

离子液体负载二氧化硅掺杂 Ba 催化氧化脱硫研究

井栋宇¹, 闫锋^{1*}, 徐行²

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油天然气股份有限公司抚顺石化分公司石油三厂, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以正硅酸乙酯为硅源、季铵盐为模板剂, 掺杂 Ba 金属阳离子并采用一锅法制备了介孔二氧化硅负载磷钨酸 (HPMo/SiO₂) 催化剂。将该催化剂用于模拟汽油氧化脱硫, 考察了磷钨酸负载量、反应时间和煅烧温度等因素对催化剂结构和催化氧化脱硫性能的影响; 同时对制备的催化剂进行了 FT-IR、XRD、BET、SEM 表征。结果表明, 该催化剂具有良好的多金属氧酸盐离子液体分散性, 可以有效去除含硫化合物。在 Ba 基催化剂质量为 0.1 g、氧硫体积比为 10:1、反应时间为 40 min、反应温度为 50℃ 的条件下, 脱硫效果最好, 达到 96%。

关键词:离子液体; 二氧化硅; 改性金属; 多金属氧酸盐; 非均相氧化脱硫

中图分类号: TE624.5

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)12-0133-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.025

Study on catalytic oxidative desulfurization performance of silica supported Ba-modified ionic liquid

JING Dong-yu¹, YAN Feng^{1*}, XU Xing²

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China;

2. The Third Refinery, PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113001, China)

Abstract: Mesoporous silica supported phosphotungstic acid (HPMo/SiO₂) catalyst is prepared by one-pot method with tetraethoxysilane as silicon source, quaternary ammonium salt as template and Ba cation as doping agent. The effects of phosphotungstic acid loading amount, reaction time and calcination temperature on the structure and catalytic oxidative desulfurization performance of the catalyst are investigated through applying the catalyst in oxidative desulfurization of simulated gasoline. The prepared catalyst is characterized by means of FT-IR, XRD, BET and SEM. Results show that the catalyst has good dispersibility of polyoxometalate ionic liquid and can effectively remove sulfur compounds. The desulfurization effect reaches the best with a removal rate of 96% when the dosage of the Ba-based catalyst is 0.1 g, the volumetric ratio of oxygen-sulfur is 10:1, reaction time is 40 min and reaction temperature is 50℃.

Key words: ionic liquid; silica; modified metal; polyoxometalates; heterogeneous phase oxidative desulfurization

化石燃料是全世界最常用的能源, 含硫燃料在燃烧过程中产生的有害氧化物 (SO₂) 对生态系统、人类社会以及环境产生严重威胁, 燃料脱硫是当今热点问题。氧化脱硫 (ODS) 技术因反应条件温和、能达到深度脱硫效果等优点而备受青睐。催化剂的选择有单体杂多酸、有机酸、分子筛、真菌生物、离子液体、固体超强酸几种。其中离子液体以催化反应温度低、萃取硫容量大、重复性好成为研究热点。但比表面积较小, 催化效率较低, 因此开发高效高选择性氧化的离子液体负载类催化剂具有重要意义。

笔者成功制备了 Ba 改性多金属氧酸盐离子液

体并负载到介孔二氧化硅上^[1], 并将其应用于模拟汽油脱硫。通过 FT-IR、XRD、BET、SEM 等对制备的催化剂进行表征。

1 实验部分

1.1 材料

十六烷基三甲基溴化铵、磷钨酸、无水乙醇、硝酸钡、正硅酸乙酯、N,N-二甲基甲酰胺, 均为分析纯, 天津大茂化学试剂厂生产; 环己烷、正辛烷、双氧水, 国药集团化学试剂有限公司生产; 噻吩, 分析纯, Sigma-Aldrich 公司生产。

收稿日期: 2021-12-20; 修回日期: 2022-10-09

基金项目: 国家科技重大专项课题 (2016ZX05010-004-005)

作者简介: 井栋宇 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为清洁燃料生产新工艺, 1440719613@qq.com; 闫锋 (1965-), 男, 硕士, 副教授, 研究方向为清洁燃料生产新工艺及石油加工助剂与添加剂, 通讯联系人, yfstar65@126.com。

1.2 催化剂 SiO₂/HPW/Ba 的制备

采用一锅法制备 SiO₂/HPW/Ba 催化剂^[2]。称取 5.97 g (2 mmol) 磷钨酸和 2.60 g (1.0 mmol, 负载量 20%) 硝酸钡放入洗净的烧杯中, 并溶于 15 mL 无水乙醇溶液中, 标记为 A 溶液; 再称取 1.336 g (1 mmol) 十六烷基三甲基溴化铵于圆底烧瓶中, 同样溶解于 15 mL 无水乙醇中, 标记为 B 溶液。将溶液 A 边搅拌边滴加到溶液 B 中, 将 A、B 两溶液在 60℃ 下搅拌反应 1.5 h, 之后加入 30 mL 正硅酸乙酯和 1 mL 环己烷, 继续反应 0.5 h。室温下静置 4 h, 抽滤, 所得滤渣在 110℃ 下干燥 2 h, 最后, 将产物在马弗炉 600℃ 煅烧 3 h^[3]。

1.3 模拟油的制备

准确称取一定质量的噻吩置于 500 mL 烧杯中, 并向烧杯加入少量正辛烷, 搅拌使其溶解, 待噻吩充分溶解后将其转移至 500 mL 的容量瓶中, 并用正辛烷多次清洗烧杯, 清洗液均倒入容量瓶中, 最后用正辛烷溶液定容至刻度处, 混合均匀, 配制含硫 300 μg/g 的模拟油。硫质量分数的计算式为:

$$\text{硫质量分数} = \frac{\text{噻吩质量}}{(\text{正辛烷质量} + \text{噻吩质量})} \times (32.07/84.14) \times 10^6$$

1.4 模拟油的萃取

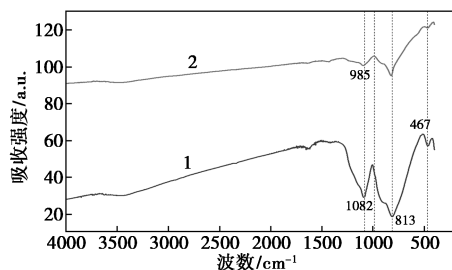
向分液漏斗中倒入反应完后的模拟油, 滴加 *N,N*-二甲基甲酰胺, 萃取 10 min 后, 取上层油相待用。

2 结果和讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 FT-IR 分析

样品的红外光谱图如图 1 所示。



1—SiO₂/HPW; 2—SiO₂/HPW/Ba

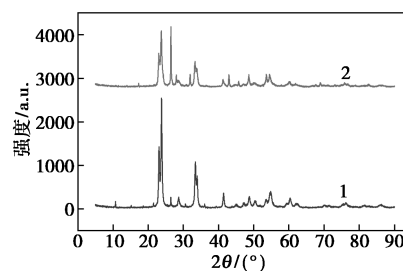
图 1 样品的红外光谱图

由图 1 中可以看出, 在 700~1 100 cm⁻¹ 指纹区内均出现了 1 080、977、850 cm⁻¹ 特征吸收峰, 说明负载催化剂具有典型的 Keggin 结构^[4]。其中 1 050~1 100 cm⁻¹ 为 P—O 键伸缩振动峰, 979 cm⁻¹ 为 W—O 键伸缩振动峰, 850~900 cm⁻¹ 为 W—O₆—W 键。

Ba 改性催化剂在 469 cm⁻¹ 处出现归属于 Si—O—Si 弯曲振动的吸收峰, 而且在 700~1 100 cm⁻¹ 指纹区, 二氧化硅的特征峰恰好可将磷钨酸季铵盐的特征峰覆盖, 说明二氧化硅与磷钨酸已结合。

2.1.2 XRD 分析

样品的 XRD 谱图如图 2 所示。



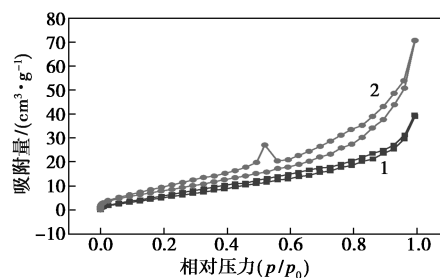
1—SiO₂/HPW; 2—SiO₂/HPW/Ba

图 2 样品的 XRD 谱图

由图 2 可知, SiO₂/HPW、SiO₂/HPW—Ba 催化剂的 2θ 在 17.3、24.3、26.5、31.7、33.8° 处都出现了 Keggin 结构特征衍射峰^[5]。SiO₂/HPW—Ba 催化剂在 17.335、26.523、28.000、31.920、42.906、45.668、48.560、53.635、54.535、67.641、68.862° 出现了 Ba 的衍射峰并且是以 BaWO₄ 的形式存在, 属四方晶系白钨矿结构^[6]。说明 Ba 负载到 SiO₂/HPW 载体上。

2.1.3 BET 分析

样品的 BET 吸附图如图 3 所示, 其孔结构参数如表 1 所示。



1—SiO₂/HPW; 2—SiO₂/HPW/Ba

图 3 样品的 BET 吸附图

表 1 不同样品的孔结构参数

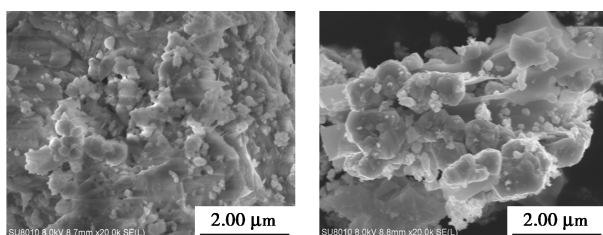
样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
SiO ₂ /HPW	40.772	0.069	2.840
SiO ₂ /HPW/Ba	56.060	0.056	0.437

由图 3、表 1 可知, 2 条曲线皆属于 IV 型吸附等温线, 并且均出现了回滞环, 根据分析属于 H₃ 型,

说明该类催化剂具有平板狭缝、裂缝或楔形结构^[7]。SiO₂/HPW 属于介孔类吸附剂材料,掺杂 Ba 金属后属于微孔材料,这是由于正硅酸乙酯发生水解产生了孔径的空穴,离子液体和掺杂的有机金属则被限制包埋在空穴内,一定程度上改变了其孔径大小。但是其表面积提高了 40%。由于吸附势的增强,微孔中存在明显的吸附增强,对低相对压力下的吸附质分子具有相当强的捕捉能力,从而使得 Ba 改性后催化剂脱硫率提高^[8]。

2.1.4 SEM 表征

SiO₂/HPW/Ba 的 SEM 表征结果如图 4 所示。



(a) SiO₂/HPW/Ba (10 000 倍) (b) SiO₂/HPW/Ba (100 000 倍)

图 4 SiO₂/HPW/Ba 的 SEM 图

由图 4 中可以看出,制备的催化剂的扫描电镜形态与文献描述的基本一致,呈现出不规则形状,这是由于焙烧过程中模板和凝胶共同收缩的结果^[9]。

2.2 催化剂氧化脱硫工艺条件

2.2.1 催化剂质量对脱硫效果的影响

在氧硫体积比为 10:1、反应时间为 40 min、反应温度为 50℃ 的条件下,考察 SiO₂/HPW、SiO₂/HPW/Ba 催化剂质量对脱硫效果的影响,结果如图 5 所示。

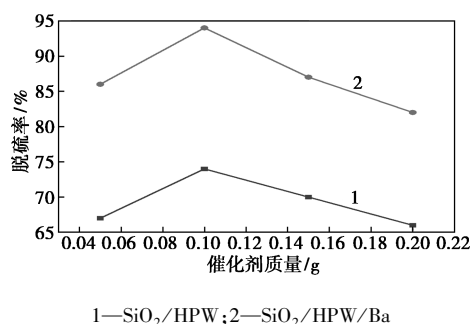


图 5 催化剂质量对脱硫率的影响

由图 5 可知,改性前、后脱硫率随着催化剂质量的增加先增加后下降,催化剂质量为 0.1 g 时脱硫率最高。这主要是因为随着催化剂质量的增加,单位体积反应体系内磷钨酸的活性中心数量增加,可以为硫化物提供更多与催化剂活性中心接触的机会,使模拟油中噻吩更容易被氧化成相应的砜类而

脱除。但是当催化剂质量大于 0.1 g 时,再增加催化剂质量时,噻吩脱除率反而开始下降。根据颜学敏等^[10]研究表明,在 H₂O₂ 定量的前提下,不同量的催化剂与 H₂O₂ 反应产生的羟基自由基的量也不同,并且当单位时间内过多的活性羟基自由基存在时,会使副反应的发生加快,从而导致脱硫率下降。

2.2.2 反应时间对脱硫率的影响

在催化剂质量为 0.1 g、氧硫体积比为 10:1、反应温度为 50℃ 的条件下,考察反应时间对脱硫率的影响,结果如图 6 所示。

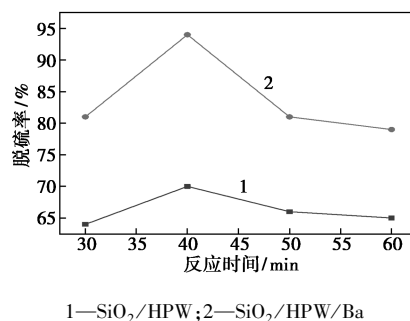


图 6 反应时间对脱硫率的影响

由图 6 可知,随着反应时间的增加脱硫率先增加后下降。在反应过程中,有机硫化物与氧化剂需要有足够的时间接触,才利于氧化反应的进行,改性前、后催化剂在反应 40 min 时脱硫率最高,之后随着时间的增加,脱硫率有所下降,这是由于反应过程中产生的砜或亚砜类化合物部分发生缩合团聚生成亲油的含硫组分^[11]。

2.2.3 反应温度对脱硫率的影响

在催化剂质量为 0.1 g、氧硫体积比为 10:1、反应时间为 40 min 的条件下,考察反应温度对脱硫率的影响,结果如图 7 所示。

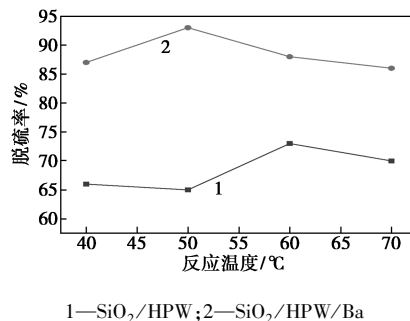


图 7 反应温度对脱硫率的影响

由图 7 可知,随着反应温度的升高,脱硫率逐渐提高,在一定范围内,随着反应温度的进一步升高,分子间热运动明显增加,同时 H₂O₂ 和磷钨酸的活性中心结合形成有效氧化剂过氧金属化合物的产生

速率迅速增加,有利于油品中有机硫化物的氧化^[12],当温度超过 60℃ 时,脱硫率反而随着温度的升高逐渐下降,这是因为温度过高, H₂O₂ 分解产生水和氧气的速率加快, H₂O₂ 没有得到充分利用^[13]。

2.2.4 氧硫体积比对脱硫效果的影响

在催化剂质量为 0.1 g、反应温度为 50℃、反应时间为 40 min 的条件下,考察氧硫体积比对脱硫率的影响,结果如图 8 所示。

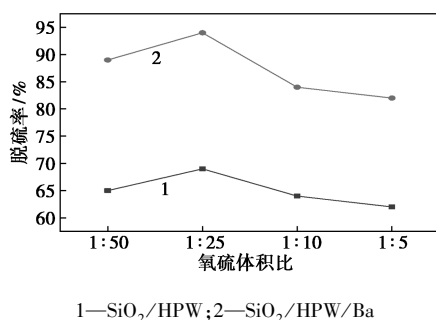


图 8 氧硫体积比对脱硫率的影响

由图 8 可知,氧化脱硫过程中, H₂O₂ 作为氧化剂首先和磷钨酸的活性中心结合形成有效氧化剂过氧金属化合物,然后有效氧化剂过氧金属化合物将油品中的有机硫化物氧化为相应的砜类,同时生成水并释放出磷钨酸的活性中心^[14-15]。随着氧化剂用量的增加,由于单位时间内有效氧化剂过氧金属化合物的形成越迅速,越有利于有机硫化物的氧化;继续增加氧化剂的用量, H₂O₂ 分解为氧气的副反应明显加快,氧源的有效使用效率明显降低,噻吩的脱除率反而有所下降^[16]。

2.2.5 循环次数对脱硫率的影响

循环次数对脱硫率的影响如表 2 所示。

表 2 循环次数对脱硫率的影响 %

循环次数	1	2	3	4	5	6
SiO ₂ /HPW	75	74	73	72	72	70
SiO ₂ /HPW/Ba	94	93	91	90	90	89

由表 2 可知,将改性前后催化剂回收后进行脱硫实验,重复利用 6 次之后,改性催化剂还能保持在 90% 左右的脱硫率,催化性能未有明显降低,表明改性催化剂重复利用效果良好。

2.3 SiO₂/HPW/Ba 脱硫效果分析

Ba 改性后使 SiO₂/HPW 比表面积增大,孔体积和平均孔径减小,活性组分在催化剂表面的分散更均匀,催化活性提高;另外, Ba 的引入使催化剂表面产生缺陷位点,使其吸附更多的氧,产生更多的活性

氧^[17],钡-氧键容易断裂形成含有钡-钨的开放金属位点。大量研究表明,这种缺陷活性金属位点有利于催化反应。加热使末端水分子容易脱离中心钡离子,形成具有配位不饱和和金属位开放结构^[18]。不饱和钡金属位置、孔体积分数、轻质中心金属元素和大表面积的协同作用使得多孔 SiO₂/HPW/Ba 具有高负载量^[18]。另外钡作为碱土金属离子具有高路易斯酸性、开放的活性金属位点,所以分子越容易被激发,脱硫率越高^[19]。

3 结论

选取磷钨酸和 CTAB 为前驱体,并适当掺杂 Ba 金属离子进行改性,将其负载到微孔二氧化硅上,通过傅里叶红外光谱 (FT-IR) 和 X 射线衍射图谱 (XRD) 等手段对这些化合物的结构进行了分析;以磷钨杂多化合物作催化剂、 H₂O₂ 为氧化剂,研究了对模型油 (噻吩) 的脱硫性能。考察了反应时间、反应温度、催化剂质量、氧化剂用量等操作条件对脱硫率的影响。

(1) FT-IR 图谱表明,实验室制备的负载型磷钨酸的 Keggin 结构均未受到破坏,且磷钨酸成功地负载到 SiO₂ 载体上; XRD 图谱表明,磷钨酸盐在 SiO₂ 上具有高度的分散性,有利于提高催化效率。

(2) 在相同的条件下,掺杂金属钡的催化性能比改性前效果好。并且在循环 6 次之后依然能保持较高的脱除效果。

参考文献

- [1] Shiflett M B, Yokozeki A. Phase behavior of carbon dioxide in ionic Liquids: [emim] [Acetate], [emim] [Trifluoroacetate], and [emim] [Acetate] + [emim] [Trifluoroacetate] Mixtures [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2016, 54 (1): 108-114.
- [2] 崔盈贤,唐晓东,胡星琪,等.直馏柴油应用离子液体“一锅法”脱硫 [J].石油学报 (石油加工), 2009, 3 (3): 425-429.
- [3] Zhang Jinrui, Zhang Ming, Liu Jiaq, et al. Fast heterogeneous oxidative desulfurization of dibenzothiophene from ionic liquids supported on linked meso-silica [J]. Materials Express, 2020, 10 (2): 199-205.
- [4] Baeza P, Aguila G, Gracia F, et al. Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia [J]. Catalysis Communications, 2008, 9 (5): 751-755.
- [5] Xun S, Zheng D, Yin S, et al. TiO₂ microspheres supported polyoxometalate based ionic liquids induced catalytic oxidative deep-desulfurization [J]. RSC Advances, 2016, 6 (48): 42402-42412.
- [6] 严非男,陈俊,张海燕,等.含氧空位 BaWO₄ 晶体的电子结构和吸收光谱的研究 [J].人工晶体学报, 2012, 41 (6): 1643-1648.

(下转第 142 页)

泥-砖块”的致密层状结构。尤其在引入 GO 后,作用更加明显。

(2)体系对水的滤失量小于 20 mL 以下,具有良好的阻隔性能。在 pH 为 10、复合膜 $m(\text{MMT}) : m(\text{CMCS}) = 1:1$ 的基础上加入 2% 的 GO 时,抗拉强度和横向拉伸杨氏模量分别可达到 107.09 MPa 和 23.35 GPa。用 AFM 测定其硬度,平均杨氏模量达到 82.73 GPa,GO 的高比表面积和大量含氧官能团提供氢键,进一步增强了复合膜的机械性能。

(3)该纳米复合膜材料制备方法简单、原料低价环保、性能优异,可用于耐磨、包装、涂层材料等领域。同时这种层层自组装的方法对钻井液降低滤失量稳定井壁也具有参考价值。

参考文献

- [1] Srivastava S, Kotov N A. Composite layer-by-layer (LBL) assembly with inorganic nanoparticles and nanowires [J]. *Account of Chemical Research*, 2008, 41(12): 1831-1841.
- [2] Shao L, Chang X, Zhang Y, *et al.* Graphene oxide cross-linked chitosan nanocomposite membrane [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 989-992.
- [3] 赵丽丽. 氧化石墨烯/聚乙烯亚胺层层自组装复合薄膜的制备及氢气阻隔性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2015: 97-105.
- [4] 杨永芳, 刘敏江, 田立斌. 聚乙烯/石墨阻燃复合材料的研究[J]. *中国塑料*, 2003, (2): 45-47.
- [5] Li Y Q, Yu T, Yang T Y, *et al.* Bio-inspired nacre-like composite films based on graphene with superior mechanical, electrical, and biocompatible properties [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(25): 3426-3431.
- [6] 刘琨, 黄焯荣, 范方方. 膨润土/PVA 膜对芒果常温贮藏品质的影响[J]. *食品科技*, 2014, (6): 56-62.
- [7] 南昌希, 权伍荣, 张敬爱. 浸渍提拉法制备 TiO₂ 薄膜及其光催化性能的研究[J]. *太阳能学报*, 21(4): 457-460.
- [8] 胡金艳, 吕喆, 陈孔发. 浆料旋涂法制备 YSZ 薄膜燃料电池研究[J]. *电源技术*, 2007, (11): 867-868.
- [9] Schlenoff J B, Dubas S T, Farhat T. Sprayed polyelectrolyte multilayers [J]. *Langmuir*, 2000, 16(26): 9968-9969.
- [10] 张仲达, 杨文芳. 层层自组装技术的研究进展及应用情况[J]. *材料导报*, 2017, 31(3): 40-45.
- [11] 张帅, 黄燕萍. 基于层层自组装技术的复合聚电解质及其应用研究进展[J]. *材料工程*, 2020, 48(12): 12-23.
- [12] 张学彬, 时雅滨, 许晓娟. 层层自组装技术制备新型功能高分子材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(9): 11-13.
- [13] Iler R K. Multilayers of colloidal particles [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1966, 21(6): 569-594.
- [14] Richardson J J, Caruso F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms [J]. *Science*, 2015, 348(6233): aaa2491.
- [15] Walther A, Bjurhager I, Malho J M, *et al.* Large-area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties via fast, economic, and green pathways [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2742-2748.
- [16] Wang R Z, Suo Z, Evans A G, *et al.* Deformation mechanisms in nacre [J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(9): 2485-2493.
- [17] Paramita Das, Van Cuong Mai. Flexible bioinspired ternary nanocomposites based on carboxymethyl cellulose/nanoclay/graphene oxide [J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2019, 1: 1505-1513.
- [18] Yu Shuhong, Gao Huailing, *et al.* Mass production of bulk artificial nacre with excellent mechanical properties [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 287-295. ■
- [19] FCC 汽油氧化脱硫的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(4): 484-492.
- [14] González-García O, Cedeo-Caero L. V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel [J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(1-2): 42-48.
- [15] 唐晓东, 崔盈贤, 何柏, 等. 柴油气-液-固催化氧化脱硫研究 [J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2007, 29(1): 95-97.
- [16] Shafiq I, Shafique S, Akhter P, *et al.* Efficient catalyst development for deep aerobic photocatalytic oxidative desulfurization: Recent advances, confines, and outlooks [J]. *Catalysis Reviews*, 2021, (3): 1-46.
- [17] 刘静, 刘东, 杜辉, 等. 钼基改性催化剂的制备及其催化氧化脱硫性能研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2016, 47(3): 42-47.
- [18] Burrell J W, Gadipelli S, Ford J, *et al.* Graphene oxide framework materials: Theoretical predictions and experimental results [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 122(47): 8902-8904.
- [19] Zang Y, Li L K, Zang S Q. Recent development on the alkaline earth MOFs (AEMOFs) [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 440: 213955. ■

(上接第 136 页)

- [7] 楚庆岩, 陈静, 侯文华, 等. 超声吸附制备均匀分散在 SBA-15 的 S₂O₈²⁻-Fe₂O₃ 纳米粒子: 增强 S₂O₈²⁻-Fe₂O₃ 本体催化活性 (英文) [J]. *催化学报*, 2018, 39(5): 955-963.
- [8] Wei Yue, Li Gang, Yi Yanhui, *et al.* An octane mediated strategy towards Ti-containing HMS-type mesoporous materials incorporated with methylforhigh-efficiency oxidative desulfurization [J]. *Fuel*, 2020, 280: 118660-118719.
- [9] Yang Peng, Zhou Shiyu, Du Yue, *et al.* Synthesis of ordered meso/macroporous H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ and its catalytic performance in oxidative desulfurization [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(59): 53860-53866.
- [10] 颜学敏. 杂多酸/介孔氧化硅纳米复合材料的制备、改性及其催化氧化脱硫性能 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [11] 张娇静, 王国建, 柳艳修, 等. SO₄²⁻/ZrO₂ 催化氧化油品脱硫研究 [J]. *化学工程*, 2015, 43(2): 10-15.
- [12] 邱江华. 磷钼杂多化合物的制备及其催化柴油深度脱硫的研究 [D]. 武汉: 武科技大学, 2010.
- [13] 李昊, 闫锋, 杨少斌. 改性固体超强酸 S₂O₈²⁻/ZrO₂-CoO 用于