

# 大孔对 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合脱硫剂常温脱硫性能的影响机制

杨超<sup>1</sup>, 刘栩妃<sup>1</sup>, 刘植龙<sup>1</sup>, 苏哲林<sup>2</sup>, 樊惠玲<sup>2</sup>

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

**摘要:** 煤化工行业作为我国主要的碳排放源, 在双碳目标的约束下将面临巨大挑战。煤制气体精脱硫是煤炭高效清洁利用的重要组成部分, 对于碳减排意义重大。氧化锌是目前普遍使用的干法精脱硫剂, 但受动力学的限制, 其在常温下的脱硫活性非常低, 无法满足工业应用要求。孔扩散是氧化锌与 H<sub>2</sub>S 反应发生的前提, 但目前鲜有报道研究孔径, 特别是大孔对脱硫性能的影响及影响机制。基于此, 采用溶胶凝胶法和胶晶模板法分别制备了以介孔为主和以大孔为主的 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合脱硫剂, 探究了大孔结构的引入对其常温脱硫性能的影响。研究表明, 尽管大孔的引入会增加脱硫剂的比表面积、强化表面碱性、提高氧化锌的分散性以及增加脱硫剂中氧空位浓度, 但会导致脱硫剂脱硫性能大幅下降。介孔脱硫剂的穿透硫容为 151.9 mg/g, 是大孔脱硫剂的脱硫性能的 2.3 倍。这是因为大孔结构不稳定, 在脱硫过程中易坍塌, 阻碍了氧化锌反应位点的获取。气氛中的水汽在大孔表面不利于凝聚成水膜, 进而抑制了脱硫反应的发生。更为重要的是, 大孔制备过程中由于模板剂的燃烧会释放大量热, 致使 SiO<sub>2</sub> 网络发生深度交联, 从而减小了脱硫剂中的介孔孔径。较小的介孔孔径导致其表面物理吸附水的量过多, 进而抑制了氧化锌与 H<sub>2</sub>S 的反应。

**关键词:** ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合脱硫剂; 大孔结构; 常温脱硫; 水膜; 吸附水

**中图分类号:** TQ546.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2024)06-2851-09

## Influence mechanism of macropores on the room temperature desulfurization performance of ZnO/SiO<sub>2</sub> adsorbent

YANG Chao<sup>1</sup>, LIU Xufei<sup>1</sup>, LIU Zhilong<sup>1</sup>, SU Zhelin<sup>2</sup>, FAN Huiling<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The coal chemical industry, as the main source of carbon emissions in China, will face great challenges under the constraints of the dual carbon goals. Coal derived gas deep desulfurization is an important component for highly efficient and clean utilization of coal, which is of great significance for carbon reduction. Zinc oxide is a commonly used adsorbent for desulfurization, but due to kinetic limitations, its room temperature desulfurization reactivity is very low, and this cannot meet the requirements of industrial application. Pore diffusion is a prerequisite for the reaction between ZnO and H<sub>2</sub>S, and is crucial for desulfurization performance. However, the influence of pore size, especially macropores, on the desulfurization performance and its mechanism have been rarely reported. For this reason, two ZnO/SiO<sub>2</sub> adsorbents with mesopores and macropores in this study were prepared using a sol-gel method and a colloidal crystal template method, re-

收稿日期: 2024-01-14 修回日期: 2024-03-18 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2024.0018

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22208233); 山西省基础研究计划资助项目 (202103021223065)

作者简介: 杨超 (1991—), 男, 山东济南人, 讲师, 博士。E-mail: yangchao@tyut.edu.cn

通讯作者: 樊惠玲 (1968—), 女, 山西运城人, 教授, 博士。E-mail: fanhuiling@tyut.edu.cn

引用格式: 杨超, 刘栩妃, 刘植龙, 等. 大孔对 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合脱硫剂常温脱硫性能的影响机制[J]. 煤炭学报, 2024, 49(6): 2851-2859.

YANG Chao, LIU Xufei, LIU Zhilong, et al. Influence mechanism of macropores on the room temperature desulfurization performance of ZnO/SiO<sub>2</sub> adsorbent[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(6): 2851-2859.



移动阅读

spectively, and the influence of macropores on their room temperature desulfurization performance was explored. It is found that although the introduction of macropores increases the specific surface area of the adsorbent, strengthens its surface alkalinity, improves the dispersion of ZnO, and increases the concentration of oxygen vacancies in the adsorbent, its introduction leads to a remarkable decrease in the desulfurization performance of adsorbent. The breakthrough sulfur capacity of mesoporous adsorbent is 151.9 mg/g, 2.3 times than that of macroporous adsorbent. This is because the macroporous structure is unstable and prone to collapse during the desulfurization process, which hinders the accessibility of reaction sites of ZnO; Secondly, the water vapor in the atmosphere is not conducive to the formation of a water film on the surface of macropores, thereby inhibiting the occurrence of desulfurization reactions. More importantly, the combustion of the template releases a large amount of heat during the preparation of macropores, which leads to a deep crosslinking of the SiO<sub>2</sub> network and a decrease in the mesoporous pore size of adsorbent. The smaller mesoporous pore size results in an excessive amount of water physically adsorbed on its surface, inhibiting the reaction between ZnO and H<sub>2</sub>S.

**Key words:** ZnO/SiO<sub>2</sub> adsorbent; macroporous structure; room temperature desulfurization; water film; adsorbed water

煤化工作为我国最主要的碳排放源在双碳目标的约束下将面临严峻挑战。煤炭清洁高效低碳化利用是实现煤化工碳减排的必经之路。煤气化是将煤转化为高值化学品的关键,也是实现煤炭低碳清洁高效利用的核心<sup>[1]</sup>。然而由于煤中含有硫杂质,煤气化过程中不可避免的会产生含硫污染气体,其中以无机硫 H<sub>2</sub>S 为主。H<sub>2</sub>S 是一种具有臭鸡蛋气味的有毒腐蚀性气体,它不仅会腐蚀管路设备,毒害下游催化剂,而且未经处理直接排放至空气会被氧化生成 SO<sub>2</sub>,后者会导致酸雨和雾霾<sup>[2]</sup>。随着我国环保法规的日益严格以及煤制化学品产业的发展,人们对各种煤基气体中的硫含量提出了更高要求,特别是煤制醇、煤制油以及煤制烯烃等现代煤化工技术的发展要求煤制气体中总硫含量需低于 60×10<sup>-9</sup><sup>[3]</sup>。由此可知,煤制气体精脱硫对于实现煤炭清洁高效低碳利用意义重大。

ZnO 是目前工业上普遍使用的精脱硫剂,它主要依靠 ZnO 与 H<sub>2</sub>S 之间的化学反应将后者进行脱除。该反应属于放热反应,降低反应温度有利于脱硫精度的提高。常温条件下 ZnO 可将气体中的 H<sub>2</sub>S 脱除至 20×10<sup>-9</sup> 以下<sup>[4]</sup>,很好地满足各种工艺对原料气中硫含量的严苛要求。但遗憾的是,受反应动力学的影响,传统体相 ZnO 脱硫剂常温脱硫性能极差,无法满足工业应用的需求。ZnO 与 H<sub>2</sub>S 反应属于气固相非催化反应,H<sub>2</sub>S 经过孔扩散达到 ZnO 表面后,与 ZnO 反应。发达的孔隙可促进脱硫过程中的传质,纳米尺寸 ZnO 可暴露更多的反应位点,因此构筑多孔纳米 ZnO 是提高其常温脱硫性能的有效策略。近年来研究者针对如何高效制备高分散纳米 ZnO 脱硫剂开展了大量工作<sup>[5-7]</sup>,但孔隙结构对脱硫性能的影响却鲜有关注。由于硫、氧原子体积的差异,ZnO 脱硫过程实际上是一个闭孔过程。微孔结构脱硫剂虽然具有较大的比表面积,可以暴露更多的活性位点,但脱硫过程中微孔

容易被阻塞,导致脱硫性能下降。通常认为,增大脱硫剂的孔径有利于脱硫过程中的传质,进而有利于脱硫性能的提升<sup>[8-9]</sup>。但大孔虽更有利于传质,但其引入到脱硫剂中是否更有利于脱硫目前尚未有研究报道。

针对上述问题,笔者采用溶胶凝胶法制备具有介孔结构的锌硅复合脱硫剂,在此基础上,采用胶晶模板法在该脱硫剂中引入大孔结构,考察大孔对脱硫性能的影响,并分析其对脱硫性能的影响机制,以期为后续脱硫剂的优化设计提供借鉴和理论指导。

## 1 实 验

### 1.1 脱硫剂的制备

溶胶凝胶法制备介孔 ZnO/SiO<sub>2</sub> 脱硫剂:将正硅酸乙酯、去离子水、稀硝酸、无水乙醇按照一定比例加入到 100 mL 烧杯中,磁力搅拌 1 h 得到 SiO<sub>2</sub> 溶胶;将适量的 Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 加入到去离子水与 1,6-己二醇的混合溶剂中,2 者体积比为 2:3,溶解后的硝酸锌溶液加入到上述溶胶中磁力搅拌 2 h。将混合后的溶胶在真空烘箱中 30 ℃ 静置 10 h,120 ℃ 干燥过夜;然后转移至马弗炉中 300 ℃ 焙烧 2 h,升温至 500 ℃ 焙烧 2 h 得到脱硫剂,升温速率为 1 ℃/min。脱硫剂命名为 ZS,其中 Z 为 ZnO,S 为 SiO<sub>2</sub>,ZnO/SiO<sub>2</sub> 摩尔比为 1:1。废脱硫剂命名为 ZS-E。

胶晶模板法制备三维大孔 ZnO/SiO<sub>2</sub> 脱硫剂:将三口烧瓶置于 72 ℃ 的恒温水浴中,连接好机械搅拌装置和球形冷凝管,通入 N<sub>2</sub> 保护,流量为 60 mL/min。称量适量的聚乙烯吡咯烷酮溶解在 200 mL 冷却的去离子水中,倒入三口烧瓶,搅拌 10 min 后,加入 24 mL 苯乙烯。再搅拌 15 min 后,缓慢加入浓度为 0.018 mol/L 的过硫酸钾溶液,继续搅拌 24 h 后得到聚苯乙烯微球乳液。将该乳液用滤布过滤后加入离心管中离心 16 h,转速为 3 000 r/min,然后将离心管中的上清液倒出,离

心管置于烘箱中 45 °C 干燥 24 h, 105 °C 老化 5 min, 得到聚苯乙烯微球模板剂。将该模板剂浸渍到上述溶胶凝胶法制备的混合溶胶中, 30 °C 下静置 10 h。浸渍后的模板置于真空烘箱中 120 °C 干燥过夜, 然后转移至马弗炉中 300 °C 焙烧 2 h, 继续升温至 500 °C 焙烧 2 h 得到脱硫剂, 升温速率为 1 °C/min。脱硫剂命名为 3D-ZS, 其中 3D 为三维大孔。废脱硫剂命名为 3D-ZS-E。

## 1.2 表征方法

脱硫剂的物相组成采用 D/max-2 500 型 X 射线衍射仪表征; 微观形貌采用场发射扫描电镜 (TESCAN MAIA 3LMH) 和高分辨透射电镜 (JEOL 2100F) 观测; 孔隙结构采用物理吸附仪 (Micromeritics ASAP 20200 PLUS HD88) 分析, 比表面积采用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算, 孔径分布采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法计算; 表面电子结构采用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB 250) 表征; 表面酸碱性质和 H<sub>2</sub>O-TPD 采用化学吸附仪 (Aurochem II-2920) 表征; 热失重特征通过热分析仪 (STA 449 F3 Jupiter®) 分析; 氧空位通过电子顺磁共振波谱仪 (Bruker A300) 分析; 接触角通过接触角测量仪 (OCA-20) 测量。

## 1.3 脱硫性能测试

在固定床反应器中进行脱硫剂的脱硫性能测试, 性能评价流程如图 1 所示。将研磨筛分后的颗粒粒径为 40~60 目 (0.425~0.250 mm) 样品装填到内径为 6 mm 的反应器中, 装填高度为 2 cm。采用湿 N<sub>2</sub> 对样品预湿 1.5 h 在脱硫剂表面形成水膜, 然后将 N<sub>2</sub> 稀释后的 H<sub>2</sub>S 气体通过水饱和器后通入到反应器中, 脱硫温度和水饱和器温度均为 30 °C。H<sub>2</sub>S 的入口质量浓度为 500 mg/m<sup>3</sup>, 气体流速为 100 mL/min。当 H<sub>2</sub>S 出口质量浓度达到 1 mg/m<sup>3</sup>, 实验视为穿透, 停止实验。单位质量脱硫剂在达到穿透时吸附 H<sub>2</sub>S 的

定义为穿透硫容。H<sub>2</sub>S 进出口的质量浓度采用微量硫分析仪检测分析, 脱硫剂的穿透硫容通过穿透曲线积分计算。干燥气氛下脱硫性能测试: 样品未经过预湿处理, 脱硫过程中无水汽, 其余步骤与上述一致。

## 2 结果与讨论

### 2.1 新鲜样品表征

图 2(a) 为新鲜样品的 XRD 谱图, 样品 ZS 有明显的 ZnO 特征衍射峰, 而该衍射峰在样品 3D-ZS 中并未观察到。ICP 结果表明, 样品 ZS 和 3D-ZS 中 Zn 质量分数分别为 43.5% 和 42.4%, 与实验设计值基本相符, 表明样品 3D-ZS 中 ZnO 晶粒尺寸更小, 分散更均匀, 或其以无定型的形式分散在 SiO<sub>2</sub> 基体中。为了进一步明确 2 个样品中锌物种的存在形式, 进行 XPS 表征。XPS 全谱图测得的 2 个样品中表面 Zn 原子百分比分别为 18.21% (ZS) 和 17.98% (3D-ZS)。图 2(b) 为 2 个样品的 Zn 2p 谱图, Zn 2p 峰均裂分为 Zn 2p<sup>1/2</sup> 轨道和 Zn 2p<sup>3/2</sup> 轨道, 结合能分别为 1 044.9 eV 和 1 021.8 eV, 差值为 23.1 eV, 表明 2 个样品中的锌物种均以 ZnO 存在<sup>[10]</sup>。另外, 2 个样品中 Zn 2p 电子结合能无明显差异, 表明样品 ZS 中 ZnO 与 SiO<sub>2</sub> 不存在独特的相互作用。

图 2(c) 为 2 个样品的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线。样品 ZS 呈 IV 型吸附曲线, 并伴有 H2 型滞后环, 表明其孔结构以介孔为主, 介孔孔径主要分布在 10 nm 左右 (图 2(d))。样品 3D-ZS 呈 II 型吸附曲线, 也伴有 H2 型滞后环, 说明该样品中也存在介孔, 介孔的孔径主要集中在 3.5 nm 和 5.0 nm (图 2(d))。另外, 样品 3D-ZS 的 N<sub>2</sub> 吸附体积在相对压力大于 0.8 时出现急剧上升, 表明该样品中存在大孔<sup>[11]</sup>。表 1 为 2 个样品的结构参数。样品 3D-ZS 的比表面积明显高于 ZS, 这主要是由于 3D-ZS 中孔径在 1~5 nm 的数量增加导致的 (图 2(e))。该部分孔可能是由于制备大孔脱硫剂所需要的模板

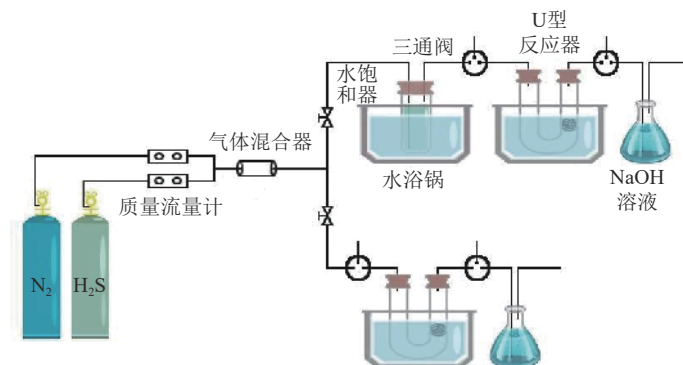


图 1 脱硫性能评价流程

Fig.1 Desulfurization performance evaluation process

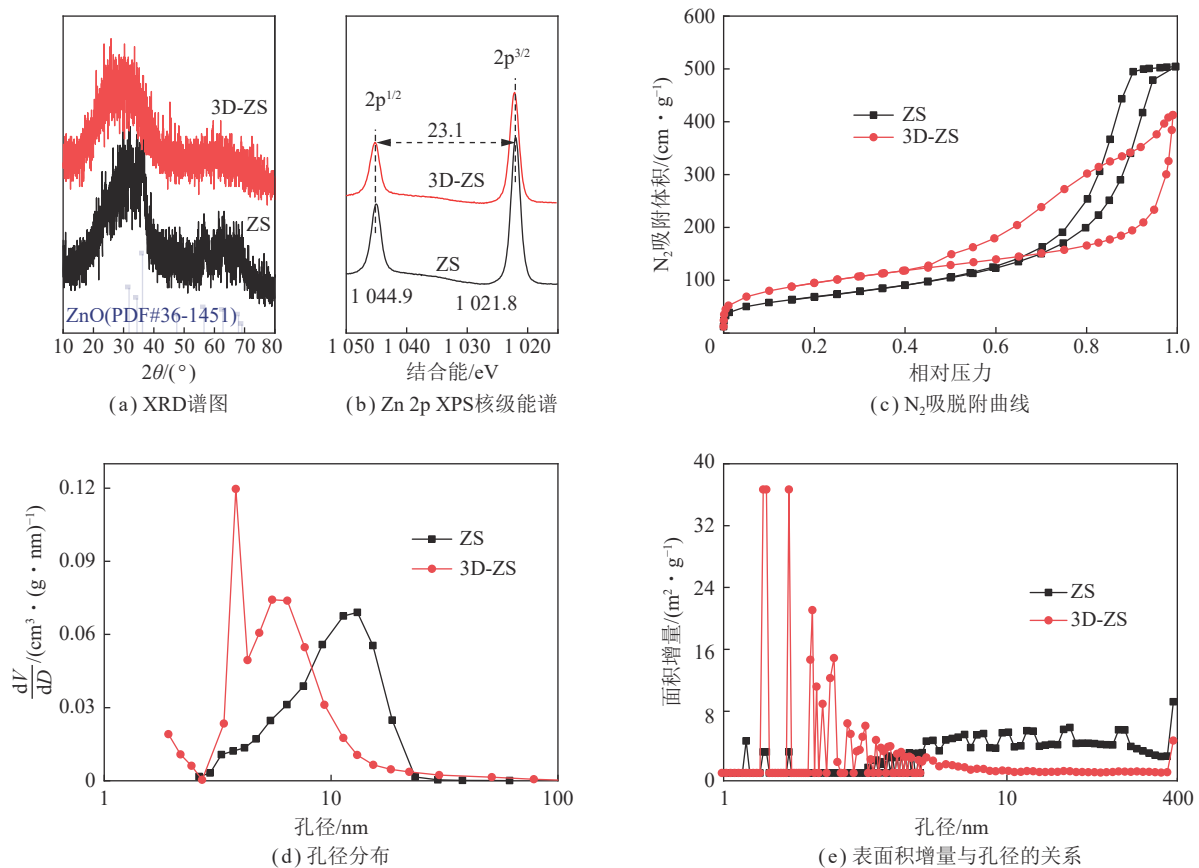


图 2 新鲜样品的表征

Fig.2 Characterization of the initial samples

表 1 脱硫前后脱硫剂的结构参数

Table 1 Texture parameters of the samples before and after desulfurization

样品	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/nm
ZS	250	0.78	10.65
3D-ZS	342	0.63	7.37
ZS-E	201	0.42	10.61
3D-ZS-E	237	0.45	8.85

剂在样品焙烧过程中燃烧产生了更多的热量,致使 $\text{SiO}_2$ 网络进一步交联形成的。另外,该部分孔的形成使样品 3D-ZS 的平均孔径小于样品 ZS。

图 3 为 2 个样品的微观形貌。由图 3(a)可知,样品 ZS 由很多不规则的纳米颗粒堆积而成,其主要成分为 ZnO 和  $\text{SiO}_2$ ,且颗粒与颗粒之间堆积比较松散,形成了很多堆积孔。图 3(c)的 TEM 照片表明:ZnO 纳米颗粒均匀的分散在  $\text{SiO}_2$  的基体中,统计结果显示其晶粒尺寸主要分布在 4~6 nm。由图 3(b)可知,样品 3D-ZS 也是有纳米颗粒堆积而成,但堆积比较致密,这可能是导致该样品中 1~5 nm 孔数量增加的另一个原因。另外,3D-ZS 具有有序的大孔结构,大孔孔

径均一且排列有序,孔径约为 200 nm,大孔与大孔之间通过介孔贯穿连通,介孔孔径约 35 nm。这些大孔和介孔主要是聚苯乙烯微球模板剂燃烧后形成的。SEM 照片证明了大孔结构在 3D-ZS 中的成功引入,与实验设想一致。图 3(d)的 TEM 照片表明,该样品中 ZnO 纳米晶粒分散更加均匀,其晶粒尺寸主要分布在 3 nm 以下,这与 XRD 结果一致。

2 个样品的表面碱性质如图 4(a)所示,在 50~600  $^{\circ}\text{C}$  均出现 2 个  $\text{CO}_2$  脱附峰。在 120  $^{\circ}\text{C}$  左右出现的  $\text{CO}_2$  脱附峰为脱硫剂表面的弱碱位点,而在 400  $^{\circ}\text{C}$  左右的  $\text{CO}_2$  脱附峰为脱硫剂表面的强碱位点<sup>[12]</sup>。样品 3D-ZS 的表面碱性位点数量明显高于 ZS,这可能与 3D-ZS 中的缺陷浓度,特别是氧空位浓度有关。这是因为氧空位不仅可作为强碱性位点<sup>[13]</sup>,且可促进 ZnO 表面羟基化,增加弱碱性位点的数量<sup>[14]</sup>。为进一步验证样品中氧空位浓度,对 2 个样品进行 EPR 表征。如图 4(b)所示,2 个样品均在 g 因子为 2.003 处出现了一个顺磁共振吸收信号,该信号与 ZnO 中氧空位浓度有关,信号越强代表氧空位的浓度越高<sup>[15]</sup>。样品 3D-ZS 的信号略高于 ZS,表明该样品中具有较高的氧空位浓度,这与  $\text{CO}_2$ -TPD 结果一致。

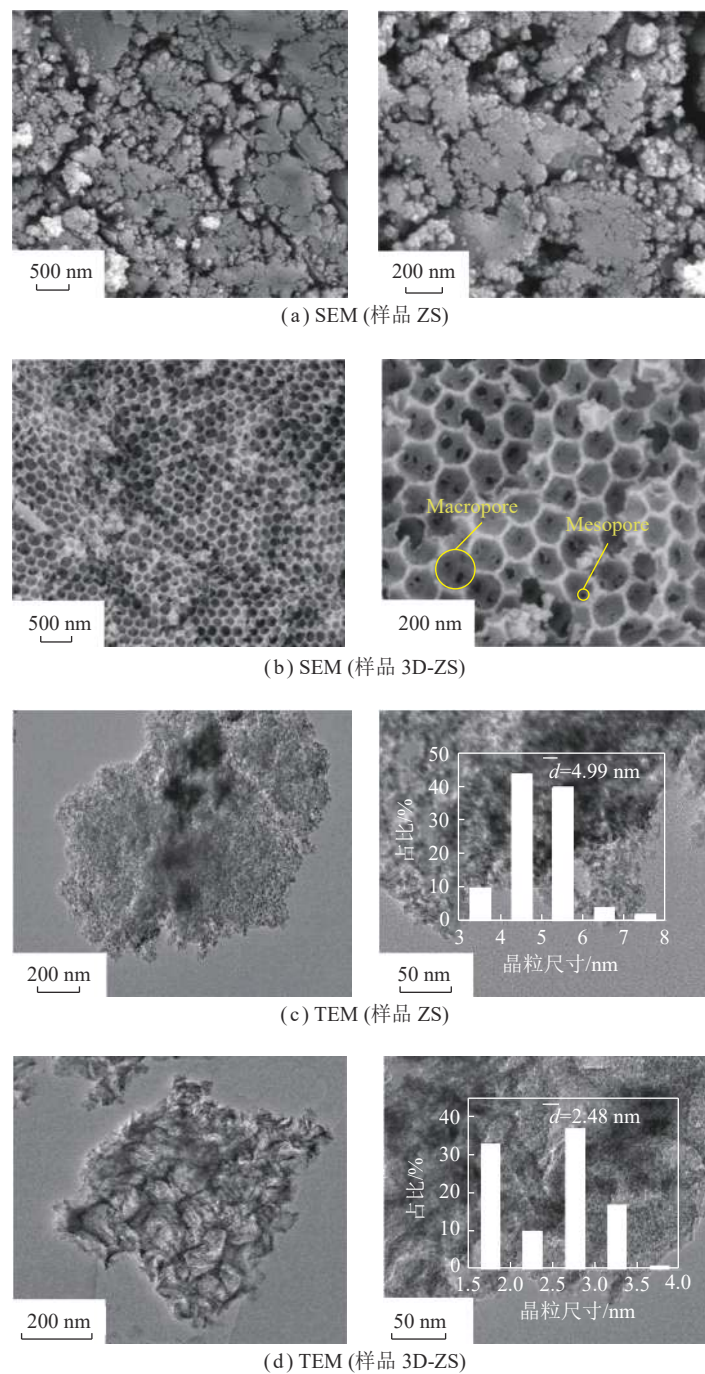


图3 新鲜样品的 SEM 和 TEM 照片

Fig.3 SEM and TEM images of the initial samples

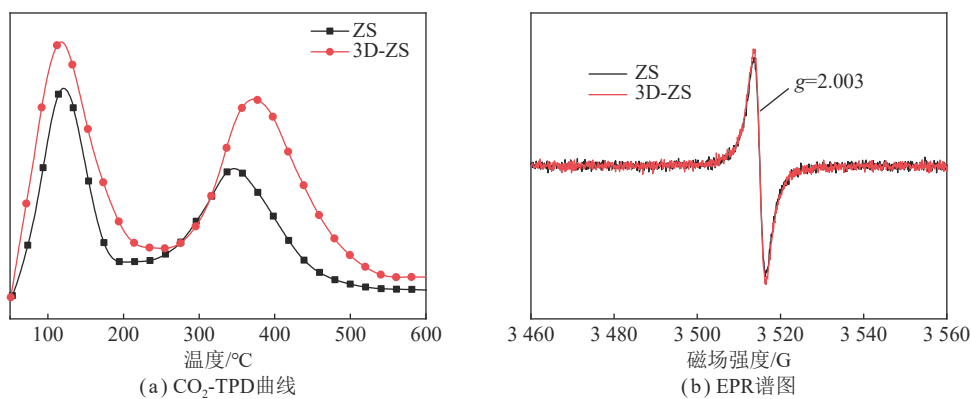
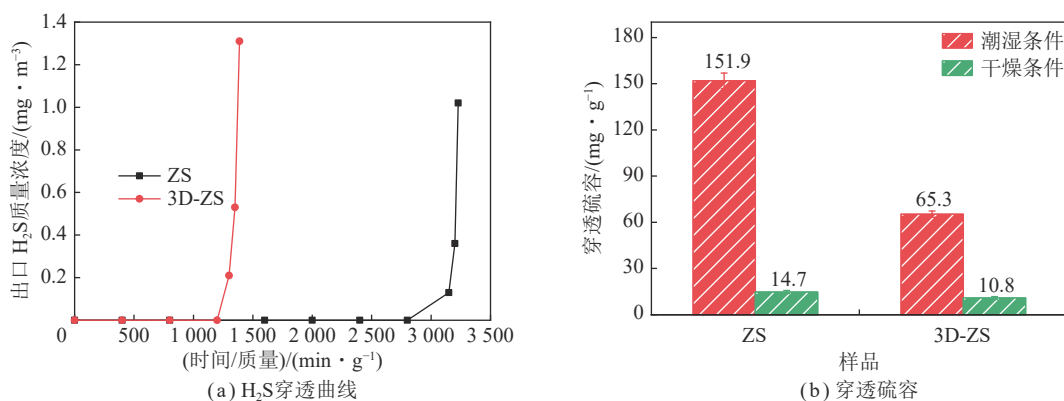
## 2.2 脱硫性能评价

脱硫剂的脱硫性能通过固定床进行评价,结果如图5所示。2个脱硫剂在穿透以前均能达到很高的脱硫精度,出口几乎检测不到H<sub>2</sub>S。随着脱硫反应的进行,样品3D-ZS出口先检测到H<sub>2</sub>S,随后H<sub>2</sub>S质量浓度急剧上升。样品ZS在出口检测到H<sub>2</sub>S后也表现出类似的现象,表明2个样品均具有较快的脱硫动力学<sup>[5]</sup>。图5(b)为样品的穿透硫容,相比于3D-ZS,样品ZS具有更高的穿透硫容,其穿透硫容高达151.9 mg/g,是3D-ZS的2.3倍。

## 2.3 脱硫性能分析

为了明晰2个样品脱硫性能的差异,对硫化后的样品进行表征。图6(a)为硫化样的XRD谱图,2个样品的谱图中均出现明显的ZnS特征衍射峰,表明脱硫过程中ZnO与H<sub>2</sub>S发生了化学反应。样品ZS-E中ZnS的衍射峰强度明显高于3D-ZS-E,说明ZS中更多的氧化锌参与了反应。为了进一步明确脱硫过程中是否还有其他硫物种的生成,对硫化样进行了XPS分析。

由高斯分峰拟合结果(图6(b))可知,2个样品均

图 4 新鲜样品的 CO<sub>2</sub>-TPD 曲线和 EPR 谱图Fig.4 CO<sub>2</sub>-TPD curves and the EPR spectra of the initial samples图 5 新鲜样品的 H<sub>2</sub>S 穿透曲线和对应的穿透硫容Fig.5 H<sub>2</sub>S breakthrough curves and the corresponding breakthrough capacities for the initial samples

在结合能为  $161.4 \pm 0.2$  eV 和  $162.6 \pm 0.2$  eV 处出现 2 个信号峰,其归属为 ZnS 中 S 的  $2p^{3/2}$  和  $2p^{1/2}$  轨道特征峰<sup>[16]</sup>。XPS 的结果进一步表明 ZnS 是脱硫过程中的唯一产物。

图 6(c)、(d) 为硫化样品的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线和孔径分布。与新鲜样相比,2 个样品的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线类型及其孔径分布并未发生明显变化,但其 N<sub>2</sub> 吸附体积均明显下降,表明脱硫过程中脱硫剂的孔隙缩减,但其骨架结构并未完全破坏。孔隙的缩减与 ZnO 脱硫过程中发生氧硫交换有关,硫原子半径大于氧原子半径导致脱硫过程中孔结构变小。脱硫后,2 个样品的比表面积和孔体积均下降(表 1)。虽然样品 ZS 的硫容远高于 3D-ZS,但 ZS 硫化前后比表面积仅下降  $49 \text{ m}^2/\text{g}$ ,而 3D-ZS 则下降  $105 \text{ m}^2/\text{g}$ 。表明 3D-ZS 在脱硫过程中孔隙结构可能发生了部分坍塌,该样品脱硫后平均孔径增加进一步证实了上述现象的发生。

一般认为 ZnO 与 H<sub>2</sub>S 的反应属于气固相非催化反应,常温条件下脱硫反应局限于 ZnO 表面<sup>[17]</sup>。因此 ZnO 的表面物理化学特性对脱硫性能至关重要。通常情况下 ZnO 晶粒尺寸越小,其比表面积越大,暴露的反应位点数目越多,脱硫性能越好。表面碱性越

强, H<sub>2</sub>S 在 ZnO 表面越容易解离,有利于脱硫性能的提高<sup>[18]</sup>。另外,氧空位的存在不仅有益于 ZnO 表面羟基化,为 H<sub>2</sub>S 解离提供碱性环境,而且可促进晶格扩散,加快 H<sub>2</sub>S 与体相 ZnO 的反应<sup>[14]</sup>。由图 4 可知,相比于 ZS,样品 3D-ZS 具有较大的比表面积、较高的表面碱性以及氧空位浓度,但其脱硫性能仍远低于 ZS,说明上述因素并不是影响本研究中 ZnO 脱硫性能的主要因素。现有研究普遍认为,气氛中的水汽对脱硫性能至关重要,甚至起决定性作用<sup>[19-20]</sup>。气氛中的水汽经过孔扩散到达脱硫剂表面凝结成水膜,后者会促进 H<sub>2</sub>S 的解离,并催化脱硫反应的进行<sup>[11]</sup>。为了考察水汽对本研究脱硫剂脱硫性能的影响,对样品在干燥气氛下的脱硫性能进行评价,结果如图 5(b) 所示。2 个样品在干燥气氛下的脱硫性能极差,远低于其在水汽气氛下的脱硫性能,进一步证实了水汽对脱硫性能的重要性。另外,可以发现 2 个样品在干燥气氛下的脱硫性能并无明显差异,表明其在水汽气氛下脱硫性能的差异主要是由于形成的水膜不同,即表面吸附水量不同导致的。

为了证明 2 个样品表面吸附水量的差异,对新鲜样品进行 H<sub>2</sub>O-TPD 分析。如图 7(a) 所示,2 个样品

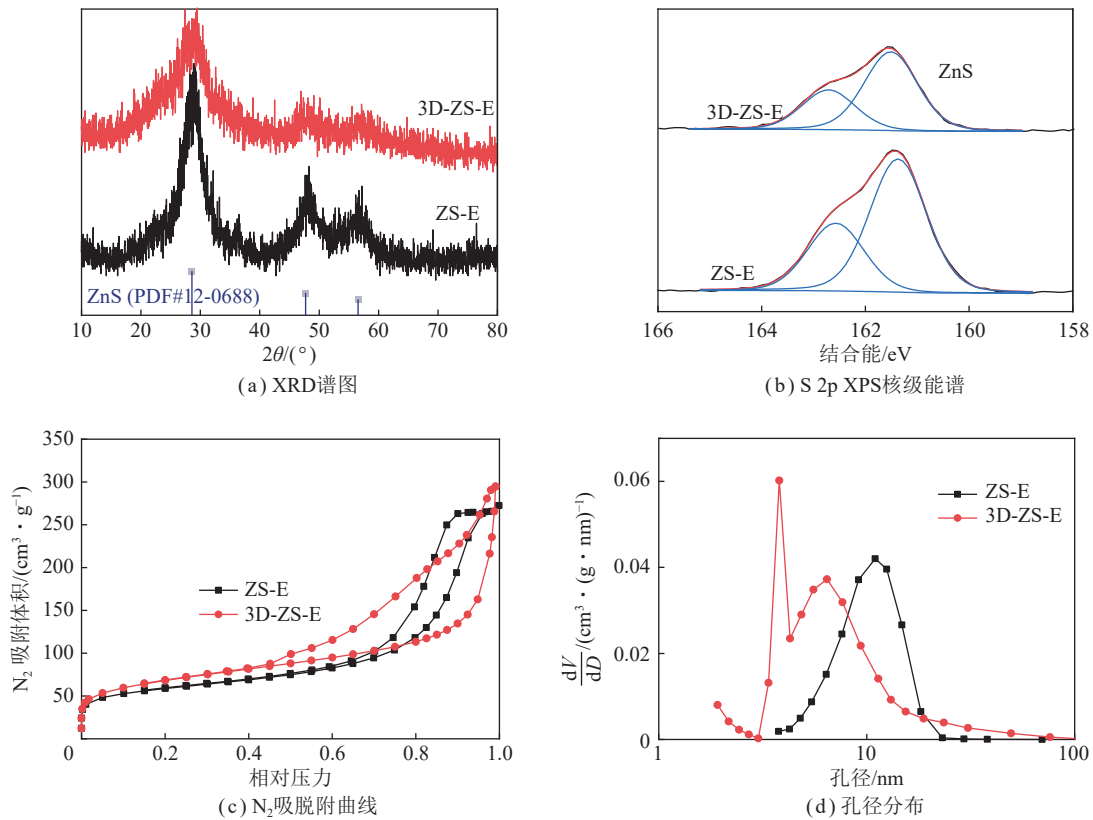


图 6 硫化样品的 XRD 谱图、S 2p XPS 核级能谱图、N<sub>2</sub> 吸脱附曲线和孔径分布

Fig.6 XRD patterns, S 2p core energy level XPS spectra, N<sub>2</sub> adsorption isotherms and their pore size distributions for the spent samples

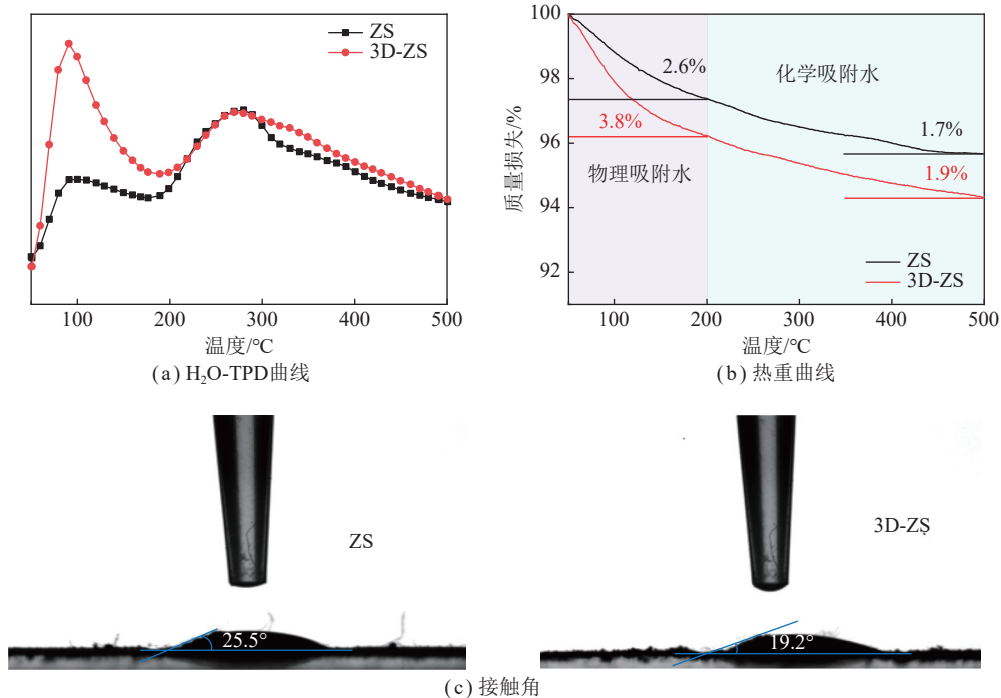


图 7 新鲜样品的 H<sub>2</sub>O-TPD 曲线、热重曲线以及接触角

Fig.7 H<sub>2</sub>O-TPD curves, TG curves and the contact angles for the initial samples

在 50~500 °C 均存在 2 个明显的脱附峰, 脱附温度在 100 °C 的脱附峰归属于物理吸附水, 而在 300 °C 左右的脱附峰归属于化学吸附水和表面羟基<sup>[21-22]</sup>。可以看出, 样品 ZS 和 3D-ZS 表面化学吸附水量无明

显差异, 但 3D-ZS 表面具有更多的物理吸附水, 这一结果也通过热重实验进行了验证。将样品通过饱和水汽预湿 1.5 h 后进行热重分析, 升温速率为 10 °C/min, 结果如图 7(b) 所示。根据文献<sup>[23]</sup>, 将 200 °C 以下的

失重归因于物理吸附水的去除, 200~500 °C 的失重归因于化学吸附水的去除。可以看出, 样品 ZS 的物理吸附水明显低于 3D-ZS, 但其化学吸附水无明显差异, 这与 H<sub>2</sub>O-TPD 的结果一致。

文献[24-26]发现, 水膜的形成主要与样品表面的亲疏水性质以及孔径大小有关。样品表面亲水性越强越有利于形成水膜; 孔径越小越有利于形成水膜, 但孔径过小会引发毛细凝聚, 阻塞孔道; 孔径过大则不易形成水膜<sup>[27-28]</sup>。图 7(c) 为 2 个样品的亲疏水性质, 其接触角均小于 90°, 表明样品表面是亲水的。但 2 个样品的接触角相似, 说明亲水性并不是造成样品表面水膜差异的主要原因。根据前面新鲜样品的表征结果, 样品 ZS 以介孔为主, 平均介孔孔径为 10.65 nm, 而样品 3D-ZS 含有大孔和介孔, 大孔孔径在 200 nm, 而介孔的平均孔径为 7.37 nm。基于此, 笔者认为 2 个样品表面水膜的差异主要是由于其孔径的差异。样品 3D-ZS 中存在大孔, 而大孔不利于大孔表面形成水膜, 因此暴露在大孔表面的 ZnO 不易与 H<sub>2</sub>S 反应。另外, 2 个样品的介孔中虽然都能形成水膜, 但样品 3D-ZS 中的介孔孔径小于 ZS, 导致其介孔中吸附水量过多。化学吸附水可促进 H<sub>2</sub>S 的解离和催化 ZnO 与 H<sub>2</sub>S 反应<sup>[20]</sup>, 而一定量的物理吸附水会补充脱硫过程中消耗的化学吸附水, 但过量的物理吸附水会阻碍 H<sub>2</sub>S 从水膜表面扩散到 ZnO 表面, 增加 ZnO 与 H<sub>2</sub>S 反应所需要的能垒<sup>[19]</sup>, 进而抑制 ZnO 与 H<sub>2</sub>S 的反应。

综上, 样品 3D-ZS 脱硫性能低于 ZS 主要是其孔径差异导致的。样品 3D-ZS 中含有大量大孔, 大孔结构不稳定, 脱硫过程中易发生坍塌, 影响活性位点的进一步获取。其次, 大孔表面不易形成水膜, 导致暴露在大孔表面的 ZnO 具有较低的脱硫活性。另外, 样品 3D-ZS 中介孔孔径较小, 导致该样品中物理吸附水较多, 进而抑制了 ZnO 与 H<sub>2</sub>S 的反应。

### 3 结 论

(1) 在脱硫剂中引入大孔结构有利于 ZnO 的分散, 增加脱硫剂的比表面积、氧空位浓度、表面碱性。比表面积的增加主要是由于大孔制备过程中 SiO<sub>2</sub> 网络发生深度交联和纳米颗粒形成密堆积, 致使脱硫剂中孔径 1~5 nm 孔的数量增加导致的。

(2) 介孔 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合脱硫剂的穿透硫容为 151.9 mg/g, 富含大孔的 ZnO/SiO<sub>2</sub> 复合脱硫剂的穿透硫容仅为 65.3 mg/g。

(3) 比表面积、氧空位浓度以及表面碱性不是本研究脱硫剂脱硫性能的主要影响因素, 其关键在于脱硫剂表面的吸附水量, 后者主要受脱硫剂的孔径尺寸

的影响。

(4) 大孔结构不稳定, 在脱硫过程中容易坍塌, 且大孔表面不利于形成水膜, 进而不利于脱硫。大孔脱硫剂中介孔孔径较小, 导致表面物理吸附水量过多, 抑制了 ZnO 与 H<sub>2</sub>S 的反应。

### 参考文献(References):

- [1] 王晓磊, 陈贵锋, 李文博, 等. 双碳背景下煤炭清洁高效利用方向构建[J]. 煤质技术, 2021, 36(6): 1-5.  
WANG Xiaolei, CHEN Guifeng, LI Wenbo, et al. Construction of clean and efficient utilization direction of coal under the background of Double Carbon[J]. Coal Quality Technology, 2021, 36(6): 1-5.
- [2] GONG C, YUAN X, XING D, et al. Fast sulfate formation initiated by the spin-forbidden excitation of SO<sub>2</sub> at the air-water interface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(48): 22302-22308.
- [3] 雷军, 王先厚, 张清建, 等. 合成气深度净化精脱硫剂的研究开发[J]. 天然气化工 (C1 化学与化工), 2017, 42(1): 84-87.  
LEI Jun, WANG Xianhou, ZHANG Qingjian, et al. Research and development of syngas deep purification desulfurizer[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2017, 42(1): 84-87.
- [4] 朱军利, 张林生, 盛明泽, 等. 锌基合成气深度精脱硫剂开发及性能分析[J]. 工业催化, 2020, 28(8): 56-60.  
ZHU Junli, ZHANG Linsheng, SHENG Mingze, et al. Preparation and desulfurization performance evaluation of zinc-based syn-gas fine desulfurizers[J]. Industrial Catalysis, 2020, 28(8): 56-60.
- [5] YANG C, KOU J W, FAN H L, et al. Facile and versatile Sol-gel strategy for the preparation of a high-loaded ZnO/SiO<sub>2</sub> adsorbent for room-temperature H<sub>2</sub>S removal[J]. Langmuir, 2019, 35(24): 7759-7768.
- [6] LIU G Q, HUANG Z H, KANG F Y. Preparation of ZnO/SiO<sub>2</sub> gel composites and their performance of H<sub>2</sub>S removal at room temperature[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 215: 166-172.
- [7] LI L, SUN T H, SHU C H, et al. Low temperature H<sub>2</sub>S removal with 3-D structural mesoporous molecular sieves supported ZnO from gas stream[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 311: 142-150.
- [8] LI L, ZHANG H B, ZHOU P, et al. Three dimensional ordered macroporous zinc ferrite composited silica sorbents with promotional desulfurization and regeneration activity at mid-high temperature[J]. Applied Surface Science, 2019, 470: 177-186.
- [9] SIAM N, GUO S, LI J, et al. Anisotropic designing of persimmon wood-duplicated macroporous (a% Mo-Mn) 1.5 Al<sub>0.5</sub>O<sub>x</sub> and high expectative desulfurization behavior in hot coal gas[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 227: 107132.
- [10] MISHRA D K, MOHAPATRA J, SHARMA M K, et al. Carbon doped ZnO: Synthesis, characterization and interpretation[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, 329: 146-152.
- [11] WANG L J, FAN H L, SHANGGUAN J, et al. Design of a sorbent to enhance reactive adsorption of hydrogen sulfide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6: 21167-21177.
- [12] HE Y J. A novel surfactant-free emulsion approach to ZnO micro-

- spheres with nanostructured surfaces[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 92(2-3): 609–612.
- [13] ZHENG Y X, YANG L X, CHEN Y, et al. Ionic liquid-mediated hexagonally porous ZnO nanocrystal-supported Au catalysts: highly stable materials for aldehyde oxidative esterification[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2023, 13(2): 400–409.
- [14] YANG C, WANG J, FAN H L, et al. Contributions of tailored oxygen vacancies in ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites to the enhanced ability for H<sub>2</sub>S removal at room temperature[J]. *Fuel*, 2018, 215: 695–703.
- [15] NADUPALLI S, REPP S, WEBER S, et al. About defect phenomena in ZnO nanocrystals[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(20): 9160–9171.
- [16] YANG S, GENG Q, YANG C, et al. Insight into the influence of Ni<sup>2+</sup> doping on the room temperature desulfurization/regeneration performance of ZnO supported MCM-41 adsorbents[J]. *Fuel*, 2022, 313: 122694.
- [17] BAIRD T, CAMPBELL K, HOLLIMAN P, et al. Cobalt-zinc oxide adsorbents for low temperature gas desulfurisation[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1999, 9(2): 599–605.
- [18] YANG C, WANG Y S, FAN H L, et al. Bifunctional ZnO-MgO/activated carbon adsorbents boost H<sub>2</sub>S room temperature adsorption and catalytic oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118674.
- [19] ZHAO Y R, ZHANG Z R, YANG C, et al. Critical role of water on the surface of ZnO in H<sub>2</sub>S removal at room temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018: 8b03431.
- [20] DAVIDSON J M, DENNY P J, LAWRIE C H. Autocatalysis by water in the reaction of hydrogen sulphide with zinc oxide[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1989, 21: 1695.
- [21] WANG Y H, WANG F, SONG Q, et al. Heterogeneous ceria catalyst with water-tolerant Lewis acidic sites for one-pot synthesis of 1,3-diols *via* Prins condensation and hydrolysis reactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1506–1515.
- [22] MA C Y, YANG C G, WANG B, et al. Effects of H<sub>2</sub>O on HCHO and CO oxidation at room-temperature catalyzed by MCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Mn, Ce and Cu) materials[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 76–85.
- [23] BINEESH K V, KIM D K, CHO H J, et al. Synthesis of metal-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(4): 593–597.
- [24] LI J, LI X F, WU K L, et al. Water sorption and distribution characteristics in clay and shale: Effect of surface force[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(11): 8863–8874.
- [25] ROTHER G, STACK A G, GAUTAM S, et al. Water uptake by silica nanopores: Impacts of surface hydrophilicity and pore size[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, 124(28): 15188–15194.
- [26] SALIBA S, RUCH P, VOLKSEN W, et al. Combined influence of pore size distribution and surface hydrophilicity on the water adsorption characteristics of micro-and mesoporous silica[J]. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2016, 226: 221–228.
- [27] GUI R R, YAN Q H, XUE T S, et al. The promoting/inhibiting effect of water vapor on the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 439: 129665.
- [28] YU S H, JIANG N X, ZOU W X, et al. A general and inherent strategy to improve the water tolerance of low temperature NH<sub>3</sub>-SCR catalysts *via* trace SiO<sub>2</sub> deposition[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 84: 75–79.