

负载型 W-Ni 加氢裂化催化剂 再生条件的研究

刘 速, 姜建辉, 李秀敏, 于海峰*

(塔里木大学兵团南疆化工资源利用工程实验室, 新疆 阿拉尔 843300)

摘要:针对若干失活的 W-Ni 加氢催化剂,研究了其再生条件及再生催化剂的活性效果。利用 TG、TPD、IR、XRD、TPR、TEM 等技术考察了再生温度、升温速率、再生时间等因素对失活催化剂再生效果的影响。结果表明,对于 W-Ni 型催化剂,以 2℃/min 的速率升温至 330℃,恒温 2 h,再以 1℃/min 的速率升温至 480℃,恒温 2 h,可以使催化剂得到良好的再生效果,大部分积炭得以脱除,活性金属得以恢复,催化剂酸性和孔结构恢复较好。继续升高温度容易破坏催化剂的结构与酸性,活性金属也将发生聚集现象。

关键词:再生条件;W-Ni 催化剂;催化剂酸性;烧炭

中图分类号:TQ426.95

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)07-0101-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.022

Study on regeneration conditions of supported W-Ni catalyst for hydrocracking

LIU Su, JIANG Jian-hui, LI Xiu-min, YU Hai-feng*

(South Xinjiang Engineering Laboratory of Chemical Resources Utilization of Xinjiang Production and Construction Corps, Tarim University, Alar 843300, China)

Abstract: The regeneration conditions for several kinds of deactivated W-Ni catalysts for hydrogenation are studied and the activity effects of the concerning catalysts regenerated are investigated. was prepared under various conditions by ex-situ method. The regenerated catalysts are characterized by means of TG, TPD, IR, XRD, TPR and TEM techniques in order to investigate the effects of regeneration temperature, heating rate and regeneration time on the regeneration efficiency. Results show that the deactivated W-Ni catalysts can be regenerated with excellent efficiency under the following optimum conditions: the deactivated catalysts are heated to 330℃ by a rate of 2℃/min, maintained at the temperature for 2 hours, heated again till 480℃ at a rate of 1℃/min, maintained at 480℃ for 2 hours. After regeneration, most of coke and sulfur on the catalysts have been removed, active metals have recovered effectively, and the pore structure and the acid amount of the catalysts gets the maximum restoration at the same time. And the conclusion also indicates that active metals will sinter gradually and the acid amount will descend if the temperature exceeds 480℃. In summary, regeneration of W-Ni hydrogenation catalyst can get the optimum effect only under suitable conditions.

Key words: regeneration conditions; W-Ni catalyst; acidity of catalyst; coke-burning

随着我国经济与工业的发展,对高质量中间馏分油的需求逐年增加,而催化剂是生产中的关键核心^[1]。钨、镍等金属与合适的分子筛作为优良组分很早就受到重视与研究^[2-3],并被广泛应用于加氢、脱氢、脱硫等技术当中^[4-7],对钨、镍催化剂的改性工作也一直在进行^[8-9]。

W-Ni 型催化剂的失活原因主要有金属沉积、表面积炭^[10]和中毒失活等。尽管此类催化剂使用非贵金属为活性组分,但是考虑到经济成本和再生后的使用效果,很多催化剂也都可以再生使用^[11-14]。

笔者以浙江、江苏与山东等炼化企业的数种失活 W-Ni 催化剂作为样本进行研究,并利用 TG、

TPD、IR、XRD、TPR、TEM 等手段考察 W-Ni 型催化剂再生过程中需要的最佳条件。

1 实验

1.1 实验样品制备

利用正庚烷和乙醇对失活的 W-Ni 催化剂进行浸渍清洗,清洗后进行再生处理,在不同的再生条件下制备一系列再生催化剂样品。

1.2 催化剂表征

DTG 与 DSC 分析使用德国 NETZSCH 公司生产的 STA449C-QMS403C 型热重分析仪。空气氛围下以 2℃/min 的速率从 0℃ 稳速升温至 800℃。

收稿日期:2018-11-06;修回日期:2019-05-08

基金项目:北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室开放课题项目(CRE-2014-C-305);中泰化学-塔里木大学产学研合作项目(TDZ-KHX201804)

作者简介:刘速(1985-),男,硕士,讲师,主要研究方向为分子筛催化剂的改性,liusu8513@163.com;于海峰(1974-),男,学士,副教授,主要从事油田化学品开发,通讯联系人,yhf1116@163.com。

S、C 元素分析使用日本堀场生产的 EMIA-820V 型碳硫分析仪。W、Ni 元素分析使用美国 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda 35 型 UV-Vis 分光光度计。

孔结构测量使用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2405 型物理吸附仪,在 -196°C 进行吸附,液氮为吸附质。比表面积用 BET 方法计算,微孔体积和比表面积用 t -plot 方法计算。

NH_3 程序升温脱附法 (NH_3 -TPD) 使用美国 Micromeritics 公司生产的 Autochem 2910 型化学吸附仪。酸类型在美国 Nicolet 公司生产的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪上测定。透射电镜 (TEM) 为日本电子的 JEM-2100 型。

利用日本理学公司生产的 D/max 2500 型 X 射线衍射仪进行 XRD 表征。测试条件:管电压为 40 kV,管电流为 80 mA, CuK α 靶,入射波长为 0.154 05 nm。

利用美国 Altamira 公司生产的 AMI-200 型全自动化学吸附仪进行程序升温还原 (TPR) 表征。反应气为 H_2 体积分数为 5% 的 H_2 -Ar 混合气,以高纯氩气为载气,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 热重与差示扫描量热分析

对失活催化剂进行热重及差热扫描量热分析,得到的 DTG 曲线和 DSC 曲线分别如图 1、图 2 所示。

由图 1 可以看出,几种样品主要在 3 个温度区间内发生热量与质量的变化。在温度 $30\sim 230^{\circ}\text{C}$ 区

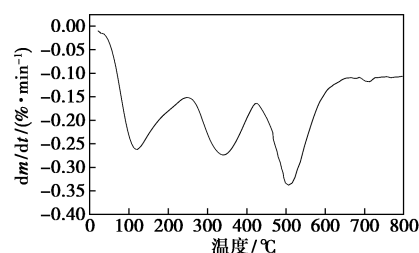


图 1 失活催化剂的 DTG 曲线

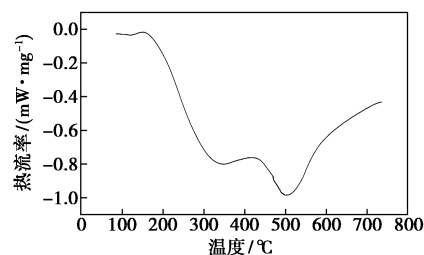


图 2 失活催化剂的 DSC 曲线

间内失重主要是由于水分的脱除,还有未洗净的轻组分油以及催化剂表面少量的松散纤维状积炭的脱除;在 $270\sim 420^{\circ}\text{C}$ 区间的失重则是由于活性金属的恢复而导致的硫元素的脱除以及少量碳元素的脱除;而在 $430\sim 600^{\circ}\text{C}$ 的失重主要原因是焦炭被燃烧脱除。

由图 2 可以看出, 325°C 处的放热峰对应 DTG 图上的 $270\sim 430^{\circ}\text{C}$ 的失重,是硫化态金属恢复为氧化态的过程导致,此区间的失重释放出较大的热量,正是硫化态金属氧化过程的特点。硫元素的燃烧也正是集中在此温度区间,硫元素从金属硫化物中被释放出来,造成了大量放热。

(上接第 100 页)

[7] 孙向东,孙旭东,张进,等. Mannich 反应制备苯三唑脂肪胺衍生物及其性能[J]. 石油化工高等学校学报, 2003, 16(3): 51-54.

[8] 李英姿,刘晓峰. 几种油性剂减摩性能的探讨[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(2): 41-44.

[9] He Z, Lu J, Zeng X, et al. Study of the tribological behaviors of S, P-containing triazine derivatives as additives in rapeseed oil [J]. Wear, 2004, 257(3-4): 389-394.

[10] 任天辉,薛群基. 含氮杂环化合物及其衍生物用作多功能润滑油添加剂的研究发展现状[J]. 摩擦学学报, 1994, 14(4): 370-381.

[11] Jin L L, Lei Y T. One-pot three-component Mannich reaction catalyzed by 2-hydroxypyridine [J]. 高等学校化学研究 (英文版), 2013, 29(4): 710-713.

[12] Jia Z F, Wang P, Xia Y Q, et al. Tribological behaviors of diamond-like carbon coatings on plasma nitrated steel using three BN-containing lubricants [J]. Applied Surface Science, 2009, 255(13):

6666-6674.

[13] 张慧波,孙向东,张进,等. 苯三唑脂肪胺的合成工艺及其性能的研究[J]. 润滑与密封, 2003, (5): 37-38.

[14] 欧阳平,张贤明,陈国需. 含氮杂环润滑添加剂的合成及性能研究[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(2): 174-178.

[15] 熊丽萍,何忠义,穆琳,等. 2-巯基苯并噻咪唑啉的摩擦学性能研究[C]//全国摩擦学大会. 2013.

[16] 陈洁,宋启泽. 有机波谱分析[M]. 北京:北京理工大学出版社, 2011.

[17] 唐红金,梁宇翔,陈晓伟,等. 液态苯三唑脂肪胺合成及性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(2): 66-69.

[18] 史佩京,刘维民. 有机钨为润滑油抗磨减摩添加剂的摩擦学性能研究[J]. 中国表面工程, 2002, 15(2): 33-35.

[19] 宁朋朋. 新型抗磨添加剂的制备及摩擦学特性研究[D]. 上海:上海应用技术学院, 2015.

[20] 欧阳平,张贤明,郭豫川,等. 一种新型含氮杂环润滑添加剂的摩擦学特性研究[J]. 机械科学与技术, 2013, 32(5): 675-678. ■

而 DSC 图上 505℃ 处的放热峰对应 DTG 图上的 440~600℃ 较大的失重。依据失活剂表面大部分积炭都比较致密而不易被氧化的特点,能确认该区间的放热与失重正是由于烧炭造成。

2.2 催化剂组成的表征

催化剂金属恢复情况和硫碳元素去除情况如图 3 所示。失活催化剂的钨镍形式为硫化态金属,再生时能通过燃烧反应使其恢复为氧化态的 WO_3 和 NiO。由图 3(a) 可以看出,再生温度超过一定阈值,金属元素不能再继续恢复,这是由于 W 相会和 Ni 相发生作用生成混合相^[15],产生了金属聚集。而 Ni 元素高温时甚至开始下降,说明高温可使 Ni 元素与载体烧结成尖晶石结构,这是对催化剂有害的无活性物质。

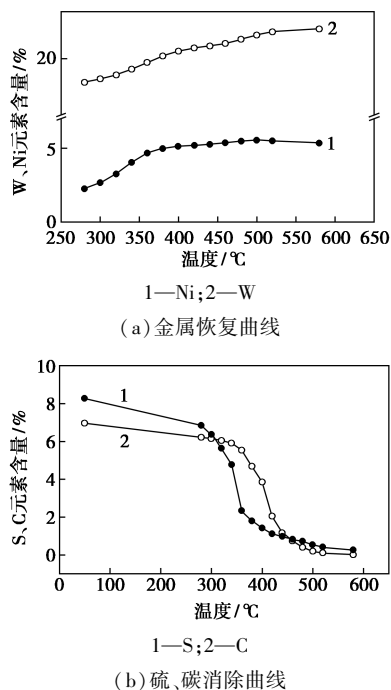


图 3 催化剂金属恢复情况和硫、碳元素去除情况

硫、碳分析结果表明,失活催化剂表面的硫、碳元素随着再生温度的提高而逐渐得到脱除。失活催化剂中的硫元素主要以硫化态金属的形式存在,再生燃烧将硫元素从金属硫化物中释放出来进行脱除。由图 3(b) 可以看出,硫元素的减少主要集中在 280~420℃,并在 280~360℃ 处的曲线陡峭,说明此区间脱除率较高,这与热重分析中在 330℃ 处出现失重峰的结果一致。

而失活催化剂的碳元素以一种固体缩合物覆在催化剂表面,通过含氧气体氧化燃烧转化为 CO_2 和 H_2O 逸出^[16]。积炭在催化剂表面以不同的形式存在,有低温时便开始燃烧的松散纤维状积炭;也有键

能牢固的致密积炭,这种碳在 500℃ 时仍有残余,且脱除此类积炭需要在合适温度下给予一定的燃烧时间。由图 3(b) 也可以看出,碳元素的减少主要集中在 360~520℃,对应着热重分析中 505℃ 处出现的失重峰。

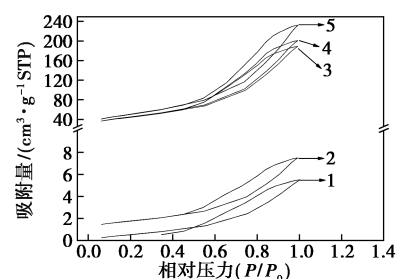
催化剂再生前后的成分变化如表 1 所示。由表 1 可以看出,再生到 480℃ 时, W 元素恢复率达到 96.51%, Ni 元素恢复了 93.35%。此时碳脱除率达到 94.27%,而硫脱除了 91.39%。

表 1 催化剂再生前后的成分变化

催化剂	$w(WO_3)/\%$	$w(NiO)/\%$	$w(S)/\%$	$w(C)/\%$
失活催化剂	16.33	1.45	8.267	6.960
480℃ 再生剂	21.02	5.48	0.711	0.399
新鲜催化剂	21.78	5.87	—	—

2.3 催化剂孔结构和酸性的表征

伴随再生温度的提高,焦炭逐渐燃烧而得到脱除,可使催化剂的孔结构得到恢复。不同再生样品的低温 N_2 吸/脱附等温线如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着再生温度的提高,再生样品的 N_2 吸附脱附逐渐提高,证明孔体积逐渐增大,孔结构正在逐渐恢复。失活催化剂吸附量极低,这显然是由于其孔道被焦炭堵塞导致;低温再生样品的吸/脱附等温线在 $8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下;而在 460℃ 以上再生得到的样品的吸/脱附等温线则出现质的飞跃,吸附脱附量陡增到 40~235 cm^3/g 之间,说明至少要再生到 460℃ 以上方可使催化剂的孔结构得到有效恢复。



1—失活催化剂;2—440℃ 再生剂;3—460℃ 再生剂;
4—460℃ 再生剂;5—新鲜催化剂

图 4 不同再生样品的低温 N_2 吸/脱附等温线

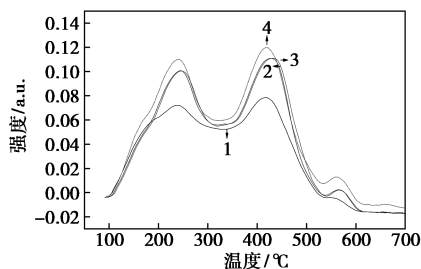
催化剂的比表面积和孔体积再生后的恢复情况如表 2 所示。由表 2 可以看出,480℃ 再生样品的比表面积恢复率达到了 88.98%, 孔体积恢复 88.57%。不能恢复完全是由于加氢裂化催化剂的使用条件为长期的高温高压环境,存在着分子筛塌陷造成的孔结构破坏,使得催化剂的大孔数量和孔径都有所增加,阻碍了孔结构的恢复,且过高的再生

温度会继续造成孔结构坍塌和破坏。

表 2 催化剂再生前后的孔结构和酸性变化

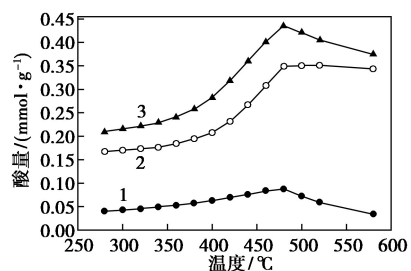
催化剂	孔结构		酸度/(mmol·g ⁻¹)		
	表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cc·g ⁻¹)	L 酸	B 酸	总酸
失活催化剂	55.96	0.08	0.128	0.032	0.160
480℃再生剂	194.37	0.31	0.349	0.087	0.436
新鲜催化剂	218.43	0.35	0.398	0.104	0.502

失活催化剂由于生产运转中造成的酸性中心被积炭或者是结焦金属所覆盖而致使酸性大幅度降低。再生可将覆盖物脱除并重新释放酸性中心。催化剂的 NH₃-TPD 曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出,480℃再生剂的酸量基本恢复到极限,再继续升高再生温度也不能继续恢复酸性。而红外酸结果也佐证了这一结论,在 480℃以后,总酸和 B 酸则明显减少,L 酸基本维持平稳,如图 6 所示。



1—失活催化剂;2—480℃再生催化剂;
3—500℃再生催化剂;4—新鲜催化剂

图 5 催化剂的 NH₃-TPD 曲线



1—B 酸;2—L 酸;3—总酸

图 6 催化剂酸量随温度变化曲线

催化剂的酸性由载体提供,具体提供点取决于载体的组成方式。

L 酸主要是由载体结构边缘的铝原子提供。载体边缘的三价铝配位数为 4, Al—O 键是由铝原子外层电子给予氧原子而形成,电子对偏向于氧原子,使得带有自由电子对的分子有可能被铝原子所配位结合,铝原子因此成为 L 酸部位。此外,金属氧化物也可以提供一小部分 L 酸^[17]。

L 酸随再生温度的提高逐渐增加,有两点原因:一是随着硫元素的脱除,金属变为氧化态,金属提供的 L 酸部位得以恢复;二是高温造成的部分 B 酸的酸性桥羟基断裂而转化成为 L 酸。但 480℃以后 L 酸不能再继续增加,原因是:金属烧结使得金属提供的 L 酸减少;高温造成的催化剂结构坍塌,使其所能提供的三配位铝原子减少。

而 B 酸或是由硅酸铝四面体硅中心原子被铝原子取代后存在剩余负价力场而吸附质子形成 B 酸部位;或是由合成分子筛的铝氧四面体外侧存在 Al—OH—Si 桥羟基而提供。

B 酸在 480℃以后的减少是因为高温破坏催化剂结构,造成催化剂提供的酸性羟基减少;而高温使得催化剂的 Al—OH—Si 形式的酸性桥羟基断裂,处于晶体结构外侧的铝原子暴露,导致铝具有与带有自由电子对的分子配位结合的能力,致使部分 B 酸转变为 L 酸,也是 B 酸下降的原因之一。

上述各因素综合作用,使得总酸在 480℃以后停止增长。表 2 给出了酸性恢复水平,再生到 480℃时,总酸恢复了 86.36%。之所以只能恢复到此程度有两点原因:一是长期的高温高压运转环境使得催化剂结构塌陷;二是某些金属沉积物会堵塞在催化剂孔道中,造成部分酸性中心不能再被接近而失效。这些金属沉积物来源于原料油中的有机金属杂质,或者是这些金属杂质和硫化氢进一步化合而成。而且酸性中心也可能直接被上述金属沉积物占据而损失,而这些金属沉积物属于永久中毒^[18],不能够被除去。

2.4 再生条件的确定

再生过程中,催化剂表面的结合水分、未洗净的轻组分油、硫化态金属、积炭等物质都会产生热量变化,会对再生器中的热量产生影响,因此再生过程中应注意升温速率的控制,速率过慢,再生效率低下;升温过快,不易控制再生氛围总热量或造成热量来不及分布均匀而出现部分催化剂再生效果不佳。

再生过程的每个阶段除去的杂质以及每个区间对热量的需求并不一致,所以再生过程的升温速率也不应该保持一致^[19-20]。不同升温速率下再生剂的物性变化情况如表 3 所示。由表 3 可以看出,升温速率较慢有利于金属元素的恢复和硫碳元素的脱除,也有利于孔结构与酸性的恢复。2℃/min 再生剂与 1℃/min 再生剂的硫脱除效果相当,说明对于烧硫来说 2℃/min 的速率已足够。而对于烧碳来说,1℃/min 的速率较为合适。

表3 升温速率对再生效果的影响

催化剂	5°C/min	2°C/min	1°C/min
	再生剂	再生剂	再生剂
$w(\text{WO}_3)/\%$	18.12	20.01	21.02
$w(\text{NiO})/\%$	4.98	5.36	5.48
$w(\text{S})/\%$	1.113	0.738	0.711
$w(\text{C})/\%$	0.994	0.628	0.399
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	166.48	183.37	194.37
孔体积/ $(\text{cc} \cdot \text{g}^{-1})$	0.26	0.29	0.31
酸量/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.375	0.414	0.436

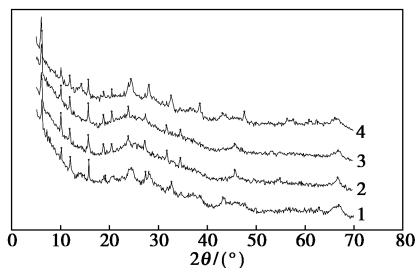
另外,在关键的温度点进行一定时间的恒温,可强化再生过程的烧硫或者烧碳效果。恒温时间对硫碳元素、金属元素、孔结构和酸性的影响如表4所示。结果说明适宜的恒温时长为2 h。合适的再生过程为:2°C/min的速率升温至330°C,恒温2 h,再以1°C/min的速率升温至480°C,恒温2 h。

表4 恒温时间对再生效果的影响

催化剂	恒温1 h	恒温2 h	恒温3 h
	再生剂	再生剂	再生剂
$w(\text{WO}_3)/\%$	18.12	21.02	21.04
$w(\text{NiO})/\%$	4.98	5.48	5.49
$w(\text{S})/\%$	1.113	0.711	0.710
$w(\text{C})/\%$	0.994	0.399	0.399
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	166.48	194.37	194.76
孔体积/ $(\text{cc} \cdot \text{g}^{-1})$	0.26	0.31	0.31
酸量/ $(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	0.375	0.436	0.437

2.5 XRD 表征

失活催化剂和部分再生剂的 XRD 谱图如图7所示。由图7中可以看出,催化剂在12.1、15.8、19.2、20.8、24.2、27.5°处的衍射峰为Y型分子筛的衍射峰。而失活催化剂在28、32.7、43.2°多出几个衍射峰,说明这些是硫化态金属的衍射峰。再生后这些衍射峰消失,说明硫元素得以除去。而480°C



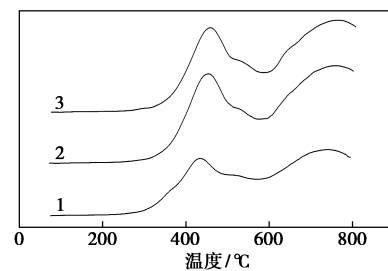
1—失活催化剂;2—480°C再生剂;3—500°C再生剂;
4—560°C再生剂

图7 不同温度的再生样品 XRD 曲线

与500°C的再生样品并无太大差异,说明再生到480°C已经可以使催化剂的内部结构得以恢复,再提高温度已经意义不大。另外,当再生温度达到560°C时,催化剂在14.4、24.5、28.2、38.6、43.2、47.7、38.6、62.5°处出现几个明显的衍射峰,这是由于高温导致金属互作用生成了W-Ni混合相,这与金属元素表征的结果一致,可见过高的再生温度不利于金属元素的恢复。

2.6 H₂-TPR 表征

不同温度的再生样品 H₂-TPR 曲线如图8所示。由图8可以看出,催化剂有2个还原峰:50~500°C处还原峰属于表面NiO;而710°C耗氢峰归属于钨镍混合相。失活催化剂由于易被还原的氧化态金属的大幅度减少而造成还原峰面积很小,不过依然有氧化态金属的还原峰,说明催化剂金属即使经长期使用也没有完全被硫化。再生后由于金属恢复为氧化态,可还原的金属量增加,峰面积得以增加。480°C再生样品的金属恢复度即达到较好水平。该手段可表征金属与载体的相互作用^[21-22],再生剂与新鲜剂的还原峰基本对应,说明再生剂的金属相态与新鲜剂相同,只是出峰温度略有增加,可见金属与载体的结合增强,还原温度提高,催化剂的活性有所下降,如果要求再生剂依然维持在新鲜剂的水平,就势必要提高生产温度。



1—失活催化剂;2—480°C再生剂;3—500°C再生剂

图8 不同温度的再生样品 H₂-TPR 曲线

2.7 TEM 表征

失活催化剂的表面金属为硫化态的活性相金属,在长期运转中丧失了活性,可通过再生燃烧恢复为氧化态金属。失活剂和再生剂样品的 TEM 照片如图9所示。从图9(a)中可以看到硫化态金属活性相外貌;从图9(b)可以看到失活剂表面具有很多硫化态活性相;从图9(c)可以看出,硫化态活性相已除净,说明再生后的金属通过燃烧反应由硫化态恢复为氧化态。说明480°C的再生温度对于金属的恢复已经足够。

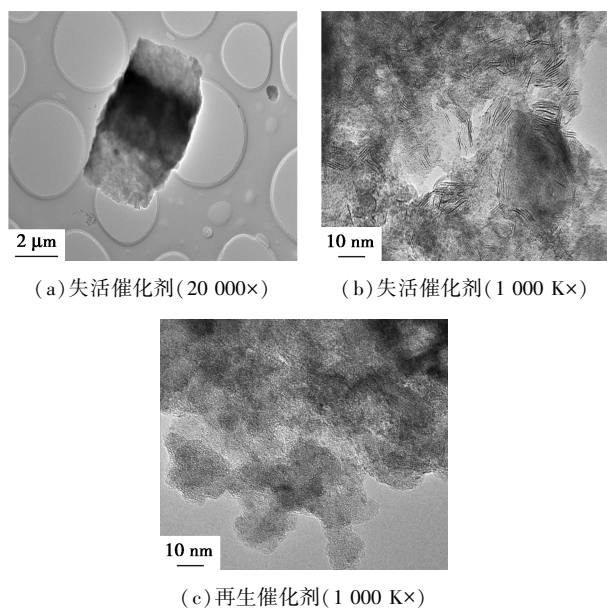


图 9 失活剂和再生剂的 TEM 照片

3 结论

(1) 对于 W-Ni 型加氢催化剂,合适的再生条件为:2℃/min 的速率升温至 330℃,恒温 2 h 以除去硫杂质;再以 1℃/min 的速率升温至 480℃,恒温 2 h 进行烧炭。再生除硫的温度区间主要在 280~420℃,关键除硫温度为 330℃;除碳温度则在 360~520℃,关键烧碳温度为 480℃。故再生应在以上 2 个温度点进行焙烧。

(2) 在 480℃ 完成烧碳的同时即可使 W、Ni 恢复为氧化态。继续提高温度对于再生过程已没有意义,因为高温作用下会发生金属聚集现象或导致 Ni 元素和载体生成无活性的镍铝尖晶石结构。

(3) 再生催化剂的孔结构得到 89% 左右的恢复,不能完全恢复是由于催化剂在长期运转过程中存在着沸石分子筛的坍塌。也正是这一原因,催化剂的酸性只能恢复到 85% 左右。再生温度不能过高,否则会进一步破坏其内部结构,造成催化剂的坍塌。

(4) 如果要求再生剂依然维持在原有水平,就势必要提高生产时的反应温度,造成生产条件苛化与生产能耗有所增加。

参考文献

- [1] Hosseinpour N, Mortazavi Y, Khodadadi A A. Cumene cracking activity and enhanced regeneration of FCC catalysts comprising HY zeolite and LaBO₃ (B = Co, Mn, and Fe) perovskites [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 487: 26-35.
- [2] Zapata B, Pedraza F, Valenzuela M A. Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide [J]. *Catal Today*, 2005, 106(1): 219-221.
- [3] Liwen Chen, Chihyu Chou, Annan Ko. Novel efficient synthesis of β-naphthyl methyl ethyl ether using sulfated mesoporous molecular sieve Al-MCM-41 [J]. *Appl Catal A: General*, 1999, 178: L1-L6.
- [4] Pisarek M, Łukaszewski M, Winiarek P, *et al.* Influence of Cr addition to RaneyNi catalyst on hydrogenation of isophorone [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 10(2): 213-216.
- [5] Zou J J, Zhang X, Kong J, *et al.* Hydrogenation of dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4 [J]. *Fuel*, 2008, 87(17): 3655-3659.
- [6] Hoffer B W, Mouljin J A. Hydrogenation of dinitriles on Raney-type Ni catalysts: Kinetic and mechanistic aspects [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 352(1): 193-201.
- [7] Chen H, Li R, Wang H, *et al.* Highly efficient enantio-selective hydrogenation of methyl acetoacetate over chirally modified Raney nickel catalytic system [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 269(1): 125-132.
- [8] 李丽, 阎子峰. 异丁烷脱氢催化剂的研究 [J]. *化学进展*, 2005, 17(4): 651-659.
- [9] Zhang Xuejun, Zhang Fuqiang, Yan Xuewu, *et al.* Hydrocracking of heavy oil using zeolites Y/Al-SBA-15 composites a catalyst supports [J]. *J Porous Mater*, 2008, 15(2): 145-150.
- [10] Li J F, Chai Y M, Liu B, *et al.* The catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst in dehydrogenation of cyclohexane [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 469(17): 434-441.
- [11] Shih S S, Mizrahi S, Green L A, *et al.* Deep desulfurization of distillates [J]. *I&ECR*, 1992, 31(4): 1232-1235.
- [12] Marafi M, Stanislaus A. Spent catalyst waste management: A review: Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use [J]. *Resour Conserv Recy*, 2008, 52(6): 859-873.
- [13] 李扬, 单江锋, 郇维方. 加氢催化剂的器外再生 [J]. *工业催化*, 2002, 10(3): 16-18.
- [14] Marafi M, Stanislaus A. Preparation of heavy oil hydrotreating catalyst from spent residue hydroprocessing catalysts [J]. *Catal Today*, 2008, 130(2): 421-428.
- [15] Hensen E J M, van der Meer Y, van Veen J A R, *et al.* Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalysts [J]. *Applied Catalysis A*: 2007, 322(1): 16-32.
- [16] Duprez D, Fadili K, Barbier J. Regeneration of nickel catalysts deactivated by filamentous carbon [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(8): 3180-3187.
- [17] 赵琰, 张喜文. 加氢裂化催化失活与再生 [J]. *工业催化*, 1999, (6): 46-56.
- [18] 梁相程, 王继锋, 喻正南. 几种加氢裂化催化剂的失活与再生研究 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2002, 15(4): 29-33.
- [19] 尉东光, 周敬来, 张碧江. 结焦分子筛催化剂烧焦再生探讨 [J]. *煤炭转化*, 1996, 19(2): 59-64.
- [20] Huang Yao, Li Zhiqian, Zhao Yuzhang, *et al.* Acidity and activity form-alkane cracking of HZSM-5 catalysts regenerated by air-steam [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1992, 13(6): 443-447.
- [21] Bhatia S, Beltramini J, Do D D, *et al.* Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems [J]. *Catal Today*, 1990, 7(3): 309-439.
- [22] 李洪宝, 黄卫国, 康小洪, *等.* 载体对 Ni-W 加氢催化剂活性相及芳烃饱和性能的影响 [J]. *石油学报*, 2006, 22(6): 69-75. ■