

配体功能化负载型磷钼酸催化剂的制备及其氧化脱硫性能研究

高爽,葛登文,于悦,张今红,肖舒宁,陈晓陆*

(营口理工学院化学与环境工程学院,辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室,辽宁 营口 115014)

摘要:以有机配体功能化的 SBA-15 为载体,将 Co 取代的磷钼酸 (Co-POM) 负载于功能化 SBA-15 载体上制备负载型催化剂。利用 XRD、FT-IR、BET、TEM、TG 等对催化剂结构进行表征。结果表明,—octyl、—NH₂ 基团成功嫁接到载体 SBA-15 上;催化剂的整体结构没有发生明显改变,催化剂活性组分均匀地分散在介孔 SBA-15 的表面和孔道中。以二苯并噻吩 (DBT) 为底物进行氧化脱硫反应,考察催化剂结构对催化活性的影响。结果表明,—octyl 和 —NH₂ 基团双功能化的催化剂 (CO-POM-octyl-NH₂-SBA-15) 脱硫效果最好,在反应温度为 60℃、负载量为 30%、反应时间为 8 h、剂油体积比为 1:1 的最佳反应条件下,催化剂对 DBT 脱除率达到 94.95%。循环使用 5 次后,催化性能没有明显降低,具有良好的循环稳定性。

关键词:有机配体;氧化脱硫;SBA-15;磷钼酸;二苯并噻吩

中图分类号:O643.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)01-0121-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.025

Preparation of ligand-functionalized supported phosphomolybdic acid and catalytic performance in oxidative desulfurization

GAO Shuang, GE Deng-wen, YU Yue, ZHANG Jin-hong, XIAO Shu-ning, CHEN Xiao-lu*

(Liaoning Provincial Key Laboratory for Synthesis and Separation of Chemical Additives, College of Chemistry and Environmental Engineering, Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China)

Abstract: A supported catalyst is prepared through supporting Co-modified phosphomolybdic acid (Co-POM) on organic ligands functionalized SBA-15. The catalyst is characterized by XRD, FT-IR, BET, TEM and TG. FT-IR characterization shows that —octyl and —NH₂ functional groups are successfully grafted onto the surface of SBA-15. XRD, TEM and BET characterization shows that the overall structure of the catalyst does not change significantly, and the active components of the catalyst disperse uniformly in the surface and pore channels of mesoporous SBA-15. Taking the removal of dibenzothiophene (DBT) from simulated oil as the probe reaction, the influence of catalyst structure is evaluated, and the technological conditions of the reaction are optimized. It is found that the catalyst (Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15) with —octyl and —NH₂ functional groups has the best desulfurization effect, under the optimum conditions that reaction temperature is at 60℃, the loading amount is 30%, reaction time is 8 h and the volume ratio of oxidant/oil is 1:1. Under these conditions, the removal rate of DBT by the catalyst achieves 94.95%. No obvious attenuation of catalytic activity for Co-POM-NH₂-SBA-15 is observed after 6 runs of oxidative desulfurization, showing a good cyclic stability.

Key words: organic ligands; oxidative desulfurization; SBA-15; phosphomolybdic acid; dibenzothiophene

随着世界燃油消耗量的快速增长,燃油中硫化物带来的环境污染问题引起世界各国的广泛关注。在众多燃油脱硫方法中,氧化脱硫技术(ODS)反应条件温和、工艺流程简单、对杂环类硫化物脱硫率高,并且使用的氧化剂 H₂O₂ 成本低、环境友好、原子效率高,是一种极具潜力的深度脱硫方法^[1-2]。

近年来,随着多孔材料的合成与发展^[3-7],多孔分子筛因高度有序的介孔结构、高比表面积、较好的水热稳定性、可调的孔径及表面性质成为均相催化

剂多相化的优良载体,SBA-15 就是被广泛研究的一类多孔材料^[8]。其表面含有大量的 Si—OH,这些 Si—OH 可以和含有特定有机官能团的硅烷偶联剂发生缩合反应,进而与 POM 之间通过静电、配位或共价键等相互作用,将 POM 负载到有机配体功能化的多孔材料上。有机配体的接入既可以调控多相催化剂的表面性质,又可以调节其孔径,拓宽 POM 催化剂的应用范围^[9]。Jin 等^[10]将过渡金属单取代磷钨酸 (Co-/Fe-/Cu-POM) 固定在辛基氨基功能化

收稿日期:2021-08-24;修回日期:2021-11-03

基金项目:辽宁省化学助剂合成与分离重点实验室项目(ZJNK2013);辽宁省区域创新联合基金(2020-YKLH-36);营口理工学院 2021 年大创项目(202114435003)

作者简介:高爽(1987-),男,博士,副教授,主要从事多相催化材料的研究,184864761@qq.com;陈晓陆(1983-),男,硕士,高级实验师,主要从事燃料油脱硫催化剂的研究,通讯联系人,1584070385042329816@qq.com。

的 SBA-15 上,合成了一系列 Keggin 型杂多酸基多相催化剂。催化剂在环己烯环氧化反应中表现出优异的催化性能,环己烯转化率为 83.8%,环己烯氧化物选择性为 92.8%。锚定在 SBA-15 表面的一NH₂ 基团与杂多酸阴离子之间产生强相互作用,使催化剂具有良好的循环稳定性,重复使用 6 次后没有造成明显的活性损失。

目前氧化脱硫催化剂大多通过调变催化剂活性中心或载体的方法来解决催化剂活性组分的溶脱和水热稳定性差等问题^[11-14]。然而,通过有机功能配体调变催化活性组分周围的微环境进而改变催化活性的方法则少有报道。因此,笔者以有机配体功能化的 SBA-15 为载体,制备出 Co 离子取代的磷钼酸 (Co-POM) 负载型催化剂。以脱除模拟油中的 DBT 为探针反应,考察催化剂结构对催化活性的影响,优化催化剂反应的工艺条件,并对催化剂循环稳定性进行探讨。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

利用日本理学生产的 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对吸附剂样品进行晶体结构分析;利用美国 Micromeritics ASAP 2000 型吸附仪 (BET) 测定吸附剂的比表面积和孔结构参数;利用 WQF-510A 傅里叶变换红外光谱仪测定样品的 FT-IR 光谱;采用美国 TA 公司生产的 Q500 型热重分析仪 (TG) 对样品进行热重分析;利用 HT7800 型透射电镜观测样品的 TEM 图,测试电压为 200 kV。

所用试剂和药品均为分析纯,国药集团化学试剂公司生产。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 Co 取代磷钼酸 Co-POM 的合成

化合物 Co-POM 的合成方法参照文献 [15] 中所述的方法。将一定量的 Na₂HPO₄·12H₂O 溶于 10 mL 蒸馏水中制得溶液 A;将 Co(NO₃)₂·6H₂O 溶于 10 mL 沸水中制得溶液 B;混合溶液 A 和溶液 B,冷却后滴加浓硫酸酸化。将一定量的 Na₂MoO₄·2H₂O 溶于水后,加入到酸化的溶液中,产生大量絮状沉淀,搅拌并滴加浓硫酸至混合液变澄清。待混合液冷却后,用乙醚对上述溶液进行萃取,取下层醚合物,空气氛围下除去乙醚,得到黄绿色固体,重结晶。最终得到 H₇PMo₁₁CoO₄₀·xH₂O,记为 Co-POM。

1.2.2 NH₂-SBA-15 的合成

SBA-15 根据文献 [16] 中的所述的传统方法进

行合成。—NH₂ 功能化的 SBA-15 需要在无水无氧的条件下用施兰克方法操作^[17]。将 1.0 g 预先真空干燥好的 SBA-15 快速加入到 30 mL 无水无氧处理的甲苯中。氮气保护下,加入 2 mmol 的 3-氨丙基-三乙氧基硅烷 (APTES),110℃ 冷凝回流 24 h,然后抽滤、洗涤,二氯甲烷抽提 12 h,真空条件下干燥,记为 NH₂-SBA-15。

1.2.3 octyl-NH₂-SBA-15 的合成

将 1 mmol 正辛基三甲氧基硅烷 (—octyl) 加入到 35 mL 含 1.0 g NH₂-SBA-15 的甲苯悬浮液中,此混合液在 N₂ 保护下冷凝回流 24 h。经过滤、抽提 12 h、真空干燥后,得到 octyl-NH₂-SBA-15。

1.2.4 octyl-NH₂-SBA-15 固载 Co-POM 催化材料的合成

将一定量的 octyl-NH₂-SBA-15 加入溶有一定量 Co-POM 的 30 mL 甲醇溶液中,80℃ 冷凝回流 24 h,甲醇洗涤后,所得固体用无水甲醇 80℃ 抽提 12 h,真空条件下干燥过夜,最终得到 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15。

1.3 氧化脱硫反应的性能评价

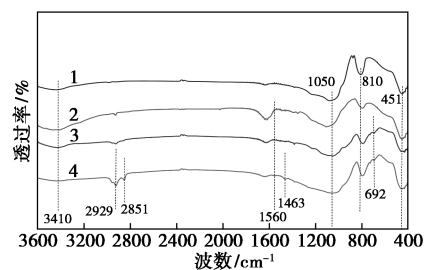
将 DBT 溶于正壬烷溶液配置成硫质量分数为 1 000 μg/g 的模拟油品。将 30% 的 H₂O₂ 和一定量的 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 加入烧瓶中,再加入配制的模拟油和等体积的乙腈作为萃取剂,恒温回流至指定反应温度 (温度范围 40~80℃),反应开始后每隔 0.5 h 用移液枪移取上层油相溶液离心、静置作为分析样品,利用 RPP-2000S 荧光定硫仪对硫质量分数进行测定。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 傅里叶红外光谱 (FT-IR) 分析

不同样品的 FT-IR 谱图如图 1 所示。



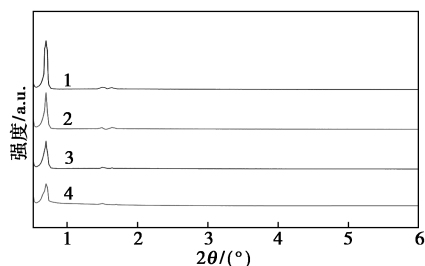
1—SBA-15; 2—NH₂-SBA-15; 3—Co-POM-NH₂-SBA-15;
4—Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15

图 1 不同样品的 FT-IR 图

由图1可知,SBA-15在 $1\ 058$ 、 810 、 $451\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰分别归属于Si—O—Si的不对称伸缩振动、Si—O—Si的对称伸缩振动和Si—O—Si的弯曲振动,均为SBA-15的典型特征峰^[10]。 NH_2 -SBA-15在 $692\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于—NH₂中—N—H键的弯曲振动,说明—NH₂基团成功嫁接到SBA-15表面。在Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15的FT-IR谱图中还出现了一些新的吸收峰。在 $2\ 929\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 851\ \text{cm}^{-1}$ 处有2个吸收峰,分别归属于—CH₂—的不对称和对称伸缩振动,在 $1\ 463\ \text{cm}^{-1}$ 处出现1个吸收峰,归属于—C—H—键的弯曲振动,这些吸收峰的出现说明—octyl基团已经成功地嫁接到SBA-15表面^[18]。各样品在 $3\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 波数处出现较宽的吸收峰,归属于Si—OH和吸附H₂O中—O—H键的伸缩振动。而Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15的吸收峰强度较弱,说明其结构中Si—OH与H₂O吸附较少。

2.1.2 X射线粉末衍射(XRD)分析

不同样品的小角和广角XRD谱图如图2所示。



(a)小角XRD谱图



(b)广角XRD谱图

1—SBA-15;2—NH₂-SBA-15;3—Co-POM-NH₂-SBA-15;
4—Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15

图2 样品的小角和广角XRD谱图

从图2(a)中可以看出,SBA-15和NH₂-SBA-15在 0.8 、 1.5 、 1.7° 处出现3个衍射峰,分别归属于(100)、(110)、(200)晶面,表明合成的SBA-15具有规整的二维六方结构。与SBA-15相比,Co-POM-NH₂-SBA-15和Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15的晶面衍射峰有所下降,表明活性组分Co-POM

单元被成功地引入到SBA-15的孔道中。其中,Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15在(110)和(200)晶面的衍射峰下降严重,推测Co-POM单元、—octyl基团和—NH₂基团的引入使SBA-15孔道结构的长程有序性发生一定程度的改变。从图2(b)中可以看出,各催化剂在 2θ 为 $15\sim 30^\circ$ 处出现1个较宽的弥散峰,并没有观察到归属于Co-POM单元的杂多酸特征峰,这是因为Co-POM单元在介孔SBA-15的孔道内是均匀分布的。

2.1.3 透射电镜(TEM)

SBA-15和Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15的TEM表征结果如图3所示。

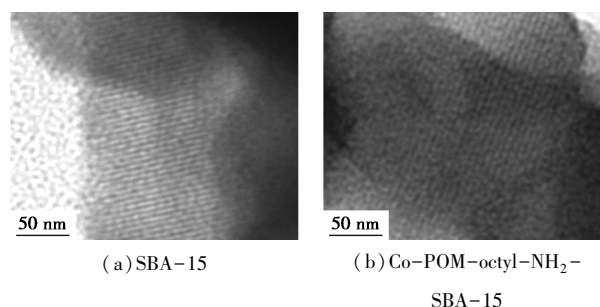


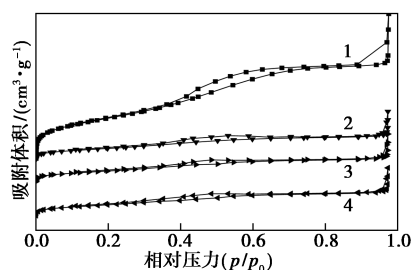
图3 不同催化剂的TEM照片

由图3(a)中可以看出,SBA-15具有长程有序的孔道结构;从图3(b)中可以看出,引入—octyl、—NH₂基团和Co-POM单元后,SBA-15的孔道结构依然清晰可见并未发生改变。虽然有机基团和Co-POM单元的引入对SBA-15的长程有序性有所改变,但TEM分析结果证实了有机基团和Co-POM单元并没有破坏SBA-15规整的介孔结构。

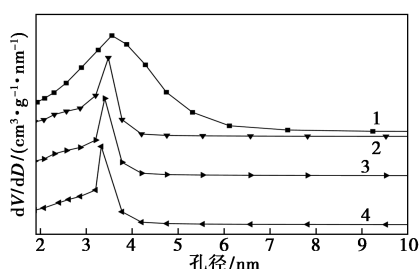
2.1.4 N₂吸附脱附(BET)

不同样品的N₂吸附脱附等温线和孔径分布如图4所示。

从图4(a)中可以看出,制备的催化剂均呈现出典型的具有清晰H1型滞后环的第IV型等温线,表明合成的催化剂具有介孔材料的典型特征。说明在SBA-15孔道中引入—NH₂、—octyl基团和Co-POM单元后,SBA-15的介孔结构依旧规整。由图4(b)中可以看出,所有样品的孔径均分布在 $2.2\sim 5.8\ \text{nm}$



(a)N₂吸附脱附等温线图



(b) 孔径分布图

1—SBA-15; 2—NH₂-SBA-15; 3—Co-POM-NH₂-SBA-15;
4—Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15

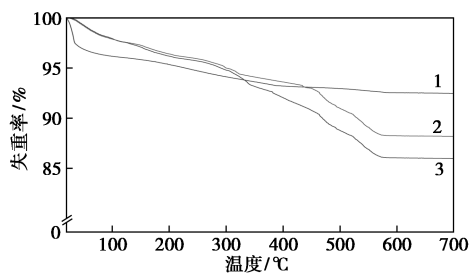
图 4 不同样品的 N₂ 吸附脱附等温线和孔径分布范围内的单峰内。经—NH₂ 基团修饰的催化剂 (NH₂-SBA-15) 的孔径 D_p 较 SBA-15 小, 说明—NH₂ 基团引入到 SBA-15 材料的内表面。同样经—octyl 基团修饰的催化剂 (Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15) 的孔径 D_p 较 Co-POM-NH₂-SBA-15 小, 说明—octyl 基团也引入到 SBA-15 材料的内表面。由表 1 可以看出, 与 SBA-15 相比, 有机基团和 Co-POM 单元的引入使得催化剂的比表面、孔容、孔径均出现不同程度的下降, 说明上述基团被成功地引入到 SBA-15 的孔道之中。

表 1 不同样品的孔结构物理参数

| 样品 | 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹) | 孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹) | 孔径/ nm |
|--------------------------------------|---|--|-----------|
| SBA-15 | 543.2 | 0.802 | 3.557 |
| NH ₂ -SBA-15 | 239.2 | 0.401 | 3.513 |
| Co-POM-NH ₂ -SBA-15 | 211.3 | 0.351 | 3.403 |
| Co-POM-octyl-NH ₂ -SBA-15 | 198.3 | 0.312 | 3.289 |

2.1.5 热重分析(TG)

SBA-15、octyl-NH₂-SBA-15 和 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 样品的 TG 图如图 5 所示。



1—SBA-15; 2—octyl-NH₂-SBA-15;
3—Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15

图 5 SBA-15、octyl-NH₂-SBA-15 和 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 样品的 TG 图

从图 5 中可以看出, 在 25~700℃, 各样品存在 2 次热失重。在 25~100℃ 间产生了第 1 次质量损失, 载体表面吸附的水分子消失是导致此现象的原因。Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 材料的质量损失少于 SBA-15, 归因于 SBA-15 材料表面具有比 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 更多的 Si—OH 基团, 较多的 Si—OH 基团可以吸附较多的 H₂O 分子, 而 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 材料表面部分 Si—OH 被—NH₂ 和—octyl 基团取代, 减少了 H₂O 分子的吸附, 这与红外谱图结果一致。第 2 次质量损失在 200~600℃, SBA-15 的损失是表面 Si—OH 基团的脱羟基;—octyl-NH₂-SBA-15 中有机基团—octyl、—NH₂ 被分解; 而 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 中除了有机基团—octyl、—NH₂ 被分解外, 催化剂的活性组分也被热分解。因此, Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 比 SBA-15 多失重 6.47%。结合 FT-IR、BET、TG 等表征结果进一步证实了有机基团和 Co-POM 单元在 SBA-15 孔道内得到了保留。

2.2 催化剂的氧化脱硫性能评价

为了探究—octyl 基团和—NH₂ 基团的作用, 将 Co-POM-SBA-15、Co-POM-NH₂-SBA-15、Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 催化剂进行比较, 考察了催化剂在以 H₂O₂ 为氧化剂的氧化脱硫反应中的催化性能, 结果如表 2 所示。

表 2 不同催化剂的氧化脱硫性能

| 催化剂 | DBT 转化率/% |
|--------------------------------------|-----------|
| Co-POM-SBA-15 | 83.22 |
| Co-POM-NH ₂ -SBA-15 | 91.15 |
| Co-POM-octyl-NH ₂ -SBA-15 | 94.95 |

由表 2 中可以看出, 含有—octyl 基团的 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 催化氧化性能优于 Co-POM-SBA-15 和 Co-POM-NH₂-SBA-15。这是因为以—octyl 基团为改性剂的 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 表面的 Si—OH 基团数目减少导致其活性明显增强。催化剂表面的 Si—OH 基团可通过氢键吸附催化剂活性组分, 但由于氢键键能较弱, 吸附后催化活性组分并不稳定。并且催化活性组分与 Si—OH 基团吸附不利于其均匀分布在催化剂表面, 容易造成活性组分的堆积, 使反应物向活性中心的扩散受阻, 这将降低催化剂整体的催化活性^[19]。将部分 Si—OH 转化为 Si—O—Si—octyl 基团会增加催化剂的疏水性, 降低活性组分与 Si—OH 的吸附效果。

Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 的纳米结构改善了孔道结构的微观环境,不仅提供了充足的比表面,而且使活性中心能够在疏水界面上均匀分布,从而实现反应物分子向活性中心的有效扩散,提高了催化剂的催化性能。

2.2.1 催化剂负载量的探究

活性组分负载量(10%~40%)对氧化脱硫效果的影响,结果如图6所示。由图6中可以看出,在反应温度为60℃、氧化剂与模拟油体积比为1:1时,随着负载量的增加,DBT转化率先上升后下降,负载量为30%时催化剂脱硫效率最高。其原因在于催化定量DBT的模拟油所需的活性组分的量是固定的,过多的活性组分会造成载体孔道堵塞,继续增加活性组分的量并不会使脱硫率继续增加,对于此体系,30%的负载量载体为较合适的分散活性中心。

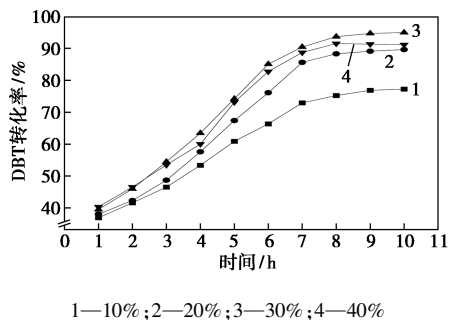


图6 不同负载量对DBT转化率的影响

注:反应条件:反应温度为60℃,氧化剂与模拟油体积比为1:1。

2.2.2 最佳反应温度的探究

在负载量为30%、氧化剂与模拟油体积比为1:1时,反应温度对脱硫效果的影响如图7所示。由图7中可以看出,当反应温度达到60℃时,DBT转化率增加到94.95%,继续升高温度,DBT转化率却下降,这是因为温度过高加速正辛烷的挥发以及反应过程中副反应的发生。

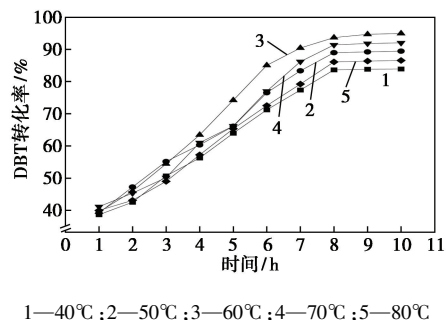


图7 反应温度对DBT转化率的影响

注:反应条件:活性组分负载量为30%,氧化剂与模拟油体积比为1:1。

2.2.3 氧化剂与模拟油体积比的探究

在负载量为30%、反应温度为60℃时,氧化剂与模拟油体积比对脱硫效果的影响如图8所示。由图8中可以看出,当剂油体积比从0.5:1增加到1:1时,脱硫率从74.33%增加到94.95%,但当氧化剂与模拟油的体积比继续增加到2:1时,DBT转化率下降,这是因为氧化剂加入过多不利于催化剂与反应物的充分接触,因此,选择氧化剂与模拟油体积比1:1为合适的反应条件。

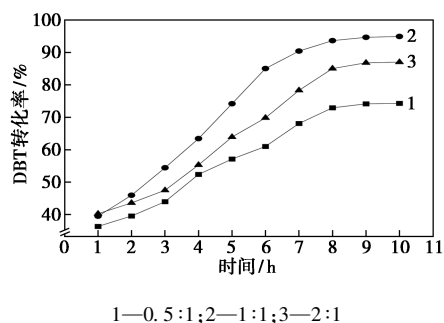


图8 氧化剂与模拟油体积比
对DBT转化率的影响

注:反应条件:反应温度为60℃,活性组分负载量为30%。

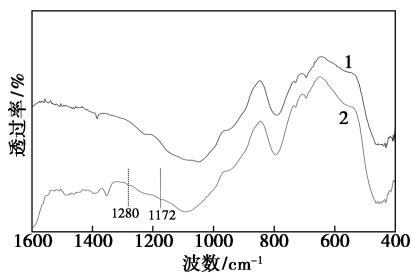
2.3 催化剂的循环稳定性

为了考察催化剂的循环稳定性,进行了多次重复试验。将催化剂回收分离并用甲醇洗涤后,与未-NH₂功能化的催化剂进行比较,结果如表3所示。由表3中可以看出,在最优操作条件不变的情况下,催化剂循环使用5次后,未-NH₂功能化Co-POM-SBA-15的DBT转化率降至65.31%,而Co-POM-NH₂-SBA-15的DBT转化率基本稳定,说明-NH₂基团引入提高了催化剂的稳定性。-NH₂基团的引入减少了载体表面Si-OH基团的数量,而活性组分Co-POM单元与新增加的-NH₂基团之间能形成很强的静电吸引力,其相互作用力强于Si-OH基团^[20],这使得Co-POM单元与-NH₂基团更容易形成稳定的结构,所以,催化剂在5次循环使用过程后活性依然没有明显降低。

表3 催化剂的循环稳定性

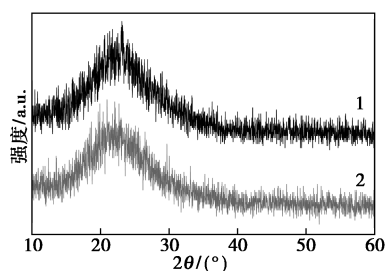
| 催化剂 | Co-POM-NH ₂ -SBA-15的 循环次数 | DBT转化率/% | Co-POM-SBA-15的 DBT转化率/% |
|-----|---|----------|----------------------------|
| 1 | | 91.15 | 83.22 |
| 2 | | 89.26 | 78.52 |
| 3 | | 88.88 | 76.05 |
| 4 | | 87.79 | 68.28 |
| 5 | | 86.56 | 65.31 |

为了进一步研究催化剂的循环稳定性,提取了少量的回收催化剂相,并通过 FT-IR 和 XRD 进行检测,结果分别如图 9、图 10 所示。由图 9 中可以看出,回收的催化剂与新鲜催化剂没有发生明显变化。回收的催化剂在 $1\ 172\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 280\ \text{cm}^{-1}$ 处出现较弱的吸收峰,归属于 DBTO_2 的特征吸收峰^[21],表明氧化脱硫反应后 DBT 被氧化为 DBTO_2 ,并有少量吸附于催化剂表面。推测 ODS 过程中,由于生成的 DBTO_2 在催化剂上的累积,堵塞了催化剂的孔道,导致 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 脱硫效果的降低。此外,Chamack 等^[12]报道了随着循环次数的增加,在催化剂表面会吸附 DBTO 和 DBTO_2 ,进而降低 ODS 效率。由图 10 中可以看出,回收催化剂的广角 XRD 谱图中没有出现归属于 Co-POM 单元的特征峰,说明 Co-POM 单元仍然高度分散于 SBA-15 孔道内。再次说明 Co-POM-octyl-NH₂-SBA-15 催化剂具有较高催化稳定性。



1—新鲜催化剂;2—循环 5 次后催化剂

图 9 催化剂使用前后的 FT-IR 图



1—新鲜催化剂;2—循环 5 次后催化剂

图 10 催化剂使用前后的 XRD 图

3 结论

(1)以有机配体功能化的 SBA-15 为载体,成功制备一系列 Co 取代的磷钼酸负载型催化剂。通过 FT-IR 表征发现,—octyl,—NH₂ 基团成功嫁接到 SBA-15 载体表面。结合 XRD、BET、TEM、TG 等表征手段发现,—octyl,—NH₂ 基团的引入没有改变催化剂整体的结构,并且催化剂活性组分均匀地分

布在载体的表面和孔道内。

(2)通过考察催化剂的氧化脱硫性能得到,—octyl 和—NH₂ 基团双功能化的催化剂(CO-POM-octyl-NH₂-SBA-15)脱硫效果最好,并且分析了有机基团在催化反应中所起作用。通过 ODS 实验得到,在反应温度为 60℃、负载量为 30%、剂油体积比为 1:1、反应时间为 8 h 的最佳反应条件下,催化剂的 DBT 转化率达到 94.95%,并具有良好的循环稳定性。

(3)结合各种表征手段和氧化脱硫实验发现,—octyl 基团改善了载体表面与催化剂活性中心周围的微环境,实现了反应物向活性中心的有效扩散,—NH₂ 基团增强了载体与活性中心间的相互作用,提高催化剂的循环稳定性。

参考文献

- [1] 王勇,申海平,任磊,等.燃料油氧化脱硫机理的研究进展[J].化工进展,2019,38(1):95-103.
- [2] 郑凯元,曲凤娇,陈英杰,等.非加氢脱硫技术研究进展及其在原油预脱硫中的应用展望[J].化工进展,2013,32(12):2859-2891.
- [3] 陈晓陆,高爽,靳玲玲,等.Cu(I)CeY 吸附剂的制备及脱硫性能研究[J].现代化工,2017,37(6):132-136.
- [4] Serrano D P, Escola J M, Briones L, et al. Selective hydrodecarboxylation of fatty acids into long-chain hydrocarbons catalyzed by Pd/Al-SBA-15[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 280: 88-96.
- [5] Wang X, Mei J, Zhao Z, et al. Controllable synthesis of spherical Al-SBA-16 mesoporous materials with different crystal sizes and its high isomerization performance for hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2018, 57(7):2498-2507.
- [6] Narkhede N, Patel A, Singh S. Mono lacunary phosphomolybdate supported on MCM-41: Synthesis characterization and solvent free aerobic oxidation of alkenes and alcohols[J]. Dalton Trans, 2014, 43:2512-2520.
- [7] Pathan S, Patel A. Keggin type transition metal substituted phosphomolybdates; Heterogeneous catalysts for selective aerobic oxidation of alcohols and alkenes under solvent free condition[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4:648-656.
- [8] 靳满满. WO_x/SBA 多相催化剂制备及催化与催化加氢反[D]. 青岛:青岛科技大学,2019.
- [9] 宋晓静. 有机配体功能化多孔材料负载磷钼杂多化合物催化剂的制备及烯烃环氧化性能[D]. 长春:吉林大学,2016.
- [10] Jin M M, Niu Q T, Guo Z M, et al. Epoxidation of cyclohexene with H₂O₂ over efficient Water-tolerant heterogeneous catalysts composed of mono-substituted phosphotungstic acid on Co-functionalized SBA-15[J]. Appl Organometal Chem, 2019, 33:5115-5127.

(下转第 131 页)

- electrode material for supercapacitors [J]. *Diamond and Related Materials*, 2020, 106:107853.
- [7] Lai L, Clark M, Su S, *et al.* Dip-coating synthesis of $\text{rGO}/\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2 @$ nickel foam with layer-by-layer structure for high performance binder-free supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 368:137589.
- [8] Chang L, Ren F, Zhao C, *et al.* Synthesis of $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanomaterials with excellent pseudocapacitive behavior and high cycling stability for supercapacitors[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 778:110–115.
- [9] Duan B R, Cao Q. Hierarchically porous Co_3O_4 film prepared by hydrothermal synthesis method based on colloidal crystal template for supercapacitor application[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 64:154–161.
- [10] Chen H, Du X, Sun J, *et al.* Solvothermal synthesis of novel pod-like $\text{MnCo}_2\text{O}_{4.5}$ microstructures as high-performance electrode materials for supercapacitors [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(4):3016–3027.
- [11] Bao F, Zhang Z, Guo W, *et al.* Facile synthesis of three dimensional $\text{NiCo}_2\text{O}_4 @ \text{MnO}_2$ core-shell nanosheet arrays and its supercapacitive performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157:31–40.
- [12] Tian L, Xia K, Wu S, *et al.* Rationally design of 2D branched $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{MnO}_2$ hybrid hierarchical architecture on Ni foam for high performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 307:310–317.
- [13] He G, Tian L, Cai Y, *et al.* Sensitive nonenzymatic electrochemical glucose detection based on hollow porous NiO [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2018, 13(1):3–12.
- [14] Chen X, Liu D, Cao G, *et al.* In situ synthesis of sandwich-like gra-

 phene@ ZIF-67 heterostructure for highly sensitive nonenzymatic glucose sensing in human serums[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(9):9374–9384.
- [15] Tian L, He G, Cai Y, *et al.* Co_3O_4 based nonenzymatic glucose sensor with high sensitivity and reliable stability derived from hollow hierarchical architecture [J]. *Nanotechnology*, 2017, 29:075502.
- [16] Zhou E M, Tian L L, Cheng Z F, *et al.* Design of NiO flakes@ CoMoO_4 nanosheets core-shell architecture on Ni foam for high-performance supercapacitors[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2019, 14(1):211.
- [17] Yang T, Tian L L, Zhou E M, *et al.* Design of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanocages @ MnO_2 nanosheets core-shell architecture to jointly facilitate electrocatalytic dynamic for highly sensitive detection of dopamine[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 143:111634.
- [18] Zhu W, Lu Z Y, Zhang G X, *et al.* Facile approach to prepare nickel cobaltite nanowire materials for supercapacitors hierarchical $\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.75}(\text{OH})_2$ nanoarrays for a high-performance supercapacitor electrode prepared by an insitu conversion process [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1:8327–8331.
- [19] Yuan C Z, Li J Y, Hou L R, *et al.* Ultrathin meso-porous NiCo_2O_4 nanosheets supported on Ni foam as advanced electrodes for supercapacitors [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22:4592–4597.
- [20] Liu J, Wang X, Gao J, *et al.* Hollow porous carbon spheres with hierarchical nanoarchitecture for application of the high performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211:183–192.
- [21] Tian L, Xia K, Hu W, *et al.* A wide linear range and stable H_2O_2 electrochemical sensor based on Ag decorated hierarchical Sn_3O_4 [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231:190–199. ■
-
- (上接第 126 页)
- [11] Feng Z Y, Zhu Y K, Zhou Q, *et al.* Magnetic $\text{WO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ as catalyst for deep oxidative desulfurization of model oil [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2019, 240:85–91.
- [12] Chamack M, Mahjoub A R, Aghayan H. Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 94:565–572.
- [13] 鄢景森, 王泽青, 鄂永胜, 等. 磷钨钒杂多酸相转移催化剂的制备及其深度氧化脱硫性能 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 41(11):1337–1345.
- [14] Cuo Y H, Hu J L, Li K X, *et al.* Selective oxidation of styrene to benzaldehyde catalyzed by Schiff base-modified ordered mesoporous silica materials impregnated with the transition metal-monosubstituted Keggin-type polyoxometalates [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 364:211–220.
- [15] Li K, Wang J, Zou Y, *et al.* Surfactant-assisted solgel synthesis of zirconia supported phosphotungstates or Ti-substituted phosphotungstates for catalyticoxidation of cyclohexene [J]. *Appl Catal. A: Gen*, 2014, 482:84–91.
- [16] Cavaleiro A, Estrada A, Santos I. Silica supported transition metal substituted polyoxotungstates: Novel heterogeneous catalysts in oxidative transformations with hydrogen peroxide [J]. *Appl Catal. A: Gen*, 2011, 392:28–35.
- [17] George B, Tsigdinos A, Hallada C. Molybdovanadophosphoric acids and their salts. I. Investigation of methods of preparation and characterization [J]. *Inorg Chem*, 1968, 7:437–441.
- [18] Zhang S, Lu F, Ma X, *et al.* Quaternary ammonium-functionalized MCM-48 mesoporous silica as a sorbent for the dispersive solid-phase extraction of endocrine disrupting compounds in water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1557:1–8.
- [19] Jia M, Seifert A, Thiel W R. Mesoporous MCM-41 materials modified with oxodiperoxo molybdenum complexes: Efficient catalysts for the epoxidation of cyclooctene [J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(11):2174–2180.
- [20] Jin M M, Wang J K, Wang B, *et al.* Highly effective green oxidation of aldehydes catalyzed by recyclable tungsten complex immobilized in organosilanes-modified SBA-15 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 277:84–94.
- [21] Mao C, Zhao R, Li X, *et al.* Trifluoromethanesulfonic acid-based DESs as extractants and catalysts for removal of DBT from model oil [J]. *RSC Adv*, 2017, 7:12805–12811. ■