

# MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其在氧化脱硫中的应用

刘红利<sup>1</sup>, 单媛媛<sup>2</sup>, 杜朕屹<sup>1\*</sup>

(1. 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;  
2. 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)

**摘要:**以钼酸铵为前驱体、亲水性 SiO<sub>2</sub> 为载体, 采用等体积浸渍法制备了负载型 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub> 系列催化剂。利用 X 射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、紫外光谱(UV-Vis)、N<sub>2</sub> 吸附-脱附、X 射线光电子能谱仪(XPS)和氢气程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)等技术手段对催化剂性质进行表征。以乙腈为萃取剂、过氧化氢为氧化剂的氧化脱硫反应中, 研究了催化活性与催化剂表面性质的内在规律关系。结果表明, MoO<sub>3-x</sub> 活性组分的团聚是抑制氧化脱硫活性的主要原因, 适宜的焙烧温度有利于获得所需活性位点且分散性高的催化剂, 可有效对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 快速活化, 提高 DBTs 脱硫率。在焙烧温度为 350℃、O/S 摩尔比为 3、反应温度为 60℃ 的最佳脱硫条件下, 苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)和 4,6-二甲苯并噻吩(4,6-DMDBT)的脱除率分别为 77.2%、99.3%、96.4%。该催化体系中 DBT 的脱除率可达到国家脱硫标准(<10 μg/g)。

**关键词:**二苯并噻吩; 氧化; 脱硫; 液体燃料; 焙烧温度

**中图分类号:**TE624

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)02-0173-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.033

## Preparation of MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts and application in oxidative desulfurization

LIU Hong-li<sup>1</sup>, SHAN Yuan-yuan<sup>2</sup>, DU Zhen-yi<sup>1\*</sup>

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

**Abstract:** A series of supported MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts are prepared via equal volume immersion method by using hydrophilic SiO<sub>2</sub> as supporter and ammonium molybdate as precursor. The prepared catalysts are characterized by mean of N<sub>2</sub> adsorption-desorption, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and hydrogen temperature-programmed reduction. In an oxidative desulfurization process using acetonitrile as extractant and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as oxidant, the intrinsic rule relationship between the catalytic activity and the surface properties of the catalyst is studied. Study results indicate that the agglomeration of MoO<sub>3-x</sub> active is the main reason to inhibit the oxidative desulfurization activity. A suitable calcination temperature is important to obtain the catalysts with desired active sites, high dispersion for the rapid activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and an improved desulfurization rate. The removal rates of benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene are 77.2%, 99.3% and 96.4%, respectively under the conditions that the calcination temperature is 350°C, the optimal O/S ratio is 3 and the optimal reaction temperature is 60°C. Advantageously, the present catalytic system can achieve China's national desulfurization standard (<10 ppm) with respect to benzothiophene.

**Key words:** dibenzothiophene; oxidation; desulfurization; liquid fuels; calcination temperature

煤、石油、天然气中除含 C、H 元素外, 还含有 O、N、S 等元素。硫化物的存在会使油品在使用过程中排放出 SO<sub>x</sub> 有毒气体, 引发酸雨和雾霾, 给人们的经济、环境和健康带来负面的影响, 如引起肺癌等疾病<sup>[1]</sup>, 同时, 在油品深加工过程中, S 的存在会毒化贵金属催化剂。近年来, 各国对环境问题也越来越重视, 深度脱硫引起了全球的广泛关注<sup>[2-3]</sup>。美国将油品中硫质量分数限制在 15 μg/g 以下, 而德国、欧洲和中国则将硫质量分数限制在 10 μg/g

以下<sup>[4]</sup>。

油品中主要是二苯并噻吩类(DBTs)难脱除, 原因是 S 原子上的孤对电子与苯环处于离域状态, 容易形成 p-π 共轭, 使得 C-S 键断裂非常困难<sup>[5]</sup>。目前已报道的 DBTs 化合物脱除方式有: 加氢脱硫(HDS)<sup>[6-7]</sup>、氧化脱硫(ODS)<sup>[1,8]</sup>、吸附脱硫(ADS)<sup>[9-10]</sup>、萃取脱硫(EDS)<sup>[11-12]</sup>和生物脱硫(BDS)<sup>[13]</sup>。对于加氢脱硫, 脱除 DBTs 类物质需要在高温和高压(320~400℃、2~6 MPa)下实现, 且加

收稿日期: 2022-03-03; 修回日期: 2022-12-06

基金项目: 山西省应用基础研究计划面上青年基金项目(201901D1211098)

作者简介: 刘红利(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为工业催化, Lihongli0433@link.tyut.edu.cn; 杜朕屹(1987-), 男, 博士, 教授, 研究方向为能源化工, 通讯联系人, duzhenyi@tyut.edu.cn。

氢路径中需要消耗大量氢气促使 C—S 的断裂,大量氢气的消耗使得 C=C 双键饱和,导致目标产物选择性降低。虽然加氢脱硫已经实现大规模的工业化,但 DBTs 类化合物 S 的脱除仍是一个难题。氧化脱硫(ODS)可以将难降解的 DBTs 化合物在温和的条件下氧化成相应的砜,通过萃取或吸附脱除,实现深度脱硫<sup>[14]</sup>。因此,制备高性能的 ODS 催化剂是实现精脱硫的关键。

过渡金属(Mo、W、Ti、V)的氧化物由于在 ODS 反应体系具有高的催化活性而受到了研究者的广泛关注<sup>[15]</sup>。但体相催化剂比表面积小和易团聚等缺点限制了其应用,因此,负载型催化剂的研究成为解决这一问题的有效策略。将过渡金属氧化物负载在比表面积大的载体上,不仅利于活性组分的分散,而且还可以改变活性相的聚合度,进而提升催化性能。Li 等<sup>[16]</sup>以掺杂柠檬酸的 MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 为催化剂、DBT 为模型化合物、过氧化异丙苯为氧化剂,反应 6 h 的脱硫率可达到 87%。郝等<sup>[17]</sup>通过煅烧钼酸铵和 MIL-101 的混合物制备了不同 MoO<sub>3</sub> 质量分数的 MoO<sub>3</sub>/MIL-101 催化剂,DBT 的脱除率达到 99.0%。Fateme 等<sup>[18]</sup>制备了 MoO<sub>3</sub>/SBA-15 催化剂,对 DBT 的脱除有好的效果。综上所述,Mo 基催化剂在 ODS 体系具有较高的催化活性。气相 SiO<sub>2</sub> 具有亲水性、比表面积大、多孔性等优点,在研究中常作为载体,同时亲水的 SiO<sub>2</sub> 和亲水的氧化钼的结合力强,反应过程中活性组分不易浸出。同时,金属氧化物具有合成简便、稳定性好、易获得性好、在普通有机溶剂中不溶解等优点,通常采用沉淀法和焙烧法进行制备<sup>[1]</sup>。因此,在负载型 MoO<sub>3-x</sub> 基催化剂的合成过程中优化焙烧温度起着至关重要的作用。

笔者以 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 为氧化剂、CH<sub>3</sub>CN 为萃取剂,基于等体积浸渍法制备了系列 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 催化剂,探究了催化剂的焙烧温度、反应温度和氧硫摩尔比对催化剂氧化脱硫性能的影响。给出了最佳的反应条件,并对不同的含硫模型化合物 S 的脱除进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品及仪器

气相二氧化硅(亲水,400 m<sup>2</sup>/g)、钼酸铵(分析纯,质量分数>98%)、乙腈(色谱纯,98%)、正庚烷(分析纯,98%)、二苯并噻吩(DBT,分析纯,质量分数>99%)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT,质量分数为 97%)、苯并噻吩(BT,分析纯,质量分数

>99%),上海阿拉丁试剂有限公司生产;正癸烷(分析纯,质量分数为 98%),麦克林生物试剂生产;过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,分析纯,质量分数为 30%),天津欧博凯化工有限公司生产;去离子水(18.25 MΩ·cm),实验室自制。

利用 Rigaku Ultima IV 型(日本理学)X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)对催化剂的晶相结构进行测定,以 Cu Kα 射线(λ=0.154 nm)为辐射源,测试的管电压和管电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描速率为 4°/min,扫描范围为 10~80°。利用 TENSOR 27 型(德国 Bruker 生产)傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪对反应物和产物的含氧官能团进行测定,将样品与 KBr 的混合物研磨压片,在 400~4 000 cm<sup>-1</sup> 的波数范围内测量,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>。利用物理吸附仪(美国,Quantachrome Autosorb-iQ)对催化剂的物理性质进行测定。首先将 100 mg 样品于 180℃ 真空处理 6 h,除去表面的水分和杂质;然后在 N<sub>2</sub> 为吸附气(液氮温度为 -196℃)下进行 N<sub>2</sub> 吸脱附分析。采用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法计算催化剂的比表面积。采用 Renishaw in Via Reflex(英国)的拉曼光谱仪测定催化剂的结构,扫描范围为 600-1200 cm<sup>-1</sup>,样品质量为 5 mg,激发光源为 514 nm。利用 Micromeritics Autochem II 2920 型氢气程序升温还原仪(H<sub>2</sub>-TPR)对催化剂的还原度进行分析。取 50 mg 催化剂在 300℃ 用 Ar 预热处理 1 h,在 Ar 气氛温度降到 100℃ 后切换为流速 25 mL/min 的 10% H<sub>2</sub>/Ar,再以 10℃/min 升温至 900℃,记录热导检测器(TCD)信号值。利用 AXIS Supra 型(日本岛津)X 射线光电子能谱仪(XPS)对样品的表面化学性质进行分析,Al 靶为激发源,所有元素的结合能用(C1s=284.8 eV)进行校正。

### 1.2 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 催化剂。

(1) SiO<sub>2</sub> 以 2°/min 升温至 450℃ 煅烧 5 h,除去 SiO<sub>2</sub> 中的水分及其他杂质。

(2) 取 0.122 6 g 的钼酸铵溶解到 9 mL 的去离子水中,再加入 0.9 g 煅烧后的载体 SiO<sub>2</sub>,将水溶液搅拌至干。

(3) 将催化剂前驱体置于 120℃ 烘箱中干燥 10 h,随后研磨成粉末。

(4) 将干燥好的催化剂前驱体在不同温度、空气气氛中焙烧 6 h,焙烧温度分别为 250、350、450、550℃ 和 650℃,所得催化剂命名为 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub>

(其中  $y$  代表不同的焙烧温度), 备用。

### 1.3 氧化脱硫(ODS)过程

将正癸烷、20 mL 含硫模型化合物的正庚烷(分别包括 DBT、BT 或 4,6-DMDBT)、50 mg 催化剂和 5 mL 的乙腈加入带有冷凝装置的两口烧瓶中。达到一定的反应温度后,向两口烧瓶中加入一定量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 设定一定的转速。在 ODS 过程中,每 20 min 取出 800  $\mu$ L 的上层溶液,通过 33  $\mu$ m 孔径的孔膜过滤,随后用配备火焰离子化检测器的气相色谱仪(Shimadzu GC-2014)测定硫的质量浓度,最后计算脱除率:

$$\eta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

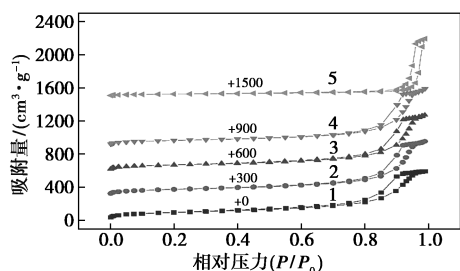
其中: $\eta$  为脱除率; $C_0$  和  $C_t$  分别为初始和  $t$  时间的 S 的质量浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

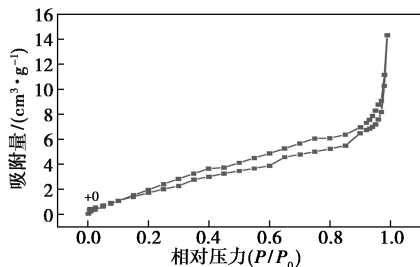
#### 2.1.1 BET 表征分析

SiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线如图 1 所示。



1—SiO<sub>2</sub>; 2—MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-350; 3—MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-450;  
4—MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-550; 5—MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-650

(a) SiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub>



(b) MoO<sub>3</sub>

图 1 SiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 和 MoO<sub>3</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸脱附曲线

由图 1(a)可知, SiO<sub>2</sub> 和 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> ( $y$  分别为 350、450、550 $^{\circ}$ C) 的氮气吸附量在相对压力  $p/p_0 > 0.7$  出现明显的滞后环,在毛细凝聚结束后,出现吸附终止平台,根据 IUPAC 吸附等温线分类,为 IV 型

吸附等温线,属于介孔材料。在相对压力较低时,催化剂 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 和载体 SiO<sub>2</sub> 的氮气的吸附量明显上升,表明该材料中也存在一定的微孔结构。

载体和催化剂的物理性质如表 1 所示。

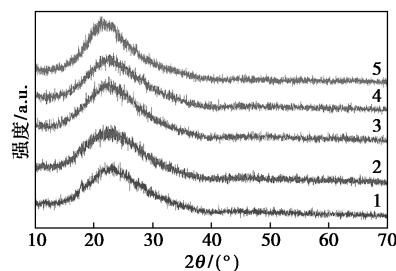
表 1 载体和催化剂的物理性质

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
SiO <sub>2</sub>	343.9	0.92
MoO <sub>3</sub>	8.7	0.02
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -350 $^{\circ}$ C	267.5	1.01
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -450 $^{\circ}$ C	251.1	1.04
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -550 $^{\circ}$ C	230.5	1.07
MoO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -650 $^{\circ}$ C	83.9	1.07

从表 1 中可以看出,在负载活性组分后比表面积降低,随着焙烧温度的逐渐增加,比表面积呈现逐渐降低的趋势,载体和催化剂的孔容基本保持不变。在焙烧温度为 650 $^{\circ}$ C 时,催化剂 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-650 $^{\circ}$ C 的比表面积大幅降低,其 N<sub>2</sub> 吸附量在  $p/p_0 > 0.8$  才出现明显增加, N<sub>2</sub> 的吸附相对压力与孔径的大小存在对应关系,吸附等温线的类型发生变化。这是由于煅烧温度过高导致孔径发生变化,比表面积减少。

#### 2.1.2 XRD 表征分析

不同焙烧温度下 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 系列催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。

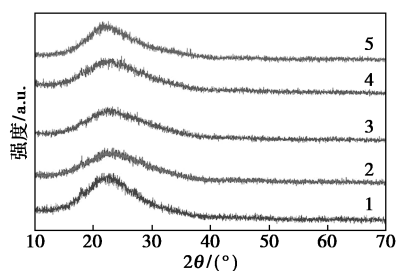


1—250 $^{\circ}$ C; 2—350 $^{\circ}$ C; 3—450 $^{\circ}$ C; 4—550 $^{\circ}$ C; 5—650 $^{\circ}$ C

图 2 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 催化剂的 XRD 谱图

由图 2 可知,负载后的催化剂在  $2\theta$  为 15~35 $^{\circ}$  之间存在 1 个馒头峰<sup>[19]</sup>,为载体 SiO<sub>2</sub> 的特征峰;没有观察到氧化铝的其他峰,这是由于活性组分的分散性好或活性组分负载量低。随后对 ODS 反应后的催化剂进行 XRD 分析,结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,仅出现 SiO<sub>2</sub> 的特征峰未发现氧化物的特征峰,故活性组分有较大的分散度,反应后颗粒尺寸没有长大,说明该方法制备的催化剂结构稳定。

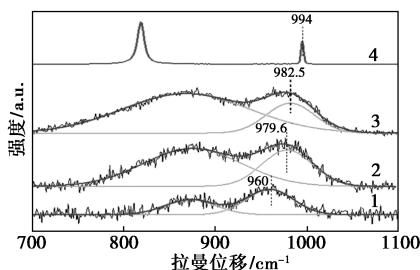


1—250℃; 2—350℃; 3—450℃; 4—550℃; 5—650℃

图 3 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 催化剂反应后的 XRD 谱图

### 2.1.3 Raman 表征分析

通过 Raman 表征对活性组分的结构和相变进行分析, MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 催化剂的拉曼谱图如图 4 所示。



1—350℃; 2—450℃; 3—550℃; 4—650℃

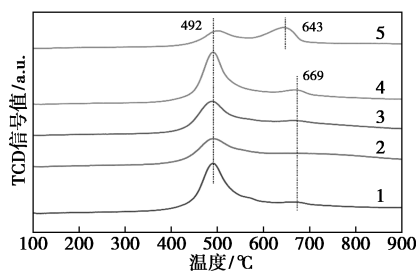
图 4 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 催化剂的拉曼谱图

从图 4 中可以看出, 在焙烧温度为 350、450、550℃和 650℃时都观察到了 2 个拉曼峰。在拉曼光谱中, 900~1 000 cm<sup>-1</sup>是一个重要区域, 因为有助于预测 MoO<sub>3-x</sub> 团簇的聚合度。该区域的峰对应于 MoO<sub>3-x</sub> 团簇的末端 Mo=O 峰。随着焙烧温度的升高, Mo=O 的位置向更高的波数移动。归因于生成的 MoO<sub>3-x</sub> 团簇中聚合度随焙烧温度的增加。特别是焙烧温度 650℃制备的催化剂显示出与裸露的 MoO<sub>3</sub> 相似的特征峰 Mo=O 和 Mo-O-Mo<sup>[20]</sup>。由拉曼分析结果可知, 不同的焙烧温度形成了不同的氧化钼, 随着焙烧温度逐渐增加, 金属 Mo 逐渐被氧化成高价态的 MoO<sub>3</sub>。高温使 MoO<sub>3-x</sub> 团簇的聚合度增加, 最终形成 MoO<sub>3</sub>。

### 2.1.4 H<sub>2</sub>-TPR 表征分析

在 Mo 负载量相同的情况下, 考察焙烧温度对催化剂的还原性和催化剂与载体间相互作用力的影响, 结果如图 5 所示。

在不同焙烧温度下 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 催化剂都出现 2 个还原峰, 在 490℃出现的低温峰主要是高价态(Mo<sup>6+</sup>) 氧化物向低价态(Mo<sup>4+</sup>) 转变<sup>[21-22]</sup>; 当焙烧温度为 650℃时, 由于活性组分与载体间的相互



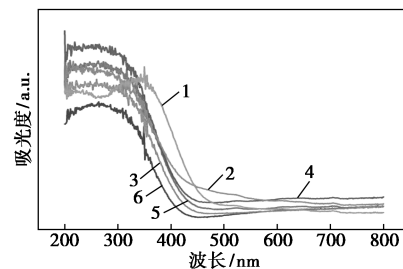
1—250℃; 2—350℃; 3—450℃; 4—550℃; 5—650℃

图 5 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 催化剂 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

作用力增强, 在 643℃处的还原峰面积明显增大, 归属于 MoO<sub>3</sub> 的峰。650℃焙烧后的催化剂的 MoO<sub>3</sub> 的峰面积更高, 说明焙烧温度为 650℃时, 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 的质量分数最高。不同的焙烧温度导致形成了不同价态的 MoO<sub>3-x</sub> 物种, 高温使 MoO<sub>3-x</sub> 团簇的聚合度增加, 最终形成 MoO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>-TPR 表征结果与 Raman 表征一致。

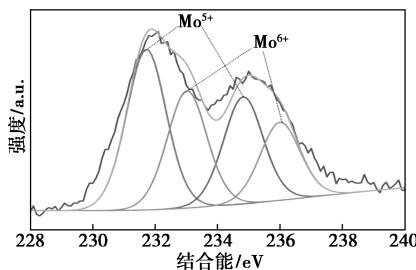
### 2.1.5 UV-Vis 和 XPS 表征分析

MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2-y</sub> 系列催化剂和 MoO<sub>3</sub> 的 UV-Vis 和 XPS 谱图如图 6 所示。



1—MoO<sub>3</sub>; 2—250℃; 3—350℃; 4—450℃; 5—550℃; 6—650℃

(a) 不同催化剂和 MoO<sub>3</sub> 的 UV-Vis 谱图



(b) MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-350℃的 XPS 谱图

图 6 不同催化剂和 MoO<sub>3</sub> 的 UV-Vis 及 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-350℃的 XPS 谱图

由图 6(a)可知, 与 MoO<sub>3</sub> 相比, 负载后的催化剂在可见光区的吸收减弱, 出现了蓝移, 其催化剂吸收边的波长 λ 由负载前的 350 nm 变为负载后的 262 nm, 颜色由黄色变成青色。催化剂在波长为 210~350 nm 内有强烈的吸收峰, 表示 O<sup>2-</sup> 向 Mo<sup>6+</sup> 转移电子, 为共用边八面体钼的吸收峰<sup>[23]</sup>。研究发

现,低价态的 Mo 中心对氧化脱硫反应具有很好的催化活性<sup>[20]</sup>,为了证明制备的催化剂中有低价态的 Mo 中心,对催化剂 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-350℃ 采用了 XPS 表征,结果如图 6(b) 所示。从图 6(b) 中可以看出,在 231.7 eV 和 234.8 eV 处观察到的振动峰归属于 Mo<sup>5+</sup> 的 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub> 电子结合能;在 233.0 eV 和 236.1 eV 附近的振动峰归属于 Mo<sup>6+</sup> 的 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub> 电子结合能<sup>[20]</sup>,表明催化剂中存在 Mo(V) 位点及 Mo(VI) 位点。

### 2.1.6 FT-IR 表征分析

使用胶头滴管把反应后的上层液体吸出,萃取相通过滤纸把催化剂和产物分离,用乙腈洗涤 3 次,自然干燥。把干燥后的产物与 KBr 以 1:50 比例的混合物研磨压片,对其产物进行红外光谱分析,结果如图 7 所示。

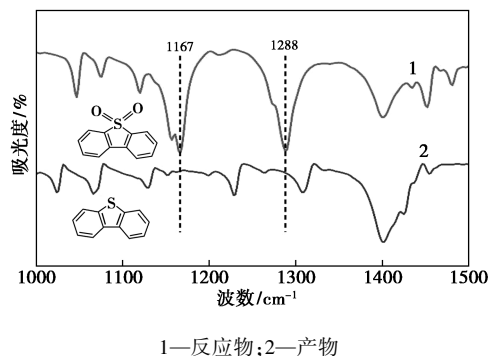
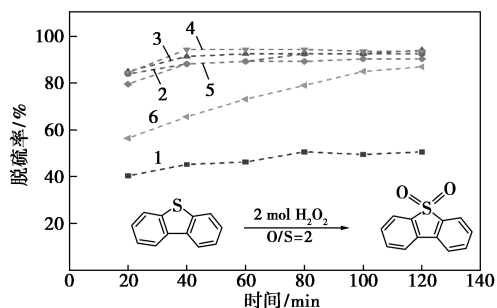


图 7 反应物与产物的红外光谱图

从图 7 中可以看出,在波数为 1 167 cm<sup>-1</sup> 和 1 288 cm<sup>-1</sup> 处出现新的特征峰,为 S=O 的特征峰,表明产物为氧化后的二苯并噻吩砜(DBTO<sub>2</sub>)。

### 2.2 焙烧温度对脱硫率的影响

在 O/S 摩尔比为 2 时,不同焙烧温度的 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-y 催化剂对脱硫率的影响如图 8 所示。



1—SiO<sub>2</sub>; 2—250℃; 3—350℃; 4—450℃; 5—550℃; 6—650℃

图 8 焙烧温度对脱硫率的影响

注:反应条件:正庚烷用量为 20 mL,萃取剂用量为 5 mL,温度为 60℃,S 质量分数为 500 μg/g,催化剂的质量为 50 mg,O/S 摩尔比为 2。

从图 8 中可以看出,随着焙烧温度逐渐增加,S 的脱除率呈先增加后降低的趋势。为了排除载体及萃取剂的作用,首先以载体 SiO<sub>2</sub> 为催化剂,加入相同的氧化剂和萃取剂,S 的脱除率仅有 50% 左右。这是由于在该过程中存在萃取剂的萃取、大比表面积 SiO<sub>2</sub> 的吸附以及部分氧化的作用。将反应前后的萃取剂乙腈溶液进行分析发现,反应前后都出现了反应物 DBT 峰,几乎没有出现产物 DBTO<sub>2</sub> 峰,因此以载体 SiO<sub>2</sub> 为催化剂时,S 的脱除率为 50%,主要是由于大比表面积的 SiO<sub>2</sub> 吸附和乙腈的萃取造成的。当焙烧温度为 650℃ 时,催化剂 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-650℃ 的脱硫率明显降低,主要是由于该催化剂的比表面积低,活性组分的分散性降低。同时,由 H<sub>2</sub>-TPR 和 Raman 的表征结果可以看出,在 650℃ 时,MoO<sub>3-x</sub> 团簇聚合度明显增加,最终形成 MoO<sub>3</sub> 晶体,最高价态的 Mo<sup>6+</sup>,导致脱硫率降低。对于催化剂 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-550℃,脱硫率降低,主要是比表面积降低,活性组分的分散度降低,同时焙烧温度高,导致氧化钼聚合度增加。对于 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-450℃ 和 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-350℃ 催化剂的脱硫率差异可以忽略不计,因此,选择催化剂 MoO<sub>3-x</sub>/SiO<sub>2</sub>-350℃ 对其反应条件进一步优化。

### 2.3 反应温度对脱硫效果的影响

反应温度对催化活性的影响如图 9 所示。

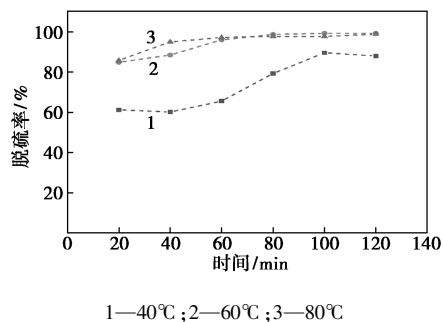


图 9 反应温度对脱硫率的影响

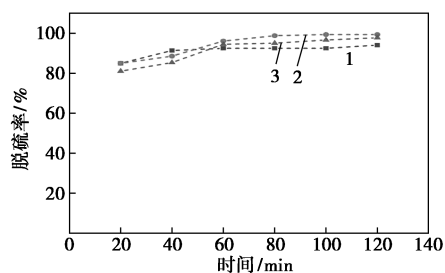
注:反应条件:正庚烷用量为 20 mL,萃取剂用量为 5 mL,S 质量分数为 500 μg/g,催化剂的质量为 50 mg,O/S 摩尔比为 3。

由图 9 可知,当反应温度为 40℃ 时,DBT 的脱除率较低,为 88%。当反应温度继续升高时,硫的脱除率明显增加。升高温度,可以使反应物分子间的碰撞加剧,加快反应进程,在反应温度为 60℃ 时,DBT 几乎完全脱除,DBT 的脱除率达 99.3%;当反应温度升高为 80℃ 时,虽然初始反应速率明显高于 60℃ 的 DBT 脱除率,但是在反应时间为 80 min 之后,DBT 的脱除率基本不变,这是由于反应温度太

高,导致部分氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生分解,脱硫率降低。因此,最佳反应温度为  $60^\circ\text{C}$ 。

#### 2.4 氧硫摩尔比对脱硫效果的影响

$\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂时,其副产物只有水,对环境友好,同时与其他氧化剂相比价格低廉,因此  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 ODS 反应中常被用作氧化剂。不同 O/S 摩尔比对 S 脱硫率的影响如图 10 所示。



1— $n(\text{O})/n(\text{S})=2$ ; 2— $n(\text{O})/n(\text{S})=3$ ; 3— $n(\text{O})/n(\text{S})=4$

图 10 氧硫比对脱硫率的影响

注:反应条件:正庚烷用量为 20 mL,萃取剂用量为 5 mL,S 的质量分数为  $500 \mu\text{g/g}$ ,催化剂的质量为 50 mg,温度为  $60^\circ\text{C}$ 。

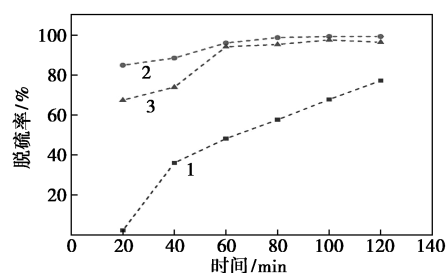
从图 10 中可以看出,在相同的反应条件下,O/S 摩尔比从 2 增加到 3 时,DBT 的脱除率从 94% 提高到了 99.3%。根据氧化脱硫反应的化学计量数,理论上 1 mol 的 DBT 完全转化生成 1 mol 的  $\text{DBTO}_2$  需要 2 mol 的  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。然而,在实际反应中,当 1 mol 的 DBT 完全去除时,氧化剂通常需要超过 2 mol  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,其原因是只有部分  $\text{H}_2\text{O}_2$  在 ODS 反应过程中起到氧化的作用,另一部分  $\text{H}_2\text{O}_2$  在反应过程中发生了热分解。在 ODS 反应中,低化学计量的 O/S 摩尔比是存在的主要问题,但是为了实现目前国家油品中的硫质量分数低于  $10 \mu\text{g/g}$  的标准,考虑经济效益和脱硫效果,选择最佳 O/S 摩尔比为 3。当 O/S 摩尔比增加到 4 时,S 的去除率呈逐渐降低的趋势。原因是由于 O/S 摩尔比逐渐增大,氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  增多,副产物水也增多,水形成液膜覆盖到活性位点上,导致活性位点失活,DBT 的脱除率降低<sup>[24-25]</sup>。

综上所述,催化剂  $\text{MoO}_{3-x}/\text{SiO}_2-350^\circ\text{C}$  的 DBT 最佳脱除条件是:反应温度为  $60^\circ\text{C}$ 、O/S 摩尔比为 3。

#### 2.5 不同含硫化合物的脱硫效果

催化剂  $\text{MoO}_{3-x}/\text{SiO}_2-350^\circ\text{C}$  对 2 种难降解含硫物质 (BT 和 4,6-DMDBT) 的脱硫效果如图 11 所示。

从图 11 中可以看出,BT、DBT 和 4,6-DMDBT



1—BT; 2—DBT; 3—4,6-DMDBT

图 11 不同硫化物的脱硫效果

注:反应条件:正庚烷用量为 20 mL,萃取剂用量为 5 mL,S 质量分数为  $500 \mu\text{g/g}$ ,催化剂的质量为 50 mg,温度为  $60^\circ\text{C}$ ,O/S 摩尔比为 3。

在 120 min 后的脱硫率分别达到 77.2%、99.3% 和 96.4%。硫的脱除效率大小为  $\text{DBT} > 4,6\text{-DMDBT} > \text{BT}$ 。当  $\text{MoO}_{3-x}/\text{SiO}_2-350^\circ\text{C}$  催化剂以 BT 为油模型化合物后,脱硫率大幅降低至 77.2%<sup>[26]</sup>。这一顺序的结果受到不同电子云密度的影响,BT、DBT、4,6-DMDBT 的电子云密度分别为 5.739、5.758 和 5.760<sup>[8,27-28]</sup>。由于模型化合物 BT 的电子云密度最低导致脱硫率最低。对于模型化合物 4,6-DMDBT,虽然其电子云密度高于 DBT,但是 4,6-DMDBT 中含有 2 个甲基增大了 S 的空间位阻,导致脱硫率低于 DBT<sup>[29]</sup>。

### 3 结论

采用等体积浸渍法引入活性组分氧化钼,再经过不同的温度焙烧,得到系列催化剂  $\text{MoO}_{3-x}/\text{SiO}_2-y$ 。在反应温度为  $60^\circ\text{C}$ 、催化剂质量为 50 mg、O/S 摩尔比为 2 的条件下,DBT 的脱除率可达到 90% 左右。焙烧温度对催化剂中活性位点聚合度的调变起着至关重要的作用。高温使  $\text{MoO}_{3-x}$  团簇的聚合度增加,最终形成  $\text{MoO}_3$ ,较高的聚合度提供较差的分散性,暴露更少的活性位点,导致脱硫率降低。尽管在  $350^\circ\text{C}$  和  $450^\circ\text{C}$  的焙烧温度下催化剂的活性相似,但为了减少热能选择焙烧温度为  $350^\circ\text{C}$  的催化剂进行研究。结果表明,在 20 mL 模拟油、焙烧温度为  $350^\circ\text{C}$  的催化剂、O/S 摩尔比为 3、反应温度为  $60^\circ\text{C}$ 、催化剂质量为 50 mg 时,BT、DBT、4,6-DMDBT 的脱硫率分别为 77.2%、99.3%、96.4%。在最佳的反应条件下,DBT 的脱除率达到了国家的脱硫标准 ( $<10 \mu\text{g/g}$ ),在适宜的焙烧温度下,利于获得具有所需活性位点且分散性高的催化剂,提高了 DBTs 的脱硫率。

## 参考文献

- [1] Rajendran A, Cui T Y, Fan H X, *et al.* A comprehensive review on oxidative desulfurization catalysts targeting clean energy and environment[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(5): 2246–2285.
- [2] Zhang L H, Song S S, Yang N, *et al.* Porous hybrid nanoflower self-assembled from polyoxometalate and polyionene for efficient oxidative desulfurization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(9): 3618–3629.
- [3] Almashjary K H, Khalid M, Dharaskar S, *et al.* Optimisation of extractive desulfurization using Choline Chloride-based deep eutectic solvents[J]. *Fuel*, 2018, 234: 1388–1400.
- [4] Sha I Q, Shafique S, Akhter P, *et al.* Recent breakthroughs in deep aerobic oxidative desulfurization of petroleum refinery products[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 294: 125731.
- [5] Attar A, Corcoran W H. Desulfurization of organic sulfur compounds by selective oxidation. I. regenerable and nonregenerable oxygen carriers[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1978, 17: 102–109.
- [6] Saleh T A. Carbon nanotube-incorporated alumina as a support for MoNi catalysts for the efficient hydrodesulfurization of thiophenes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126987.
- [7] Saleh T A, Al-Hammadi S A. A novel catalyst of nickel-loaded graphene decorated on molybdenum-alumina for the HDS of liquid fuels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 125167.
- [8] Rajendran A, Fan H X, Cui T Y, *et al.* Enrichment of polymeric WO<sub>x</sub> species in WO<sub>x</sub>@SnO<sub>2</sub> catalysts for ultra-deep oxidative desulfurization of liquid fuels[J]. *Fuel*, 2021, 290: 120036.
- [9] Yaseen M, Ullah S, Ahmad W, *et al.* Fabrication of Zn and Mn loaded activated carbon derived from corn cobs for the adsorptive desulfurization of model and real fuel oils[J]. *Fuel*, 2021, 284: 119102.
- [10] 徐国菲, 森董, 曹永正, 等. 负载骨架镍吸附剂用于苯深度吸附脱硫的研究[J]. *工业催化*, 2021, 29(9): 47–52.
- [11] 强孙, 兰政达, 郭旭强, 等. 离子液体萃取脱除残渣燃料油中硫化物[J]. *石油化工*, 2021, 50(8): 765–771.
- [12] Li C P, Li D, Zou S S, *et al.* Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2793–2799.
- [13] Sousa J P M, Neves R P P, Sousa S F, *et al.* Reaction mechanism and determinants for efficient catalysis by DszB, a key enzyme for crude oil bio-desulfurization[J]. *American Chemical Society Catalysis*, 2020, 10(16): 9545–9554.
- [14] Song C S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. *Catalysis Today*, 2003, 86(1–4): 211–263.
- [15] Hou L P, Zhao R X, Li X P, *et al.* Preparation of MoO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites with a high surface area and its application in deep desulfurization from model oil[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 1200–1209.
- [16] Li X, Liu L D, Wang A J, *et al.* Creation of oxygen vacancies in MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> by thermal decomposition of pre-impregnated citric acid under N<sub>2</sub> and their positive role in oxidative desulfurization of dibenzothiophene[J]. *Catalysis Letters*, 2013, 144(3): 531–537.
- [17] 郝阳阳, 李秀萍, 赵荣祥. MoO<sub>3</sub>/MIL-101(Cr) 负载型催化剂的制备及其氧化脱硫性能[J]. *化学工程*, 2019, 47(9): 24–28.
- [18] Bibak F, Moradi G. Oxidative desulfurization of model oil and oil cuts with MoO<sub>3</sub>/SBA-15: Experimental design and optimization by Box-Behnken method[J]. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 2020, 131(2): 935–951.
- [19] 刘晓艺, 李秀萍, 赵荣祥, 等. ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的制备及其氧化脱硫性能研究[J]. *化工学报*, 2021, 72(11): 5653–5663.
- [20] Rajendran A, Fan H X, Cui T Y, *et al.* Octamolybdates containing MoV and MoVI sites supported on mesoporous tin oxide for oxidative desulfurization of liquid fuels[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 334: 130199.
- [21] Zou J C, Lin Y, Wu S H, *et al.* Molybdenum dioxide nanoparticles anchored on nitrogen-doped carbon nanotubes as oxidative desulfurization catalysts: Role of electron transfer in activity and reusability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(22): 2100442.
- [22] 黄小侨. Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂制备及催化氧化船用燃料油脱硫[J]. *石油学报(石油加工)*, 2019, 35(3): 456–462.
- [23] Zhang X W, Shi Y W, Liu G Z. Direct preparation of [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NC<sub>16</sub>H<sub>33</sub>]<sub>4</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub> and its catalytic performance in oxidative desulfurization[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(4): 1016–1024.
- [24] Kampouraki Z C, Giannakoudakis D A, Triantafyllidis K S, *et al.* Catalytic oxidative desulfurization of a 4, 6-DMDBT containing model fuel by metal-free activated carbons: The key role of surface chemistry[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(24): 6685–6698.
- [25] Giannakoudakis D A, Nair V, Khan A, *et al.* Additive-free photo-assisted selective partial oxidation at ambient conditions of 5-hydroxymethylfurfural by manganese(IV) oxide nanorods[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 256: 117083.
- [26] Prajapati Y N, Verma N. Adsorptive desulfurization of diesel oil using nickel nanoparticle-doped activated carbon beads with/without carbon nanofibers: Effects of adsorbate size and adsorbent texture[J]. *Fuel*, 2017, 189: 186–194.
- [27] Dou S Y, Wang R. The C-Si Janus nanoparticles with supported phosphotungstic active component for Pickering emulsion desulfurization of fuel oil without stirring[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 64–76.
- [28] Xia L X, Zhang H R, Wei Z C, *et al.* Catalytic emulsion based on janus nanosheets for ultra-deep desulfurization[J]. *Chemistry-a European Journal*, 2017, 23(8): 1920–1929.
- [29] Xia R, Lv W J, Zhao K Q, *et al.* Catalyst, emulsion stabilizer, and adsorbent: Three roles in one for synergistically enhancing interfacial catalytic oxidative desulfurization[J]. *Langmuir*, 2019, 35(11): 3963–3971. ■