

三维有序大孔氧化铁脱硫剂的制备

孙 婷 樊惠玲 上官炬 刘生昕 陈兆辉 张 立

(太原理工大学 煤科学与技术省部共建国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘 要:以聚苯乙烯微球为胶晶模板制备了三维有序大孔(3DOM)氧化铁,探讨了制备过程中的关键因素,如微球制备、胶晶模板组装、焙烧条件控制等因素对形成三维有序大孔材料的影响。SEM显示,所制备的3DOM氧化铁周期点阵排列规则有序、三维孔道结构规整均一。XRD晶相分析表明所制备的材料为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。采用热重仪对(3DOM) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 脱硫剂的脱硫性能进行了评价,并与试剂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 进行了对比。结果表明:(3DOM) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的反应性与硫容远远高于普通试剂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$;改善脱硫剂的孔隙结构,虽可减弱甚至消除孔扩散,但固体扩散是不可消除的。

关键词:三维有序大孔;氧化铁;脱硫剂;硫化氢

中图分类号:TQ546.5 **文献标志码:**A

Preparation of three-dimensionally ordered macroporous iron oxide desulfurizer

SUN Ting, FAN Hui-ling, SHANGGUAN Ju, LIU Sheng-xin, CHEN Zhao-hui, ZHANG Li

(State Key Laboratory of Coal Science and Technology Co-founded by Shanxi Province and the Ministry of Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Iron oxide sorbent with open interconnected three-dimensionally ordered macroporous(3DOM) structure, was successfully fabricated using polystyrene(PS) colloidal crystal as template. The involved key steps, such as preparing uniform monodispersed sphere, assembling ordered colloidal crystal and calcinations and so on were discussed. Scanning electron microscopy(SEM) images show that the as-prepared(3DOM) iron oxide sorbent has three-dimensionally ordered macroporous which are arrayed highly periodically. X-ray diffraction(XRD) identifies that the mineral phase of this material is $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Evaluation of the sorbent for desulfurization was carried out using a thermogravimetric analysis. The results show that compared with reagent $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, (3DOM) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ exhibits excellent performance both on reactivity and sulfur capacity. The TG experimental results reveal that the pore diffusion can be reduced or eliminated by improving the sorbent textural properties, it is impossible to reduce the solid diffusion.

Key words: three-dimensionally ordered macroporous(3DOM); Fe_2O_3 ; desulfurizer; hydrogen sulfide

由于煤在气化后,会产生硫化氢、HCN、 NO_x 等成分。这些组分存在于粗煤气中,不仅会腐蚀燃气轮机叶片及其他设备,排放到大气后,还会严重污染环境,因此必须加以脱除。一般用于高温脱硫的脱硫剂主要是金属氧化物或混合的金属氧化物。

在众多金属氧化物中,氧化铁系脱硫剂由于价格低廉、反应速度快、硫容高、适用温区范围宽、易于再生,且再生可副产大量硫磺等特点而成为最重要的一类高温煤气脱硫剂。

金属氧化物脱硫是典型的气固非催化反应,它不同于催化反应,不仅要在固体表面进行,而且还要深入到体相内部。因此,体相结构或织构的重要性远高于比表面积^[1]。对金属氧化物脱硫来说,其实质是固相脱硫剂中的氧被气相硫化物中的硫所替代,而硫的原子体积远大于氧的原子体积。因此,在整个过程中,固相孔隙是逐渐减小的。过于紧致的结构会使脱硫剂在未完全转化之前就停滞反应,大大降低了脱硫效率和利用率。研究^[2]已表明,脱硫剂的硫化反应

主要是受扩散控制的, 孔容、孔径等织构参数都会对脱硫速率和硫容有重要影响。Sa Eftimiadis, 樊惠玲等^[3-5]发现, 脱硫剂的孔结构对反应性能有重要影响, 这种影响主要是通过对内扩散阻力的影响完成的, 且大孔对脱硫起到至关重要的作用。因此, 制备具有丰富大孔的脱硫剂是提高脱硫剂性能的关键。

三维有序大孔材料是近年发展起来的新型材料。因其具有三维规整排列的孔道结构、孔径分布窄、孔尺寸在纳米至微米范围内可调等优点, 成为制备光子晶体材料、催化剂载体、分离材料、电极材料等方面的研究热点^[6-8]。三维有序大孔氧化铁具有亚微米级点阵孔道结构、孔径均一可调的优势, 对比试剂氧化铁, 可研究织构参数对脱硫效果的影响。三维有序大孔氧化铁的大孔, 有利于反应气体与氧化铁表面的接触, 能够有效提高气体分子在大孔内的传质扩散系数, 有利于增大扩散流速和效率。其规整的点阵孔道结构便于气体从各方向进入孔内参与反应, 降低了气体的扩散阻力, 减小扩散控制的影响。本文的目的就是借助三维有序大孔材料的特点, 制备出具有丰富大孔孔隙的氧化铁脱硫剂, 以获得更高的脱硫性能。

1 实验部分

1.1 试剂和样品表征

试剂: 苯乙烯(分析纯); 过硫酸钠(分析纯); 聚苯乙烯吡咯烷酮(分析纯); 九水硝酸铁(分析纯); 乙二醇(分析纯); 无水甲醇(分析纯); N_2 (高纯)。

利用 Nanosem 430 场发射电子扫描显微镜(SEM)观测样品的形貌, 样品表面经过喷金处理。

利用美国 Cahn 热重仪进行样品的热失重分析和硫化实验。热失重温度范围为 $30 \sim 500\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气气氛下测试。硫化实验在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行, H_2S 的含量为 3.8% , 以 N_2 作为平衡气。

利用日本理学电机 X 射线衍射仪(XRD, Mini-Flex II)进行 X 射线粉末衍射物相分析, 铜靶, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $8(^\circ)/\text{min}$, 样品仔细研磨压片后测试。

1.2 三维有序大孔氧化铁的制备

采用分散聚合法制备单分散聚苯乙烯(PS)乳液微球。在配有机械搅拌、冷凝管、 N_2 进出口的 250 mL 四口烧瓶中, 依次加入经煮沸的 120 mL 蒸馏水, 1.0 g 聚苯乙烯吡咯烷酮(PVP), 12 mL 用 0.5 mol/L NaOH 去除阻聚剂的苯乙烯(St)单体, 在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、 N_2 保护下以 300 r/min 的转速进行搅拌预混合, 15 min 后加入引发剂过硫酸钠, 反应 24 h 后得到单分散的 PS 乳液。

用分散聚合得 200 nm 微球和无皂乳液聚合得 800 nm 微球分别经离心组装和重力沉降组装得 PS 胶晶模板, 将其在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 韧化处理 6 min , 以增强模板的机械强度。将硝酸铁溶于乙二醇甲醇混合液中搅拌 2 h 配成 1.5 mol/L 前驱物, 乙二醇与甲醇的摩尔比为 $3:2$ 。取若干 200 nm 的胶晶模板浸渍于前驱物中 24 h , 待模板充分浸透, 对其进行真空抽滤, 然后于空气中干燥 24 h 。将固化的复合体在马弗炉中焙烧, 控制升温速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 在 300 和 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 分别停留 1 和 2 h , 最后获得三维有序大孔氧化铁。

1.3 硫化反应实验

硫化实验在美国 Cahn 热重仪上进行。实验温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$, H_2S 浓度为 3.8% , 以氮气为平衡气。选用 2 种样品做对比, Y1 为实验制备的三维有序大孔(3DOM) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Y2 为普通试剂 Fe_2O_3 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 后所得 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 分别对其进行硫化考察。

2 结果与讨论

2.1 聚苯乙烯微球的制备

微球粒径均一是得到三维有序大孔氧化铁的首要因素。本实验采用的分散聚合法是一种特殊类型的沉淀聚合, 可通过改变分散剂的用量得到粒径在 $0.1 \sim 10.0\text{ }\mu\text{m}$ 的聚合物微球^[9]。由于该法成核速度很快, 容易得到分散均匀的聚合物微球, 是制备单分散聚苯乙烯微球的主要方法。图 1 是用分散聚合法制备的粒径分别为 115 、 200 、 300 、 380 nm 的 PS 乳液微球, 可看出微球尺寸均一, 单分散性好。

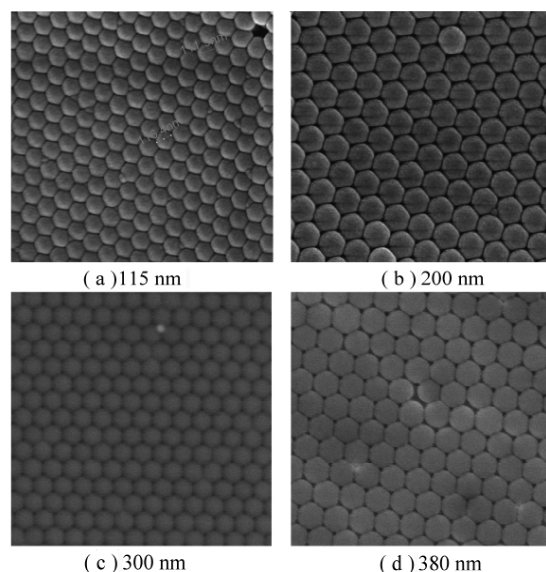


图1 不同粒径 PS 微球的电镜

Fig. 1 SEM of PS with different diameters

2.2 不同胶晶组装方法对模板形成的影响

胶晶模板的三维周期点阵排列是能否得到

3DOM 氧化铁的关键因素,它直接关系到大孔结构的三维规整程度。胶晶模板有多种组装方式,如离心自组装、重力沉降自组装、蒸发自组装等^[10-11]。离心自组装而成的模板时间短、有序度高;重力沉降自组装得到的模板长程有序性好、缺陷少,但耗时长,因此实验选用离心自组装。离心完毕沉积在离心管底部的胶晶模板若呈现五彩光泽,说明可能发生了布拉格衍射,可据此对胶晶模板三维有序性进行粗略判断。

由图 2(a) 看出,离心所得聚苯乙烯胶晶模板微球间成面心立方(FCC)结构排列,即每个微球同层配位数为 6,上下层配位数各为 3。虽然有一定的点缺陷,但还是可以清晰地看到面心立方结构排列的(111)(100)(110)典型晶面结构^[12]。图 2(b)是重力沉降自组装得到的 PS 胶晶模板,微球间主要也是 FCC 结构排列,沉积得到的胶晶模板除了 FCC 排列,理论上还有六方密堆积(HCP)排列。虽然 FCC 和 HCP 的自由能相差很小,但是 Woodcock 模拟计算表明 FCC 排列是热力学最稳定的结构^[13]。这与试验得到的胶晶模板主要是 FCC 排列相一致。

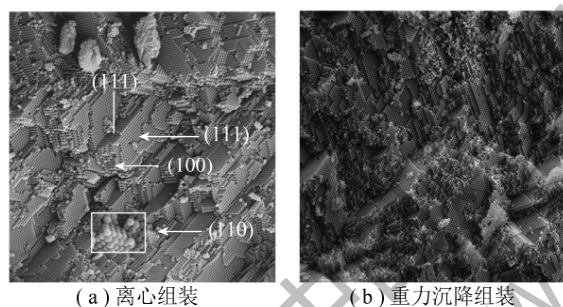


图 2 PS 胶晶模板电镜

Fig. 2 SEM of colloidal crystal template

胶晶模板中的微球间仅靠范德华力结合,相互作用较弱,前驱物在毛细管作用力下进入到胶晶模板空隙,这会使微球间产生隔离。为增强其机械强度,须对模板进行韧化处理。而本实验得出在 100 °C 焙烧 6 min 为最好的韧化处理条件。时间过长胶晶模板变为透明致密硬块,微球间过度融合,阻塞了微球间的空隙,不利于前驱物进入;时间过短起不到增强机械强度的作用。韧化处理后微球表面轻微溶化形成颈状连接,增强了微球间的作用力。由图 3(a) 可见韧化处理并没有破坏胶晶模板的三维有序排列,微球间仍为 FCC 堆积,微球上的白色小点是韧化处理后球间颈连的痕迹。由图 3(b) 可以看出微球表面出现细小裂纹,这些裂纹有利于前驱物进入空隙充分填充,在一定程度上增强了最后产物的机械强度。

2.3 焙烧条件的选择

胶晶模板法制备三维有序大孔材料通常用焙烧

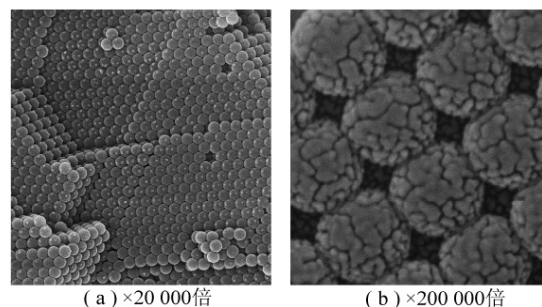


图 3 胶晶模板韧化处理后的电镜

Fig. 3 SEM of PS colloidal templates after annealing treatment

的方法去除聚苯乙烯微球。焙烧条件对最后能否得到三维有序孔道结构有重要影响。为研究胶晶模板的氧化分解规律,首先对其进行热重分析,实验在空气气氛下进行。从图 4(a) 可看出,300 °C 前未有质量变化,之后开始迅速失重,到 480 °C 质量基本不变,失重比率达总重量的 99% 以上。胶晶模板在空气气氛下的热失重过程实际上是聚苯乙烯微球燃烧分解的过程。由图 4(b) 看出,100 °C 之前有一明显失重,这是由于生成铁的 $(C_2H_2O_4)^{2-}$ 络合物及 NO_x 气体的释放、甲醇和水的蒸发引起的;100 ~ 300 °C,失重平缓,这主要是溶剂中残留乙二醇的蒸发引起的;300 ~ 450 °C 间的明显失重是由于 PS 胶晶模板分解及铁络合物分解生成氧化铁引起的。

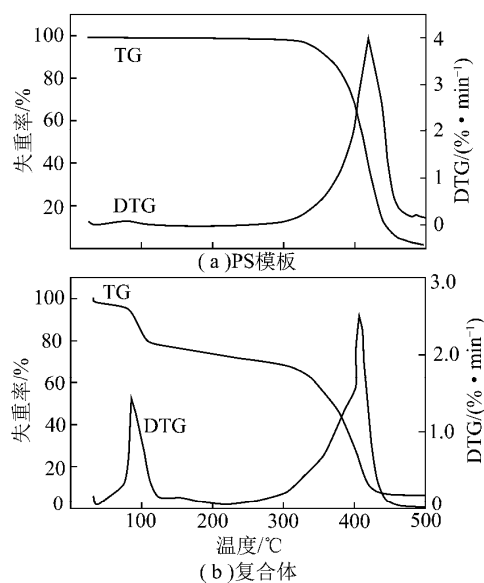


图 4 热重曲线

Fig. 4 TG curves

由于在燃烧过程中会产生大量的气体,若产生气体速度过快会对周围的孔壁产生冲击,难以得到三维大孔骨架。由图 5 可以看出,在 1 °C/min 的焙烧速率下可以得到较完整的大孔结构,而在 5 °C/min 的焙烧速率下基本得不到规则有序的孔结构。因此,焙烧过程中采用程序升温的方式,控制缓慢的升温速率

是制备过程中的关键。此外,焙烧时间过长,温度过高($>1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$)都会使大孔收缩塌陷^[14-15]。

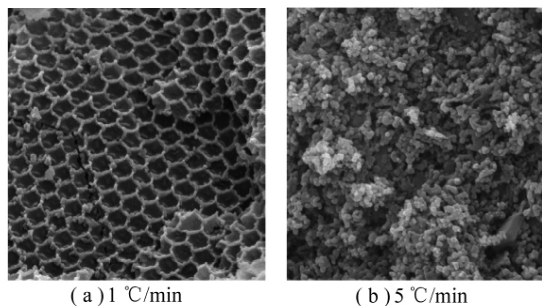


图5 焙烧速率对3DOM结构影响的电镜照片

Fig. 5 SEM images of calcination at different heating rate

2.4 三维有序大孔(3DOM)氧化铁的结构分析

3DOM氧化铁是模板的高精度反向复制,大孔所占据的空间位置其实就是胶晶模板中微球所占据的空间位置。由图6(a)可看到,所制备的氧化铁大孔材料其孔道三维点阵规整排列,孔径均一,有序度高。图6(b)显示每1个大孔都与周围6个孔相邻,大孔内部能观察到3个小黑洞,小黑洞是邻层模板微球颈连形成的孔窗,大孔之间靠这些孔窗互相贯通。所以3DOM氧化铁具有双重有序孔道的特点。大孔孔径为90 nm,孔壁为27 nm,相对于胶晶模板200 nm的微球发生了较大的收缩,收缩率为55%,比文献[16-17]用溶胶凝胶法制备的3DOM氧化物要大。这是由于硝酸铁前驱物在焙烧过程中和PS模板共同收缩,同时焙烧晶相转变也可能会加重孔径收缩程度^[18-19]。

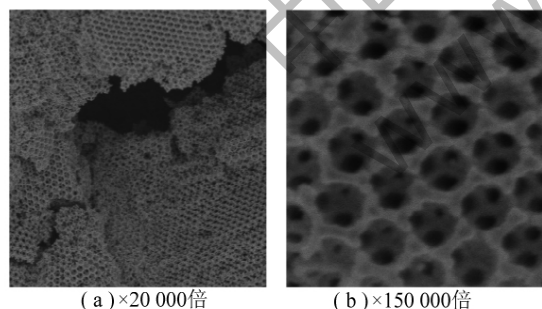


图6 3DOM氧化铁不同放大倍率的电镜

Fig. 6 SEM of (3DOM) Fe_2O_3 with different magnifications

2.5 三维有序大孔(3DOM)氧化铁的脱硫性能

采用Cahn热重仪对制备的3DOM氧化铁脱硫剂进行了活性评价,实验所采用的气氛为3.8% H_2S ,氮气作为平衡气,硫化温度为300 $^{\circ}\text{C}$ 。在硫化反应前,首先采用XRD对制备的3DOM氧化铁硫化前后的样品进行了晶相分析,如图7所示。XRD结果显示,所制备的氧化铁物相为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,而硫化后的产物主要物相为 FeS_2 。

为了更好地对比脱硫性能,在相同条件下还对试

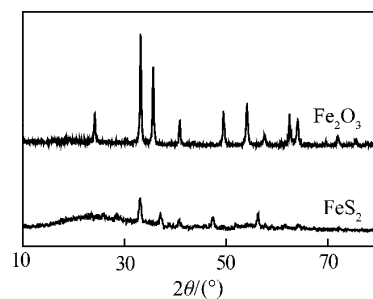
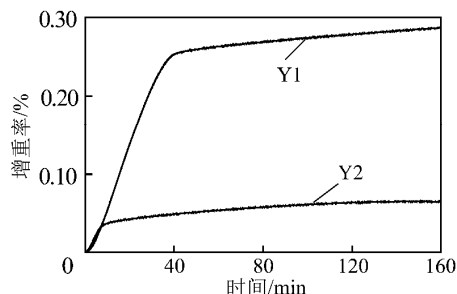


图7 硫化前后3DOM氧化铁的XRD谱

Fig. 7 XRD patterns of fresh and sulfuration (3DOM) Fe_2O_3

剂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 也进行了脱硫研究。由图8可见,在160 min的反应过程中,(3DOM) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的反应活性远远高于试剂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。Y1(3DOM) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 前40 min一直保持较高的反应速率,增重率达到25%,之后则进入到一个缓慢的增重期,在后面的120 min内仅增加了3%。反应结束时硫容达到45.6%。而Y2试剂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 仅在前10 min表现出较高的反应速率,增重率达到4%。之后进入到如Y1一样的缓慢增重期,150 min后最终增重为6.49%。Y1的最终增重率是Y2的4.4倍。这是由于Y2脱硫时,固体表面的氧化铁很容易与 H_2S 接触反应,但由于其内部基本是非常致密的无孔结构,因此当表面氧化铁完全反应后, H_2S 气体就需要进入到固体内部,这种扩散是非常困难的。由于Y1是具有丰富孔道的(3DOM)结构,非常利于 H_2S 气体在其内部的扩散,使气体可从各方向轻易地进入到孔内部,反应不仅可在外表面进行,也非常容易在内表面进行,使内部更多的活性成分参与反应,因而脱硫的前40 min都保持了很高的活性,之后才进入到缓慢增重期。由此可看出良好的孔隙结构对于脱硫反应的重要性。



反应条件: 300 $^{\circ}\text{C}$, H_2S 为3.8%, N_2 为平衡气

图8 硫化试验增重率与时间的关系

Fig. 8 Relationship of increasing ratio of weight and sulfuration time

如上所述,无论是对于孔隙结构十分发达的Y1还是较致密的Y2,两者在经历不同时段的高活性期后,都会进入到一个十分缓慢的增重期。相对于之前的高活性,反应几乎处于“停滞”。这种极缓慢的增

重过程说明存在一种阻力,它会使脱硫反应很难达到完全。这正是气固非催化反应的特性——“固体扩散”的作用引起的^[1 20]。气固非催化反应不同于催化反应,其扩散不仅包括了孔扩散,还包括固体扩散。固体扩散是指反应不仅在固体表面上进行,且晶粒表面上硫化物中的硫需向内层迁移,而内层的氧向外迁移,两者置换的过程。由于金属氧化物的脱硫实质是氧原子被更大体积的硫原子所代替。所以,固体扩散会随着反应的进行更加剧烈,且不会消除,这使得脱硫很难达到完全。也就是说,对于气固非催化的脱硫反应来说,孔扩散虽然可以通过改善织构减弱甚至消除,但固体扩散是不可能被消除的。

3 结 论

(1) 胶晶模板法制备了三维有序大孔 Fe_2O_3 脱硫剂,孔径为 90 nm,收缩率为 55%,其三维点阵孔洞贯穿于整个块体,有序度高。

(2) 微球的粒径、模板的组装、焙烧速率都是制备三维有序大孔 Fe_2O_3 脱硫剂的关键因素。采用分散聚合法制备的微球离心组装,焙烧速率 $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 为实验的最优条件。

(3) 脱硫研究表明:(3DOM) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 不论反应性还是硫容均远远高于普通试剂 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,显示了(3DOM) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 作为脱硫剂的巨大优势。改善脱硫剂的孔隙结构,虽可减弱甚至消除孔扩散,但作为组成内扩散之一的固体扩散是不可消除的。

参考文献:

- [1] 樊惠玲,郭汉贤,上官炬,等. 氧化锌颗粒脱硫中固体扩散的动力学分析[J]. 燃料化学学报, 2000, 8(4): 368–371.
Fan Huiling, Guo Hanxian, Shanguan Ju, et al. Kinetic analysis of solid grain diffusion in ZnO desulfurizer[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2000, 8(4): 368–371.
- [2] Ore A, Sofekun L K, Doraiswamy. High-temperature oxidation of zinc sulfide: kinetic modeling under conditions of strict kinetic control[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35: 3 163–3 170.
- [3] Sa L A, Focht G D, Rannde P V, et al. High-temperature desulfurization using zinc ferrite[J]. Solid Structural Property Change Chem. Eng. Sci., 1989, 44(2): 215–224.
- [4] Efthimiadis E A, Sotirchos S V. Effects of pore structure on the performance of coal gas desulfurization sorbents[J]. Chem. Eng. Sci., 1993, 48(11): 1 971–1 984.
- [5] 樊惠玲. 氧化铁高温煤气脱硫行为及助剂影响规律的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2004.
Fan Huiling. Hot gas desulfurization by iron oxide sorbent and effects of additives on the performances of desulfurizer [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2004.
- [6] Qu Xuesong, Song Hongwei, Pan Guohui, et al. Three-dimensionally ordered macroporous $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$: photonic band effect and local environments[J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(15): 5 906–5 911.
- [7] Madhavi Srinivasan, Tim White. Degradation of methylene blue by three-dimensionally ordered macroporous titania[J]. Environ. Sci. Technol., 2007, 41: 4 405–4 409.
- [8] Dino Tonti, María Jose Torralvo, Eduardo Enciso, et al. Three-dimensionally ordered macroporous lithium manganese oxide for rechargeable lithium batteries[J]. Chem. Mater., 2008, 20(14): 4 783–4 790.
- [9] 张红武,叶利峰,刘士荣,等. 分散聚合法制备单分散聚苯乙烯微球[J]. 化工技术与开发, 2010, 33(2): 5–7.
Zhang Hongwu, Ye Lifeng, Liu Shirong, et al. Preparation of monodispersed polystyrene microspheres by dispersion polymerization[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2010, 33(2): 5–7.
- [10] Marcus Liew Kai Hoa, Lu Meihua, Zhang Yong. Preparation of porous materials with ordered hole structure[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 121: 9–23.
- [11] Shin Hyun Kim, Su Yeon Lee, Gi Ra Yi, et al. Microwave-assisted self-organization of colloidal particles in confining aqueous droplets[J]. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 10 897–10 904.
- [12] Cefe López. Materials aspects of photonic crystals[J]. Adv. Mater., 2003, 15(20): 1 679–1 704.
- [13] Woodcock L V. Entropy difference between the face-centred cubic and hexagonal close-packed crystal structures[J]. Nature, 1997, 385: 141–143.
- [14] Christopher Orilall M, Neal M Abrams, Jinwolee, et al. Highly crystalline inverse opal transition metal oxides via a combined assembly of soft and hard chemistries[J]. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130(28): 8 882–8 883.
- [15] Fu L J, Zhang T, Cao Q, et al. Preparation and characterization of three-dimensionally ordered mesoporous titania microparticles as anode material or lithium ion battery[J]. Electrochemistry Communications, 2007, 9: 2 140–2 144.
- [16] Zhang Jun, Jin Ying, Li Changyan, et al. Creation of three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO_2 catalysts with controlled pore sizes and their enhanced catalytic performance for formaldehyde oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 91, 11–20.
- [17] Wayne W Lukens, Galen D. Stucky. Synthesis of mesoporous carbon foams templated by organic colloids[J]. Chem. Mater., 2002, 14: 1 665–1 670.
- [18] Brian T Holland, Christopher F Blanford, Thang Do, et al. Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites[J]. Chem. Mater., 1999, 11: 795–805.
- [19] Masahiro Sadakane, Takahito Asanuma, Jun Kubo, et al. Facile procedure to prepare three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) perovskite-type mixed metal oxides by colloidal crystal templating method[J]. Chem. Mater., 2005, 17: 3 546–3 551.
- [20] 樊惠玲,郭汉贤,赵兴国. 颗粒氧化锌脱硫行为的电子探针显微分析[J]. 化工冶金, 1998, 19(4): 360–364.
Fan Huiling, Guo Hanxian, Zhao Xingguo. Study on desulfurization of zinc oxide by EPMA[J]. Engineering Chemistry & Metallurgy, 1998, 19(4): 360–364.