

MoO₃·NiO/Al₂O₃ 催化萘选择性加氢的性能研究

李松洋^{1,2}, 徐国菲^{1,2}, 林杰^{1,2}, 罗国华^{1,2*}, 赵冰³, 杨德俭³

(1.北京石油化工学院,北京 102600; 2.燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室,北京 102600; 3.盘锦瑞德化工有限公司,辽宁 盘锦 124000)

摘要:通过超声等体积浸渍法制备了一系列 MoO₃·NiO/Al₂O₃ 催化剂,利用 XRD、H₂-TPR、BET 等表征手段对催化剂的质构特性进行表征分析,并对 MoO₃·NiO/Al₂O₃ 催化萘选择性加氢转化为四氢萘的催化性能进行了考察。结果表明,随着催化剂中 MoO₃/NiO 质量比的提高,Mo⁶⁺ 及 Mo⁴⁺ 的 H₂-TPR 还原峰向高温区偏移,表明催化剂的加氢活性减弱,萘加氢生成四氢萘的选择性也得到明显提高;MoO₃/NiO 质量比对催化剂的孔容及孔径影响不大。在温度为 300℃、压力为 3.0 MPa、空速为 2.0 h⁻¹、氢油体积比为 120 的反应条件下,7MoO₃·NiO/Al₂O₃ 催化萘的转化率可达 98.14%,产物四氢萘的选择性可达 96.8%。

关键词:萘;四氢萘;MoO₃;NiO;加氢

中图分类号:TQ424

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)04-0182-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.034

Study on performance of MoO₃·NiO/Al₂O₃ in catalyzing selective hydrogenation of naphthalene

LI Song-yang^{1,2}, XU Guo-fei^{1,2}, LIN Jie^{1,2}, LUO Guo-hua^{1,2*}, ZHAO Bing³, YANG De-jian³

(1.Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102600, China;

2.Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology,

Beijing 102600, China; 3.Panjin Reed Chemical Company, Panjin 124000, China)

Abstract: A series of MoO₃·NiO/Al₂O₃ catalysts are prepared through ultrasonic volume impregnation, and characterized by means of XRD, H₂-TPR, BET and other characterization methods. Their catalytic performance is evaluated in catalytic hydrogenation of naphthalene to tetrahydronaphthalene. Characterization results show that H₂-TPR reduction peaks of Mo⁶⁺ and Mo⁴⁺ shift toward high-temperature zone when the ratio of MoO₃/NiO in the catalyst increases, indicating that the hydrogenation activity of the catalyst weakens and the selectivity tetrahydronaphthalene also improves significantly. The ratio of MoO₃/NiO in the catalyst has hardly effects on the pore volume and pore size of the catalyst. The conversion of naphthalene reaches 98.14% and the selectivity of tetrahydronaphthalene exceeds 96.8% when 7MoO₃·NiO/Al₂O₃ serves as catalyst, reaction temperature is at 300℃, reaction pressure is 3.0 MPa, VHSV is 2 h⁻¹, and the ratio of hydrogen to naphthalene is 120.

Key words: naphthalene; tetrahydronaphthalene; MoO₃; NiO; hydrogenation

煤焦油组分中的稠环芳烃(如焦化萘)可通过催化加氢裂化转化为 BTEX(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)^[1]。但稠环芳烃加氢裂化的反应条件苛刻、催化剂寿命短且反应过程能耗较高,不符合国家“双碳”战略所倡导的绿色、环保、低碳理念,因此,有必要研究开发高活性加氢裂化催化剂实现稠环芳烃高效催化转化为单环芳烃。

萘加氢裂化转化为单环芳烃(BTEX)包含加氢、开环、裂化、烷基转移、脱烷基等复杂的化学反应

过程,其主要包括萘催化选择加氢生成中间产物四氢化萘以及四氢化萘进一步催化加氢裂解生成 BTEX 轻质芳烃。因此,提高催化剂催化萘选择性加氢转化为中间产物四氢萘的选择性对于提高最终产物中 BTEX 轻质芳烃的收率十分重要^[2-3]。目前,萘加氢裂化使用的催化剂主要是以 Ni、W、Co 的氧化物作为活性组分^[4-9],其中镍为主要的加氢活性组分。因此,笔者主要围绕负载 Ni、Mo 金属氧化物催化剂制备以及对萘选择性加氢生成中间产物四

收稿日期:2022-04-27;修回日期:2023-02-12

作者简介:李松洋(1996-),男,硕士研究生,研究方向为加氢催化剂,15692163805@163.com;罗国华(1966-),男,硕士,教授,硕士生导师,研究方向为催化新材料与新工艺,通讯联系人,luoguohua@bjpt.edu.cn。

氢萘的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要试剂

正庚烷、萘、硝酸、 γ -氧化铝、四水合钼酸铵、六水合硝酸镍。

1.2 催化剂的制备

将 γ - Al_2O_3 颗粒粉碎过筛,取 0.25~0.38 mm 颗粒作为催化剂载体,称取定量的四水合钼酸铵与六水合硝酸镍溶于定量的水中,采用等体积超声浸渍法室温浸渍 12 h,于 120℃ 下干燥 4 h,随后 500℃ 焙烧 4 h,制得的催化剂记作 $x\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$,其中 x 代表所负载的 MoO_3 和 NiO 摩尔比,即 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$ 。所有催化剂的金属氧化物总负载量均为 25%。

1.3 催化剂的表征

对催化剂进行 XRD、SEM 以及 BET 表征,分析催化剂的质构特性。

1.4 催化剂性能评价及产物分析

在高压微型反应装置上对萘选择性加氢生成四氢萘的催化性能进行评价,将 0.25~0.38 mm 的催化剂装入反应管恒温段,非恒温区均以惰性磁球充填。评价前,先对催化剂进行预硫化,采用含 5% 二甲基二硫的环己烷溶液作为硫化试剂,硫化温度为 350℃、氢分压为 3.5 MPa、硫化试剂进料的质量空速为 0.5 h^{-1} 、硫化时间为 6 h。硫化结束后切换成含萘 5% 的正庚烷原料,在一定的条件下对催化剂的萘加氢性能进行评价。利用气相色谱仪对产物进行定量分析,以萘的转化率 ($X_{\text{萘}}$)、四氢萘的选择性 ($S_{\text{四氢萘}}$) 及四氢萘的收率 ($Y_{\text{四氢萘}}$) 来评价催化剂的催化性能:

$$X_{\text{萘}} = \{ [n_0(\text{萘}) - n_1(\text{萘})] / n_0(\text{萘}) \} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{四氢萘}} = \{ n(\text{四氢萘}) / [n_0(\text{萘}) - n_1(\text{萘})] \} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{四氢萘}} = (X_{\text{萘}} \times S_{\text{四氢萘}}) \times 100\% \quad (3)$$

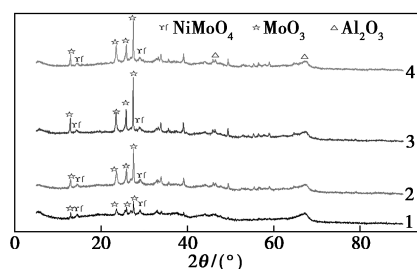
其中: $n_0(\text{萘})$ 为原料中萘的物质的量; $n_1(\text{萘})$ 为产物中萘的物质的量; $n_0(\text{四氢萘})$ 为原料中四氢萘的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的表征

2.1.1 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 表征

制备的 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$ 分别为 3:1、5:1、7:1、9:1 的 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 萘加氢催化剂的 XRD 表征结果如图 1 所示。



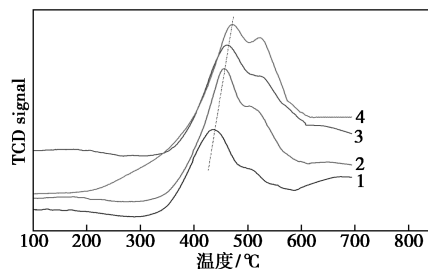
1— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 3:1$; 2— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 5:1$;
3— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 7:1$; 4— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 9:1$

图 1 不同 MoO_3/NiO 摩尔比所制备催化剂的 XRD 图谱

由图 1 可知,随着 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$ 的提高, MoO_3 的特征衍射峰逐渐增强,且在 2θ 为 14.4、28.8° 处出现归属于 NiMoO_4 的特征衍射峰,但衍射峰的强度变化不明显;同时,图中未见明显的 NiO 特征衍射峰,表明负载 NiO 在 Al_2O_3 载体表面高度分散^[10]。

2.1.2 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 表征

对不同负载 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$ 制备的 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的还原特性进行了 H_2 -TPR 分析,结果如图 2 所示。



1— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 3:1$; 2— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 5:1$;
3— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 7:1$; 4— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 9:1$

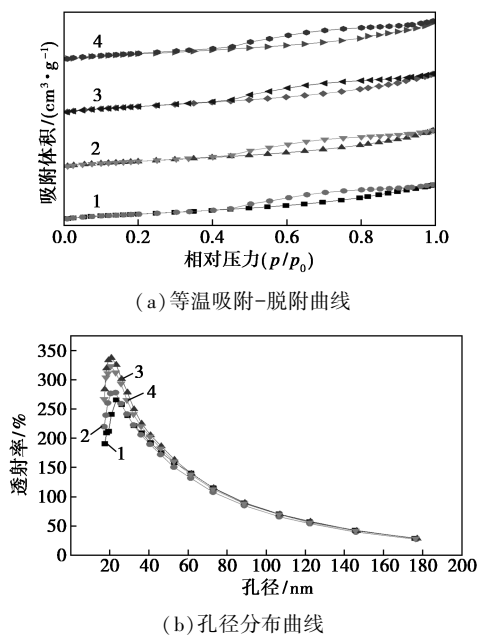
图 2 不同 MoO_3/NiO 摩尔比所制备催化剂的 H_2 -TPR 表征

从图 2 可以看出,随着负载 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$ 的提高,在 400~500℃ 还原耗氢峰逐渐向高温区偏移,归属于八面配位体 Mo^{6+} 还原为 Mo^{4+} 的还原峰^[11],以及与载体相互作用较弱的 NiO 的还原耗氢峰,其向高温区偏移表明催化剂的活氢性能随 MoO_3 负载的提高而逐渐降低;而 500~550℃ 左右的还原峰归属于四面配位体 Mo^{6+} 还原为 Mo^{4+} 的还原峰^[12] 以及与载体之间相互作用相对较强的 NiO 的还原耗氢峰^[13-16],且该温度范围的还原峰也随着 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$ 的提高而向高温区偏移且峰强度有所增强,说明四面配位体 Mo^{6+} 的含量增加,催

剂剂的活氢性能变弱;在 650℃ 左右的还原峰归属于 NiO 与催化剂载体相互作用强的还原峰,较难还原^[10],实际上这部分 NiO 对萘加氢活性贡献不大。

2.1.3 MoO₃·NiO/Al₂O₃ 催化剂的 BET 表征

对不同负载 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$ 制备的 MoO₃·NiO/Al₂O₃ 催化剂进行了 BET 表征,结果如图 3、表 1 所示。



1— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 3:1$; 2— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 5:1$;
3— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 7:1$; 4— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 9:1$

图 3 不同 MoO₃/NiO 摩尔比所制备催化剂的等温吸附-脱附曲线及孔径分布曲线

由图 3 可知,4 种催化剂的等温吸附-脱附曲线均是 IV 型等温线,并且每条吸附-脱附曲线的回滞环都是典型的 H₄ 型,表明这 4 种催化剂均存在介孔结构,且催化剂的孔径分布都在 2~50 nm 之间,表明 MoO₃·NiO/Al₂O₃ 催化剂存在介孔结构。

表 1 不同 MoO₃/NiO 摩尔比所制备催化剂 BET 表征结果

$n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$	BET/ (m ² ·g ⁻¹)	孔隙体积 ^① / (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径 ^② / nm
3:1	155.39	0.24	4.84
5:1	150.65	0.24	4.65
7:1	170.50	0.26	4.54
9:1	167.72	0.26	4.53

注:①BJH 解吸附体积;②BJH 平均解吸附孔径。

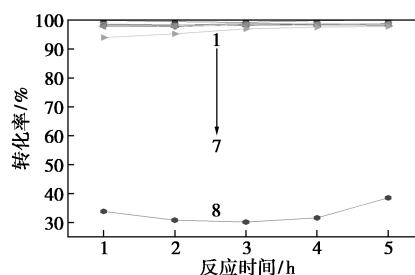
由表 1 中可以看出,不同 MoO₃/NiO 摩尔比的加氢催化剂的比表面积差别并不显著,孔容和平均

孔径相差较小,当 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 7:1$ 时,所制备催化剂的比表面积相对较大。

2.2 MoO₃·NiO/Al₂O₃ 催化萘选择加氢性能评价

2.2.1 不同 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$ 对催化剂萘选择加氢的影响

在 300℃、3.0 MPa、液时空速 2.0 h⁻¹ 及氢油体积比 120 的反应条件下,对不同 MoO₃/NiO 摩尔比催化剂对萘选择性加氢生成四氢萘的催化性能进行考察,并与镍、钼单金属氧化物负载的催化剂的催化性能进行对比,结果如图 4、表 2 所示。



1—25% NiO; 2— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 1:9$;
3— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 2:8$; 4— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 6:4$;
5— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 4:6$; 6— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 8:2$;
7— $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO}) = 9:1$; 8—25% MoO₃

图 4 不同 MoO₃/NiO 摩尔比催化剂对萘的转化率

表 2 对四氢萘选择性和收率的影响

$n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$	选择性/%	收率/%
NiO	7.27	7.49
1:9	64.14	65.79
2:8	72.66	74.74
4:6	67.63	68.94
6:4	85.99	86.32
8:2	86.19	87.88
9:1	90.05	94.57
MoO ₃	37.47	98.02

由图 4、表 2 可见,MoO₃/Al₂O₃ 催化剂对萘加氢平均转化率较低,前 5 h 萘的平均转化率不到 30%,而产物四氢萘的选择性则接近 100%;NiO/Al₂O₃ 催化萘的转化率接近 100%,但四氢萘的选择性低于 10%,加氢产物主要是十氢萘。不同 MoO₃/NiO 摩尔比负载的 MoO₃·NiO/Al₂O₃ 催化剂萘加氢转化率均高于 95% 以上,无显著差异,而产物四氢萘的选择性随 MoO₃/NiO 摩尔比的提高而明显升高。表明 NiO 有助于提高催化剂的萘加氢活性,进而提高萘的转化率,但对四氢萘的选择性不利,而提高负载金

属氧化物 MoO_3/NiO 的摩尔比,可以显著提高产物四氢萘的选择性,当 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$ 达到 4/1,产物四氢萘的选择性接近 90%,表明 Ni 与 Mo 双金属氧化物在催化萘选择性加氢生成四氢萘的反应过程中起到协同催化的作用。

为了确定催化剂 MoO_3/NiO 适宜的负载摩尔比,将 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})$ 分别为 3:1、5:1、7:1、9:1 制备的 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化萘选择性加氢生成四氢萘的性能作了进一步对比,结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出,随着 Mo 摩尔分数的提高,四氢萘的选择性逐步提高,当 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})=9:1$ 时,四氢萘的选择性高达 97% 左右,但综合四氢萘的收率,催化剂 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})=7$ 比较适宜,其收率可达 94.7%。

表 3 MoO_3 摩尔分数对四氢萘选择性和收率的影响

$n(\text{MoO}_3):n(\text{NiO})$	选择性/%	收率/%
3:1	76.85	74.72
5:1	84.76	82.17
7:1	98.12	94.71
9:1	98.78	91.08

2.2.2 反应温度对 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂萘选择加氢的影响

以 $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})=7:1$ 制备得到的 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为催化剂,在反应压力 3.0 MPa、液时空速 2.0 h^{-1} 、氢油体积比为 120 的条件下,考察不同反应温度下萘选择性加氢性能,结果如表 4 所示。

表 4 反应温度对萘转化率及四氢萘选择性的影响

温度/ $^{\circ}\text{C}$	转化率/%	选择性/%	收率/%
200	0.40	30.00	0.12
250	43.29	100.00	43.29
300	98.14	95.00	96.80
350	85.83	87.00	74.67

由表 4 可知,温度对 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂萘加氢活性影响十分显著,当反应温度低于 250°C 时,催化剂对萘加氢转化反应的催化效率相对较低;当反应温度提高到 300°C 时,萘的转化率接近 100%,此时,四氢萘的选择性可达 96.8%;进一步提高反应温度到 350°C 时,萘转化率以及四氢萘的选择性均有所下降。从热力学而言,萘加氢反应为放热反应,较高的反应温度对正反应不利,但从动力学而言,升温有利于提高反应速率,且有利于提高萘、

四氢萘在催化剂孔内的扩散速率,使产物四氢萘能及时扩散至孔外,避免四氢萘进一步加氢向十氢萘转化;而且当反应温度过高时,由于稠环芳烃在催化剂表面发生裂解并在催化剂孔径内产生结焦,将导致催化剂的催化活性降低,使萘的转化率以及四氢萘选择性的下降。因此,综合考虑萘的转化率以及四氢萘的选择性,较为适宜的反应温度为 300°C 。

2.2.3 反应压力对 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂萘选择加氢的影响

在反应温度为 300°C 、液时空速为 2.0 h^{-1} 、氢油体积比为 120 的反应条件下,考察反应压力对 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化萘的转化率以及四氢萘的选择性的影响,结果如表 5 所示。

表 5 不同压力对萘转化率和四氢萘选择性的影响

压力/MPa	转化率/%	选择性/%	收率/%
2.0	90.43	83.38	75.40
2.5	95.29	87.48	83.36
3.0	98.14	96.80	94.99
3.5	98.82	74.12	73.24

由表 5 可见,随着反应压力升高,萘的转化率也随之增加,但增长的幅度不大;但四氢萘的选择性随着反应压力的升高呈现出先升高后降低的趋势,当反应压力为 3.0 MPa 时,四氢萘的选择性最高为 96.8%。因为萘加氢生成四氢萘的反应是体积减小的反应,提高反应体系的氢分压,会使反应朝生成产物四氢萘方向进行,同时提升萘加氢的反应速率。但过高的氢分压将会导致四氢萘加氢生成十氢萘,这对提高四氢萘的选择性不利。因此,综合考虑萘的转化率以及四氢萘的选择性,适宜的反应压力为 3.0 MPa。

3 结论

采用超声等体积浸渍法制备了一系列的 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,并对其催化萘选择性加氢转化为四氢萘的性能进行了考察。结果表明,负载钼、镍氧化物的摩尔比对 $\text{MoO}_3 \cdot \text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 H_2 -TPR 还原特性有较大的影响,随着 MoO_3/NiO 摩尔比的提高,催化剂的还原性能降低,萘加氢生成四氢萘的选择性也得到明显提高; MoO_3/NiO 摩尔比对催化剂的孔容及孔径影响不大; $n(\text{MoO}_3)/n(\text{NiO})=7:1$ 比较适宜,在 $T=300^{\circ}\text{C}$ 、 $p=3 \text{ MPa}$ 的反应条件下,萘的转化率为 98.14%,四氢萘的选择性为 96.8%。

(下转第 193 页)

- 287; 132099.
- [9] Kang J, Tang Y, Wang M, *et al.* The enhanced peroxymonosulfate-assisted photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Na-BiVO}_4$ heterojunction catalyst and its mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105524.
- [10] Qin L, Feng Z, Zhang Q, *et al.* Enhanced hydroxylation of benzene to phenol with hydrogen peroxide over $\text{g-C}_3\text{N}_4$ quantum dots-modified Fe-SBA-15 catalysts: Synergistic effect among Fe species, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ QDs, and porous structure [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(38): 13876–13885.
- [11] Yang L, Ren X, Zhang Y, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Cu^+ -decorated $\text{g-C}_3\text{N}_4$ under sunlight for degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106596.
- [12] Montazeri S M, Sadmezhaad S K. Kinetics of sulfur removal from tehran vehicular gasoline by $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ nanocomposite [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(8): 13180–13188.
- [13] Alcudia-Ramos M A, Fuentez-Torres M O, Ortiz-Chi F, *et al.* Fabrication of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ heterojunction composite for enhanced photocatalytic hydrogen production [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 38–45.
- [14] Huang L, Zhang F, Li Y, *et al.* Partial oxidation of Sn^{2+} induced oxygen vacancy overspread on the surface of $\text{SnO}_{2-x}/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites for enhanced LED-light-driven photoactivity [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2019, 29(3): 765–75.
- [15] Yuqiang, Sheng, Zhen, *et al.* Enhanced organic pollutant photodegradation via adsorption/photocatalysis synergy using a 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ free-separation photocatalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 287–294.
- [16] Jiang W, Qiu Z, Yao W, *et al.* $\text{TiO}_2/\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ composite film as separation-free and washing-resistance photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 204: 43–48.
- [17] Li C, Lou Z, Yang Y, *et al.* Hollowsphere nanoheterojunction of $\text{g-C}_3\text{N}_4@ \text{TiO}_2$ with high visible light photocatalytic property [J]. *Langmuir; the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2019, 35(3): 779–786.
- [18] Wang X, Wang H, Zhang H, *et al.* Dynamic interaction between methylammonium lead iodide and TiO_2 nanocrystals leads to enhanced photocatalytic H_2 evolution from HI splitting [J]. *ACS Energy Letter*, 2018, 3(5): 1159–1164.
- [19] Lw A, Xu L B, Wp A, *et al.* Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 124436.
- [20] Liu X, Yu H, Ji J, *et al.* Graphene oxide-supported three-dimensional cobalt-nickel bimetallic sponge-mediated peroxymonosulfate activation for phenol degradation [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2021, (1): 1705–1714. ■

(上接第 185 页)

参考文献

- [1] Song J, Zhang H, Wang J, *et al.* High-yield production of large aspect ratio carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of cheap coal tar pitch [J]. *Carbon*, 2018, 130(1): 701–713.
- [2] 范景新, 苏文利, 郭春垒, 等. C_{10} 重芳烃加氢机理及热力学研究进展 [J]. *化工进展*, 2020, 39(1): 103–111.
- [3] 郭强, 邓云川, 段爱军, 等. 加氢裂化工艺技术及其催化剂研究进展 [J]. *工业催化*, 2011, 19(11): 21–27.
- [4] Breyse M, Cattenot M, Kougionas V, *et al.* Hydrogenation properties of ruthenium sulfide clusters in acidic zeolites [J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 168(2): 143–153.
- [5] Ishihara A, Itoh T, Nasu H, *et al.* Hydrocracking of 1-methylnaphthalene/decahydronaphthalene mixture catalyzed by zeolite-alumina composite supported Ni-Mo catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 116(12): 222–227.
- [6] Ding L H, Zheng Y, Yang H, *et al.* LCO hydrotreating with Mo-Ni and W-Ni supported on nano- and micro-sized zeolite beta [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 353(1): 17–23.
- [7] 张孔远, 刘伟亮, 刘晨光. 以 Beta 分子筛为酸性组分的柴油加氢改质催化剂 [J]. *工业催化*, 2014, 22(1): 39–43.
- [8] 杜艳泽, 王凤来, 孙晓艳, 等. FRIPP 加氢裂化催化剂研发新进展 [J]. *当代化工*, 2011, 40(10): 1029–1033.
- [9] 李会峰, 刘锋, 刘泽龙, 等. 菲在不同加氢催化剂上的转化 [J]. *石油学报: 石油加工*, 2011, 27(1): 20–25.
- [10] 王永刚, 张海永, 张培忠, 等. $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的低温煤焦油加氢性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(12): 1492–1497.
- [11] 杨加可, 左童久, 鲁玉莹, 等. $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-USY}$ 催化剂上中低温煤焦油加氢裂化性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(9): 1053–1066.
- [12] 尉琳琳, 张丹丹, 韦悦文, 等. $\text{Mo-Ni-P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加氢催化剂 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 和 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 表征结果影响因素分析 [J]. *分析仪器*, 2020(1): 83–88.
- [13] Osaki T, Mori T. Role of potassium in carbon-free CO₂ reforming of methane on K-promoted Ni-Al₂O₃ catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 204(1): 89–97.
- [14] Hoffer B W, Dick van Langeveld A, Janssens J P, *et al.* Stability of highly dispersed Ni-Al₂O₃ catalysts: Effects of pretreatment [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 192(2): 432–440.
- [15] Chen Y, Zhang L. Surface interaction model of $\gamma\text{-alumina}$ -supported metal oxides [J]. *Catalysis Letters*, 1992, 12(1–3): 51–62.
- [16] Iriando A, Barrio V L, Cambra J F, *et al.* Influence of La_2O_3 modified support and Ni and Pt active phases on glycerol steam reforming to produce hydrogen [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(8): 1275–1278. ■