

三维有序大孔结构催化剂的制备及在燃油脱硫中的性能研究

贾慧娟,赵雪丽,李艳芳,贺洋,郭凌辛,高燕*
(忻州师范学院化学系,山西忻州 034000)

摘要:在社会可持续发展的进程中,高效脱除燃油中硫化物已然成为当下的必要之举。采用聚苯乙烯微球作为模板,制备得到了具有三维有序大孔结构的催化剂 $\text{MoO}_3@3\text{DOM-SiO}_2$,并借助 X-射线粉末衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、 N_2 吸附-脱附、热重(TG)、扫描电子显微镜(SEM)等多种表征方法对其结构进行了分析。脱硫实验结果表明,所制备的三维有序大孔结构催化剂 $\text{MoO}_3@3\text{DOM-SiO}_2$ 具有良好的脱硫效率,其在 50 min 内可将模拟燃油中 99.9% 的二苯并噻吩(DBT)去除。

关键词:三维有序大孔;钼氧化物;二氧化硅;氧化脱硫;二苯并噻吩

中图分类号:O643.36;TE624.5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0183-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.032

Preparation of catalyst with a three-dimensionally ordered macroporous structure and its performance in fuel desulfurization

JIA Hui-juan, ZHAO Xue-li, LI Yan-fang, HE Yang, GUO Ling-xin, GAO Yan*

(Department of Chemistry, Xinzhou Normal University, Xinzhou 034000, China)

Abstract: In the process of social sustainable development, the efficient removal of sulfides from fuel has become an essential task. In this paper, a catalyst $\text{MoO}_3@3\text{DOM-SiO}_2$ with a three-dimensionally ordered macroporous structure was prepared using polystyrene microspheres as templates. The structure of the catalyst was analyzed by various characterization methods, including X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), N_2 adsorption-desorption, thermogravimetry (TG), and scanning electron microscopy (SEM). The desulfurization experimental results showed that the prepared three-dimensionally ordered macroporous catalyst $\text{MoO}_3@3\text{DOM-SiO}_2$ exhibited excellent desulfurization efficiency, achieving 99.9% of dibenzothiophene (DBT) from simulated fuel within 50 min.

Key words: three-dimensionally ordered macroporous; molybdenum oxide; SiO_2 ; oxidative desulfurization; dibenzothiophene

随着工业经济的快速发展以及汽车的普及,燃油作为主要能源之一被人们广泛使用。然而,燃油中存在的硫化物在燃烧过程中会转化为硫氧化物(SO_x),并释放到大气中,引发了一系列严重的环境问题,如酸雨,雾霾等^[1]。同时,排放的 SO_x 会强烈刺激人类皮肤及呼吸道,引起呼吸系统疾病。此外, SO_x 还会使汽车尾气处理装置中的催化剂中毒失效,降低尾气净化效率,导致更多有害气体直接排放到大气中,进一步加剧环境污染^[2]。因此,为了减少 SO_x 对环境 and 人类健康的危害,推动社会的可持续性发展,有效地脱除燃油中的硫化物已成为一项紧迫且必要的任务。为解决这一问题,世界各国纷纷制定更加严格的燃油硫含量标准,例如欧盟的欧 VI 标准和中国的国 VI 标准,这些标准对燃油中的硫含量提出了极低限值要求^[3]。在这样的背景下,脱

硫技术的研究和应用得到了极大的推动。

燃油中的硫化物可分为活性硫化物(例如硫醇、硫化氢等)和非活性硫化物(噻吩类硫化物)。其中噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩等非活性硫化物由于具有类芳烃结构,化学性质稳定且位阻效应显著,导致其脱除难度较大^[4]。目前,工业上普遍采用催化加氢脱硫技术虽然对大多数硫化物有效,但在处理一些难脱除的硫化合物(如二苯并噻吩及其衍生物)时效率较低,且其工艺复杂,操作条件严苛。因此,研究者们便将目光转向非加氢脱硫技术,现有的非加氢脱硫技术主要包括生物脱硫技术(BDS)、萃取脱硫技术(EDS)、吸附脱硫技术(ADS)及氧化脱硫技术(ODS)。其中,生物脱硫很难达到工业脱硫的需求,萃取脱硫技术对于烃类化合物的影响较大且脱硫效率较低,吸附脱硫技术成本较高且需去

收稿日期:2025-09-29;修回日期:2026-04-25

基金项目:山西省基础研究计划资助项目(202103021223359);山西省高等学校科技创新项目(2021L453);山西省回国留学项目(2023-164)及忻州市科技局基础研究项目(20240510);山西省省级大学生创新创业训练计划项目(20241089)

作者简介:贾慧娟(2004-),女,本科生,研究方向为燃油脱硫,2805936295@qq.com;高燕(1991-),女,博士,副教授,研究方向为功能型多酸催化剂在催化反应中的研究,通讯联系人,gaoyan202109@126.com。

除后的硫化物进行处理,比较复杂^[2,5]。而氧化脱硫技术因其反应条件温和、不需要氢气参与、能有效去除难溶硫化合物等特点,受到了广泛关注。但传统氧化脱硫技术存在先氧化后分离、工艺繁琐的缺陷,因此,研究人员将目光投入到一种将萃取与氧化相结合的新型高效脱硫法——萃取氧化脱硫技术^[6-7]。

萃取氧化脱硫技术(EODS),既可以避免繁琐的操作流程又可以提高脱硫效率,有效克服氧化脱硫技术操作复杂及单纯萃取技术脱硫效果不佳的缺陷。该技术的核心在于开发高效的脱硫催化剂,以提高催化活性、选择性和稳定性,同时降低脱硫成本,从而为工业应用提供更加高效、环保且经济的脱硫解决方案,以满足日益严格的环保要求和燃油标准。催化剂的选择和设计对脱硫效率至关重要。目前,催化剂主要分为均相催化剂和非均相催化剂 2 类。然而,均相催化剂与反应体系分离困难、难以重复利用、成本较高以及可能引入重金属离子的污染等问题,而导致不利于工业化应用。因此,非均相催化剂因其易于分离、可重复使用和环境友好等优势,受到了更多关注^[8]。

此外,氧化剂也是萃取氧化脱硫技术的核心驱动力。常见的氧化剂包括臭氧、氧气、氢过氧化物、过氧盐和氮氧化物等^[9]。其中,过氧化氢因其反应之后仅产生水,符合绿色无污染且高效的要求,因此成为燃油氧化脱硫常用的氧化剂。

近年来,钼氧化物作为一种低成本、无毒且环保的过渡金属氧化物而备受关注,但由于 MoO_x 活性位点较少,块状 MoO_x 通常表现出较差的催化活性^[10]。为了暴露更多的活性位点,促进催化反应的进行,人们发现可以通过调节载体种类或结构来实现活性位点的调控^[11],因此开发各种高效 MoO_x 复合催化剂成了热门研究方向。而三维有序大孔(3DOM)材料因其具有均一、有序的大孔孔道、开放互联的三维有序孔道结构等特点被广泛应用于催化剂载体^[12],Li 等^[13]制备了一系列具有三维有序大孔(3DOM)结构的催化剂,显著提高了催化剂对 H_2S 的脱硫效果,可证实该孔结构会提高脱硫效率。

基于上述研究背景,本文以三维有序大孔二氧化硅为载体、以钼氧化物为活性组分制备得到非均相催化剂,旨在开发一种高效、稳定且经济的氧化脱硫催化剂,为燃油脱硫技术的工业应用提供新的解决方案。

1 仪器及试剂

LC-FA1204 型电子天平,上海力辰邦西仪器科技有限公司生产;BPG-9070A 型鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;SHB-Ⅲ型循环水真空泵,郑州长城科工贸有限公司生产。

无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、苯乙烯(C_8H_8)、钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ 均为上海麦克林公司生产。十四烷($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$)、正辛烷(C_8H_{18})、二苯并噻吩(DBT)、正硅酸四乙酯($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$)、十二烷基磺酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)均购于阿拉丁试剂有限公司。乙腈($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$)、盐酸(HCl)、双氧水(30%)为天津市福晨化学试剂厂生产。

2 实验方法

2.1 材料的制备

大孔模板剂聚苯乙烯微球(PS 微球)的制备:在三颈烧瓶中加入 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ 和 H_2O ,通入氮气使装置内充满氮气并持续搅拌升温至 80°C 后,加入苯乙烯,继续通氮气驱氧 10 min 后,快速加入引发剂过硫酸钾,在氮气的保护以及冷凝回流的条件下反应 5 h,得到乳白色溶液,将其抽滤烘干得到 PS 微球^[14-16]。

催化剂 3DOM-MoO_3 的合成:将 4.381 8 g 钼酸铵溶于 10 mL 纯水中,不加热剧烈搅拌 1 h 得无色透明溶液,随后将 2.00 g 上述所得模板剂 PS 微球添加到溶液中,抽负压 1 h,静置 1 h,重复 4 次。然后进行减压抽滤,除去多余液体,将所得用烘箱干燥 60°C 干燥 12 h,最后放入程序升温马弗炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的程序加热至 450°C ,保持 3 h,煅烧去除 PS 微球模板,得到的产物即为所制备催化剂 3DOM-MoO_3 。

催化剂 $\text{MoO}_3@3\text{DOM-SiO}_2$ 的合成:将 0.50 g $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 、12.162 2 g 乙醇、5.4 mL 乙腈和 2.973 0 g、2 mol/L HCl 溶液依次加入单颈烧瓶中,在 65°C 下连续搅拌 8 h,然后向上述混合物中逐滴加入 5 mL 正硅酸四乙酯,继续搅拌 12 h 后,将所得混合物移入三颈烧瓶中,加入 2.00 g PS 微球,真空脱气并静置 4 h,抽滤得固体。将所得固体在 60°C 真空干燥 12 h。最后,将所得固体在程序升温马弗炉中以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的程序升温至 400°C ,保持 3 h,煅烧去除 PS 微球模板,得到催化剂 $\text{MoO}_3@3\text{DOM-SiO}_2$ 。以同样的方法,不添加活性组分 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 情况下,制备了不含 MoO_3 的 3DOM-SiO_2 。

2.2 催化剂的表征

采用日本岛津公司 IRAffinity-1S 型红外光谱仪(FT-IR)对所合成材料官能团进行表征;采用北京精微高博有限公司 JW-BK200 型比表面及孔径分析仪测定其比表面积和介孔孔径;采用日本岛津公司 XRD-6100 型 X 射线粉末衍射仪(XRD)测定所合成样品的晶相结构;采用耐驰公司 STA449C 型热分析仪(TG)对合成样品的热稳定性进行检测;采用日本电子株式会社 JEM 2100F 型扫描电子显微镜对样品形貌进行了分析;采用日本岛津公司 GCMS-QP2020NX SYSTEM 型气相色谱仪对反应过程中硫化物含量进行检测。

2.3 模拟燃油脱硫测试

燃油的制备:精确量取 144.07 mg 二苯并噻吩(DBT)溶解于一定量的正辛烷溶液中,将溶液定容至 50 mL 的容量瓶中,制备得到硫含量为 1 000 mg/L 的模拟燃油。采用同样的方法配制了硫化物为苯并噻吩(BT)、4-甲基-二苯并噻吩(4-MDBT)及 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)的模拟燃油。

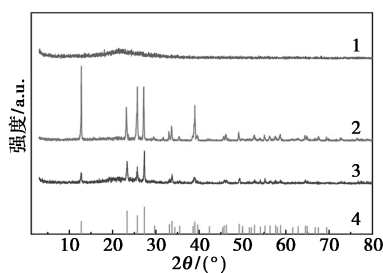
脱硫测试:将 20 mg 的催化剂、750 μ L 上述制备的浓度为 1 000 mg/L 模拟燃油、750 μ L 的乙腈依次加入到脱硫瓶中,在 70 $^{\circ}$ C 下搅拌 10 min,随后加入 17 μ L 的氧化剂 H_2O_2 。反应过程中,每隔一定时间从脱硫瓶中取样,采用内标法对样品中的硫化物含量进行分析。

3 结果与分析

3.1 催化剂的表征结果

3.1.1 X 射线粉末衍射(XRD)分析

图 1 是 3DOM-SiO₂、3DOM-MoO₃ 和 MoO₃@3DOM-SiO₂ 的 XRD 谱图。2 种催化剂 3DOM-MoO₃ 和 MoO₃@3DOM-SiO₂ 分别在 2 θ 为 12.7、23.3、25.7、27.3、33.7、38.9 处出现强的衍射峰,对比标



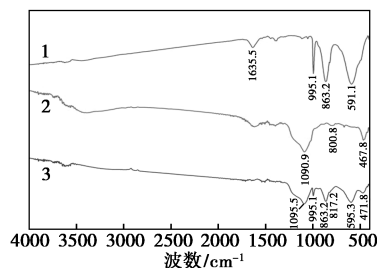
1—3DOM-SiO₂; 2—3DOM-MoO₃; 3—MoO₃@3DOM-SiO₂;
4—MoO₃(PDF#05—0508)

图 1 3DOM-SiO₂、3DOM-MoO₃ 和 MoO₃@3DOM-SiO₂ 的 XRD 谱图

准卡片可确定 3DOM-MoO₃ 催化剂被成功制备,以及 MoO₃@3DOM-SiO₂ 中的活性组分被成功附着在载体上。

3.1.2 红外光谱(FT-IR)分析

从图 2 可以看出,3DOM-MoO₃ 主要在 591.1、863.2、995.1 cm^{-1} 处表现出了 3 个特征峰。其中 995.1 cm^{-1} 处的特征峰被归属于 Mo=O 的端氧的对称伸缩振动峰,863.2 cm^{-1} 出现的特征峰则归属为 Mo—O—Mo 的反对称的桥氧伸缩振动峰,而在 591.1 cm^{-1} 处出现的特征峰可归属为 O—Mo—O 的桥氧连接的对称伸缩振动峰^[17],除此之外图中出现的 1 635.6 cm^{-1} 处的强峰为 O—H 键的弯曲振动,可能是由于催化剂表面吸附水导致的^[18]。3DOM-SiO₂ 在 1 090.9、800.8 cm^{-1} 和 467.8 cm^{-1} 处的特征峰分别归因于 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动、O—Si—O 对称伸缩振动和 Si—O 弯曲振动^[2,19]。MoO₃@3DOM-SiO₂ 在 1 095.5、817.2 cm^{-1} 和 471.8 cm^{-1} 处出现的特征峰归属 SiO₂ 的特征峰,由于活性组分 MoO₃ 掺入 SiO₂ 骨架中,导致 SiO₂ 的特征峰发生轻微红移^[2]。且催化剂 MoO₃@3DOM-SiO₂ 中仍存在 595.3、863.2、995.1 cm^{-1} 归属于 MoO₃ 的 3 个特征峰,以上结果表明在合成的 MoO₃ 成功掺入二氧化硅骨架中,MoO₃@3DOM-SiO₂ 被成功合成。



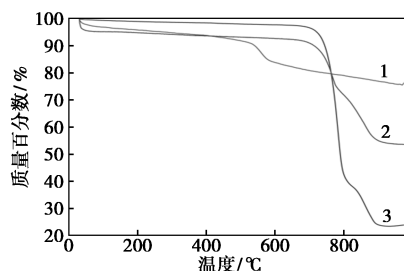
1—MoO₃@3DOM-SiO₂; 2—3DOM-SiO₂; 3—3DOM-MoO₃

图 2 MoO₃@3DOM-SiO₂、3DOM-SiO₂ 和 3DOM-MoO₃ 的红外光谱图

3.1.3 热重(TG)分析

图 3 是 3DOM-MoO₃、3DOM-SiO₂ 和 MoO₃@3DOM-SiO₂ 的热重曲线图。3DOM-MoO₃ 主要在 693~910 $^{\circ}$ C 阶段时分解,其质量损失是由于孔道结构坍塌、部分 MoO₃ 的分解导致的。在整个过程中,3DOM-MoO₃ 总质量损失率为 47.5%。分析 3DOM-SiO₂ 热重曲线可知,SiO₂ 在 547~658 $^{\circ}$ C 有较少分解,可能源于孔道坍塌所致;但由于 SiO₂ 熔点高,1 000 $^{\circ}$ C 不会使 SiO₂ 分解完全。由 MoO₃@3DOM-SiO₂ 热重曲线知,该催化剂质量损失过程主要为

669~890℃ 其为孔道结构坍塌,部分 MoO_3 分解所导致的,总质量损失率为 78%。

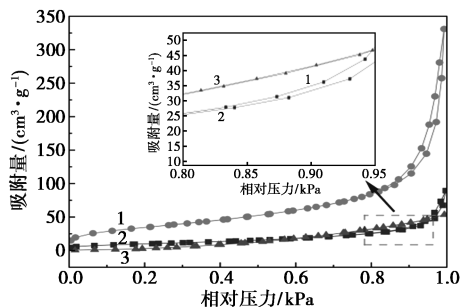


1—3DOM-SiO₂; 2—3DOM-MoO₃; 3—MoO₃@3DOM-SiO₂

图 3 MoO₃@3DOM-SiO₂、3DOM-SiO₂ 和 3DOM-MoO₃ 的热重曲线

3.1.4 BET 分析

由图 4 可以看出,3DOM-MoO₃、MoO₃@3DOM-SiO₂ 和 3DOM-SiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附等温线低压区有拐点,高压区吸附不重合,均属于介孔结构的 IV 型等温线。对比 MoO₃@3DOM-SiO₂ 和 3DOM-SiO₂ 物理性质参数可看出,MoO₃@3DOM-SiO₂ 比表面积及孔体积均有下降,这正是由于活性组分 MoO₃ 占据了孔道空间所导致的,进一步验证了活性组分成功地固载于载体的孔道内(表 1)^[20]。



1—3DOM-SiO₂; 2—MoO₃@3DOM-SiO₂; 3—3DOM-MoO₃

图 4 MoO₃@3DOM-SiO₂、3DOM-SiO₂ 和 3DOM-MoO₃ 的 N₂ 吸附-脱附等温线

表 1 MoO₃@3DOM-SiO₂、3DOM-SiO₂ 和 3DOM-MoO₃ 的物理性质参数

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
MoO ₃ @3DOM-SiO ₂	36.991	0.108	11.717
3DOM-SiO ₂	126.411	0.463	14.660
3DOM-MoO ₃	29.392	0.082	11.155

3.1.5 SEM 分析

MoO₃@3DOM-SiO₂ 的微观形貌见图 5。通过观察不同放大倍率下的 MoO₃@3DOM-SiO₂ 的微观形貌,可以明显看出该催化剂为层状堆叠的三

维有序大孔结构,证明该催化剂被合成,形貌符合其特征。

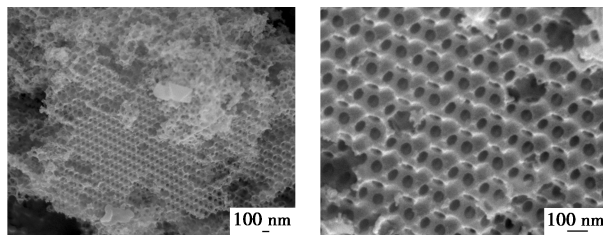
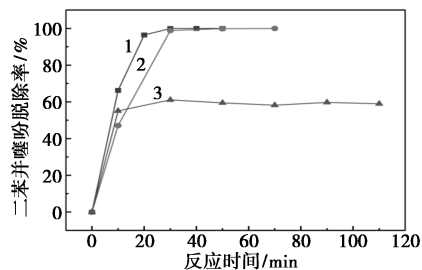


图 5 不同放大倍率下 MoO₃@3DOM-SiO₂ 的 SEM 图

3.2 催化剂脱硫性能及可能机理分析

3.2.1 催化剂脱硫性能

对 3DOM-MoO₃、3DOM-SiO₂ 和 MoO₃@3DOM-SiO₂ 的燃油脱硫性能进行了测试,实验结果见图 6。结合图 6 和表 2 可以看出,在 50 min 时,3DOM-MoO₃ 和 MoO₃@3DOM-SiO₂ 脱硫效率均可达到 98.8% 以上,而载体 3DOM-SiO₂ 没有明显催化活性。综合结果可以看出固载型催化剂 3DOM-MoO₃ 和 MoO₃@3DOM-SiO₂ 均可在较短时间内对 DBT 进行有效脱除,其中 MoO₃@3DOM-SiO₂ 所需时间仅为 30 min 即可达到平衡。



1—MoO₃@3DOM-SiO₂; 2—3DOM-MoO₃; 3—3DOM-SiO₂

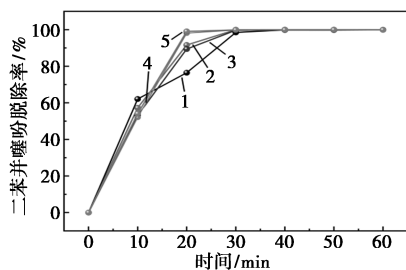
图 6 MoO₃、3DOM-MoO₃ 和 MoO₃@3DOM-SiO₂ 对模拟燃油中 DBT 的脱硫率

3.2.2 脱硫测试最优条件的探究

由于 MoO₃@3DOM-SiO₂ 具有良好的脱硫效率,且氧化剂和催化剂的用量、温度均会影响脱硫效率,同时考虑到原子经济性,脱硫测试最优条件的探究变得至关重要。

在乙腈 0.75 mL、模拟燃油 0.75 mL、催化剂 MoO₃@3DOM-SiO₂ 20 mg、过氧化氢 17 μL、温度 70℃、搅拌速率 700 r/min 的条件下,对催化剂的用量进行探究,分别做了催化剂为 5、10、15、20、25 mg 的脱硫实验测试,得到催化剂的用量与总脱硫效率的关系曲线。如图 7 所示,随着催化剂用量的增加,脱硫过程中的脱硫效率逐渐增加。在催化剂用量为 20 mg 的条件下,脱硫效果达最佳,总脱硫效率为

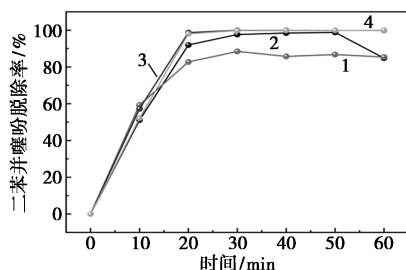
99.98%。因此,确定最佳催化剂的用量为 20 mg。



1— $m=5$ mg; 2— $m=10$ mg; 3— $m=15$ mg; 4— $m=20$ mg;
5— $m=25$ mg

图 7 不同催化剂用量对模拟燃油中 DBT 脱除率的影响

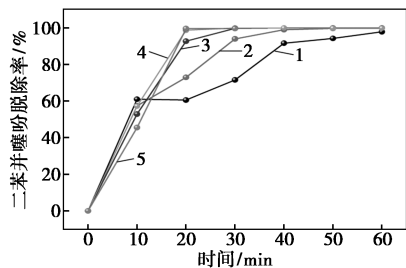
在其他条件不变、最优氧硫比为 5:1 的条件下,对氧化剂 H_2O_2 的用量进行探究,分别进行了 H_2O_2 量为 17、12、10、7 μL 和 5 μL 的脱硫实验测试,得到了氧化剂改变对总脱硫效率影响的关系曲线。如图 8 所示,随着氧化剂 H_2O_2 用量的增加,脱硫效率逐渐增加。在氧化剂用量为 12 μL 的条件下,脱硫效果达最佳,总脱硫效率为 99.89%。因此,确定最佳氧化剂的用量为 12 μL 。



1—5 μL ; 2—7 μL ; 3—15 μL ; 4—17 μL

图 8 不同 H_2O_2 用量对模拟燃油中 DBT 脱除率的影响

在催化剂为 20 mg、氧化剂 H_2O_2 为 12 μL 的条件下,探究了反应温度对脱硫效率的影响,分别进行了温度为 40、50、60、70℃ 和 80℃ 的脱硫测试。如图 9 所示,随着温度的升高,脱硫效率逐渐增加。在



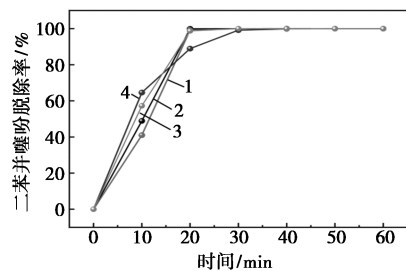
1—40℃; 2—50℃; 3—60℃; 4—70℃; 5—80℃

图 9 不同反应温度对模拟燃油中 DBT 脱除率的影响

70℃ 时达最佳,总脱硫效率为 99.89%。随后,继续升高反应温度,脱硫总效率的提高并不明显。因此,确定最佳的温度为 70℃。

3.2.3 不同硫化物脱除率的探究

在乙腈 0.75 mL、模拟燃油 0.75 mL、过氧化氢 12 μL 、催化剂 $MoO_3@3DOM-SiO_2$ 20 mg、温度 70℃、搅拌速率 700 r/min 的条件下,分别对苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)、4-甲基-二苯并噻吩(4-MDBT)、4,6-二甲基-二苯并噻吩(4,6-DMDBT) 4 种硫化物的脱除率进行了对比。如图 10 所示,对实验结果进行分析,4 种硫化物的脱硫效率由大到小排序为:DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT>BT。这一结果与硫化物分子结构密切相关,硫原子电子云密度及空间位阻共同调控脱硫活性,即硫原子电子密度越大,越利于与氧化活性物种发生电子转移,从而越容易被氧化,而硫原子的空间位阻越大,会对氧化活性物种的进攻形成物理阻碍,导致越不易被氧化。

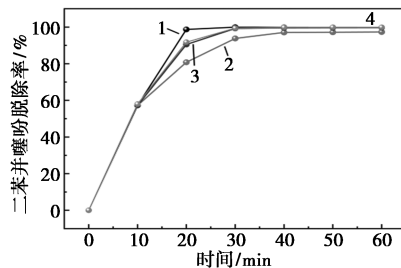


1—4,6-DMDBT; 2—4-MDBT; 3—DBT; 4—BT

图 10 不同硫化物脱除率的对比

3.3 催化剂的重复利用性能评价

为了进一步探究催化剂的重复利用性能,在最佳反应条件下(反应温度 70℃、催化剂 $MoO_3@3DOM-SiO_2$ 用量 20 mg、 H_2O_2 用量 12 μL 、模拟燃油体积 0.75 mL 及萃取剂乙腈体积 0.75 mL),对催化剂 $MoO_3@3DOM-SiO_2$ 进行了重复利用性探究。由图 11 的实验结果表明,催化剂连续进行 4 次燃油脱硫实验后,脱硫效率仍高达 99%。



1—重复 1 次; 2—重复 2 次; 3—重复 3 次; 4—重复 4 次

图 11 催化剂 $MoO_3@3DOM-SiO_2$ 的重复利用性

3.4 可能的脱硫机理分析

在 EODS 反应过程中(图 12), DBT 首先被萃取到乙腈相,然后在催化剂的催化作用下, H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ (相关研究表明 ODS 反应过程中的 H_2O_2 生成的活性物种主要为 $\cdot\text{OH}$ ^[21]),形成的 $\cdot\text{OH}$ 自由基显示出高氧化性,将噻吩类化合物氧化生成相应的砜类物质,从而从油品中脱除。

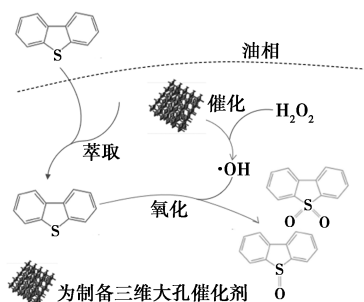


图 12 催化剂 $\text{MoO}_3@3\text{DOM-SiO}_2$ 在脱硫反应中可能的脱硫反应机理

4 结论

(1) 通过 FT-IR、XRD、TG、BET 等表征手段验证了催化剂 3DOM-MoO_3 , $\text{MoO}_3@3\text{DOM-SiO}_2$ 被成功合成。

(2) 三维有序大孔型催化剂 $\text{MoO}_3@3\text{DOM-SiO}_2$ 具有良好的催化活性,在反应条件(反应温度 70°C 、催化剂用量 20 mg、 H_2O_2 用量 12 μL 、模拟燃油体积 0.75 mL 及萃取剂乙腈体积 0.75 mL)下,其可在 30 min 内去除模拟燃油中 99.89% 的硫化物。

(3) 催化剂 $\text{MoO}_3@3\text{DOM-SiO}_2$ 具有良好的重复利用性及稳定性,对其进行连续 4 次脱硫测试,活性仍可保持在 99% 以上。

参考文献

- [1] Babich I, Moulijn J. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review [J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.
- [2] 陈潇. 钨基三维有序大孔材料用于燃油氧化脱硫中的研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- [3] Demirbas A, Alidrisi H, Balubaid A M. API gravity, sulfur content, and desulfurization of crude oil [J]. Petroleum Science and Technology, 2015, 33(1): 93-101.
- [4] Hou L, Zhao R, Li X, et al. Preparation of $\text{MoO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composites with a high surface area and its application in deep desulfurization from model oil [J]. Applied Surface Science, 2018, 434: 1200-1209.
- [5] 赵璐. 负载型 MoO_3 基催化剂氧化脱硫体系研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [6] 王涛, 余文卉, 李谭香凝, 等. 离子液体在萃取氧化脱硫中的应用与研究进展[J]. 应用化工, 2020, 49(2): 452-457.
- [7] Huo Q, Liu G, Sun H, et al. CeO_2 -modified MIL-101(Fe) for photocatalysis extraction oxidation desulfurization of model oil under visible light irradiation [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 422: 130036.
- [8] 裴婷婷. 负载型离子液体酸性催化剂的合成及催化氧化燃油脱硫应用研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2023.
- [9] Pawelec B, Navarro R M, Campos-Martin J M, et al. Towards near zero-sulfur liquid fuels: A perspective review [J]. Catalysis Science and Technology, 2011, 1(1): 23-42.
- [10] 姚晓玉. 氧化钨基微纳米材料的制备及其催化氧化燃油脱硫性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- [11] 郭俊真. 氧化钨复合材料的制备及催化氧化脱硫性能研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2023.
- [12] 王丽华, 杨卫亚, 沈智奇, 等. 三维有序大孔材料的制备及在催化领域的应用[J]. 现代化工, 2008, (2): 85-89.
- [13] Li L, Zhang H, Zhou P, et al. Three dimensional ordered macroporous zinc ferrite composited silica sorbents with promotional desulfurization and regeneration activity at mid-high temperature [J]. Applied Surface Science, 2018, 470: 177-186.
- [14] 刘缓缓. 基于聚苯乙烯模板的凝胶光子晶体制备及应用[D]. 无锡: 江南大学, 2015.
- [15] 毕参参, 李晶, 董殿权. PS 微球的制备及三维胶晶模板的组装和应用[J]. 化工新型材料, 2012, 40(5): 136-138, 155.
- [16] 宋娟, 陈启明, 严亚. 单分散 PS 微球的制备及其胶体晶体的组装[J]. 华东师范大学学报(自然科学版), 2010, (5): 126-133.
- [17] 冯冰. 三氧化钨层状材料的染料吸附及催化性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2017.
- [18] Seguin L, Figlarz M, Cavagnat R, et al. Infrared and Raman spectra of MoO_3 , molybdenum trioxides and $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ molybdenum trioxide hydrates [J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1995, 51(8): 1323-1344.
- [19] Pradhan S, Chen S, Zou J, et al. Photoconductivity of Langmuir-Blodgett monolayers of silicon nanoparticles [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, (34): 13292-13298.
- [20] 高燕, 闫苗, 赵建社. MOF-199 固载过氧化磷酸盐催化剂的制备及其在柴油脱硫中的应用[J]. 石油学报(石油加工), 2023, 39(2): 349-357.
- [21] Zhe Z, Jian W, Ming C, et al. Ultrafast oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a polyoxometalate-based catalyst immobilized on functionalized Y-SBA-15 [J]. Dalton Transactions, 2022, 51(25): 9864-9877. ■