文章编号: 1001-3555 (2013) 04-0349-07

ZrO_2 晶型对 Ni/ZrO₂ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响

张颜鑫,张 因,赵永祥*

(山西大学化学化工学院精细化学品教育部工程研究中心,山西太原 030006)

摘要:采用浸渍法制备了四方相 ZrO₂(*t*-ZrO₂)和单斜相 ZrO₂(*m*-ZrO₂)负载的 Ni 含量为 10% 的催化剂,在连续流 动微反装置上考察了 Ni/*m*-ZrO₂ 以及不同温度焙烧 Ni/*t*-ZrO₂ 催化剂的 CO 甲烷化催化活性.采用 N₂ 物理吸附-脱 附、H₂-TPR、XRD、CO-TPSR 及原位漫反射傅里叶变换红外光谱等技术对催化剂进行了表征.结果表明,在 CO 体积分数为 1%,空速为 20 000 h⁻¹,常压的反应条件下,当 CO 转化率为 50% 时,Ni/*m*-ZrO₂-673 和 Ni/*t*-ZrO₂-673 催化剂的反应温度分别为 445 K 和 488 K,Ni/*m*-ZrO₂-673 催化剂的 CO 甲烷化活性远高于 Ni/*t*-ZrO₂-673 催化剂. 随焙烧温度的升高,Ni/*t*-ZrO₂ 催化剂的 CO 甲烷化活性评价显著升高,产生这一现象的原因是在高温焙烧过程中 Ni/*t*-ZrO₂ 催化剂表面的 *t*-ZrO₂ 已转化为 *m*-ZrO₂,以 *m*-ZrO₂ 为载体的催化剂因 *m*-ZrO₂ 表面具有较多的配位不饱 和 O²碱性中心和配位不饱和 Zr⁴⁺-O²⁻位点而表现出高的 CO 甲烷化活性.

关键词: m-ZrO₂; t-ZrO₂; Ni 基催化剂; CO 甲烷化

中图分类号: 0643.3 文献标志码: A

CO 甲烷化是 C₁ 化学的基本反应,在许多重要的化工过程如合成氨、费-托合成、石油化工中制氢 及燃料电池中 H₂ 纯化等均涉及 CO 甲烷化反应. 近年来随着城市工业和民用燃气需求的快速增长以 及节能和环境保护的需求,利用焦炉煤气甲烷化以 及劣质煤经气化、甲烷化合成代用天然气的研究受 到高度关注,成为了煤化工发展的重要方向^[1].单 位活性金属表面上 CO 甲烷化活性最高的三种金属 为 Ru、Fe、Ni^[2].其中 Ni 基催化剂由于高的活性、 选择性和低廉的价格,成为 CO 甲烷化广泛应用的 催化剂.

作为负载型催化剂的重要组成部分,载体的表面性质和织构特征对催化剂的催化性能、热稳定性以及使用寿命都有重要影响. Takenaka 等^[3]系统地研究了不同载体负载 Ni 催化剂的 CO 甲烷化活性,研究表明,以 ZrO₂ 为载体的催化剂的 CO 甲烷化活性远远高于 MgO、Al₂O₃、SiO₂ 以及 TiO₂ 负载的催化剂. 结晶态 ZrO₂ 可分为四方相(*t*-)、单斜相(*m*-)和立方相(*c*-),随晶型结构不同, ZrO₂ 表面性质存在较大差异,可对其负载金属催化剂的加氢性能产生重要影响. 已有研究者研究了 ZrO₂ 晶型对

Cu基催化剂催化 CO、CO2 加氢合成甲醇性能的影 响,这方面比较有代表性的研究是 Ma^[4] 以及 Rodes 等^[5-6]人的工作. Ma 等^[4]的研究结果表明, Cu/t-ZrO₂ 表面的甲酸盐物种较易转化为甲氧基物种,其 合成甲醇的活性与选择性显著高于 Cu/m-ZrO,. Rhodes 等^[5-6]则发现在 *m*-ZrO, 表面具有较多的 CO 吸附位点, Cu/m-ZrO2 催化剂活性是 Cu/t-ZrO, 催 化剂的8倍,同时目标产物甲醇的选择性也高于 Cu/t-ZrO, 催化剂, 这一研究结果与 Ma 等^[4]的研 究结果截然不同. 尽管不同课题组的研究结果存在 较大差异,但是这些研究工作表明,不同晶型结构 ZrO,在CO及CO,的加氢中存在不同的金属-载体 协同作用,进而对催化剂的活性、选择性起决定性 影响. Ni 基催化剂催化 CO 甲烷化是具有极高理论 价值和重要应用背景的反应,目前为止,关于 ZrO2 晶型对 Ni 基催化剂 CO 甲烷化性能影响的研究还 未见报道.

我们基于实验室前期研究基础,系统研究 ZrO₂ 晶型对 Ni 基催化剂 CO 甲烷化性能的影响,研究结 果可为高性能 CO 甲烷化催化剂的研发提供理论

基金项目: 山西省"十二五"科技重大专项(20111101010), 国际科技合作专项(2013DFA40460).

收稿日期: 2013-04-22; 修回日期: 2013-06-17.

作者简介:张颜鑫(1987-),女,硕士研究生.

^{*} 通讯联系人, E-mail: yxzhao@ sxu. edu. cn, 0351-7011587.

依据.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

ZrO₂载体的制备:取一定量的硝酸氧锆于烘箱 中 393 K 恒温 12 h,后在马弗炉中 673 K 焙烧 3 h, 得到四方相二氧化锆,标记为 *t*-ZrO₂;在持续搅拌 下,将浓氨水逐滴加入到 0.4 mol L⁻¹ 的氧氯化锆 水溶液中至体系 pH 在 9~10,沉淀物在母液中老 化 120 h 后,用乙醇洗涤并离心 10 次以上至无氯离 子检出,将沉淀物在 393 K 干燥 12 h,后于 823 K 温度下焙烧 3 h,得到单斜相二氧化锆,标记为 *m*-ZrO₂.

催化剂的制备:以硝酸镍为前驱物,采用等体积浸渍法浸制备 Ni 负载量为 10% 的 Ni/ZrO₂ 催化剂.催化剂浸渍完成后于 393 K 干燥 3 h,以 *m*-ZrO₂ 为载体制备的催化剂于 673 K 焙烧 3 h,而 以 *t*-ZrO₂ 为载体制备的催化剂分别于 573、673、 773 和 873 K 焙烧 3 h,经 H₂ 还原后制得催化剂,以 *m*-ZrO₂ 为载体的催化剂标记为 Ni/*m*-ZrO₂-673,以 *t*-ZrO₂ 为载体的催化剂标记为 Ni/*t*-ZrO₂-X,X 是以 K 表示的 Ni/*t*-ZrO₂ 催化剂的焙烧温度.

1.2 催化剂的表征

样品的比表面积、孔体积和平均孔径在 Micromeritics ASAP2020 物理吸附仪上测定.测试前,样品 预先在423 K高真空脱气处理5h.测试时,样品在 液氮中冷却至77 K,采用静态吸附法测定样品的吸 脱附等温线从而计算出样品的比表面积和平均孔径.

X 射线衍射(XRD)测试采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射(XRD). Cu K_{α} 辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 2 θ = 10°~80°,扫描 速率 6° · min⁻¹.

H₂-TPR 表征是在自制的程序升温装置上进行的. 将 30 mg (粒径 0.45 ~ 0.28 mm)催化剂置于石 英管中, 通入 5% H₂/N₂混合气, 流量为 20 mL · min⁻¹, 待基线平稳后, 以 10 K · min⁻¹速率程序升 温至 700 K, 用热导池检测器(TCD)检测耗氢量.

原位漫反射红外光谱(in-situ DRIFTS)表征在 Bruker 公司 TENSOR 27 傅里叶变换红外光谱仪上 进行,采用高温原位漫反射样品池,检测器为 MCT.将催化剂粉末(30 mg)研磨后装入原位漫反 射样品池,通入 N₂ 吹扫 30 min;之后于673 K 常压 流动 H₂ 气氛中还原1h;降至室温,通过背景单通 道扫描光谱,之后在流动的 CO 中程序升温,在所 需温度下通过样品单通道扫描光谱,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 128 次.

CO 程序升温表面反应(CO-TPSR)在 Micromeritics Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行.将 0.1g催化剂(粒径 0.45~0.28 mm)置于样品管 中,通入 H₂在一定温度下还原 3 h,然后在 H₂气 氛下降温至 385 和 323 K,分别恒温 30 和 10 min. 在恒温过程中通入 10% CO-90% H₂ 混合气进行吸 附,之后在流动的 Ar 气中以 20 K·min⁻¹ 升温至 973 K.采用质谱仪(HIDEN model QIC-20)在线检 测 CO 加氢产物的生成量.

1.3 催化剂的活性评价

催化剂的 CO 甲烷化活性评价在连续流动的微 反装置上进行,采用 GC-930 型气相色谱仪分析反 应前后 CO 的浓度.催化剂用量为 0.1±0.003 g,粒 径为 0.45~0.28 mm.原料气由氢气和 CO 混合而 成,CO 体积分数(W_{co})为 1%,原料气的气体流速 (V_{gapt})为 30mL·min⁻¹,空速为 20 000 h⁻¹,反应 压力为常压.催化剂反应前经流动的氢气在 673 K 下原位还原 1 h. CO 的转化率 X 按下式计算: X = (1 - $\frac{S'co}{Sco}$)×100%, S'co 为反应后剩余 CO 的峰面 积, Sco 为原料气中 CO 的峰面积.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的评价结果

不同温度时各催化剂的 CO 甲烷化结果列于图 1, 在所考察的温度范围内, 所有催化剂上 CO 均完



图 1 Ni/ZrO₂ 催化剂的评价结果 Fig. 1 Catalytic performance of Ni/ZrO₂ catalysts

全转化为甲烷,未检测到其他副产物的生成.由图 1 可知,各催化剂发生 CO 甲烷化反应的起始温度 均为 393 K,随反应温度的升高,各催化剂的 CO 转 化率均呈明显的上升趋势,但相同温度下,各催化 剂的 CO 转化率明显不同.473 K 时 Ni/m-ZrO₂-673 催化剂的 CO 转化率可达 100%,而相同反应条件 下 Ni/t-ZrO₂-673 催化剂的 CO 转化率仅为 25.5%.恒定反应温度为 473 K 时,随催化剂焙烧温度的升高,Ni/t-ZrO₂ 催化剂的 CO 转化率可升高至 92.7%.同时,由图 1 还可推测,Ni/m-ZrO₂-673 以及 Ni/t-ZrO₂-873、Ni/t-ZrO₂-773、Ni/t-ZrO₂-673 以及 Ni/t-ZrO₂-573 的 T₅₀(CO 转化率为 50%)温度约分别为 445、 454、458、488 和 493 K. 从以上分析不难看出,各 催化剂的 CO 甲烷化活性由高到低的顺序为: Ni/ *m*-ZrO₂-673 > Ni/*t*-ZrO₂-873 > Ni/*t*-ZrO₂-773 > Ni/*t*-ZrO₂-673 > Ni/*t*-ZrO₂-573.

2.2 催化剂的织构性质

各 Ni/ZrO₂ 催化剂的织构数据列于表 1. Ni/m-ZrO₂-673 催化剂的比表面积最高,为 82 m² · g⁻¹, 同时,其孔容和孔径明显高于 Ni/t-ZrO₂ 催化剂. 随 焙烧温度升高,Ni/t-ZrO₂ 催化剂的比表面积略有降 低,而孔容和孔径则逐步增大,分别从 0. 12 cm³ · g⁻¹ 和 10.6 nm 增大至 0. 16 cm³ · g⁻¹ 和 14.5 nm,说 明在高温焙烧过程中催化剂的孔道结构有所烧蚀和 坍塌.

Catalyst	BET Surface Area /(m^2 \cdot $g^{-1})$	Pore Volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average Pore Diameter /nm
Ni/ <i>m</i> -ZrO ₂ -673	82	0.19	17.6
Ni/t-ZrO ₂ -573	59	0.12	10.6
Ni/t-ZrO ₂ -673	57	0.14	11.8
Ni/t-ZrO ₂ -773	55	0.15	13.7
Ni/t-ZrO ₂ -873	52	0.16	14.5

Table 1 Textural properties of Ni/ZrO2 catalysts

2.3 催化剂的 XRD 分析结果

图 2 为各催化剂及相应载体的 XRD 谱图. 由 图可知, m-ZrO₂在 2 θ = 24.25°, 28.08°, 31.32°, 34.64°, 35.20°, 49.20°和 50.10°处出现 m-ZrO₂ 的 特征衍射峰,同时在2θ为30.30°呈现出非常微弱 的 t-ZrO₂ 的特征衍射峰^[7],表明 ZrO₂ 主要以单斜 相存在,同时还有微量的四方相 ZrO,存在. Ni/m-ZrO,-673 催化剂中 ZrO,的衍射峰与其相应载体的 衍射峰一致,表明在该催化剂制备过程中 ZrO,载 体保持了原有晶型,未发生晶型转变. t-ZrO₂ 在 2 θ = 30.30°, 35.18°, 50.56°和 60.04°处均出现 了 t-ZrO, 的特征衍射峰, 未观察到 m-ZrO, 的特征 衍射峰, 说明 ZrO, 以纯四方晶型存在. 不同温度焙 烧的 Ni/t-ZrO, 催化剂的 XRD 谱图中, ZrO, 载体的 衍射峰有明显区别. 经 573 与 673 K 焙烧的催化剂 中 ZrO₂ 载体仅以四方相存在, 而当焙烧温度升高 到 773 K 时, Ni/t-ZrO₂-773 催化剂在 2θ=28.08°和 31.32°处出现微弱的 m-ZrO, 的特征衍射峰, 随着 焙烧温度的继续升高,Ni/t-ZrO2-873催化剂上m-





ZrO₂的特征衍射峰明显增强.Li 等^[8]关于 ZrO₂ 由 四方相向单斜相晶相演变过程的研究表明,在热处 理过程中,四方相 ZrO₂ 表面和体相的相变是不同 步的,单斜相首先在四方相 ZrO₂ 晶粒的表面形成, 接着发展到体相.尤其是当相变仅发生在表面时, XRD 获得的晶型结构信息仍是四方相.本文中 Ni/ *t*-ZrO₂-873 催化剂中呈现出明显的单斜相 ZrO₂ 衍射 峰.基于这一认识,我们推测在该温度时,催化剂 表面的 *t*-ZrO₂ 已完全转变为 *m*-ZrO₂.

除载体的特征衍射峰外,各催化剂均在 2 θ 为 44.5°处呈现清晰的金属 Ni(111)晶面的特征衍射 峰^[9-10].根据 Scherrer 公式计算得到 Ni/*m*-ZrO₂-673 催化剂中活性金属 Ni 的晶粒尺寸为 12.6 nm. 随焙烧温度升高, Ni/*t*-ZrO₂ 催化剂中 Ni(111)晶面 特征衍射峰逐渐变得尖锐,其晶粒尺寸由 573 K 的 19.9 nm 逐渐增大至 873 K 的 24.2 nm,表明随热 处理温度升高,活性金属 Ni 物种有所聚集.结合催 化剂评价结果,具有较大金属 Ni 晶粒的 Ni/*t*-ZrO₂-773 与 Ni/*t*-ZrO₂-873 催化剂的 CO 甲烷化活性明显 高于 Ni/*t*-ZrO₂-573 与 Ni/*t*-ZrO₂-673 催化剂.表明 在相同 Ni 负载量的条件下,影响 Ni/ZrO₂ 催化剂 CO 甲烷化活性的主要因素是 ZrO₂ 载体的晶型.

2.4 催化剂的 H₂-TPR 结果

Ni/ZrO2 催化剂的 H2-TPR 谱图如图 3 所示, Liu 等^[9]研究表明 ZrO, 载体的还原温度高于 900 K,因此图3中催化剂的耗氢峰均应归属为 NiO 的 还原. NiO 在还原为金属 Ni 的过程中没有中间态, H₂-TPR 谱图中不同温度的耗氢峰可归属为不同存 在形态 NiO 的还原^[11]. 从图 3 中可以看出, Ni/m-ZrO2-673 催化剂的耗氢峰从 600 K 开始至 790 K 结 束,由 624、656 与 732 K 3 个互相重叠的耗氢峰组 成,分别对应于较小粒径的 NiO、体相 NiO 及与 m-ZrO₂载体有强相互作用的 NiO 的还原峰^[12].而 Ni/t-ZrO2-673 催化剂则是由 630 和 656 K 互相重叠 的两个耗氢峰和位于777 K的肩峰组成. 根据已有 的文献报道^[13-14],催化剂中低温还原峰温的高低 与催化剂表面 NiO 晶粒大小有关, NiO 晶粒越小, 其愈易与 H₂ 接触, 低温还原峰温就越低. 从上述 两催化剂耗氢峰数据的对比不难看出,Ni/m-ZrO₂-673 催化剂的起始还原温度和小晶粒 NiO 的还原温 度均明显低于 Ni/t-ZrO2-673 催化剂, 且该还原峰 相对 Ni/t-ZrO₂-673 催化剂较为独立, 表明小晶粒 NiO 在 Ni/m-ZrO₂-673 催化剂表面分布较集中, 而 在 Ni/t-ZrO₂-673 催化剂上呈梯度分布,从而形成 了 Ni/m-ZrO₂-673 催化剂上 624 K 的较为独立的还 原峰和 Ni/t-ZrO₂-673 催化剂上 630 K 的肩峰.



Fig. 3 H2-TPR profiles of Ni/ZrO2 catalysts

2.5 催化剂的 CO-TPSR 谱图

我们采用 CO 为探针分子, 研究 CO 在 Ni/ZrO₂ 催化剂表面的程序升温反应行为. 图 4 为 Ni/ZrO₂ 催化剂的 CO-TPSR 谱图, CO 在氢气氛中加氢产物 为 CH₄, 未检测到其他副产物生成. 从图 4 中可以 看出, Ni/*t*-ZrO₂-673 催化剂在 460 K 呈现一个不对 称的甲烷峰, 而 Ni/*m*-ZrO₂-673 催化剂在 460 K 呈 现一个大的甲烷峰, 同时在 500 K 左右出现了一个 小的甲烷肩峰, 该高温峰可归属为 CO 溢流到 *m*-ZrO₂ 载 体 上 形 成 的 Zr-OCH₃ 物 种 的 甲 烷 峰^[15-16]. 通过两催化剂CH₄峰的对比, 不难发现,



图 4 Ni/ZrO₂ 催化剂样品的 CO-TPSR 谱 Fig. 4 CO-TPSR profiles of Ni/ZrO₂ catalysts

Ni/m-ZrO₂-673 催化剂表面具有较多的 CO 甲烷化 活性位点,同时受其表面性质的影响在该催化剂表 面形成了 Zr-OCH₃ 物种.

2.6 Ni/ZrO₂ 表面吸附 CO 及 CO-H₂ 的表征

为深入理解 ZrO₂ 晶型对 Ni/ZrO₂ 催化剂 CO 甲 烷化性能影响的本质,考察了催化剂吸附 CO 以及 CO-H₂ 的 In-situ DRIFTS 行为. 图 5(a)为催化剂吸 附 CO 的 In-situ DRIFTS 图谱, Ni/*m*-ZrO₂-673 和 Ni/*t*-ZrO₂-673 催化剂均在 2 172、2 117 cm⁻¹ 处呈现 气相 CO, 2 058 cm⁻¹ 处呈现线式 Ni-CO 的红外特征 吸收峰^[17],同时在 2 359 cm⁻¹ 和 2 341 cm⁻¹ 处呈 现弱的由 CO 发生歧化反应生成 CO₂ 的特征吸收 峰. Ni/*t*-ZrO₂-673 催化剂上线式吸附 CO 的特征吸 收峰强于 Ni/*m*-ZrO₂-673 催化剂,而 CO₂ 的特征吸 收峰则明显弱于 Ni/*m*-ZrO₂-673 催化剂. 这是由于 Ni/ZrO₂ 催化剂表面存在较多的配位不饱和 Zr⁴⁺, 而 Ni/*m*-ZrO₂-673 催化剂表面存在较多的配位不饱 和 O²碱性中心以及配位不饱和 Zr⁴⁺-O²酸碱中心所 致^[18-19].

进一步共吸附 CO-H, 的 In-situ DRIFTS 谱图 (图5(b))中两催化剂位于2176和2115 cm⁻¹ 处 气相 CO 的红外吸收峰非常微弱,同时在 3 015 cm^{-1} 处出现明显的 CH₄ 的特征吸收峰, 这表明在 该温度下 CO 发生反应生成了目标产物 CH4. 此外, Ni/m-ZrO₂-673 催化剂在 2 052、1 892 cm⁻¹, 以及 2881 cm^{-1} 处出现新物种的特征吸收峰, 而 Ni/t-ZrO₂-673 催化剂并未出现上述吸收峰,这可能是两 催化剂 CO 甲烷化活性差距大的主要原因. 根据文 献报道^[4,20], 2052和1892 cm⁻¹ 处的红外吸收峰 可归属为 CO 甲烷化中间物种羰基氢化物, 2 881 cm⁻¹ 处的吸收峰则是由 Zr-OCH, 物种引起. 我们推 测 Ni/m-ZrO₂-673 表面存在较多的配位不饱和 O²⁻ 碱性中心, 使得 H 键容易发生断裂, H 的给电子作 用使得 Ni 中心对 CO 分子的反键 π轨道反馈电子 的能力增强,从而增强 Ni-C 键, 削弱 C-O 键, 生成了羰基氢化物^[20].而 Zr-OCH,物种的生成是 由于 m-ZrO, 载体表面存在较多的配位不饱和 Zr⁴⁺-O²⁻酸碱中心所致^[4,18-19].





结合 CO-TPSR 表征数据,我们认为 *t*-ZrO₂ 表 面以配位不饱和 Zr⁴⁺中心, CO 主要以线式吸附于 Ni/*t*-ZrO₂-673 催化剂表面.*m*-ZrO₂ 表面存在较多 的配位不饱和 O²⁻中心和配位不饱和 Zr⁴⁺-O²⁻酸碱中 心,配位不饱和 O²⁻中心可与活性金属 Ni 形成协同 作用促使 CO 在该催化剂表面转化为 CO 甲烷化的 中间产物——羰基氢化物,而配位不饱和 Zr⁴⁺-O²⁻ 酸碱中心则与活性金属 Ni 协同作用生成 Zr-OCH₃ 物种. 在活性金属 Ni、配位不饱和 O²⁻中心以及配 位不饱和 Zr⁴⁺-O²⁻酸碱中心的共同作用下 Ni/m-ZrO₂-673 催化剂表现出高的 CO 吸附量和高的 CO 甲烷化活性.

3 结 论

ZrO₂ 晶型对 Ni/ZrO₂ 催化剂 CO 甲烷化性能有 重要影响. *t*-ZrO₂ 表面以配位不饱和 Zr⁴⁺中心, CO 以线式吸附于 Ni/t-ZrO₂-673 催化剂表面. *m*-ZrO₂ 表面存在较多的配位不饱和 O²⁻中心和配位不饱和 Zr⁴⁺-O²⁻酸碱中心, 配位不饱和 O²⁻中心可与活性金 属 Ni 形成协同作用促使 CO 在该催化剂表面转化 为 CO 甲烷化的中间产物——羰基氢化物, 而配位 不饱和 Zr⁴⁺-O²⁻酸碱中心则与活性金属 Ni 协同作用 生成 Zr-OCH₃ 物种. 在活性金属 Ni、配位不饱和 O²⁻中心以及配位不饱和 Zr⁴⁺-O²⁻酸碱中心的共同作 用下 Ni/*m*-ZrO₂-673 催化剂表现出高的 CO 吸附量 和高的 CO 甲烷化活性.

参考文献:

- Li Feng-mei (李凤梅), Wang Yong-zhao (王永钊), Zhang Zhuo(张卓), et al. Promoting effects of Ce promoter on catalytic activity of Ni/SiO₂ catalyst for CO methantion (Ce 助剂对 Ni/SiO₂ 催化剂 CO 甲烷化活性 的促进作用) [J]. Industrial Catalysis (工业催化), 2011, 19(11): 70-74.
- [2] Vannice M A. The catalytic synthesis of hydroocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals(V): the catalytic behavior of silica- supported metals [J]. *Journal of Catalysis*, 1977, 50(2): 228–236.
- [3] Takenaka S, Shimizu T, Otsuka K. Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29 (10): 1065-1073.
- [4] Ma Z Y, Yang C, Wei W, et al. Catalytic performance of copper supported on zirconia polymorphs for CO hydrogenation [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 231: 75-81.
- [5] Rhodes M D, Bell A T. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts part I steady-state studies [J]. Journal of Catalysis, 2005, 233: 198–209.
- [6] Rhodes M D, Pokrovski K A, Bell A T, et al. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts part II transient-response infrared studies [J]. Journal of Catalysis, 2005, 233: 210–220.
- [7] Liu Q H, Dong X F, Mo X M, 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.
- [8] Li M, Feng Z, Xiong G, et al. Phase transformation in the surface region of zirconia detected by UV raman spec-

troscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105; 8107-8111.

- [9] Xiong Jun (熊峻), Chen Ji-xiang (陈吉祥), Zhang Jiyan (张继炎), et al. Influence of Ni loading on properties of Ni/TiO₂ catalyst for hydrogenation of *o*-chloronitrobenzene to *o*-chloroaniline (镍负载量对邻氯硝基苯加 氢制邻氯苯胺 Ni/TiO₂ 催化剂性能的影响)[J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2006, 27(7): 579-584.
- [10] Wang Hai-tang (王海棠), Zhu Yin-hua (朱银华), Yang Zhu-hong (杨祝红), et al. p-Nitrophenol hydrogenation over a novel Ni/TiO₂ catalyst (新型 Ni/TiO₂ 催 化剂用于对硝基苯酚催化加氢) [J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2009, **30**(5): 414-420.
- [11] Jing Q S, Zheng X M. Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over ZrO₂-modified Ni/SiO₂ catalysts using fluidized-bed reactor [J]. *Ener*gy, 2006, **31**: 2184-2192.
- Seo J G, Youn M H, Song I K. Effect of SiO₂-ZrO₂ supports prepared by a grafting method on hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas over Ni/SiO₂-ZrO₂ catalysts [J]. Journal of Power Sources, 2007, 168: 251-257.
- [13] Liu Ying-xin (刘迎新), Chen Ji-xiang (陈吉祥), Zhang Ji-yan (张继炎). Liquid-phase hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine over silica-supported nickel catalyst (NiPSiO₂ 催化剂上间二硝基苯 液相加氢制间苯二胺) [J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2003, 24(3): 224-228.
- [14] Yin Hong-wei(尹红伟), Chen Ji-xiang(陈吉祥), Zhang Ji-yan(张继炎). Effects of calcination and reduction temperature on catalytic performance of Ni/TiO₂ catalyst for hydrogenation of *p*-nitrophenol to *p*-animophenol(焙烧及还原温度对对硝基苯酚加氢合成对氨基 苯酚 Ni/TiO₂ 催化剂性能的影响)[J]. Chinese Journal of Catalysis (催化学报), 2005, **28**(5): 435-440.
- [15] Glugla P G, Bailey K M, Falconer J L, et al. Isotopic identification of surface site transfer on Ni/AI₂O₃ Catalysts[J]. Journal of Chemical Physics, 1988, 92: 4474-4478.
- [16] Chen B, Falconer J L, Bailey K M, et al. Methanation sites on a low loading Ni/Al₂O₃ catalyst [J]. Applied Catalysis, 1990, 66: 283-300.
- [17] Wang Ning (王宁), Sun Zi-jin (孙自瑾), Wang Yong-zhao (王永钊), et al. Preparation of bimetallic Ni-Fe/γ-Al₂O₃ catalyst and its activity for CO methanation (Ni-Fe/γ-Al₂O₃ 双金属催化剂的制备及其 CO 甲

烷化性能研究) [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2011, **39**(3): 219-223.

- [18] Li M, Feng Z, Xiong G, et al. Phase transformation in the surface region of zirconia detected by UV raman spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105: 8107-8111.
- [19] He D P, Ding Y J, Luo H Y, et al. Afects of zrconia pase on the snthesis of higher acohols over zirconia and modified zirconia [J]. Journal of Molecular Catalysis A:

Chemical, 2004, 208: 267-271.

[20] Wu Rui-fang (武瑞芳), Zhang Yin (张因), Wang Yong-zhao (王永钊), et al. Effect of ZrO₂ promoter on the catalytic activity for CO methanation and its adsorption performance of the Ni/SiO₂ catalyst (ZrO₂ 助剂对 Ni/SiO₂ 催化剂 CO 甲烷化催化活性及其吸附性能的 影响)[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报), 2009, **37**(5): 578-582.

Effect of ZrO₂ Polymorphs on Catalytic Performance of Ni/ZrO₂ Catalysts for CO Methanation

ZHANG Yan-xin, ZHANG Yin, ZHAO Yong-xiang*

(Engineering Research Center of Ministry of Education for Fine Chemicals, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The catalytic activities for CO methanation of the Ni/*m*-ZrO₂ catalyst and Ni/*t*-ZrO₂ catalysts calcined at different temperatures were investigated by a continuous flowing microreactor apparatus. All the catalysts were characterized by N₂ physical adsorption-desorption, H₂-TPR, XRD, CO-TPSR and In-situ DRIFTS. Under the reaction conditions: CO 1% , GHSV 5 000 h⁻¹ and an atmosphere pressure, the T_{50%} temperature for Ni/*m*-ZrO₂-673 and Ni/*t*-ZrO₂-673 catalyst was 445 K and 488 K, respectively. The catalytic activity for CO methanation of Ni/*m*-ZrO₂-673 catalyst is much higher than that of the Ni/*t*-ZrO₂-673 catalyst. As the calcination temperature increased, the catalytic activity of Ni/*t*-ZrO₂ catalyst was significantly increased. Further characterization demonstrated that the reason for this phenomenon resided that the surface *t*-ZrO₂ of Ni/*t*-ZrO₂ catalyst convert to *m*-ZrO₂ during the heat treatment. Due to *m*-ZrO₂ has more unsaturated coordinatively O²⁻ basic centers and coordinated unsaturated Zr⁴⁺-O²⁻ acid-base centers, Ni/*m*-ZrO₂ catalyst exhibited higher catalytic activity for CO methanation.

Key words: m-ZrO2; t-ZrO2; nickel-based catalyst; ZrO2 polymorph; CO methanation