

TiO₂-β/SBA-15 复合分子筛 光催化氧化脱硫

赵 帅, 刘亚亚, 马博文, 沈 健*

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:利用过饱和浸渍法制备 TiO₂-β/SBA-15 复合分子筛, 通过 XRD、SEM-EDS 对复合分子筛进行表征, 并将其应用于静态光催化氧化柴油脱硫实验。提出了光催化氧化脱硫的反应机理, 并通过 GC/AED 检测器与 Ba(NO₃)₂ 滴定实验证明了反应机理。考察了催化剂质量浓度、 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 、反应温度和反应时间对静态光催化氧化脱硫实验的影响。实验结果表明, TiO₂-β/SBA-15 复合分子筛具有良好的催化反应性能, 当催化剂质量浓度为 4 g/L、 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为 2.5、反应温度为 60℃、反应时间为 3 h 时, 模拟柴油的脱硫率高达 92.3%。

关键词: TiO₂-β/SBA-15; 复合分子筛; 光催化氧化; 脱硫

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)07-0145-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.07.033

Photocatalytic oxidation desulfurization over TiO₂-β/SBA-15 composite molecular sieve

ZHAO Shuai, LIU Ya-ya, MA Bo-wen, SHEN Jian*

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: TiO₂-β/SBA-15, a composite molecular sieve, is prepared by supersaturated impregnation method and is then characterized by XRD and SEM-EDS. It is applied to the static photocatalytic oxidation desulfurization of diesel. The reaction mechanism for photocatalytic oxidation desulfurization is proposed and proved by means of GC/AED detector and Ba(NO₃)₂ titration experiment. The effects of the mass concentration of catalyst, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$, reaction temperature and reaction time on the static photocatalytic oxidation desulfurization are investigated. The experimental results illustrate that TiO₂-β/SBA-15 exhibits excellent catalytic reaction performance. The desulfurization rate of simulated diesel oil can reach 92.3% when the amount of TiO₂-β/SBA-15 is 4 g·L⁻¹, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ is 2.5, the reaction temperature is at 60℃ and the reaction lasts for 3 hours.

Key words: TiO₂-β/SBA-15; composite molecular sieve; photocatalytic oxidation; desulfurization

油品中硫化物燃烧造成的环境污染问题日益严重, 因此, 不断严格地制定燃料油排放标准, 生产超低硫柴油成为了世界各国努力的方向^[1]。欧盟与中国已分别于 2009 年与 2017 年出台了柴油中总硫质量分数低于 10 μg/g 的标准。炼厂大都采用催化加氢脱硫技术脱除柴油中的含硫化合物, 但柴油中的噻吩类硫化物由于受热力学平衡的限制需在严苛的条件下操作, 增加了油品的加工成本^[2]。因此, 发展非加氢脱硫辅助加氢脱硫成为新的研究热点。Lu 等^[3]以 Zr-ZSM-5/SBA-15 为催化剂对模拟油进行氧化脱硫, 并用有机溶剂萃取分离, 脱硫率达 84.53%。但采用有机溶剂萃取会导致溶剂损失及油品收率降低。光催化氧化脱硫作为一种高级的氧化脱硫技术, 具有更高的氧化深度, 甚至可将噻吩类

硫化物氧化成硫酸根后用水分离, 有效解决了油品收率问题^[4-6]。张璐璐等^[7]以 TiO₂-SBA-15 为催化剂进行光催化氧化脱硫, 并用水作萃取剂, 脱硫率达到了 88.2%。

选择好的活性组分与载体对提高光催化氧化脱硫效率至关重要。与 ZnO、CdS、WO₃ 等相比, TiO₂ 因具有高催化活性、高稳定性、廉价无毒等优点而应用广泛^[8-9]。Song 等^[10]研究了不同晶相的 TiO₂ 对模拟油的光催化氧化脱硫效果。微介双孔复合材料结合了介孔分子筛大孔径且可调变的孔道优势与微孔分子筛的高稳定性和强酸性等优势, 作为一种性能优异的催化剂载体被应用于多种反应^[11-12]。

笔者采用后合成法将一定质量分数的 β 分子筛与 SBA-15 介孔分子筛复合, 增加了其表面酸性, 更

收稿日期: 2017-12-06; 修回日期: 2018-05-15

作者简介: 赵帅 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为清洁燃料生产, 1445521419@qq.com; 沈健 (1958-), 男, 硕士, 教授, 主要从事清洁燃料生产研究, 通讯联系人, lnshenjian@126.com。

有利于吸附油品中弱碱性二苯并噻吩,同时引入活性组分 TiO_2 制备了 TiO_2 - β /SBA-15 复合分子筛,并将其首次应用于静态光催化氧化模拟柴油脱硫实验。

1 实验部分

1.1 试剂和原料

模板剂三嵌段共聚物 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (P123), 美国 Mobil 公司生产; 正硅酸乙酯 TEOS, 国药集团化学试剂有限公司生产; 浓盐酸, 浓度为 6 mol/L; β 分子筛 (Si:Al 摩尔比 = 25), 抚顺石化催化剂厂生产; 钛酸四正丁酯 (TBT), 国药集团化学试剂有限公司生产; 二苯并噻吩 (DBT), Sigma-Aldrich 公司生产; 十二烷, 上海立诚化工有限责任公司生产; 双氧水 (30%), 国药集团化学试剂有限公司生产; 无水乙醇, 天津市富宇精细化工有限公司生产。以上试剂及药品均达到分析纯。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 β /SBA-15 复合分子筛的制备

参照文献 [13] 中所述的方法制得 β -SBA-15 复合分子筛。

1.2.2 TiO_2 改性 β /SBA-15 复合分子筛

取 0.64 g TBT 溶于 15 mL 无水乙醇中, 搅拌至完全溶解后称取 1 g β -SBA-15 复合分子筛, 放入上述溶液中, 30°C 下磁力搅拌 3 h。将产物干燥后在一定温度下焙烧, 最终得到 TiO_2 - β /SBA-15 复合分子筛。

1.3 催化剂脱硫性能评价

取一定量 TiO_2 - β /SBA-15 样品和模拟油 (十二烷和 DBT 的混合溶液) 于三角瓶中, 加入 H_2O_2 , 混合均匀后放入磁力搅拌器中, 一定温度与紫外灯照射下进行静态光催化氧化脱硫性能评价。反应结束后以水为萃取剂进行液液萃取。萃取结束后取少量油样用 WK-2D 型微库仑综合分析仪测其硫质量分数, 计算油样脱硫率 x (%)。

$$x = [(\omega_0 - \omega_1) / \omega_0] \times 100\%$$

式中: ω_0 为模拟油品中 DBT 的质量分数, $\mu\text{g/g}$; ω_1 为反应后溶液中 DBT 的质量分数, $\mu\text{g/g}$ 。

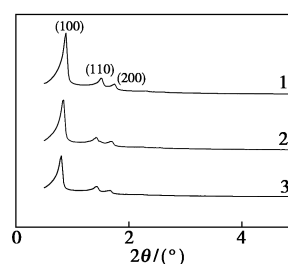
2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

样品的小角 XRD 谱图如图 1 所示。

由图 1 可以看出, 纯 SBA-15 在 2θ 为 0.9、1.6、

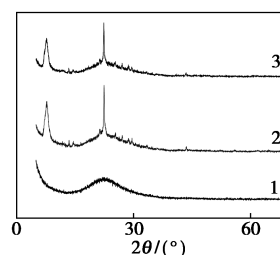


1—SBA-15; 2— β /SBA-15; 3— TiO_2 - β /SBA-15

图 1 样品的小角度 XRD 谱图

1.8°左右处具有 (100)、(110) 和 (200) 3 个晶面的衍射峰, 其中 (100) 晶面的衍射峰反映了 SBA-15 介孔的存在, (110) 和 (200) 晶面的衍射峰为 SBA-15 六方晶型特征峰^[14]; 改性后的 β /SBA-15 和 TiO_2 - β /SBA-15 样品在各处的特征衍射峰仍存在, 但衍射峰强度有所下降, 且均向更小角度偏移, 表明改性后的样品虽保留了 SBA-15 的介孔结构和六方晶型, 但由于复合后 β 分子筛次级单元进入了 SBA-15 的孔壁及 TiO_2 的引入^[13], 使样品孔道的有序度有所下降。

样品的大角 XRD 谱图如图 2 所示。



1—SBA-15; 2— β /SBA-15; 3— TiO_2 - β /SBA-15

图 2 样品的大角度 XRD 谱图

由图 2 可以看出, 与纯 SBA-15 的谱图相比, β /SBA-15 的谱图在 2θ 为 7.9° 与 22.6° 出现归属 β 的特征衍射峰^[15], 说明 β 次级结构单元进入到了 SBA-15 骨架。负载 TiO_2 后并无新的衍射峰出现, 表明此时 TiO_2 高度分散在分子筛表面, 但 β 的特征衍射峰的强度有所下降, 表明 TiO_2 的引入对复合分子筛的结构有一定的影响。

2.1.2 SEM-EDS 表征

不同样品的 SEM 图如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 纯 β 分子筛呈现出棱角分明的块状沸石晶体结构^[16], 纯 SBA-15 呈光滑表面、清晰轮廓的麦穗状^[17], 复合后的 TiO_2 - β /SBA-15 分子筛表面变得较为粗糙, 呈片状或颗粒状, 有别于 2 种单独晶相样品的形貌, 可见合成的样品为微介孔分子筛有机复合在一起的复合分子筛。负载

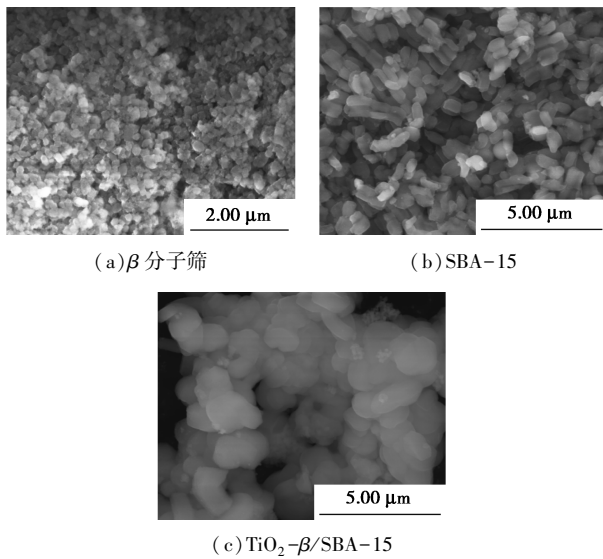


图 3 β 分子筛、SBA-15 和 TiO₂-β/SBA-15 样品的 SEM 图

TiO₂ 后,活性组分能较为均匀地分散在复合分子筛表面,呈一定规律排列且形成了一定的团簇,对复合分子筛结构造成一定的影响。

TiO₂-β/SBA-15 样品 EDS 能谱图如图 4 所示。由图 4 可以看出,复合分子筛表面含有 Si、O、Al、Ti 4 种元素,表明成功地将 TiO₂ 负载到复合分子筛表面。

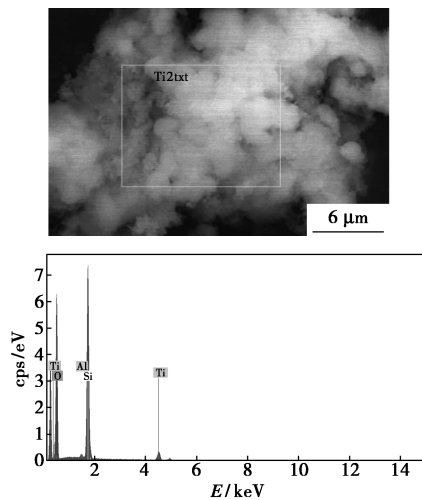


图 4 TiO₂-β/SBA-15 样品的 EDS 图

2.2 TiO₂-β/SBA-15 光催化氧化脱硫性能及其机理研究

2.2.1 TiO₂-β/SBA-15 光催化氧化脱硫反应的机理

TiO₂ 由低能价带(VB)与高能导带(CB)及价带与导带之间的禁带构成。TiO₂-β/SBA-15 中高度分散的 TiO₂ 受到能量大于或等于其禁带能(3.2 eV)的紫外光照射时,其价带上的电子跃迁到

导带上形成光生电子与空穴,而产生的光生电子与空穴会与催化剂表面 H₂O₂ 分解产生的 H₂O 和 O₂ 及 DBT 反应。由于 β 次级结构的引入增强了 TiO₂-β/SBA-15 吸附性,会将反应活性物质及 DBT 吸附到其内表面,而后 H₂O 和 DBT 与空穴反应分别生成羟基自由基·OH 和阳离子自由基·[DBT]⁺,光生电子可与 O₂ 发生反应生成超氧离子自由基·O₂⁻,由于·OH 和·O₂⁻ 都是十分活泼的强氧化性物质,可将·[DBT]⁺氧化成碳数更低的噻吩类硫化物并最终氧化成 SO₄²⁻、CO₂ 和 H₂O,然后以水为萃取剂通过液液萃取,将 SO₄²⁻ 萃取到水相中,得到低硫油品,实现光催化氧化脱硫。其具体的反应过程与机理如图 5 所示。

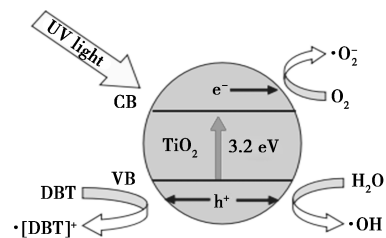
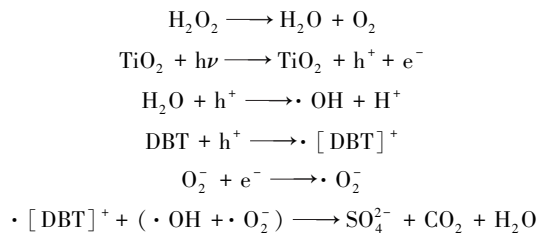


图 5 光催化反应机理

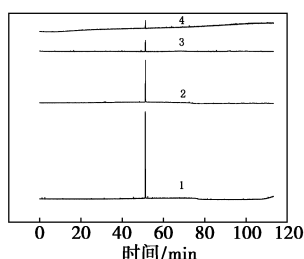
2.2.2 反应机理的证明

为证明本实验的反应机理,在模拟柴油为 20 mL,催化剂用量为 4 g/L, n(H₂O₂)/n(S) 为 2.5, 反应温度为 60℃ 的条件下进行光催化氧化脱硫实验,每隔 1 h 取 1 次样,然后用水分别萃取分离得到反应时间为 1、2、3 h 的样品,用 GC/AED 检测器分别对样品中的硫化物类型及质量分数进行分析,结果如表 1 与图 6 所示。

模拟油由十二烷和 DBT 配制,从表 1 中可以看出,模拟油中主要含有的硫化物是 DBT,光催化氧化反应 1 h 后 DBT 的脱出率达到了 57.77%,同时

表 1 模拟油及产物的硫类型和质量分数 μg/g

样品中硫化物类型	DBT	其他硫化物	总量
模拟油中硫化物质量分数	132.27	0.05	132.32
反应 1 h 后样品中硫化物质量分数	55.86	9.67	65.53
反应 2 h 后样品中硫化物质量分数	17.21	1.66	18.87
反应 3 h 后样品中硫化物质量分数	11.97	0.06	12.03



1—模拟油;2—反应 1 h 后;3—反应 2 h 后;4—反应 3 h 后

图 6 模拟油及产物的 GC/AED 谱图

产生更多的低碳数噻吩类硫化物,表明光催化氧化实际上是先将大分子 DBT 氧化成碳数更低的噻吩类硫化物,随着时间的延长,低碳数噻吩类硫化物逐渐被氧化成无机硫化物,当反应 3 h 时 DBT 的脱出率已达到了 90.91%。结合图 6 可以看出,反应 1 h 后的谱图与模拟油的谱图相比,在 40~60 min 处的 DBT 的峰强度有一定程度的减弱,同时产生了一些低碳数噻吩类化合物的峰,随着时间的延长,各个峰的峰强又都进一步减弱,反应 3 h 后的峰强度与模拟油相比下降十分明显,表明氧化脱硫效果显著。

为进一步证明氧化终产物是 SO_4^{2-} ,用 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 对萃取操作结束后的水相进行滴定,一段时间后出现白色沉淀,说明有硫酸根生成,DBT 最终被氧化成 SO_4^{2-} 。

2.3 静态光催化氧化脱硫影响因素的考察

2.3.1 催化剂质量浓度对脱硫效果的影响

在模拟柴油为 20 mL, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为 2.5, 反应温度为 60°C , 反应时间为 3 h 的条件下,考察 10% $\text{TiO}_2-\beta/\text{SBA}-15$ 质量浓度(所用催化剂的质量与模拟油体积的比值,单位为 g/L)对脱硫率的影响,结果如图 7 所示。

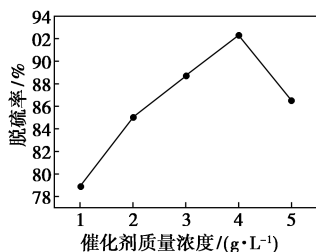


图 7 催化剂质量浓度对脱硫效果的影响

由图 7 可以看出,脱硫率随着催化剂质量浓度的增加先升高后下降,当催化剂质量浓度为 4 g/L 时,脱硫率最大。这是因为当催化剂加入量过少时,催化活性中心数较少,光子利用率较低,因而脱硫率低;随着催化剂质量浓度的增加,光量子产率会提高,促进了空穴与电子转移,从而提高了反应的速

率;但当催化剂加入量过多时,过多的催化剂会产生团聚,造成光散射,不利于吸收紫外光,降低了光子利用率,使催化剂的光催化效率降低,模拟柴油的脱硫率降低,故确定最佳的催化剂质量浓度为 4 g/L 。

2.3.2 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 对脱硫效果的影响

在模拟柴油为 20 mL, 10% $\text{TiO}_2-\beta/\text{SBA}-15$ 催化剂质量浓度为 4 g/L , 反应温度为 60°C , 反应时间为 3 h 的条件下,考察 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 对脱硫率的影响,结果如图 8 所示。

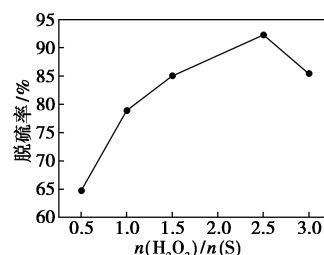


图 8 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 对脱硫效果的影响

由图 8 可以看出,随着 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 的增大,脱硫率先升高后下降,当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为 2.5 时脱硫率达到最大。这是因为 H_2O_2 既可作电子受体又可作 $\cdot\text{OH}$ 的清除剂^[18]。当 H_2O_2 量较少时,其作为电子受体,随着其用量的增加产生更多的 $\cdot\text{OH}$, 提高了催化氧化效率,进而提高了脱硫率;但当 H_2O_2 过多时,过多的 H_2O_2 会与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 H_2O 和 O_2 , 造成 $\cdot\text{OH}$ 的无效分解,降低了光子利用率,反而使催化氧化效率降低,导致脱硫率降低。

2.3.3 反应温度对脱硫效果的影响

在模拟柴油为 20 mL, 10% $\text{TiO}_2-\beta/\text{SBA}-15$ 催化剂质量浓度为 4 g/L , 反应时间为 3 h, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为 2.5 的条件下,考察反应温度对脱硫率的影响,结果如图 9 所示。

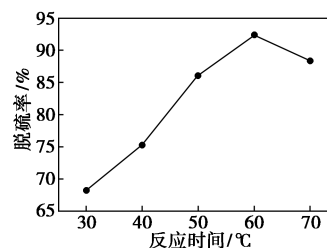


图 9 反应温度对脱硫效果的影响

由图 9 可以看出,脱硫率随着反应温度的升高先上升后下降,当反应温度达到 60°C 时脱硫率最大。这是由于随着温度的升高, H_2O_2 分解加快,产生更多的 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$, 同时升高温度能加快分子的运动,增加其与催化剂表面接触的机率,提高反应速

度,使脱硫率增高;温度高于 60℃ 时会导致 H₂O₂ 分解过快^[19],来不及充分反应,从而使 DBT 的氧化速率下降,故最佳反应温度为 60℃。

2.3.4 反应时间对脱硫效果的影响

在模拟柴油为 20 mL,10% TiO₂-β/SBA-15 催化剂质量浓度为 4 g/L,反应温度为 60℃,n(H₂O₂)/n(S)为 2.5 的条件下,考察反应时间对脱硫率的影响,结果如图 10 所示。

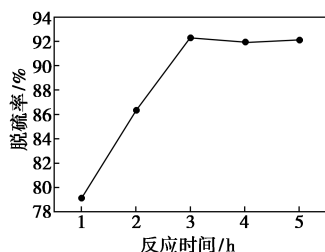


图 10 反应时间对脱硫效果的影响

由图 10 可以看出,脱硫率随着反应时间的增加先上升后基本不变,3 h 时脱硫率达到最大。从反应动力学角度考虑,随着时间的增加,DBT 不断被氧化,脱硫率不断升高,但当反应时间超过 3 h 后,DBT 浓度已很小,使其与催化剂表面接触的机率变小,同时生成的·O₂和·OH 也越来越少,致使反应速率变化不再明显,因此最佳反应时间为 3 h。

3 结论

(1)利用过饱和浸渍法制备了 10% TiO₂-β/SBA-15。XRD、SEM-EDS 表征结果表明,合成的样品兼具 β 分子筛的微孔结构和 SBA-15 的六方介孔结构特征,TiO₂ 高度均匀地分散在其表面,是一种理想的光催化氧化脱硫催化剂。

(2)提出光催化氧化脱硫反应的反应机理,并通过 GC/AED 检测器与 Ba(NO₃)₂ 滴定实验证明该反应机理。

(3)将制备的 10% TiO₂-β/SBA-15 应用于静态光催化氧化模拟柴油脱硫实验中,取得了理想的脱硫效果。确定出最佳反应条件:催化剂质量浓度为 4 g/L,n(H₂O₂)/n(S)为 2.5,反应温度为 60℃,反应时间为 3 h,该实验条件下模拟柴油的脱硫率高达 92.3%。

参考文献

[1] 李瑞丽,吕本震,蒋善良,等.磷酸铝/SBA-15 催化氧化-萃取柴油脱硫[J].化工进展,2016,35(9):2790-2795.

- [2] Xie D, He Q H, Su Y Y, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by peroxotungstate on functionalized MCM-41 materials using hydrogen peroxide as oxidant [J]. Chin J Catal, 2015, 36(8): 1205-1213.
- [3] Lu C Z, Fu H, Li H P, et al. Oxidation-extraction desulfurization of model oil over Zr-ZSM-5/SBA-15 and kinetic study [J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2014, 8(2): 203-211.
- [4] Zhou Q, Fu S R, Tou M, et al. Deep oxidative desulfurization of model oil catalyzed by magnetic MoO₃/Fe₃O₄ [J]. RSC Adv, 2015, 45(5): 69388-69393.
- [5] 宋红艳,何静,李春喜.燃料油深度脱硫的技术策略及研究进展[J].石油化工,2015,44(3):279-286.
- [6] Wang C, Zhu W S, Xu Y H, et al. Preparation of TiO₂/g-C₃N₄ composites and their application in photocatalytic oxidative desulfurization [J]. Ceram Int, 2014, 40(8): 11627-11635.
- [7] 张璐璐,孙悦,王喆,等.TiO₂/SBA-15 的制备及光催化氧化脱硫性能[J].硅酸盐学报,2016,44(1):56-62.
- [8] Lu X W, Li X Z, Miao N M, et al. Synthesis and characterization of CeO₂/TiO₂ nanotube arrays and enhanced photocatalytic oxidative desulfurization performance [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 661(9): 363-371.
- [9] Cinar. The role of molecular modeling in TiO₂ photocatalysis [J]. Molecules, 2017, 22(4): 1-18.
- [11] 夏恩冬,吕倩,王燕,等.介-微孔复合分子筛的优化合成及应用[J].石油炼制与化工,2013,44(9):25-29.
- [12] Guo L, Zhu W P, Li F. Research advances in micro/mesopore composite molecular sieves [J]. Nature Gas Chemical Industry, 2014, 39(4): 68-70.
- [13] 徐新龙,沈健.β/SBA-15 复合分子筛的制备及其催化合成叔丁基苯酚的性能[J].石油化工,2014,43(7):767-773.
- [14] 吴淑杰,黄家辉,吴通好,等.SBA-15 介孔分子筛的合成、表征及其在苯酚叔丁基化反应的催化性能[J].催化学报,2005,26(5):412-416.
- [15] 程俊杰,李振荣,赵亮富.Hβ/Al-SBA-15 介孔复合分子筛负载 Ni-W 催化剂对萘加氢裂化制 BTX 的催化性能[J].燃料化学学报,2017,45(1):93-99.
- [16] 郭文,闫文付,徐如人,等.以两种季铵碱为模板剂合成 A 形体富集 Beta 沸石及其晶化过程[J].高等学校化学学报,2014,35(7):1363-1368.
- [17] Ahmadi M, Yavari R, Faal A, et al. H. Preparation and characterization of titanium tungstophosphate immobilized on mesoporous silica SBA-15 as a new inorganic composite ion exchanger for the removal of lanthanum from aqueous solution [J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2016, 310(1): 177-199.
- [18] 鲁秀国,孟锋,涂沁.H₂O₂ 协同 TiO₂ 光催化处理模拟苯胺废水[J].化工环保,2012,32(6):489-492.
- [19] 张璐璐,詹金友,孙尧,等.WO₃-TiO₂/SBA-15 的光催化氧化柴油脱硫性能[J].石油炼制与化工,2016,47(6):78-83. ■