

有序介孔分子筛在加氢脱硫中的应用研究进展

宋乐春^{1*}, 陶丽楠¹, 夏道宏²

(1. 中国石油化工股份有限公司, 抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油大学(华东), 重质油国家重点实验室, 山东 青岛 266580)

摘要: 针对有序介孔分子筛中具有代表性的 MCM-41 和 SBA-15 分子筛, 综述了未改性及不同方法改性后有序介孔分子筛作为加氢脱硫催化剂载体的应用研究进展, 包括嵌入法、负载法、后嫁接法、共缩聚法改性等, 对其优势及存在的问题进行了讨论分析。同时, 对介孔分子筛在加氢脱硫中的应用前景进行了展望。

关键词: 分子筛; 加氢脱硫; 催化剂载体

中图分类号: O643.3; TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0064-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.01.015

Applications of ordered mesoporous molecular sieves in hydrodesulfurization

SONG Le-chun^{1*}, TAO Li-nan¹, XIA Dao-hong²

(1. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China;

2. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (Eastern China), Qingdao 266580, China)

Abstract: MCM-41 and SBA-15 are very representative in the ordered mesoporous molecular sieves. Different methods are used to modify the ordered mesoporous molecular sieves, including the embedding, loading, post-grafting, co-condensation, etc. The application progress of the unmodified and modified mesoporous molecular sieves in the supports of hydrodesulfurization is reviewed. The advantages and existing problems of the ordered mesoporous molecular sieves are discussed and analyzed. The application prospects of mesoporous molecular sieve in hydrodesulfurization are also proposed.

Key words: molecular sieves; hydrodesulfurization; catalyst support

随着环境污染问题的日益突出, 环保法规对油品中硫含量的要求日益严格, 油品标准不断升级, 部分地区已实施国 V 标准(硫含量低于 10 $\mu\text{g}/\text{g}$), 并逐渐趋向于无硫化。因此, 对目前应用最为广泛的加氢脱硫(HDS)技术提出了更高的要求。载体在催化剂构成中发挥着极其重要的作用, 不仅增加了催化剂的机械强度, 而且使活性组分具有更好的分散性, 为反应提供充足的表面积, 同时也为反应提供活性中心。传统的加氢脱硫催化剂载体是氧化铝, 具有较高的热稳定性, 较好的力学性能和再生性能, 且价格低廉, 因此得到了广泛的应用。但由于其比表面积较低(300 m^2/g 左右), 且孔径较小, 不利于大分子硫化物的反应和脱除。

有序介孔分子筛具有较高的比表面积, 孔径均一有序、可调, 且骨架结构组成易于掺杂^[1]。较高的比表面积使得活性组分具有更好的分散性, 同时,

反应物和产物在孔道内较低的扩散阻力有利于减少二次裂化, 提高产品液收率。较大的孔径使得介孔分子筛在大分子硫化物的加氢脱硫方面具有较大的优势。本文中主要对以 MCM-41 和 SBA-15 为代表的有序介孔分子筛在加氢脱硫方面的应用研究进展进行归纳总结, 并分析总结了其存在的问题及发展趋势。

1 未改性分子筛

1.1 MCM-41

作为最具代表性的有序介孔分子筛, MCM-41 由于其孔道大小均匀、呈六方有序排列、孔径在 2 ~ 10 nm 范围连续可调, 具有较高的比表面积(1 000 m^2/g 左右)、孔径和酸度可根据需要进行调节等优点, 在大分子催化、吸附与分离, 以及生物过程、环境保护等领域展示了广阔的应用前景。

介孔分子筛作加氢脱硫催化剂载体时,所用活性组分仍主要以钼或钨和钴或镍的硫化物为主,此外,还有金属磷化物等。Wang等^[2-3]分别将Co-Mo(W)和Ni-Mo(W)负载于MCM-41分子筛,制备了深度加氢脱硫催化剂,考察了其对二苯并噻吩(DBT)的脱硫性能。结果表明,全硅MCM-41是一种优良的深度加氢脱硫催化剂载体,MCM-41分子筛较高的比表面积有利于活性组分的分散,从而有利于生成更多缘-边(Rim-Edge)模型中的活性中心,使得其具有较高的脱硫活性,所制备Co-Mo/MCM-41的脱硫活性高于市场上广泛应用的Co-Mo/ γ -Al₂O₃催化剂。以MCM-41为载体时,Co/Mo(W)和Ni/Mo(W)的最佳原子比为0.75,高于以 γ -Al₂O₃为载体的催化剂,其主要归因于活性组分较好的分散性和活性组分与载体不同的相互作用。他们还采用原位还原法制备了负载有磷化镍的MCM-41加氢脱硫催化剂,与二氧化硅和氧化铝相比,纯硅MCM-41更适合于作为磷化镍的载体,其比表面积可达氧化铝的4倍之多^[4]。Ling等^[5]将Mo-Ni分别负载于纯硅MCM-41、 γ -Al₂O₃、SiO₂,分别考察了所制备催化剂对减压馏分油的脱硫性能,其研究结果同样表明,管状的MCM-41作为载体时,有利于大分子硫化物在分子筛孔道内的扩散,所制备催化剂展现出更高的脱硫活性,改性后其比表面积为363.5 m²/g,单位质量催化剂在1 h内可脱硫0.032 9 g(以硫质量计),均高于以 γ -Al₂O₃为载体时的138.9 m²/g和0.029 4 g。

1.2 SBA-15

SBA-15分子筛与MCM-41分子筛具有类似的结构,但与MCM-41相比,其具有更大的孔径和更厚的孔壁,具有更好的水热稳定性,在多个领域具有较大的应用潜力。Mendoza-Nieto等^[6]分别将NiMo、NiW负载于SBA-15,并分别采用共浸渍法和机械混合法将NiMoW三金属活性组分负载于SBA-15,考察了所制备催化剂对DBT和4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)的脱硫性能,研究发现,采用共浸渍法所制备的NiMoW/SBA-15具有最佳的脱硫性能,TEM结果表明其活性组分具有更好的分散性。此外,他们还以乙二胺四乙酸和柠檬酸作为螯合剂,制备了CoMo/SBA-15催化剂,TEM结果显示,加入螯合剂所制备的催化剂拥有更小的MoS₂颗粒,活性组分具有更好的分散性,有助于提高其脱硫活性,同时也避免了 β -CoMoO₄的出现^[7]。黄晓凡等^[8]以SBA-15分子筛为载体,制备了Ni₂P/

SBA-15催化剂,反应温度在320℃时,该催化剂就具有很好的加氢脱硫性能,在360℃以上时,具有优异的深度脱硫催化性能,其对DBT的脱除主要以直接脱硫路径进行。此外,他们还考察了金属助剂Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba对Ni₂P/SBA-15催化剂加氢脱硫性能的影响,不同助剂对催化剂性能的促进作用不同,其中Ca能明显提高Ni₂P/SBA-15催化剂的加氢脱硫活性,Ca质量分数为3.5%,反应温度为380℃时,DBT的转化率可达99%以上^[9]。

纯硅MCM-41和SBA-15分子筛,虽然其比表面积、孔容及孔径较大,有利于活性组分的高度分散。但由于纯硅介孔分子筛的力学性能和热稳定性较差,需要对其进行改性,才能成为更理想的加氢脱硫催化剂载体。同时由于纯硅介孔分子筛本身的酸性较弱,使得酸性催化位较少,一定程度上影响了其催化活性,而其酸性可通过在纯硅分子筛骨架中引入金属杂原子进行调节。

2 嵌入法改性分子筛

嵌入法改性是在介孔分子筛中引入杂原子,部分替代骨架中的硅原子,改变介孔分子筛骨架组成和孔道的性质,从而改善其骨架稳定性、表面缺陷浓度、酸性及选择催化能力等。目前,许多金属原子如Al、Ti、V、Cr、Mo、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Ce等已被引入介孔分子筛骨架^[10]。

2.1 MCM-41

目前,介孔分子筛骨架中引入的杂原子主要以Al为主。Song等^[11]将Al引入MCM-41分子筛骨架作为载体,并采用负载法制备Co-Mo/Al-MCM-41催化剂,用于针对DBT的加氢脱硫中。所制备Co-Mo/Al-MCM-41催化剂比Co-Mo/Al₂O₃催化剂具有更高的加氢和加氢裂解活性,而Co-Mo/Al₂O₃催化剂具有更好的加氢脱硫选择性,主要原因是MCM-41具有较大的比表面积,活性相MoS₂的堆叠程度相对较低,Rim活性位与Edge活性位数量之比较高。其研究表明,MCM-41分子筛可以作为加氢脱硫催化剂的高效载体,在馏分油深度脱硫方面具有较好的应用前景^[12]。侯冬梅等^[13]将Al引入MCM-41分子筛,采用浸渍法得到Pd/Al-MCM-41催化剂,并考察了其加氢脱硫性能。研究发现,具有良好介孔孔道结构和较高L酸与B酸比例的Al-MCM-41是一种优良的贵金属加氢脱硫催化剂载体,Pd/Al-MCM-41具有较高的脱硫活性和异构化活性以及较低的加氢裂化活性。Li等^[14]将

不同铝源引入 MCM-41 分子筛,并负载 Pd 或 Pt,制备 Pd/Al-MCM-41、Pt/Al-MCM-41 催化剂,结果表明,以异丙醇铝作为铝源时,所制备催化剂对 DBT 拥有最佳的脱硫性能。与纯硅 MCM-41 分子筛相比,以酸性 Al-MCM-41 为载体时,所制备催化剂中活性组分具有更好的分散性和稳定性。Hussain 等^[15]采用盐后处理法,将 Al 引入 MCM-41 分子筛骨架,不仅增强了催化剂的酸性,而且增加了介孔分子筛孔壁的厚度,显著提高了介孔分子筛的水热稳定性。引入 Al 的 MCM-41 分子筛作为载体时,其加氢脱硫活性比纯硅 MCM-41 分子筛更高,可归因于催化剂酸性的提高有利于硫化物的裂解。

除在介孔分子筛骨架引入 Al 外,其他金属原子如 Ga、Ti 等也被引入介孔分子筛,作为加氢脱硫催化剂的载体。Martínez-Belmonte 等^[16]将 Al 和 Ga 引入 MCM-41,负载 Ni-Mo-S 活性组分制备了 NiMo/Al-Ga-MCM-41 催化剂。研究结果显示,Si/(Al+Ga)为 32 时,所制备催化剂具有最佳脱硫活性。Ga 的引入增加了分子筛的孔壁厚度,促进了直接脱硫反应路径的发生,不仅提高了催化剂的脱硫活性,而且改善了产品的分布。Song 等^[17]考察了 Ti 对 Ni₂P/Ti-MCM-41 加氢脱硫性能的影响,研究结果表明,Ti 的引入能增加 MCM-41 载体的 L 酸和 B 酸,使得所制备催化剂具有适宜的 L 酸度。同时,适量 Ti 的引入能促进 Ni₂P 相的形成,并使其具有更好的分散性。所制备催化剂较好的加氢脱硫性能可归因于 Ti 的电子效应(通过直接脱硫路径)及适宜的表面 L 酸度(通过加氢路径),其加氢脱硫机理如图 1 所示。

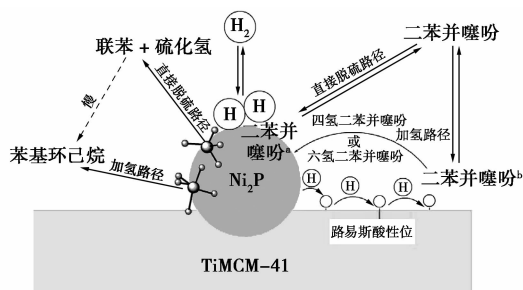


图 1 Ni₂P/Ti-MCM-41 对二苯并噻吩加氢脱硫机理示意图

2.2 SBA-15

Klimova 等^[18]将 Al 引入 SBA-15 分子筛,然后负载 NiMo 制备出深度加氢脱硫催化剂,结果表明,引入 Al 对 SBA-15 的介孔结构有序性基本无影响,并产生了适度的 B 酸位和无定型硅铝化合物。Al

原子作为锚定位,其与 Ni、Mo 的硫化物较强的相互作用提高了加氢活性组分的分散性。Olivas 等^[19]采用原位合成法,将 Al、Ti 引入 SBA-15 分子筛,考察了其对 NiMo/SBA-15、NiW/SBA-15 加氢脱硫性能的影响。Al 和 Ti 的引入对催化剂的加氢脱硫性能产生了较大的影响,与载体的酸性和活性组分较好的分散性有关。与 Al 相比,Ti 在 SBA-15 骨架的引入更加彻底,Ti 改性的催化剂比 Al 改性的催化剂具有更好的活性。Esquivel 等^[20]将 NiW 负载于 Al 修饰的 SBA-15 分子筛,制备出 NiW/Al-SBA-15 催化剂,研究结果表明,引入 Al 后增加了 WS₂ 的分散性和 B 酸活性位的数量,因此有利于异构-直接脱硫路径的发生,使得所制备催化剂具有较高的脱硫活性。

目前,采用嵌入法引入介孔分子筛的杂原子,以 Al 等为主,杂原子的引入虽然会使部分介孔结构遭到破坏,但增加了分子筛的酸性,而且使活性组分的分散更均匀,提高了催化剂的加氢脱硫活性和异构化活性。

3 负载法改性分子筛

3.1 MCM-41

目前,采用负载法对介孔分子筛进行改性的活性组分主要以金属氧化物为主。李金亮等^[21]采用不同顺序将 Na₂O 引入到 NiMo/MCM-41 催化剂中,考察了其对 DBT 的加氢脱硫性能。对比发现,与共浸渍法和在 NiMo 之后引入 Na₂O 相比,负载 NiMo 前引入 Na₂O 对催化剂的加氢反应路径影响最小,使得直接脱硫反应路径显著增加,从而提高了总体的脱硫活性。通过控制碱金属氧化物的引入顺序,可以调变催化剂的活性和选择性,是一种对加氢催化剂有效的改性方式。

Venezia 等^[22]以负载 Al₂O₃ 的 MCM-41 为载体,制备了含 Pd 的加氢脱硫催化剂,并考察了其对噻吩的加氢脱硫性能。随着 Al₂O₃ 的质量分数增至 0.5%,所制备催化剂的脱硫活性也相应提高,这与载体酸性的增加和 Pd 较好的分散性有关,噻吩分子能够吸附于载体的酸性位,然后在活性组分 Pd 产生的溢流氢作用下进行加氢脱硫,其加氢脱硫机理如图 2 所示。但是当 Al₂O₃ 的含量太高时,使得酸性过高,反而会致使部分催化活性组分失活。

除金属氧化物外,为调节介孔分子筛的酸性,P 等活性组分也被用于对介孔分子筛进行改性。Herrera 等^[23]通过负载法将 P 引入 MCM-41 分子

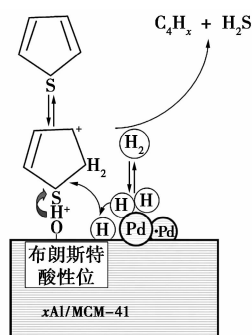


图2 负载Pd的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCM}-41$ 对噻吩的加氢脱硫机理示意图

筛,负载NiMo活性组分后制得催化剂,结果表明,P的引入使得分子筛的结构有序性有所降低,但是分子筛的酸性有所增加,NiMo/P-MCM-41对较难脱除的4,6-DMDBT展现出很好的脱硫活性,其活性高于所制备的NiMo/ Al_2O_3 ,对于较难脱除的苯并噻吩类硫化物,P修饰的介孔分子筛是较为理想的催化剂载体。

3.2 SBA-15

Gutiérrez等^[24-25]将 ZrO_2 负载于SBA-15分子筛作为载体,制备了(Ni)Mo/ ZrO_2 -SBA-15加氢脱硫催化剂,所制备催化剂中活性相与载体较佳的相互作用,使得活性相能更最大限度地暴露在载体表面,从而可以更好地发挥其活性。SBA-15作为载体,其组成对含Mo催化剂的深度加氢脱硫性能有较大影响,这在具有位阻效应的4,6-DMDBT的脱除方面尤为明显。同时,由于 ZrO_2 的存在,减少了团聚 $\beta\text{-CoMoO}_4$ 的出现。Klimova等^[26-27]将 MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZrO_2 、 TiO_2 分别负载于SBA-15分子筛,以此为载体制备NiMo/SBA-15加氢脱硫催化剂。结果表明,负载 CaO 和 BaO 的催化剂加氢脱硫活性并不高,但对直接脱硫路径具有较高的选择性,分析其原因,可能是具有碱性的Ca-SBA-15和Ba-SBA-15载体与具有酸性的活性组分发生了反应,从而使加氢脱硫活性降低。而负载 MgO 的加氢脱硫催化剂载体与活性组分具有较好的亲和力,使活性组分具有更好的分散性,具有较好的应用前景。 ZrO_2 和 TiO_2 的存在,增加了Mo与介孔分子筛的相互作用强度,使得Mo的硫化物和氧化物具有更好的均匀分散性,同时也增加了催化剂的加氢能力^[28]。

加氢脱硫载体中,通过负载法引入的其他组分可以调变催化剂的活性和选择性,改善催化剂的酸性,调整活性组分和载体的相互作用,有助于提高活性组分的加氢脱硫效率。

4 后嫁接法改性分子筛

后嫁接法是利用有机硅烷和介孔分子筛表面硅羟基的硅烷化反应,将有机硅烷嫁接至分子筛的方法。有机官能团在介孔分子筛的引入不仅能调节孔径的大小,还可以提高分子筛表面的疏水性,减少水解的发生,有利于提高介孔分子筛的稳定性。王敬伟等^[29]采用后嫁接法,以三甲基氯硅烷作为硅烷化试剂对MCM-41进行改性后,负载Pd制备加氢脱硫催化剂。结果表明,硅烷化改性后负载Pd的催化剂具有良好的稳定性和加氢反应活性,硅烷化改性降低了催化剂的裂化活性。催化剂在硅烷化改性后,表面疏水性有了较大提高,使得被水分子占据的活性位暴露出来,有更多的活性位发挥其活性,同时,有机硅烷使得活性组分Pd的分散更加均匀,不易聚结失活,因此使反应活性得到了很大的提高。

5 共缩聚法改性分子筛

共缩聚法是将硅烷偶联剂加入合成介孔分子筛的溶胶中,通过共水解缩合从而将有机基团引入介孔分子筛。Parola等^[30]采用共缩聚法,将硫丙基三乙氧基硅烷引入SBA-15分子筛,以此为载体,制备了负载CoMo的新型加氢脱硫催化剂。与未引入有机硅烷、直接负载CoMo的SBA-15分子筛相比,含有巯基的催化剂具有更好的加氢脱硫性能。巯基的存在,不仅调节了载体和活性组分的相互作用,同时大大增加了催化剂的还原性,使活性组分具有更好的分散性。

6 结语

有序介孔分子筛如MCM-41、SBA-15等,具有较高的比表面积,有利于活性组分的分散,从而形成更多的活性中心,同时其孔道内扩散阻力较小,对于大分子硫化物的脱除具有较大的优势。但是它们也不可避免地存在一定的缺陷,如水热稳定性不好、酸性较弱、合成成本较高等,限制了其在加氢脱硫中的工业应用。因此,在保证介孔分子筛较大的比表面积、孔容的前提下,利用新型改性方法对其酸性进行调节,进一步提高其水热和结构稳定性,同时降低制作成本,是未来有序介孔分子筛走向应用亟需解决的问题。同时,将介孔分子筛与其他载体进行组合,能够克服单一载体存在的缺陷,集中各自优势于一体,可以制备出性能优异的加氢脱硫催化剂复合载体。此外,还可加大对新型模板剂的研发,以期合成

具有较大的比表面积、孔容、孔径,同时具有较高水热稳定性的新型介孔分子筛,将有利于介孔分子筛在加氢脱硫中的应用。

有序介孔分子筛作为加氢脱硫催化剂载体时,以未改性、嵌入法、负载法改性为主,嫁接法和共缩聚法改性较少,而通过嫁接法和共缩聚法引入的有机基团会明显增加介孔分子筛的疏水性,减少水中 OH⁻ 对分子筛表面硅羟基的攻击,避免 Si—O—Si 键的水解和分子筛结构塌陷。因此,本文中提出一种改性思路,可通过选择性嫁接的方法,选取分子直径较大无法进入介孔分子筛孔道的有机硅烷,在介孔分子筛的外表面嫁接疏水性基团,阻止分子筛与水分的直接接触,减少结构的塌陷,提高介孔分子筛的水热稳定性,同时,在孔道内部引入加氢脱硫活性组分。这样既可以利用介孔分子筛较大比表面积和孔容的优势,也可弥补其水热稳定性不好的弱点。

参考文献

- [1] Bhunia S, Saha D, Koner S. MCM-41-supported oxo-vanadium(IV) complex: A highly selective heterogeneous catalyst for the bromination of hydroxy aromatic compounds in water[J]. *Langmuir*, 2011, 27(24): 15322 - 15329.
- [2] Wang A, Wang Y, Kabe T, et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts I. sulfided Co-Mo catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 199(1): 19 - 29.
- [3] Wang A, Wang Y, Kabe T, et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported catalysts II. sulfided Ni-Mo catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210(2): 319 - 327.
- [4] Wang A, Ruan L, Teng Y, et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over siliceous MCM-41-supported nickel phosphide catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(2): 314 - 321.
- [5] Ling T R, Wan B Z, Lin H P, et al. Desulfurization of vacuum gasoil by MCM-41 supported Molybdenum-Nickel catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(4): 1797 - 1803.
- [6] Mendoza-Nieto J A, Vera-Vallejo O, Escobar-Alarcón L, et al. Development of new trimetallic NiMoW catalysts supported on SBA-15 for deep hydrodesulfurization[J]. *Fuel*, 2013, 110: 268 - 277.
- [7] Peña L, Valencia D, Klimova T. CoMo/SBA-15 catalysts prepared with EDTA and citric acid and their performance in hydrodedulfurization of dibenzothiophene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 147: 879 - 887.
- [8] 黄晓凡, 季生福, 吴平易, 等. Ni₂P/SBA-15 催化剂的结构及加氢脱硫性能[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(10): 1773 - 1779.
- [9] 马倩, 曾鹏辉, 季生福, 等. 金属助剂对 Ni₂P/SBA-15 催化剂结构及二苯并噻吩加氢脱硫性能的影响[J]. *石油学报: 石油加工*, 2011, 27(2): 175 - 180.
- [10] Wang S, Shi Y, Ma X. Effect of sulfate modification on structure properties, surface acidity, and transesterification catalytic performance of titanium-substituted mesoporous molecular sieve[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(16): 5737 - 5742.
- [11] Song C, Reddy K M. Mesoporous molecular sieve MCM-41 supported Co-Mo catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene in distillate fuels[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 176(1): 1 - 10.
- [12] Turaga U T, Song C. MCM-41-supported Co-Mo catalysts for deep hydrodesulfurization of light cycle oil[J]. *Catalysis Today*, 2003, 86(1/2/3/4): 129 - 140.
- [13] 侯冬梅, 周峰, 李翔, 等. MCM-41 担载的 Pd 催化剂加氢脱硫反应性能[J]. *石油学报: 石油加工*, 2009, 25(2): 167 - 172.
- [14] Li X, Zhou F, Wang A, et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over MCM-41-supported Pd and Pt catalysts[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(8): 4671 - 4679.
- [15] Hussain M, Song S K, Lee J H, et al. Characteristics of CoMo catalysts supported on modified MCM-41 and MCM-48 materials for thiophene hydrodesulfurization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(2): 536 - 543.
- [16] Martínez-Belmonte E, Aguilar J, Gutierrez M, et al. Ga and Al containing MCM-41 mesoporous molecular sieves: Structure and catalytic performance for the 4,6 dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization[J]. *Catalysis Today*, 2013, 212: 45 - 51.
- [17] Song H, Wang J, Wang Z, et al. Effect of titanium content on dibenzothiophene HDS performance over Ni₂P/Ti-MCM-41 catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 311: 257 - 265.
- [18] Klimova T, Reyes J, Gutiérrez O, et al. Novel bifunctional NiMo/Al-SBA-15 catalysts for deep hydrodesulfurization: Effect of support Si/Al ratio[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 335(2): 159 - 171.
- [19] Olivás A, Zepeda T A. Impact of Al and Ti ions on the dispersion and performance of supported NiMo(W)/SBA-15 catalysts in the HDS and HYD reactions[J]. *Catalysis Today*, 2009, 143(1/2): 120 - 125.
- [20] Esquivel G M, Ramírez J, Gutiérrez-Alejandre A. HDS of 4,6-DMDBT over NiW/Al-SBA15 catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(1/2): 36 - 41.
- [21] 李金亮, 李翔, 王安杰, 等. Na₂O 及其引入顺序对 Ni-Mo/MCM-41 催化剂加氢脱硫性能的影响[J]. *石油学报: 石油加工*, 2010, 26(6): 859 - 864.
- [22] Venezia A M, Murania R, Parola V L, et al. Post-synthesis alumination of MCM-41: Effect of the acidity on the HDS activity of supported Pd catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 383(1/2): 211 - 216.
- [23] Herrera J M, Reyes J, Roquero P, et al. New hydrotreating NiMo catalysts supported on MCM-41 modified with phosphorus[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 83(1/2/3): 283 - 291.

氧化转化。氧气可以吸收紫外线能量形成臭氧,李多松等^[5]利用紫外线照射分解臭氧产生的活性氧促进 As(Ⅲ)的氧化,同时向体系中加入 H₂O₂,两者发生快速协同氧化作用,大大缩短了氧化时间。

氧化法除砷是一种行之有效的辅助方法,但存在成本高、工序烦琐等缺点,于是有人提出在光催化

表 1 常见砷氧化方法优缺点

氧化类型	常见方法	优点	缺点
直接氧化	游离氯/ 氯氧化物	氧化速率快,效果明显,氧化率基本达到 100%	引入更多的 Cl ⁻ ; 氧化剂有毒,保存困难,易出现问题
	锰氧化物	氧化效果好,对其他还原性成分也存在强氧化作用	价格贵,运行成本高;氧化剂易残留,带入杂质
	空气	氧化成本低廉,工艺简单,可用于原位氧化,对系统无负面影响	氧化速率缓慢,直接应用处理效果不明显
高级氧化	H ₂ O ₂ -Fe (Fenton 试剂)	对 3 价砷具有强氧化性,降低毒性,同时与水中氮氧化物、金属配合物等发生氧化作用	工程应用技术不成熟,需要调节 pH,现场管理要求较高,对水质稳定性要求高
	光催化氧化	氧化效率高,对系统无负面影响;适于原位氧化系统;低残余量	氧化剂制备要求高,工艺复杂;工业应用上材料需求量大,失效后后期回收和处理困难
联合技术	光催化-吸附	氧化吸附一体化,节约设备占地,简化处理流程,提高脱硫效率	材料制备工艺复杂,工艺参数缺失,处理能力有待提高

氧化体系中同时加入吸附剂进行除砷,同步完成 As(Ⅲ)的氧化和 As(V)的吸附去除,避免吸附剂制备过程中复杂的固液分离和干燥操作。王彦琪等^[6]设计合成的铁掺杂的钛酸纳米管(Fe-TNTs)在光催化 30 min 过程中即可将 As(Ⅲ)完全氧化成 As(V),As(V)继而可通过 Fe-TNTs 的静电引力作用吸附被同步去除,同时 As(Ⅲ)通过配位作用被 Fe-TNTs 吸附去除,简化处理流程。表 1^[4-8]对水中砷处理过程常见氧化方法的优缺点进行了比较总结。

1.2 沉淀絮凝法

沉淀法是利用可溶性砷可与某些离子形成难溶化合物的特性,通过向废水中加入沉淀剂除去溶液中砷的方法,是一项水污染处理应用广泛的传统工艺^[7]。主要包括石灰软化法、铁氧体法、铝盐法、硫化法等。国内第一类污染物砷排放允许值为 0.5 mg/L,相比国外标准要求偏低,具有经济效益高、工艺简单、效率较高等优势的钙沉淀法是不二选择,同时对脱硫废水中铬、铜、汞、锌以及其他金属离子也有一定的去除能力,残余浓度处于中等水平,但在高 pH 条件下两性金属氢氧化物的反溶现象,因此操作必须调节 pH 至最佳范围。

实践证实,以铁盐为基础的除砷方法是现行废水砷处理最合理有效的办法,工业上常使用铁系沉淀絮凝剂^[8]。铁盐尤其是 3 价铁可以与 As(V)形成溶度积极小的砷酸铁沉淀,同时在合适 pH 条件下会生成大量的 Fe-OH 胶体,如氢氧化亚铁、氢氧化铁以及其他形态的各种单核或多核离子态配合物,它们通过压缩双电层、电性中和、吸附架桥、絮体网捕卷扫等作用机理与生成的砷酸铁颗粒物之间发

(上接第 68 页)

[24] Gutiérrez O Y, Valencia D, Fuentes G A, *et al.* Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO₂ species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization [J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 249 (2): 140 - 153.

[25] Gutiérrez O Y, Klimova T. Effect of the support on the high activity of the (Ni) Mo/ZrO₂-SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 281 (1): 50 - 62.

[26] Valencia D, Klimova T. Effect of the support composition on the characteristics of NiMo and CoMo/(Zr)SBA-15 catalysts and their performance in deep hydrodesulfurization [J]. *Catalysis Today*,

2011, 166 (1): 91 - 101.

[27] Klimova T, Peña L, Lizama L, *et al.* Modification of activity and selectivity of NiMo/SBA-15 HDS catalysts by grafting of different metal oxides on the support surface [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48 (3): 1126 - 1133.

[28] Klimova T, Gutiérrez O, Lizama L, *et al.* Advantages of ZrO₂- and TiO₂-SBA-15 mesostructured supports for hydrodesulfurization catalysts over pure TiO₂, ZrO₂, and SBA-15 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 133 (1/2/3): 91 - 99.

[29] 王敬伟. 硅烷化改性 MCM-41 负载的 Pd 催化剂加氢脱硫性能 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011.

[30] Parola V L, Dragoi B, Ungureanu A, *et al.* New HDS catalysts based on thiol functionalized mesoporous silica supports [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 386 (1/2): 43 - 50. ■