

复合载体及其制备方法对非晶态 Ni-B 合金 催化剂性能的影响

石秋杰, 雷经新, 李小玉

(南昌大学 应用化学所, 江西 南昌 330047)

摘 要: 采用浸渍法及溶胶-凝胶法制备了 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 采用浸渍还原法制备了负载型非晶态 Ni-B 合金, 以糠醛液相加氢制糠醇为探针反应考察了不同载体及复合载体的不同制备方法对非晶态 Ni-B 合金催化性能的影响. 采用等离子发射光谱(ICP)、差示扫描量热法(DSC)、透射电镜(TEM)、 H_2 化学吸附法、程序升温还原(TPR)和程序升温脱附(TPD)等技术研究了负载型非晶态 Ni-B 合金的负载量、合金组成、热稳定性、粒子大小和形态、活性表面积、还原性能以及吸附性能等. 用 N_2 吸附法测定了催化剂及载体的比表面和孔径. 研究表明, 与单一氧化铝载体相比, 复合载体负载的 Ni-B 合金催化活性和选择性明显提高, 浸渍法制备的 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体负载 Ni-B 合金的催化性能优于溶胶-凝胶法. 主要的原因因为复合载体负载的催化剂中 Ni 含量更高, Ni-B 粒子细化导致活性表面积更大, 以及催化剂的还原及吸附性能发生改变.

关 键 词: 复合载体; 制备方法; Ni-B 非晶态合金; 糠醛加氢制糠醇; 催化性能

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

在我国非晶态合金材料的研究于七十年代末八十年代初开始兴起, 已取得了许多显著进展, 尤其是在非晶态合金制备技术和工艺上的较大突破, 基本实现了大规模生产的可能性, 为非晶态合金催化剂的研究和应用奠定了基础. 非晶态合金长程无序而短程有序的结构特点使其成为一种结构均匀与极端缺陷的统一体, 其表面具有高度不饱和性, 具有较高的表面能. 因此它可能对反应分子具有强的活化能力和较高的活性中心密度, 而成为一种性能优良的催化剂.

负载型的催化剂往往因为载体的不同而表现出不同的催化性能. 研究非晶态合金催化剂有两个问题需要解决: 一个是要提高催化剂的比表面积; 另一个是在催化过程中稳定非晶状态. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 因比表面积大, 通常作为催化剂的载体. 已有报道 TiO_2 改性 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制成复合载体, 能够明显改善催化剂的催化性能^[1-7]. 本文研究了不同方法制备的 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 负载的 Ni-B 非晶态合金催化糠醛液相催化加氢制糠醇反应, 比较了不同载体负载的 Ni-B 合金催化剂的性能.

1. 实验部分

1.1 载体的制备

1.1.1 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 将氧化铝小球(上海试剂一厂生产)破碎后, 于马弗炉中在 673 K 下焙烧 5 h 得到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 筛得粒径为 0.01 ~ 0.04 mm 的颗粒, 备用.

1.1.2 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$: 采用 Sol-gel 法制备. 取无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 于烧杯中, 在快速搅拌下缓慢滴入 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 再在快速搅拌下缓慢滴入 HNO_3 (8 mol/L), 制得钛溶胶^[6]. 其各组分的比为 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$: HNO_3 : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 1: 1: 5. 将钛溶胶缓慢滴加到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 按质量比 $W_{\text{TiO}_2}/W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ 来计算各自的份量, 静置自然干燥 48 h, 在红外灯下干燥 24 h, 于马弗炉中在 773 K 下焙烧 2 h, 制得 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 记为 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$.

1.1.3 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$: 采用浸渍法制备. 取无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 于烧杯中, 在快速搅拌下缓慢滴入 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, 将一定量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 浸渍其中, 按质量比 $W_{\text{TiO}_2}/W_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ 来计算各自的份量. 自然放置 1 h, 在红外灯下干燥 24 h, 于马弗炉中在 773 K 下

收稿日期: 2006-05-29; 修回日期: 2007-01-23.

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(0320012).

作者简介: 石秋杰, 女, 教授, 工学博士, 硕士生导师. Tel: 0791-8304075.

焙烧 2 h, 制得 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体, 记为 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$.

1.2 负载型非晶态合金催化剂的制备

按载体为 30% 重的金属 Ni 质量含量来计算添加乙酸镍溶液(0.5M/L)的体积, 浸渍 1g 载体 24 h 后, 在室温并激烈搅拌下, 于 0.5 h 内逐滴加入 KBH_4 水溶液, Ni/B 的摩尔比为 1: 2, 此时释放大 量气体并产生黑色沉淀. 滴加结束后, 继续搅拌溶液约 0.5 h 直到无气体产生, 用蒸馏水洗 涤沉淀 2~3 次至呈中性. 然后用无水乙醇洗 涤 2~3 次, 得到新鲜的催化剂样品(作为一次反 应所添加的催化剂的用量).

1.3 催化活性的测定

将 10 mL 无水乙醇、10 mL 糠醛及如上制备 的新鲜催化剂加入到 100 mL 不锈钢高压反 应釜中. 通氢气除去其中的空气, 再将氢气 压力调节到 2.0 MPa, 程序升温至 373 K (升 温速率 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), 开启搅拌器, 转速 为 $800\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 以消除外扩散的影响, 反应 6 h. 反应结束后, 待温度降至室温时排 除多余的氢气. 用 102G 型气相色谱仪分 析反应物和产物, 色谱分析条件为: 柱长 4 m, 担体 GDX-102 (0.01~0.04 mm), 固定液 PEG-20M (质量 分数为 10%), TCD 检测, 载气 H_2 ($40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), 汽化室 503 K, 柱温 443 K, 热导电流 180 mA.

1.4 催化剂的表征

用 optima 5300DV 电感耦合等离子发射光谱 仪(美国 PE 公司)分析负载量及合金组成, 样 品含量用质量百分含量表示, 合金组成为 原子比. 在 CDR-4P 差动热分析仪(上海精密 科学仪器公司)上采用 DSC 法测定催化 剂的热稳定性. 用 ST-2000 型比表面孔 径测定仪(北京市北分仪器技术公司)以 双气路氮吸附 BET 法测定催化剂比表 面积. 用 ASAP2020-N V1.05 型全自动物 理吸附仪(Micromeritics 公司)测定孔 径, 试样测试前在 623 K 脱气 1 h, 在液 氮温度下吸附 N_2 , 由 BJH 法计算孔径 分布和孔容. 催化剂的形貌和粒子大小 在 JEOL 公司的 JEM-1200EX 型透射电 镜(TEM)上进行观测, 加速电压为 100 kV.

活性表面积采用 H_2 化学吸附法在自制的 装置上进行测定, 将 0.1 g 样品在 H_2 中 升温至 473 K, 还原至基线走平, 降至室 温, 换用 Ar 气吹扫至基线走平, 吸附气 采用 5% $\text{H}_2 + 95\%$ Ar (体积比)混 气, 六通阀脉冲进样至吸附达饱和. 采 用脉冲吸附法得

到热导检测器对 H_2 的响应因子, 把吸 附 H_2 面积定量转化成 H_2 物质质量^[8]. 假设一个 Ni 原子吸附一个氢原子计算活 性比表面积. 计算公式如下:

$$S = \frac{2V_0 N_a A_m}{22.4 \times 10^7 m_{\text{cat}}}$$

式中 S 为活性比表面积, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; V_0 为 标准状态下 H_2 的吸附量, mL; A_m 为 Ni 原子的截面积, $6.5 \times 10^{-16}\text{ cm}^2$; N_a 为阿 佛加德罗常数, 6.02×10^{23} ; m_{cat} 为催化剂的质量, g.

在自制的装置上进行 TPR、TPD 实验, 样 品量 0.3g, 升温速率 $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 载气及 还原气的流速 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. TPR: 将 样品在 Ar 气中升温至 473 K, 恒温 30 min. 再升温至 573 K, 恒温至基线走 平, 除去表面吸附的杂质. 降至室温, 换 用 5% $\text{H}_2 + 95\%$ Ar (体积比)混合气吹 扫至基线走平, 升温至 973 K, 记录 TPR 谱图. H_2 -TPD: 将样品在 H_2 中升 温至 473 K, 还原至基线走平, 降至室 温, 吸附 H_2 0.5 h, 换用 Ar 气吹扫至基 线走平, 在 Ar 气中升温至 973 K, 记录 H_2 -TPD 谱图. FAH(糠醇)-TPD: 将 样品在 Ar 气中升温至 473 K, 恒温 30 min 至基线走平. 脉冲吸附糠醇达饱和, 升 温至 973 K, 记录 FAH-TPD 谱图.

2. 结果与讨论

2.1 复合载体与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体比表面及孔结构比较

不同载体的比表面、孔径及孔容结果 见表 1.

表 1 不同载体的比表面、孔径及孔容

Table 1 Specific surface areas, Pore widths and pore volumes of different supports

Supports	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Pore width (nm)	Pore volume ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	220.4	3.9529	0.2697
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$	120.1	3.8874	0.2291
$\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$	82.4	3.8838	0.2124

由表 1 可见, 单一载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面 最大; 复合载体的比表面则明显下降, 平 均孔径、总孔容也均呈下降趋势, 说明 TiO_2 分散到了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔中, 使比表面、平均孔径、以及总孔容变 小^[1]. 与溶胶凝胶法制备的复合载体 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{S})$ 相比, 浸渍法制备的复合载体 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3(\text{I})$ 的比表面和孔容下降的更多, 说明浸渍法制备的复合载体 中 TiO_2 能更好的分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 的内表面. 这是由于采用浸渍法制备复 合载体时 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 的乙醇溶液

能够进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的内表面, TiO_2 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上分布的更加均匀; 采用溶胶凝胶法制备时钛溶胶由于粒子较大难以进入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的内表面, 而有部分分布在其外表面.

2.2 负载 Ni-B 催化性能及部分物化性能的比较

不同载体负载的 Ni-B 合金的实际负载量、合金组成、比表面、活性比表面和催化糠醛液相加氢性能见表 2.

由表 2 可见, 3 种样品中 Ni 的实际负载量分别为 18.70%、21.19% 和 21.80%, 即相当于 Ni 相比载体分别为 23%、26.89% 和 27.88%, 均低于理论的 30%; 可能是因为部分 Ni-B 附着在反应器壁

表 2 不同催化剂的催化性能及其比表面积

Table 2 Catalytic properties and specific surface areas of the catalysts

Catalyst	Ni loading (%)	Composition of the alloys	S_{Ni} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Conversion (%)	Selectivity (%)	Yield (%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	18.70	$\text{Ni}_{60}\text{B}_{40}$	8.6	45.2	84.2	38.1	150.5
Ni-B/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)	21.19	$\text{Ni}_{67}\text{B}_{33}$	12.8	50.3	87.0	43.8	101.5
Ni-B/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (I)	21.80	$\text{Ni}_{73}\text{B}_{27}$	15.3	58.3	93.2	54.3	72.6

上或沉积在反应器的底部而未能完全沉积在载体上^[9], 也有可能在还原过程中, 部分 KBH_4 发生水解, 致使理论负载量高于实际负载量. 在同样的制备条件下, 复合载体负载的催化剂中 Ni 含量高于单一载体负载的催化剂; 合金组成也发生了明显的变化, Ni 的比例升高而硼的比例下降; 同时活性镍表面积也明显增大, 意味着活性中心数量增多.

与单一的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体相比, TiO_2 改性后的载体负载的催化剂都具有更高的活性, 糠醛转化率由 45.2% 分别提高到 50.3% 和 58.3%, 浸渍法制备的复合载体负载的 Ni-B 合金的活性提高的幅度更大. 可归因为如下两点: 其一为 Ni 含量增大使得复合载体负载的 Ni-B 合金的活性有所提高, Ni 负载量的增加与活性的增加呈顺变的关系; 其二为 TiO_2 的加入促进了 Ni-B 合金的分散, 使活性组分粒子进一步细化, 从而暴露出了更多的 Ni 活性中心^[5, 7].

由表 2 还可见, Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积最大, 这是由于单一载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面最大; 而添加 TiO_2 后, 催化剂的比表面都明显下降, 与复合载体比表面的下降相吻合. 说明复合载体负载的催化剂中细孔减少, 有利于产物糠醇扩散出来, 防止深度加氢, 从而提高催化剂的选择性. Ni-B/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (I) 比 Ni-B/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S) 的比表面下降的更多, 所以选择性提高的幅度也更大.

应当指出的是, 催化剂比表面的降低并未引起催化活性的降低, 说明化学因素的影响更加显著, 即非晶态 Ni-B 合金与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体之间的相互作用不同.

总之, 与单一氧化铝载体相比, 复合载体负载的 Ni-B 合金催化糠醛加氢制糠醇反应的活性及选

择性均有一定的提高, 所得糠醇的产率变大. 浸渍法制备 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (I) 复合载体的非晶态 Ni-B 合金催化剂在三种催化剂中具有最好的催化性能.

2.3 催化剂的粒子大小

图 1 为样品的 TEM 照片. 由图 1 可见, Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中, Ni-B 粒子发生了明显的聚集, 有较大颗

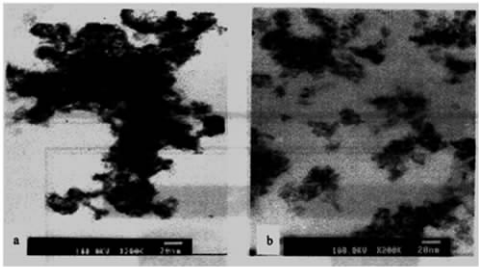


图 1 样品的 TEM 照片

Fig. 1 TEM photographs of samples

a. Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; b. Ni-B/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

粒出现; 而在复合载体负载的 Ni-B 合金中, 没有观察到明显的聚集现象, 两种方法制备的复合载体负载的 Ni-B 合金粒子的形貌和大小基本相近, 粒子均变得更加分散. 张志焜等^[7]采用 TiO_2 、 La_2O_3 对载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 改性, 也发现二者均可细化活性组分 NiO 粒子, 提高了活性组分粒子在载体表面的分散度, 与我们的结果相似. TEM 结果支持了活性表面积的结果.

2.4 催化剂热稳定性的研究

样品的 DSC 曲线见图 2. 由图 2 可见, 3 条 DSC 曲线形状相似, 在 373 K 附近出现吸热峰, 对应于吸附水或无水乙醇的脱附; 此后继续升温, 基线向放热方向漂移, 说明 Ni-B 合金微粒的结构也在逐渐发生变化^[9]; 3 条曲线上均只有一个放热峰出现, 该放热峰对应着非晶态合金的晶化. 复合载

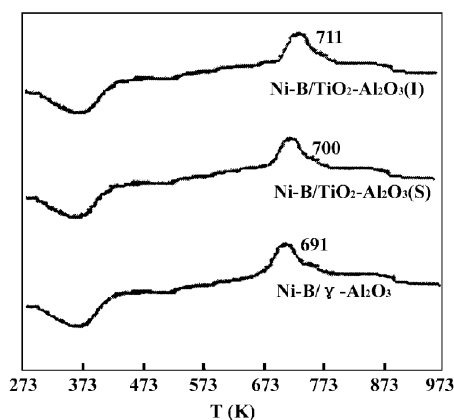


图 2 催化剂的 DSC 谱图

Fig. 2 DSC profiles of the catalysts

体负载的 Ni-B 比 Ni-B/ γ - Al_2O_3 有更高的晶化温度, 这可能是由于 γ - Al_2O_3 中加入了 TiO_2 后, Ni-B 粒子细化, 受热时不易聚集, 从而提高其晶化温度. 说明复合载体负载的 Ni-B 合金具有更高的热稳定性. Ni-B/ TiO_2 - Al_2O_3 (I) 的晶化温度高于 Ni-B/ TiO_2 - Al_2O_3 (S), 说明浸渍法制备载体中的 TiO_2 在 γ - Al_2O_3 上分布更均匀, 从而使 Ni-B 与载体存在更强的相互作用, 原子不易聚集, 有阻碍结晶的作用.

2.5 催化剂的还原性能的研究

图 3 为催化剂的 TPR 结果, 其中第一个耗氢峰

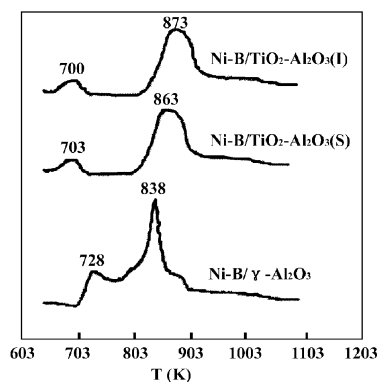


图 3 催化剂的 TPR 谱图

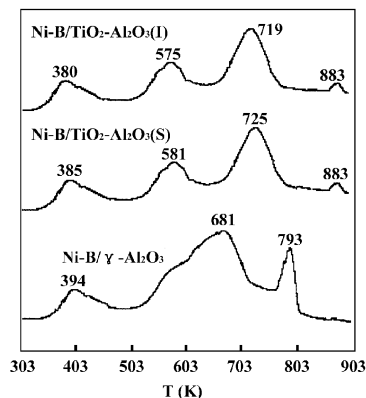
Fig. 3 TPR profiles of the catalysts

对应 Ni-O 物种的还原, 而第二个耗氢峰则对应 Ni-B-O 物种的还原^[10]. 复合载体负载的 Ni-B 的第一个耗氢峰的温度明显低于 Ni-B/ γ - Al_2O_3 的, 这是由于 TiO_2 在一定温度下容易被由 NiO 表面溢流入的 H_2 还原而产生氧缺陷和低价态 Ti^{3+} 物种, Ti^{3+} 物种具有强烈的给电子能力, 它可把电荷转移给氧化态的 Ni 离子, 使之还原成低价而本身回复成 Ti^{4+} ^[11]; 第二个耗氢峰则显著地向高温方向移动,

表明 Ni-B-O 物种变得更难还原. 说明加入 TiO_2 使 Ni、B 和 O 之间的相互作用增强, B 将电子给予 Ni 及 O 的能力相应地增强. 由于复合载体负载的 Ni-B 催化剂表面 Ni 上电子云密度升高, 使其易于通过侧链吸附醛基中的电负性较大的 O 原子, 从而提高了催化剂的活性, 并且排斥对呋喃环中双键的吸附, 提高了催化剂对糠醇的选择性^[12]. Ni-B/ TiO_2 - Al_2O_3 (I) 与 Ni-B/ TiO_2 - Al_2O_3 (S) 相比, 第一个耗氢峰基本不变; 第二个耗氢峰则向高温方向移动, 表明 Ni-B-O 物种变的更难还原, 可能是由于浸渍法制备复合载体中 TiO_2 分散在 γ - Al_2O_3 上更加均匀, 促使 Ni-B 与载体相互作用更强所致.

2.6 催化剂表面吸附性能的研究

2.6.1 吸氢性能的研究 催化剂的 H_2 -TPD 结果见图 4.

图 4 催化剂的 H_2 -TPD 谱图Fig. 4 H_2 -TPD profiles of the catalysts

在 Ni-B/ γ - Al_2O_3 催化剂上有三种对应于不同温度的氢脱附峰, 而 Ni-B/ TiO_2 - Al_2O_3 出现了 4 种氢脱附峰, 表明是由于 TiO_2 的加入引起的. 就催化剂的前三个峰而言, 复合载体负载的 Ni-B 的氢脱附温度比 Ni-B/ γ - Al_2O_3 的低, 并且 Ni-B/ TiO_2 - Al_2O_3 (I) 比 Ni-B/ TiO_2 - Al_2O_3 (S) 的脱氢温度更低, 表明催化剂上吸氢强度减弱, 使得吸附的氢物种更易于在催化剂表面流动, 易于参与反应, 提高催化剂性能, 与反应中各催化剂所表现的催化活性相符.

2.6.2 吸附糠醇性能的研究 糠醇的 TPD 结果见图 5. 3 种催化剂相比较而言, 糠醇的脱附峰顶温度大小顺序为: Ni-B/ γ - Al_2O_3 > Ni-B/ TiO_2 - Al_2O_3 (S) > Ni-B/ TiO_2 - Al_2O_3 (I), 峰顶温度越低表示糠醇更易于在催化剂上脱附出来, 深度加氢的几率变小, 糠醇的选择性提高. 该结果与三种催化剂的选择性的实验结果很好地吻合.

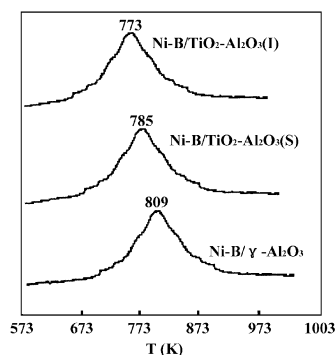


图5 催化剂的糠醇-TPD 谱图

Fig.5 FAH-TPD profiles of the catalysts

3 结 论

3.1 与单一氧化铝载体相比,复合载体负载的 Ni-B 合金催化活性和选择性明显提高. 活性明显提高的主要原因为复合载体负载的催化剂中 Ni 含量更高, Ni-B 粒子细化导致活性表面积更大,以及催化剂的还原及吸附性能发生改变. 选择性提高的主要原因为糠醇在复合载体负载的 Ni-B 合金催化剂上更容易脱附,并且 TiO_2 分散到了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的孔中,堵住了部分细孔,有利于产物糠醇扩散出来,防止其深度加氢.

3.2 浸渍法制备的 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体负载 Ni-B 合金的催化性能优于溶胶-凝胶法.

参考文献:

[1] Zhang Hong-wu (张洪武), Ding Lian-hu i (丁连会), Zhang Zhi-kun (张志琨). *J. Qingdao Institute Chem. Technol.* (青岛化工学院学报) [J]: 2001, **22**

(2): 109 ~ 112

- [2] Harle V, Vrinat M, Schraff J P, et al. *Appl. Catal. A: General* [J], 2000, **196**(2): 261 ~ 269
- [3] Pophal C, Kameda F, Hoshino K, et al. *Catal. Today* [J], 1997, **39**(1 ~ 2): 21 ~ 32
- [4] Hu Jian-bo (胡见波), Li Wei (李 伟), Zhang Ming-hui (张明慧), et al. *J. Fuel. Chem.* (燃料化学学报) [J], 2002, **30**(5): 438 ~ 441
- [5] Zhang Shen (张 晟), Lu Guan-Zhong (卢冠忠), Mao Dong-shen (毛东森), et al. *Indus. Catal.* (工业催化) [J], 2001, **9**(6): 49 ~ 52
- [6] Zhao Rong-ming (赵荣明), Zhan Yong-gong (詹拥共), Cai Bing-xin (蔡炳新). *Appl. Chem. Indus.* (应用化工) [J], 2004, **33**(2): 32 ~ 34
- [7] Li Guibao (李桂宝), Zhang Zhikun (张志焜). *Petrochem. Technol.* (石油化工) [J], 2004, **33**(1): 20 ~ 23
- [8] Yang Xin-Yao (杨锡尧). *Petrochem. Technol.* (石油化工) [J], 2002, **31**(1): 63 ~ 73
- [9] Ma Ai-zeng (马爱增). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 1999, **13**(5): 345 ~ 350
- [10] Li Feng-yi (李凤仪), Shi Qiu-jie (石秋杰), Luo Laitao (罗来涛), et al. *J. Chin. Rare. Earth.* (中国稀土学报) [J], 1999, **17**(4): 338 ~ 342
- [11] Zhao Jian-hong (赵建宏), Song Cheng-ying (宋成盈), Wang Liu-cheng (王留成). *Structure and Molecular Design* (催化剂的结构与分子设计) [M]. Beijing (北京): Pressed by the Worker Press in China (中国工人出版社出版): 127
- [12] Luo Hong-shan (骆红山), Zhuang Li (庄 莉), Li He-Xing (李和兴). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2002, **16**(1): 49 ~ 53

Effects of the Composite Support and Its Preparation Methods on Properties of Ni - B Amorphous Alloy Catalyst

SHI Qiu-jie, LEI Jing-xin, LI Xiao-yu

(Institute of Applied Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Effects of different supports and preparation methods for composite support on the catalytic properties of the amorphous Ni B alloy were studied, and the liquid phase hydrogenation of furfural to furfural alcohol was selected as probe reaction. The results show that Ni B amorphous alloy catalysts supported on composite support $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibit higher activity and selectivity than Ni-B/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The former catalysts show more Ni content, larger active surface area and stronger Ni-B- support interaction than the later, resulting in the higher activity. Decrease of micropore number, which is favor in the diffusion of the product, and easier desorption from the surface of the catalysts, leads to the higher selectivity. The activity and selectivity of Ni-B/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (I) are higher than those of Ni-B/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S).

Key words: Composite support; Preparation methods; Ni-B amorphous alloy; Hydrogenation of Furfural to Furfural alcohol; Catalytic properties