

# 沉淀法 $ZrO_2$ 载体的制备、表征及其 甲烷化催化性能初探

吴刚强<sup>1,2</sup>, 郎中敏<sup>1\*</sup>, 王亚雄<sup>1</sup>, 徐绍平<sup>2</sup>

(1. 内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010;  
2. 大连理工大学化工与环境生命学部, 辽宁 大连 116024)

**摘要:**以氧氯化锆溶液为前驱体、氨水为沉淀剂,通过沉淀法合成新型多孔  $ZrO_2$  载体。利用正交实验考察了氧氯化锆浓度、分散剂质量、反应时间、焙烧时间等因素对  $ZrO_2$  载体比表面积的影响,并得到合成多孔  $ZrO_2$  载体的最佳工艺条件:氧氯化锆溶液浓度为 0.6 mol/L、分散剂 PEG-6000 的质量为 3 g、反应时间为 30 min、焙烧时间为 2 h。对该条件下合成的  $ZrO_2$  载体进行 BET、SEM、XRD 和粒度表征,结果表明,合成的  $ZrO_2$  载体粒度小、晶型完美、表面疏松、比表面积大,适合做负载型催化剂的新型载体材料。通过浸渍法载镍制得 Ni/ $ZrO_2$  催化剂,初步检测了其甲烷化催化活性,在 470°C 高温条件下,CO 转化率高达 90%, $CH_4$  选择性达 98%,表现出较高的活性。

**关键词:**  $ZrO_2$ ; 沉淀法; 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)05-0113-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.026

## Preparation of $ZrO_2$ carrier by precipitation, characterization and catalytic performance for methanation

WU Gang-qiang<sup>1,2</sup>, LANG Zhong-min<sup>1\*</sup>, WANG Ya-xiong<sup>1</sup>, XU Shao-ping<sup>2</sup>

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

**Abstract:** A novel porous  $ZrO_2$  carrier is synthesized through precipitation method by using a zirconium oxychloride solution as a precursor and ammonia as a precipitant. The effects of zirconium oxychloride concentration, dispersant dosage, reaction time and roasting time on the specific surface area of  $ZrO_2$  carrier are investigated through orthogonal experiment. Via orthogonal analysis, the optimal process conditions for the synthesis of porous  $ZrO_2$  carrier are obtained as follows: the concentration of zirconium oxychloride solution is 0.6 mol · L<sup>-1</sup>, the dosage of polyethylene glycol-6000 dispersant is 3 g, the reaction lasts for 30 min, and the roasting time is 4 hours.  $ZrO_2$  carrier synthesized under the optimum conditions is characterized by BET, SEM, XRD and particle size. The results show that the synthesized  $ZrO_2$  carrier exhibits small particle size, perfect crystal form, loose surface and large specific surface area, which is suitable for a carrier to catalysts. Ni/ $ZrO_2$  catalyst is prepared by impregnation method, and its catalytic activity in methanation is preliminarily detected. It is found that the CO conversion rate reaches as high as 90% and the selectivity of  $CH_4$  can reach 98% at 470°C, representing a high activity.

**Key words:** synthesis;  $ZrO_2$ ; precipitation method; 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,其抗热冲击性好、热稳定性好<sup>[1-3]</sup>。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,广泛应用于工业合成、耐火材料和特种陶瓷等方面<sup>[4-5]</sup>。二氧化锆是 P 型半导体,易于产生氧空位,能与活性物质发生独特的相互作用,作催化剂和催化剂载体也颇具特色<sup>[6-9]</sup>。近年来,二氧化锆作催化剂载体

的研究越来越受到重视。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、复合化的二氧化锆的制备是当今的发展趋势。

目前二氧化锆的制备主要有沉淀法、水热法、水解沉淀法、溶胶-凝胶法、反胶束法、喷雾法等<sup>[10-13]</sup>。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  $ZrO_2$  载体,研究各工艺参

收稿日期: 2019-07-26; 修回日期: 2020-03-15

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, 副教授, 研究方向为煤化工催化剂, Wgqiang\_78@sohu.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、传热过程机理, 通讯联系人, 755600976@qq.com。

数对产品结构和形貌的影响,确定最佳制备工艺条件。初步探索其作为载体的镍基催化剂甲烷化催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

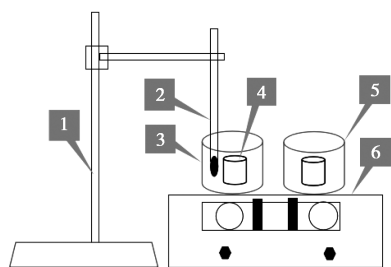
氧氯化锆( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ),分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;聚乙二醇(PEG-6000),分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司生产;氨水( $NH_3 \cdot H_2O$ ),分析纯,北京化工厂生产;无水乙醇( $C_2H_5OH$ ),分析纯,天津市永大化学试剂有限公司生产。

### 1.2 实验仪器

SIGMA 500/VP 高分辨率场发射扫描电镜,德国蔡司生产;SA3100 型物理吸附仪,美国贝克曼库生产;XPert PRO 型 X 射线衍射仪,荷兰帕纳科生产;电子天平(FA1104),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),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),天津泰斯特仪器有限公司生产;马弗炉(SXW-3-2),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,取 30 mL 氧氯化锆溶液为基准加入一定量分散剂 PEG-6000 并置于反应器中,在恒温磁力搅拌器上恒温至 55℃ 并搅拌均匀。稀释氨水 pH 至 11.5,取 20 mL 恒温至 55℃,待恒温后加入反应器中,立即产生大量沉淀。反应一定时间后,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,再于 500℃ 的马弗炉中焙烧数小时得到粉体  $ZrO_2$  载体样品。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正交实验

影响沉淀法合成二氧化锆载体材料微观结构的因素很多,通过前期单因素试验,结合工业放大和经济成本等,确定出主要影响因素及范围:氧氯化锆的浓度为 0.4~0.8 mol/L、分散剂的质量(PEG-6000)为 1~3 g、反应时间为 20~40 min 以及焙烧时间为 2~6 h。其他次要因素为:反应温度为 55℃、氨水 pH 为 11.5、干燥温度为 80℃、干燥时间为 8 h 及洗涤方式为 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  $L_9(3^4)$  正交表进行正交实验,各因素及水平取值如表 1 所示,实验方案如表 2 所示。

表 1 正交实验因素及水平

| 水平 | 因素                                     |                  |                   |                 |
|----|--|------------------|-------------------|-----------------|
|    | A<br>氧氯化锆浓度/<br>(mol·L <sup>-1</sup> ) | B<br>分散剂<br>质量/g | C<br>反应时间/<br>min | D<br>焙烧时间/<br>h |
| 1  | 0.4                                    | 1                | 20                | 2               |
| 2  | 0.6                                    | 3                | 30                | 4               |
| 3  | 0.8                                    | 5                | 40                | 6               |

表 2  $L_9(3^4)$  正交实验方案

| 实验号 | 因素 |   |   |   |
|-----|----|---|---|---|
|     | A  | B | C | D |
| 1   | 1  | 1 | 1 | 1 |
| 2   | 1  | 2 | 2 | 2 |
| 3   | 1  | 3 | 3 | 3 |
| 4   | 2  | 1 | 2 | 3 |
| 5   | 2  | 2 | 3 | 1 |
| 6   | 2  | 3 | 1 | 2 |
| 7   | 3  | 1 | 3 | 2 |
| 8   | 3  | 2 | 2 | 3 |
| 9   | 3  | 3 | 1 | 1 |

### 2.2 正交实验结果与分析

按照正交实验方案,在相应工艺条件下共进行 9 组实验,得到的粉体  $ZrO_2$  载体样品进行 BET 分析,结果如表 3 所示。

表3 正交实验结果及分析

| 实验号   | 因素    |       |       |       | 比表面积/<br>( $m^2 \cdot g^{-1}$ ) |
|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------|
|       | A     | B     | C     | D     |                                 |
| 1     | 1     | 1     | 1     | 1     | 59.79                           |
| 2     | 1     | 2     | 2     | 2     | 74.23                           |
| 3     | 1     | 3     | 3     | 3     | 67.27                           |
| 4     | 2     | 1     | 2     | 3     | 70.48                           |
| 5     | 2     | 2     | 3     | 1     | 75.37                           |
| 6     | 2     | 3     | 1     | 2     | 62.39                           |
| 7     | 3     | 1     | 3     | 2     | 62.25                           |
| 8     | 3     | 2     | 2     | 3     | 61.97                           |
| 9     | 3     | 3     | 1     | 1     | 64.85                           |
| $K_1$ | 67.10 | 64.17 | 61.38 | 66.67 |                                 |
| $K_2$ | 69.41 | 70.52 | 69.85 | 66.29 |                                 |
| $K_3$ | 63.02 | 64.84 | 68.30 | 66.57 |                                 |
| R     | 6.39  | 6.35  | 8.47  | 0.38  |                                 |

由表3可以看出,以比表面积为目标函数,制备粉体  $ZrO_2$  载体的最佳工艺条件是  $A_2B_2C_2D_1$ ,即:氧氯化锆的浓度为  $0.6 \text{ mol/L}$ 、分散剂聚乙二醇-6000的质量为  $3 \text{ g}$ 、反应时间为  $30 \text{ min}$ 、焙烧时间为  $2 \text{ h}$ 。由极差  $R$  可以看出,影响  $ZrO_2$  载体比表面积的主要因素是反应时间,其次是氧氯化锆浓度和分散剂质量,焙烧时间影响不大。

### 2.3 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  $105.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ,为了进一步研究其结构和组成,对其分别进行粒度分布测定及 XRD、SEM 等表征。

#### 2.3.1 粒度分布

取少量样品进行粒度分布的测定,结果如图2所示。

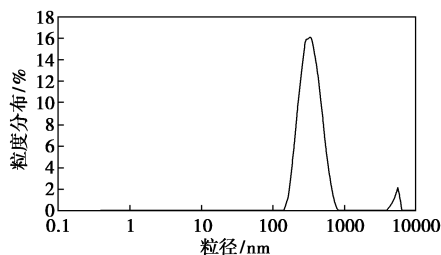


图2 样品粒度分布图

由图2中可以看出,样品的粒度分布较均匀,平均粒径为  $362.8 \text{ nm}$ ,适于做载体。

#### 2.3.2 XRD 分析

取少量样品进行 XRD 表征,结果如图3所示。由图3中可以看出,通过对比样品图谱和  $ZrO_2$  标准卡片,峰位置基本一致,说明样品纯度较高;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比较小。符合催化剂载体使用要求。

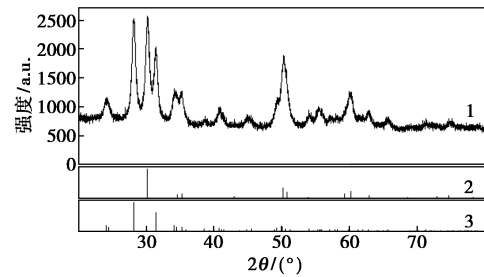
1—样品;2— $c\text{-ZrO}_2$ ;3— $m\text{-ZrO}_2$ 

图3 样品的 X 射线衍射图

#### 2.3.3 SEM 分析

样品的扫描电镜照片如图4所示。

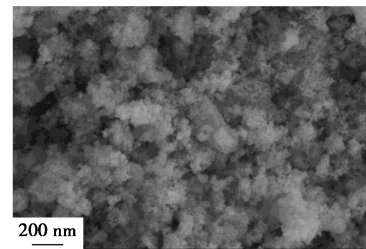
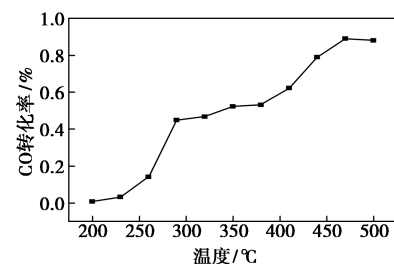


图4 样品的扫描电镜照片

由图4中可以看出,样品粒度小,表面疏松,为高比表面积多孔性物质,符合催化剂载体材料的基本要求。

#### 2.4 样品甲烷化催化性能

以实验条件下合成的  $ZrO_2$  为载体,通过浸渍法负载一定量的镍活性组分,制得  $Ni/ZrO_2$  催化剂,并测定了  $20Ni/ZrO_2$  [ $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和  $ZrO_2$ ] 质量比  $1:5$  (等体积浸渍) 的甲烷化催化性能。其活性结果如图5、图6所示。由图5、图6中可以看出,在

图5  $20Ni/ZrO_2$  催化剂的 CO 转化率

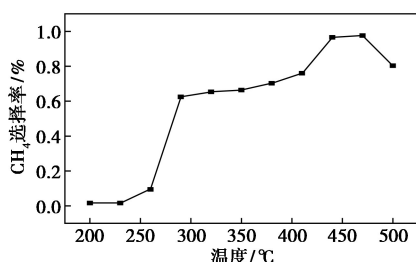


图 6 20Ni/ZrO<sub>2</sub> 催化剂的 CH<sub>4</sub> 选择率

470°C下,CO 转化率高达 90%,CH<sub>4</sub> 选择性达 98%,体现出较高活性。说明 ZrO<sub>2</sub> 是高温稳定性良好的镍基甲烷化催化剂载体材料。

### 3 结论

(1)以氧氯化锆溶液为前驱体,氨水为沉淀剂,PEG-6000 为分散剂,通过沉淀法在适宜条件下合成了高比表面积多孔 ZrO<sub>2</sub> 载体材料。

通过单因素试验和正交实验筛选出制备高比表面积多孔 ZrO<sub>2</sub> 载体的最佳工艺条件:氧氯化锆的浓度为 0.6 mol/L、分散剂聚乙二醇-6000 的质量为 3 g、反应时间为 30 min、焙烧时间为 2 h。影响 ZrO<sub>2</sub> 载体比表面积的主要因素是反应时间,其次是氧氯化锆浓度和分散剂质量,焙烧时间影响不大。

(2)通过样品粒度分布测定和 XRD、SEM 等表征可以看出,该法制得的 ZrO<sub>2</sub> 平均粒径小且分布均匀、晶型完美、表面疏松、比表面积大,适合作为负载型催化剂的载体。

(3)检测 20Ni/ZrO<sub>2</sub> 的甲烷化催化活性发现,其高温活性较高,说明 ZrO<sub>2</sub> 有望成为高温稳定性良好的镍基甲烷化催化剂载体材料。

### 参考文献

- [1] 刘源,钟炳,彭少逸,等.超细二氧化锆的制备和表征[J].物理化学学报,1995,11(9):781-784.
- [2] 王志,刘恩利,左满宏,等.超细二氧化锆的制备和表征[J].工业催化,2008,16(8):23-25.
- [3] 杨喜锐.二氧化锆纳米粉体和涂层的制备及性能研究[D].大连:大连理工大学,2017.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Christian M P, Dong G, Hrishikesh J, 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.
- [7] Daniela C D S, Sonia L, Luiz E P B, et al. The Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst and the methanation of CO and CO<sub>2</sub>[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37: 8923-8928.
- [8] Liu Q H, Dong X F, Mo X M, et al. Selective catalytic methanation of CO in hydrogen-rich gases over Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst[J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008, 17: 268-272.
- [9] Liu Q H, Dong X F, Liu Z L. Performance of Ni/Nano-ZrO<sub>2</sub> catalysts for CO preferential methanation[J]. Chin J Chem Eng, 2014, 22(2): 131-135.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 刘力.纳米二氧化锆颗粒的合成及形成机理的研究[D].上海:东华大学,2014.
- [13] 阳杰,罗雪婷,吴丽萍,等.纳米二氧化锆的制备与性能应用研究进展[J].应用化工,2014,43(9):1694-1696. ■

(上接第 112 页)

- [8] Kumar B, Asadi M, Pisasale D, et al. Renewable and metal-free carbon nanofibre catalysts for carbon dioxide reduction[J]. Nature Communications, 2013, 4: 2819.
- [9] Zhang S, Kang P, Ubnoske S, et al. Polyethylenimine-enhanced electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to formate at nitrogen-doped carbon nanomaterials[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(22): 7845-7848.
- [10] Li F, Xue M, Knowles G P, et al. Porous nitrogen-doped carbon derived from biomass for electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> to CO[J]. Electrochimica Acta, 2017, 245: 561-568.
- [11] Li W, Herkt B, Seredych M, et al. Pyridinic-N groups and ultramicropore nanoreactors enhance CO<sub>2</sub> electrochemical reduction on

porous carbon catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 207: 195-206.

- [12] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2015, 87(9-10): 1051-1069.
- [13] Tian W, Gao Q, Tan Y, et al. Bio-inspired beehive-like hierarchical nanoporous carbon derived from bamboo-based industrial by-product as a high performance supercapacitor electrode material[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(10): 5656-5664.
- [14] Chen Y, Li C W, Kanan M W. Aqueous CO<sub>2</sub> reduction at very low overpotential on oxide-derived Au nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(49): 19969-19972. ■