

文章编号: 1001-8719(2018)01-0161-06

非晶态 Ni-Cu-Ce-B 催化剂的表征 及其苯酚加氢表面作用机理

徐海升, 王 博, 王 豪

(西安石油大学 化学化工学院, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 NiCl_2 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为原料, KBH_4 为还原剂, 采用浸渍法和化学还原法制备了负载型和非负载型 Ni-Cu-Ce-B 非晶态催化剂, 通过差示扫描量热仪(DSC)、物理吸附仪(BET法)、扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)等手段对催化剂进行了表征。以苯酚加氢制备环己酮为反应体系, 考察了助剂 Cu、Ce 对 Ni-B/ γ - Al_2O_3 催化剂活性和选择性的影响及其表面作用机理。结果表明, 加入 Cu、Ce 的 Ni-B 合金晶化温度有所提高, 热稳定性加强, 将其负载于 γ - Al_2O_3 后催化剂的比表面积大大增加, 活性组分分散均匀。Cu 与 Ni 之间的电子转移和 Ce 对于催化剂碱性的提高有利于增加环己酮选择性。

关键词: 非晶态催化剂; 表征; 苯酚; 环己酮; 作用机理

中图分类号: TQ032.41 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-8719.2018.01.022

Characterization of Amorphous Ni-Cu-Ce-B Catalysts and Their Surface Interaction Mechanism in Phenol Hydrogenation

XU Haisheng, WANG Bo, WANG Hao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Supported and non-supported amorphous Ni-Cu-Ce-B catalysts were prepared by combining impregnation and chemical reduction methods, with NiCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ as raw materials and KBH_4 as reducing agent. These catalysts were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), physical adsorption instrument (BET method), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). The surface interaction mechanism and catalytic performance of Cu and Ce modified Ni-B/ γ - Al_2O_3 catalysts were studied by the hydrogenation of phenol to cyclohexanone as probe reaction. The results demonstrated that introducing Cu and Ce atoms favors increasing the lowest crystallized temperature, thus strengthening the thermal stability. When they are located on the γ - Al_2O_3 support, both specific surface area and dispersity of active components can be significantly improved. Moreover, promoting the electronic transfer between Cu and Ni and the enhancement of the basicity by doping Ce are beneficial to increase the selectivity of cyclohexanone.

Key words: amorphous catalyst; characterization; phenol hydrogenation; cyclohexanone; interaction mechanism

收稿日期: 2017-02-16

基金项目: 西安石油大学博士科研启动项目(2011BS015)、西安石油大学全日制硕士研究生创新基金项目(2015cx140733)和西安石油大学研究生创新与实践能力的培养立项项目(YCS16211026)资助

通讯联系人: 徐海升, 男, 副教授, 博士, 从事石油工业催化剂的研究; E-mail: xhs74@xsyu.edu.cn

近年来,非晶态合金由于具有“短程有序,长程无序”的结构、较大的比表面积及良好的活性和选择性等优点,已经被广泛用做新型催化材料^[1-3]。尤其是 Ni-B 合金有着类似于贵金属的加氢反应活性,但其选择性相对较差,催化反应放出的热量易导致晶化失活^[4]。因此,需要加入合适的助剂且选择适当的载体以提高 Ni-B 合金的选择性和热稳定性。研究表明^[5],在 Ni-B 合金中加入稀土金属(La、Ce、Y、Nd 等)可以提高其完全晶化温度,从而提高其热稳定性。Cu 是常用的电子型助剂,可以提高催化剂的选择性。 γ -Al₂O₃ 具有较大的比表面积,能够增加活性组分分散度,同时还可提供酸性中心,有利于促进加氢反应的进行。

油品中的重要含氧化合物苯酚是优质有机化工原料,苯酚加氢制备环己酮工艺产品质量好、副产物少、安全性高^[6-7]。该反应关键在于选择合适的催化剂,目前应用较多的是贵金属催化剂和 Ni 催化剂。贵金属 Pd、Pt 显示出了优异的活性、选择性和稳定性,但其价格昂贵,成本较高,应用受到了限制。而 Ni 催化剂价格低廉,但选择性较差,需加入助剂以改善催化剂性能^[8]。笔者通过差示扫描量热仪(DSC)、物理吸附仪(BET 法)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)等实验手段对制备的负载型和非负载型 Ni-Cu-Ce-B 系列催化剂进行了表征,并以苯酚加氢制环己酮为反应体系研究了助剂 Cu、Ce 对 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂活性和选择性的影响及其表面作用机理。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化镍、氯化钴、醋酸,AR,天津科密欧化学试剂有限公司产品;硝酸铜,AR,天津风船化学试剂有限公司产品;硝酸铈、硼氢化钾,AR,上海埃彼化学试剂有限公司产品; γ -Al₂O₃,巩义龙鑫净水材料有限公司产品;硝酸铁,AR,北京南尚乐化工厂产品。

1.2 催化剂的制备

将摩尔比为 1:0.3:0.15 的氯化镍、硝酸铜和硝酸铈配置成混合水溶液,等体积浸渍于 γ -Al₂O₃,在 110℃ 条件下干燥 4 h,得到催化剂前躯体。然后在冰浴、剧烈搅拌条件下,向前躯体上逐滴加入 1.0 mol/L 的 KBH₄ 溶液,直到不再产生气泡为止。继续搅拌反应一段时间,用去离子水反复洗涤黑色

固体,直至 pH 值接近 7 为止,再用无水乙醇洗涤 1~2 次。最后,在 70℃ 条件下真空干燥 4 h,得到新鲜态的 Ni-Cu-Ce-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂。其他负载型催化剂通过选用不同反应物采用类似方法制备,非负载型催化剂通过直接用 KBH₄ 还原氯化镍、硝酸铜和硝酸铈的混合水溶液制备。

1.3 催化剂的表征

采用 Micromeritics 公司的 ASAP2020 型物理吸附仪(BET 法)测定催化剂比表面积;采用 Mettler Toledo 公司的 822° 型差示扫描量热仪(DSC)测定样品吸放热效应,温度范围 30~590℃,升温速率 10℃/min;采用 FEI 公司的 1530VP 型扫描电子显微镜(SEM)测定样品微观形貌;采用 Bruker 公司 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD)测定样品晶相结构,Cu 靶辐射,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速率 5°/min,扫描范围 2θ 为 20°~90°。

1.4 催化剂性能评价

采用 30 mL 固定床小型反应装置评价催化剂的苯酚加氢活性和选择性,催化剂装填量 20 mL。在反应温度 150℃、反应压力 1.0 MPa、反应时间 1.5 h、液时空速 2.0 h⁻¹、氢气/苯酚体积比为 50/1 的条件下,考察加入不同助剂的 Ni-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂对苯酚加氢制备环己酮反应的活性和选择性,分别以苯酚转化率(x)和环己酮选择性(s)表示,由公式(1)、(2)计算。

$$x = \frac{m_p}{m_{p0}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中, m_p 表示已转化苯酚的质量, g; m_{p0} 表示反应前苯酚的质量, g。

$$s = \frac{m_c}{m_t} \times 100\% \quad (2)$$

式(2)中, m_c 表示环己酮的质量, g; m_t 表示所有产物的总质量, g。

2 结果与讨论

2.1 BET 表征结果

不同催化剂的 BET 测定结果见表 1。由表 1 可知,负载非晶态合金后 Ni-B 催化剂的比表面积显著增加,平均孔径和孔体积增大。单独加入 Cu 助剂后, Ni-Cu-B/ γ -Al₂O₃ 催化剂的比表面积、平均孔径和孔体积均增大,说明催化剂表面活性位增多,活性组分分散更为均匀,反应物在催化剂表面与活性

表 1 负载型和非负载型催化剂的 BET 测定数据

Table 1 BET determination data of supported and non-supported catalysts

Catalyst	Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size/ nm	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
Ni-Cu-Ce-B	104	3.33	0.1661
Ni-B/ γ - Al_2O_3	147	4.98	0.2716
Ni-Cu-B/ γ - Al_2O_3	173	4.99	0.2918
Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3	198	5.21	0.2666

组分能更充分接触。同时加入 Cu 和 Ce 助剂后, 催化剂的比表面积和平均孔径增大, 使得反应物分子更易于进入孔道进行吸附和脱附过程, 有利于提高催化剂苯酚加氢活性; 相应地孔体积却有所减小, 说明 Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3 催化剂微孔数量没有大的变化, 部分中孔孔道却被阻塞, 使得某些副反应无法进行, 从而有利于提高目标产物环己酮的选择性。

2.2 DSC 表征结果

DSC 表征反映了不同的非晶态催化剂随温度变化吸放热的情况, 由此可确定非晶态催化剂的晶化温度, 比较催化剂的热稳定性。系列非负载型 Ni-B 催化剂的 DSC 曲线见图 1。

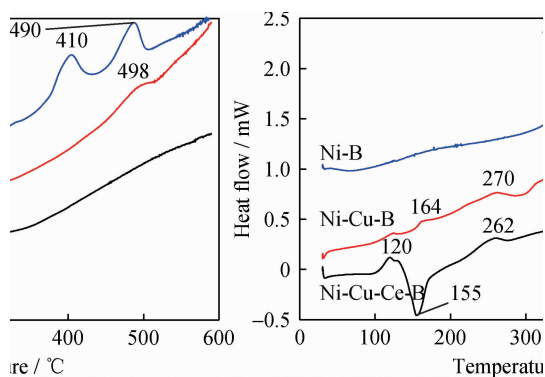


图 1 不同非负载型 Ni-B 催化剂的 DSC 曲线

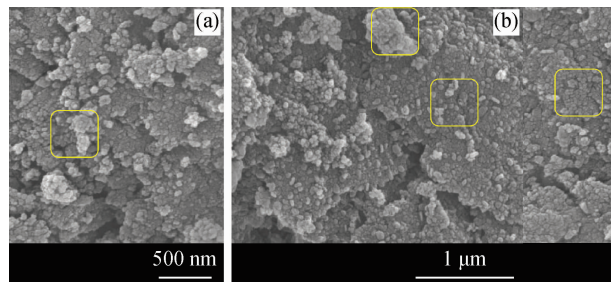
Fig. 1 DSC curves of different non-supported Ni-B catalysts

由图 1 分析可知, 在 30~160 $^{\circ}\text{C}$ 范围的吸放热峰归结为催化剂中水、有机溶剂的挥发和有机物杂质的分解。在 160~300 $^{\circ}\text{C}$ 范围的放热峰归结为催化剂氧化的放热过程, 而大于 300 $^{\circ}\text{C}$ 范围的放热峰归结为催化剂开始由非晶态转化为晶态的放热过程。Ni-B 分别在 410、490 $^{\circ}\text{C}$ 出现了 2 个明显的放热峰, Ni-Cu-B 在 498 $^{\circ}\text{C}$ 时出现了弱的放热峰, 对应于催化

剂的物相转变过程, 此后再未出现放热峰, 表明催化剂已完全晶化^[9]。而 Ni-Cu-Ce-B 在大于 262 $^{\circ}\text{C}$ 后未出现明显的放热峰, 表明催化剂在实验温度范围内尚未晶化。因此, 同时加入 Cu 和 Ce 后, Ni-B 完全晶化温度有所提高, 非负载型 Ni-Cu-Ce-B 催化剂热稳定性增强。

2.3 SEM 表征结果

Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3 和 Ni-Cu-Ce/ γ - Al_2O_3 负载型催化剂的 SEM 照片见图 2。

图 2 Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3 和 Ni-Cu-Ce/ γ - Al_2O_3 负载型催化剂的 SEM 照片Fig. 2 SEM images of Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3 and Ni-Cu-Ce/ γ - Al_2O_3 supported catalysts

(a) Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3 ; (b) Ni-Cu-Ce/ γ - Al_2O_3

由图 2 可知, 照片中广泛分布的片状物为载体 γ - Al_2O_3 的表面形态, 在其上分散的小颗粒为催化剂的活性组分。还原态 Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3 催化剂中非晶态合金呈球形, 颗粒大小均匀, 活性组分分散性良好, 平均粒径约为 50 nm, 出现了少量的团聚现象。这是由于还原态 Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3 催化剂的比表面积较大, 有一定的团聚趋势^[9]。Ni-Cu-Ce/ γ - Al_2O_3 催化剂中活性组分分散不够均匀, 平均粒径约为 100 nm, 出现了较多的团聚现象。这是由于未还原态 Ni-Cu-Ce/ γ - Al_2O_3 催化剂活性组分颗粒较大, 不能完全吸附于催化剂孔道内。

2.4 XRD 表征结果

不同热处理时间和不同焙烧温度下非负载型 Ni-Cu-Ce-B 催化剂的 XRD 谱分别见图 3、图 4。

由图 3 可知, 100 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 2 h 的非负载型 Ni-Cu-Ce-B 催化剂在 2θ 为 $(45 \pm 5)^{\circ}$ 处出现了宽而弥散的非晶态特征衍射峰。延长热处理时间至 6 h 时, 催化剂仍出现了宽而弥散的非晶态衍射峰, 在 2θ 为 61° 处还出现了 1 个 CeO_2 的特征衍射峰, 说明此时非负载型 Ni-Cu-Ce-B 催化剂由非晶态结构开始向晶态结构转变, 除此之外没有发现其他化合物明显的

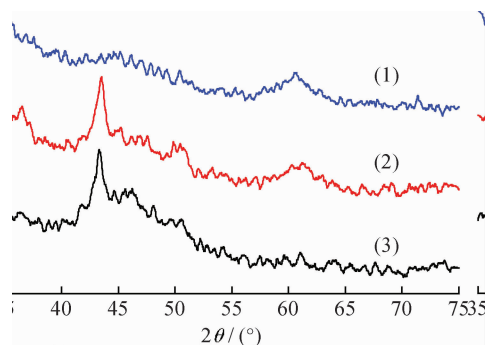


图 3 不同热处理时间(t_{ht})下非负载型 Ni-Cu-Ce-B 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of Ni-Cu-Ce-B non-supported catalysts at different heat-treated time (t_{ht})

$T_{ht} = 100^\circ\text{C}$
 t_{ht}/h : (1) 10; (2) 6; (3) 2

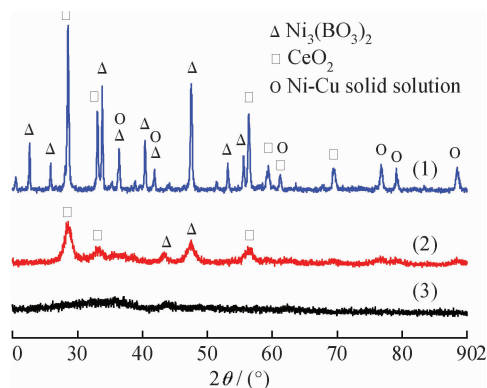


图 4 不同焙烧温度(T_c)下非负载型 Ni-Cu-Ce-B 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of Ni-Cu-Ce-B non-supported catalysts at different calcinated temperatures (T_c)

$t_c = 2\text{ h}$
 $T_c/^\circ\text{C}$: (1) 700; (2) 600; (3) 500

衍射峰, 说明其他化合物仍处于非晶态^[10-11]。在热处理 10 h 后非晶态特征衍射峰消失, 说明非负载型 Ni-Cu-Ce-B 催化剂此时已经完全晶化。

由图 4 可知, 500℃ 下焙烧 2 h 的非负载型 Ni-Cu-Ce-B 催化剂在 2θ 为 $(45 \pm 5)^\circ$ 处出现了 1 个弱的非晶态特征衍射峰, 表明催化剂仍处于非晶态。600℃ 下焙烧 2 h 的非负载型 Ni-Cu-Ce-B 催化剂出现了 5 个衍射峰, 为 CeO_2 和 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 特征衍射峰, 表明此时催化剂已部分晶化^[9, 12-13]。700℃ 下焙烧 2 h 的非负载型 Ni-Cu-Ce-B 催化剂出现了 18 个衍射峰。 2θ 分别为 21° 、 23° 、 26° 、 34° 、 39° 、 47° 、 53° 、 55° , 对应于 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 的晶面衍射峰; 2θ 分

别为 33° 、 56° 、 58° 、 68° , 对应于 CeO_2 的晶面衍射峰; 2θ 为 76° 、 78° 、 88° , 对应于 Ni-Cu 固溶体的特征衍射峰; 2θ 分别为 36° 、 41° , 对应于 $\text{Ni}_3(\text{BO}_3)_2$ 和 Ni-Cu 固溶体的重叠衍射峰; 2θ 为 61° , 对应于 CeO_2 和 Ni-Cu 固溶体的重叠衍射峰^[13-14]。由此可知, Ni-Cu-Ce-B 合金在 500℃ 下仍为非晶态, 600℃ 左右时部分晶化, 而 700℃ 时已完全晶化, 这与 DSC 表征结果基本一致。

2.5 负载型 Ni-B 催化剂性能

将加入不同助剂的负载型 Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于苯酚加氢制备环己酮反应, 分别考察其加氢反应活性和选择性, 结果见表 2。

表 2 加入不同助剂的负载型 Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性和选择性

Table 2 Activity and selectivity of Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported catalyst with different additives

Catalyst	$x/\%$	$s/\%$
Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	40.68	14.25
Ni-Cu-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	42.03	22.61
Ni-Ce-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	41.87	20.15
Ni-Cu-Ce-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	48.21	29.16

$T = 150^\circ\text{C}$; $p = 1.0\text{ MPa}$; $t = 1.0\text{ h}$; $\text{LHSV} = 2.0\text{ h}^{-1}$; $V(\text{H}_2)/V(\text{Phenol}) = 50/1$

由表 2 可知, 相比于 Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 单独加入助剂 Cu 或 Ce 后, 催化剂活性无显著提高, 但环己酮选择性明显增加。同时加入助剂 Cu 和 Ce 后, 负载型 Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性提高了约 8 个百分点, 环己酮选择性提高了 1 倍。由此可见, 同时加入助剂 Cu 和 Ce 对于提高负载型 Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的环己酮选择性有显著的促进作用。

3 助剂 Cu、Ce 在负载型 Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面作用机理

将负载型 Ni-Cu-Ce-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于苯酚加氢制备环己酮反应, 通过研究助剂 Cu、Ce 在 Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面的作用机理有助于选择合适的助剂, 提高目标产物环己酮的选择性。Cu、Ce 在负载型 Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表面可能的作用机理如图 5 所示。

根据 Scire 等^[15]对于苯酚在催化剂表面吸附机理的研究, 苯酚分子中羟基氧通过与金属形成配位键吸附在催化剂表面。由图 5 可知, 苯酚分子通过

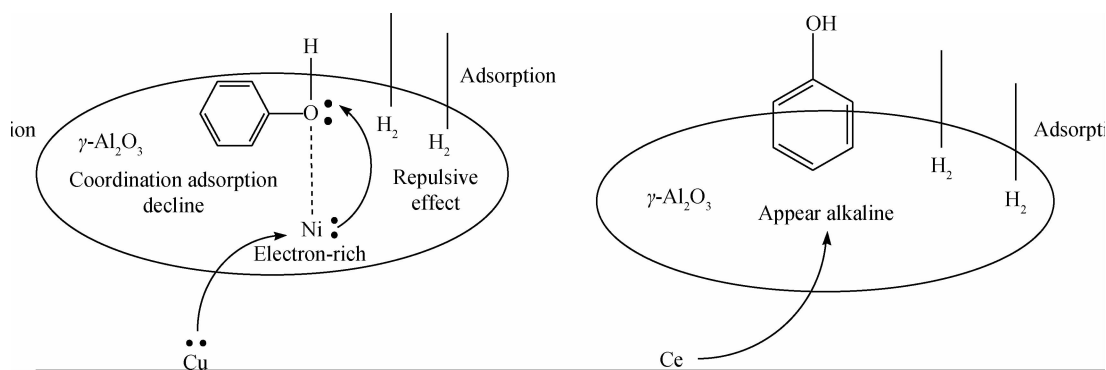


图 5 Cu 和 Ce 在负载型 Ni-B/ γ - Al_2O_3 催化剂表面的作用机理

Fig. 5 Interaction mechanism of Cu and Ce on the surface of Ni-B/ γ - Al_2O_3 supported catalyst

羟基氧与活性组分 Ni 形成“O—Ni”配位键吸附在催化剂表面，并与吸附在催化剂表面的 H_2 接触，从而在催化剂表面发生加氢反应。加入助剂 Cu 后，Cu 的 4s 轨道电子转移到 Ni 的 3d 空轨道，可使 Ni 富电子化。富电子的 Ni 会排斥苯酚羟基氧上的孤对电子，使苯酚在催化剂表面的配位吸附减弱，抑制其过度加氢^[16]。根据 Neri 等^[17]关于苯酚分子在催化剂表面吸附的空间效应的研究，显酸性的苯酚吸附在碱性介质上时，苯环与介质不共平面，碱性越强，苯环与介质的空间效应越显著。结合 XRD 表征，Ce 在 Ni-B/ γ - Al_2O_3 催化剂上是以路易斯碱 CeO_2 的形式存在，加入 Ce 后可以大大增加催化剂碱性，使苯酚分子与载体不共面效应加强，不利于苯酚与催化剂表面吸附的 H_2 接触，抑制其进一步加氢，有助于生成环己酮。

4 结论

(1) 所制备的 Ni-Cu-Ce-B 催化剂为非晶态，提高焙烧温度和热处理时间，该催化剂逐渐由非晶态变为晶态。同时加入助剂 Cu 和 Ce 后，Ni-B 合金的完全晶化温度有所提高，热稳定性加强。

(2) 负载 Ni-Cu-Ce-B 合金后，催化剂的比表面积、平均孔径、孔体积均显著增大。助剂 Cu 和 Ce 的加入使得 Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3 催化剂活性组分粒径更小，分散更加均匀，孔结构更趋合理。

(3) Ni-Cu-Ce-B/ γ - Al_2O_3 催化剂的苯酚加氢活性比 Ni-B/ γ - Al_2O_3 提高了约 8 个百分点，环己酮选择性提高了 1 倍。同时加入助剂 Cu 和 Ce 对于 Ni-B/ γ - Al_2O_3 催化剂选择性的提高有明显的促进作用。

(4) 催化剂作用机理表明，助剂 Cu 的电子向 Ni

转移，减弱了 Ni 与苯酚中“羟基氧”的配位吸附作用，使苯酚与催化剂表面吸附的 H_2 接触降低，防止苯酚过度加氢。助剂 Ce 增大了催化剂的碱性，使苯酚分子与载体不共面的空间效应加强，抑制其进一步加氢。

参 考 文 献

- [1] CHEN L F, CHEN Y W. Effect of additive (W, Mo, and Ru) on Ni-B amorphous alloy catalyst in hydrogenation of *p*-chloronitrobenzene [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2006, 45 (26): 8866-8873.
- [2] 任亮亮, 耿国龙, 王东军, 等. 高水热稳定性加氢脱氧催化剂的制备[J]. 石油学报(石油加工), 2016, 32 (1): 187-192. (REN Liangliang, GENG Guolong, WANG Dongjun, et al. Preparation of catalysts with high hydrothermal stability for hydrodeoxygenation[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2016, 32(1): 187-192.)
- [3] 马爱增, 陆婉珍, 闵恩泽. 非晶态合金催化剂对乙烯中微量乙炔的选择加氢[J]. 石油学报(石油加工), 1996, 12(1): 29-37. (MA Aizeng, LU Wanzhen, MIN Enze. Activity and selectivity of amorphous metal alloy catalysts for ethyne hydrogenation in a large excess of ethane[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1996, 12(1): 29-37.)
- [4] YUAN L X, DING F, YAO J M, et al. Design of multiple metal doped Ni based catalyst for hydrogen generation from bio-oil reforming at mild-temperature [J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2013, 26(1): 109-120.
- [5] 王晓光, 闫文胜, 钟文杰, 等. EXAFS 研究 Ni-B 和 Ni-Ce-B 超细非晶态合金的退火晶化[J]. 高等学校化

- 学学报, 2001, 22(3): 349-354. (WANG Xiaoguang, YAN Wensheng, ZHONG Wenjie, et al. Annealed crystallization of Ni-B and Ni-Ce-B ultrafine amorphous alloys studied by EXAFS [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(3): 349-354.)
- [6] ZHANG J X, HUANG G W, ZHANG C, et al. Immobilization of highly active Pd nano-catalysts on functionalized mesoporous silica supports using mercapto groups as anchoring sites and their catalytic performance for phenol hydrogenation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(8): 1519-1526.
- [7] 桑小义, 李会峰, 李明丰, 等. 含氧化合物加氢脱氧催化剂研究进展[J]. 石油学报(石油加工), 2014, 30(6): 1119-1127. (SANG Xiaoyi, LI Huifeng, LI Mingfeng, et al. Research advance of catalysts for the hydrodeoxygenation of oxygenic compounds [J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2014, 30(6): 1119-1127.)
- [8] 徐海升, 王博, 王豪. 生物油加氢脱氧催化剂研究进展[J]. 现代化工, 2017, 37(1): 50-54. (XU Haisheng, WANG Bo, WANG Hao. Research progress of catalysts for hydrodeoxygenation of bio-oils [J]. Modern Chemical Industry, 2017, 37(1): 50-54.)
- [9] 刘西京, 干信, 刘红雨, 等. 微乳液法制备超细 Ni-Ce-B 非晶态合金及表征[J]. 化学与生物工程, 2012, 29(10): 54-57. (LIU Xijing, GAN Xin, LIU Hongyu, et al. Preparation of Ni-Ce-B amorphous alloy by microemulsion method and its characterization [J]. Chemistry & Bioengineering, 2012, 29(10): 54-57.)
- [10] WEI S Q, CUI H Y, WANG J H, et al. Preparation and activity evaluation of NiMoB/ γ -Al₂O₃ catalyst by liquid-phase furfural hydrogenation [J]. Particuology, 2011, 9(1): 69-74.
- [11] 唐博合金, 吕仁庆, 项寿鹤. 负载型 Ni-B 非晶态合金在裂解汽油加氢反应中的应用研究[J]. 石油学报(石油加工), 2004, 20(2): 63-68. (TANGBO Hejin, LÜ Renqing, XIANG Shouhe. Study on pyrolysis gasolin selective hydrogenation catalyzed by supported amorphous alloy [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2004, 20(2): 63-68.)
- [12] 孟凡会, 刘军, 李忠, 等. Ce 含量对 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂结构及浆态床 CO 甲烷化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(2): 231-237. (MENG Fanhui, LIU Jun, LI Zhong, et al. Effect of Ce content of Ni-Ce/Al₂O₃ catalyst on structure and CO methanation in slurry-bed reactor[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2014, 42(2): 231-237.)
- [13] LI H X, ZHANG S Y, LUO H S. A Ce-promoted Ni-B amorphous alloy catalyst (Ni-Ce-B) for liquid-phase furfural hydrogenation to furfural alcohol[J]. Materials Letters, 2004, 58(22): 2741-2746.
- [14] 杨余. Ni-Cu/CCA 催化剂的制备及其脱氢反应性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2012.
- [15] SCIRÈ S, CRISAFULLI C, MAGGIORE R, et al. FI-IR characterization of alkali-doped Pd catalysts for the selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone[J]. Applied Surface Science, 1996, 93(4): 309-316.
- [16] 王达, 张因, 李海涛, 等. Ni-Cu/Al₂O₃ 催化剂上顺酐液相选择加氢制丁二酸酐反应性能[J]. 催化学报, 2012, 33(7): 1229-1235. (WANG Da, ZHANG Yin, LI Haitao, et al. Selective hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride in liquid phase over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2012, 33(7): 1229-1235.)
- [17] NERI G, VISCO A M, DONATO A, et al. Hydrogenation of phenol to cyclohexanone over palladium and alkali-doped palladium catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1994, 110(1): 49-59.