

# 临氢热解制备高分散 Ni/SiO<sub>2</sub> 及萘加氢性能\*

梁正<sup>1</sup>, 罗雷<sup>2</sup>, 王小曼<sup>1</sup>, 苏秋成<sup>1</sup>, 仇松柏<sup>3</sup>

1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640
2. 东华工程科技股份有限公司, 安徽 合肥 230088
3. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006

**摘要:** 萘作为煤焦油中含量最为丰富的多环芳烃, 不仅是一种环境污染物, 也是一种高附加值的化工原料。通过催化加氢, 萘可转化为具有更高价值的四氢萘和十氢萘。在各类加氢催化剂中, 负载型镍基材料因其成本优势, 被视为潜在的非贵金属替代方案。本研究采用柠檬酸(CA)辅助的溶胶凝胶法, 结合临氢热解策略, 成功制备了高分散 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂。通过系统表征与催化性能测试, 重点探究了柠檬酸用量、热解气氛及临氢热解温度对催化剂物化性质与萘加氢性能的调控规律。结果表明, 在优化的柠檬酸配比与 H<sub>2</sub> 气氛下热解所得的 w=20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂, 表现出优于无 CA 对照组及其他热解工艺催化剂的加氢活性。在相同低温反应条件下, 其活性显著高于商业 Ru/C 催化剂。本研究为开发高效非贵金属加氢催化剂提供了新思路与实验依据。

**关键词:** 高分散 Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂; 溶液凝胶法; 临氢热解; 萘加氢反应

**中图分类号:** TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097 - 0137(2026)02 - 0124 - 12

## Preparation of highly dispersed Ni/SiO<sub>2</sub> via hydro-pyrolysis and its application in naphthalene hydrogenation

LIANG Zheng<sup>1</sup>, LUO Lei<sup>2</sup>, WANG Xiaoman<sup>1</sup>, SU Qiucheng<sup>1</sup>, QIU Songbai<sup>3</sup>

1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China
2. East China Engineering Science and Technology Co., Ltd., Hefei 230088, China
3. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

**Abstract:** Naphthalene, the most abundant polycyclic aromatic hydrocarbon in coal tar, is an environmental pollutant, but at the same time, is also a high-value chemical feedstock. Catalytic hydrogenation offers a pathway to transform naphthalene into more valuable products such as tetralin and decalin. Among various hydrogenation catalysts, the supported transition metal nickel (Ni) materials are considered promising non-noble metal alternatives due to their cost-effectiveness. In this work, highly dispersed Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts were successfully prepared via a citric acid (CA)-assisted sol-gel method combined with a H<sub>2</sub> atmosphere pyrolysis strategy. Through systematic characterization and catalytic performance tests, we comprehensively investigated the effects of CA content, pyrolysis atmosphere, and hydro-pyrolysis temperature on the physicochemical properties of the catalysts and their naphthalene hydrogenation performance. The results demonstrated that the 20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)

\* 收稿日期: 2025 - 09 - 05 录用日期: 2025 - 11 - 09 网络首发日期: 2026 - 01 - 05

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目(2023A1515012249);

高端化学品及前沿新材料合肥市技术创新中心资助(ECEC-HCHC202404)

作者简介: 梁正(1989年生), 男; 研究方向: 生物质能及仪器分析技术; E-mail: liangzheng@ms.giec.ac.cn

通信作者: 仇松柏(1981年生), 男; 研究方向: 生物质催化转化; E-mail: qiusb@gdut.edu.cn



catalyst, obtained with an optimized CA ratio and pyrolyzed under a H<sub>2</sub> atmosphere, exhibited superior hydrogenation activity compared to the CA-free control group and the catalysts prepared under other pyrolysis conditions. Notably, under identical low-temperature reaction conditions, its activity significantly surpassed that of a commercial Ru/C catalyst. This work provides a novel research avenue and experimental foundation for the development of high-performance supported metal catalysts.

**Key words:** highly dispersed Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst; sol-gel method; hydro-pyrolysis; naphthalene hydrogenation

多环芳烃(PAHs)是燃料产品中的一类重要有机污染物,由2个或多个稠合芳环构成。这类化合物会降低柴油燃料的十六烷值,并在车辆发动机内发生不完全燃烧,生成碳烟颗粒物(PM)和烟尘。随着环境法规对PM排放的限制日趋严格,开发有效的加氢技术以去除炼油过程中产生的PAHs已成为一个重要的研究方向。萘作为煤直接液化制油产物中的典型PAHs化合物,其加氢产物十氢萘凭借优异的溶解性、挥发性和双环烃结构,被广泛用作药物中间体、尼龙生产原料以及储氢材料。因此,萘加氢转化兼具重要的能源与环境意义(Tang et al., 2008; He et al., 2013; Ma et al., 2023)。

目前,萘加氢主要依赖于催化加氢技术(He et al., 2013),广泛采用Ni、Mo、Co、W等传统非贵金属催化剂,但存在加氢活性较低、反应条件苛刻等问题。虽然Ru、Pd、Pt等贵金属催化剂具有优异的萘加氢反应活性,然而贵金属资源稀缺、成本高昂,限制了其实际工业应用。因此,为实现萘高效转化为十氢萘,开发高效且经济实用的加氢催化剂变得十分有必要。Ni基催化剂具有成本低、抗硫性好和加氢活性高等优点,是加氢反应中贵金属的良好替代品(Chen et al., 2016; Ma et al., 2023)。例如, SiO<sub>2</sub>负载的Ni/P表现出优异的萘转化率和十氢萘的选择性,分别达到100%和92.1%(Zhang et al., 2010)。此外,与纯Pt催化剂相比, Ni-Pt/AC合金催化剂在连续2个循环后表现出更好的四氢萘加氢活性,产物中顺式和反式十氢萘的比例为9.29(Huang et al., 2015)。采用共浸渍法制备的Ni/MCM-100,其萘加氢活性与商业Raney Ni催化剂相当,在100 °C和3.0 MPa H<sub>2</sub>条件下,萘转化率为100%,对顺/反式十氢萘的选择性分别为62.1%和37.9%(Qiu et al., 2013)。

溶胶凝胶法是一种成本低、操作简单且粒径可控性良好的合成工艺。通过在溶胶凝胶过程中加入螯合剂(如柠檬酸),可有效将金属盐组分分散并固定在凝胶网络中,再经适当热解处理,促使形成

小粒径的金属纳米颗粒(NPs)。尽管螯合物等含碳有机化合物形成的碳层能有效稳定金属NPs,防止其高温烧结,但也可能因覆盖活性位点而降低催化剂活性。因此,选择合适的热解处理条件对于控制碳层、暴露更多金属活性位点至关重要。

基于上述背景,为制备高性能萘加氢催化剂,本研究采用柠檬酸辅助的溶胶凝胶法,使前驱体在凝胶网络均匀分散,避免因金属与载体相互作用较弱导致其在热解过程中迁移与团聚。进一步通过优化临氢热解过程以调控催化剂表面碳层,促进活性位点的充分暴露。所制备的高分散Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂在萘加氢反应中表现出优异的低温活性和加氢产物选择性。本研究明确了借助临氢热解策略可有效调控Ni NPs分散度并增强活性位点可及性,为其他高分散性催化剂的合成提供了新的思路和实验基础。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

六水硝酸镍(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, AR)、一水柠檬酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O, AR)和正硅酸乙酯(C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si, AR),购自阿拉丁试剂有限公司。萘(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, AR)、正庚烷(C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, AR)和正癸烷(C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>, AR)购自广东广试试剂科技有限公司。

### 1.2 w=20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA催化剂的制备

**1.2.1 w=20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA催化剂前驱体的制备**  
称取4.954 7 g六水硝酸镍溶于50.0 mL去离子水中,待其完全溶解后,加入3.580 6 g一水柠檬酸和17.336 6 g正硅酸乙酯。于常温下搅拌至固体充分溶解,随后升温至70 °C,持续搅拌直至形成均匀凝胶。将所得到的凝胶于90 °C鼓风干燥箱中烘干至干凝胶状态,随后升温至110 °C继续烘干。将干燥后的固体样品研磨成粉末,最终得到含有柠檬酸的催化剂前驱体(w=20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA)。未添加柠檬酸的催化剂前驱体(w=20% Ni/SiO<sub>2</sub>)的制备方法除不添加柠檬酸外,其余步骤相同。

**1.2.2  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 催化剂前驱体热解方式** 如图 1 所示,对干燥的 Ni/SiO<sub>2</sub> 和 Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 前驱体样品分别采用如下 4 种热解方法进行处理,过程中 H<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub> 流量均为 50 mL/min,升温速率均为 5 °C/min:

(1)  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>)。将不添加柠檬酸 (CA) 作为螯合剂的  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub> 样品,在 400 °C 的流动 H<sub>2</sub> 气氛中加热 2 h。

(2)  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA (H<sub>2</sub>)。将  $w=20\%$  的

Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 样品在 400 °C 的流动 H<sub>2</sub> 气氛中加热 2 h。

(3)  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>)。将  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 样品在 400 °C 的流动 N<sub>2</sub> 气氛中加热 2 h,随后在 400 °C 的流动 H<sub>2</sub> 气氛中加热 2 h。

(4)  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA (N<sub>2</sub>/Air/H<sub>2</sub>)。将  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 样品在 400 °C 的流动 N<sub>2</sub> 气氛中加热 2 h,然后在 500 °C 的静态空气气氛中煅烧 3 h,最后在 400 °C 的流动 H<sub>2</sub> 气氛中加热 2 h。

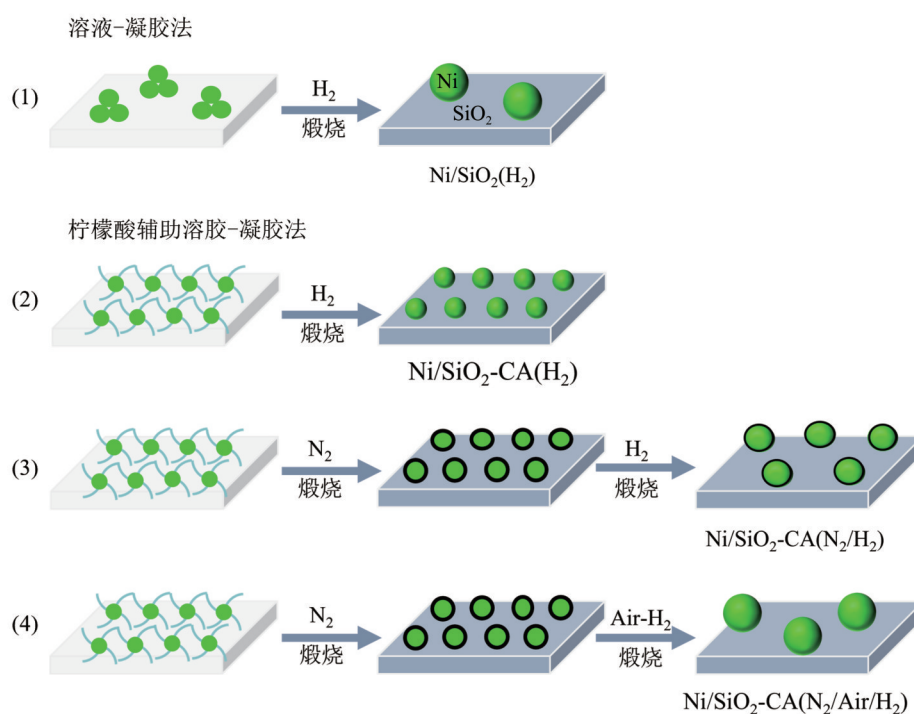


图 1 催化剂前驱体不同热解方式示意图

Fig. 1 Schematic of different thermal treatments of catalyst precursors

### 1.3 萘加氢反应实验方法与数据处理

萘加氢反应活性测试于 25 mL 反应釜中进行,具体操作步骤如下:称取 0.16 g 催化剂前驱体,在反应釜外进行热解处理。将热解后的催化剂与 3.2 g 配制好  $w=10.0\%$  的萘/正庚烷溶液混合,转移至反应釜中,密封反应釜。使用高纯氢(1.0~2.0 MPa)对反应釜进行循环置换 4 次,以排出残留空气。再充入 0~4 MPa H<sub>2</sub>(0 MPa 指常压),在搅拌速率约为 1 000 r/min,反应温度为 55 °C(升温速率为 1 °C/min)下反应 2 h。

反应结束后,将反应釜冷却至室温,缓慢卸压后用滴管取出反应液,使用滤膜过滤分离固体催化剂和反应液体。取适量过滤后的反应液体加入色谱瓶中,定量加入内标正癸烷,使用岛津 Shimadzu GC-2010 气相色谱仪,以内标法进行定量分析。

### 1.4 催化剂表征

利用 X 射线衍射仪(XRD:日本理学株式会社 Rigaku D/max-2200 型 X 射线衍射仪)分析载氧体物相变化,参数为 Cu-K $\alpha$  射线、管电压 40 kV、管电流 40 mA、扫描速率 10 °/min、扫描范围  $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。对于临氢热解后的样品,为避免其与空气接触发生变化,需进行原位乙醇液封处理,并将湿态粉末样品均匀铺展于玻璃样品槽中进行测试。利用透射电子显微镜(TEM:日本电子 JEM-2100F)明场、HAADF-STEM 像观察载氧体的微观形貌、空间结构、元素空间分布情况,工作电压为 200 kV。样品微观形貌在日本日立 SU-70 SEM 上观测,加速电压为 30 kV。热重分析(TG-DTG-DTA)在德国耐驰公司的 STA449F5 型热重分析仪上进行。XPS 表征采

用美国赛默飞世尔科技公司 ESCALAB 250Xi 型能谱仪上测试, 使用 Al K $\alpha$  (1 486.6 eV) 单色射线光源, 所有化学元素的结合能均以 C 1s 结合能 (284.8 eV) 为参考进行校定。N<sub>2</sub> 物理吸附表征采用美国麦克默瑞提克公司 ASAP 2460 型自动物理吸附仪测定。样品的比表面积通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算; 孔体积/孔径分布通过 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热解气氛对催化剂性能的影响

在相同反应条件下 (3.2 g 萘/正庚烷溶液 ( $w=10.0\%$ ), 4.0 MPa H<sub>2</sub> 压力、55 °C 反应温度、2 h 反应时间), 将商业加氢催化剂 ( $w=5.0\%$  Pd/C,  $w=5.0\%$  Pt/C,  $w=5.0\%$  Ru/C 以及 Raney Ni) 与多种热解方式处理后的  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 催化剂进行萘加氢反应对比。商业催化剂的活性顺序为: Ru/C > Raney Ni > Pt/C > Pd/C (表 1)。使用 Pd/C, Pt/C 和 Raney Ni 时, 反应产物中均残留未进一步氢化转化的四氢萘, 表明这些催化剂低温加氢活性较弱。

从实验结果可以看出, 商业 Ru/C 催化剂和  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂在 55 °C 下均表现出较高的萘加氢活性, 萘转化率和十氢萘选择性均达到 99.9% 以上。对于  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂,

其反应产物中反式十氢萘和顺式十氢萘选择性分别为 56.8% 和 43.2%。然而,  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) 催化剂虽然萘转化率为 99.9% 以上, 但十氢萘选择性仅为 4.6%。同样地, 经过多步热解的  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA (N<sub>2</sub>/Air/H<sub>2</sub>) 催化剂表现出极高的四氢萘选择性 (99.8%), 而十氢萘选择性则降到 0.2%。因此, 在催化萘加氢转化为十氢萘反应中,  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA (N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) 和  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA (N<sub>2</sub>/Air/H<sub>2</sub>) 的活性显著低于商业 Ru/C 催化剂和  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂。

### 2.2 临氢热解温度和 Ni/CA 摩尔比对催化剂性能的影响

图 2 展示了不同临氢热解温度和镍盐与柠檬酸摩尔比 [ $n(\text{Ni}):n(\text{CA})$ ], 对  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂萘加氢性能的影响。反应条件如下: 3.2 g 萘/正庚烷溶液 ( $w=10.0\%$ )、0.16 g  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA (前驱体)、4.0 MPa H<sub>2</sub> 压力、55 °C 反应温度、2 h 反应时间。如图 2a 所示, 当临氢热解温度较低 ( $\leq 250$  °C) 时, 萘未发生加氢转化, 在液相产物中未检测到四氢萘或顺/反式十氢萘。随着热解温度升高, 萘的加氢活性逐渐提高, 转化率达到 99.9% 以上, 但十氢萘的选择性呈现先升高再下降的趋势。当热解温度大于 400 °C 时, 液相产物中检测出未完全加氢的四氢萘, 表明催化剂活性下降。因此, 400 °C 被确认为该体系下的最佳临氢热解温度。

表 1 商业催化剂和不同热解方式制备的  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 催化剂在萘加氢反应中的性能对比<sup>1)</sup>

Table 1 Comparative performance of commercial catalysts versus 20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA catalysts with different thermal treatments for naphthalene hydrogenation

催化剂	萘转化率/%	四氢化萘选择性/%	反式十氢萘选择性/%	顺式十氢萘选择性/%
Pt/C	>99.9	74.3	19.4	6.3
Pd/C	63.1	>99.9	0.0	0.0
Ru/C	>99.9	0.0	88.4	11.6
Raney Ni	>99.9	3.3	44.9	51.8
$w=20\%$ Ni/SiO <sub>2</sub> -CA (N <sub>2</sub> /Air/H <sub>2</sub> )	>99.9	99.8	0.1	0.1
$w=20\%$ Ni/SiO <sub>2</sub> -CA (N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )	>99.9	95.4	3.0	1.6
$w=20\%$ Ni/SiO <sub>2</sub> -CA (H <sub>2</sub> )	>99.9	0.0	56.8	43.2

1) 反应条件: 3.2 g 萘/正庚烷溶液 ( $w=10.0\%$ ), 0.16 g  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA, 0.16 g  $w=5\%$  Pd/C, 0.16 g  $w=5\%$  Ru/C, 0.50 g wet Raney Ni, 55 °C, 4.0 MPa H<sub>2</sub>, 2 h。

尽管柠檬酸可通过螯合作用在热解过程中形成碳层, 有效分散并固定 Ni NPs, 但过量添加会导致活性位点被覆盖或引起扩散限制, 反而降低催化性能。因此, 需系统考察  $n(\text{Ni}):n(\text{CA})$  的影响。图 2b 展示了不同  $n(\text{Ni}):n(\text{CA})$  条件下制备的催化剂

对萘加氢性能的影响。未添加柠檬酸时, 催化剂活性较低, 萘仅能加氢生成四氢萘, 无法进一步加氢为十氢萘 (Cuevas-García et al., 2021)。随着柠檬酸添加量增加 [ $n(\text{Ni}):n(\text{CA})=1:1$ ], 萘加氢活性显著提高。然而, 当柠檬酸过量时 [ $n(\text{Ni}):n(\text{CA})=$

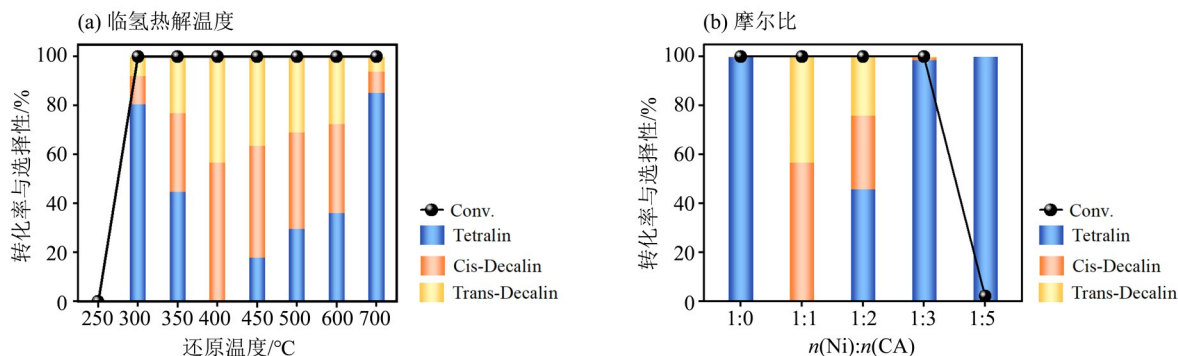


图2 不同临氢热解温度(a)和不同摩尔比(b)条件下的 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)催化剂的萘加氢反应性能

Fig. 2 Performance of naphthalene hydrogenation over the 20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) catalyst with different hydro-pyrolysis temperatures (a) and different Ni/CA molar ratios (b)

1:2~1:5], 催化性能逐渐下降。当  $n(\text{Ni}):n(\text{CA})=1:5$  时, 萘几乎未发生加氢反应, 催化剂活性最低。因此, 在优化工艺过程中, 将  $n(\text{Ni}):n(\text{CA})$  固定为 1:1, 此时十氢萘的选择性达到 99.9% 以上, 催化剂表现出优异的萘加氢活性。

### 2.3 H<sub>2</sub>压力与反应温度对催化剂性能的影响

图 3a 展示了在 3.2 g 萘/正庚烷溶液 ( $w=10.0\%$ )、0.16 g  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA (前驱体)、400 °C 还原温度、55 °C 反应温度和 2 h 反应时间的条件下,  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂在不同反应 H<sub>2</sub> 压力

(0~4.0 MPa) 下的萘加氢反应性能。与 Hiyoshi et al. (2005) 报道一致, H<sub>2</sub> 压力同时对萘的转化率和产物分布具有显著影响。作为典型的加氢反应, 提高 H<sub>2</sub> 压力对萘芳环的加氢过程起到促进作用。随着 H<sub>2</sub> 压力从常压 (萘转化率: 31.8%) 提升至 4.0 MPa (萘转化率: >99.9%), 其转化率提高了近 3 倍。由于萘加氢为耗氢反应, 增大压力有利于热力学平衡向加氢方向移动 (Su et al., 2020)。尤其当 H<sub>2</sub> 压力升至 4.0 MPa 时, 四氢萘和十氢萘的总收率显著增加, 表明加氢反应速率加快 (Hiyoshi et al., 2006)。

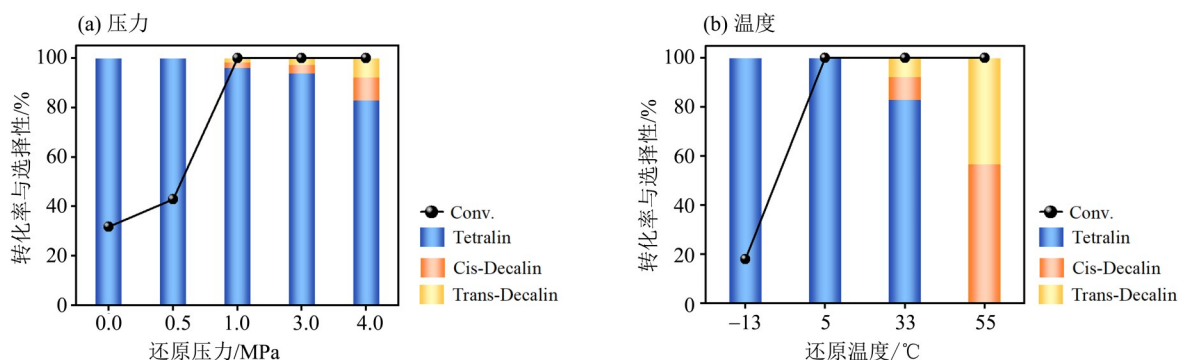


图3 不同反应压力(a)和不同反应温度(b)条件下的 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)催化剂的萘加氢反应性能

Fig. 3 Performance of naphthalene hydrogenation over the 20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) catalyst with different reaction pressure (a) and different reaction temperature (b)

图 3b 为在 3.2 g 萘/正庚烷溶液 ( $w=10.0\%$ )、0.16 g  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA (前驱体)、400 °C 还原温度、4.0 MPa H<sub>2</sub> 压力和 2 h 反应时间的条件下,  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 在不同反应温度 (-13~55 °C) 中的萘加氢性能。可以看出, 反应温度对萘的转化率及液相反应产物选择性均具有显著影响 (Su et al., 2020)。在 -13 °C 时, 萘转化率为 18.1%; 随着反应温度升高, 催化剂活性明显增强, 同时目标产物四氢萘和十氢萘的选择性也发生相应变化。由表 2

可知, 在 5 °C 反应温度下,  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂表现出优于商业 Ru/C 催化剂的低温加氢活性, 其萘转化率达到 99.9% 以上, 而相同条件下商业催化剂几乎未发生反应。低温会抑制商业 Ru/C 催化剂表面氧化钨的原位还原, 导致无法暴露金属 Ru<sup>0</sup> 活性位点, 从而使萘加氢反应难以进行。相比之下, 经临氢热解处理得到的  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂具备充足的 Ni<sup>0</sup> 活性位点, 可有效活化 H<sub>2</sub>, 因而表现出优异的低温加氢性能。

表2 商业催化剂和 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂在低温5 °C下的萘加氢反应性能<sup>1)</sup>Table 2 Performance of commercial catalysts and 20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) catalysts for naphthalene hydrogenation in low temperature

催化剂	萘转化率/%	四氢化萘选择性/%	反式十氢萘选择性/%	顺式十氢萘选择性/%
Ru/C	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni/SiO <sub>2</sub> -CA(H <sub>2</sub> )	>99.9	>99.9	0.0	0.0

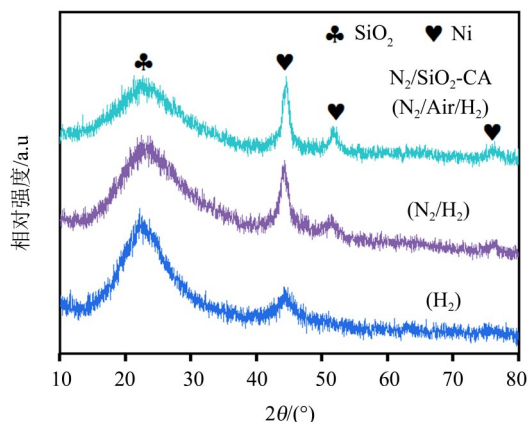
1) 反应条件: 3.2 g 萘/正庚烷溶液( $w=10.0\%$ ), 0.16 g  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA, 0.16 g  $w=5\%$  Ru/C, 4.0 MPa H<sub>2</sub>, 2 h。

## 2.4 催化剂表征分析

图4展示了通过不同热解方式制备的3种催化剂  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)、 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) 和  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(N<sub>2</sub>/Air/H<sub>2</sub>) 的XRD图谱。从图4中可明确观察到,3种催化剂在经热解后,均在 $2\theta=23.03^\circ$ 处出现属于SiO<sub>2</sub>载体的无定形衍射峰。此外,所有样品均显示出金属Ni的特征峰, $2\theta$ 位于 $44.5^\circ$ 、 $51.8^\circ$ 和 $76.4^\circ$ ,分别对应其(111)、(200)和(220)晶面(PDF # 87-0712),表明经过高温热解后镍盐前驱体已成功还原为金属Ni NPs(Bykova et al., 2012; Huang et al., 2016)。

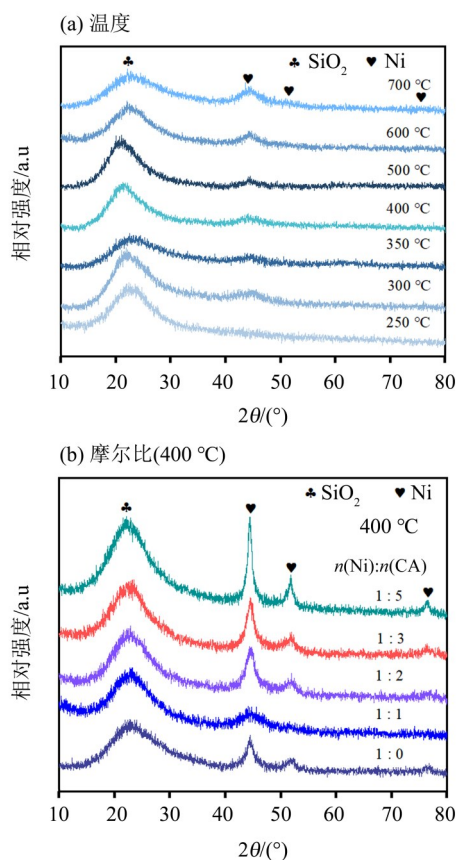
由XRD结果可知,随着热处理方式的变化(H<sub>2</sub>→N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>→N<sub>2</sub>-Air-H<sub>2</sub>),金属Ni的衍射峰逐渐由宽化弥散变得尖锐狭窄,说明晶粒尺寸增大。这一现象表明,多阶段热解处理可能导致Ni NPs发生团聚。因此,通过优化热解气氛并减少热处理步骤,有望改善金属Ni在载体上的分散性。

图5a为不同临氢热解温度下所制备的 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)催化剂的XRD图谱。由图5a可知,随着临氢热解温度升高,Ni的衍射峰呈现出由无明显衍射峰→宽化弥散→尖锐狭窄。推测在250~400 °C范围内,随着螯合物逐步热解,Ni物种开始发生还原并结晶成核,最终形成高分散的Ni NPs,催化活性逐步提高,对应于衍射峰由平坦到宽化弥散

图4 不同热解方式制备 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA的XRD图谱Fig. 4 XRD patterns of 20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA catalyst by different thermal treatments

的变化特征(阮镜棠等,2011)。而当热解温度从400 °C继续升高至700 °C时,Ni NPs发生团簇和晶粒生长,逐渐形成较大颗粒,致使催化活性下降,表现为衍射峰趋于尖锐狭窄。该结果与催化活性测试一致,表明在400 °C临氢热解条件下所制备的催化剂表现出最优的加氢性能。

图5b为400 °C的最优临氢热解下不同镍盐与柠檬酸摩尔比制备的 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)催化剂的XRD谱图。由图5b可知,随着柠檬酸用量的增加,金属Ni的衍射峰变化规律为:尖锐→弥散→尖锐。推测在不添加柠檬酸时,金属镍与载体之间相互作用较弱,热解过程中Ni NPs易迁移团聚并长大,形成较大晶粒,表现为尖锐的衍射峰。当 $n(\text{Ni}):n(\text{CA})=1:1$ 时,柠檬酸热解可形成碳层结构,促进

图5  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)催化剂的XRD图Fig. 5 XRD patterns of 20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) catalysts

Ni 物种分散, 形成小 Ni NPs, 表现为衍射峰宽化弥散。而当柠檬酸用量进一步增加 [ $n(\text{Ni}):n(\text{CA})$  为 1:1~1:5] 时, 相对 Ni 含量减少且表面碳层过厚, 在高温临氢热解过程中 Ni NPs 易发生团聚和晶粒长大, 导致衍射峰再次尖锐。XRD 结果与催化性能测试相符, 证实当  $n(\text{Ni}):n(\text{CA})=1:1$  时, 所制备的  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂在萘加氢反应中表现出较高的活性和十氢萘选择性。

图 6 为 2 种催化剂  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) 和  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。从图 6 中可以看出, 2 种催化剂经临氢热解后均呈现典型的块状无定形结构, 与 SiO<sub>2</sub> 载体的特征一致, 该形貌特征与 XRD 分析结果相吻合。加入柠檬酸作为螯合剂后, 催化剂的整体宏观形貌未发生显著变化, 表明柠檬酸的引入未明显改变载体 SiO<sub>2</sub> 的基本结构。进一步放大发现 20% Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) 样品的形貌 (图 6b), 呈大范围的平面结构和极少的小颗粒且没有发现更细微的结构存在, 说明样品团聚结块严重。而进一步放大发现采用溶胶-凝胶法制备

的  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) 即  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 样品的形貌图 6d, 呈不规则的近球形颗粒组成, 虽出现一定团聚, 但细微结构更丰富, 说明溶胶-凝胶法制备的样品粒径更小更加分散。

图 7 是 2 种催化剂  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) 与  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 的透射电子显微镜 (TEM) 图像。采用传统溶胶-凝胶法制备的  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) 催化剂 (图 7a~b) 表现出高度不均匀一的粒径分布, 金属分散性较低 (Das et al., 2020)。推测其原因是在高温临氢热解中, 金属 Ni NPs 倾向于通过表面能最小化驱动而发生迁移和团聚, 最终在 SiO<sub>2</sub> 表面形成尺寸不一的大颗粒, 从而导致粒径分布宽化 (Das et al., 2019)。

相比之下,  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂则在 SiO<sub>2</sub> 载体上形成尺寸更小、分布均匀的 Ni NPs, 其平均粒径为 2.1 nm (图 7c)。高分辨 TEM 图像 (图 7d) 显示晶格条纹间距为 0.203 nm, 对应于金属 Ni 的 (111) 晶面。表明引入柠檬酸作为螯合剂, 可有效抑制 Ni 物种在临氢热解过程中的迁移性, 促进其均匀成核

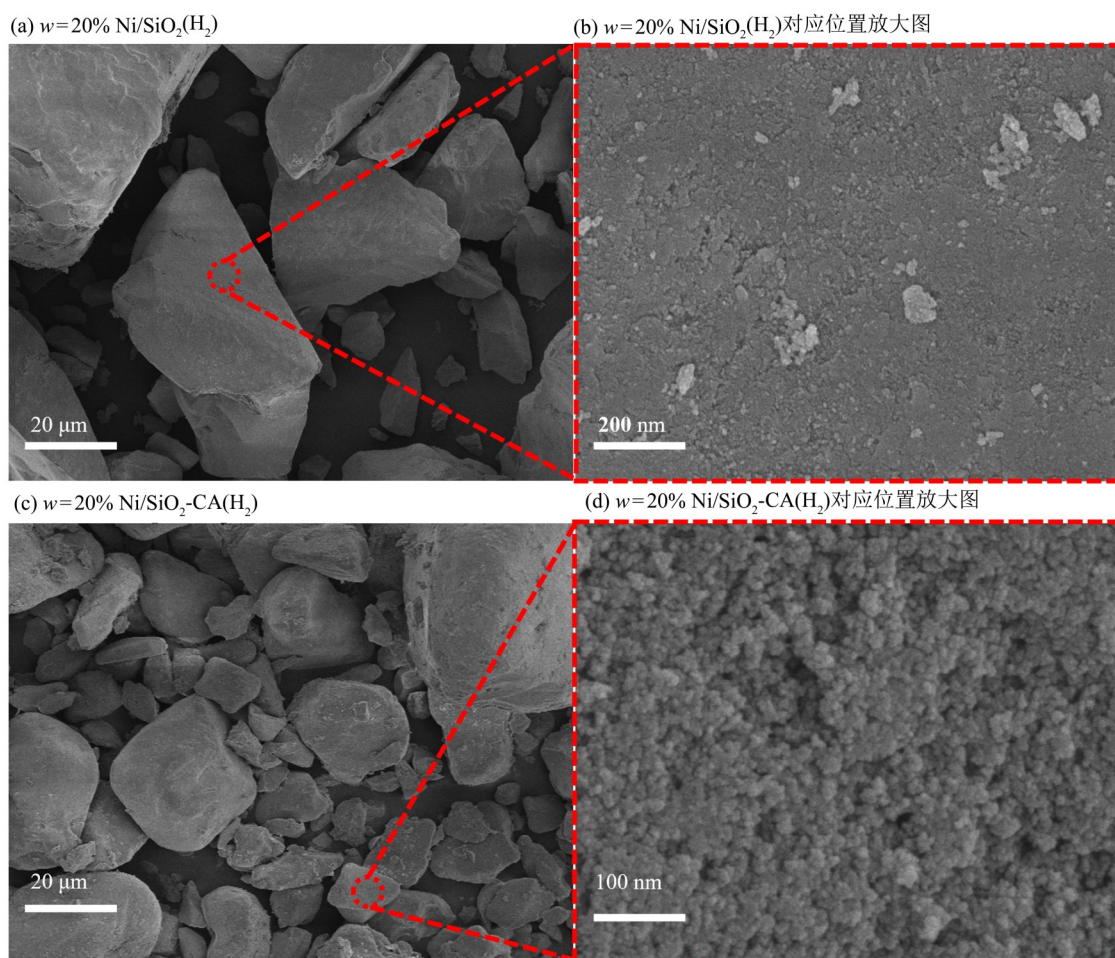


图 6  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) 和  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 的 SEM 电镜图像

Fig. 6 SEM images of 20% Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>) and 20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)

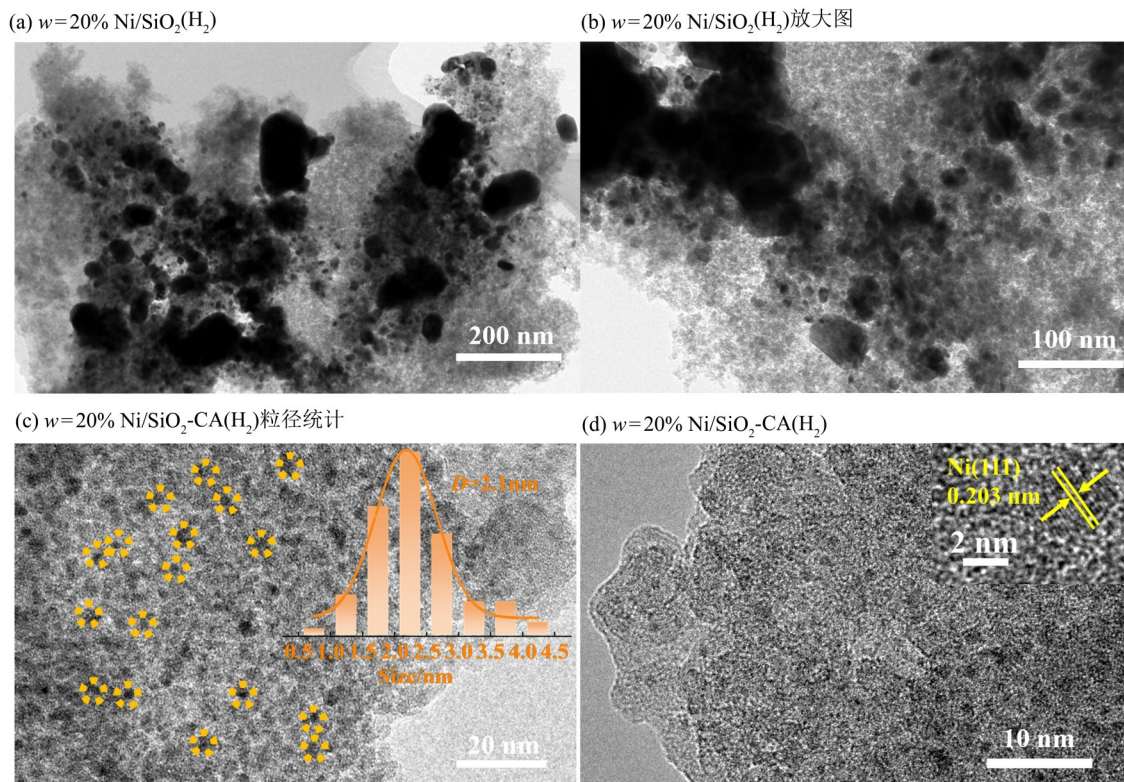


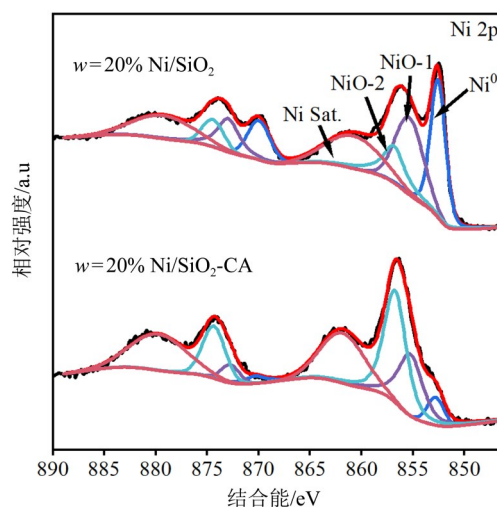
图7 400 °C临氢热解催化剂的TEM图像

Fig. 7 TEM images of the catalysts via hydro-pyrolysis at 400 °C

与高分散结晶,最终形成粒径较小且分布集中的Ni NPs。这一结果与XRD谱图中该催化剂对应宽化弥散的金属Ni衍射峰相一致,进一步从结构角度解释了为何添加适量柠檬酸制备得到的Ni NPs具有更高的催化性能,优于传统溶胶-凝胶法制备的催化剂。

为探究柠檬酸的引入对催化剂表面活性位点的影响,采用X射线光电子能谱(XPS)对 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)和 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 2种催化剂中镍的化学状态进行了分析。如图8所示,在Ni 2p的XPS谱图中,Ni 2p<sub>3/2</sub>结合能位于852.3~856.7 eV范围内,Ni 2p<sub>1/2</sub>主峰位于870.1~874.4 eV之间。并分别在861.8和879.7 eV处观察到卫星峰(Ren et al., 2018)。由于样品在测试前经高温还原处理,并在XPS测试过程中不可避免地暴露于空气,因此两种催化剂中均检出NiO物种,同时仍存在部分未被氧化的金属镍(Qiu et al., 2017)。对 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)催化剂的Ni 2p<sub>3/2</sub>主峰进行分峰拟合后发现,位于855.2 eV处的峰(紫色)归属于团聚态NiO,而位于856.7 eV处的峰(蓝色)则对应于高分散态NiO(Chen et al., 2015; Wang et al., 2019)。类似地, $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)催化剂的Ni 2p<sub>3/2</sub>主峰也可分解为以855.2和856.7 eV为中心的2个组分。

根据表3所列相对峰面积的计算结果,可以确定

图8 400 °C临氢热解 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>样品的Ni 2p区域XPS图谱Fig. 8 XPS spectra in the Ni 2p region of the 20% Ni/SiO<sub>2</sub> samples via hydro-pyrolysis at 400 °C

2种催化剂表面Ni<sup>2+</sup>物种的含量分布。结果表明,在引入柠檬酸作为螯合剂后, $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)中高分散态Ni<sup>2+</sup>物种占比提高至55.9%,显著高于 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)中的21.0%。这说明柠檬酸的加入有效提升了金属镍的分散性,促进了催化活性位点的暴露,是增强催化剂活性的一个重要原因

表 3 400 °C 临氢热解  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 Ni 2p 的 XPS 数据  
Table 3 XPS data of Ni 2p for the 20% Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts via hydro-pyrolysis at 400 °C

催化剂	Ni <sup>0</sup>			Ni <sup>2+</sup> (团聚态)			Ni <sup>2+</sup> (高分散态)		
	2p <sub>3/2</sub> /eV	2p <sub>1/2</sub> /eV	占比/%	2p <sub>3/2</sub> /eV	2p <sub>1/2</sub> /eV	占比/%	2p <sub>3/2</sub> /eV	2p <sub>1/2</sub> /eV	占比/%
$w=20\%$ Ni/SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )	852.7	870.2	40.7	855.2	872.7	38.3	856.7	874.3	21.0
$w=20\%$ Ni/SiO <sub>2</sub> -CA(H <sub>2</sub> )	852.8	870.3	8.8	855.2	872.7	35.3	856.7	874.3	55.9

(van Deelen et al., 2019)。柠檬酸促进 Ni 物种和 SiO<sub>2</sub> 载体之间的紧密接触, 诱导形成更强的金属-载体相互作用, 从而有效抑制热解过程中 Ni NPs 的迁移与团聚, 显著提高了其热稳定性; 该效应亦有助于在干燥和煅烧阶段通过隔离镍物种以抑制其团聚, 进而实现更高的金属分散度 (Das et al., 2020)。此外, 研究报道显示, 在催化剂制备过程中引入柠檬酸、葡萄糖等有机化合物, 可增加前驱体溶液的黏度并改善其对载体的润湿性, 同时在干燥过程中抑制金属盐的重结晶, 从而进一步提升金属的分散性 (Das et al., 2019)。

如图 9~10 所示, 对  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 样品在 H<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 气氛下进行热解制备时, 通过质谱对出口气体进行分析, 检测到 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 等气体的生成。这些气体主要源于干燥样品中硝酸镍、柠檬酸及正硅酸乙酯的分解产物。在图 9 中, 当  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 样品在临氢热解程序升温时, 通过在线质谱 (MS) 对逸出气体组分进行实时监测。程序升温还原 (TPR) 谱图中第 1 阶段 (低于 200 °C) 出现的信号峰, 可主要归因于柠檬酸的热分解反应。柠檬酸通常在加热至 175 °C 左右时发生分解, 产生 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 相应信号峰可在质谱中得以识别。在 300~400 °C 温度区间内, 质谱信号表明生成了大量 CH<sub>4</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub> 等气体。

在图 10 中,  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 样品首先在 N<sub>2</sub> 气氛中进行热处理, 随后切换至 H<sub>2</sub> 气氛继续处理。实验结果表明, 当前驱体在 N<sub>2</sub> 氛围下热处理时, 第 1

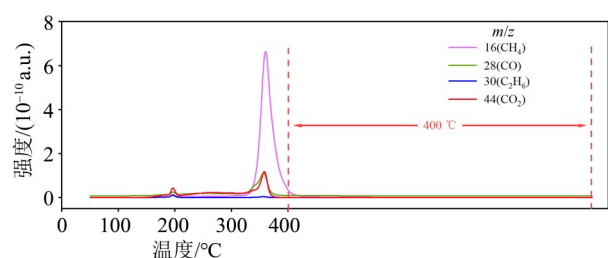


图 9  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 样品 H<sub>2</sub>-TPR 过程出口气体组成的质谱分析

Fig. 9 MS analysis of outlet gas during H<sub>2</sub>-TPR of 20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA sample

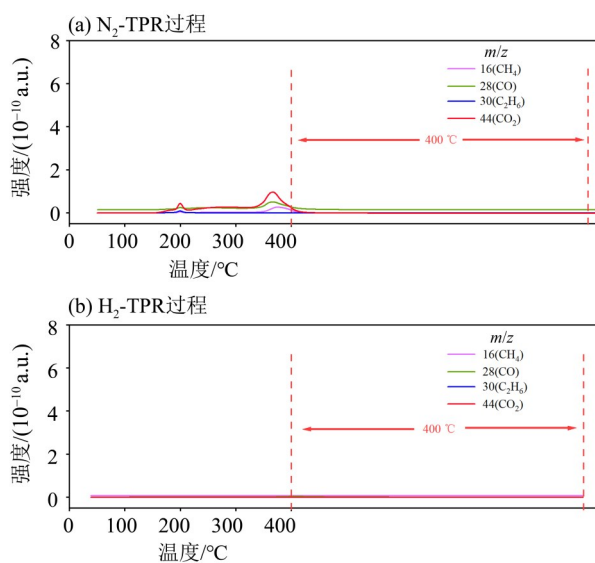


图 10  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 样品在 N<sub>2</sub>-TPR (a) 和 H<sub>2</sub>-TPR (b) 过程出口气体组成的质谱分析

Fig. 10 MS analysis of outlet gas of 20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA sample N<sub>2</sub>-TPR (a) and H<sub>2</sub>-TPR (b)

阶段 (低于 200 °C) 同样出现了由柠檬酸热分解所导致的 CO<sub>2</sub> 等气体的特征释放峰; 然而, 在 300~400 °C 的第 2 阶段中, CH<sub>4</sub> 信号强度显著降低。进一步地, 当该经惰性气氛热解后的催化剂在 H<sub>2</sub> 中进行还原处理时, 未观察到明显的 CH<sub>4</sub>、CO 或 CO<sub>2</sub> 等气体的信号峰。在 H<sub>2</sub> 气氛中, Ni 离子被还原生成 Ni NPs, 该过程可进一步促使柠檬酸热解产生的残留碳在高温下发生甲烷化反应 (Das et al., 2020)。因此, 该方法能够有效清除积炭, 暴露更多金属活性位点, 从而提升催化性能。相比之下, 若在 N<sub>2</sub> 或惰性气氛中进行处理, Ni 离子还原为 Ni NPs 的过程会受到抑制, 导致残留碳无法被高效去除, 最终造成催化活性下降 (Das et al., 2019)。因此, 建议在热解过程中直接选用还原性氢气气氛。

图 11 为  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub> 和  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA 样品的 TG-DSC 曲线。通过热分析研究了样品在 N<sub>2</sub> 气氛中的热分解行为, 并对质量损失过程及相应热效应的机制进行了分析。从图 11a 可以看出,  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub> 样品的热分解主要分为 2 个快速质

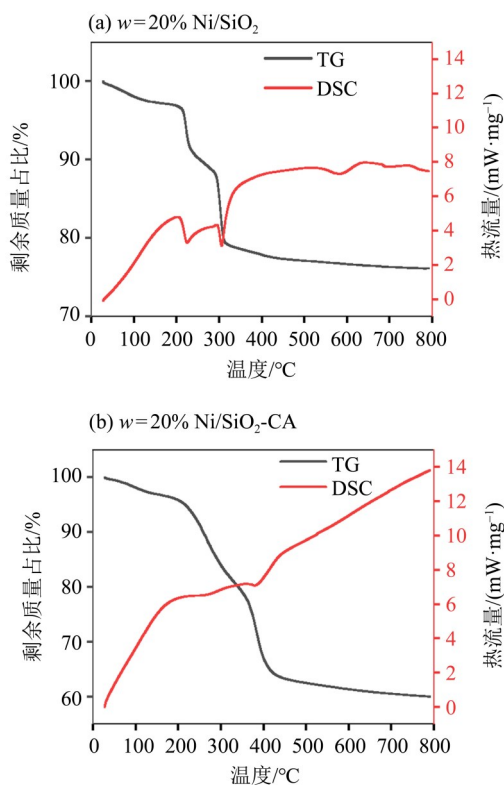


图 11 样品的TG-DSC曲线

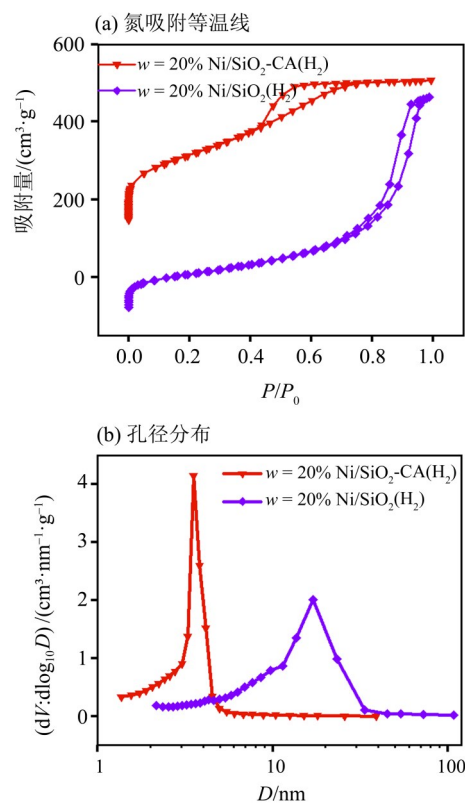
Fig. 11 TG-DSC profiles of the samples

量损失阶段和1个随后的缓慢质量损失阶段。TG曲线显示,第1个快速质量损失阶段出现在130~270 °C宽温度范围内,质量损失约9.4%,对应DSC曲线中223 °C处的吸热峰,该现象归因于硅胶表面吸附水的脱附(由末端去羟基化引起)(Wu et al., 2011)。第2个快速质量损失阶段发生于270~350 °C,质量损失约10.3%,其对应的307 °C处吸热峰与碱式硝酸盐的分解有关。温度超过400 °C后,催化剂质量损失趋于平稳,质量损失不再显著(Wu et al., 2011)。

相比之下,从图11b可见, $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA催化剂在233和307 °C附近出现2个明显的热分解峰。第1个为放热峰,其温度与质谱(MS)中检测到CO<sub>2</sub>和CO等气体产物的温度基本一致,推测可能与水的脱附及柠檬酸(CA)的分解有关(张伟等, 2008);第2个吸热峰则对应于金属硝酸盐的分解。值得注意的是,添加柠檬酸作为螯合剂后,DSC曲线中原本位于223 °C附近的吸热峰转变为放热峰(图11b)。推测其原因,可能是柠檬酸在N<sub>2</sub>气氛中热分解生成积炭,释放出的热量补偿了硅胶中水脱附所需吸收的能量。

图12展现了相关 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)和 $w=$

20% Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>)催化剂的N<sub>2</sub>吸附-脱吸等温线及相应的孔径分布,表征了样品的织构性质。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类,2种样品的等温线均呈现具有典型滞后环的可逆IV型等温线。在的迟滞回线形状在 $P/P_0$ 为0.4~0.8时是典型的H<sub>2</sub>型,这是由介孔中的毛细管凝结引起的(Zhang et al., 2020; Guo et al., 2022; 蔡力锋等, 2023);结合SEM观察结果,显示其介孔结构主要由球形纳米颗粒堆积形成。从孔径分布曲线可见, $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)的孔径主要分布在17.1 nm附近且分布较宽,在引入CA后,孔径分布显著变窄,主要集中在3.5 nm左右,同时其BET比表面积显著增大(表4)。这一变化可归因于柠檬酸与金属盐相互作用形成均匀的螯合物,在临氢热解过程中,硅胶脱水与柠檬酸分解释放气体并溢出,可能导致还原后样品中形成均匀堆积的介孔结构。这推测与H<sub>2</sub>-TPR-MS及TG-DSC结果相互印证。



$V$ 为孔容,  $D$ 为孔径。

图 12 400 °C临氢热解 $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂的氮吸附等温线(a)和孔径分布(b)Fig. 12 Nitrogen adsorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of the 20% Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts via hydro-pyrolysis at 400 °C

表4  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂的织构性质  
Table 4 Textural properties of the 20% Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts

催化剂 <sup>a</sup>	比表面积 <sup>b</sup> /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔体积 <sup>c</sup> /(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	平均孔径 <sup>c</sup> /nm
$w=20\%$ Ni/SiO <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )	327.7	0.84	10.3
$w=20\%$ Ni/SiO <sub>2</sub> -CA(H <sub>2</sub> )	623.8	0.56	3.6

a: 催化剂均于 50 mL/min H<sub>2</sub> 气氛及 5 °C/min 的升温速率下, 经历 2 h 的 400 °C 临氢热解处理; b: 比表面积由标准 BET 模型计算得出; c: 平均孔径由 BJH 脱附曲线计算得出。

综上所述, 采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法并结合临氢热解策略, 成功制备出具有高金属分散性和优异加氢催化性能的负载型镍基催化剂。其形成机制主要包括以下两方面:

1) 前驱体制备阶段。柠檬酸作为多齿配体, 通过 3 个羧基和 1 个羟基与镍离子发生螯合作用, 形成稳定的镍-柠檬酸配合物, 从而实现了镍物种在硅溶胶中的分子级分散。在后续干燥与凝胶化过程中, 该螯合结构有效抑制了镍物种的迁移和聚集行为, 显著提高了前驱体的分散均匀性。同时, 镍-柠檬酸配合物与硅溶胶基质之间存在静电相互作用, 进一步增强了活性金属镍与 SiO<sub>2</sub> 载体之间的相互作用力。

2) 热解阶段。柠檬酸热分解产生的碳层可包覆镍纳米颗粒, 有效抑制其在高温下的烧结和长大; 然而过量碳沉积会覆盖活性位点, 阻碍反应物吸附和氢气的解离 (Das et al., 2019)。研究表明, 采用临氢热解处理能在控制镍粒径的同时有效去除表面惰性碳层, 显著增加可利用的活性位点数, 从而提升加氢催化性能。此外, 金属-载体间相互作用的强度也与上述制备参数和热解条件密切相关。

### 3 结论

本研究通过优化临氢热解条件, 大幅度提高了

Ni/SiO<sub>2</sub> 催化剂中 Ni NPs 的分散性。通过调控螯合剂柠檬酸的比例, 有效抑制了临氢热解过程中 Ni NPs 的迁移与聚集, 同时避免了因过量柠檬酸导致催化剂表面碳层过厚而覆盖活性位点的问题, 从而成功制备出高分散、高活性的负载型金属 Ni 催化剂。该策略在调控金属分散度的同时, 还借助硅胶前驱体脱水与柠檬酸分解释放气体的相互作用, 在还原后的催化剂中形成了孔径约 3.5 nm 的均匀介孔结构, 显著增大了比表面积, 进一步提升了催化性能。在 55 °C 和 4.0 MPa H<sub>2</sub> 条件下, 所制备的  $w=20\%$  Ni/SiO<sub>2</sub>-CA(H<sub>2</sub>) 催化剂对萘加氢的催化活性与商业 Ru/C 催化剂相当, 并优于其他商业催化剂。尤为突出的是, 该催化剂在 5 °C 低温下仍展现出显著优于商业 Ru/C 催化剂的加氢活性, 实现了萘近乎完全转化为四氢萘。得益于其优异的低温加氢活性, 该催化剂在低温乃至常温条件下即可实现高效加氢, 显著降低了工业加氢过程的能耗与操作成本。本工作为制备高分散负载型金属催化剂提供了新策略, 为在更温和条件下实现高效、节能的工业加氢过程提供了关键技术支撑, 应用前景广阔, 对相关传统高能耗产业的降本增效并推动绿色制造进程具有积极意义。

#### 参考文献:

蔡力锋, 詹杰茗, 梁杰, 等, 2023. 新型层次孔聚合物的结构调控及吸附行为[J]. 中山大学学报(自然科学版)(中英文), 62(1): 161-168.

阮镜棠, 肖敏, 王栓紧, 等, 2011. Cu-Ni/C 催化剂的低温制备及其催化合成碳酸二甲酯的研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2011, 50(6): 78-81.

张伟, 谢民强, 沈辉, 等, 2008. 核壳结构柠檬酸改性纳米磁性颗粒的特性研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2008, 47(2): 58-61.

BYKOVA M V, ERMAKOV D Y, KAICHEV V V, et al, 2012. Ni-based Sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygen-

ation study[J]. Appl Catal B-Environ, 113: 296-307.

CHEN F, LI N, YANG X, et al, 2016. Synthesis of high-density aviation fuel with cyclopentanol[J]. ACS Sustainable Chem Eng, 4(11): 6160-6166.

CHEN X, MA Y, WANG L, et al, 2015. Nickel-aluminum intermetallic compounds as highly selective and stable catalysts for the hydrogenation of naphthalene to tetralin[J]. ChemCatChem, 7(6): 978-983.

CUEVAS-GARCÍA R, TÉLLEZ-ROMERO J G, RAMÍREZ J, et al, 2021. Effect of the preparation method on particle size and reaction selectivity on naphthalene hydrogenation over Ni/H-MOR catalysts[J]. Catal Today, 360:

- 63–71.
- DAS S, JANGAM A, DU Y, et al, 2019. Highly dispersed nickel catalysts via a facile pyrolysis generated protective carbon layer[J]. *Chem Commun*, 55(43): 6074–6077.
- DAS S, JANGAM A, XI S, et al, 2020. Highly dispersed Ni/silica by carbonization–calcination of a chelated precursor for coke–free dry reforming of methane [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 3(8): 7719–7735.
- GUO Z, WANG R, REN W, et al, 2022. Synthesis of distorted octahedral C–doped nickel nanocrystals encapsulated in CNTs: A highly active and stable catalyst for water pollutions treatment[J]. *Chem Eng J*, 446: 136805.
- HE T, WANG Y, MIAO P, et al, 2013. Hydrogenation of naphthalene over noble metal supported on mesoporous zeolite in the absence and presence of sulfur [J]. *Fuel*, 106: 365–371.
- HIYOSHI N, MINE E, RODE C V, et al, 2006. Low temperature hydrogenation of tetralin over supported rhodium catalysts in supercritical carbon dioxide solvent [J]. *Appl Catal A–Gen*, 310: 194–198.
- HIYOSHI N, MIURA R, RODE C V, et al, 2005. Enhanced selectivity to decalin in naphthalene hydrogenation under supercritical carbon dioxide [J]. *Chem Lett*, 34 (3) : 424–425.
- HUANG F, WANG R, YANG C, et al, 2016. Catalytic performances of Ni/mesoporous SiO<sub>2</sub> catalysts for dry reforming of methane to hydrogen[J]. *J Energy Chem*, 25 (4): 709–719.
- HUANG Y, MA Y, CHENG Y, et al, 2015. Supported nanometric platinum–nickel catalysts for solvent–free hydrogenation of tetralin[J]. *Catal Commun*, 69: 55–58.
- MA J, YIN L, LING L, et al, 2023. The formation of high energy density fuel via the hydrogenation of naphthalene over Ni catalyst: The combined DFT and microkinetic analysis[J]. *Fuel*, 333: 126307.
- QIU S, ZHANG Q, LV W, et al, 2017. Simply packaging Ni nanoparticles inside SBA–15 channels by co–impregnation for dry reforming of methane[J]. *RSC Adv*, 7(39): 24551–24560.
- QIU S, ZHANG X, LIU Q, et al, 2013. A simple method to prepare highly active and dispersed Ni/MCM–41 catalysts by co–impregnation[J]. *Catal Commun*, 42: 73–78.
- REN H P, HAO Q Q, DING S Y, et al, 2018. A high–performance Ni/SiO<sub>2</sub> prepared by the complexed–impregnation method with citric acid for carbon dioxide reforming of methane[J]. *Ind Eng Chem Res*, 57(48): 16257–16263.
- SU X, AN P, GAO J, et al, 2020. Selective catalytic hydrogenation of naphthalene to tetralin over a Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Chin J Chem Eng*, 28(10): 2566–2576.
- TANG T, YIN C, WANG L, et al, 2008. Good sulfur tolerance of a mesoporous Beta zeolite–supported palladium catalyst in the deep hydrogenation of aromatics [J]. *J Catal*, 257(1): 125–133.
- van DEELEN T W, HERNÁNDEZ MEJÍA C, de JONG K P, 2019. Control of metal–support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity[J]. *Nat Catal*, 2(11): 955–970.
- WANG A, XIE S, ZHANG R, et al, 2019. Chemical vapor deposition growth of carbon nanotube confined nickel sulfides from porous electrospun carbon nanofibers and their superior lithium storage properties [J]. *Nanoscale Adv*, 1(2): 656–663.
- WU C, WILLIAMS P T, 2011. Hydrogen production from steam reforming of ethanol with nano–Ni/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared at different Ni to citric acid ratios using a Sol–gel method [J]. *Appl Catal B Environ*, 102 (1/2) : 251–259.
- ZHANG Q, LIU W, CHEN B, et al, 2020. Upgrading of aqueous ethanol to fuel grade higher alcohols over dandelion–like Ni–Sn catalyst [J]. *Energy Convers Manage*, 216: 112914.
- ZHANG X, ZHANG Q, ZHAO A, et al, 2010. Naphthalene hydrogenation over silica supported nickel phosphide in the absence and presence of N–containing compounds[J]. *Energy Fuels*, 24(7): 3796–3803.

(责任编辑 张冰)