

沉淀法 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体的制备及其甲烷化催化性能初探

吴刚强^{1,2}, 郎中敏^{1*}, 王亚雄¹, 徐绍平²

(1. 内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010;

2. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:以氧氯化锆和硝酸铝混合溶液为前驱体,氨水为沉淀剂,PEG-6000为分散剂,通过沉淀法合成多孔 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体。利用正交实验考察了氧氯化锆和硝酸铝混合溶液浓度、锆铝摩尔比、分散剂质量、焙烧时间等因素对 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体比表面积的影响,得到合成多孔 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体的最佳工艺条件:氧氯化锆和硝酸铝混合溶液浓度为 0.4 mol/L、锆铝摩尔比为 3:7、分散剂 PEG-6000 的质量为 1 g、焙烧时间为 6 h。对该条件下合成的多孔 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体进行 BET、SEM、XRD 和粒度表征。结果发现,合成的多孔 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体粒度小、分布均匀、表面疏松、比表面积大,适合做负载型催化剂载体的材料。通过浸渍法负载镍制得 Ni/ $ZrO_2-Al_2O_3$ 催化剂,初步检测了其甲烷化催化活性,结果发现,CO 转化率随温度单调增大,在 470℃ 高达 89%,之后有所减低;CH₄ 选择性最高可达 98%。

关键词:正交实验; ZrO_2 ; 沉淀法; 复合载体; 甲烷化

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0110-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.023

Preparation of $ZrO_2-Al_2O_3$ composite carrier by precipitation method and preliminary study on its catalytic performance in methanation

WU Gang-qiang^{1,2}, LANG Zhong-min^{1*}, WANG Ya-xiong¹, XU Shao-ping²

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China; 2.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract:A porous $ZrO_2-Al_2O_3$ composite carrier is synthesized by a precipitation method using a mixed solution of zirconium oxychloride and aluminum nitrate as a precursor, ammonia as a precipitant and PEG-6000 as a dispersant. The effects of the concentration of mixed solution, the molar ratio of zirconium to aluminum, the dosage of dispersant and the roasting time on the specific surface area of porous $ZrO_2-Al_2O_3$ composite carrier are investigated by orthogonal experiment. The optimal process conditions for the synthesis of porous $ZrO_2-Al_2O_3$ composite carrier are obtained by orthogonal analysis as follows: the concentration of mixed solution is 0.4 mol · L⁻¹, the molar ratio of zirconium to aluminum is 3:7, the dosage of dispersant (polyethylene glycol-6000) is 1 g, and the roasting time is 6 hours. $ZrO_2-Al_2O_3$ composite carrier synthesized under the optimum conditions is characterized by BET, SEM, XRD and particle size analysis. The results show that the synthesized $ZrO_2-Al_2O_3$ composite carrier has small particle size, uniform particle size distribution, loose surface and large specific surface area, and is suitable as a carrier for supporting catalysts. Ni/ $ZrO_2-Al_2O_3$ catalyst is prepared through impregnation method by loading Ni and its catalytic activity for methanation is preliminarily detected. It is found that the conversion rate of CO over the catalyst increases monotonically with increasing temperature, reaching 89% at 470℃, and decreases then. CH₄ selectivity also has a similar variation pattern, reaching 98% at 470℃.

Key words: orthogonal experiment; ZrO_2 ; precipitation method; composite carrier; methanation

二氧化锆是一种性能优异的无机材料,具有耐高温、耐磨、耐腐蚀、不导磁、不导电等特性,其抗热冲击性、热稳定性好^[1]。二氧化锆也是唯一同时具有酸碱性、氧化还原性的金属氧化物。因此,被广泛应用于工业合成、耐火材料和特种陶瓷等方面^[2-3]。二氧化锆是 P 型半导体,易产生氧空位,能与活性物质发生独特的相互作用,做催化剂和催化剂载体

也颇具特色^[4-8]。近年来,二氧化锆做催化剂载体的研究越来越受到重视。 $\gamma-Al_2O_3$ 是一种多孔性物质,每克的内表面积高达数百平方米,具有活性高、吸附能力强、耐压性好,是常用的吸附剂、催化剂和催化剂载体^[9-12],广泛应用于石油炼制和石油化工中。实验表明,单一载体在很多时候性能存在缺陷,合理设计复合载体能使其在性能方面扬长避短,制

收稿日期:2019-04-06;修回日期:2019-12-19

基金项目:内蒙古自然科学基金(2016MS0514;2017MS0219);国家自然科学基金(21868022)

作者简介:吴刚强(1978-),男,博士研究生,副教授,主要研究方向为煤化工催化剂,wgqiang_78@126.com;郎中敏(1980-),女,硕士,副教授,主要研究方向为多孔材料吸附表征及传热过程机理,通讯联系人,755600976@qq.com。

得性能更优化的载体材料^[13]。载体要求有特殊的结构、形貌,制备时应有效控制。因此,纳米化、高纯化、复合化是当今制备催化剂载体的发展趋势。

目前载体的制备方法主要有沉淀法、水热法、水解沉淀法、溶胶-凝胶法、反胶束法、喷雾法等^[14]。其中沉淀法工艺简单、容易操作,是目前工业上常用的一种方法。

笔者采用沉淀法制备 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体,研究了各工艺参数对产品结构和形貌的影响,确定最佳制备工艺条件。载镍后对 $Ni/ZrO_2-Al_2O_3$ 催化剂甲烷化催化性能进行初步探究,检验了 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体的性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

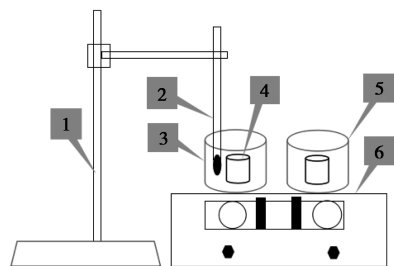
氧氯化锆($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硝酸铝 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$,分析纯,天津市科技有限公司生产;聚乙二醇(PEG-6000),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司生产;氨水($NH_3 \cdot H_2O$),分析纯,北京化工厂生产;无水乙醇(C_2H_5OH),分析纯,天津市永大化学试剂有限公司生产。

1.2 实验仪器

德国蔡司 SIGMA 500/VP 高分辨率场发射扫描电镜;美国贝克曼库 SA3100 型物理吸附仪;荷兰帕纳科 XPert PRO 型 X 射线衍射仪;电子天平,FA1104 型,上海越平科学仪器有限公司生产;控温磁力加热搅拌器,SH-2 型,宁波市鄞州群安实验仪器有限公司生产;电热鼓风干燥箱,WGL-230B 型,天津泰斯特仪器有限公司生产;马弗炉,SXW-3-2 型,上海实研电炉有限公司生产。

1.3 实验装置

合成实验装置如图 1 所示。



1—铁架台;2—温度计;3—恒温水浴;4—反应器;
5—预热器;6—恒温磁力搅拌器

图 1 实验装置

1.4 制备实验

配置一定浓度的氧氯化锆溶液和硝酸铝溶液,按一定锆铝摩尔比混合成混合溶液。取 30 mL 混合溶液为基准加入一定量分散剂 PEG-6000 置于反应器中,在恒温磁力搅拌器上恒温到 55℃ 并搅拌均匀。稀释氨水 pH 至 11.5,取 20 mL 于预热器中恒温到 55℃,待恒温后加入反应器中,立即产生大量沉淀。反应 30 min 后,静置陈化 8 h,将沉淀过滤分离,用蒸馏水和无水乙醇洗涤除去杂质离子,置于 80℃ 的干燥箱中干燥 8 h,再在 500℃ 的马弗炉中焙烧数小时,得到粉体 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体样品。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果与分析

影响沉淀法合成 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体材料微观结构的因素很多,通过前期单因素试验并结合工业放大和经济成本等,确定出主要影响因素及范围:氧氯化锆和硝酸铝混合溶液的浓度为 0.4 ~ 0.8 mol/L,锆铝摩尔比为 3:7 ~ 7:3,分散剂(PEG-6000)的质量为 1~3 g,焙烧时间为 2~6 h。其他次要因素为:反应温度为 55℃,氨水 pH 为 11.5,反应时间为 30 min,干燥温度为 80℃,干燥时间为 8 h,洗涤方式为 3 遍去离子水洗加 1 遍无水乙醇洗。为了减少实验次数,进行了正交实验设计。在确定的四个主要因素取值范围内均匀地取三个水平,选用 $L_9(3^4)$ 正交表进行实验。各因素及水平取值如表 1 所示,正交实验结果如表 2 所示。

表 1 正交实验因素及水平

水平	因素			
	混合溶液浓度 (A)/(mol·L ⁻¹)	锆铝摩尔比 (B)	分散剂质量 (C)/g	焙烧时间 (D)/h
1	0.4	3:7	1	2
2	0.6	5:5	3	4
3	0.8	7:3	5	6

由表 2 可以看出,以比表面积为目标函数,制备粉体 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体的最佳工艺条件是 $A_1B_1C_1D_3$,即:氧氯化锆和硝酸铝混合溶液的浓度为 0.4 mol/L,锆铝摩尔比为 3:7,分散剂聚乙二醇-6000 的质量为 1 g,焙烧的时间为 6 h。由极差 R 可以看出,影响 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体比表面积的主要因素是氧氯化锆和硝酸铝混合溶液的浓度,其次是锆铝摩尔比和分散剂质量,焙烧时间影响最小。

表 2 正交实验结果与分析

实验号	因素				实验结果 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	A	B	C	D	
1	1	1	1	1	239.3
2	1	2	2	2	150.6
3	1	3	3	3	123.6
4	2	1	2	3	218.4
5	2	2	3	1	109.8
6	2	3	1	2	107.0
7	3	1	3	2	29.6
8	3	2	2	3	122.6
9	3	3	1	1	39.2
I1	513.5	487.3	468.9	388.3	
I2	435.2	383.0	408.2	287.2	
I3	191.4	269.8	263.0	464.6	
K1	171.2	162.4	156.3	129.4	
K2	145.1	127.7	136.1	95.7	
K3	63.8	89.9	87.7	154.9	
R	107.4	72.5	68.6	59.2	

2.2 样品表征

在最佳工艺条件下制备适量的二氧化锆载体,通过 BET 表征其比表面积为 $248.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。进一步通过 SEM 和 XRD 等对其结构、组成及粒度分布进行测定和表征。

2.2.1 粒度分布

取少量样品进行粒度的分布测定,结果如图 2 所示。

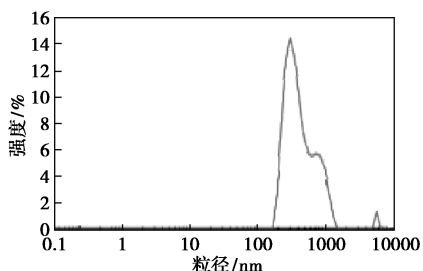


图 2 样品粒度分布图

由图 2 可以看出,样品的粒度分布较均匀,平均粒径为 475.7 nm ,适合于做载体。

2.2.2 SEM 分析

样品的扫描电镜照片如图 3 所示。

由图 3 可以看出,样品粒度小、分布均匀、表面疏松,是高比表面积多孔性物质,符合催化剂载体材

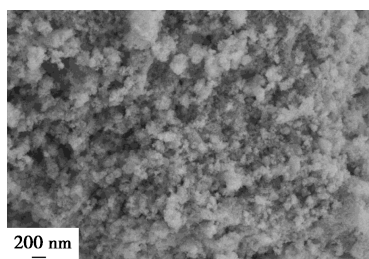


图 3 样品的扫描电镜照片

料的基本要求。

2.2.3 XRD 分析

取少量样品进行 XRD 表征,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,样品图谱和标准卡片相比,峰位置与 $m\text{-ZrO}_2$ 、 $t\text{-ZrO}_2$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 基本一致。说明样品纯度较高且混合均匀, ZrO_2 为单斜和四方晶系。衍射峰峰形尖锐,说明该样品的结晶度比较高;半峰宽较窄,说明该样品的晶粒尺寸小,符合催化剂载体使用要求。

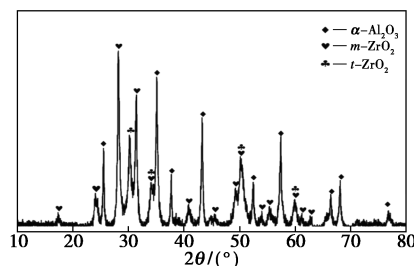


图 4 样品的 XRD 图

2.3 样品甲烷化催化性能

将合成的 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体通过浸渍法负载一定量的镍活性组分,制得 $\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,初步测定了 $20\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体按质量比 1:5 等体积浸渍) 的甲烷化催化性能,结果如图 5、图 6 所示。由图 5、图 6 可以看出,CO 转化率随温度单调增大,在 470°C 时高达 89%,之后有所降低。 CH_4 选择性也呈类似的变化规律,最高可达 98%,体现出较高的活性。说明实验条件下制得的 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体高温活性高,是镍基甲烷化催化剂良好的载体材料。

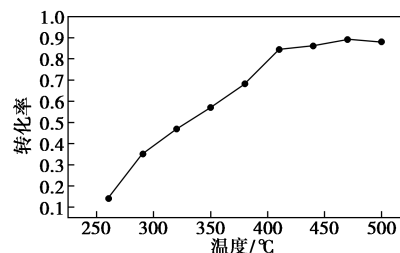
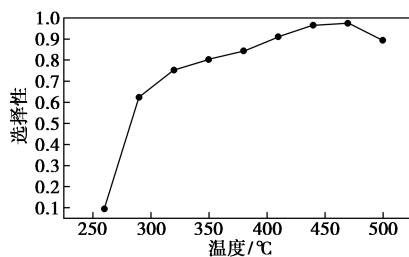


图 5 $20\text{Ni}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CO 转化率

图6 20Ni/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂的 CH₄ 选择率

3 结论

(1)以氧氯化锆和硝酸铝混合溶液为前驱体,氨水为沉淀剂,PEG-6000 为分散剂,通过沉淀法在适当条件下合成高比表面积多孔 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体材料。

(2)通过单因素试验和正交实验,筛选出该法制备的高比表面积多孔 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体的最佳工艺条件:氧氯化锆和硝酸铝混合溶液的浓度为 0.4 mol/L,锆铝摩尔比为 3:7,分散剂聚乙二醇-6000 的质量为 1 g,焙烧的时间为 6 h。影响 ZrO_2 载体比表面积的主要因素是氧氯化锆和硝酸铝混合溶液的浓度,其次是锆铝摩尔比和分散剂质量,焙烧时间影响最小。

(3)通过样品粒度分布测定和 SEM 等表征,制得的 $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合材料混合均匀、平均粒径小且粒径分布均匀、表面疏松、比表面积大,适合做负载型催化剂的载体。

(4)对 Ni/ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂进行甲烷化催化性能测试,结果发现, $ZrO_2-Al_2O_3$ 复合载体性能良好,具有开发潜质。

参考文献

[1] 杨喜锐.二氧化锆纳米粉体和涂层的制备及性能研究[D].大

(上接第 109 页)

- [19] Sun Q, Li G, Dai L, *et al.* Green preparation and characterisation of waxy maize starch nanoparticles through enzymolysis and recrystallisation [J]. *Food Chemistry*, 2014, 162(11): 223-228.
- [20] Maheshwari R K, Singh A K, Gaddipati J, *et al.* Multiple biological activities of curcumin: A short review [J]. *Life Sciences*, 2006, 78(18): 2081-2087.
- [21] 刘敏. 载带姜黄素的果胶复合凝胶球性能研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2014.
- [22] 范子梁, 金冰慧, 徐霞芳, 等. 包载姜黄素纳米胶束的制备与体外抗肿瘤评价[J]. *温州医科大学学报*, 2017, 47(9): 625-630, 636.
- [23] 孙锦, 刘芳, 何会泉, 覃娟, 等. 微波-超声波辅助制备木薯淀粉纳米颗粒及其特性表征[J/OL]. *食品工业科技*: 1-12 [2018-09-14].

连: 大连理工大学, 2017.

- [2] 王志, 刘恩利, 左满宏, 等. 超细二氧化锆制备与表征[J]. *工业催化*, 2008, 5(29): 22759-22776.
- [3] 王晶, 许吉泰, 龚念. 水热法制备球形二氧化锆粉体的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2013, 32(5): 936-940.
- [4] Christian M Pichler, Dong Gu, Hrishikesh Joshi, *et al.* Influence of preparation method and doping of zirconium oxide onto the material characteristics and catalytic activity for the HDO reaction in nickel on zirconium oxide catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 365: 367-375.
- [5] Liu Qihai, Dong Xinfu, Liu Zili. Performance of Ni/Nano-ZrO₂ catalysts for CO preferential methanation [J]. *Chin J Chem Eng*, 2014, 22(2): 131-135.
- [6] Li Zhenhua, Tian Ye, He Jia, *et al.* High CO methanation activity on zirconia-supported molybdenum sulfide catalyst [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2014, 23(5): 625-632.
- [7] Huang Yanhui, Wang Jijie, Liu Zhiming, *et al.* Highly efficient Ni-ZrO₂ catalyst doped with Yb₂O₃ for co-methanation of CO and CO₂ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 466: 300-306.
- [8] Liu Qihai, Dong Xinfu, Mo Xinman, *et al.* Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO₂ catalyst [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2008, 17: 268-272.
- [9] 姚玉芹, 刘思含, 胡宗元, 等. $\gamma-Al_2O_3$ 性质对钨基耐硫甲烷化催化剂活性的影响[J]. *石油化工*, 2014, 43(7): 754-758.
- [10] 杨霞, 郑文涛, 汪国高, 等. MgO 对 Ni/Al₂O₃ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响[J]. *现代化工*, 2014, 34(1): 90-94.
- [11] 王宁, 孙自瑾, 王永钊, 等. Ni-Fe/ $\gamma-Al_2O_3$ 双金属催化剂的制备及其 CO 甲烷化性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(3): 219-223.
- [12] Qin Hongyun, Guo Cuili, Wu Yuanyuan, *et al.* Effect of La₂O₃ promoter on NiO/Al₂O₃ catalyst in CO methanation [J]. *Korean J Chem Eng*, 2014, 31(7): 1168-1173.
- [13] Guo Cuili, Wu Yuanyuan, Qin Hongyun, *et al.* CO methanation over ZrO₂/Al₂O₃ supported Ni catalysts: A comprehensive study [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 124: 61-69.
- [14] 舒展霞. 二氧化锆纳米材料的水热溶剂热法控制合成级性质表征[D]. 济南: 山东大学, 2012. ■
- [24] Suh Cem Pang, Soon Hiang Tay, Suk Fun Chin, *et al.* Facile synthesis of curcumin-loaded starch-maleate nanoparticles [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 88(4): 1195-1200.
- [25] 朱旻鹏, 李苏红. 姜黄素稳定性及其淀粉微球载药的研究 [C]//International Conference on Cellular, Molecular Biology, Biophysics & Bioengineering, 2010.
- [26] 王秋菊. $\alpha-Fe_2O_3$ 纳米管/纤维静电纺丝制备及其吸附甲基蓝和负载姜黄素的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2014.
- [27] 刘亚, 王雨, 陈莹莹, 田征, 等. MOF-5 吸附姜黄素及在胃肠中的消化研究[J]. *食品科学技术学报*, 2017, 35(5): 46-52.
- [28] 聂松柳, 裴兰兰, 马小涛, 等. 淀粉微球对乳酸环丙沙星的载药特性和吸附机理研究[J]. *海峡药学*, 2010, 22(5): 32-35.
- [29] 薛博, 李新华, 朱旻鹏. 响应面法优化淀粉微球吸附姜黄素工艺研究[J]. *粮食与油脂*, 2014, 27(7): 10-13. ■