

## 研究简报

## 溶剂化金属原子浸渍法制备的

Ni-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化性质研究吴世华<sup>\*</sup> 黄唯平<sup>✓</sup> 朱常英 马淑英 解勤兴

(南开大学化学系, 天津 300071)

0643.361

应用溶剂化金属原子浸渍(SMAI)法和普通浸渍(CI)法制备了金属含量相同的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 Ni-Ag 双金属催化剂。研究了这些催化剂在甲苯和二丙酮醇加氢以及 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中的催化性质, 结果表明与组成相同的普通浸渍法催化剂相比, 在所有这些反应中 SMAI 催化剂都显示出较高的催化活性, 这是因为 SMAI 催化剂具有较高的分散度和还原度(零价金属百分比)。

关键词: Ni-Ag 双金属催化剂 溶剂化金属原子 氢化 CO<sub>2</sub> 甲烷化  
镍 银 SMAI法 CI法

## 1 实验部分

## 1.1 催化剂的制备

制备过程见文献<sup>[1]</sup>。

## 1.2 甲苯和二丙酮醇加氢催化活性测定

甲苯和二丙酮醇加氢反应在 170 ml 不锈钢反应釜内进行。在釜中加入 10 毫升甲苯或二丙酮醇, 于氢气流下加入一定量的催化剂样品, 用氢气吹洗反应釜三次后压入 3 Mpa 的氢气, 在 140--300 °C 下搅拌反应 5 小时, 产物用 SP-501 气相色谱仪分析, 以聚乙二醇为固定液, 氢火焰检测器, 柱温 88 °C, 载气(N<sub>2</sub>)流量 13 ml/min。

1.3 CO<sub>2</sub> 甲烷化催化活性测定

CO<sub>2</sub> 甲烷化反应活性评价在固定床流动反应系统中进行。反应器由内径 3 mm、长 300 mm 的玻璃管制成。反应在常压下进行, 以共进料方式通入反应气, 配气比 H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub> 为 4: 1, 总空速为 6000 ml/g·h, 催化剂装量 ~0.23 g。床层温度 350 °C, 反应 30 分钟, 产物用 102G 气相色谱仪分析, 层析室温度为 80 °C, 桥流为 150 mA, 载气(N<sub>2</sub>)压力为 1 kg/cm<sup>2</sup>, 数据用微机处理。

收稿日期: 1996-06-03。 收修改稿日期: 1996-11-07。

国家自然科学基金资助项目。

\* 通讯联系人。

第一作者: 吴世华, 男, 51 岁, 副教授; 研究方向: 金属有机化学、金属蒸气合成、催化等方面。



表 1 SMAI 和 CI Ni-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在二丙酮醇加氢反应中的活性与选择性Table 1 Activities and Selectivities of SMAI and CI Ni-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Hydrogenation of Diacetone Alcohol

| catalyst             | wt. (g) of catalyst | conversion (%) of diacetone alcohol | selectivity to dimethyl 2,4-pentanediol | TON ( $\times 10^3$ ) |
|----------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
| 1. 2%Ni-0.8%Ag(SMAI) | 0.2                 | 27                                  | 51                                      | 7.01                  |
| 2. 8%Ni-0.8%Ag(SMAI) | 0.2                 | 29                                  | 45                                      | 4.73                  |
| 3. 4%Ni-0.8%Ag(SMAI) | 0.2                 | 34                                  | 42                                      | 3.49                  |
| 1. 2%Ni-0.8%Ag(CI)   | 0.2                 | 12                                  | 47                                      | 3.45                  |
| 1. 8%Ni-0.8%Ag(CI)   | 0.2                 | 14                                  | 44                                      | 2.28                  |
| 2. 4%Ni-0.8%Ag(CI)   | 0.2                 | 17                                  | 39                                      | 1.76                  |

2.3 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应催化性质

(1) 催化活性, 本实验催化活性定义为单位时间内每克金属 Ni 转化为 CO<sub>2</sub> 毫摩尔数 (mmol g<sup>-1</sup> Ni h<sup>-1</sup>)。表 2 为 SMAI 和 CI Ni-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中的催化活性比较。由表 2 可见 (1) SMAI Ni-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的活性均高于组成相同的 CI 催化剂。(2) SMAI 和 CI 催化剂的催化活性随 Ag 含量的变化有所变化, 活性大小顺序为 1.2% Ni-0.8% Ag > 1.8% Ni-0.8% Ag > 2.4% Ni-0.8% Ag。随着 Ag/Ni 摩尔比增大活性增大。Ag 起到了助催化剂的作用。(3) 随着反应温度升高, SMAI 和 CI 催化剂的催化活性都增大, 但

CI 催化剂的催化活性随温度升高增大得更快。(4) SMAI 催化剂在 320℃ 就显示出初活性, 而 CI 催化剂在 350℃ 才显示出初活性。SMAI 催化剂在较低的温度下显示出初活性, 而且活性高于 CI 催化剂, 这是因为 SMAI 催化剂中 Ni 颗粒远远小于 CI 催化剂, 相对于大颗粒 Ni 簇, 小颗粒 Ni<sub>n</sub> 在形成碳化物时具有较大的扩散势垒, 这于 Raupp<sup>[1]</sup> 报道相符。(5) 在较低温度下, SMAI 催化剂的活性明显高于组成相同 CI 催化剂 (350℃ 时前者活性约为后者的 20 倍), 随着温度的升高, 这种优势越来越不明显, 到 450℃ 时和 CI 催化剂的活性几乎相同。我们认为造成这种现象的原因是 SMAI 催化剂在使用过程中, 随着温度的升高, 镍颗粒发生聚集、粒度增大的结果。XRD 的结果支持了我们这种看法, 图 2 为 1.2% Ni-0.8% Ag SMAI 催化剂在使用前和使用后的 X 射线衍射图, 由图可以看出在使用前和 350℃ 使用后的衍射图上看不到 Ni(■) 的衍射峰, Ag(■) 的衍射峰高度也基本相同, 说明 Ni 和 Ag 的粒度在 350℃ 使用后未发生什么变化, 而在 400℃ 使用后, X 射线图上已经可观察到一个很宽的 Ni(■) 的衍射峰, Ag(■) 的峰也变得较尖锐, 说明 Ni 和 Ag 的粒度有所变化。450℃ 以后 Ni(■) 的峰变得更明显, Ag(■) 的峰变得更尖锐。说明 Ag 和 Ni 的颗粒进一步增大。而 CI 催化剂在制备过程中已经过高温还原, 在使用温度下不会发生金属粒子的聚结, 粒度不再增大。所以在 450℃ 下, SMAI 催化剂的活性只稍微高于组成相同的 CI 催化剂。

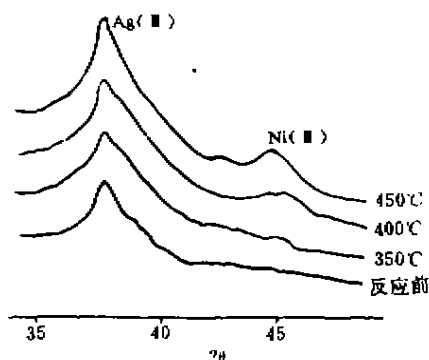
图 2 SMAI Ni-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1.8% Ni-0.8% Ag) 催化剂反应前后 XRD 谱Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Ni-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SMAI catalysts before and after reaction

表2 SAMI和CI催化剂在CO<sub>2</sub>甲烷化反应中催化活性比较Table 2 Comparison of Catalytic Activities between SAMI and CI Catalysts in CO<sub>2</sub> methanation reaction

| catalyst             | weight (g) | CO <sub>2</sub> turnover number |      |      |      |
|----------------------|------------|---------------------------------|------|------|------|
|                      |            | 320℃                            | 350℃ | 400℃ | 450℃ |
| 1. 2%Ni-0.8%Ag(SAMI) | 0.23       | 65                              | 1796 | 5213 | 8511 |
| 1. 2%Ni-0.8%Ag(CI)   | 0.23       | 0                               | 95   | 2472 | 7534 |
| 1. 8%Ni-0.8%Ag(SAMI) | 0.23       | 58                              | 1415 | 4318 | 8012 |
| 1. 8%Ni-0.8%Ag(CI)   | 0.23       | 0                               | 82   | 2132 | 6957 |
| 2. 4%Ni-0.8%Ag(SAMI) | 0.23       | 47                              | 1328 | 4125 | 7310 |
| 2. 4%Ni-0.8%Ag(CI)   | 0.23       | 0                               | 71   | 2011 | 6418 |

## 参 考 文 献

- [1] 吴世华、黄唯平,催化学报,1989,10(3),313.  
 [2] 吴世华、黄唯平,高分子学报,1992,4,451.  
 [3] 吴世华,化学通报,1989,5,40.  
 [4] Raupp, G. B.; Delgass, W. N. *Catal*, 1979, 55, 348.

# STUDIES ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF Ni-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS PREPARED VIA SOLVATED METAL ATOM IMPREGNATION TECHNIQUE

Wu Shihua Huang Weiping Zhu Changying Ma Shuying Xie Qinxing

(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The Solvated Metal Atom Impregnation (SAMI) and Conventional Impregnation (CI) methods were used to prepare Ni-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bimetallic catalysts with the same content. The catalytic properties of these catalysts in hydrogenation of toluene and diacetone alcohol as well as CO<sub>2</sub> methanation were studied. The results showed that the SAMI catalysts exhibited much greater activities for all the reactions compared with the CI catalysts with the same composition. This is because the SAMI catalysts possess higher dispersity and reaction degree (percentage of metal in zerovalent state).

Keywords: Ni-Ag bimetallic catalyst solvated metal atom hydrogenation  
CO<sub>2</sub> methanation