

二硫化镍亚微米空心球的制备与加氢脱硫性能研究

李尧, 喻艇, 毛艳红, 王海彦, 魏民*

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

摘要:以乙酸镍($\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)和硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)为原料,采用水热合成法合成了亚微米级 NiS_2 空心球。利用XRD、SEM、EDS等手段对 NiS_2 空心球进行了表征,考察了合成温度、时间等条件对 NiS_2 性质的影响。在微型固定床反应装置上对 NiS_2 催化剂加氢脱硫的活性进行评价。结果表明,在反应温度为 160°C ,反应时间为4 h的条件下,得到最佳的 NiS_2 空心球形貌和结构,此时, NiS_2 空心球对二苯并噻吩加氢脱硫有较高的催化活性,脱硫率达到94.37%。

关键词: NiS_2 ; 空心球; 水热合成; 二苯并噻吩; 加氢脱硫

中图分类号: TQ138.1+3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0119-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.029

Preparation and hydrodesulfurization performance of NiS_2 submicron hollow spheres

LI Yao, YU Ting, MAO Yan-hong, WANG Hai-yan, WEI Min*

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

Abstract: Submicron NiS_2 hollow spheres is synthesized through hydrothermal synthesis method by using nickel acetate ($\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and sodium thiosulfate ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) as raw materials. XRD, SEM and EDS techniques are used to characterize the catalysts. The effects of reaction temperature, reaction time and other conditions on the catalytic performance of catalysts are studied. The hydrodesulfurization activity of NiS_2 catalyst is evaluated on the micro-fixed bed reactor. The best NiS_2 hollow sphere morphology and structure can be obtained with 160°C of the reaction temperature and 4 hours of reaction time. Under this condition, NiS_2 hollow sphere has a higher catalytic activity for DBT hydrodesulfurization. The desulfurization rate can reach 94.37%.

Key words: NiS_2 ; hollow spheres; hydrothermal synthesis method; DBT; hydrodesulfurization

随着环保法规对车用燃料硫质量分数的要求日趋严格,油品深度加氢脱硫催化剂的开发受到广泛关注^[1-2],非负载型硫化态催化剂成为研究热点^[3-4]。然而非负载型加氢脱硫催化剂由于比表面积小、孔径小和成本高,应用受到限制^[5-6]。 NiS_2 亚微米空心球具有较高的比表面积、较好的通透性和独特的表面特性,在加氢脱硫方面具有良好的应用前景^[7]。

目前关于 NiS_2 亚微米空心球合成特别是其深度加氢脱硫中的应用研究较少。王敏等^[8]以 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在 150°C 的水热条件下制备了直径为 $2\ \mu\text{m}$,壁厚为 $100\ \text{nm}$ 的 NiS_2 空心微球。Huang等^[9]采用单质硫对 NiO 进行原位硫化的方法,在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 条件下得到了条状 NiS_2 ,

该方法虽然可以制备 NiS_2 ,但也产生了杂质 NiS 。Wang等^[10]以硝酸镍和硫脲为原料,苯和乙二胺为溶剂,合成出黄铁矿型 NiS_2 。Debajyoti等^[11]运用超声喷雾法制备了 NiS_2 的空心球。Wang等^[12]采用水热法合成了具有长立方结构的 NiS_2 微球。这些方法制备的 NiS_2 结晶度不高,收率低,比表面积小。水热合成法因制备条件温和,不仅可以制备出多种不同形貌和结构的硫化物纳米材料,而且还可以增加体相催化剂的比表面积,分散活性组分,从而使过渡金属硫化物的催化性能得到更好的发挥,是合成无机材料的一种便捷高效的方法^[13]。

笔者以醋酸镍 $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)为原料,采用水热合成法合成出具有较高加氢脱硫性能的亚微米级 NiS_2 空心

收稿日期: 2015-06-15

基金项目: 辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2014152)

作者简介: 李尧(1995-),男,本科生,1039623079@qq.com;魏民(1962-),女,学士,高级实验师,研究方向为清洁燃料生产新工艺,通讯联系人,fswhy@126.com。

球催化剂。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

乙酸镍($\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 分析纯)、乙二胺四乙酸($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$, 分析纯)、聚乙二醇 20000($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, 优级纯)、乙醇(分析纯)、正庚烷(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司生产; 二苯并噻吩($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$, 优级纯), ACROS 生产。

1.2 NiS_2 亚微米级空心球制备

将一定量 PEG-20000 溶于 30 mL 去离子水中, 加入 5 mmol 乙酸镍、2.5 mmol 乙二胺四乙酸和 5 mmol 硫代硫酸钠, 在 40°C 连续搅拌 2 h。将溶液转移到水热釜中进行水热反应。反应完成后取出自然冷却至室温。所得产物用去离子水和无水乙醇洗涤, 抽滤, 干燥, 得到 NiS_2 亚微米级空心球。

1.3 NiS_2 亚微米级空心球的表征

采用日本理学株式会社生产的 D/max-RB 型 X-射线衍射仪进行 XRD 结构分析。采用日本 Hitachi 公司生产的 SU8010 型场发射扫描电镜进行形貌表征。采用美国麦克公司生产的 ASAP2420 型物理吸附仪进行 N_2 吸附-脱附实验。

1.4 加氢脱硫性能评价

NiS_2 亚微米级空心球加氢脱硫性能评价在微型固定床反应装置上进行, 采用 $300 \mu\text{g/g}$ 的二苯并噻吩-正庚烷溶液为模型剂。考察不同实验条件对催化剂性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 合成温度的影响

水热时间为 4 h, 不同水热温度 (140°C 、 160°C 、 180°C) 下的产物 XRD 衍射谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 主要衍射峰对应于立方相的 NiS_2 。与

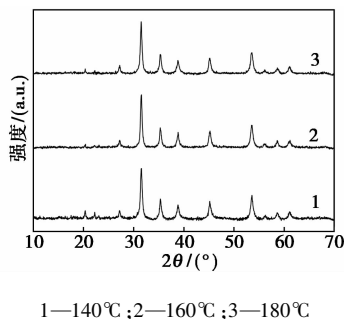


图 1 不同水热温度下产物的 XRD 谱图

标准卡片(JCPDS card NO. 11-0099)比较发现, 随着温度的升高, 产物中 NiS_2 的数量增加, 说明 NiS_2 的生成是一个随着温度升高而逐渐加强的过程。在反应温度为 140°C 时, 低衍射角度下有杂峰出现, 分析得知产物中有单质硫, 影响了产品纯度; 而在 160°C 和 180°C 的温度下, 均得到了纯相的 NiS_2 衍射峰。因此, 适宜的水热温度为 160°C 。

2.2 合成时间的影响

在不同水热时间下得到产物的 XRD 衍射谱图如图 2 所示。通过与标准卡片(JCPDS card NO. 11-0099)对比分析可知, 当水热时间为 3 h 时, 得到的产物为 Ni_3S_4 和 NiS 以及量少 NiS_2 的混合物, NiS_2 的峰非常弱; 水热时间为 4 h 以后, 衍射峰对应立方相的 NiS_2 , 与标准谱图一致, 说明得到了纯度较高的 NiS_2 ; 随着反应时间延长到 8 h 和 12 h, 各衍射峰与 4 h 时基本一致, 从节能环保的角度出发, 选择 4 h 为适宜的水热时间。

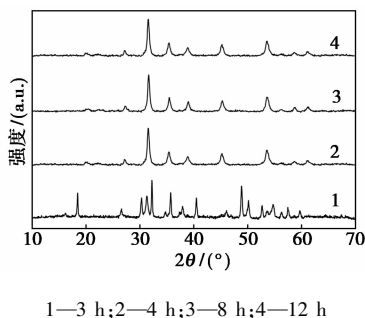


图 2 不同水热时间下产物的 XRD 谱图

在反应物摩尔比为 1:1, 乙二胺四乙酸(EDTA)加入量为 2.5 mmol, 160°C 时, 不同水热时间下所得产物的 SEM 图如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,

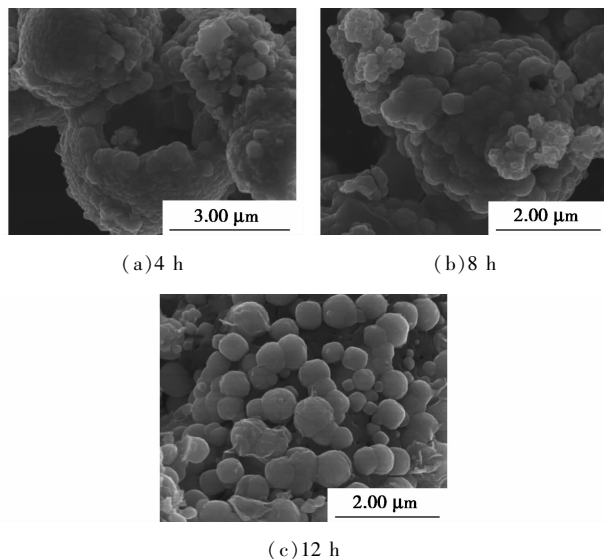


图 3 不同水热时间产物的 SEM 图

4 h 得到的 NiS_2 形状比较单一,由众多粒径大约 $1 \mu\text{m}$ 的粗糙小球堆积而成,小球排列没有固定的规律,表面粗糙,直径在 $1.5 \mu\text{m}$ 左右,壁厚约为 200 nm 。由图 3(b)可以看出, NiS_2 小球壁厚明显增加以至于接近实心小球。从图 3(c)可以清楚看到,反应产物由小颗粒的实心球以及花状物质堆积而成,表面较光滑。由于 4 h 时所得产物的空心球的比表面积大,因此选择适宜时间为 4 h。

2.3 EDTA 的影响

不同 EDTA 与乙酸镍摩尔比下产物的 XRD 谱图如图 4 所示。不同 $n(\text{Ni})/n(\text{EDTA})$ 下所得产物不一样,从图 4 中曲线 1 可以看出,当未添加 EDTA 时,得到纯相的 Ni_3S_4 ;增大 $n(\text{Ni})/n(\text{EDTA})$ 为 $1/0.1$ 时,产物 Ni_3S_4 的特征峰较明显, NiS_2 的特征峰开始略有显现,但不明显,如图 4 谱线 2 所示;继续增大 $n(\text{Ni})/n(\text{EDTA})$ 到 $1/0.3$ 时,图 4 谱线 3 中 Ni_3S_4 的特征峰与图 4 中谱线 1、2 相比,强度明显减弱,而 NiS_2 的特征峰变强;在 $n(\text{Ni})/n(\text{EDTA})$ 为 $1/0.5$ 时,经与标准卡片对比得知产物为 NiS_2 ,并且得到了纯相的 NiS_2 ,结果与预期相符;当 $n(\text{Ni})/n(\text{EDTA}) = 1/0.6$ 时,未得到沉淀产物,聚四氟乙烯内衬中只有深蓝色溶液,说明浓 Ni 与 EDTA 的摩尔比超过 0.5 后,得不到任何沉淀。因此,随着 $n(\text{Ni})/n(\text{EDTA})$ 的增加,反应产物由最先的 Ni_3S_4 变成 Ni_3S_4 与 NiS_2 的混合物,最终变为纯相的 NiS_2 ,但当 $n(\text{Ni})/n(\text{EDTA})$ 超过 $1/0.5$ 时,得不到固体产物。EDTA 的添加和用量对 NiS_2 的合成有较大影响,并确定 $n(\text{Ni})/n(\text{EDTA})$ 的最适值为 $1/0.5$ 。

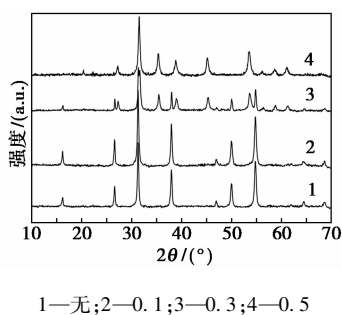


图 4 不同 EDTA 与乙酸镍摩尔比下产物的 XRD 谱图

2.4 PEG-20000 的影响

在反应物配比为 $1:1$,水热温度为 160°C ,水热时间为 4 h 条件下,不同浓度的 PEG-20000 作用下所得产物的 SEM 图如图 5 所示。由可以看到,不加入 PEG-20000 [如图 5(a)所示]时,产物由 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 不规则小球以及花状物质组成,排列比较疏

松,放大后可以看到反应产物为实心球,并发生了严重的团聚;当 PEG-20000 的浓度为 0.001 mol/L 时 [如图 5(b)所示],产物是由小颗粒状物质堆积而成的空心纳米管和带孔小球,其内径约为 $1.5 \mu\text{m}$,壁厚约为 $0.5 \mu\text{m}$;当 PEG-20000 的浓度增加到 0.0015 mol/L [如图 5(c)所示]时,产物是由屑状物质组成的直径为 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 的空心小球,排列比较疏松,且孔隙率大,在高的放大倍率下可以看到空心小球排列依然疏松,孔隙率比较大,其内径约为 $4 \mu\text{m}$ 。PEG-20000 浓度增加到 0.002 mol/L [如图 5(d)所示]时,产物由许多不规则且大小不一的物质积聚而成,孔隙率非常小。因而选用 0.0015 mol/L 的 PEG-20000 为模板剂。

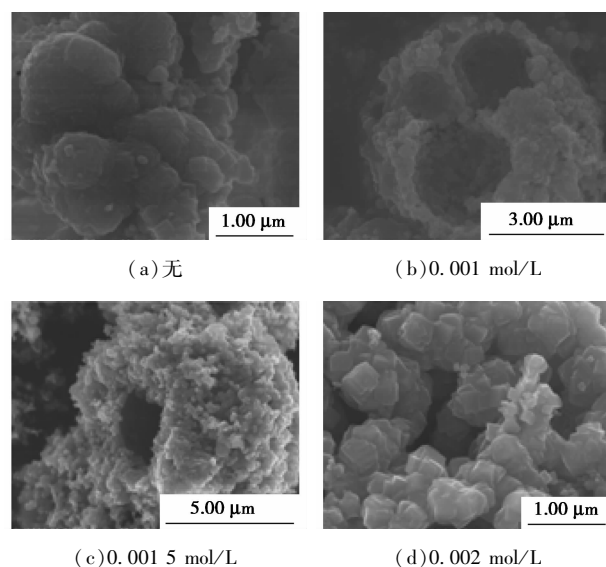


图 5 不同浓度 PEG-20000 下所得产物的 SEM 图

NiS_2 亚微米空心球的 N_2 吸附-脱附等温线如图 6 所示。由图 6 可知, NiS_2 亚微米空心球具有介孔结构。

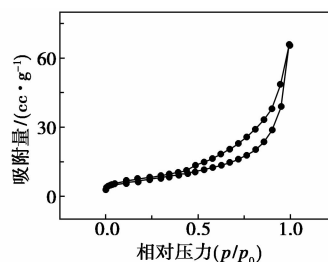


图 6 NiS_2 亚微米空心球的 N_2 吸附-脱附等温线

NiS_2 亚微米空心球的 BET 表征结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, NiS_2 亚微米空心球比表面积为 $35.29 \text{ m}^2/\text{g}$,平均孔径达到 7.8 nm ,有利于分子的扩散。

表1 NiS₂ 亚微米空心球的 BET 数据

项目	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(mL·g ⁻¹)	孔径/nm
数据	35.29	0.098	7.8

2.5 加氢脱硫性能评价

选择最佳制备条件下合成的 NiS₂ 亚微米空心球催化剂, 在小型固定床上进行加氢脱硫性能的评测, 结果如表 2 所示。

表2 不同条件下加氢脱硫率

反应压力/MPa	空速为 3 h ⁻¹ 时的脱硫率/%		空速为 2 h ⁻¹ 时的脱硫率/%	
	320℃	350℃	320℃	350℃
3.0	56.32	66.54	69.62	78.77
3.5	71.58	76.58	72.38	81.48
4.0	76.21	83.22	79.47	84.24
4.5	89.56	93.06	92.88	94.37

由表 2 可以看出, 随着空速增加, 转化率下降; 随着反应温度和压力提高, 转化率提高。当空速为 2 h⁻¹, 反应温度同为 350℃, 反应压力为 4.5 MPa 时, 脱硫率达到 94.37%。

3 结论

以硫代硫酸钠为硫源, 乙酸镍为镍源, 采用水热合成法, 在反应物摩尔比为 1:1, 水热时间为 4 h, 水热温度为 160℃, EDTA/乙酸镍摩尔比为 0.5, PEG-20000 浓度 0.001 5 mol/L 的条件下, 制备的亚微米级 NiS₂ 空心球具有较高的加氢脱硫的活性, 对 DBT 的加氢脱硫率达到 94.37%。

参考文献

[1] Mignard S, Kasztelan S, Sarrazin P, *et al.* Deep HDS of middle distillates using a high loading CoMo catalyst [C]// Absi-Halabi M, Beshara J. Stud Surf Sci Catal, Vol100; Catalyst in Petroleum Refi-

ning and petrochemical Industry. The Netherlands: Elsevier Science B V 1995; 209-216.

- [2] Matralis H K, Lycourghiotis A, Delmon B, *et al.* Fluorinated hydro-treatment catalysts: Characterization and hydrodesulphurization activity of F-Co-Mo/Al₂O₃ catalysts [J]. Appl Catal, 1988, 38: 273-287.
- [3] 陈燕蝶, 王璐, 刘铁峰, 等. 柴油超深度加氢脱硫催化剂研究进展 [J]. 化学反应工程与工艺, 2013, 29(5): 392-412.
- [4] 李贺, 殷长龙, 赵蕾艳, 等. 非负载型加氢精制催化剂的研究进展 [J]. 石油化工, 2013, 42(7): 811-816.
- [5] 刘迪, 张景成, 刘晨光. 非负载型加氢精制催化剂的制备及工业应用研究进展 [J]. 化工进展, 2010, 29(4): 643-648.
- [6] Boonyawan Yoosuk, Chunshan Song, Jae Hyung Kim, *et al.* Effects of preparation conditions in hydrothermal synthesis of highly active unsupported NiMo sulfide catalysts for simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4, 6-dimethyl dibenzothiophene [J]. Catalysis Today, 2010, 149(1/2): 52-61.
- [7] Dai Zhihui, Zhang Jie, Huang Xiaohua, *et al.* Facile synthesis of high quality nanosized CdS hollow spheres and their application in electrogenerated chemiluminescence sensing [J]. J Mater Chem, 2007, (17): 1087-1093.
- [8] 王敏, 陈友存. 二硫化镍空心微球的制备和表征 [J]. 安庆师范学院学报, 2008, 14(1): 60-61.
- [9] Huang Siyua, Liu Xinyub, Li Qingyue, *et al.* Nickel disulfide films synthesized by sulfidation of nickel oxide film [J]. Solid State Sciences, 2011, (13): 1375-1378.
- [10] Debajyoti Mondal, Gilles Villemurea, Li Guangchun. Synthesis, characterization and evaluation of unsupported porous NiS₂ sub-micrometer spheres as a potential hydrodesulfurization catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2013, (450): 230-236.
- [11] Wang D Q, Chen D R, Jiao X L. Synthesis of nickel sulfide particles by solvothermal process [J]. Chinese Chemical Letters, 2004, 15(1): 79-82.
- [12] Wang Lili, Zhu Yongchun, Li Haibo, *et al.* Hydrothermal synthesis of NiS nanobelts and NiS₂ microspheres constructed of cuboids architectures [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2010, 183: 223-227.
- [13] 施尔畏, 夏长泰, 王步国, 等. 水热法的应用与发展 [J]. 无机材料学报, 1996, 11(2): 193-206. ■

SABIC 探索汽车车窗的集成照明功能

在汽车制造商纷纷探索以新方式使用照明的背景下, SABIC 2015 年 12 月 17 日确认, 其正积极研究包含集成照明功能的汽车车窗技术。

在 9 月 28—30 日于德国达姆施塔特举办的国际汽车照明研讨会 (ISAL) 上, SABIC 首次披露了其研发包含集成照明功能的聚碳酸酯 (PC) 车窗的工作。SABIC 在会上展示了用 LEXAN™ 和 CYCOLOY™ 树脂双注塑成型的后三角窗。此车窗有两组装饰照明组件: 两支蓝色 LED 光管和一个白色 LED 导光条 (带有白色的激光蚀刻图形)。

虽然这些元件在很大程度上只是装饰性的, 但 SABIC 相信, 集成照明可以服务于多种功能性用途。

为了展示其潜在用途, SABIC 发布了一张概念草图。其中, 一个内置在轻型聚碳酸酯车窗中的照明组件可以指示电动汽车或混合动力汽车的电池状态。充满电时为绿色, 当到达临界情况时, 会变为红色。借助此功能, 驾驶员可以了解电池充电状态, 而无需进入并启动车辆。

SABIC 相信, 在车窗中集成照明功能, 除了可以利用车窗来指示电池的充电状态外, 还可以实现新的风格和品牌解决方案, 以及显示其他类型的有用信息。(单宁)