

纳米 Fe_3O_4 负载镍催化剂的制备 及其催化加氢性能

李 想¹, 宗志敏¹, 姚 成², 马巍巍¹, 魏贤勇¹

(1. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221009)
(2. 南京工业大学理学院, 江苏 南京 210009)

[摘要] 采用 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 单一铁源, 用改进的化学共沉淀法制备了四方体纳米 Fe_3O_4 粒子. 以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板, 通过溶胶-凝胶法制备了介孔二氧化硅包覆的 Fe_3O_4 纳米磁性粒子. 以羰基镍(NTC)为镍源, 制备磁性负载型金属镍催化剂 $\text{Ni}/\text{MFe}_3\text{O}_4$ (mesoporous Fe_3O_4). 利用透射电子显微镜(TEM)、选区电子衍射花样(SAED)、X 线衍射分析(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、振动磁强计(VSM)等手段对催化剂进行表征. 结果表明, $\text{Ni}/\text{MFe}_3\text{O}_4$ 催化剂具有良好的催化活性. 采用 $\text{Ni}/\text{MFe}_3\text{O}_4$ 催化加氢 9-苯蒽, 9-环己基十四氢蒽的收率可达 87.6%.

[关键词] 纳米 Fe_3O_4 , 介孔二氧化硅, 羰基镍, 催化加氢, 9-苯蒽

[中图分类号] TQ426.81 [文献标志码] A [文章编号] 1672-1292(2015)01-0060-07

Preparation and Properties of a Highly Active $\text{Ni}/\text{mesoporous Fe}_3\text{O}_4$ Catalyst

Li Xiang¹, Zong Zhimin¹, Yao Cheng², Ma Weiwei¹, Wei Xianyong¹

(1. College of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)
(2. College of Science, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: By using $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as a single iron source, with the help of ammonium hydroxide as the precipitating agent, a uniform size of cubic Fe_3O_4 nanoparticles are prepared by the improved chemical co-precipitation method. The mesoporous Fe_3O_4 is prepared by a sol-gel method, which is fabricated by using CTAB as template. The $\text{Ni}/\text{mesoporous Fe}_3\text{O}_4$ catalyst is prepared by decomposing NTC on mesoporous Fe_3O_4 . The crystalline structure, morphology and magnetic property of $\text{Ni}/\text{MFe}_3\text{O}_4$ are characterized by transmission electron microscopy(TEM), selected area electron diffraction(SAED), X-ray diffraction(XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS), and vibrating magnetometer(VSM). The results indicate that the $\text{Ni}/\text{MFe}_3\text{O}_4$ catalyst is highly active. The 9-phenylanthracene can be completely converted into 9-cyclohexyltetradecahydro anthracene over $\text{Ni}/\text{MFe}_3\text{O}_4$ catalyst, and the conversions of 9-phenylanthracene is up to 86.7%.

Key words: Fe_3O_4 nanoparticles, mesoporous silica, nickel tetracarbonyl, catalytic hydrogenation, 9-phenylanthracene

磁性纳米 Fe_3O_4 颗粒是一种新型的功能材料, 具有表面活性大、比饱和磁化强度高、易回收等优点, 广泛应用于磁性液体、催化剂载体、靶向药物等领域^[1-4]. 介孔纳米二氧化硅由于具有可调的孔径、较大的比表面积和壁厚、良好的稳定性和生物相容性等一系列优点吸引了来自不同领域的科学家们广泛的研究热潮. 介孔二氧化硅包覆的纳米 Fe_3O_4 颗粒的制备方法受到越来越多的关注. 目前, 用于制备磁性纳米 Fe_3O_4 颗粒的方法有很多, 如水热法、化学共沉淀法、微乳液法、超临界法等^[5-9]. 化学共沉淀法制备条件简单、成本低且具有良好的产业化前景, 因而被广泛使用. 但由于纳米级 Fe_3O_4 颗粒比表面积大, 磁化强度高, 颗粒间引力大, 易导致颗粒团聚, 影响到产品的开发和利用. 因此, 在制备纳米 Fe_3O_4 颗粒的基础上进

收稿日期: 2014-11-17.

基金项目: 国家自然科学基金(51134021)

通讯联系人: 李想, 博士, 研究方向: 煤、生物质的催化加氢液化. E-mail: lix911@126.com

一步研究其分散性能,具有积极的意义.

本研究以 FeSO₄·7H₂O 作为单一铁源,采用化学共沉淀法制备出新颖的立方体的磁性纳米 Fe₃O₄ 颗粒,通过溶胶-凝胶法在纳米 Fe₃O₄ 颗粒上包覆一层介孔二氧化硅,并以此磁芯为催化剂载体,羰基镍为镍源,制备一种高分散的 Ni/MFe₃O₄(介孔 Fe₃O₄) 催化剂,以 9-苯蒽为模型化合物进行催化加氢实验,考察了该催化剂的活性.

1 实验

1.1 试剂及仪器

1.1.1 试剂

硫酸亚铁、无水乙醇、硝酸铵、氨水(纯度为 25%~28%)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、四甲氧基硅烷(TEOS)、9-苯蒽等,未标识者均为分析纯(AR). Pd/C(10%,兰州中科凯迪化工新技术有限公司),羰基镍实验室自制.

1.1.2 仪器

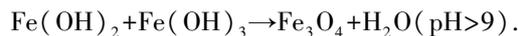
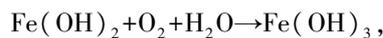
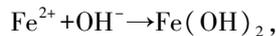
表 1 仪器及型号

Table 1 Instruments and instruments model

仪器名称	型号或产地
恒温水浴锅	GK 型
真空干燥箱	DZF-6050 型
高压反应釜	KCF,烟台松岭化工设备有限公司
透射电镜和能量色散 X 射线光谱仪	JEOL 2010
X 线衍射仪	K-Alpha 1063
比表面及孔容分析仪	BEL SORP II
GC/MS 分析	Hewlett-Packard 7890/5975

1.2 纳米 Fe₃O₄ 磁性颗粒的制备

以 FeSO₄·7H₂O 为单一铁源,采用共沉淀法制备纳米 Fe₃O₄ 磁性颗粒. 该操作方法较为容易,反应收率更高,基本原理如下:



将 FeSO₄·7H₂O 配成 0.1 mol/L 的溶液,取 200 mL 并移入 500 mL 三口瓶,将三口烧瓶置于 40 °C 水浴锅中,高速搅拌,快速加入浓氨水至 pH>9,反应 8 h. 反应结束后,过滤,滤饼用去离子水清洗 3 次,用乙醇清洗 3 次,60 °C 真空干燥 2 h.

1.3 介孔二氧化硅包覆的 Fe₃O₄(MFe₃O₄) 纳米颗粒的制备

将制备好的纳米 Fe₃O₄ 磁性颗粒溶于 200 mL 蒸馏水中,超声处理 30 min,使纳米 Fe₃O₄ 磁性颗粒完全分散. 依次加入 2 g CTAB、10 mL TEOS、30 mL 无水乙醇、7 mL 氨水,40 °C 反应 12 h. 反应结束后,过滤,将得到的固体加入到 150 mL 的硝酸铵乙醇溶液(NH₄NO₃/C₂H₅OH, 10 mg/mL) 80 °C 回流 4 h,过滤,沉淀用去离子水清洗 3 次,60 °C 真空干燥 2 h,得到介孔二氧化硅包覆的 Fe₃O₄ 纳米颗粒制备出核壳结构的磁芯.

1.4 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的制备

将 3 g MFe₃O₄、30 mL 乙醚、2 mL 羰基镍加入高压反应釜中,100 °C 反应 2 h,反应结束后,冰水浴冷却至 0 °C,在通风橱中打开排气阀放气,开釜取出产物,过滤,用乙醚清洗 3 次,40 °C 真空干燥 1 h,便可得 Ni/MFe₃O₄ 催化剂. 通过羰基镍的一步热分解反应,直接将生成的金属镍负载到磁芯上.

1.5 Ni/MFe₃O₄ 催化剂活性测试

将 0.5 g 苯蒽、0.05 g Ni/MFe₃O₄ 催化剂、20 mL 环己烷加入 100 mL 高压反应釜中,在不同的反应温度(140~260 °C)和初始氢气压力(1~8 MPa)条件下反应,产物采用 GC/MS 分析,根据公式 $X\% = (C_0 - C)/C_0\%$ 计算收率,其中, X 表示收率或转化率, C_0 表示初始浓度, C 表示反应后的浓度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂 Ni/MFe₃O₄ 的表征结果

2.1.1 TEM 与 EDX 分析

图 1(a)为纳米 Fe₃O₄ 颗粒的透射电镜图及相应的选区电子衍射图谱. 由图 1(a)可见,Fe₃O₄ 颗粒呈现规整的立方体结构,表面光洁,有轻微的团聚现象,这是由于 Fe₃O₄ 颗粒过小,比表面积较大及磁性相互吸引所致^[10],电子衍射谱图说明这些纳米粒子都是单晶结构. 图 1(b)所示为包裹后的载体 MFe₃O₄. 图 1(c)所示为 MFe₃O₄ 的表面微观结构,可观察到规整的介孔结构. 图 1(d)所示为 Ni/MFe₃O₄ 催化剂,可见纳米 Fe₃O₄ 颗粒被完整地包覆在介孔二氧化硅中,黑色的弥散状的金属镍负载在载体表面.

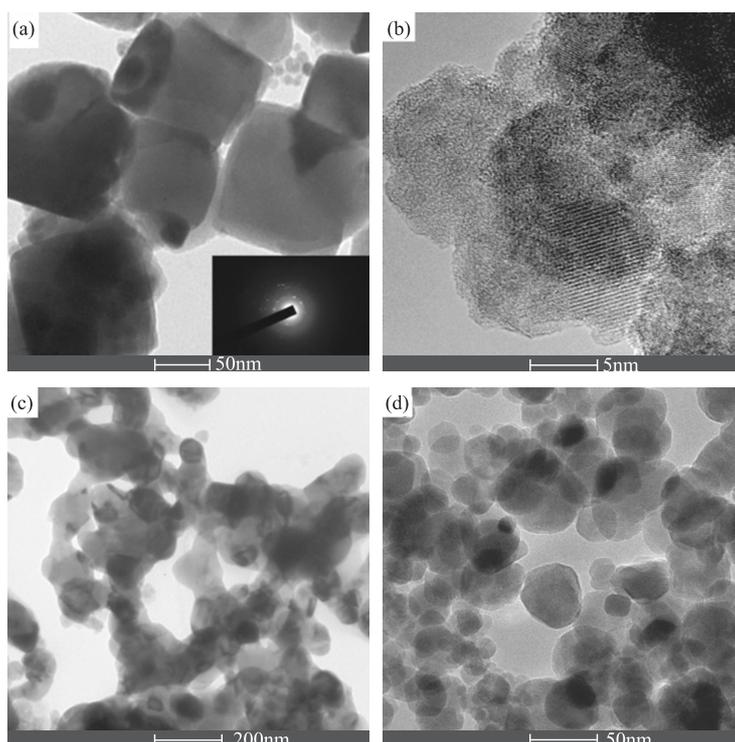


图 1 纳米 Fe₃O₄ 颗粒、载体 MFe₃O₄、Ni/MFe₃O₄ 催化剂的 TEM 照片
Fig. 1 TEM images of the nano Fe₃O₄(a corresponding SAED pattern is inserted), MFe₃O₄ supports(b, c), and Ni/MFe₃O₄ catalyst(d)

图 2 所示为能量色散 X 射线荧光光谱分析结果. 图 2(a)中 Fe₃O₄ 谱图上没有出现明显的其他元素峰,说明制备的 Fe₃O₄ 比较纯净. 图 2(b)中 MFe₃O₄ 表面 O、Si 元素明显增加,说明 Si₂O 成功地包裹在 Fe₃O₄ 表面,这与 TEM 分析结果(图 1(b)、图 1(c))是一致的. 由图 2(c)可知,镍元素成功地负载在载体上,根据峰强度测定元素的相对含量,镍的负载量为 9.17%.

2.1.2 XRD 分析

图 3 所示为纳米 Fe₃O₄ 颗粒、载体 MFe₃O₄ 和 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的 XRD 谱图. 图 3(a)中纳米 Fe₃O₄ 颗粒的谱图与 PDF 卡片 3-863 标准图谱一致,说明该纳米 Fe₃O₄ 颗粒为立方体结构. 图 3(b)中载体 MFe₃O₄ 图谱与图 3(a)中纳米 Fe₃O₄ 颗粒图谱

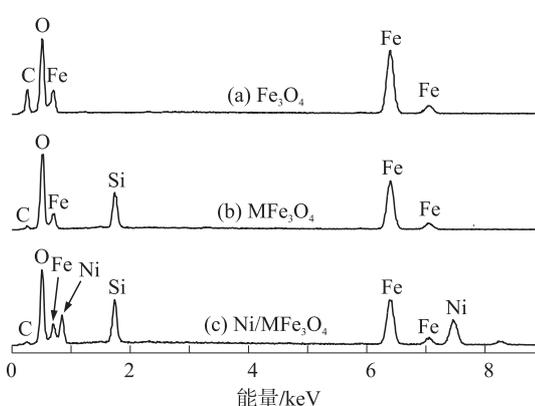


图 2 纳米 Fe₃O₄ 颗粒、载体 MFe₃O₄、Ni/MFe₃O₄ 催化剂的 EDX 谱图
Fig. 2 The EDX spectra of the nano Fe₃O₄(a), MFe₃O₄(b), and Ni/MFe₃O₄ catalyst(c)

类似,说明包裹没有影响纳米 Fe₃O₄ 的结构形态,在 2θ 为 24.7°和 53.4°出现了 SiO₂ 的衍射峰,衍射峰很弱,说明 SiO₂ 主要以无定型的形态存. 图 3(c) 为 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的图谱, 2θ 为 44.7°、51.3°、76.5° 分别对应金属镍的 (111)、(200)、(220) 面^[11]. 所制备的 Fe₃O₄ 及 Ni/MFe₃O₄ 催化剂上金属镍颗粒的平均粒径可通过谢乐公式 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ 计算得到,本实验中 Fe₃O₄ 的平均粒径为 28.6 nm,负载的镍颗粒的平均粒径为 9.5 nm,与 TEM 结果基本一致.

载体 MFe₃O₄ 和 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的小角 XRD 谱图如图 4 所示. 对应于 (100)、(110) 和 (200) 面的衍射峰,说明载体 MFe₃O₄ 具有有序的介孔结构^[12], (110) 和 (200) 面的衍射峰明显减弱,说明负载金属镍后影响了载体表面的孔道结构,这可能导致催化剂的比表面积减少.

2.1.3 VSM 分析

图 5 所示为纳米 Fe₃O₄ 颗粒、载体 MFe₃O₄ 和 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的磁滞回线,3 种颗粒皆呈现出超顺磁性的特征. 磁滞回线呈 3 条独立的曲线,矫顽力趋近于 0,几乎没有磁滞. 纳米 Fe₃O₄ 颗粒、载体 MFe₃O₄ 和 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的比饱和磁化强度依次降低,纯 Fe₃O₄ 的比饱和磁化强度达到 91.01 emu/g,载体 MFe₃O₄ 的比饱和磁化强度达到 77.38 emu/g,而 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的比饱和磁化强度为 59.96 emu/g. 这是由于包裹了介孔二氧化硅,在磁性粒子表面形成保护层,使磁性有所降低;负载了金属镍后,磁性又有所降低.

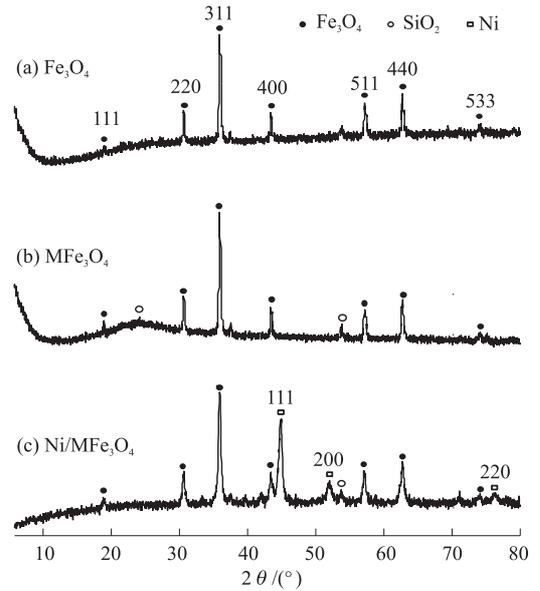


图 3 纳米 Fe₃O₄ 颗粒、载体 MFe₃O₄、Ni/MFe₃O₄ 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of the nano Fe₃O₄ (a), support MFe₃O₄ (b), and Ni/MFe₃O₄ catalyst (c)

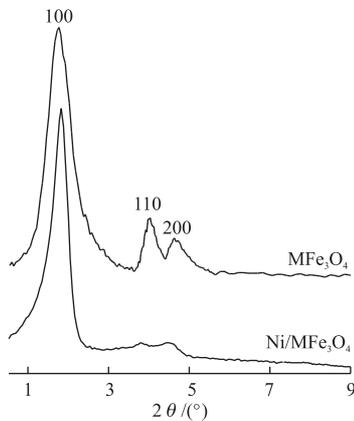


图 4 载体 MFe₃O₄ 和 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的小角 XRD 谱图

Fig. 4 Low angle XRD patterns of MFe₃O₄ and Ni/MFe₃O₄

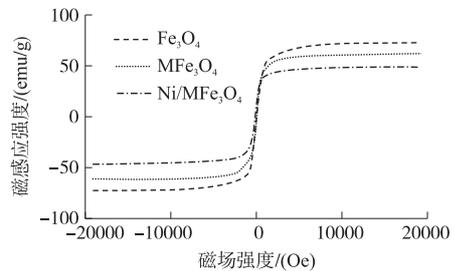


图 5 纳米 Fe₃O₄ 颗粒、载体 MFe₃O₄ 和 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的磁滞回线

Fig. 5 Saturation magnetization curve of obtained magnetite nanoparticles, nano Fe₃O₄ (a), MFe₃O₄ (b), and Ni/MFe₃O₄ (c)

(a) Fe₃O₄, (b) MFe₃O₄, (c) Ni/MFe₃O₄

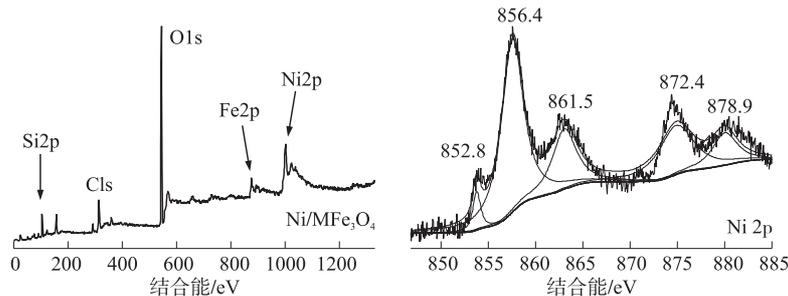


图 6 催化剂 Ni/MFe₃O₄ 的 XPS 图谱

Fig. 6 XPS spectra of Ni/MFe₃O₄ and Ni 2p

2.1.4 XPS 分析

图 6 所示为催化剂 Ni/MFe₃O₄ 的 XPS 图谱. 结果证明, 催化剂中含有 Si、O、Fe 和 Ni 元素, 其中 Ni 含量为 2.49(原子数目百分比含量), 计算得负载量为 7.83%, 与 EDX 结果基本一致. 在 Ni2p 的 XPS 图谱中, 在 872~879 eV 区域有 2 个明显的峰对应 Ni 2p_{1/2} 的结合能; 在 851~861 eV 区域有 3 个主要的峰对应 Ni 2p_{3/2} 的结合能, 其中位于 872 eV 的峰与 NiO 中 Ni²⁺ 的结合能一致, 位于 856 eV 的峰与载体表面羟基化的 NiO 的结合能一致, 在 85.8 eV 位置的峰说明存在镍金属化学键^[13].

2.1.5 H₂-TPR 分析

图 7 是催化剂 Ni/MFe₃O₄ 的 H₂-TPR 谱图, 由图 7 可见 3 个主要的还原峰位于 223、490 和 539 °C, 在 771 °C 有一个弱峰. 在 223 °C 的峰, 可能是还原催化剂表面较小的 NiO 颗粒, 490 和 539 °C 的峰是进一步还原体积较大的负载在催化剂表面的 NiO 颗粒, 而位于 771 °C 的还原峰, 可能是由于 Ni²⁺ 与载体紧密结合的原因^[14].

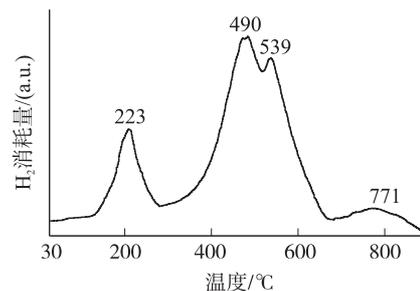


图 7 催化剂 Ni/MFe₃O₄ 的 H₂-TPR 谱图

Fig. 7 H₂-TPR profiles of Ni/MFe₃O₄

2.2 温度与氢压对催化剂 Ni/MFe₃O₄ 活性的影响

本文采用 Ni/MFe₃O₄ 催化加氢 9-苯蒽实验不同温度、氢气压力对反应的影响. 不同温度对 Ni/MFe₃O₄ 催化加氢 9-苯蒽反应的影响如图 8(a) 所示. 从图 8(a) 可知, 在 140 °C 时, 9-苯蒽催化加氢的全加氢产物 9-环己基十四氢蒽的收率为 16.5%. 随着温度升高, 产物收率快速增加, 当温度达到 200 °C 左右时, 催化剂的活性达到最大, 产物收率达到 87.6%. 当反应温度继续升高时, 产物收率开始降低, 说明最佳反应温度应在 200 °C 附近, 此后随着反应温度升高产物收率反而降低, 可能是由于过高的温度导致了催化剂活性的降低. 催化加氢反应是吸热反应, 升高反应温度有利于逆反应的发生, 因此, 过高的反应温度不利于催化加氢反应的进行^[15]. 温度对产物收率的影响非常显著, 说明温度是影响催化剂活性的关键因素.

从图 8(b) 可知, 当初始氢气压力为 1 MPa 时, 产物收率为 78.6%; 随着初始氢气压力升高到 8 MPa, 产物收率也缓慢增加到 93.1%, 说明增加氢气压力有利于产物的生成, 但收率增加不明显. 因此, 从反应的成本及安全性方面考虑, 应尽可能选择合适低的反应氢气压力.

2.3 Ni/MFe₃O₄ 催化剂与传统催化加氢催化剂钯碳的性能比较

从图 8(a) 可知, Ni/MFe₃O₄ 催化剂在 200 °C 附近时活性达到最大, 而钯碳催化剂的活性在实验过程中是随着温度的增加而不断增加, 当温度在 260 °C 时 9-环己基十四氢蒽的收率达到 96%, 这说明 Ni/MFe₃O₄ 与传统的钯碳催化剂的加氢机理是不同的. 当温度低于 230 °C 时, Ni/MFe₃O₄ 催化加氢 9-苯蒽收率均大于钯碳催化剂, 说明较低温度时 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的活性高于传统的钯碳催化剂. 如图 8(b) 所示, 在不同的初始氢气压力下, 钯碳催化加氢 9-苯蒽, 随着反应初始氢气压力的不断增加, 产物的收率也缓慢增加, 这与 Ni/MFe₃O₄ 催化剂的实验结果类似, 说明增加反应的初始氢气压力有利于产物的生成, 但是氢气压力不是影响反应的关键因素.

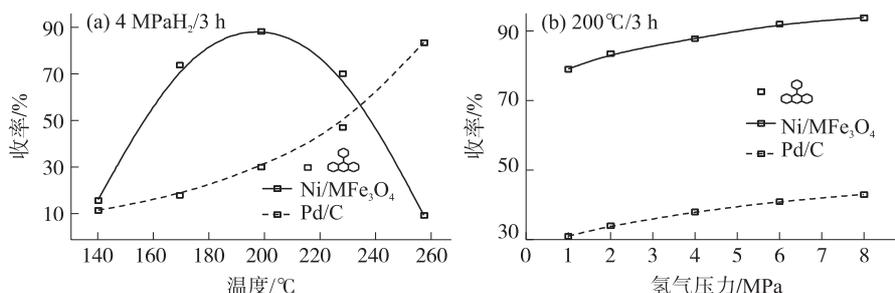


图 8 不同的温度、初始氢气压力对 Ni/MFe₃O₄ 与 Pd/C 催化加氢 9-苯蒽反应的影响

Fig. 8 Effect of different temperature and hydrogen pressure on catalytic hydrogenation of 9-phenylanthracene over Ni/MFe₃O₄ and Pd/C catalysts

3 结论

(1)以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为单一铁源,通过化学共沉淀法制备出立方体结构的纳米 Fe_3O_4 颗粒,表面光洁,晶粒尺寸为 28.6 nm,比饱和磁化强度达 91.01 emu/g. 通过溶胶-凝胶法,在 Fe_3O_4 颗粒表面包覆一层介孔二氧化硅,形成具有核壳结构的磁芯,通过羰基镍的热分解,一步生成磁性负载型金属镍催化剂 $\text{Ni}/\text{MFe}_3\text{O}_4$.

(2) $\text{Ni}/\text{MFe}_3\text{O}_4$ 催化剂在不同的温度及初始氢气压力下催化加氢 9-苯蒽,当反应温度为 200 °C 时,产物的收率最高,达到 87.6%. 初始氢气压力越高越有利于 9-苯蒽的催化加氢,而改变温度对 9-苯蒽催化加氢产物的收率影响显著,说明温度是影响催化加氢 9-苯蒽的重要因素.

(3) $\text{Ni}/\text{MFe}_3\text{O}_4$ 催化剂在低于 230 °C 时,催化活性高于传统的钨碳催化剂.

[参考文献] (References)

- [1] 张冠东,官月平,单国彬,等. 纳米 Fe_3O_4 颗粒的表面包覆及其在磁性氧化铝载体制备中的应用[J]. 过程工程学报, 2002,2(4):319-324.
Zhang Guandong, Guan Yueping, Shan Guobin, et al. Surface modification of Fe_3O_4 nano particles and its applications in preparation of magnetic alumina catalyst supports[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2002,2(4):319-324. (in Chinese)
- [2] 张吉林,洪广言,倪嘉纘. 单分散磁性纳米粒子靶向药物载体[J]. 化学进展, 2009,21(5):880-889.
Zhang Jilin, Hong Guangyan, Ni Jiazuan. Monodisperse magnetic nanoparticle carriers for targeting drug[J]. Progress in Chemistry, 2009,21(5):880-889. (in Chinese)
- [3] 张银燕,尹衍升,张金升,等. 纳米 Fe_3O_4 磁性液体稳定性的研究[J]. 化学物理学报, 2004,17(1):83-86.
Zhang Yinyan, Yin Yansheng, Zhang Jinsheng, et al. Study on the stability of nanosized Fe_3O_4 magnetic fluids[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2004,17(1):83-86. (in Chinese)
- [4] Wang L Y, Bao J, Wang L, et al. One-pot synthesis and bioapplication of amine-functionalized magnetite nanoparticles and hollow nanospheres[J]. Chemistry A European Journal, 2006,12(24):6 341-6 347.
- [5] 林本兰,沈晓冬,崔升. 纳米四氧化三铁磁性微粒的表面有机改性[J]. 无机盐工业, 2006,38(3):19-21.
Lin Benlan, Shen Xiaodong, Cui Sheng. Surface organic modification of nanosized Fe_3O_4 magnetic particles[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2006,38(3):19-21. (in Chinese)
- [6] 柴波. 微乳液制备 Fe_3O_4 磁性纳米粒子的研究[J]. 武汉工业学院学报:自然科学版, 2006,25(1):65-67.
Chai Bo. On microemulsion syntheses of Fe_3O_4 magnetic nanoparticle[J]. Journal of Wuhan Polytechnic University: Natural Science Edition, 2006,25(1):65-67. (in Chinese)
- [7] 陈瑾,张辉,杨德仁,等. 超顺磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒的多元醇法制备及其在磁共振造影剂中的应用[J]. 材料科学与工程学报, 2008,26(6):878-883.
Chen Jin, Zhang Hui, Yang Deren, et al. Polyol synthesis of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles for magnetic resonance imaging[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008,26(6):878-883. (in Chinese)
- [8] 伊希斌,沈晓冬,崔升. 超临界法制备多孔纳米 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 复合磁性微球及性能[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2011,33(1):63-67.
Yi Xibin, Shen Xiaodong, Cui Sheng. Preparation and property of nano-porous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composited magnetic microspheres by supercritical technique[J]. Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition, 2011,33(1):63-67. (in Chinese)
- [9] 耿全荣,蒋荣立,刘光芬,等. Fe_3O_4 磁流体的水热法制备与表征[J]. 苏州科技学院学报:工程技术版, 2006,19(1):51-53.
Geng Quanrong, Jiang Rongli, Liu Guangfen, et al. Preparation of Fe_3O_4 magnetic fluid by hydrothermal method and its characterization[J]. Journal of University of Science and Technology of Suzhou: Engineering and Technology Edition, 2006,19(1):51-53. (in Chinese)
- [10] 张小敏,张振惠,赵芳霞. 纳米钴铬钼复合粉体在水介质中分散工艺研究[J]. 铸造技术, 2010,31(5):598-602.
Zhang Xiaomin, Zhang Zhenhui, Zhao Fangxia. Study on the dispersing technique of nanometer CoCrMo composite powders

- in water solvent[J]. Foundry Technology, 2010, 31(5): 598-602. (in Chinese)
- [11] Masalska A. Ni-loaded catalyst containing ZSM-5 zeolite for toluene hydrogenation[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 294(2): 260-27.
- [12] Li X K, Ji W J, Zhao J, et al. Ammonia decomposition over Ru and Ni catalysts supported on fumed SiO₂, MCM-41, and SBA-15[J]. Journal of Catalysis, 2005, 236(2): 181-189.
- [13] Huo C L, Yang H M. Attachment of nickel oxide nanoparticles on the surface of palygorskite nanofibers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 384(1): 55-60.
- [14] Qi S C, Wei X Y, Zong Z M, et al. A highly active Ni/ZSM-5 catalyst for complete hydrogenation of polymethylbenzenes[J]. Chem Cat Chem Communications, 2013, 5(12): 1-5.
- [15] Stanislaus A, Cooper B H. Aromatic hydrogenation catalysis: a review[J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering, 1994, 36(1): 75-123.

[责任编辑: 严海琳]