

可控氧化锌纳米结构的制备及其反应吸附脱硫性能研究

邵 河,王海彦*,康 蕾

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,辽宁抚顺 113001)

摘要:采用水热法合成了氧化锌纳米微结构,通过改变锌盐种类考察其对氧化锌形貌的影响,并用等体积浸渍法在氧化锌上负载金属 Ni,制备反应吸附脱硫剂,以正庚烷-噻吩为模拟汽油并在固定床反应器装置上评价反应吸附脱硫性能。通过 X 射线衍射(XRD)、N₂ 吸附-脱附(BET)、扫描电镜(SEM)等方法对该催化剂进行表征。研究表明,不同锌盐可导致不同的 ZnO 表面形貌,从而影响脱硫性能。在 320℃、0.6 MPa、空速 4 h⁻¹ 条件下,以醋酸锌为锌源所制备的脱硫剂的脱硫率最高可达 97.5%,并具有良好的稳定性。

关键词:水热法;锌盐;纳米 ZnO;反应吸附脱硫

中图分类号:TB383

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)04-0114-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.04.026

Preparation of zinc oxide with controllable nanostructures and its desulfurization performance by reactive adsorption

SHAO He, WANG Hai-yan*, KANG Lei

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Zinc oxide nanoparticles are synthesized by hydrothermal method and the effect of zinc salt on the morphology of zinc oxide is investigated by adding different kinds of zinc salts in the synthesis. Through equal volume impregnation method, Ni is loaded on zinc oxide to prepare catalyst as a desulfurization agent in the way of reaction adsorption. The desulfurization performance of prepared catalyst is evaluated in a fixed bed reactor by using *n*-heptane-thiophene as simulated gasoline. This catalyst is characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption desorption (BET), scanning electron microscopy (SEM) and other measurements. It is found that different zinc salts can lead to different morphologies of ZnO surface, thereby affecting the desulfurization performance. At 320℃, 0.6 MPa and 4 h⁻¹ of space velocity, the desulfurization efficiency over the catalyst made from zinc acetate is the highest, reaching 97.5%, with good stability.

Key words: hydrothermal method; zinc salt; nano ZnO; desulfurization by reactive adsorption

随着车用燃料用量的增加,由含硫化合物导致的环境污染越来越严重,降低汽油和柴油中硫的质量分数是改善空气质量的一个重要手段,传统的加氢脱硫主要采用氧化铝和二氧化硅负载的钴或镍钼催化剂,虽然在降低硫质量分数方面得到显著的改善,但仍然难以实现完全无硫燃料^[1],这主要是由于存在空间位阻的噻吩类硫化物反应慢^[2]。纳米 ZnO 以其优异的表面效应与体积效应在催化剂领域备受关注,常用的制备方法有磁控溅射^[3]、电化学沉积^[4-7]、化学汽相淀积^[8]、溶胶-凝胶^[9-10]、溶剂热法^[11]和晶体生长水热法^[12-13]。水热法等化学法由于形貌控制好、化学计量控制好、易扩展、低成本等特点,被广泛应用于合成氧化锌纳米结构^[14-15]。该

方法的主要优点是利用廉价的水体系以简单的方式生产不同类型的高质量结构。研究表明,通过化学方法可以得到各种各样的 ZnO 纳米结构的形貌,包括 ZnO 球^[16]、纳米线^[17]、纳米胶囊^[18]、纳米管^[19]、纳米棒等^[20]。

笔者采用水热法制备了纳米 ZnO,通过控制加入锌盐的种类制备具有不同表面形貌的纳米 ZnO,并通过反应吸附脱硫评价不同形貌对脱硫率的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

硝酸锌、醋酸锌、氯化锌、硫酸锌、聚乙二醇-

收稿日期:2017-09-13

基金项目:辽宁省自然科学基金(20145250000079)

作者简介:邵河(1989-),男,在读研究生,主要从事清洁燃料研究,shhs2118@163.com;王海彦(1962-),男,博士,教授,研究方向为清洁燃料,通讯联系人,klk811003@163.com。

20000、氢氧化钠、正庚烷,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;硝酸镍,分析纯,天津市光复科技发展有限公司生产;噻吩,化学纯,连云港宏业精细化工有限公司生产。

1.2 ZnO 纳米线的制备

将 3.6 g 锌盐加入装有 150 mL 去离子水的烧杯中,搅拌溶解后加入 4.2 g 表面活性剂聚乙二醇-20000,继续搅拌 2 h,再加入 6 g 氢氧化钠,持续搅拌 7 h,至全部溶解。将上述溶液倒入含聚乙烯四氟内衬的不锈钢高温高压反应釜里,置于真空干燥箱中,于 120℃ 下晶化 12 h,取出内衬常温冷却后,倒出上清液,留下白色沉淀物依次经抽滤、洗涤、干燥,得到白色粉末,即纳米 ZnO。改变锌盐种类重复上述合成过程,ZnO 纳米依次命名为硝酸锌/ZnO-a,硫酸锌/ZnO-b,醋酸锌/ZnO-c,氯化锌/ZnO-d。

1.3 Ni/ZnO 催化剂的制备

将硝酸镍作为活性组分的前驱体盐溶解到离子水中,采用饱和浸渍法负载到不同的纳米 ZnO 载体上,经焙烧、浸渍、再焙烧等过程处理后,得到 Ni/ZnO 吸附剂,使 NiO 质量占吸附剂总质量的 5%。压片并筛选出粒径为 20~40 目颗粒,即得脱硫吸附剂。分别基于 ZnO-a、ZnO-b、ZnO-c、ZnO-d 纳米载体,制得的 Ni/ZnO 催化剂依次命名为 Ni/ZnO-a、Ni/ZnO-b、Ni/ZnO-c、Ni/ZnO-d。

1.4 Ni/ZnO 催化剂反应吸附脱硫性能评价

将筛出的 20~40 目 Ni/ZnO 吸附剂装入体积为 80 mL 固定床反应管中(催化剂填装 10 mL),在 400℃、0.4 MPa、氢气流量为 30 mL/min 的条件下原位还原 5 h。以硫质量浓度为 150 mg/L 正庚烷/噻吩模拟油为原料,在进料空速为 4 h⁻¹,反应压力为 0.6 MPa,反应温度为 320℃ 的条件下进行 Ni/ZnO 催化剂的反应吸附脱硫评价实验。

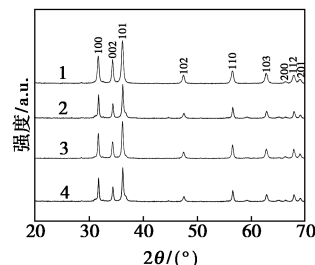
1.5 分析表征

采用日本理学公司制造的 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(XRD)表征 ZnO 纳米线的晶相结构,Cu-Kα 辐射(λ 为 0.154 06 nm),管电压 40 kV,管电流 100 mA。采用日本日立公司制造的 8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察 ZnO 纳米线的微观形貌。采用美国 Micromeritics 公司制造的 ASAP-2010 型吸附仪测定 Ni/ZnO 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线,用 BET 法计算比表面积,BJH 法计算孔容和孔径分布。采用华东分析仪器厂制造的 DL-2B 型微库仑测硫仪分析油品硫含量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 衍射分析

4 种锌盐制备的纳米 ZnO 的 XRD 谱图如图 1 所示。



1—Zn(NO₃)₂·6H₂O; 2—ZnSO₄·7H₂O;
3—Zn(CH₃COO)₂·2H₂O; 4—ZnCl₂

图 1 不同锌盐制备的纳米 ZnO XRD 谱图

由图 1 可以看出,在 $2\theta = 31.2$ 、 35.0 、 36.4 、 47.6 、 57.0 、 62.9 、 66.5 、 68.0 、 69.1° 处均出现衍射峰,与卡片对比(JCPDS, No. 36-1451)均属于标准的六方氧化锌纤锌矿。表明所制备的产物为氧化锌相。该谱图无其他杂峰出现,说明制备的 ZnO 结晶性好、纯度较高。所有的峰都有很好的分辨力和很强的尖锐度,表明氧化锌的微晶尺寸相当大。氧化锌纳米结构具有相似的 XRD 图谱,但其相对峰值强度存在差异。较强的(101)和(100)衍射峰表明,(101)和(100)是 ZnO 纳米结构的优选生长方向。

2.2 ZnO 纳米结构的 SEM 图像

不同锌盐所制备的纳米 ZnO 的扫描电镜图如图 2 所示。

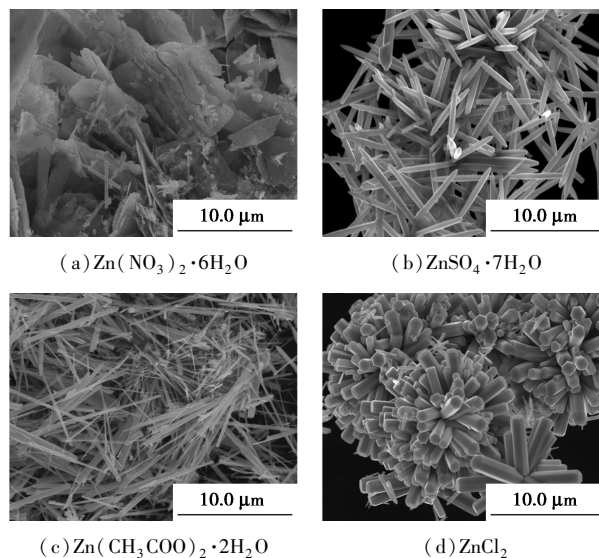


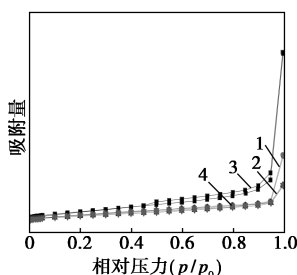
图 2 不同锌盐制备的纳米 ZnO 的 SEM 图

由图 2(a)可以看出,由 Zn(NO₃)₂·6H₂O 为锌

源制备的纳米 ZnO 的形貌多为片状结构,且表面较为粗糙,相对其他几种厚度较薄。由图 2(b)可以看出,由 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 作锌源制备的纳米 ZnO 的形貌为针形棒状结构,表面较为光滑,无其他任何杂质,均匀度较好。由图 2(c)可以看出,由 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 作锌源制备的纳米 ZnO 的形貌为纳米线,长径比较大,表面较为光滑,堆积密集。由图 2(d)可以看出,由 $ZnCl_2$ 为锌源制备的 ZnO 的形貌为呈花簇状生长的六边形短棒,表面光滑,均匀度较好,但其长径比较小。

2.3 Ni/ZnO 吸附剂的 BET 分析

不同锌源条件下制备 Ni/ZnO 吸附剂的 N_2 等温脱附-吸附曲线如图 3 所示,其比表面积如表 1 所示。



1— $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 2— $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$;
3— $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; 4— $ZnCl_2$

图 3 不同锌源制备吸附剂的 N_2 吸附-脱附等温线

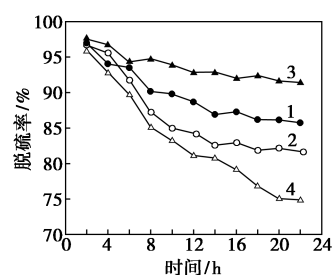
表 1 不同锌源制备 Ni/ZnO 吸附剂的比表面积

| 锌盐 | 比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$) |
|-----------------------------|-----------------------------|
| $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 41.36 |
| $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 35.42 |
| $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ | 43.78 |
| $ZnCl_2$ | 28.53 |

由图 3 可以看出,曲线应为 IV 型曲线,为工业上典型的等温吸附-脱附曲线。由表 1 可以看出,由于锌源的不同进而导致了表面形貌的差异,其最终结果导致所制备的脱硫吸附剂吸附比表面积的差异。这是由于加入不同锌源所带来的阴离子不同造成的,由于阴离子的加入,导致反应体系内反应环境的改变,导致 ZnO 各晶面生长速度的不同,造成表面形貌的差异。

2.4 Ni/ZnO 吸附剂性能评价

在 $320^\circ C$ 、0.6 MPa、空速 $4 h^{-1}$ 条件下,不同锌盐所制备的脱硫吸附剂的脱硫性能曲线如图 4 所示。



1— $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 2— $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$;
3— $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; 4— $ZnCl_2$

图 4 不同锌盐制备的吸附剂的脱硫性能

由图 4 可以看出,吸附剂在反应进行到 12 h 左右时活性基本达到稳定,以醋酸锌为锌源的吸附剂脱硫率最高可达 97.5%,随着反应的进行脱硫率略有下降,但仍可达到 90% 以上,并具有较好的稳定性。以硝酸锌、硫酸锌、氯化锌为锌盐的吸附剂脱硫率在初始时均有着较高脱硫率,但随着反应的进行脱硫率下降较大,至稳定时脱硫率分别为 85%、82%、75%,这是由于随着反应的进行,吸附剂的结构发生变化,部分骨架坍塌造成有效吸附面积的减少,导致脱硫率下降。

2.5 反应后 Ni/ZnO 吸附剂纳米结构的 SEM 图像

反应后不同锌盐制备的纳米 ZnO 吸附剂形貌如图 5 所示。

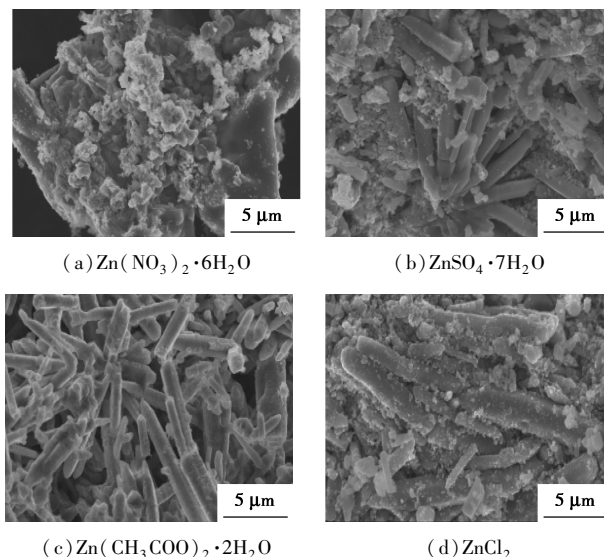


图 5 反应后不同锌盐制备的纳米 ZnO 吸附剂形貌图

由图 5 可以看出,4 种锌盐为锌源所制备的脱硫吸附剂在反应后其形貌均发生了一定的变化,由图 5(a)可以看出,经反应后大部分出现团聚烧结,有效吸附面积减小,从而导致脱硫率降低。由图 5(b)可以看出,吸附剂较新鲜吸附剂相比大部分断

裂、板结并聚集在一起,导致该吸附剂在反应进行一段时间后脱硫率下降较大,与图4脱硫曲线结果一致。由图5(c)可以看出,反应后形貌较新鲜吸附剂变化较小,其纳米线状结构为深度脱硫过程中有机硫化物与镍活性位集群的相互作用提供了一种更容易扩散的途径^[21],并起到骨架支撑作用,使该吸附剂能够保证较高的脱硫活性和稳定性。由图5(d)可以看出,该吸附剂也不同程度地出现了烧结断裂现象,由此可知,有效接触面积是保证吸附剂达到较高吸附活性的重要原因^[22-23]。

3 结论

通过简单易行的水热法,以 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 锌盐可以成功制备 ZnO 纳米微结构。研究表明,不同的锌盐可以制备完全不同形貌的 ZnO。XRD 图谱与标准衍射图谱吻合良好,表明样品具有多晶性和六方纤锌矿结构。其中以醋酸锌为锌盐制备的纳米线 ZnO 具有较高的比表面积 ($43.78 \text{ m}^2/\text{g}$),在 320°C 、 0.6 MPa 、空速 4 h^{-1} 条件下具有较高的脱硫活性(最高可达 97.5%),并且有着较好稳定性(反应进行至 22 h 仍可达 90%以上)。

参考文献

- [1] Petzold F G, Jasinski J, Clark E L, *et al.* Nickel supported on Zinc Oxide nanowires as advanced hydrodesulfurization catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2012, 198(1): 219-227.
- [2] 李维华, 张文慧, 汤效平, 等. 氧化锌的脱硫性能及其在工业中的应用[J]. *齐鲁石油化工*, 2004, 32(2): 100-102.
- [3] Liu Y, Liu H N, Yu Y, *et al.* Structural and optical properties of ZnO thin films with heavy Cu-doping prepared by magnetron co-sputtering[J]. *Mater Lett*, 2015, 143: 319-321.
- [4] Liang W T, Li W P, Chen H N, *et al.* Exploiting electrodeposited flower-like $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nanosheets as precursor for porous ZnO nanosheets[J]. *Electrochim Acta*, 2015, 156: 171-178.
- [5] Yang J, Wang X, Jiang T, *et al.* Controllable preparation, growth mechanism and the properties research of ZnO nanocrystal[J]. *Superlattices & Microstructures*, 2014, 72(4): 91-101.
- [6] Huang Y, Sarkar D K, Chen X G. Superhydrophobic nanostructured ZnO thin films on aluminum alloy substrates by electrophoretic deposition process[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 327: 327-334.
- [7] Yang J, Wang Y, Jiang T, *et al.* ZnO/ Er_2O_3 , core-shell nanorod arrays: Synthesis, properties and growth mechanism [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 325: 117-123.
- [8] Hang T T X, Dung N T, Truc T A, *et al.* Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of polyurethane coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015, 79: 68-74.
- [9] Boudjouan F, Chelouche A, Touam T, *et al.* Effects of stabilizer ratio on photoluminescence properties of sol-gel ZnO nano-structured thin films[J]. *Journal of Luminescence*, 2015, 158: 32-37.
- [10] Georgakopoulos T, Todorova N, Pomoni K, *et al.* On the transient photoconductivity behavior of sol-gel TiO_2/ZnO composite thin films[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2015, 410: 135-141.
- [11] Xu G, Wang X L, Liu G Z. Facile solvothermal synthesis of abnormal growth of one-dimensional ZnO nanostructures by ring-opening reaction of polyvinylpyrrolidone [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 329: 137-142.
- [12] Li J, Sun Q, Jin C, *et al.* Comprehensive studies of the hydrothermal growth of ZnO nanocrystals on the surface of bamboo[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(1): 921-929.
- [13] Wang Y, Yang J, Li Y, *et al.* Controllable preparation of ZnO nanostructure using hydrothermal-electrodeposited method and its properties[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2015, 153: 266-273.
- [14] Wang J, Ma P, Xiang L. Effects of NaOH on formation of ZnO nanorods from $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ [J]. *Materials Letters*, 2015, 141: 118-121.
- [15] San X, Wang G, Liang B, *et al.* Catalyst-free growth of one-dimensional ZnO nanostructures on SiO_2 , substrate and in situ investigation of their H_2 , sensing properties[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2015, 622(5): 73-78.
- [16] Pandey P, Kurchania R, Haque F Z. Controlled hydrothermal synthesis, structural and optical analysis of nanometer-sized ZnO spheres[J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2015, 126(2): 301-303.
- [17] Yousefi R, Zak A K. Growth and characterization of ZnO nanowires grown on the Si(111) and Si(100) substrates; Optical properties and biaxial stress of nanowires[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2011, 14(2): 170-174.
- [18] Mai M, Patra D. Modifying emission of ZnO nanoparticles in ZnO interceded polymer based hierarchical ordered nanocapsules [J]. *Materials Letters*, 2015, 143(143): 135-139.
- [19] Lu H, Zheng F, Guo M, *et al.* One-step electrodeposition of single-crystal ZnO nanotube arrays and their optical properties[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2014, 588(5): 217-221.
- [20] Wang Y, Yang J, Kong J, *et al.* Synthesis of radial-like ZnO structure by hydrothermal method with $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ as zinc sources[J]. *Crystal Research & Technology*, 2015, 50(5): 414-419.
- [21] Gupta M, He J, Nguyen T, *et al.* Nanowire catalysts for ultra-deep hydro-desulfurization and aromatic hydrogenation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 246-254.
- [22] Garces H F, Espinal A E, Suib S L. Tunable shape microwave synthesis of Zinc Oxide nanospheres and their desulfurization performance compared with nanorods and platelet-like morphologies for the removal of hydrogen sulfide[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(15): 8465-8474.
- [23] Guo L F, Pan K L, Lee H M, *et al.* High-temperature gaseous H_2S removal by Zn-Mn-based sorbent [J]. *Chemistry Research, Industrial and Engineering*, 2015, 54(44): 11040-11047. ■