

# Ni 掺杂的 Pd/CNT 催化聚苯乙烯加氢反应研究

刘振宇<sup>1</sup>, 郭欣荣<sup>2</sup>, 刘平<sup>2</sup>, 孙中华<sup>2</sup>, 王 钊<sup>2</sup>, 何明阳<sup>2</sup>, 钱俊峰<sup>2\*</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司茂名分公司研究院, 广东 茂名 525021;

2. 江苏省绿色催化材料与技术重点实验室, 常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:**制备了一系列 Ni 掺杂的 Pd/CNT 催化剂 (Ni-Pd/CNT), 通过 XRD、BET、TEM、H<sub>2</sub>-TPR、XPS 等手段对其进行表征, 并考察了其在聚苯乙烯 (PS) 加氢中的催化性能。结果表明, Ni 的加入提高了 Pd 的分散度, 起到了协同催化的作用, 大幅度提高了 Pd/CNT 的催化活性和链长保留率。Ni-Pd/CNT 催化剂的最佳制备条件为: 5% Pd, 5% Ni, 400℃ 焙烧 4 h, 350℃ 碳化 2 h; Ni-Pd/CNT 催化 PS 加氢的最佳反应条件为反应温度 160℃、反应压力 6 MPa、反应时间 8 h、催化剂质量分数 10%, 此时, PS 的转化率达 98.6%, 同时链长保留率达 89.3%。Ni 掺杂的 Pd/CNT 催化剂活性的提高缩短了反应时间, 有效减少了分子链的断裂, 且催化剂具有良好的稳定性。

**关键词:** 聚苯乙烯; 催化加氢; Pd; Ni; 碳纳米管

**中图分类号:** TQ320.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)12-0148-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.028

## Hydrogenation of polystyrene over Ni-doped Pd/CNT catalyst

LIU Zhen-yu<sup>1</sup>, GUO Xin-rong<sup>2</sup>, LIU Ping<sup>2</sup>, SUN Zhong-hua<sup>2</sup>, WANG Xing<sup>2</sup>,

HE Ming-yang<sup>2</sup>, QIAN Jun-feng<sup>2\*</sup>

(1. The Research Institute, Sinopec Maoming Petrochemical Company, Maoming 525021, China;

2. Jiangsu Key Laboratory of Green Catalytic Materials and Technology, School of Petrochemical Technology, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** A series of Ni-doped Pd/CNT catalysts (Ni-Pd/CNT) are prepared, and characterized by means of XRD, BET, TEM, H<sub>2</sub>-TPR and XPS. Their catalytic performances are evaluated through the hydrogenation of polystyrene. The results show that the addition of Ni improves the dispersion of Pd, plays a synergistic role in catalysis, and greatly improves the catalytic activity and chain length retention rate of Pd/CNT. The optimal preparation conditions for Ni-Pd/CNT catalyst are determined as follows: the contents of both Pd and Ni are 5%, the calcination has performed at 400°C for 4 h, and the carbonization has performed at 350°C for 2 h. The optimal reaction conditions for the hydrogenation of polystyrene over the prepared Ni-Pd/CNT catalyst are obtained as follows: the dosage of Ni-Pd/CNT catalyst is 10%, and the reaction has carried out at 160°C and 6 MPa for 8 h. The conversion of polystyrene reaches 98.6%, and the chain length retention rate reaches 89.3% under the optimal reaction conditions. The promoting effect of Ni helps to shorten the reaction time, and effectively reduce the breakage of molecular chains. Ni-Pd/CNT catalyst also shows a good stability.

**Key words:** polystyrene; catalytic hydrogenation; Pd; Ni; carbon nanotubes

聚苯乙烯 (PS) 是五大通用塑料之一<sup>[1]</sup>, 具有易着色、耐化学腐蚀、热绝缘性好、应用广泛等特点。但是, PS 耐热性差、抗冲击强度低、性脆易断裂, 目前仅限于低端产品应用, 并可能被更廉价的聚丙烯取代。如果将 PS 的苯环加氢成环己烷, 则可有效提高其玻璃化转变温度、力学性能、耐热性能等。且得到的加氢产品密度和吸水性更低, 有望应用于更高端的航空航天、光学材料、电子通讯等领域<sup>[2]</sup>。

PS 高效加氢制备聚环己烷基乙烯 (PCHE) 的关键是催化剂。目前, 用于 PS 加氢的催化剂分为均相和非均相<sup>[3]</sup>。均相催化剂的优势在于其活性中心性质相对均一、反应条件比较温和、催化活性较

高且反应机理比较明确。但均相催化剂体系存在明显不足: ①加氢反应结束后, 很难将催化剂与反应产物完全分离, 少量催化剂仍保留在产物内; ②制备均相催化剂时通常使用到过渡金属的有机化合物, 该类化合物价格昂贵。非均相催化剂是与反应物和产物不相同的相。在反应结束后, 能够通过较为简便的操作提取反应产物的同时收集催化剂, 以便于催化剂可以重复使用。另外, 对于高温或高压的反应条件, 非均相催化剂的耐受性更强。在加氢反应中, 非均相催化剂所用的金属较多, 如 Ni、Ru、Pd、Rh、Al、Cu 以及钨系金属<sup>[4-5]</sup>。然而, 非均相催化剂活性位暴露及与反应物接触程度有限, 反应速率较

收稿日期: 2022-06-13; 修回日期: 2022-10-09

基金项目: 中石化总部科技开发项目 (421103-8)

作者简介: 刘振宇 (1987-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向为有机化工, liuzheny.mms@ sinopec.com; 钱俊峰 (1980-), 男, 博士, 教授, 研究方向为精细石油化工及清洁化生产, 通讯联系人, qianjunfeng@ cczu.edu.cn。

慢<sup>[6-7]</sup>。负载型贵金属是研究较多的一类 PS 加氢催化剂,包括不同载体负载的 Pd/BaSO<sub>4</sub><sup>[8]</sup>、Pt/SiO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>、Ru PVP/SiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[10]</sup>等。与小分子加氢不同,聚合物大分子一般黏度较高,无法进入催化剂孔道进行反应。因此,催化剂载体的选择是影响其活性的重要因素。一般情况下选择较大外表面积的载体有利于 PS 分子的吸附、加氢及脱附。

碳纳米管(CNT)为一维纳米结构,其外比表面积大、耐酸碱、硬度高,是理想的金属催化剂载体<sup>[11-12]</sup>。李晨阳等<sup>[13]</sup>以 CNT 为载体制备了负载型 Pd 催化剂并用于 PS 的加氢反应,获得了优异的加氢活性且链长保留率也较其他载体高。然而,在已研究的 Pd/CNT 催化 PS 加氢反应体系中,催化剂的用量均较高,通常达到甚至高于 100%。若要使催化剂用量降下来,则要进一步提高催化剂的活性。笔者在 Pd/CNT 催化剂中引入第 2 种金属 Ni,考察了催化剂制备条件及反应条件对催化活性及选择性的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

称取 0.087 7 g PdCl<sub>2</sub> 置于 5.4 g 水中搅拌混合均匀,加入 0.164 g 硝酸镍,再缓慢滴加少量 HCl 辅助溶解。将该溶液缓慢滴加至 1 g CNT 中,晾干后置于 105℃ 烘箱内干燥过夜。将干燥的粉末置于坩埚中并移入马弗炉,在 400℃ 下焙烧 4 h,降至室温。然后将样品置于管式炉内,通入 N<sub>2</sub>,以 2℃/min 的速率升温至 350℃,并保持 2 h。结束后待温度冷却停止通气,取出制备得到的催化剂记作 Ni-Pd/CNT。固定 Pd 的负载量,改变镍的负载量获得不同 Pd/Ni 质量比的催化剂。

### 1.2 催化剂表征

样品的 N<sub>2</sub>-吸脱附分析在美国麦克仪器 ASAP 2460 孔径分析仪上进行,测试前将试样于 150℃ 下预处理 2 h。X-射线衍射(XRD)分析在日本理学 Rigaku D/max 2500 型 X-射线粉末衍射仪上测试,CuKα 射线,衍射角 2θ 为 10~80°,12°/min 进行扫描,电流为 100 mA,电压为 40 kV。透射电子显微镜(TEM)分析在日本电子株式会社 JEM-1400plus 透射电子显微镜上进行,取少量试样溶于酒精中,超声分散,取 1~2 滴溶液于铜网上,晾干后测试。H<sub>2</sub>-程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)在美国麦克仪器 AutoChem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪上测试,以 10℃/min 速率升温到 300℃,Ar 气流(50 mL/min)

吹扫 2 h,停止加热,待温度降至 50℃ 时,通入 10% H<sub>2</sub>/Ar 混合气(50 mL/min),基线平稳后,以 10℃/min 的速率将样品加热至 450℃ 脱附,记录脱附曲线。X 射线光电子能谱分析(XPS)在 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪上进行。激发源为 Al-Kα(1486.8 eV),背景真空度为 5.0×10<sup>-5</sup> Pa,以不定碳 C1s=284.80 eV 为标准进行核电校正。

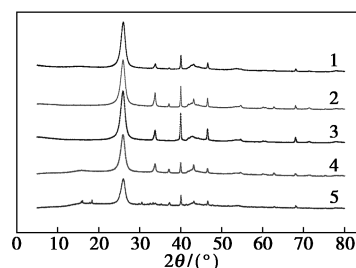
### 1.3 PS 加氢反应测试

在自制高压反应釜中加入 1 g PS、0.1 g 催化剂和 50 mL 溶剂,用氮气置换釜内空气 3 次后充入氢气。温度和压力升至设定值后计时。反应结束后,取出高压釜冷却至室温,卸压开釜。将溶液取出后离心,析出上层清液,加入过量的乙醇搅拌至胶液变白,析出的产物在 60℃ 烘箱中干燥。PS 的转化率通过紫外-可见分光光度计测定。分子质量通过凝胶渗透色谱(PROMINENCE LC-20A)测试。称取样品,加入到色谱级四氢呋喃流动相中,设定柱温为 40℃,流速为 0.6 mL/min,以窄分布聚苯乙烯作为分子质量标准物质,计算样品的相对分子质量及其分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

不同钯镍质量比的 Ni-Pd/CNT 的 XRD 图如图 1 所示。



1—3:1;2—2:1;3—1:1;3—1:2;3—1:3

图 1 不同钯镍质量比的 Ni-Pd/CNT 的 XRD 图

由图 1 中可以看出,所有样品在 2θ 为 26.5° 处有明显宽峰,为 CNT 的石墨(002)的衍射峰。在 2θ 为 36.1、43.3° 处都有显著的衍射峰,分别为 Ni(114)和 Ni(205)晶面,说明 Ni 已被成功引入 Pd/CNT 催化剂。2θ 为 40.0、46.5、67.9° 处的衍射峰分别为单质 Pd 的(111)、(200)、(220)晶面。对比发现,Ni 掺入量较高(Pd/Ni 质量比为 1:2 和 1:3)时,Pd 的衍射峰强度较小,说明 Ni 的引入可以促进 Pd

粒子的分散。

研究催化剂比表面积、孔容以及孔体积对催化剂活性的影响,对不同 Ni 含量的 Pd-Ni/CNT 进行孔结构参数分析,结果如表 1 所示。

表 1 不同钯镍质量比的 Ni-Pd/CNT 的比表面积与孔体积

钯镍质量比	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
无镍	149	0.7
3:1	140	0.7
2:1	142	0.7
1:1	160	0.9
1:2	152	0.9
1:3	123	0.7

从表 1 中可以看出,将不同质量分数的 Ni 掺入到 Pd/CNT 中,其比表面积均可维持在较高的数值。只是当 Ni 掺入质量分数过大时,比表面积略有下降。当 Ni 与 Pd 的负载量相同,都为 5% 时, Ni-Pd/CNT 的比表面积达到最大为 160 m<sup>2</sup>/g, 孔容达到 0.9 cm<sup>3</sup>/g。

不同钯镍质量比的 Ni-Pd/CNT 催化剂的 TEM 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着 Ni 掺入量

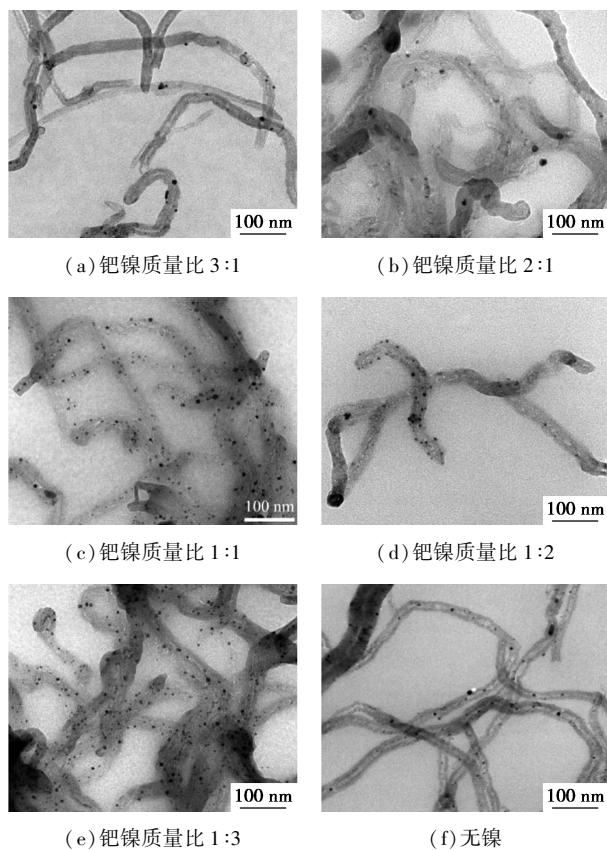
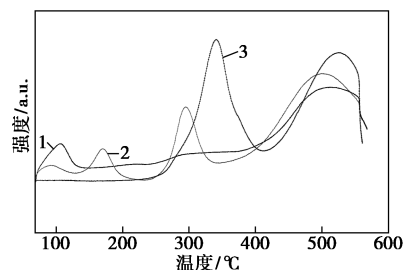


图 2 不同钯镍质量比的 Ni-Pd/CNT 催化剂的 TEM 图

的增加,金属粒子在 CNT 外表面分散得更小且更加均匀。这与 XRD 分析结果相一致,说明 Ni 的引入促进了 Pd 在 CNT 表面的分散。

催化剂 Pd/CNT、Ni/CNT 和 Ni-Pd/CNT 的 H<sub>2</sub>-TPR 图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,未加助剂 Ni 的 Pd/CNT 催化剂分别在 120℃ 和 510℃ 处出现 2 个明显的还原峰;Ni/CNT 在 350℃ 和 530℃ 的较高温度处出现 2 个较大的还原峰。Ni 掺杂的 Pd 催化剂 Ni-Pd/CNT 在 190、305℃ 和 495℃ 处出现多个还原峰。显然,双金属的还原峰并不是 2 种单金属还原峰的简单叠加,其峰的强度与位置都发生了明显的变化,说明钯和镍之间存在着一定的作用力。这种作用力正是 Ni 促进 Pd 分散的原因。

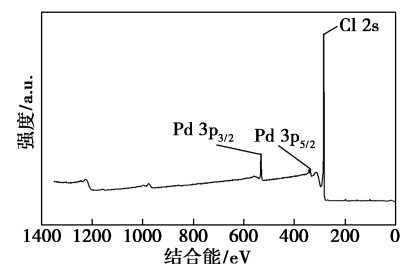


1—Pd/CNT; 2—Ni-Pd/CNT; 3—Ni/CNT

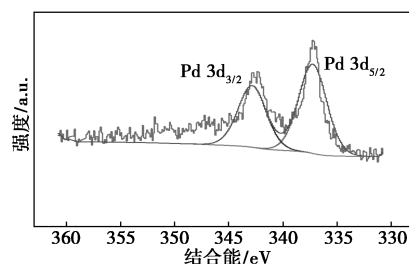
图 3 Pd/CNT、Ni-Pd/CNT 和 Ni/CNT 的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

为了分析催化剂中 Pd 和 Ni 的价态,通过 XPS 对催化剂进行表征分析,结果如图 4 所示。

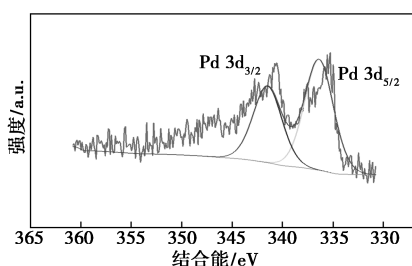
由图 4 中可以看出,催化剂 Pd/CNT 和 Ni-Pd/CNT Pd 的 3d 峰的峰型一致。从图 4(b) 中可以看出,钯的结合能 337.5 eV 和 343.2 eV 对应 Pd<sup>2+</sup>。



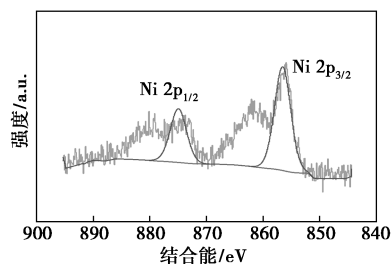
(a) Pd/CNT 的 XPS 全谱图



(b) Pd/CNT 的 Pd 3d XPS 谱图



(c) Ni-Pd/CNT 的 Pd 3d XPS 谱图



(d) Ni-Pd/CNT 的 Ni 3d XPS 谱图

图 4 Pd/CNT 与 Ni-Pd/CNT 催化剂的 XPS 谱图由图 4(c) 中可以看出, 钯的结合能 336.3 eV 和 342.3 eV 分别对应  $\text{Pd}^{2+}$  和  $\text{Pd}^0$ 。与纯 Pd/CNT 相比, 催化剂 Ni-Pd/CNT 中的钯元素的结合能有稍许偏移, 说明钯与镍的复合并不是简单的物理混合, 两者发生了作用, 这与  $\text{H}_2$ -TPR 分析结果一致。从图 4(d) 中可以看出, Ni 的结合能为 856.1 eV 和 874.0 eV, 对应  $\text{Ni}^{2+}$ 。

## 2.2 催化剂性能

### 2.2.1 Ni-Pd/CNT 加氢性能

PS 原料取自湛江新中美化工有限公司, 其平均分子质量均为  $11.2 \times 10^4$  g/mol, 重均分子质量为  $21.0 \times 10^4$  g/mol。不同热处理条件制备的 Ni-Pd/CNT 与 Pd/CNT 催化 PS 加氢活性如表 2 所示。

表 2 Ni-Pd/CNT 与 Pd/CNT 催化 PS 加氢活性对比

催化剂	PS 转化率/%	热处理条件
Pd/CNT	52.5	$\text{H}_2$ 中 350℃ 焙烧 2 h
Ni-Pd/CNT	61.2	$\text{H}_2$ 中 350℃ 焙烧 2 h
Pd/CNT	55.5	$\text{N}_2$ 中 350℃ 焙烧 2 h
Ni-Pd/CNT	86.8	$\text{N}_2$ 中 350℃ 焙烧 2 h
Ni/CNT	49.7	$\text{N}_2$ 中 350℃ 焙烧 2 h

注: 反应条件: PS 质量为 1 g, 10% 催化剂, 搅拌速度为 400 r/min, 温度为 160℃, 压力为 6 MPa, 反应时间为 4 h。

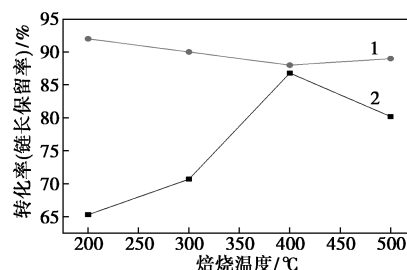
从表 2 中可以看出, 加入助剂 Ni 后, 在  $\text{H}_2$  气氛下 350℃ 处理 2 h 制备的催化剂催化 PS 加氢的转化率由 52.5% 升高到 61.2%。值得注意的是, 将制备催化剂的处理气氛由  $\text{H}_2$  换成  $\text{N}_2$  后, PS 转化率由 55.5% 升高到 86.8%。单金属 Ni/CNT 经  $\text{N}_2$  热处

理后催化 PS 加氢的转化率为 49.7%, 说明 Ni 对 PS 加氢也有较好的催化作用。可见, Ni-Pd/CNT 的活性的提高是 Ni 与 Pd 双金属协同催化作用的结果。

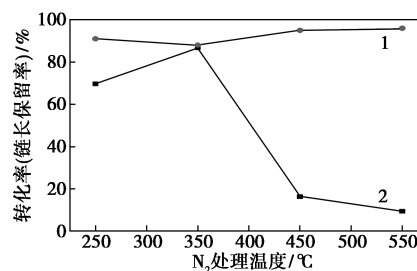
### 2.2.2 催化剂制备条件的影响

#### (1) 焙烧温度及 $\text{N}_2$ 处理温度

通过焙烧, 催化剂中易挥发的组分能够被除掉, 并且对孔结构、晶型与分散度等有一定的影响, 能够使催化剂具有更加稳定的性质。焙烧温度、 $\text{N}_2$  处理温度对 Ni-Pd/CNT 催化 PS 加氢活性的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出, PS 加氢转化率随着催化剂焙烧温度的提高而升高。焙烧温度为 400℃ 时转化率达到最高值 86.8%, PCHE 分子链长保留率为 80%; 继续升高焙烧温度, 反应转化率降低, 这是由于金属 Pd、Ni 在高温焙烧中出现烧结, 催化剂活性降低。在  $\text{N}_2$  处理过程中, 温度低于 350℃ 时, PS 加氢转化率随着处理温度的升高逐渐增加。在 350℃ 时, PS 转化率达到最高值; 继续升高处理温度到 450℃, 转化率大幅度降低, 这也是高温金属团聚造成的。因此, 选择催化剂焙烧温度为 400℃、 $\text{N}_2$  处理温度为 350℃。



(a) 焙烧温度的影响

(b)  $\text{N}_2$  处理温度的影响

1—PS 转化率; 2—PCHE 链长保留率

图 5 焙烧温度、 $\text{N}_2$  处理温度对 Ni-Pd/CNT 催化 PS 加氢活性的影响

注: 反应条件: PS 质量为 1 g, 催化剂质量分数为 10%, 搅拌速度为 400 r/min, 反应温度为 160℃, 反应压力为 6 MPa, 反应时间为 4 h。

#### (2) Ni 掺入量

Ni 掺入量对 Ni-Pd/CNT 催化 PS 加氢性能的影响如表 3 所示。

表 3 钯镍质量比对 Ni-Pd/CNT 催化 PS 加氢活性的影响

钯镍质量比	转化率/%	PCHE 链长保留率/%
3:1	60.3	89
2:1	62.2	87
1:1	86.8	80
1:2	78.4	83
1:3	77.5	85

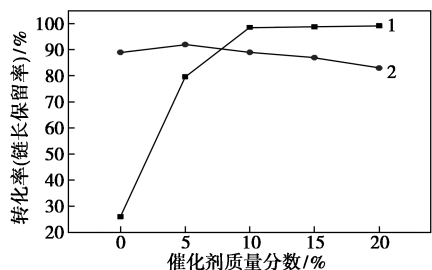
注:反应条件:PS 质量为 1 g, 催化剂质量分数为 10%, 搅拌速度为 400 r/min, 反应温度为 160℃, 反应压力为 6 MPa, 反应时间为 4 h。

由表 3 中可以看出,随着金属 Ni 质量分数的增加,PS 转化率先升高后降低。催化剂活性的升高是因为 Ni 的掺入提高了 Pd 的分散度,增加了活性位的数量。但是当 Ni 掺入量过高时(钯镍质量比为 1:2~1:3),催化剂的比表面积下降,使得有效吸附位降低,催化活性下降。当钯镍质量比为 1:1 时,PS 转化率达到最高 86.8%,此时 PCHE 链长保留率为 80%。

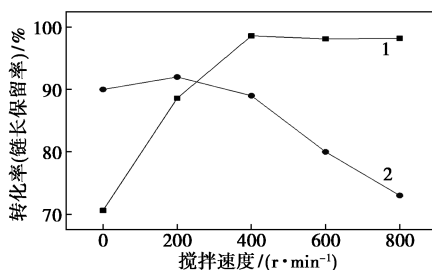
2.2.3 催化剂反应条件的影响

(1) 催化剂质量分数、搅拌速度

Ni-Pd/CNT 质量分数和搅拌速度对催化 PS 加氢活性的影响如图 6 所示。



(a) 催化剂质量分数的影响



(b) 搅拌速度的影响

1—PS 转化率;2—PCHE 链长保留率

图 6 Ni-Pd/CNT 质量分数和搅拌速度对催化 PS 加氢活性的影响

注:反应条件:PS 质量为 1 g, 反应温度为 160℃, 反应压力为 6 MPa, 反应时间为 8 h。

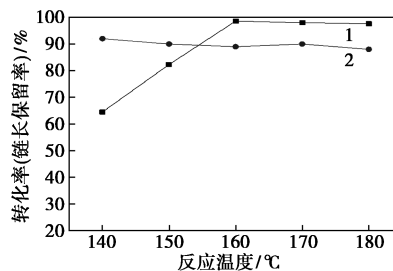
由图 6(a)中可以看出,在催化剂质量分数小于 10%时,随着催化剂质量分数的增加,PS 的转化率

快速增加。催化剂质量分数为 10%时,转化率达到 98.6%,继续增加催化剂质量分数到 20%,转化率没有显著变化。说明 10%的催化剂质量分数已经足够催化对应量的 PS 加氢。随着催化剂质量分数的增加,产物 PCHE 的链长保留率缓慢下降,说明较多的催化剂使得加氢产物过度反应,发生断裂。综合考虑,选择催化剂的质量分数为 10%,这远低于目前文献普遍报道的高于 100%的催化剂用量。

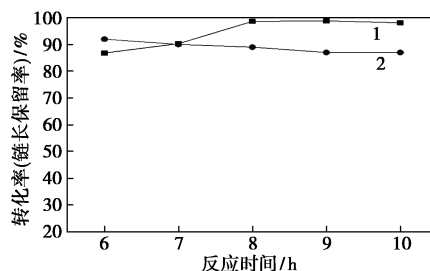
由图 6(b)中可以看出,在较低搅拌速度下,随着搅拌速度的增加,反应物和产物分子扩散加剧,使得 PS 转化率快速升高。当搅拌速度超过 400 r/min 时,继续增加搅拌速度则对 PS 加氢速率没有太大的影响,反而加快了产物分子的断裂。考虑目标产物的收率及链长,选择搅拌速度为 400 r/min。

(2) 反应温度、时间、压力

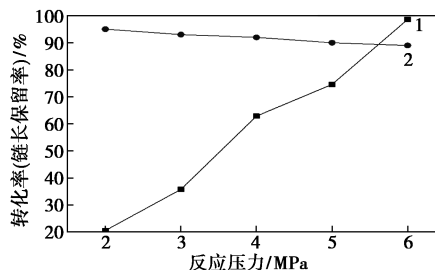
反应温度、时间、压力对 Ni-Pd/CNT 催化 PS 加氢活性的影响如图 7 所示。



(a) 反应温度的影响(6 MPa, 8 h)



(b) 反应时间的影响(160℃, 6 MPa)



(c) 反应压力的影响(160℃, 8 h)

1—PS 转化率;2—PCHE 链长保留率

图 7 反应温度、时间、压力对 Ni-Pd/CNT 催化 PS 加氢活性的影响

注:反应条件:PS 质量为 1 g, 催化剂质量分数为 10%, 搅拌速度为 400 r/min。

从图7中可以看出,随着反应温度的升高和反应时间的延长,PS的转化率开始时均呈快速增加趋势。当反应温度达到160℃、反应时间达到8h后,PS的转化率不再有明显变化。反应压力对催化活性的影响也是显著的,压力从2MPa到6MPa变化过程中,PS的转化率持续快速增加,从20%上升到98%。反应温度、反应时间和反应压力的增加使得产物PCHE的分子链长保留率持续缓慢下降。结果显示,160℃、6MPa、8h为较为适宜的反应工艺条件。

#### 2.2.4 催化剂的复用性能

Ni-Pd/CNT催化剂经离心回收后直接进行复用,结果如表4所示。由表4中可以看出,催化剂使用10次后,PS加氢转化率仍然保持在87%之上。使用10次后的催化剂经洗涤干燥后称重,催化剂质量损失约20%。由此推测Ni-Pd/CNT催化剂活性降低主要是由于多次实验过程中催化剂的损失造成的,说明该催化剂在PS加氢反应中具有较好的稳定性。

表4 Ni-Pd/CNT催化剂复用活性

重复次数	PS转化率/%	重复次数	PS转化率/%
1	98.6	6	90.3
2	96.9	7	89.0
3	94.4	8	88.2
4	92.7	9	87.6
5	91.5	10	87.2

注:反应条件:PS质量为1g,催化剂质量分数为10%,搅拌速度为400r/min,反应温度为160℃,反应压力为6MPa,反应时间为8h。

### 3 结论

制备了系列Ni掺杂的Pd/CNT催化剂(Ni-Pd/CNT)。结果表明,Ni的掺入提高了金属Pd在CNT表面的分散。催化剂Ni-Pd/CNT相较于Pd/CNT具有更好的催化活性,且能够有效地减少PS加氢产物的断链。考察Ni-Pd/CNT催化剂制备条件及催化PS加氢工艺条件,Ni-Pd/CNT催化剂最佳制备条件:5%Pd、5%Ni、400℃下焙烧4h,N<sub>2</sub>中350℃处理2h;Ni-Pd/CNT催化剂的最佳反应条

件:PS质量为1g、催化剂质量分数为10%、反应温度为160℃、反应压力为6MPa、搅拌速度为400r/min、反应时间为8h。此时,PS转化率为98.6%,产物PCHE分子链长保留率为89%。催化剂Ni-Pd/CNT在复用10次后仍维持较高活性,具有良好的稳定性。

### 参考文献

- [1] 林尚安,陆耘,梁兆熙.高分子化学[M].北京:科学出版社,2000:438-446.
- [2] Scheirs J,Priddy D B.Modern styrenic polymers:Polystyrenes and styrenic copolymers[M].Chichester,UK:John Wiley & Sons,2003.
- [3] Anna J,Huang S M.Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for selective hydrogenation of polystyrene block-polybutadiene-block-polystyrene thermoplastic elastomers[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,1998,37(4):1220-1227.
- [4] Lelias M A,Kooyman P J,Marley L,et al.Effect of NTA addition on the structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreating catalysts[J].Journal of Catalysis,2009,267(1):14-23.
- [5] Rana M S,Ram J,Gutierrez A,et al.Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent[J].Journal of Catalysis,2007,246(1):100-108.
- [6] Bussard A,Dooley K M.Polymer hydrogenation in pulsed flow systems with extrusion[J].Aiche Journal,2008,54(4):1068-1072.
- [7] 王晓莉.聚苯乙烯催化加氢制备氢化聚苯乙烯的基础研究[D].上海:华东理工大学,2010.
- [8] 韩凯悦.聚苯乙烯催化加氢制备聚环己烷基乙烯新型高分子材料的基础研究[D].上海:华东理工大学,2015.
- [9] Dennis A H,Stephen F H.Catalytic hydrogenation of polystyrene[J].Advanced Materials,2000,12(23):1855-1858.
- [10] 周宏勇,强明辉,李军章,等.磁性纳米钨催化剂的制备及对苯乙烯催化加氢的催化性能[J].高分子材料科学与工程,2011,27(11):73-80.
- [11] 房永彬.纳米碳管负载非晶态催化剂用于氯代硝基苯加氢的研究[D].杭州:浙江工业大学,2005.
- [12] Sahu J N,Acharya J,Meikap B C.Optimization of production conditions for activated carbons from tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology[J].Environment Science and Pollution Research,1974,101(6):1974-1982.
- [13] 李晨阳,冯森,崔海峰,等.蜂窝陶瓷骨架微结构修饰调控制备Pd/CNTs@CHC催化剂用于PS加氢[J].化工学报,2017,68(7):2746-2755.■