

HPMo/SiO₂/Ni 催化剂的合成及 催化氧化脱硫研究

孙方力, 闫锋*, 吴田甜, 刘宇新
(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:合成了一种介孔二氧化硅负载磷钼酸(HPMo/SiO₂)并掺杂金属镍的固体催化剂,利用XRD、FT-IR和BET对其进行表征。在对模拟汽油的催化氧化脱硫过程中,考察了催化剂质量、反应时间、反应温度以及Ni负载量、萃取时间、氧硫摩尔比等因素对脱硫性能的影响。结果表明,当金属负载量为30%、反应时间为70 min、反应温度为60℃、催化剂质量为0.2 g、氧硫摩尔比为1:10、萃取时间为10 min时,脱硫率可达到90%以上。该催化剂具有良好的循环使用能力,回收利用4次后,脱硫率仍能达到85%以上。

关键词:磷钼酸;催化氧化;模拟汽油;脱硫;循环使用

中图分类号:TQ426.94

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)08-0135-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.08.025

Synthesis of HPMo/SiO₂/Ni catalyst for catalytic oxidative desulfurization

SUN Fang-li, YAN Feng*, WU Tian-tian, LIU Yu-xin

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

Abstract: A nickel metal doped mesoporous silica-loaded phosphomolybdate acid (HPMo/SiO₂) solid catalyst is synthesized, and characterized by means of XRD, FT-IR and BET. The influences of catalyst dosage, reaction time, reaction temperature, Ni loading amount, extraction time, oxygen-sulfur ratio and other factors on the desulfurization performance of the catalyst are evaluated in the catalytic oxidative desulfurization process of simulated gasoline. Experimental results show that the desulfurization rate can exceed 90% when the loading amount of Ni is 30%, the reaction time is 70 min, the reaction temperature is 60℃, the catalyst dosage is 0.2 g, and the oxygen-sulfur ratio is 1:10, and the extraction time is controlled for 10 min. The catalyst has good recycling ability, over which the desulfurization rate can still exceed 85% after four times of recycling, indicating a good industrial uses prospect.

Key words: phosphomolybdic acid; catalytic oxidation; simulated gasoline; desulfurization; recycling

为降低燃料油中含硫化合物所带来的环境污染问题,各国对车用燃料油中所含硫含量的标准要求也越来越高,常规加氢脱硫技术(HDS)在处理芳香族含硫化合物(如二苯并噻吩(DBT)及其衍生物)时需要苛刻的操作条件^[1]。因此为了实现超深度脱硫,人们对新技术进行了大量研究。萃取脱硫在实验室取得了较好的效果,但噻吩硫在实际脱硫应用中的选择性仍然不高,因此萃取脱硫技术的工业应用有待进一步研究。吸附脱硫方法虽然具有吸附简便、选择性高及廉价易得等优点,但实际应用过程中需要考虑吸附剂吸附量的床层寿命,一定程度上对吸附脱硫方法造成了限制^[2]。生物脱硫技术具有操作简单、成本低、选择性高、不发生副反应和脱硫率高等优点。但生物脱硫技术筛选合适的菌株较困难且耗时耗力,因而脱硫效率相对较低^[3]。氧

化脱硫技术(ODS)是最有前途的脱硫方法之一,其通常在温和的条件下进行。在这种脱硫工艺中,硫通常被氧化成相应的砒或亚砒。

笔者以HPMo和CTAB为前驱体,负载到介孔SiO₂并通过Fe改性改善催化剂内部结构,从而改变活性中心的理化性质,以增强其氧化脱硫活性。并利用XRD、FT-IR、BET等手段对催化剂进行表征。通过改变工艺条件确定最佳反应条件。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

磷钼酸(AR),天津瑞金特化学品有限公司生产;噻吩(AR),成都艾科达化学试剂有限公司生产;N,N-二甲基甲酰胺(AR),天津市寰宇精细化工有限公司生产;无水乙醇(AR),沈阳天罡化学试剂

收稿日期:2023-11-13;修回日期:2024-05-28

基金项目:国家科技重大专项课题(2016ZX05010-004-005)

作者简介:孙方力(1998-),男,硕士生,研究方向为清洁燃料生产,1744512052@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。

厂生产;环己烷,沈阳沈一精细化学品有限公司生产;硝酸镍(AR),中天精细化工有限公司生产;正辛烷、十六烷基三甲基溴化铵、正硅酸乙酯(AR),天津大茂化学试剂厂生产。

电子分析天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司生产;TSN-2000 型硫氮测定仪,江苏江分电分析仪器有限公司生产;玻璃仪器干燥箱,巩义市领科仪器厂生产;电热恒温煅烧箱,上海森信实验仪器有限公司生产;单相电容启动电动机,台州市椒江创新电机厂生产。

1.2 催化剂的制备

以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,称取 2.257 g(1 mmol)磷钼酸和 1.83 g(1 mmol)硝酸镍放入反应烧瓶中,加入 20 mL 无水乙醇使其完全溶解。再称取 0.668 g(1 mmol)CTAB 于烧杯中,加入 30 mL 无水乙醇使其完全溶解,并将其倒入含有磷钼酸和硝酸镍的反应瓶中,将其放置于集热式恒温加热磁力搅拌器中于 60℃ 下反应 1.5 h,再加入 20 mL 正硅酸乙酯和 1 mL 环己烷,继续反应 0.5 h,取出后在室温条件下静置 5 h,之后进行抽滤,将所得固体在 120℃ 烘箱中干燥 5 h,将其放到 800℃ 的马弗炉中煅烧 3 h,即可制得 HPMo/SiO₂/Ni 催化剂。

1.3 模拟油的配制

准确称取一定质量的噻吩滴入 500 mL 烧杯中,缓慢倒入正辛烷充分溶解噻吩,然后将其倒入 500 mL 容量瓶中,用正辛烷反复冲洗烧杯,用正辛烷定容至 500 mL 刻度处。硫质量分数的计算式为:

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

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

对催化剂进行 XRD 表征,结果如图 1 所示。

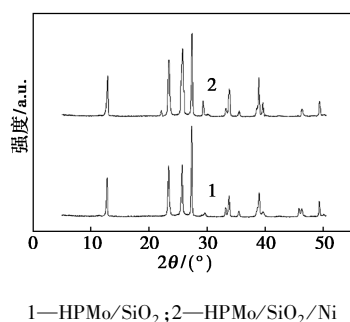


图 1 HPMo/SiO₂ 和 HPMo/SiO₂/Ni 的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出,这 2 种催化剂的衍射角 2θ

分别为 12.884 91、23.359 76、25.769 82、27.392 16、33.159 42、39.011 08° 处均出现 keggin 特征衍射峰,2 种催化剂的衍射峰位置能够很好吻合,加入镍后,催化剂仍保持原有结构特征,说明镍在 HPMo 中具有良好的分散性且催化剂仍保持原来的框架结构^[4]。12.884 91、23.359 76、25.769 82、27.392 16° 处的峰强度较高,说明催化剂具有较好的晶体结构和较高的结晶度。23.359 76、33.159 42° 处分别对应(110)晶面和(111)晶面,说明该状态下具有更多的表面晶胞且有相对稳定的结构。含有 Ni 基的催化剂在衍射角 2θ 分别为 22.530 66、29.248 93、39.639 39° 处出现 Ni 的衍射峰,分别对应(110)、(130)、(150)晶面,且可以观察到其典型特征峰没有明显偏移变化,表明多孔框架的结构保持稳定,没有被破坏^[5]。金属铁以 Ni₂Mo₂O₈ 的形式存在,属于立方晶系,说明在催化剂的合成过程中 Ni 已经成功负载到催化剂上。

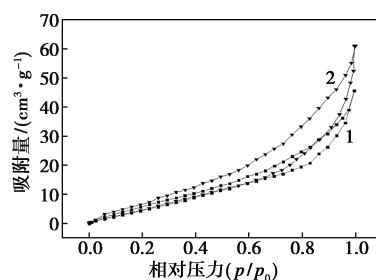
2.2 BET 表征

催化剂的孔结构性质如表 1 所示。

表 1 催化剂的孔结构性质

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
HPMo/SiO ₂	37.585	0.044	2.105
HPMo/SiO ₂ /Ni	60.452	0.073	1.104

HPMo/SiO₂ 和 HPMo/SiO₂/Ni 的 BET 吸附曲线如图 2 所示。



1—HPMo/SiO₂; 2—HPMo/SiO₂/Ni

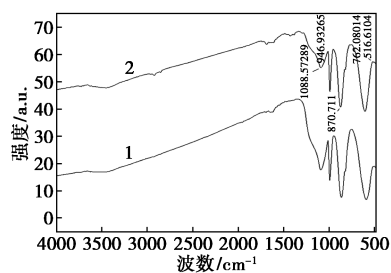
图 2 HPMo/SiO₂ 和 HPMo/SiO₂/Ni 的 BET 吸附曲线

从图 2 中可以看出,2 种催化剂均出现 H₄ 型回滞环,属于典型的 IV 型吸附等温线。HPMo/SiO₂ 的孔径主要分布在 2.3 nm 附近,其比表面积为 37.585 m²/g,是介孔结构。HPMo/SiO₂/Ni 的孔径主要集中在 1.4 nm 左右,其比表面积为 60.452 m²/g,是微孔结构,说明掺杂镍后的催化剂的孔径分布更小和比表面积更大。

与 HPMo/SiO₂ 催化剂相比,负载 Ni 后的曲线形状没有变化,表明负载 Ni 后催化剂仍保留介孔结构。虽然镍改性后的催化剂变相增加了载体的负载量,降低了载体孔径,但是其可以释放被 SiO₂ 堵塞的孔径,改善载体孔结构。在较低的压力下,主要为单分子层吸附,随着压力升高,转变为多层吸附^[6]。负载 Ni 后曲线向左偏移,原因是负载 Ni 后导致催化剂孔道缩小。掺杂 Ni 可以抑制活性组分的团聚,减少硫化过程对孔道的堵塞^[7]。随着加入金属后的比表面积增加,微孔催化剂的吸附量也会提高,在较低的相对压力下吸附能力也增强^[8],因此加入 Ni 后的催化剂的脱硫能力也有所提高。

2.3 FT-IR 表征

对催化剂进行 FT-IR 表征,结果如图 3 所示。



1—HPMo/SiO₂; 2—HPMo/SiO₂/Ni

图 3 HPMo/SiO₂ 和 HPMo/SiO₂/Ni 的

FT-IR 图谱

由图 3 中可以看出,2 种催化剂均出现 kegginn 型多酸的特征峰。HPMo/SiO₂ 的红外光谱在 600~1 000 cm⁻¹ 处显示很强的特征吸收峰,1 088.512 89 cm⁻¹ 处为中心四面体 PO₄ 的 P—O 键对称伸缩振动频率,946.932 65 cm⁻¹ 处为 Mo—O 键的伸缩振动频率,870.711 cm⁻¹ 处为 Mo—O—Mo 桥键的伸缩振动频率(不同组 MoO₆ 八面体的氧桥),与晶体结构分析一致^[9]。HPMo/SiO₂/Ni 的红外光谱图中,HPMo/SiO₂ 与 Ni 结合后,原催化剂的 P—O 键振动吸收峰出现在原来位置,未发生劈裂现象,说明过渡金属镍不会破坏杂原子周围的对称性。Mo—O 键的伸缩振动峰以及 Mo—O—Mo 桥键的伸缩振动峰也有所偏移,这些特征吸收峰的变化说明了 Ni 被成功负载到原本催化剂上。而 2 条曲线吸收峰的位置和形状没有明显变化,因此可推测负载 Ni 后的催化剂结构框架基本没有改变^[10]。

2.4 脱硫效果分析

2.4.1 Ni 负载量对脱硫率的影响

不同负载量对脱硫率的影响如图 4 所示。

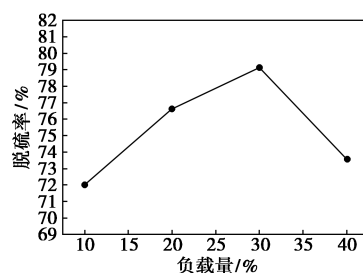
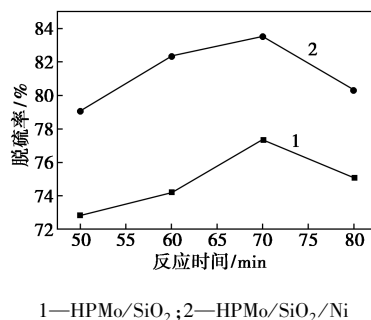


图 4 负载量对脱硫率的影响

由图 4 可知,在反应温度为 50℃、反应时间为 50 min、催化剂质量为 0.1 g、氧硫摩尔比为 1:10 时,随着 Ni 负载量由 10% 增加至 40%,脱硫率呈现先升高后降低的趋势。当负载量为 30% 时,催化剂脱硫率最高。结合表征分析可知,一开始随着负载量的提高,催化剂的活性位点不断提高,因此对模拟油中的硫组分的脱除效果增加。当负载量超过 30% 时,金属会占用过多的孔道,在催化剂表面形成团聚,降低活性位点的暴露程度,且活性组分过多会堵塞 SiO₂ 载体孔道,造成传质作用减弱,导致油品中的噻吩难以进入到孔道里面参与氧化脱硫反应从而降低催化性能^[11]。因此对于此反应体系,Ni 最佳负载量为 30%。

2.4.2 反应时间对脱硫率的影响

反应时间对脱硫率的影响如图 5 所示。



1—HPMo/SiO₂; 2—HPMo/SiO₂/Ni

图 5 反应时间对脱硫率的影响

由图 5 可知,在反应温度为 50℃、催化剂的质量为 0.1 g、Ni 负载量为 30%、氧硫摩尔比为 1:10 的条件下,随反应时间的增加,脱硫率先增高后下降,在 70 min 时脱硫效果最好。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,在 70 min 前,催化剂与反应物充分接触,Ni 改性催化剂脱硫率达到 83.53%,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砒或亚砒类化合物部分发生缩合团聚生成亲油的含硫组分^[12]。因此最佳反应时间为 70 min。

2.4.3 反应温度对脱硫率的影响

反应温度对脱硫率的影响如图 6 所示。

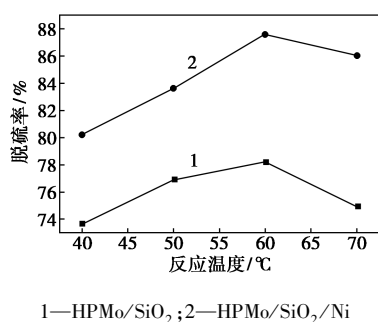


图 6 反应温度对脱硫率的影响

由图 6 可知,在反应时间为 70 min、催化剂质量为 0.1 g、Ni 负载量为 30%、氧硫摩尔比为 1:10 的条件下,随着反应温度的升高,脱硫率呈现先升高再降低的趋势。由于氧化反应受到反应动力学的限制,催化剂不能在低温条件下有效地催化脱硫,反应温度的提高可提高活性物质的生成,使催化剂与模拟油品的接触更加充分,从而脱硫率逐渐增大,有利于脱硫过程进行^[13]。另外,升高温度可以增加分子间的热运动,提高分子间的接触效率,从而提高催化氧化反应活性。60°C 后,随着温度的升高,一方面会有副反应发生, H₂O₂ 热分解的加剧,不仅会造成氧化剂含量的下降,且生成的水对实验结果也有不利影响,导致脱硫效果下降;另一方面会使催化剂失活,并且使溶剂蒸发,这也会影响其脱硫性能^[14]。因此最佳反应温度为 60°C。

2.4.4 催化剂质量对脱硫率的影响

催化剂质量对脱硫率的影响如图 7 所示。

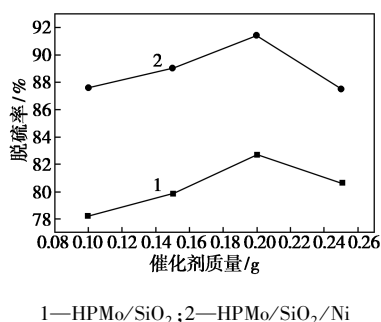


图 7 催化剂质量对脱硫率的影响

由图 7 可知,在反应时间为 70 min、反应温度为 60°C、Ni 负载量为 30%、氧硫摩尔比为 1:10 的条件下,随着催化剂质量的增加,脱硫率呈现先升高再降低的趋势,催化剂质量为 0.2 g 时脱硫效果最佳,达到 91.42%。原因是催化剂的用量越多,可用的活性位点越多,其与油品中的硫化物接触越充分,且 H₂O₂ 与之结合生成强氧化性过氧酸的机会增多,使模拟油中噻吩更容易被氧化成相应的砷类而脱

除^[15]。但催化剂质量超过 0.2 g 时,一方面会导致反应产物不纯,阻碍反应进行;另一方面会导致部分催化剂无法与底物反应,从而降低催化剂活性。因此,催化剂最佳质量为 0.2 g。

2.4.5 氧硫摩尔比对脱硫率的影响

氧硫摩尔比对脱硫率的影响如图 8 所示。

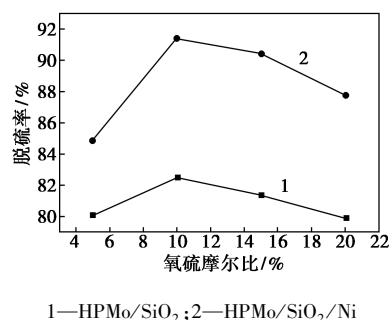


图 8 氧硫摩尔比对脱硫率的影响

由图 8 可知,在反应时间为 70 min、反应温度为 60°C、Ni 负载量为 30%、催化剂质量为 0.2 g 的条件下,随着氧硫摩尔比的增加,脱硫率先增加后降低。这是由于随着氧硫摩尔比的增加,在催化氧化反应过程中,催化剂中的 Ni 和 Mo 会与氧化剂 H₂O₂ 形成过氧化物,与含硫化物生成砷类物质,双氧水用量较少时,噻吩氧化不完全,当氧化剂用量过多时, H₂O₂ 发生了自分解,降低了氧化剂与模拟油的有效接触浓度^[16]。因此最佳氧硫摩尔比为 1:10。

2.4.6 萃取时间对脱硫率的影响

在最佳反应条件下,萃取时间对脱硫性能的影响如图 9 所示。

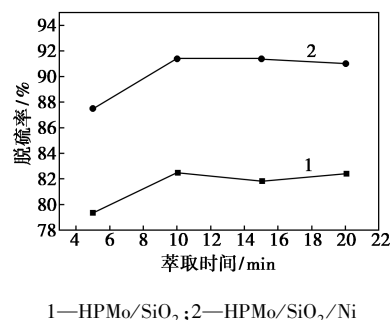


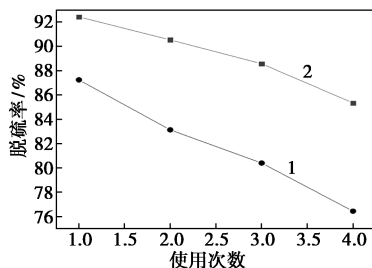
图 9 萃取时间对脱硫率的影响

从图 9 中可以看出,15 min 之前,随着萃取时间的增加,对硫化物的脱除率快速增长;15 min 后,继续延长萃取时间,脱硫率基本不再大幅度变化。这是因为适当延长萃取时间有利于传质过程的顺利进行,使含硫化物有更多的机会从萃余相转移到萃取相中;当萃取时间足够长时,萃取相与萃余相之间就可以达到传质平衡^[17]。该反应最佳萃取时间为

15 min。

2.4.7 使用次数对脱硫率的影响

使用次数对脱硫率的影响如图 10 所示。



1—HPMo/SiO₂; 2—HPMo/SiO₂/Ni

图 10 使用次数对脱硫率的影响

由图 10 可知,在最佳反应条件下,循环次数越多,脱硫效果越差,这是由于脱硫和再生反应中噻吩氧化产生的砜或亚砜类固体在催化剂表面和孔道内不断堆积,阻断了含硫组分与活性组分的接触,从而造成了脱硫性能的下降;另一方面,由于催化剂的活性下降,导致后边的循环使用效果降低^[18]。该催化剂循环使用 4 次后仍能保持很好的催化性能,说明其具有很好的工业前景。

2.5 催化氧化脱硫反应机理

复合材料中 SiO₂ 较大的比表面积使镍基与镍基的分散更均匀,增加了噻吩与氧化剂的接触机率。而催化剂的表面具有酸性,噻吩中的硫原子含有孤对电子,可以作为电子供体,二者之间存在相互作用,油相中的噻吩会发生相转移。H₂O₂ 在反应中可以产生氧化能力较强的·OH 自由基,由于 S 原子的 d 轨道特性,使得硫化物易被氧化成相应的砜或亚砜^[19],从而使其极性增强,然后选择合适的萃取溶剂将其从模拟油中萃取分离出来达到脱硫目的^[20]。

3 结论

催化氧化脱硫的最佳条件为: Ni 负载量为 30%、反应温度为 60℃、反应时间为 70 min、催化剂质量为 0.2 g、氧硫摩尔比为 1:10、萃取时间为 10 min,此时对模拟油的脱除率可达 92.39%。在最佳反应条件下催化剂可连续使用多次,并保持一定的催化活性,即催化剂具有良好的重复利用性。

采用负载过渡金属氧化物的方法对催化剂进行改性,可增大催化剂的比表面积及孔容,且改性催化剂表面的活性点位明显增多,显著提高了催化剂的脱硫性能^[21]。利用 XRD、FT-IR、BET 等技术对催化剂进行分析,结果证实 HPMo/SiO₂/Ni 制备成功。

参考文献

- [1] Zhu W, Zhu G, Li H, *et al.* Catalytic kinetics of oxidative desulfurization with surfactant-type polyoxometalate-based ionic liquids [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106: 70-76.
- [2] 徐然. 杂多酸聚合离子液体的制备及其在燃油催化氧化脱硫中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [3] 虞志刚. 柴油氧化和萃取脱硫的实验和理论研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2021.
- [4] 张柏慧, 闫锋, 王达, 等. Ni 掺杂 TiO₂/ZSM-5 光催化氧化脱硫及动力学研究[J]. *精细石油化工*, 2019, 36(4): 29-35.
- [5] Qin Y, Jiang Y, Niu D, *et al.* Carbon nanofiber supported bimetallic PdAu nanoparticles for formic acid electrooxidation [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 215: 130-134.
- [6] 张雪红, 管莲秀, 李军平, 等. 嫁接型席夫碱配合物的制备及其催化性能[J]. *化学学报*, 2006(24): 2479-2485.
- [7] 胡建军, 贾镇滔, 赵淑衡, 等. 原生/酸洗活性炭负载 Fe-Ni 催化剂对松木气制备合成气的影响[J]. *可再生能源*, 2022, 40(5): 577-585.
- [8] Hou L, Zhao R, Li X, *et al.* Preparation of MoO₃/g-C₃N₄ composites with a high surface area and its application in deep desulfurization from model oil [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 1200-1209.
- [9] 赵树伟, 杨真真, 齐崑等. 负载型磷钼钒杂多酸催化果糖一锅法制备 2,5-二甲酰基咪唑[J]. *化工进展*, 2017, 36(1): 189-195.
- [10] 张燕杰. 过渡金属取代的 Keggin 型杂多钨酸盐催化剂的制备、表征及其在催化深度脱硫中的研究[D]. 西安: 西北大学, 2018.
- [11] 于悦, 陈晓陆, 赵小龙等. ZSM-5 负载杂多酸催化剂的制备及其氧化脱硫性能研究[J]. *辽宁化工*, 2023, 52(7): 929-932.
- [12] 张伟伟, 李卫卫, 侯侠等. 加氢重汽油氧化萃取脱硫研究[J]. *化工管理*, 2021(31): 160-161.
- [13] 王涛. 铁基磁性离子液体的合成及其氧化脱硫性能研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2020.
- [14] 田奇. 介孔氧化硅负载氧化钨催化剂的制备及其催化模型油氧化脱硫的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2022.
- [15] 姜蔚, 邵子奇, 黄宏海. Mo/γ-Al₂O₃ 催化剂制备及催化氧化重质原油脱硫研究[J]. *山西化工*, 2021, 6: 10-13.
- [16] 许丽丽, 李桂敏, 赖鹤黎, 等. MOF-505 对二苯并噻吩的高效催化氧化脱硫[J]. *精细化工*, 2023, 40(8): 1742-1748.
- [17] 宋华, 王雪芹, 李国忠等. 生产低硫汽油的氧化-萃取方法[J]. *石油学报(石油加工)*, 2010, 26(3): 382-388.
- [18] Sh Ali Ibrahim, Yasin Thayer Al-Janabi Omer, Al-Tikrity Emaad T B, *et al.* Adsorptive desulfurization of model and real fuel via wire-, rod-, and flower-like Fe₃O₄@MnO₂@activated carbon made from palm kernel shells as newly designed magnetic nanoadsorbents [J]. *Fuel*, 2023, 340: 571-574.
- [19] Liao J, Zhang Y, Fan L, *et al.* Insight into the acid sites over modified NaY zeolite and their adsorption mechanisms for thiophene and benzene [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(11): 4572-4580.
- [20] 刘晓艺, 李秀萍, 赵荣祥等. ZrO₂/SiO₂ 催化剂的制备及其氧化脱硫性能研究[J]. *化学学报*, 2021, 72(11): 5653-5663.
- [21] Li S, Li J, Gao Y, *et al.* Metal modified heteropolyacid incorporated into porous materials for a highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen [J]. *Fuel*, 2017, 197: 551-561. ■