 图谱

Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M 为 La、Ce、Mg) 催化剂的 XRD 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均在  $2\theta$

为 37.0、43.6、63.1° 处出现 NiO 的特征衍射峰,在  $2\theta$  为 32.7、45.5° 和 67.0° 处出现  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰, Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂除了 NiO 和  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰外,还在  $2\theta$  为 28.6° 和 56.3° 处出现 CeO<sub>2</sub> 特征衍射峰,而且 NiO 的特征衍射峰较 Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂尖锐,说明 Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 NiO 分散度较差, NiO 的晶粒度较大,在相同的比表面积情况下,活性位数目就较少,所以 La、Ce、Mg 改性 Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化降解 THF 制氢活性最差,这与实验结果一致。Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中 NiO 的特征衍射峰最为宽泛,说明 NiO 在催化剂表面分散性最好,因此,在催化降解 THF 制氢反应中 THF 转化率最高,这与实验结果一致。



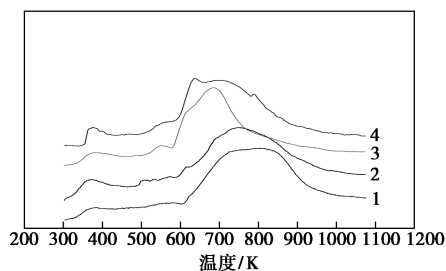
1—Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 3 Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M 为 Mg、La、Ce) 催化剂的 XRD 图谱

### 3.3.3 催化剂的还原性能分析

Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M 为 La、Ce、Mg) 催化剂的 H<sub>2</sub>-程序升温还原 (TPR) 结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,未改性的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂出现了 2 个还原峰,峰顶温度分别为 374 K 和 818 K,其中低温峰归属于与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体无相互作用的 NiO 还原峰,在 818 K 处出现的宽峰应归属于与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体发生弱相互作用的 NiO 还原峰<sup>[21]</sup>。由此可知, Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中的镍主要以 NiO 形式存在,并没有与载体发生强相互作用形成 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相,这与催化剂的 XRD 表征结果一致。添加助剂 Mg 后,催化剂中 NiO 与载体的相互作用减弱, NiO 的 2 个还原峰都向低温移动,而且 374 K 处峰面积略有增加,相应地 818 K 处峰面积略有减少,说明 Mg 的添加增加了与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体无相互作用的 NiO 数目。与未改的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂相比, Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的还原峰数目发生了变化,除了 NiO 的 2 个还原峰外,在 552 K 和 614 K 附近出现了 2 个肩峰,

说明 Ce 的添加改变了 NiO 与载体的作用方式,而且 NiO 与  $\text{CeO}_2$  也发生了明显的相互作用<sup>[15]</sup>。同时,Ce 的添加也减弱了 NiO 与载体的相互作用。从 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 TPR 曲线可以看出,除了 372 K 和 708 K 两处 NiO 的 2 个还原峰外,在 635 K 附近处出现了 1 个肩峰,这是由于 NiO 与 La 发生了明显的相互作用,其作用弱于 NiO 与  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体的相互作用。



1—Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
4—Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 4 Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M:La, Ce, Mg)  
催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图谱

## 4 结论

(1) 催化剂载体对负载型 Ni 催化剂的制氢活性有着重大的影响,助剂(La、Ce、Mg)的添加直接影响催化剂的结构、Ni 的分散度以及 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的作用方式等。

(2) Ce 的添加改变了 NiO 与载体的作用方式,同时减弱了 NiO 与载体的相互作用,而且 NiO 与 CeO<sub>2</sub> 也发生了明显的相互作用,但是降低了 Ni 的分散度。Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂提高 THF 转化率的原因是由于 Ni-Ce 的相互作用提高了催化剂对水的吸附能力。

(3) Mg 的添加也减弱了 NiO 与载体的相互作用。La 的添加不仅减弱了 NiO 与载体的相互作用,而且增加了 Ni 的分散度。因此, Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 THF 催化降解制氢活性也得到了提高。

(4) THF 降解制氢反应在热力学上是可行的,具有强 C—C 键断裂能力、强水汽变换能力和弱甲烷化能力的催化剂有利于此反应。

## 参考文献

[1] 魏国玉,侯艺林.芬顿氧化法处理聚四氢呋喃生产废水的研究[J].中氮肥,2018,7(4):61-63.

[2] 王一鸣,李长峰.聚四氢呋喃生产废水处理的研究[J].氮肥与合成气,2017,6(45):5-6.

[3] 孙晓群,冯玉杰,蔡伟民,等.废水中难降解有机物的高级氧化技术[J].化工环保,2001,21(5):264-268.

[4] 张晖,刘芳,张建华,等.超声强化高级氧化技术降解水中有机污染物的研究进展[J].化工环保,2007,27(6):491-496.

[5] 粟勇田,赵倩,唱军,等.湿式氧化法预处理四氢呋喃生产废水[J].化工环保,2010,10(2):121-124.

[6] 陈艺阳,张一波,王业青.预处理厌氧组合工艺处理四氢呋喃生产废水[J].上海环境科学,2016,35(4):179-184.

[7] 孔令鸟,马磊,卢春山,等.Sn 改性 Raney Ni 催化分解 N,N-二甲基甲酰胺的研究[J].高校化学工程学报,2010,24(2):214-220.

[8] 李小年,孔令鸟,项益智,等.一种催化降解有机废水制氢的资源化技术[J].中国科学 B 辑,2008,38(9):816-823.

[9] Davda R R, Shabaker J W, Huber G W, et al. Aqueous-phase reforming of ethylene glycol on silica-supported metal catalysis[J]. Appl Catal B, 2003, 43(1):13-26.

[10] 胡英,吕瑞东,刘国杰,等.物理化学[M].北京:高等教育出版社,1999.

[11] 马沛生.有机化合物实验物性数据手册[M].北京:化学工业出版社,2006.

[12] Shabaker J W, Davda R R, Huber G W, et al. Aqueous-phase reforming of methanol and ethylene glycol over alumina-supported platinum catalysts[J]. J Catal, 2003, 215(2):344-352.

[13] Huber G W, Shabaker J W, Dumesic J A. Raney Ni-Sn catalyst for H<sub>2</sub> production from biomass-derived hydrocarbons[J]. Science, 2003, 300(5628):2075-2077.

[14] Kabyemela B M, Adschiri T, Malaluan R M, et al. Kinetics of glucose epimerization and decomposition in subcritical and supercritical Water[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(5):1552-1558.

[15] Kabyemela B M, Adschiri T, Malaluan R M, et al. Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical Water: Detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics[J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(8):2888-2895.

[16] Bettman M, Chase R E, Otto K, et al. Dispersion studies on the system La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. J Catal, 1989, 117(2):447-461.

[17] Jiang D, Zhao B, Xie Y, et al. Structure and basicity of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported MgO and its application to mercaptan oxidation[J]. Appl Catal A: Gen, 2001, 219(1):67-68.

[18] Damiadova S, Perez C A, Schmal M, et al. Characterization of ceria-coated alumina carrier[J]. Appl Catal A: Gen, 2002, 234(1-2):271-282.

[19] Piras A, Colussi S, Trovarelli A, et al. Structural and morphological investigation of ceria-promoted Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under severe reducing/oxidizing conditions[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(3):1110-1118.

[20] Richardson J J, Lei M, B Turk, et al. Reduction of model steam reforming catalysts: NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Appl Catal A: Gen, 1994, 110(2):217-237.

[21] 杨咏来,徐恒泳,李文钊. CeO<sub>2</sub> 和 Pd 在 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中的助剂作用[J].物理化学学报,2002,18(4):321-325. ■