

Ni-B/Al₂O₃ 非晶态催化剂选择 催化加氢顺酐制丁二酸酐的研究

孙嘉锐¹, 黄春香^{1,2}, 王 俊^{1,2*}

(1.常州大学石油化工学院, 江苏 常州 213100;

2.常茂生物化学工程股份有限公司, 江苏 常州 213100)

摘要:以 NiCl₂·6H₂O 为镍源、NaBH₄ 为还原剂、Al₂O₃ 为载体, 采用化学还原法制备 Ni-B/Al₂O₃ 非晶态催化剂。通过 XRD、SEM、XPS 和 BET 对催化剂进行表征。考察了催化剂制备和加氢反应过程中 Ni/B 摩尔比、干燥温度、催化剂负载量、反应时间和反应温度对催化性能的影响。结果表明, 当 Ni/B 摩尔比为 0.16、干燥温度为 40℃、催化剂负载质量分数为 2.36 g/g、反应时间为 1.5 h、反应温度为 100℃ 时, 顺酐转化率达到 100%, 丁二酸酐收率达到 99.3%。

关键词: 顺酐; 丁二酸酐; 选择加氢; 镍; 非晶态催化剂

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0208-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.038

Selective catalytic hydrogenation of maleic anhydride to succinic anhydride over Ni-B/Al₂O₃ amorphous catalyst

SUN Jia-rui¹, HUANG Chun-xiang^{1,2}, WANG Jun^{1,2*}

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213100, China;

2.Changmao Biochemical Engineering Co., Ltd., Changzhou 213100, China)

Abstract: Ni-B/Al₂O₃ amorphous catalyst is prepared via chemical reduction method with NiCl₂·6H₂O as nickel source, NaBH₄ as reducing agent and Al₂O₃ as carrier. The prepared catalysts are characterized by means of XRD, SEM, XPS and BET. The effects of Ni/B molar ratio, drying temperature, catalyst loading amount, reaction time and reaction temperature on catalytic performance during catalyst preparation and hydrogenation are investigated. It is shown that the conversion of maleic anhydride reaches 100%, the yield of succinic anhydride achieves 99.3% when the Ni/B molar ratio is 0.16, the drying temperature is 40℃, the catalyst loading amount is 2.36 g·g⁻¹, the reaction time is 1.5 h, and the reaction temperature is 100℃.

Key words: maleic anhydride; succinic anhydride; selective hydrogenation; nickel; amorphous catalyst

顺丁烯二酸酐简称顺酐(MA), 是化学工业中重要的 C₄ 原料之一。顺酐催化加氢可合成丁二酸酐(SA)等多种产品。丁二酸酐是重要的有机合成原料且应用广泛, 工业上主要由顺酐加氢生产^[1]。顺酐催化加氢制备丁二酸酐时使用的催化剂主要有铜催化剂、贵金属催化剂和镍催化剂。铜系催化剂成本较低且催化效果较好, 不过存在反应条件要求较高和选择性不高的缺点^[2]。贵金属催化剂的加氢活性很好^[3], 具有较好的稳定性^[4], 但是成本过高。而镍系催化剂成本相对较低且催化性能优异, 同时对 C=O 加氢活性不高^[5], 适合用于丁二酸酐生产。国内很多学者通过改进制备方法^[6]、改性载体^[7]和引入助剂^[8]等方法制备了多种催化剂, 部分已应用于工业生产。不过其在反应条件、制备工艺和成本方面仍可优化。

近年来出现了催化效果较好的非晶态催化剂, 主要制备方法为化学还原法^[9]。在非晶态镍系催化剂中应用较多的为非晶态 Ni-B 催化剂^[10], 但是非晶态 Ni-B 催化剂有热稳定性及分散状态较差等缺点, 不过可以通过多种方式来改善^[11-13]。已有学者制备了负载型非晶态 Ni-B 催化剂用于顺酐加氢, 不过目标产物为深度加氢产物^[14-15], 无法用于生产丁二酸酐。

笔者选择制备非晶态 Ni-B/Al₂O₃ 催化剂用于生产丁二酸酐, 为工业应用中降低对设备的要求、提高安全性和节约成本提供一定的帮助。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,4-丁内酯, 分析纯, 上海润捷化学试剂有限

收稿日期: 2022-12-22; 修回日期: 2023-07-29

作者简介: 孙嘉锐(1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为催化加氢, 1454915578@qq.com; 王俊(1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为传质与分离, 通讯联系人, wangjunfluid@gmail.com。

公司生产;顺酐,工业级,常茂生物化学工程股份有限公司生产;Al₂O₃、SiO₂、TiO₂、NiCl₂·6H₂O、NaOH、NaBH₄,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

84-1A 磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司生产;DZF-6050 真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司生产;SLM-250 微型反应器,北京世纪森朗实验仪器有限公司生产;GC-7890 Plus 气相色谱仪,上海诺析仪器有限公司生产;D8 Advance X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司生产;Regulus-8100 场发射扫描电镜(SEM),日本 HITACHI 公司生产;AXIS X 射线光电子能谱仪,日本 Shimadzu 公司生产;JW-BK200B 比表面积 & 孔径分析仪,北京精微高博科技有限公司生产。

1.2 催化剂制备

采用化学还原法^[16],选用 NiCl₂ 为镍源,NaBH₄ 为还原剂制备催化剂。用 18.48 g NiCl₂ 配制 30 mL 镍盐溶液,加入 3.0 g 载体浸渍,同时用 18.24 g NaBH₄ 配制 210 mL 还原剂溶液,加入 3.0 g NaOH 溶解。在水浴和搅拌条件下,将含有 NaOH 的还原剂溶液缓慢滴入镍盐溶液中。滴完后,继续搅拌,过滤,洗涤至中性,最后真空干燥。制备得到 Ni/B 摩尔比为 0.16、负载量 $m(\text{NiB})/m(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 2.36 g/g 的催化剂。改变载体和 NaBH₄ 用量即可制备不同 Ni/B 摩尔比和负载量的催化剂。

1.3 催化剂表征

XRD 分析的条件为:Cu 靶 K α 辐射源, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$,石墨单色仪,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围 2θ 为 $10 \sim 80^\circ$,扫描速度为 $5 \sim 10^\circ/\text{min}$ 。XPS 表征结合能以 C1s = 284.6 eV 为基准。BET 表征前处理条件为 90°C 、6 h。

1.4 催化性能测试

加氢反应装置如图 1 所示。在内衬中加入催化剂、磁子、溶剂和原料。分别用 N₂ 和 H₂ 置换釜内空气,然后充入 H₂。检漏后放入加热夹套中,设定反应温度和转速,保持 H₂ 压力恒定。取样后,用气相色谱分析各成分的含量。

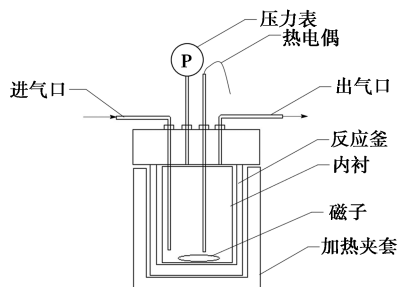


图 1 加氢反应装置

1.5 样品分析

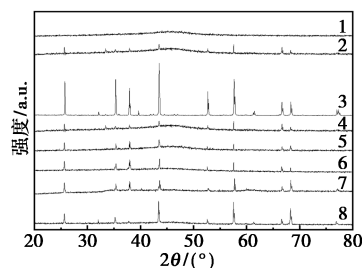
气相色谱检测器为氢火焰检测器(FID),色谱柱为 CB-209(30 m \times 0.53 mm \times 1.0 μm)。汽化温度和色谱柱温度分别设置为 523.15 K 和 413.15 K,检测温度为 523.15 K,选用面积归一法进行定量分析。每个样品至少分析 3 次,最大与最小值误差不超过 2%,并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 分析

Ni-B 非负载型催化剂、Ni-B/Al₂O₃ 催化剂和 Al₂O₃ 载体和不同 Ni/B 摩尔比制备催化剂的 XRD 图如图 2 所示。



1—Ni-B 非负载型催化剂;2—Ni-B/Al₂O₃ 催化剂;
3—Al₂O₃ 载体;4—Ni/B 摩尔比为 0.16 的催化剂;
5—Ni/B 摩尔比为 0.32 的催化剂;6—Ni/B 摩尔比为
0.64 的催化剂;7—Ni/B 摩尔比为 1.28 的催化剂;
8—Ni/B 摩尔比为 2.56 的催化剂

图 2 Ni-B 非负载型催化剂、Ni-B/Al₂O₃ 催化剂和 Al₂O₃ 载体和不同 Ni/B 摩尔比制备催化剂的 XRD 图

从图 2 可以看出,非负载型 Ni-B 非晶态催化剂在 $2\theta = 45^\circ$ 处有 1 个衍射峰,这是 Ni 基非晶态材料的特征衍射峰^[17]。同时还可以得到载体的特征衍射峰。在 Ni-B/Al₂O₃ 非晶态催化剂的 XRD 谱中可以观察到非晶态 Ni 的衍射峰和 Al₂O₃ 载体的特征峰,表明成功制备了该催化剂。随着制备过程中 Ni/B 摩尔比的增加,非晶态 Ni 的衍射峰越来越小,Al₂O₃ 的特征峰越来越明显。在 Ni/B 摩尔比变化不大时,由于 B 含量的降低使得催化剂中还还原态 Ni 含量的减少;在 Ni/B 摩尔比变化较大时,由于制备时 B 用量过小从而影响到负载效果。

2.1.2 SEM 分析

Ni-B 非负载型催化剂、Al₂O₃ 载体和不同 Ni/B 摩尔比制备催化剂的 SEM 图如图 3 所示。

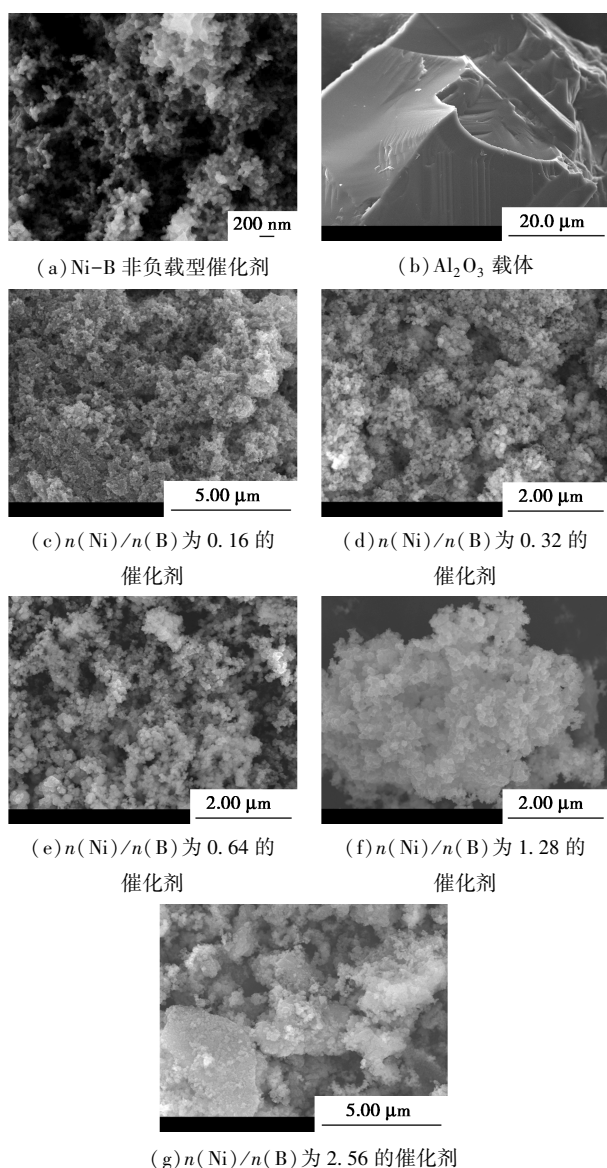


图 3 Ni-B 非负载型催化剂、 Al_2O_3 载体和不同 Ni/B 摩尔比制备催化剂的 SEM 图

从图 3(b) 中可以看出, 没有负载 Ni-B 合金的 Al_2O_3 载体表面非常光滑。从图 3(a) 中可以看出, 无负载 Ni-B 催化剂呈颗粒形式, 颗粒大规模聚集, 团聚现象明显。从图 3(c) 中可以看出, Ni-B 小颗粒可以很好地负载在载体上, 有效地减少了 Ni-B 颗粒的大面积团聚。从图 3(c) ~ 图 3(g) 中可以看出, 随着 Ni/B 摩尔比的增加, 载体上的小颗粒密度逐渐降低。此外, 从图 3(c) ~ 图 3(e) 中可以看出, 颗粒在载体上的负载密度降低的并不明显。从图 3(f) 和图 3(g) 中可以看出, 颗粒密度出现明显降低, 部分载体表面没有被颗粒覆盖。

2.1.3 XPS 分析

Ni/B 摩尔比为 0.16、负载量为 2.36 g/g 时, Ni-B/ Al_2O_3 催化剂的 Ni2p3/2 和 B1s 的 XPS 光谱

如图 4 所示。

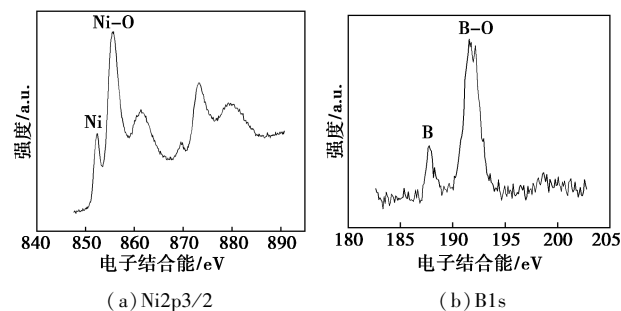
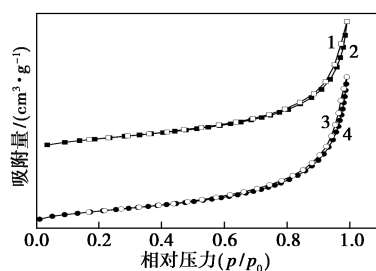


图 4 Ni2p3/2 和 B1s 的 XPS 图

从图 4(a) 中可以看出, 结合能为 852.3 eV 处的峰值为金属 Ni^[18]。855 eV 附近为氧化物的峰^[19]。860 eV 附近为镍的卫星峰^[20]。从图 4(b) 中可以看出, 187.7 eV 处为 B 的峰^[21], 而 192 eV 处是 B 氧化物的峰。与纯 B 元素的峰(187.1 eV)相比, Ni-B/ Al_2O_3 中 B 元素的峰值向高结合能方向偏移了约 0.6 eV, Ni 的峰没有偏移, 表明 B 上的电子向 Ni 转移^[19]。这会增加 Ni 原子周围的电子密度, 但不会改变 Ni 原子的化合价^[22]。文献[23]中发现, Al_2O_3 会使氧化态 Ni 和 B 上电子云密度增大, 使氧化态的 Ni 更容易被还原, 有利于促进加氢反应的进行。

2.1.4 BET 分析

Ni/B 摩尔比为 0.16、负载量为 2.36 g/g 的负载型和非负载型非晶态 Ni-B 催化剂的 N_2 吸附脱附等温曲线如图 5 所示, 催化剂结构参数如表 1 所示。



1—Ni-B 非负载型催化剂脱附曲线; 2—Ni-B 非负载型催化剂吸附曲线; 3—Ni-B/ Al_2O_3 催化剂脱附曲线; 4—Ni-B/ Al_2O_3 催化剂吸附曲线

图 5 Ni-B/ Al_2O_3 (a) 和 Ni-B(b) 催化剂的 N_2 吸附脱附等温曲线

表 1 催化剂结构参数

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
Ni-B/ Al_2O_3	31.410	0.112	25.592
Ni-B	30.353	0.099	22.562

由图5可知,2种催化剂的N₂吸附脱附等温线都属于IV型,孔结构都以介孔为主,并且都属于H3型回滞环。

2.2 催化剂载体的选择

选取常见的几种载体制备催化剂并考察其催化性能,结果如表2所示。反应条件:反应温度为90℃,H₂压力为2.0 MPa,反应时间为1.5 h, $m(\text{MA})=10.0\text{ g}$, $m(\text{MA}):m(\text{GBL}):m(\text{Cat})=1.0:3.0:0.1$ 。

表2 不同载体对催化性能的影响

载体	顺酐转化率/%	丁二酸酐选择性/%	丁二酸酐收率/%
TiO ₂	100	96.0	96.0
SiO ₂	100	96.5	96.5
Al ₂ O ₃	100	99.8	99.8
活性炭	99.3	95.7	96.4

从表2中可以看出,Al₂O₃为载体制备的催化剂催化活性最好。同时,XPS表征和文献[23]的研究表明,Al₂O₃载体与Ni-B合金之间的相互作用有利于反应的进行,因此选择Al₂O₃为载体。

2.3 不同Ni/B摩尔比的影响

制备不同Ni/B摩尔比的催化剂并考察催化性能,以筛选出最佳的Ni/B摩尔比,反应条件与2.2中的相同,结果如表3所示。

表3 不同Ni/B摩尔比对催化性能的影响

$n(\text{Ni}):n(\text{B})$	顺酐转化率/%	丁二酸酐选择性/%	丁二酸酐收率/%
0.16	100	99.8	99.8
0.32	99.9	99.5	99.4
0.64	99.6	99.4	98.9
1.28	99.5	97.7	97.4
2.56	95.9	88.7	85.1

从表3中可以看出,随着Ni/B摩尔比的增加,顺酐的转化率和丁二酸酐的选择性逐渐降低。当Ni/B摩尔比分别为0.16、0.32和0.64时,催化剂活性下降的并不明显。然而,当Ni/B摩尔比继续上升到2.56时,变化则非常明显。这与表征结果一致。考虑到Ni/B摩尔比为0.16时顺酐的转化率已达到100.0%,且丁二酸酐的收率为99.8%,如进一步降低Ni/B摩尔比(提高催化剂活性),可能导致顺酐过度加氢。同时可能导致活性成分发生团聚。因此,Ni/B摩尔比选择为0.16。

2.4 催化剂负载量的影响

通过改变载体的用量,研究了催化剂负载量对催化性能的影响,结果如图6所示。反应条件与2.2中的相同。

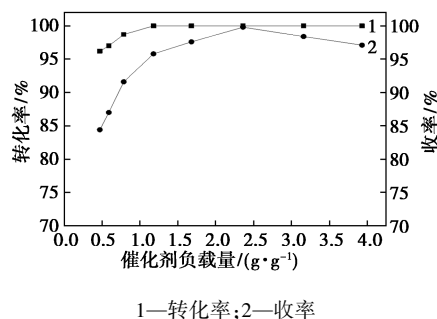


图6 催化剂负载量对催化活性的影响

从图6中可以看出,当负载量为2.36 g/g时,催化性能最佳,丁二酸酐收率为99.8%。当催化剂负载量大于2.36 g/g时,丁二酸酐收率随着负载量的增加而降低,这是由于顺酐发生了过度加氢。另外,载体质量过小时,可能会导致活性组分发生团聚。由图3(c)中可以看出,载体表面负载的颗粒虽然没有发生团聚但负载密度已经较高,进一步提高负载量可能导致团聚。因此,负载量选择2.36 g/g。

2.5 干燥温度的影响

干燥温度对催化性能的影响如表4所示。反应条件与2.2中的相同。

表4 不同干燥温度对催化性能的影响

干燥温度/℃	顺酐转化率/%	丁二酸酐选择性/%	丁二酸酐收率/%
40	100	99.0	99.0
60	100	95.0	95.0
80	100	87.6	87.6
100	100	51.6	51.5
120	84.6	60.2	50.9

从表4中可看出,随着温度的升高,催化活性降低。Leticia Espinosa-Alonso^[24]研究发现,随着干燥温度的升高,载体中心的 λ_2 红移增大,即干燥温度越高,载体中心的活性成分浓度越低,催化剂活性成分向载体外表面的迁移越明显。Hu等^[25]对在不同干燥温度下制备的Co/SiO₂催化剂进行了SEM表征发现,催化剂表面的颗粒随着干燥温度的升高而增多。由此可知,干燥温度越低,催化性能越好,但如果继续降低干燥温度,干燥时间会大大延长,因此选择40℃作为最佳干燥温度。

2.6 反应温度的影响

反应温度对催化性能的影响如表 5 所示。反应条件与 2.2 中的相同。

表 5 反应温度对催化性能的影响

反应温度/ ℃	顺酐转化率/ %	丁二酸酐选择性/ %	丁二酸酐收率/ %
60	100	93.2	93.2
70	100	96.4	96.4
80	100	98.7	98.7
90	100	99.0	99.0
100	100	99.3	99.3
110	100	96.4	96.4

从表 5 中可以看出,随着反应温度的升高,丁二酸酐的收率先升高后降低。当温度升至 100℃ 以上时,丁二酸酐的收率开始下降。这是因为发生了过度加氢。考虑到反应温度为 100℃ 时丁二酸酐的收率已达到最高,为 99.3%,因此反应温度优选为 100℃。

2.7 反应时间的影响

反应时间对催化性能的影响如表 6 所示。反应温度为 100℃,其他条件与 2.2 中的相同。

表 6 反应时间对催化性能的影响

反应时间/ h	顺酐转化率/ %	丁二酸酐选择性/ %	丁二酸酐收率/ %
1.0	92.0	99.5	91.5
1.5	100	99.3	99.3
2.0	100	92.6	92.6
2.5	100	88.0	88.0
3.0	100	85.6	85.6

从表 6 中可以看出,当反应时间小于 1.5 h 时,收率随着反应时间的延长而增加;当反应时间达到 1.5 h,顺酐完全转化,此时收率达到 99.3%;当反应时间大于 1.5 h 时,丁二酸酐选择性开始下降,这是由于顺酐发生了过度加氢。因此,最佳反应时间为 1.5 h。

2.8 非晶态 Ni-B 催化剂

为了进行对照,对采用同样方法和条件合成的非负载型 Ni-B 催化剂进行考察。反应条件与 2.2 中的相同,仅改变反应时间为 2.5 h。催化剂稳定性考察结果如图 7 所示。

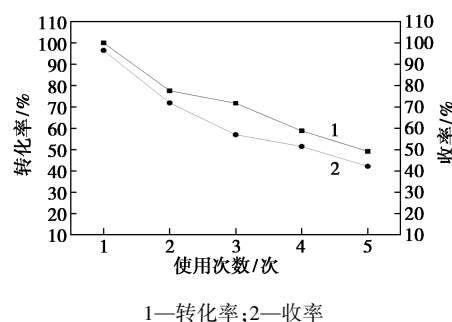


图 7 催化剂稳定性考察

从图 7 中可以看出,非负载型 Ni-B 催化剂催化活性和稳定性较差,循环使用时催化活性出现明显下降。原因是非晶态 Ni-B 合金出现团聚,这与 2.1.2 中表征结果一致。

2.9 非晶态 Ni-B/Al₂O₃ 催化剂稳定性

反应条件与 2.2 中的相同,反应温度为 100℃ 时进行稳定性实验,结果如图 8 所示。

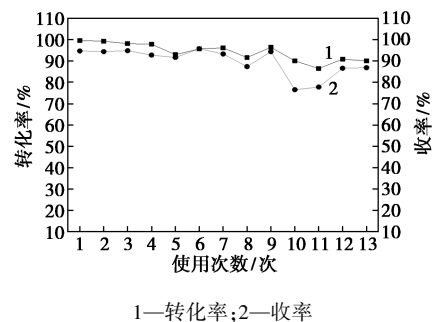


图 8 催化剂稳定性考察

从图 8 中可以看出,负载型 Ni-B/Al₂O₃ 催化剂在循环 8 次时仍有较好的催化活性,虽然后续活性出现下降,但仍然保持不错的催化活性。可见,该催化剂稳定性和催化活性相较于非负载 Ni-B 催化剂均较好。

2.10 提高丁二酸酐选择性的影响因素

实验发现,丁二酸酐的选择性可以达到 99.0% 以上,这意味着顺酐中的 C=C 与 H₂ 几乎完全反应之前,C=O 不会与 H₂ 反应。

由于 C=C 键在 Ni 催化剂上的吸附一般符合 d-π 反馈机制^[26]。C=C 的 π 轨道的电子会转移到 Ni 原子的 d 轨道的空位上,Ni 原子的 d 轨道的电子会转移到 C=C 的 π* 轨道。但 π* 轨道为反键轨道,反键轨道中的电子会削弱 C=C 的键能,降低催化反应的活化能,有利于 C=C 与 H₂ 的加成反应。从 XPS 表征结果可知,由于 B 原子中的电子向 Ni 原子的转移,Ni 原子周围呈现一种富电子态。并且载体与 Ni-B 合金间的相互作用可以进一步强化

这种富电子态^[23]。当催化剂进行加氢时, Ni 的富电子状态会使其排斥含有孤对电子的原子或极性键。B 摩尔分数越高, 这种排斥力就会越强。而顺酐中的 C=O 含有孤对电子, 所以会被 Ni 排斥^[27]。另外, 文献[28]中的研究表明, 使用 Al₂O₃ 载体负载的 Ni 基催化剂在 H₂ 环境中可以与顺酐中的 C=O 产生相互作用, 生成稳定的中间物覆盖在催化剂表面, 产生抑制 C=O 加氢的效果。这些因素都有助于提高丁二酸酐的选择性。

3 结论

以 NiCl₂·6H₂O 为镍源、NaBH₄ 为还原剂、Al₂O₃ 为载体, 采用化学还原法制备了负载型非晶态 Ni-B/Al₂O₃ 催化剂, 并进行了 XRD、SEM 和 XPS 表征。结果表明, 在催化剂制备过程中, 较优条件为: Ni/B 摩尔比 0.16、干燥温度为 40℃、负载量为 2.36 g/g; 加氢反应较优条件为: 反应温度为 100℃、反应时间为 1.5 h; 在此条件下, 顺酐转化率可达到 100%, 丁二酸酐选择性可达到 99.3%。结合文献资料发现, Ni-B/Al₂O₃ 催化剂催化顺酐加氢反应时 C=C 和 Ni 之间的 d-π 反馈机制、Ni 的富电子态和 Al₂O₃ 载体与催化剂之间的相互作用, 均有助于提高丁二酸酐的选择性。

参考文献

- [1] 李云舟, 吴文娟, 张文祥, 等. 顺酐加氢制备丁二酸酐催化剂的研究进展[J]. 化学通报, 2015, 78(2): 119-124.
- [2] 卢伟京, 卢冠忠, 毛俊. 在 Cu-SnO₂/Al₂O₃ 催化剂上顺酐的选择性加氢[J]. 华东理工大学学报, 2003, (4): 388-391.
- [3] Yuan H J, Zhang C L, Huo W T, et al. Selective hydrogenation of maleic anhydride over Pd/Al₂O₃ catalysts prepared via colloid deposition[J]. Journal of Chemical Sciences, 2014, 126(1): 141-145.
- [4] 李云舟, 吴文娟, 张文祥, 等. 顺酐加氢制备丁二酸酐催化剂的研究进展[J]. 化学通报, 2015, 78(2): 119-124.
- [5] Liao X, Zhang Y, Guo J Q, et al. The catalytic hydrogenation of maleic anhydride on CeO₂-δ-supported transition metal[J]. Catalysts, 2017, 7(9): 272.
- [6] 徐爱军, 梁二艳, 王杰, 等. 络合浸渍法制备 Ni/ZrO₂ 催化剂及其催化顺酐液相加氢性能[J]. 工业催化, 2018, 26(2): 28-32.
- [7] 吴天杰. 钇掺杂 ZrO₂ 负载 Ni 催化剂顺酐加氢性能研究[D]. 太原: 山西大学, 2019.
- [8] 张光明. 磷改性 Ni/Al₂O₃ 催化剂催化顺酐加氢性能研究[D]. 太原: 山西大学, 2015.
- [9] Song H, Wu X C, Wang H Y, et al. Promoting effects of Pt on the catalytic performance of supported NiB amorphous alloy catalysts for benzene hydrogenation [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(4): 698-702.
- [10] 程庆彦, 李伟, 张明慧, 等. 用原位红外光谱法研究 NiB 和 NiP 非晶态合金的还原及苯加氢反应过程[J]. 催化学报, 2001, (4): 326-330.
- [11] 王来军, 张明慧, 李伟, 等. 诱导化学沉积法制备 NiB 非晶态合金催化剂[C]. //第九届全国青年催化学术会议论文集. 北京: 中国石化出版社, 2003: 207-208.
- [12] 沙子健, 王新, 刘日春, 等. 离子液体中 NiB 非晶态合金的制备与表征[J]. 中国西部科技, 2010, 9(34): 37-38.
- [13] 张荣斌, 李凤仪, 杨美华. 载体 γ-Al₂O₃ 和钨对非晶态 NiB 合金热稳定性的影响[J]. 物理化学学报, 2003, 19(10): 970-973.
- [14] 许健, 张春光, 彭立, 等. 改性凹凸棒土负载 Ni-B 非晶态合金催化剂的制备及其顺酐选择加氢制 γ-丁内酯反应研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(11): 22-26.
- [15] 闫丽云, 贾志奇, 李丹, 等. PAMAM 树状分子负载 Ni-B 非晶态合金催化剂的制备及催化顺酐加氢性能[J]. 化学与生物工程, 2015, (12): 21-24.
- [16] Ahn J G, Kim D J, Lee J R, et al. Improving the adhesion of electrodeless-nickel coating layer on diamond powder[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 3793-3796.
- [17] Li H, Xu Y, Liu J, et al. Hollow Ni-B amorphous alloy with enhanced catalytic efficiency prepared in emulsion system [J]. J Colloid Interface Sci, 2009, 334(2): 176-182.
- [18] Jiang J, Wang M, Yan W S, et al. Highly active and durable electrocatalytic water oxidation by a NiB_{0.45}/NiO_x core-shell heterostructured nanoparticulate film[J]. Nano Energy, 2017, 38: 175-184.
- [19] Huang P P, Deng Q, Jiang L H, et al. The exploration of sensitive factors for the selective hydrogenation of α-Pinene overrecyclable Ni-B/KIT-6 catalyst [J]. Catalysis Letters, 2021, 152(8): 2352-2365.
- [20] Li B S, Huan Y X, Luo H, et al. Electrodeposition and properties of Ni-B/SiC nanocomposite coatings [J]. Surface Engineering, 2018, 35(2): 109-119.
- [21] Li Y X, Zhang W Z, Li H, et al. Ni-B coupled with borate-intercalated Ni(OH)₂ for efficient and stable electrocatalytic and photocatalytic hydrogen evolution under low alkalinity [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 124928.
- [22] Kang Y Q, Henzie J, Gu H J, et al. Mesoporous metal-metalloid amorphous alloys: the first synthesis of open 3D mesoporous Ni-B amorphous alloy spheres via a dual chemical reduction method [J]. Small, 2020, 16(10): e1906707.
- [23] 谌伟庆, 石秋杰, 李凤仪, 等. 重稀土元素对非晶态 NiB 合金的改性研究[C]. //新世纪的催化科学与技术. 太原: 山西科学技术出版社, 2000: 407-408.
- [24] Espinosa-alonso L, Jong K P, Weckhuysen B. Weckhuysen B M. Effect of the nickel precursor on the impregnation and drying of γ-Al₂O₃ catalyst bodies; A UV-Vis and IR microspectroscopic study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(18): 7201-7209.
- [25] 胡亮华, 王小琴, 宁文生, 等. 干燥温度对 Co/SiO₂ 费托合成催化剂结构和性能的影响[J]. 工业催化, 2011, 19(10): 14-18.
- [26] Li H X, Li H, Dai W L, et al. Preparation of the Ni-B amorphous alloys with variable boron content and its correlation to the hydrogenation activity [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 238(1): 119-130.
- [27] Xie S H, Li H X, Li H, et al. Selective hydrogenation of stearonitrile over Ni-B/SiO₂ amorphous catalysts in comparison with other Ni-based catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 189(1): 45-52.
- [28] 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. ■