



DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20170540

镍基催化剂的研究进展

林志峰¹, 胡日茗², 周晓龙²¹ 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;² 云南省新材料制备与加工重点实验室, 云南 昆明 650093)

摘要: 镍基催化剂是一种由多孔结构的镍铝合金的细小晶粒组成的固态异相催化剂。镍基催化剂因具有机械强度高、催化活性好、制备简单、价格低廉等优点, 被广泛地应用到石油、化工、制药、油脂、香料、双氧水、合成纤维等方面的加氢、脱氢、脱卤、脱硫等转化反应过程中。随着催化工业的逐步发展, 对催化剂性能的要求也越来越高, 原始的镍基催化剂利用率低、抗酸性差等缺点限制了该催化材料的进一步应用。因此, 近年来, 许多研究者一直在尝试对镍基催化剂进行改性, 以改善其使用寿命、催化活性、抗酸性等性能。着重介绍了镍基催化剂的强化措施以及镍基催化剂的应用, 并对镍基催化剂在各类催化反应中的应用情况进行了详细概述, 在此基础上展望了镍基催化剂的未来发展。

关键词: 镍; 催化剂; 强化; 催化反应; 应用

中图分类号: TQ 426.8

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2017) S1—0026—11

Research progress of Ni-based catalysts

LIN Zhifeng¹, HU Riming², ZHOU Xiaolong²

¹Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; ²Key Laboratory of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: Ni-based catalysts are solid heterogeneous catalysts which are composed of fine grain of porous nickel-aluminum alloy. Ni-based catalysts have many advantages, such as high mechanical strength, good catalytic activity, simple preparation and low price. Ni-based catalysts have been widely used in the process of conversion reaction of hydrogenation, dehydrogenation, dehalogenation and desulfurization in petroleum, chemical, pharmaceutical, oil, perfume, hydrogen peroxide, synthetic fiber and so on. However, the requirements on the catalyst performance are increasingly high with the gradual development of industrial catalysis, the defect of the Ni-based catalysts such as the utilization rate is low, acid resistance is bad also expose undoubtedly. Therefore, in recent years, researchers have been trying to change the performance of Ni-based catalysts such as working life, catalytic activity, anti-acid. The strengthening measures and the application of Ni-based catalysts are emphasized in this paper. The applications of Ni-based catalysts in various catalytic reactions are also outlined in detail. Finally, the future development of Ni-based catalysts is prospected.

Key words: nickel; catalyst; strengthen; catalytic reaction; application

2017-05-02 收到初稿, 2017-06-09 收到修改稿。

联系人及第一作者: 林志峰 (1984—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51574135)。

Received date: 2017-05-02.

Corresponding author: LIN Zhifeng, 3273175@qq.com

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51574135).

引言

镍是一种银白色金属, 因其化学性质稳定、耐腐蚀性强、机械强度较高、延展性良好以及可与其他多种金属合成有特殊用途的合金等特性, 被广泛应用在机械、建筑、电气、航空、国防等行业, 成为现代社会不可缺少的战略金属。镍的用途非常广泛, 主要用于不锈钢、各种有色金属合金和特殊合金、永磁材料、陶瓷颜料、防腐镀层、铸造硬币、电镀、镍镉电池、多孔材料、催化剂等方面^[1-3]。

镍的一个很重要的用途就是用作催化剂。在 1897 年, 镍第 1 次在实验中被发现具有氢化作用, 此后作为催化剂被大量应用于有机物的氢化实验中^[4-5]。最早出现的有代表意义的是美国工程师 Raney 制成的催化剂^[6-8]。Raney 在对棉籽油氢化时发现利用 NaOH 对镍/硅比为 1:1 的混合物进行处理, 所制成的一种带有多孔结构的镍合金细小晶粒所组成的催化剂, 催化活性比普通镍高 4 倍^[9]。这种催化剂被后人称为 Raney 镍, 常用于不饱和化合物的氢化反应中。此外, Raney 镍也会用于氢化不饱和键的高分子。在镍基催化剂中, 除了 Raney 镍, 比较常见的还有漆原镍催化剂与羧酸镍分解催化剂。漆原镍催化剂是 1952 年漆原采用过量 Zn 粉从镍盐中沉淀出镍并将其与雌酮的碱水溶液混合而还原得到的^[10-11]。漆原镍相比 Raney 镍, 在制备过程中少了金属高温熔融的过程, 这在一定程度上解决了自燃的安全隐患。但是, 漆原镍也有其缺陷性, 成本远远高于 Raney 镍。这是因为漆原镍的化学还原过程放热很剧烈, 会造成漆原镍微观结构的改变从而导致其无法重复使用。而且在这个化学还原过程, 常会因过量还原金属而导致大量金属的浪费^[12-13]。羧酸镍分解催化剂是热解含镍羧酸盐而制成的。羧酸镍分解催化剂的优点是制备工艺简单, 容易存储、成本低; 缺点是催化活性低、适用范围窄。因此, 目前主要使用的还是 Raney 镍。

镍催化剂具有良好的加氢活性, 由于其催化活性好、机械强度高、对毒物不敏感、导热性好等优点, 不仅应用于各种不饱和烃的加氢, 而且也是脱氢、氧化脱卤、脱硫等某些转化过程中的良好催化剂^[14-17]。镍基催化剂制备成本低且容易得到, 在工业应用前景上很有潜力^[18-20]。但是, 镍基催化剂在反应中容易产生积炭, 造成失活, 高温下稳定

性也较差^[21-25]。诸多学者通过各种手段来对镍基催化剂进行改性。

1 镍基催化剂的强化研究

1.1 载体对镍基催化剂的强化

诸多学者在实验中发现将镍基催化剂负载于一定的载体上, 如无机或有机载体, 催化剂本身会和载体形成一种有序的整体, 能有效地提高催化剂的活性和稳定性, 这种整体被称为负载型镍基催化剂。这是因为载体能通过与催化剂发生相互作用来提高活性, 或是为催化剂提供更多的接触面积等。

Beswick 等^[26]研究了一种以活性炭纤维为载体的镍基催化剂 (ACFs), 并将其应用于芳硝基化合物的三相加氢反应中 ($T = 353 \text{ K}$, $P = 1 \text{ MPa}$)。结果表明, 负载在 ACF 的孔网上平均粒径为 $0 \sim 0.2 \text{ nm}$ 的零价金属镍粒子对催化转化起主导作用。为了获得最优的催化活性, Ni/ACF 催化剂必须新鲜配制, 且在温度 $T > 353 \text{ K}$ 由 H_2 激发原位。ACFs 需要通过硝酸进行预处理才可提高 Ni/ACF 催化剂的活性。该催化剂在硝基苯转化为苯胺的加氢反应中表现出很高的性能 (产率达到 100%), 经过重复使用测试后达到了准稳态, 在反应 6 次后仍然能在第 7 次转换反应中保持比较稳定的活性; 该催化剂在温和条件下, 对氯硝基苯到对氯苯胺的定量转换量比常规 Raney 镍催化剂高了近 20 倍。

Abate 等^[27]采用浸渍法制备了以复合氧化物为载体的镍基催化剂, 并用于二氧化碳甲烷化反应。复合氧化物载体通过浸渍-沉淀法制备, 以商业用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体为主体添加不同成分的 ZrO_2 、 TiO_2 和 CeO_2 分别形成各自的前体盐; 然后以 NH_4OH 作为沉淀剂, 在大气压力下, 温度为 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间反应 (以 25°C 的温度梯度上升) 来研究新合成的催化剂对二氧化碳加氢反应的催化活性。结果表明, 复合氧化物负载的镍基催化剂相对于仅以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的镍基催化剂表现出优异的性能。在所有被研究的催化剂中, 以复合氧化物 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的负载量为 55%, ZrO_2 、 TiO_2 和 CeO_2 的负载量都为 15%) 为载体的 Ni/C₁₅ 催化剂表现出最好的活性, 300°C 下, CO_2 到 CH_4 的转换率为 81.4%。

张容俊等^[28]将 NiO 负载于不同的载体上, 制备出了甲烷干重整催化剂。他们通过大量实验发现载体性质对 NiO 的存在状态有较大的影响。 SiO_2 、

TiO₂ 以及 NiO 的相互作用较弱, 催化剂易于被还原活化, 导致活性金属在反应过程中易迁移团聚而失活。Al₂O₃ 和 MgO 均与 NiO 有强相互作用, 易分别生成 NiAl₂O₄ 尖晶石和 NiO-MgO 固溶体, 导致其难以被还原活化。但是对 Al₂O₃ 载体进行 MgO 改性, 会减弱 Al₂O₃ 载体对 NiO 的强相互作用, 从而保持了 NiO 的分散性与稳定性。这种负载型镍基催化剂在较高空速下表现出优异的催化反应活性和稳定性, 催化剂连续稳定运行 100 h 不失活。

钟玉洁等^[29]综合采用沉淀法和置换法制备了一种 La₂O₃ 负载纳米级 Ni-Pt 合金的催化剂, 该催化剂在 323 K 可 100% 催化 N₂H₄·H₂O 分解制氢, 反应速率为 340 h⁻¹; 催化性能优于已报道的多数催化剂。此外, 还对 Ni-Pt/La₂O₃ 催化分解制氢反应动力学进行了研究, 得到其反应动力学方程为

$$r = -d[\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]/dt = 2435 \exp[-51.32/(RT)] \times [\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{0.3} [\text{NaOH}]^{0(0.12)} [\text{Ni}]^{1.03}$$

申志兵等^[30]针对当前 FCC 汽油选择性加氢脱硫技术中的硫醚化反应催化剂的研究, 利用 FCC 汽油评价了以氧化铝为载体的 Mo-Ni/Al₂O₃ 催化剂的硫醚化反应的催化性能与寿命评价。结果表明, Mo-Ni/Al₂O₃ 催化 FCC 汽油硫醚化反应的优化条件为反应压力为 2.5 MPa、空速 4 h⁻¹、H₂ 与油体积比为 3、反应温度 130℃。在上述条件下 Mo-Ni/Al₂O₃ 催化 FCC 汽油硫醚化反应运转 600 h, 硫醇转化率维持在 95% 以上, 二烯选择性加氢率在 100%, 烯烃未发生加氢现象, 辛烷值保持恒定。

陈国帅等^[31]以 Ni(NO₃)₂·H₂O 为活性金属前体, 采用过量浸渍法制备了 Ni/HZSM-5、Ni/HY、Ni/Al₂O₃、Ni/Ts-1、Ni/ZrO₂ 和 Ni/CeO₂ 催化剂。在制备催化剂的实验中, 他们发现苯酚加氢会受到载体空间结构、酸中心数量与酸度强弱的影响。此外, 他们通过改变实验条件, 发现 Ni/Al₂O₃ 与 Ni/HZSM-5 在不同实验条件下拥有不同的苯酚转化率, 并确定了在反应温度 493 K、氢气压力 5 MPa、反应 180 min 这种条件下, Ni/Al₂O₃ 的苯酚转化率达到最高, 此时为 85.63%, 而 Ni/HZSM-5 产物中的环己烷的选择性最高, 此时为 93.9%。

1.2 助剂对镍基催化剂的强化

除了通过载体来提高镍基催化剂的催化活性外, 学者在实验中还发现掺杂金属助剂也能起到这种作用。在镍基催化剂中掺杂金属助剂, 不仅能够提高 Ni 的分散度, 而且能够分散 Ni 原子的电子分布, 有效地对 Ni 纳米颗粒进行了保护和稳定^[32-33]。

魏作君等^[34]用 NaBH₄ 处理过的活性炭作为疏水性载体, 通过分别添加 Fe、Mo 或 Mn 3 种金属助剂, 采用等体积浸渍法制备出系列镍系催化剂; 与 Raney 镍相比, Fe 和 Ni 含量分别为 5% (质量分数) 和 15% (质量分数)、疏水性活性炭负载的催化剂 (5Fe-15Ni/AC-NaBH₄) 具有非常突出的催化活性和抗酸稳定性, 在酸性反应环境中重复使用多次仍表现了很好的催化性能; XRD 和 TEM 表征证明了催化剂中形成的 Fe-Ni 合金, 有利于 Ni 在载体表面的分散, 对催化剂的失活具有有效的延缓作用。

Arbag 等^[35]研究了 Co 元素对镍基催化剂的影响。将所制备的催化剂应用于沼气通过甲烷重整转换为合成气的反应中。结果表明 Co 的掺入会引起催化活性和稳定性的显著提高, 分析其原因认为是催化剂中形成了 Ni-Co 合金, 增大了催化剂的还原性, 提高了沼气反应合成气的转换率。

王冰等^[36]用浸渍法制备了不同钐含量的 Ni-Sm_x/SiC 催化剂, 其中, 镍的质量分数为 9%, 氧化钐的质量分数分别为 0.2%、3%、4%、5%、7%。他们利用常压微型固定床反应器, 通过在甲烷二氧化碳重整反应中添加不同剂量钐含量来确定钐含量对 Ni-Sm_x/SiC 的催化性能的影响。结果表明, 加入钐后, 重整反应中甲烷和二氧化碳转化率明显提高。当钐含量为 5% 时 Ni-Sm_x/SiC 表现出最好的活性和稳定性, 且反应后催化剂表面积炭最少。分析其原因认为是加入的钐增强了催化剂与载体之间的相互作用, 使两者的整体性结合得更好。这样在实验中 Ni-Sm_x/SiC 催化剂的表面积炭会显著减少, 从而增强了稳定性。

曾志伟等^[37]采用两段式催化气化方式研究了生物质热解气化过程中碱金属的挥发对 Ni 基催化剂活性的影响。结果表明, 负载 K 盐的纤维素水蒸气催化气化过程中, K 挥发后会在催化剂表面沉淀, 而少量 K 的存在和表面沉积不但能够提高镍基催化剂的抗积炭能力, 而且有助于提高其催化

活性,产生更多的氢气。然而纤维素中 K 的浓度过大,将会抑制 Ni 基催化剂的效果;K 在催化剂上的沉积随催化剂循环次数的增加而增加,K 的含量愈高,对催化剂的抑制效果愈明显,从而缩短催化剂的使用寿命。

白文君等^[38]以 ZSM-5 为载体制备了一系列 Ni-M (M 为 Cu、Zn、Fe、Mg、Mn、Ca、K 等)双金属负载型催化剂,来测试各种双金属负载型催化剂对丙酮高压气相加氢反应的影响。结果表明,Ni-Ca/ZSM-5 对丙酮加氢反应具有较高的催化活性,最佳反应温度为 130℃。当 Ca 负载量(质量分数)为 9%时,催化剂的加氢性能最优,丙酮转化率和异丙醇选择性分别达到 96.8%、95.5%。引入 Ca 加强了 Ni 的电子密度,提升了催化剂的活性;另外催化剂载体平均直径减小,抑制了副反应的发生,提高了异丙醇的选择性。

张旭等^[39]研究了贵金属、碱土金属、稀土金属以及过渡金属助剂等对活性镍基催化剂的分散度、还原度、双金属合金协同效应、镍基催化剂结构稳定性及其对合成气甲烷化反应速率和产物选择性的影响。较系统地分析了这些助剂改性镍基催化剂的作用机制。提出了非贵金属助剂以及复合助剂将是合成甲烷化用镍基催化剂研发的发展方向。

李晓峰等^[40]考察了 Ni/Al₂O₃、Ce 和 Pr 改性 Ni/Al₂O₃ 催化剂在甲烷水蒸气重整制氢过程中的性能。研究表明:稀土的添加可增加 H₂ 的选择性并降低 CO 的选择性。Pr 改性 Ni/Al₂O₃ 催化剂表现出最好的催化性能,Ni 的最佳负载量为 10% (质量分数)。在相同的反应条件下(反应温度为 350℃ 和水醇摩尔比为 3:1),Ni/Al₂O₃ 与 Pr 改性的 Ni/Al₂O₃ 催化剂的甲醇转换率相当,但 Pr 改性的 Ni/Al₂O₃ 催化剂提升了 H₂ 的选择性,降低了 CO 选择性。H₂ 选择性随着水醇摩尔比的增加而升高,当水醇摩尔比为 6:1 时,几乎没有 CO 产生。XRD 和 TRP 表征结果表明:Pr 的添加不仅促进了 Ni 在载体上的分散而且促进了 Ni 的还原,有效地提升了催化性能。

2 镍基催化剂的催化应用

2.1 催化加氢反应

镍基催化剂用途广泛,其中最为主要的一个就是用来催化加氢反应,常被用于 CO_x 加氢甲烷化反应和有机化合物的加氢反应,并展现出优异的催

化性能。

CO_x 在催化剂作用下加氢生成 CH₄ 的反应称为甲烷化反应。镍基催化剂具有甲烷化活性高、价格低廉以及 CH₄ 选择性好等优点,是目前最普及的甲烷化催化剂。

Bacariza 等^[41]采用浸渍法制备了镍基沸石催化剂,并证明了 CO₂ 的转换率和 CH₄ 的选择性可以通过合理选择制备工艺和还原反应条件而达到最大化。

房鼎业等^[42]采用固定床反应器研究了复合载体镍基催化剂上的 CO 甲烷化反应。通过正交法设计实验,测定了甲烷化反应动力学数据。他们用各组分逸度作为指标,并利用双曲型动力学方程,建立起了反应动力学模型,并用最大继承法对参数进行估值,获得动力学参数。

文博等^[43]采用过量浸渍法制取镍基催化剂,并采用离子交换法在载体 MCM-41 加入碱土金属 Ca²⁺、Mg⁺ 探索对催化活性的影响。分析指出,在 $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}) = 3 : 1$ 、反应压力 1.5 MPa、反应温度 350℃ 及质量空速 30000 h⁻¹ 的反应条件下,碱土改性的 Ni/MgO-MCM-41 催化剂 CO 的转化率为 99%,催化剂选择性达到 90.4%;在 250℃ 时碱土改性催化剂表现出良好的低温活性,比 Ni/MgO-41 的活性高 60%;碱土改性催化剂高温活性稳定,在 550℃ 时活性测试未出现明显下降。

崔琳^[44]研究了在 CO 选择甲烷化反应中,用三氧化二铝为载体所制成的镍基催化剂的催化性能。催化剂的具体制备流程为:先用碳酸铵沉淀法制备前体 20%Ni/Al₂O₃;然后用超声浸渍钌离子溶液 (Ru/Al=1/100);接着 400℃ 焙烧 2 h 得到氧化态样品 1%RuO₃-20%NiO/Al₂O₃;再将样品经 400℃ 或 500℃ 还原 2 h 得到 1%RuO₃-20%NiO/Al₂O₃ 催化剂。催化剂制成后,再用于 CO 选择甲烷化反应中。实验结果表明,当反应温度在 220℃ 时,CO 选择性高于 50%。

Feng 等^[45]通过快速溶胶-凝胶法和化学还原法成功制备出 Ni、Ni-Al₂O₃、Ni-Ca-Al₂O₃ 凝胶催化剂。并研究其对氨基苯酚的催化加氢。结果表明,催化剂对氨基苯酚的加氢有很高的转化率和选择性。其催化活性依次为 Ni < Ni-Al₂O₃ < Ni-Ca-Al₂O₃。且催化剂经回收后还能再利用。白文君^[46]以 ZSM-5 为载体,利用等体积浸渍技术,制成了

Ni/ZSM-5 催化剂, 并改变实验条件测试了不同实验条件下这种催化剂在丙酮加氢反应中的性能变化。

王耀堂等^[47]以 KT-02 型 Ni/SiO₂ 为催化剂, 催化间二硝基苯加氢制备间苯二胺。结果表明, 加入适量催化剂在 100~110℃、1.5 MPa 氢气条件下反应 45 min, 间二硝基苯转化率大于 99%, 间苯二胺选择性大于 98%。张郇宁^[48]在对苯酚的加氢反应过程中以 SiO₂ (SBA-15) 作为载体制成了 Ni/SBA-15-CO 复合型催化剂。由于催化剂是镍嵌入在 (SBA-15) 的孔隙中, 降低了镍的流失率, 从而提高了稳定性。

2.2 催化重整反应

氢气是一种已经被广泛认可的清洁能源。制氢的其中一个途径就是利用含氧烃或烃的催化重整反应来制取。在催化重整反应中使用镍基催化剂的情形也越来越普遍。

Amin 等^[49]采用溶胶-凝胶法制备出一系列 $x\text{CeO}_2 \cdot 9\text{Ni}/\text{MCM-22}$ 催化剂 (Ni 与 CeO₂ 质量比分别为 9:0, 9:1, 9:2, 9:4, 9:8, 9:12)。使用玉米芯通过 CO₂ 的重整反应制备氢气。分析指出, 将 CeO₂ 加入 Ni/MCM-22 会增强最初的催化活性, 而 4% CeO₂ · 9Ni/MCM-22 催化性能最好, 在不同的反应条件下都能表现出良好的催化活性。

Zhao 等^[50]使用一种新的镍基催化剂的再生方法将失活的镍基催化剂上的另一部分镍再生 (表示为催化剂 2), 与之对比的是在失活催化剂上进行氧气燃烧 (表示为催化剂 1)。H₂-TPR 结果表明催化剂 2 的金属载体相互作用比催化剂 1 的更强。导致在催化剂 2 上金属分布更弥散, 镍的颗粒尺寸更小。H₂ 的化学吸附和 HRTEM 结果显示催化剂 2 的镍覆盖率达到了 19.3%, 远远高于催化剂 1 的 9.4%。在 500℃ 时, 催化剂 1 和催化剂 2 催化的乙醇转换率分别为 76.5% 和 94.6%。经过 20 h 的短期测试后, 催化剂 2 的催化活性仍然能够保持, 而催化剂 1 的转换率已经下降到同等反应条件下初始活性的 40%。

纪婷婷等^[51]利用浸渍法和水热共沉淀法制备了介孔 Ni/MgO 催化剂, 用于水蒸气重整生物质油模型物苯酚制取氢气。结果表明, 以介孔 MgO 为载体, 采用浸渍法制备的介孔 NiO/MgO 固溶体, 具有较高的比表面积 (60.6 m² · g⁻¹) 以及较

大的孔径 (10.1 nm)。与水热共沉淀法制备的催化剂相比, 浸渍法制备的 Ni/MgO 前体经还原后所得到的介孔 Ni/MgO 催化剂 Ni 颗粒较小 (5.0~6.0 nm), 分布均匀, 具有高的分散度 (19.44%)。较大的比表面积能有效地促进活性金属颗粒的分散, 而介孔有利于反应物和产物在催化剂孔道中扩散。因此, 该 Ni/MgO 催化剂在水蒸气重整苯酚制氢反应中具有较高的催化活性、稳定性和优异的抗积炭能力。

张川等^[52]采用提升 pH 工艺把不同含量的镍浸渍在蒙脱石 (MMT) 上, 分别在 600、700 与 800℃ 下煅烧成型, 研究 Ni/MMT 催化剂用于甘油水蒸气重整 (GSR) 制氢的效果。实验结果证明, 700℃ 煅烧的催化剂比 600、800℃ 煅烧的催化剂拥有更好的活性。在 700℃ 下煅烧的镍含量为 19.89% 的催化剂活性最好, 在 600℃ 时甘油转换率达到 85%, 同时氢气选择性为 76%。在 400~600℃ 随着温度上升, 甘油转换率上升。

2.3 催化甲烷部分氧化反应

甲烷部分氧化 (POM) 制合成气, 由于能耗低、反应器规模小、空速高、高选择性和高转化率等优点, 是目前利用甲烷制备化工产品的最主要的方式。近年来, 对这方面催化剂的研究备受关注。镍基催化剂的抗烧结、抗积炭等优化问题逐渐成为研究重点。

丁传敏^[53]为了解决镍基催化剂易烧结、易积炭的问题, 制备了 Ni@SiO₂、Ni/ZrO₂@SiO₂ 核壳催化剂和 Ni/SiO₂、Ni-Yb/Al₂O₃ 负载型催化剂, 在 POM 反应中对这些催化剂的性能进行了测试。Sharifnia 等^[54]在磁场作用下制备出 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂, 用于 POM 反应制合成气性能测试。结果表明, 在磁场作用下制备的催化剂与普通煅烧制备的催化剂相比, CO 的选择性和 H₂ 的产量都要更高。根据 XRD 和 TEM 表征结果证明, 在磁场作用下烧结的催化剂平均粒径由 4~12 nm 减小为 2~8 nm, 表明磁场的影响会提高镍基催化剂的分散性。同时, TGA 的表征也显示了催化剂有很强的抗积炭能力。Boukha 等^[55]发现将助剂氧化镁加入铝镍尖晶石催化剂, 能够明显地改变催化剂的组织、结构和化学性能。因此, 它会增强沉积镍颗粒的抗烧结能力。由于氧化镁的添加而引起的所制催化剂样品的改变将对 700℃ 下的甲烷部分氧化反应产生很大的影响。也就是说, 在不同样品上

的强基础位点的测量密度有良好的相关性, 包括裸露的 NiAl_2O_4 和它们的催化性能。因此, MgO (5%, 质量分数) NiAl_2O_4 样品上镁的负载量接近理论单层值, 当化学计量比 ($\text{C}/\text{C}=1$) 和非化学计量比 ($\text{O}/\text{C}=0.75$) 同时满足时, 催化剂将会表现出最好的催化性能。王润平等^[56]采用浸渍法制备了多种载体(有单一载体, 也有复合载体)的镍基催化剂, 并考察了这些催化剂在甲烷部分氧化制备合成气反应中的催化性能。

2.4 催化裂解反应

裂解汽油是生产芳烃的重要原料, 但其中还含有大量的二烯烃、单烯烃及烯基芳烃等不饱和组分及少量硫、氮等杂质, 需经两段加氢后方可作为芳烃抽取的原料。一段加氢催化剂有钨基催化剂和镍基催化剂之分, 由于镍基催化剂具有更加优异的抗砷、耐胶质能力, 近年来国内镍基催化剂市场占有率迅速增大。

魏毅^[57]通过对镍基催化剂载体性质、助剂种类、活性组分与助配比以及催化剂制备工艺等系统的研究, 开发了以氧化铝为载体的 Ni-25 和 Ni-19 镍基催化剂, 并对镍基催化剂还原、钝化工艺进行了详细研究。结果表明, 研制开发的 Ni-25 催化剂加氢活性温和, 加氢稳定性好, 适于 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ 馏分裂解石油加氢, 而 Ni-19 催化剂加氢活性及稳定性好, 适于 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ 馏分和 $\text{C}_5\sim\text{C}_9$ 馏分裂解石油加氢。在大庆石油工业侧线装置上, 以 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ 馏分裂解石油为原料, 模拟工业装置工况, 在反应温度 $40\sim 110^\circ\text{C}$, 压力 2.8 MPa, 空速 3.5 h^{-1} , 氢油体积比 200, 对 Ni-25 和 Ni-19 催化剂进行了 1500 h 活性和稳定性长周期考察, 并与进口催化剂进行了比较。结果表明: ①自制催化剂产品双烯明显低于进口剂; ②在产品双烯基本相当条件下, 自制催化剂反应器入口温度比进口剂低 $10\sim 15^\circ\text{C}$; ③与进口剂相比, 自制催化剂具有更加优异的加氢活性、良好的加氢选择性和长周期稳定运转性能, 工业应用前景良好。

柴忠义等^[58]研究了 YN-1 型镍系催化剂裂解汽油 C_{9+} 馏分选择加氢装置的工业应用。结果表明, YN-1 系镍系催化剂用于胶质含量 $>100\text{ mg}\cdot(100\text{ ml})^{-1}$ 和溴价 $>5\text{ g Br}\cdot(100\text{ g})^{-1}$ 的 C_{9+} 馏分原料加氢, 能够使用超过 90°C 的反应温升, 并表现出低温活性高、稳定性好和容胶量大的优点。Ardiyanti 等^[59]研究制备出一种新型的以 NiCu-或

NiPd-为基的双金属催化剂。特点是镍负载率高 ($29\%\sim 58\%$, 质量分数), 以 SiO_2 、 La_2O_3 、kaolin、 ZrO_2 及其组合为载体, 通过溶胶-凝胶法制备得到, 并应用于催化石油快速裂解的加氢反应中。实验在间歇高压釜中进行 (150°C 下反应 1 h, 350°C 下反应 3 h, 350°C 下的初始压力是 20 MPa)。当催化剂中镍负载量为 (58%, 质量分数), 助剂为 Pd (0.7%, 质量分数) 时催化性能最好。为了预测催化剂在进行生产中能否长时间保持活性, 使用热重量分析法对催化剂进行了可再生研究。研究表明, 再生过程中会有活性金属聚集的发生。

2.5 其他反应

Zhu 等^[60]在乙烷氧化脱氢反应中使用了溶胶-凝胶法改性的 NiO 基催化剂来进行催化, 发现乙烯产率得以提升。他们分别掺杂 Zr、Ti、Mo、W 和 V 来对 NiO 进行改性, 从而使 NiO 颗粒尺寸减小, 表面积增加。实验结果表明经过 W 和 Ti 改性后乙烯的选择性提高, 乙烯产率提高。

张馨月等^[61]分别以沸石、陶粒和硅胶为载体, 采用浸渍法制备了不同的 Ni 催化剂 Ni/沸石、Ni/陶粒、Ni/硅胶。并对不同镍基催化剂催化过硫酸钠 (PS) 降解酸性橙 7 (AO7) 的实验性能进行了考察。结果证明: Ni/沸石、Ni/陶粒、Ni/硅胶的主要负载物是 NiO, 对 AO7 的最佳去除率分别达到 34.9%、46.3%、65.7%, 而 Ni/硅胶具有较好活性的主要原因可能是与 Ni/沸石、Ni/陶粒相比, 表面负载的 NiO 表现出团聚状态, NiO 结晶度较好、散度最大、颗粒尺寸最小, 载体与镍活性组分的相互作用最强。

何立模等^[62]通过添加不同比例铁对镍基催化剂进行改性制备得到 Fe-Ni/ Al_2O_3 (FNA) 催化剂, 在鼓泡流化床上完成焦油模型化合物 (甲苯) 水蒸气催化重整实验。结果表明: 添加铁能显著提高镍基催化剂催化活性, 并有效抑制积炭的生成。F2N1A 催化剂 (铁镍摩尔比为 2) 相同条件下甲苯转化率达到 90.2%, 而未添加助剂的 NA 催化剂只有 44.7%。相应积炭减少了 40% 左右。其中石墨型等难去除积炭只有 NA 催化剂的 1/3。铁镍合金是 Fe-Ni/ Al_2O_3 催化剂的活性成分, 甲苯反应过程中合金中的铁容易被氧化, 为镍颗粒表面提供充足的氧。

公维光等^[63]采用燃烧合成法制备了 6 种镍基双金属催化剂, 考察了其与活性炭协同催化聚丙烯

成炭及燃烧性能。结果表明, Ni-Al、Ni-Mg 双金属催化体系的催化活性优于单一 Ni 金属, 成炭率分别达到 43.7% 和 41.8%, 能够形成以碳纳米管为主的致密炭质保护层且能大大降低聚丙烯的热释放速率。Ni-Co 催化体系对成炭效果提高不大, 但能够改善炭层的结构; Ni-Cu、Ni-Zn、Ni-Fe 催化体系对促进 PP 成炭效果较差。

3 结论及展望

综上所述, 研究人员对镍基催化剂进行了大量的研究, 同时也对如何增强镍基催化剂进行了探索, 得出如下结论。

(1) 关于镍基催化剂的实用性, 目前镍基催化剂的研究已较为成熟且由于其价格低廉、催化效率高原因, 已大量投入工业生产、应用中。

(2) 关于镍基催化剂的效率, 就目前研究来看, 通过向镍基催化剂中添加助剂以及改变镍基催化剂的载体使得其催化效率基本能够高效化。催化反应转化率基本在 90% 以上^[64-70]。

(3) 关于镍基催化剂的寿命, 镍基催化剂会迅速失活从而缩短催化剂的寿命, 造成失活的原因主要是积炭失活与酸性失活^[71-73]。本文指出了相应的解决措施。

(4) 关于镍基催化剂的反应机理, 目前大部分的研究都只是集中在用催化反应来表征催化活性, 从机理上来表征镍基催化剂的研究还很少^[74]。

随着研究的不断深入及实验技术、测试手段的不断提高, 对镍基催化剂的研究已经取得了一定的进步。关于镍基催化剂的发展, 不仅需要从催化效率、工艺技术的角度分析, 如何做到绿色、节能、环保也有待进一步研究, 未来研究重点主要应在以下几方面。

(1) 复合载体的研制以及助剂的添加对镍基催化剂的改性;

(2) 合成新的、高耐热、高稳定性的性能优越的镍基催化剂;

(3) 使原料更廉价, 反应更安全, 符合绿色催化的概念;

(4) 镍基催化剂不易失活, 能够在多次反应后仍然能保持稳定的催化活性。

总之, 就是往化学活性高、反应过程中不产生有害副反应、反应过程所需能耗低、催化剂材料无毒无害、选择性高、具有高的环境友好性的方向不

断进步。镍基催化剂今后将一直是催化剂领域的研究发展重点。而载体与助剂将是镍基催化剂始终贯彻的研究主线。复合载体具有较高的表面积, 负载活性成分后表现出较高的催化活性, 且增大了活性反应温度范围。因此, 如何充分发挥助剂(如稀土元素)与载体在催化反应中的相互作用, 研究出具有国际先进水平的高活性催化剂将具有重大的科学与现实意义。

References

- [1] 陈素秋. 镍的性质及用途[J]. 重有色冶炼, 1980, **10**: 59-62.
CHEN S Q. Properties and applications of nickel[J]. Heavy Non-ferrous Smelting, 1980, **10**: 59-62.
- [2] 石玉峰. 镍的特性及应用[J]. 氯碱工业, 1995, **11**: 31-35.
SHI Y F. Characteristics and application of nickel[J]. Chlor-Alkali Industry, 1995, **11**: 31-35.
- [3] 杨志强, 王永前, 高谦, 等. 中国镍资源开发现状与可持续发展策略及其关键技术[J]. 矿产保护与利用, 2016, (2): 58-69.
YANG Z Q, WANG Y Q, GAO Q, *et al.* Present situation and development strategy and key technologies of nickel resources sustainable development in China [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016, (2): 58-69.
- [4] 刘思印, 李国防, 赵文献, 等. Raney 镍选择性催化氢化硝基苯制备氢化偶氮苯[J]. 应用化工, 2009, **38** (5): 629-631.
LIU S Y, LI G F, ZHAO W X, *et al.* Preparation of hydrazobenzene from nitrobenzene by Raney-nickel selectively catalysed hydrogenation [J]. Applied Chemical Industry, 2009, **38** (5): 629-631.
- [5] 胡涛, 周伟, 金叶玲, 等. 不同载体上的镍催化剂的氢化性能的研究[J]. 食品与机械, 2005, **21** (3): 21-23.
HU T, ZHOU W, JIN Y L, *et al.* Hydrogenation property of nickel catalyst on different carriers[J]. Food & Machinery, 2005, **21** (3): 21-23.
- [6] 江志东, 陈瑞芳, 王金渠. Raney 镍催化剂[J]. 化学工业与工程, 1997, **14** (2): 25-34.
JIANG Z D, CHEN R F, WANG J Q. Raney-Ni catalyst [J]. Chemical Industry & Engineering, 1997, **14** (2): 25-34.
- [7] 夏少武, 刘红天, 赵纯洁. Raney 镍活性本质的探讨[J]. 工业催化, 2003, **11** (2): 36-41.
XIA S W, LIU H T, ZHAO C J. A probe into the mechanism for activity of Raney-nickel catalysts [J]. Industrial Catalysis, 2003, **11** (2): 36-41.
- [8] 陈江, 沈德隆, 章海燕. Raney-Ni 催化剂的制备[J]. 浙江化工, 2004, **35** (4): 23-24.
CHEN J, SHEN D L, ZHANG H Y. Preparation of Raney-Ni catalyst[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2004, **35** (4): 23-24.
- [9] 尾崎萃, 等. 催化剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社,

- 1982: 587-622.
- OZAKI A, *et al.* Catalyst Handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 587-622.
- [10] 张政. 一种新型的还原催化剂[J]. 化学世界, 1962, (9): 24.
- ZHANG Z. A new type of reducing catalyst[J]. Chemical World, 1962, (9): 24.
- [11] 刘皓, 李若愚, 张濛, 等. 漆原镍催化剂用于硝基化合物催化加氢[J]. 催化学报, 2009, **30** (7): 606-612.
- LIU H, LI R Y, ZHANG M, *et al.* Hydrogenation of nitro compounds catalyzed by Urushibara nickel catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2009, **30** (7): 606-612.
- [12] 陈晓冬, 叶志文. 漆原镍催化加氢制备间甲苯胺[J]. 精细石油化工, 2007, **24** (4): 18-21.
- CHEN X D, YE Z W. Catalytic performance of Urushibara nickel catalyst for *m*-toluidine synthesis [J]. Speciality Petrochemicals, 2007, **24** (4): 18-21.
- [13] 石斌, 成文文, 孔庆洋. 漆原镍催化剂用于苯酚催化加氢[J]. 燃料化学学报, 2015, **43** (10): 1252-1257.
- SHI B, CHENG W W, KONG Q Y. Hydrogenation of phenol over Urushibara Ni catalysts reduced by zinc powder [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, **43** (10): 1252-1257.
- [14] 袁红萍. 超细镍基催化剂在无味煤油生产中的应用研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2004.
- YUAN H P. Study on ultra-fine nickel supported catalysts applied for producing odorless kerosene [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2004.
- [15] 和成刚. 条状超细镍基负载型催化剂苯加氢研究[D]. 常州: 江苏工业学院, 2007.
- HE C G. Study of strip molding ultra-fine nickel supported catalyst for benzene hydrogenation[D]. Changzhou: Jiangsu Polytechnic University, 2007.
- [16] 赵安民. 合成气甲烷化镍基催化剂的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- ZHAO A M. Study on Ni-based catalysts for syngas methanation [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [17] 刘铮. 镍及镍基二元合金/多壁碳纳米管复合催化剂的制备及其催化性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- LIU Z. Preparation of nickel and nickel-based binary alloys supported on multi-walled carbon nanotubes and their applications as catalysts[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [18] 李霞, 杨霞珍, 唐浩东, 等. 载体对合成气制甲烷镍基催化剂性能的影响[J]. 催化学报, 2011, **32** (8): 1400-1404.
- LI X, YANG X Z, TANG H D, *et al.* Effect of support on catalytic performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, **32** (8): 1400-1404.
- [19] FIGEN H E, BAYKARA S Z. Hydrogen production by partial oxidation of methane over Co based, Ni and Ru monolithic catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, **40** (24): 7439-7451.
- [20] 侯朝鹏, 李永丹, 赵地顺. 芳烃加氢金属催化剂抗硫性研究的进展[J]. 化工进展, 2003, **22** (4): 366-371.
- HOU C P, LI Y D, ZHAO D S. Research on sulfur tolerance of metal catalysts in aromatics hydrogenation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, **22** (4): 366-371.
- [21] 赵云莉. 甲烷重整制氢镍基催化剂制备及活性评价研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2009.
- ZHAO Y L. Preparation and activity evaluation of nickel based catalysts for hydrogen production from methane reforming[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2009.
- [22] ZHENG W, MIAO B, LIN L Y, *et al.* Facile synthesis of NiO nanowires and their gas sensing performance[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012, **22**: 100-104.
- [23] 郭峰波. 半焦/改性半焦催化 CH₄-CO₂ 重整特性及机理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- GUO F B. Study on characteristics and mechanism of catalytic reforming of CH₄-CO₂ with semi coke/modified semi coke[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2013.
- [24] 惠贺龙. 炭材料-Ni 催化剂上焦炉气二氧化碳催化重整制合成气[D]. 北京: 中国矿业大学, 2014.
- HUI H L. Catalytic reforming of coke oven gas with carbon dioxide as catalyst for-Ni synthesis of syngas[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2014.
- [25] 于铭珏. 甲烷-二氧化碳干气重整反应中镍基表面合金催化剂的抗积炭性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2014.
- YU M Y. Study on the anti-coking performance of Ni based alloy catalysts for reforming of methane to carbon dioxide in dry gas[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2014.
- [26] BESWICK O, LAMEY D, MURISSET F, *et al.* Ni-based structured catalyst for selective 3-phase hydrogenation of nitroaromatics[J]. Catalysis Today, 2016, **273**: 244-251.
- [27] ABATE S, MEBRAHTU C, GIGLIO E, *et al.* Catalytic performance of gamma-Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ composite oxide supported Ni-based catalysts for CO₂ methanation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, **55** (16): 4451-4460.
- [28] 张容俊, 夏国富, 李明丰, 等. 载体类型对 Ni 基催化剂甲烷干重整反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, **43** (11): 1359-1365.
- ZHANG R J, XIA G F, LI M F, *et al.* Effect of support on catalytic performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, **43** (11): 1359-1365.
- [29] 钟玉洁, 戴洪斌, 王平, 等. 水合肼制氢 Ni-Pt/La₂O₃ 催化剂研制及其反应动力学研究[J]. 金属学报, 2016, **52** (4): 505-512.
- ZHONG Y J, DAI H B, WANG P, *et al.* Preparation of Ni-Pt/La₂O₃ catalyst and its kinetics study of hydrous hydrazine for hydrogen generation [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2016, **52** (4): 505-512.
- [30] 申志兵, 柯明, 张君涛, 等. Mo-Ni/Al₂O₃ 催化剂对 FCC 汽油硫酸化反应的催化性能[J]. 石油化工 (石油加工), 2015, **31** (6): 1269-1274.
- SHEN Z B, KE M, ZHANG J T, *et al.* Catalytic performance of Mo-Ni/Al₂O₃ for thioetherification of FCC

- gasoline[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2015, **31** (6): 1269-1274.
- [31] 陈国帅, 毕亚东, 尹晓红, 等. 载体对镍基催化剂在苯酚加氢反应中影响[J]. *天津理工大学学报*, 2016, **32** (3): 33-37.
- CHEN G S, BI Y D, YIN X H, *et al.* Effect of support on nickel-based catalyst over phenol hydrogenation reaction[J]. *Journal of Tianjin University of Technology*, 2016, **32** (3): 33-37.
- [32] HENGNE A M, MALAWADKAR A V, BIRADAR N S, *et al.* Surface synergism of an Ag-Ni/ZrO₂ nanocomposite for the catalytic transfer hydrogenation of bio-derived platform molecules[J]. *RES Adv.*, 2014, **4** (19): 9730-9736.
- [33] KOO K Y, LEE J H, JUNG U H, *et al.* Combined H₂O and CO₂ reforming of coke oven gas over Ca-promoted Ni/MgAl₂O₄ catalyst for direct reduced iron production[J]. *Fuel*, 2015, **153**: 303-309.
- [34] 魏作君, 侯雅欣, 刘迎新, 等. 疏水活性炭负载的镍基加氢催化剂的抗酸性能[J]. *高校化学工程学报*, 2016, **30** (2): 391-397.
- WEI Z J, HOU Y X, LIU Y X, *et al.* Acid-resistant performance of Ni-based hydrogenation catalysts supported by hydrophobic activated carbon[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2016, **30** (2): 391-397.
- [35] ARBAG H, YASYERLI S, YASYERLI N, *et al.* Enhancement of catalytic performance of Ni based mesoporous alumina by Co incorporation in conversion of biogas to synthesis gas[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2016, **198**: 254-265.
- [36] 王冰, 郭聪秀, 王英勇, 等. Ni-Sm_x/SiC 催化剂甲烷二氧化碳重整性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2016, **44** (5): 587-596.
- WANG B, GUO C X, WANG Y Y, *et al.* Performance of Ni-Sm_x/SiC catalysts for CO₂ reforming of CH₄[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, **44** (5): 587-596.
- [37] 曾志伟, 邹俊, 杨海平, 等. 碱金属钾对 Ni 基催化剂纤维素水蒸气气化活性的影响[J]. *燃料化学学报*, 2015, **43** (12): 1433-1438.
- ZENG Z W, ZOU J, YANG H P, *et al.* Influence of potassium on the performance of nickel-based catalyst in the steam gasification of cellulose[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, **43** (12): 1433-1438.
- [38] 白文君, 李文怀, 高蕊蕊, 等. 助剂对 Ni 基催化剂上丙酮高压气相加氢制异丙醇的影响[J]. *能源化工*, 2016, **37** (3): 6-10.
- BAI W J, LI W H, GAO R R, *et al.* Effect of promoter on performance of Ni-based catalyst in preparation of isopropyl alcohol by gaseous phase hydrogenation of acetone under pressure[J]. *Energy Chemical Industry*, 2016, **37** (3): 6-10.
- [39] 张旭, 王子宗, 陈建峰, 等. 助剂对煤基合成气甲烷化反应用镍基催化剂的促进作用[J]. *化工进展*, 2015, **34** (2): 389-396.
- ZHANG X, WANG Z Z, CHEN J F, *et al.* Effect of promoter on supported nickel-based syngas methanation catalysts[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2015, **34** (2): 389-396.
- [40] 李晓峰, 王晶, 张磊, 等. 铈和镧改性 Ni/Al₂O₃ 催化剂对甲醇水蒸气重整制氢的影响[J]. *中国稀土学报*, 2016, **34** (4): 403-410.
- LI X F, WANG J, ZHANG L, *et al.* Effect of cerium and praseodymium addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from methanol steam reforming[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2016, **34** (4): 403-410.
- [41] BACARIZA M C, GRACA I, WESTERMANN A, *et al.* CO₂ hydrogenation over Ni-based zeolites: effect of catalysts preparation and pre-reduction conditions on methanation performance [J]. *Topics in Catalysis*, 2016, **59** (2): 314-325.
- [42] 沈也婷, 张海涛, 房鼎业, 等. ZrO₂/Al₂O₃ 复合载体镍基催化剂 CO 甲烷化反应本征动力学[J]. *华东理工大学学报*, 2016, **42** (4): 446-453.
- SHEN Y T, ZHANG H T, FANG D Y, *et al.* Intrinsic kinetics of CO methanation over ZrO₂/Al₂O₃ supported Ni-based catalyst[J]. *Journal of China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2016, **42** (4): 446-453.
- [43] 文博, 朱明远, 代斌, 等. Ca²⁺、Mg²⁺ 在 MCM-41 离子交换制备镍基催化剂对合成气甲烷化的性能分析[J]. *石河子大学学报*, 2016, **34** (3): 360-366.
- WEN B, ZHU M Y, DAI B, *et al.* Preparation of nickel-based catalysts by Ca²⁺, Mg²⁺ exchange in MCM-41 for methanation of synthesis gas properties exportion [J]. *Journal of Shihezi University (Natural Science)*, 2016, **34** (3): 360-366.
- [44] 崔琳. 三氧化二铝负载镍基催化剂的 CO 选择甲烷化反应性能[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- CUI L. Performance of Al₂O₃ supported Ni-based catalyst for selective methanation of CO [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [45] FENG J, WANG Q, FAN D L, *et al.* Nickel-based xerogel catalysts: synthesis *via* fast sol-gel method and application in catalytic hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-aminophenol [J]. *Applied Surface Science*, 2016, **382**: 135-143.
- [46] 白文君. Ni 基催化剂上丙酮加氢制备异丙醇的工艺研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- BAI W J. Study on the preparation of isopropyl alcohol by the hydrogenation of acetone over Ni based catalysts[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [47] 王耀堂, 顾晋文. 负载型镍催化剂用于间二硝基苯催化剂加氢研究[J]. *精细石油化工进展*, 2016, **17** (4): 41-43.
- WANG Y T, GU J W. Application of supported nickel catalyst in *m*-dinitrobenzene catalytic hydrogenation [J]. *Advances in Fine Petrochemicals*, 2016, **17** (4): 41-43.
- [48] 张郛宁. 新型镍基催化剂的制备及其对苯酚的加氢应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- ZHANG D N. Preparation and application of novel Ni based catalysts in hydrogenation of phenol [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016.
- [49] AMIN R, LIU B S, ZHAO Y C, *et al.* Hydrogen production by corn cob/CO₂ dry reforming over CeO₂

- modified Ni-based MCM-22 catalysis [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, **41**: 12869-12879.
- [50] ZHAO X X, LU G X. Improving catalytic activity and stability by in-situ regeneration of Ni-based catalyst for hydrogen production from ethanol steam reforming *via* controlling of active species dispersion [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, **41** (32): 13993-14002.
- [51] 纪婷婷, 杨晓萱, 王亚晶, 等. 不同方法制备的介孔 Ni/MgO 催化剂上水蒸气重整苯酚制氢[J]. 燃料化学学报, 2016, **44** (9): 1131-1137.
- JI T T, YANG X X, WANG Y J, *et al.* Steam reforming of phenol for producing hydrogen over nickel support on MgO prepared by different methods[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2016, **44** (9): 1131-1137.
- [52] 张川, 豆斌林, 蒋博, 等. 蒙脱石负载纳米镍甘油水蒸气重整制氢[J]. 大连理工大学学报, 2016, **56** (5): 454-456.
- ZHANG C, DOU B L, JIANG B, *et al.* Montmorillonite supported nickel nanoparticles for hydrogen production from glycerol steam reforming[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2016, **56** (5): 454-456.
- [53] 丁传敏. 功能型镍基催化剂用于甲烷部分氧化制合成气抗积碳、抗烧结研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- DING C M. Study on anti-sintering and coking of functional Ni-based catalysts for partial oxidation of methane [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016.
- [54] SHARIFNIA S, KARAMI Z. A novel catalyst preparation technique to improve performance of Ni/gamma-Al₂O₃ catalysts in partial oxidation of methane[J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2015, **13** (1): 1-7.
- [55] BOUKHA Z, JIMENEZ-GONZALEZ C, GIL-CALVO M. MgO/NiAl₂O₄ as a new formulation of reforming catalysts: tuning the surface properties for the enhanced partial oxidation of methane [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2016, **199**: 372-383.
- [56] 王润平, 毛树红, 段秀琴, 等. 不同载体 Ni 负载型催化剂对甲烷部分氧化制合成气催化行为研究[J]. 燃料化学学报, 2015, **43** (2): 228-234.
- WANG R P, MAO S H, DUAN X Q, *et al.* Catalytic performance of nickel-based catalysts with different supports in partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, **43** (2): 228-234.
- [57] 魏毅. 镍基裂解石油加氢催化剂的开发及工业应用[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.
- WEI T. The development and application of nickel base catalyst hydrogenation for pyrolysis gasoline [D]. Shenyang: Northeast Petroleum University, 2016.
- [58] 柴忠义, 王伟, 马维玲, 等. YN-1 型催化剂在裂解汽油 C₉₊ 选择加氢装置的工业应用[J]. 工业催化, 2015, **23** (7): 549-551.
- CHAI Z Y, WANG W, MA W L, *et al.* Commercial application of YN-1 catalyst in selective hydrogenation unit of pyrolysis gasoline C₉₊ cut [J]. Industrial Catalysis, 2015, **23** (7): 549-551.
- [59] ARDIYANTI A R, BYKOVA M V, KHROMOVA S A, *et al.* Ni-based catalysts for the hydrotreatment of fast pyrolysis oil [J]. Energy & Fuels, 2016, **30** (3): 1544-1554.
- [60] ZHU H B, DONG H L, LAVEILLE P, *et al.* Metal oxides modified NiO catalysts for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene [J]. Catalysis Today, 2014, **228**: 58-64.
- [61] 张馨月, 张静, 张永丽, 等. 不同载体镍基催化剂激活过硫酸盐降解酸性橙 7 的实验研究[J]. 水资源与工程学报, 2016, **27** (3): 18-22.
- ZHANG X Y, ZHANG J, ZHANG Y L, *et al.* Nickel-based catalyst with different supports activating persulfate in degradation of acid orange 7 [J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 2016, **27** (3): 18-22.
- [62] 何立模, 胡松, 汪一, 等. 改性体镍基催化剂催化甲苯重整与积碳特性研究 [J]. 工程热物理学报, 2016, **37** (5): 1093-1099.
- HE L M, HU S, WANG Y, *et al.* Catalytic performance and coke characterization over modified Ni-based catalysts for steam reforming of toluene [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2016, **37** (5): 1093-1099.
- [63] 公维光, 徐元元, 郑柏存, 等. 镍基双金属催化剂/活性炭催化聚丙烯成炭及燃烧性能研究 [J]. 化学工业与工程, 2015, **32** (5): 98-102.
- GONG W G, XU Y Y, ZHENG B C, *et al.* Catalytic carbonization and combustible properties of polypropylene catalyzed by Ni-based bimetal with activated carbon [J]. Chemical Industry and Engineering, 2015, **32** (5): 98-102.
- [64] 李振花, 王海涛, 田树勋. 甲烷部分氧化制合成气中助剂对 Ni 基催化剂性能的影响 [J]. 天然气化工, 2004, **29** (1): 15-19.
- LI Z H, WANG H T, TIAN S X. Effect of additives on the performance of Ni based catalysts for partial oxidation of methane to syngas [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2004, **29** (1): 15-19.
- [65] 胡全红. 钛酸钡基载体及其负载镍催化剂的研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2012.
- HU Q H. Barium titanate based support and its supported nickel catalyst [D]. Nanchang: Nanchang University, 2012.
- [66] 张因, 赵丽丽, 张鸿喜, 等. 载体对镍基催化剂顺酐液相加氢性能的影响 [J]. 化工学报, 2015, **66** (7): 2505-2512.
- ZHANG Y, ZHAO L L, ZHANG H X, *et al.* Effect of support on catalytic performance of nickel-based catalysts used for liquid phase hydrogenation of maleic anhydride [J]. CIESC Journal, 2015, **66** (7): 2505-2512.
- [67] 黎先财, 陈娟荣, 赖志华, 等. 不同载体对镍基催化剂的 XPS 影响 [J]. 稀土, 2006, **27** (1): 8-9.
- LI X C, CHEN J R, LAI Z H, *et al.* XPS effect of different supports on Ni-based catalyst [J]. Chinese Rare Earths, 2006, **27** (1): 8-9.
- [68] ZHANG H, DONG Y Y, FANG W P, *et al.* Effects of composite oxide supports on catalytic performance of Ni-based catalysts for CO methanation [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, **34**: 330-335.
- [69] 丁传敏, 孔祥鹏, 张林香, 等. 载体和助剂对镍基苯加氢催

- 化剂活性的影响[J]. 天然气化工, 2013, **38** (1): 11-14.
DING C M, KONG X P, ZHANG L X, *et al.* Effects of supports and promoters on the activity of nickel based catalysts for benzene hydrogenation [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2013, **38** (1): 11-14.
- [70] 王东旭, 肖显斌, 高静, 等. 助剂钾对镍基催化性能影响研究进展[J]. 化工进展, 2014, **33** (3): 668-672.
WANG D X, XIAO X B, GAO J, *et al.* Effect of potassium on the performance of Ni based catalysts [J]. Advances in Chemical Engineering, 2014, **33** (3): 668-672.
- [71] 赵磊, 张敬, 王文美, 等. 己二腈选择加氢镍基催化剂的失活和再生[J]. 化学反应工程与工艺, 2010, **26** (03): 229-234.
ZHAO L, ZHANG J, WANG W M, *et al.* Deactivation and regeneration of Ni/KzO-La₂O₃-Al₂O₃ catalyst in selective hydrogenation of adiponitrile to aminocapronitrile [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2010, **26** (3): 229-234.
- [72] 郑进保, 赵愉生, 伊晓东, 等. 镍基芳烃加氢催化剂硫中毒的失活动力学[J]. 化工学报, 2012, **63** (10): 3131-3137.
ZHENG J B, ZHAO Y S, YI X D, *et al.* Deactivation kinetics of sulfur poisoning of nickel catalyst during ethylbenzene hydrogenation [J]. CIESC Journal, 2012, **63** (10): 3131-3137.
- [73] 张旭, 王子宗, 陈建峰. 煤基合成气甲烷化用镍基催化剂失活热力学和抗失活预测[J]. 化工进展, 2016, **35** (11): 3511-3518.
ZHANG X, WANG Z Z, CHEN J F. Thermodynamic analysis of coal-based syngas methanation deactivation and anti-inactivation on nickel-based catalyst [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2016, **35** (11): 3511-3518.
- [74] 赵永祥, 秦晓琴, 侯希才, 等. 镍基催化剂的制备、表征及选择加氢性能[J]. 物理化学学报, 2003, **19** (5): 450-454.
ZHAO Y X, QIN X Q, HOU X C, *et al.* Preparation, characterization and properties of selective hydrogenation on Ni-based catalysts [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2003, **19** (5): 450-454.