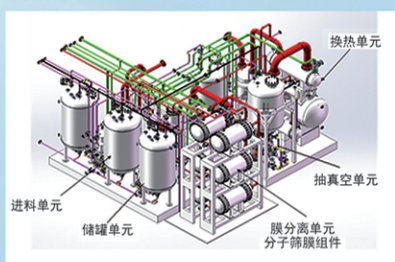




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

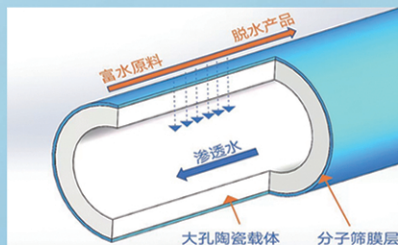


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

固载杂多酸的钒基超稳 Y 型分子筛 制备及其氧化脱硫性能

张津津¹, 张旭斌^{1*}, 王富民¹, 邴常浩¹, 秦志强²

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300350; 2. 山东富宇石化有限公司, 山东 东营 257200)

摘要: 以氢型超稳 Y 型分子筛 (HUSY) 为载体、偏钒酸铵和磷钨酸水合物 (HPW) 为原料, 采用脱铝补位法制备了固载杂多酸的钒基超稳 Y 型分子筛 (V-HUSY/HPW)。通过 XRD、FTIR、UV-Vis、TEM、SEM、N₂ 吸附-脱附及 ICP-OES 对其进行了表征。将 V-HUSY/HPW 用于二苯并噻吩 (DBT) 模拟油氧化脱硫反应, 考察了 V 和 HPW 添加量对脱硫率的影响, 测试了催化剂的循环稳定性, 推测了氧化脱硫反应的机理。结果表明, V 物种引入到 HUSY 骨架内部, HPW 通过浸渍法负载在 HUSY 表面; V 和 HPW 添加量分别为 0.1 mmol 和 0.5% (以 V-HUSY 质量计, 下同) 时制备的 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 具有最佳氧化脱硫性能。在 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 用量为 0.10 g、DBT 模拟油 (DBT 质量浓度 360 mg/L) 20 mL、氧化剂叔丁基过氧化氢 15.8 μ L、60 $^{\circ}$ C、20 min 的条件下, 模拟油脱硫率为 99.5%。催化剂经 6 次循环使用后, DBT 模拟油的脱硫率仍可达 98.3%; 在氧化脱硫过程中, 羟基自由基是最主要的活性物种, 可将 DBT 转化成极性更强的砜类物质保留在催化剂孔结构中, 无需萃取即可实现一步深度脱硫。

关键词: 杂原子分子筛; 磷钨杂多酸; 超稳 Y 型分子筛; 氧化脱硫; 二苯并噻吩; 催化技术

中图分类号: TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 02-0362-08

Preparation and oxidation desulfurization performance of V-HUSY zeolite supported heteropolyacids

ZHANG Jinjin¹, ZHANG Xubin^{1*}, WANG Fumin¹, BING Changhao¹, QIN Zhiqiang²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China; 2. Shandong Fuyu Petrochemical Co., Ltd., Dongying 257200, Shandong, China)

Abstract: Using H-type ultra-stable Y zeolite (HUSY) as support, and ammonium metavanadate as well as phosphotungstic acid hydrate (HPW) as raw materials, vanadium-based ultra-stable Y zeolite loaded with heteropolyacid (V-HUSY/HPW) was prepared by dealuminized complement method, and characterized by XRD, FTIR, UV-Vis, TEM, SEM, N₂ adsorption-desorption and ICP-OES. The effects of V and HPW amount in V-HUSY/HPW on the desulfurization rate of dibenzothiophene (DBT) model oil were analyzed, while the cycling stability of the catalysts was evaluated and the oxidative desulfurization mechanism was speculated. The results showed that V species were introduced into the HUSY skeleton, while HPW was loaded on the surface of HUSY by the impregnation method. V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} prepared from 0.1 mmol V and 0.5% HPW (based on the mass of V-HUSY, the same below) showed the best oxidation desulfurization performance. The desulfurization rate of the model oil was 99.5% under the conditions of V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 0.10 g, DBT model oil (DBT mass concentration 360 mg/L) 20 mL, oxidant *tert*-butyl hydroperoxide 15.8 μ L, 60 $^{\circ}$ C and 20 min. After 6 cycles, the desulfurization rate of DBT model oil was still up to 98.3%. During the oxidative desulfurization process, the hydroxyl radical was considered the main active species, which converted DBT into more polar sulfone and then retained in the pore structure of the catalyst, so that

收稿日期: 2024-02-29; 定用日期: 2024-03-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240169

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22002052、21978198、22211540711)

作者简介: 张津津 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: zhang_1999@tju.edu.cn. 联系人: 张旭斌 (1970—), 男, 副教授, E-mail: tjzxb@tju.edu.cn.

a one-step in-depth desulfurization could be achieved without the need of extraction.

Key words: heteroatom zeolites; phosphotungstic heteropolyacids; ultrastable Y zeolite; oxidation desulfurization; dibenzothiophene; catalytic technology

低质量液体燃料中含有大量硫化物,主要包括硫醇、硫醚等脂肪类硫化物和噻吩、苯并噻吩以及二苯并噻吩等杂环类硫化物^[1]。直接使用这种燃油会造成SO_x气体的大量排放,导致酸雨等严重的环境问题^[2-3]。因此,液体燃料的硫含量严格限制在低于10 μg/g^[4]。氧化脱硫技术反应高效、条件温和以及对噻吩类衍生物去除率高,被认为是最有前景的燃料脱硫技术之一^[5]。

杂多酸是一种经济环保、水热稳定性好的催化剂^[6],特别是Keggin型杂多酸H₃PW₁₂O₄₀(HPW),在许多反应中都表现出优异的催化性能^[7]。然而,杂多酸作为多相催化剂,具有比表面积小(<10 m²/g)、在极性反应体系中溶解性高等缺点^[8]。为克服上述缺点,研究人员选择将杂多酸负载在高比表面积载体上,如金属有机框架^[9-10]和碳材料^[11-12]等。LI等^[8]设计了一种表面活性剂型杂多酸,将其负载在双功能多孔材料中,但是这种载体材料制备条件复杂,难以在生产中应用。分子筛是一种多孔载体,具有较高的热稳定性和化学稳定性,其中,Y型分子筛有着与4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)分子尺寸相当的孔径^[13],已经被应用于加氢脱硫^[14]、吸附脱硫^[3]中,而将其用于氧化脱硫的研究很少^[15]。优化活性组分的负载量是构建负载型催化剂的关键。当杂多酸负载量达到一定值时,继续增加负载量会引起活性物种之间的聚集以及载体孔道的堵塞。但如果在载体上引入新活性物种,新活性物种与杂多酸在载体的位置不同,这可以同时满足两种活性组分分散性的要求,并且这种策略使得活性组分间产生协同催化效果^[16],提高催化剂的催化活性。

本文拟采用脱铝补位法制备负载杂多酸的钒基超稳Y型分子筛V-HUSY/HPW,并将其应用于模拟油的氧化脱硫。同时考察了V-HUSY/HPW对二苯并噻吩(DBT)的脱除效果,推测其催化机理。以期氧化脱硫工业化应用中的非均相催化剂的设计和开发提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢型超稳Y型分子筛[HUSY, $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 11 : 1$],天津南化催化剂有限公司;甲醇(色谱纯)、溴化钾(KBr,色谱纯)、正辛烷、DBT、4,6-DMDBT、磷酸水合物(H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O, HPW)、偏钒酸

铵、过氧化氢(质量分数30%),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;叔丁基过氧化氢水溶液(TBHP,质量分数为70%)、二甲基亚砜(DMSO),分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;浓硝酸(质量分数65%~68%,分析纯)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF,色谱纯),天津市江天化工技术股份有限公司;苯并噻吩(BT,质量分数98%),天津希恩思奥普德科技有限公司;对苯醌(*p*-BQ),分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司;去离子水,南开永源有限公司。

LC-2030型高效液相色谱仪(HPLC)、UV-2500型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),日本Shimadzu公司;D8-Focus型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司;S-4800型场发射扫描电子显微镜(SEM),日本Hitachi公司;JEM-2100型场发射透射电子显微镜(TEM),日本JEOL;SSA-7000型全自动比表面及孔径分析仪(BET),北京彼奥德电子技术有限公司;Nicolet-380型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国Thermo Fisher Scientific公司;5100型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES),美国Agilent公司。

1.2 制备方法

1.2.1 脱铝HUSY的制备

将3.000 g HUSY在550℃下煅烧6 h。将1.000 g煅烧后分子筛分散于10 mL浓度0.500 mol/L的硝酸溶液中,在60℃下酸处理脱铝12 h。脱铝结束后,在12500 r/min转速下离心收集产物,用去离子水洗涤至pH=7,置于80℃烘箱干燥3 h后,将固体产物在550℃下煅烧6 h,得到白色粉末0.924 g,记为脱铝HUSY。

1.2.2 V-HUSY的制备

将0.0117 g(0.1 mmol)偏钒酸铵溶解于25 mL去离子水中配成偏钒酸铵溶液,然后加入1.000 g脱铝HUSY,溶液颜色由无色变为淡黄色,在室温下搅拌反应12 h。反应结束后,在12500 r/min转速下离心收集产物,用去离子水洗涤至滤液呈无色,将固体产物置于80℃烘箱干燥3 h后,将其在550℃下煅烧6 h,得到白色粉末0.897 g,记为V-HUSY_{0.1},下标代表V添加量为0.1 mmol。

按照上述步骤,仅改变偏钒酸铵添加量分别为0.2和0.3 mmol,制备了V-HUSY_{0.2}和V-HUSY_{0.3}。

1.2.3 V-HUSY/HPW的制备

将0.005 g的HPW溶解于10 mL去离子水中配成磷酸溶液,加入1.000 g的V-HUSY_{0.1},室温下

搅拌反应 3 h, 反应结束后, 置于 80 °C 烘箱干燥 3 h 后, 将固体在 400 °C 下煅烧 3 h 得到白色粉末 0.985 g, 记为 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} (HPW_{0.5} 代表 HPW 添加量为 V-HUSY_{0.1} 质量的 0.5%, 下同)。

采用同样方法, 制备 V-HUSY_{0.1}/HPW_{1.0} 和 V-HUSY_{0.1}/HPW_{1.5}。将 1.000 g 脱铝 HUSY 置于磷酸溶液中, 用同样方法制备 HUSY/HPW_{0.5}。

1.3 催化剂表征

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 5°~50°, 扫描速率 8 (°)/min。FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描次数 32。UV-Vis 测试: 以 BaSO₄ 为参比样, 样品检测扫描波长范围 200~800 nm。TEM 测试: 工作电压 200 kV。SEM 测试: 工作电压 3 kV, 工作电流 10 mA, 测试前样品表面喷金, 用无水乙醇分散制样。N₂ 吸附-脱附测试: 称取 50 mg 催化剂样品于样品管中, 在 300 °C 下真空脱气 2 h, 接着在液氮环境中进行 N₂ 静态吸附测试。使用 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算比表面积。总孔体积是在相对压力 (p/p_0) 0.99 时吸附的孔体积, 采用 t -plot 方法计算微孔体积, 采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算介孔体积。ICP-OES 测试: 将固体样品进行酸式消解, 采用标准曲线法测定催化剂各金属离子浓度。HPLC 测试: 通过 HPLC 测定模拟油中 DBT 含量, Agela Durashell C18 (L) 型液相色谱柱 (4.6 mm×250 mm, 填料粒径 5 μm), 流动相为 $V(\text{甲醇}):V(\text{超纯水})=90:10$, 柱温 30 °C, 泵流速 0.5 mL/min, 检测波长 264 nm, 进样量 10 μL。

1.4 氧化脱硫实验

将 0.18 g 的 DBT 加入到 500 mL 正辛烷中, 超声分散 1 h 使其完全溶解, 得到质量浓度为 360 mg/L 的模拟油, 备用。氧化剂 TBHP 按照 $n(\text{TBHP}):n(\text{DBT})$ [简称为 $n(\text{O}):n(\text{S})$] 的比例加入模拟油中。具体操作如下: 称取 0.10 g 催化剂、20 mL 模拟油置于 50 mL 圆底烧瓶中, 将烧瓶置于 60 °C 的恒温水浴锅内, 600 r/min 搅拌下, 使用移液枪将 26.40 μL TBHP 溶液 [即 $n(\text{O}):n(\text{S})=5:1$] 加入反应体系中, 反应 1 h。反应开始后, 每隔一段时间取样 1 次。使用高效液相色谱仪对反应液中 DBT 含量进行分析, 通过反应前后 DBT 的峰面积来确定 DBT 转化率。根据公式 (1) 计算模拟油的脱硫率 (%)。

$$\text{脱硫率}/\%=(\rho_0-\rho_t)/\rho_0\times 100 \quad (1)$$

式中: ρ_0 为脱硫反应开始前模拟油中的 DBT 质量浓度, mg/L; ρ_t 为 t 时刻取样的模拟油中 DBT 质量浓度, mg/L。

每次反应结束后, 通过高速离心机分离反应液与固体催化剂, 将回收的催化剂在 400 °C 下煅烧

3 h, 之后投入新一轮氧化脱硫实验中, 测试催化剂的循环使用性能。

1.5 催化剂筛选

按照 1.4 节反应过程和方法, 考察不同催化剂 (V-HUSY_{0.1}、V-HUSY_{0.2}、V-HUSY_{0.3}、V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}、V-HUSY_{0.1}/HPW_{1.0}、V-HUSY_{0.1}/HPW_{1.5}) 的催化性能。探究 V 和 HPW 的最佳添加量, 选择出氧化脱硫性能最佳的催化剂。

1.6 反应条件优化

以 1.5 节筛选出的最优催化剂按 1.4 节进行氧化脱硫反应的条件优化, 采用单一变量原则, 分别调整反应温度 (40、50、60、70 °C)、 $n(\text{O}):n(\text{S})$ (2:1、3:1、4:1、5:1)、催化剂用量 (0.05、0.10、0.20 g), 其余条件不变, 考察三者对 DBT 脱硫率的影响。

1.7 自由基捕获实验

在 1.4 节反应过程中, 加入 DMSO (0.0305 g) 和 p -BQ (0.0422 g) 进行自由基捕获实验, 根据脱硫率变化的显著程度判断反应的主要活性物种。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果分析

2.1.1 XRD 分析

图 1 为催化剂的 XRD 谱图。从图 1 可以看出, 所有样品都有分子筛骨架典型的 FAU 拓扑架构, 表明 HUSY 在酸化脱铝和引入 V、HPW 的过程中分子筛骨架保持良好。V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}、V-HUSY_{0.1}/HPW_{1.5} 和 V-HUSY_{0.3} 的 XRD 谱图中均未出现明显的与 V 和 HPW 相关的特征峰, 这是因为 V 和 HPW 在分子筛上的分散性较好^[17]。

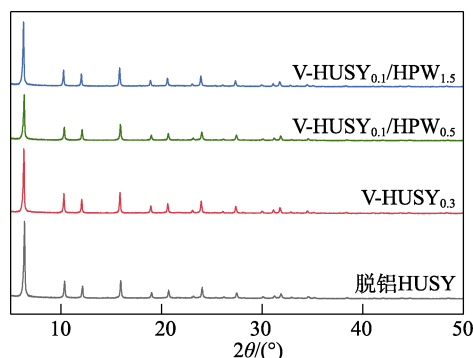


图 1 催化剂的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of catalysts

2.1.2 TEM 和 SEM 分析

图 2 为催化剂 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 的 TEM、SEM 和 TEM-mapping 图。

从图 2 可以看出, 催化剂 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 表面有一些凹槽和空洞, 表明催化剂存在介孔结构。

这可能是 HUSY 在制备过程中蒸汽脱铝以及后续酸处理导致的。从 TEM-mapping 图的元素分析可以看出, 样品中含有 V 元素以及 P 和 W 元素, 且这些元素分散均匀。这说明 V 和 HPW 成功地引入到分子筛上, 且二者在分子筛上分散均匀。

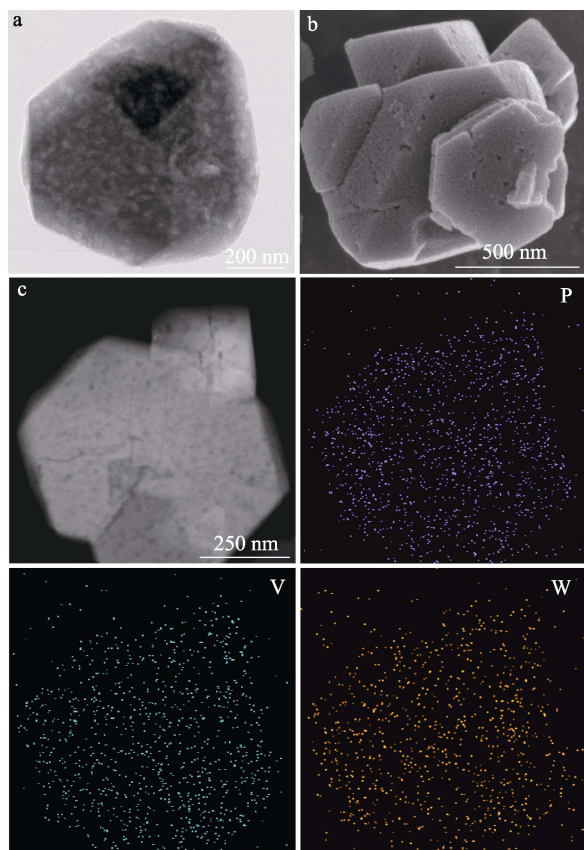


图 2 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 的 TEM 图 (a)、SEM 图 (b) 和 TEM-mapping 图 (c)

Fig. 2 TEM image (a), SEM image (b) and TEM-mapping images (c) of V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}

2.1.3 FTIR 分析

图 3 为催化剂的 FTIR 谱图。

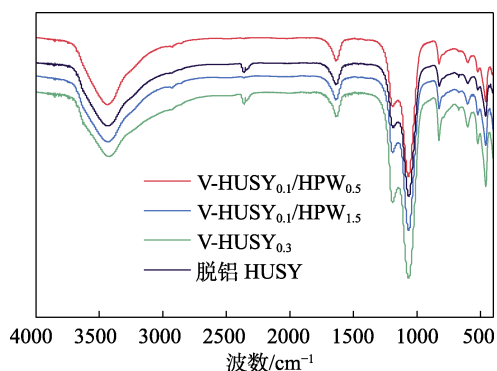


图 3 催化剂的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of catalysts

从图 3 可以看出, 所有样品吸收峰的相对位置和形状没有明显差异, 表明分子筛在引入 V 和 HPW 后

结构骨架基本没有发生改变, 这与 XRD 表征结果一致 (图 1)。3450 cm⁻¹ 处较宽峰对应分子筛骨架羟基的伸缩振动; 1050 cm⁻¹ 处峰对应 SiO₄、AlO₄ 四面体内部反对称伸缩; 580 cm⁻¹ 处是 Y 型分子筛的双六元环特征峰; 460 cm⁻¹ 处峰对应 SiO₄、AlO₄ 四面体的 Si—O、Al—O 键的弯曲振动^[18]。这些特征峰的存在表明, 所制备样品均具有 HUSY 的 FAU 拓扑结构, 酸化脱铝和引入 V、HPW 的过程并没有破坏该结构。

2.1.4 UV-Vis 吸收光谱分析

图 4 为催化剂的 UV-Vis 吸收光谱。

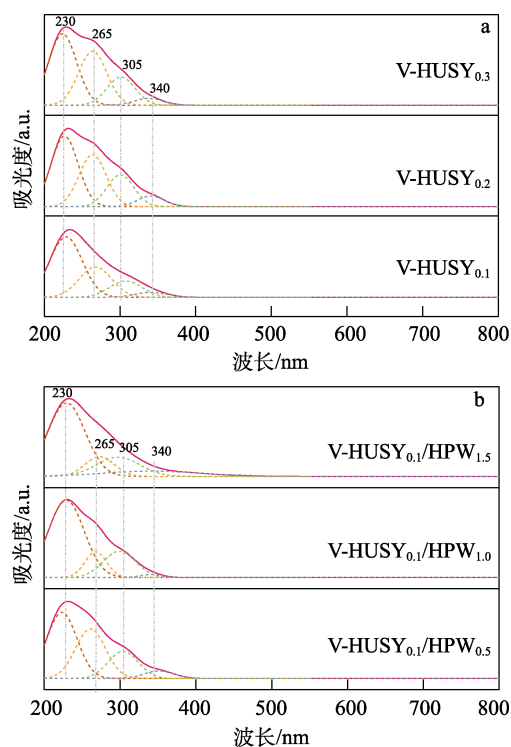


图 4 催化剂的 UV-Vis 吸收光谱图

Fig. 4 UV-Vis adsorption spectra of catalysts

从图 4 可以看出, 催化剂在 230、265、305、340 nm 处出现了紫外吸收带。230 nm 处的吸收带是由骨架 O 的 2p 轨道电子跃迁到四配位骨架 V 原子的 3d 空轨道所引起的, 表示 V=O(OSi)₃ 物种; 265 nm 处的吸收带是伪四面体 V 物种的吸收带; 305 和 340 nm 处的吸收带分别代表骨架八面体 V 和骨架外低聚八面体 V^[19-20]; 在 600~800 nm 范围内没有 d-d 跃迁, 这表明催化剂中不存在四价 V 物种 [V(IV)]^[21]。以上结果表明, V 被成功地引入到 HUSY 分子筛骨架内部。通常, Keggin 型 HPW 的紫外特征峰会出现在 206 和 265 nm 处, 分别代表 O_d→W 和 O_b→W、O_c→W 的荷移跃迁 (其中 O_d 指每个八面体上的非共用氧, 即端氧; O_b 指不同 W 三金属簇角顶共用氧, 即桥氧; O_c 指同一 W 三金属簇共用氧, 即桥氧)^[17-22]。但 V-HUSY_{0.1}/HPW 在 206 nm

处没有出现 $O_d \rightarrow W$ 的吸收带 (图 4b), 这可能是 HPW 添加量较低导致的。

2.1.5 ICP-OES 分析

表 1 为各催化剂的 V、W 元素质量分数 ICP-OES 分析结果。可以看出, V 和 HPW 被成功地引入到 HUSY 上, V 和 W 的质量分数都较低 (0.09%~0.18% 和 0.32%~0.95%)。这可能是因为, 酸脱铝产生的空位有限, V 会从产生的空位引入到分子筛骨架中, 附着在分子筛表面的 V 物种离心时会被洗掉; 而 HPW 是通过浸渍法引入到分子筛表面的, 且未经离心处理, 故含有 HPW 的样品 W 质量分数的理论值和实测值相当。

表 1 催化剂的 V、W 元素质量分数
Table 1 Mass fraction of obtained samples

样品	质量分数/%	
	V	W
V-HUSY _{0.1}	0.11	—
V-HUSY _{0.2}	0.15	—
V-HUSY _{0.3}	0.18	—
V-HUSY _{0.1} /HPW _{0.5}	0.10	0.32
V-HUSY _{0.1} /HPW _{1.0}	0.10	0.89
V-HUSY _{0.1} /HPW _{1.5}	0.09	0.95

注: “—”代表未检出。

2.1.6 BET 分析

图 5 为催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线, 表 2 为催化剂结构参数数据。

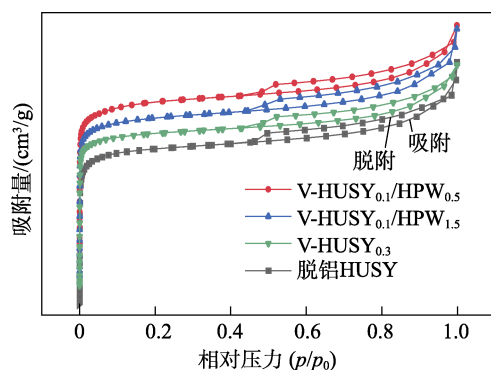


图 5 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 5 N_2 adsorption and desorption isothermal curves of catalysts

表 2 催化剂的孔隙结构参数
Table 2 Structural parameters of catalysts

样品	比表面积/ (m²/g)	微孔体积/ (cm³/g)	介孔体积/ (cm³/g)	总孔体积/ (cm³/g)
脱铝 HUSY	958	0.323	0.251	0.58
V-HUSY _{0.1} /HPW _{0.5}	898	0.300	0.226	0.54
V-HUSY _{0.3}	946	0.306	0.200	0.53
V-HUSY _{0.1} /HPW _{1.5}	981	0.328	0.261	0.60

从图 5 和表 2 可以看出, 催化剂均呈 IV 型等温线, 说明催化剂具有介孔结构, 这将有利于反应物与活性位点接触。与 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} (比表面积 898 m²/g, 总孔体积 0.54 cm³/g) 相比, V-HUSY_{0.1}/HPW_{1.5} 的比表面积 (981 m²/g) 和总孔体积 (0.60 cm³/g) 升高。这可能是因为, 在引入 HPW 的过程中, 酸性溶液部分刻蚀了 HUSY 的分子筛骨架。

综上所述, 将 V 和 HPW 引入到 HUSY 上, 其中 V 物种通过脱铝补位法引入到 HUSY 骨架内部, HPW 通过浸渍法负载于 HUSY 表面, 两者负载量都很低, 催化剂具有介孔结构。

2.2 氧化脱硫催化剂性能

按 1.4 节进行实验, 图 6 为不同催化条件对催化氧化脱硫反应脱硫率的影响。

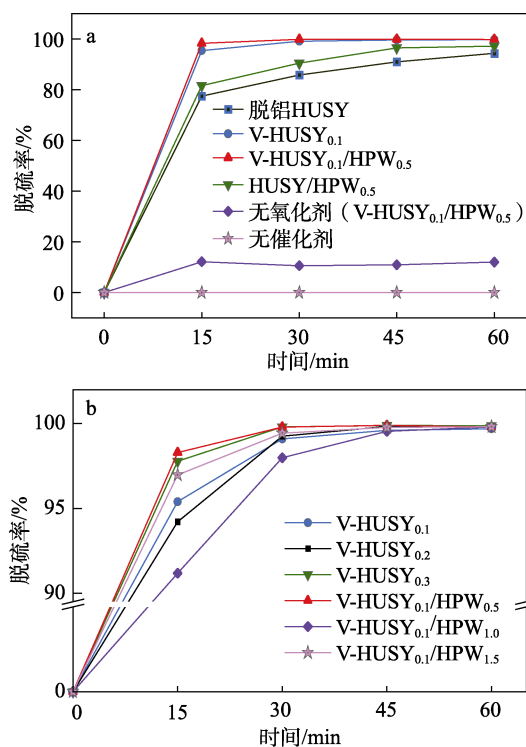


图 6 不同催化体系对氧化脱硫反应性能的影响 (a) 和 V-HUSY/HPW 催化剂的氧化脱硫性能 (b)

Fig. 6 Effect of different catalytic systems on oxidative desulfurization performance (a) and oxidative desulfurization performance of V-HUSY/HPW catalysts (b)

从图 6a 可以看出, 没有催化剂参与的氧化脱硫反应, 脱硫率为 0, 表明氧化脱硫反应没有发生; 没有氧化剂参与的氧化脱硫反应, 脱硫率在 15 min 时达到 12%, 此后保持不变, DBT 的去除可能仅仅是被多孔分子筛材料吸附, 而没有被氧化脱除。表明在氧化剂和催化剂不同时参与的情况下, DBT 的去除并非催化氧化引发。

从图 6b 可以看出, 当催化剂和氧化剂均参与氧

化脱硫反应时,对比不同V添加量(0.1、0.2、0.3 mmol)制备的催化剂V-HUSY_{0.1}、V-HUSY_{0.2}、V-HUSY_{0.3}的催化性能可以看出,以V-HUSY_{0.1}为催化剂,可以在15 min实现95.4%的脱硫率;进一步提升V添加量,以V-HUSY_{0.2}和V-HUSY_{0.3}为催化剂,对应的脱硫率分别是94.2%和97.8%。表明V添加量提升的催化剂并不能显著提升脱硫率,所以V适宜添加量为0.1 mmol。

从图6b还可以看出,以V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}为催化剂,可在15 min内实现98.3%的脱硫率,进一步提升HPW添加量,以V-HUSY_{0.1}/HPW_{1.0}和V-HUSY_{0.1}/HPW_{1.5}为催化剂,脱硫率反而降低,对应的脱硫率分别是91.2%和97.0%。这可能是因为,V在HUSY分子筛骨架中,而HPW负载在HUSY分子筛表面,随着HPW添加量的增加,过量HPW覆盖了V的位点,掩蔽了V的催化活性。所以,HPW的最佳添加量为0.5%。

综上所述,V添加量0.1 mmol、HPW添加量0.5%制备的催化剂V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}具有最佳的催化氧化脱硫性能,同时满足了两种活性组分(V和HPW)在载体(脱铝HUSY)上均匀分散的要求^[23]。

2.3 氧化脱硫反应条件优化

2.3.1 反应温度

图7为反应温度对氧化脱硫反应的影响考察结果。

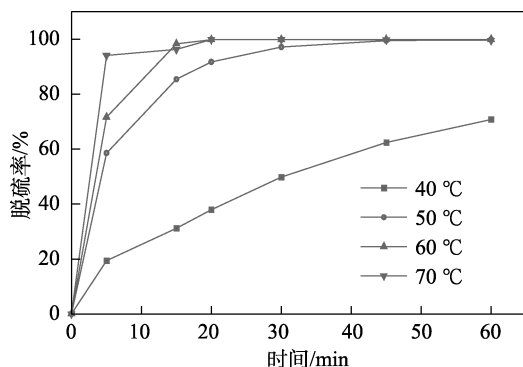


图7 反应温度对氧化脱硫反应的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on oxidative desulfurization performance

从图7可以看出,在反应开始阶段(0~5 min),反应温度对反应速率的影响很大,这是氧化剂供应充足所致。当反应时间5 min时,反应温度为40 °C脱硫率仅为19.4%,而反应温度为70 °C脱硫率为94.0%,表明随着反应温度的升高,脱硫率提高,高温有利于氧化脱硫反应的进行。当反应时间20 min时,V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}在60和70 °C时都可以实现99.8%的脱硫率。因此,选用60 °C为最佳反应温度。

2.3.2 氧化剂用量

图8为氧化剂用量 $[n(O):n(S)]$ 对氧化脱硫反

应的影响考察结果。

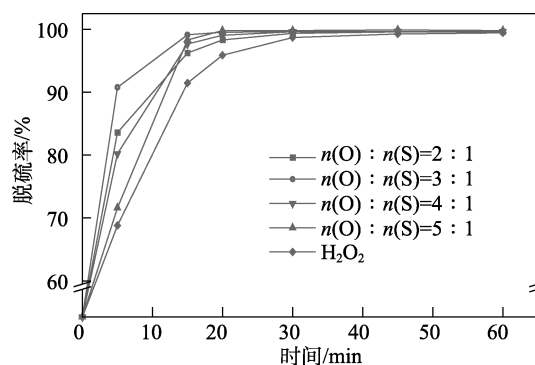


图8 氧化剂用量 $[n(O):n(S)]$ 对氧化脱硫反应的影响

Fig. 8 Effect of oxidant dosage $[n(O):n(S)]$ on oxidative desulfurization performance

从图8可以看出,在反应开始阶段(0~5 min),随着 $n(O):n(S)$ 的增加,氧化脱硫反应的脱硫率先增加后减小;当 $n(O):n(S)=3:1$ 时,即氧化剂加入量为15.84 μL ,反应速率最大;反应20 min时, $n(O):n(S)=2:1$ 的脱硫率为98.3%, $n(O):n(S)=3:1$ 的脱硫率最高,为99.5%,继续提高 $n(O):n(S)$,脱硫率略有下降,可能是因为过量的氧化剂在前期会发生自分解,降低了反应速率,但是随着反应时间的延长(60 min),仍会将DBT完全转化^[24]。因此,确定最佳 $n(O):n(S)=3:1$ 。在V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}的催化作用下,以过氧化氢为氧化剂可在60 min内实现DBT的完全转化。因为TBHP的油溶性特点,使用相同剂量的催化剂,TBHP会在更短的时间内实现DBT的完全转化。

2.3.3 催化剂用量

图9为催化剂V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}用量对氧化脱硫反应的影响考察结果。

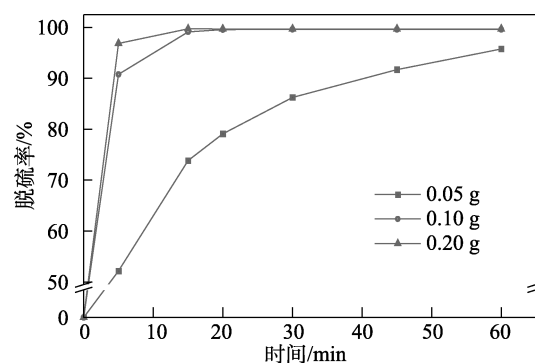


图9 催化剂用量对氧化脱硫反应的影响

Fig. 9 Effect of catalyst dosage on oxidative desulfurization performance

从图9可以看出,氧化脱硫反应速率随着催化剂V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}用量的增加而逐渐增加。当催化剂V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}用量为0.05 g时,20 min内

脱硫率仅为 79.1%；增加用量至 0.10 g 时，20 min 脱硫率接近 100%；继续增加用量至 0.20 g，20 min 脱硫率接近 100%。因此，最佳催化剂 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 用量为 0.10 g。

综上所述，以 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 为催化剂，TBHP 为氧化剂，对 DBT 的氧化脱硫反应最佳反应条件为：反应温度 60 °C， $n(\text{O}):n(\text{S})=3:1$ ，催化剂用量 0.10 g。在此条件下，反应 20 min 时的脱硫率为 99.5%。

2.4 催化剂的循环稳定性分析

图 10 为催化剂 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 的循环稳定性考察结果。可以看出，V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 循环使用 6 次后，脱硫率维持在 98.3% 以上，表现出良好的循环稳定性。

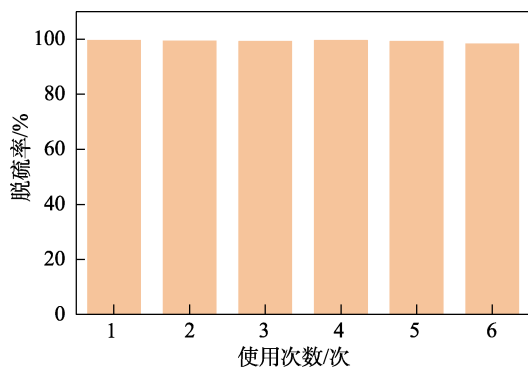


图 10 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 的循环使用稳定性
Fig. 10 Recyclability of V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}

2.5 催化剂的普适性分析

图 11 为 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 对含 DBT、BT 和 4,6-DMDBT 的模拟油氧化脱硫反应的催化性能。

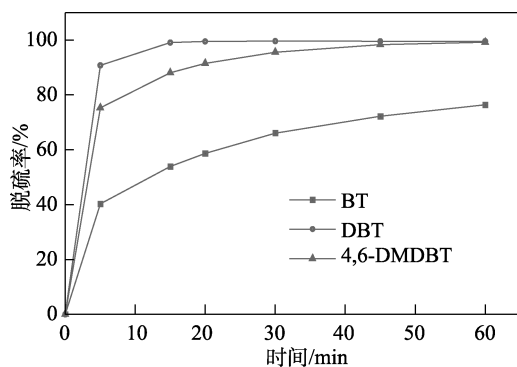


图 11 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 对不同硫化物的催化性能
Fig. 11 Catalytic performance of V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} for different sulfide compounds

从图 11 可以看出，20 min 时，V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 对含 DBT、BT 和 4,6-DMDBT 的模拟油的脱硫率分别为 99.5%、58.7% 和 91.5%。3 种模拟油的反应活性并没有随着 DBT、BT 和 4,6-DMDBT 的 S 原子上电荷密度的增加而增强^[9]，这是因为，虽然

4,6-DMDBT 的 S 原子电荷密度最大，但是其苯环上的两个甲基产生的空间位阻使 S 原子难以被接近，所以 4,6-DMDBT 在 20 min 的脱除效果低于 DBT。但是在 60 min 后，4,6-DMDBT 可以实现接近完全脱除 (99.2%)；BT 的 S 原子电荷密度最小，因此 BT 较难被氧化，60 min 的脱硫率只有 76.5%。

2.6 氧化脱硫机理分析

图 12 为反应前后油相和催化剂上所含化合物的 HPLC 分析结果。

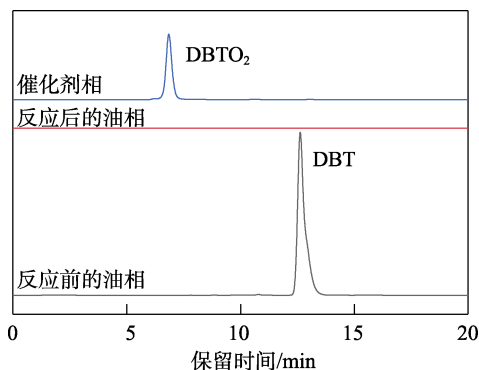


图 12 反应前后油相和催化剂相的 HPLC
Fig. 12 HPLC of main compounds in oil phase and catalyst phase

从图 12 可以看出，模拟油中 DBT 信号在反应后几乎完全消失，而产物二苯并噻吩砜 (DBTO₂) 信号未被检测到。当用 DMF 清洗使用过的催化剂时，在清洗溶剂中检测到产物 DBTO₂ 信号。表明 DBT 被完全氧化为 DBTO₂，并被保留在催化剂孔隙中^[2]。说明催化剂 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 可以实现一步深度脱硫，无需后续萃取过程。

图 13 为自由基捕获实验结果。可以看出，在脱硫体系中加入自由基猝灭剂 *p*-BQ 和 DMSO 后，脱硫率降低了，而 *p*-BQ 和 DMSO 被认为是超氧自由基 (•O₂⁻) 和羟基自由基 (•OH) 的捕获剂^[25]。

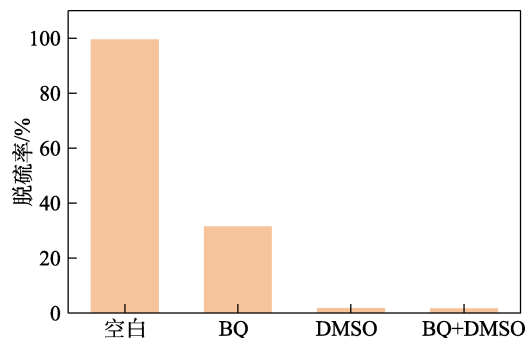


图 13 自由基捕获实验
Fig. 13 Free radical trapping experiment

由此证实，氧化脱硫反应中产生了 •O₂⁻ 和 •OH。这说明，在氧化脱硫体系中，V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5}

辅助 TBHP 生成 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 活性物种。并且 DMSO 对脱硫率的影响更加显著, 说明 $\cdot\text{OH}$ 是主要活性物种。

综合上述实验结果, V-HUSY/HPW 催化、TBHP 氧化脱硫含 DBT 模拟油可能的反应机理如图 14 所示。首先, 多孔结构的 V-HUSY/HPW 有效吸附 DBT

和 TBHP, 使氧化剂 TBHP 与活性位点(V 和 HPW)充分接触; 然后, V 和 HPW 被氧化剂 TBHP 活化, 形成过氧金属酸盐^[23], 过氧金属酸盐中的 W 和 V 可以为相邻的 O 提供电子, 导致 O—O 键裂解并生成 $\cdot\text{OH}$ ^[26]; 最后, DBT 被具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 氧化为 DBTO₂^[27]后保留在催化剂孔结构中。

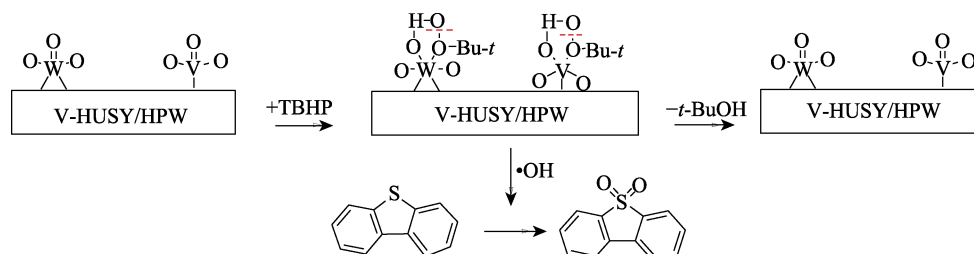


图 14 V-HUSY/HPW 对 DBT 氧化脱硫的反应机理示意图

Fig. 14 Schematic diagram of reaction mechanism for oxidative desulfurization of DBT on V-HUSY/HPW

3 结论

本文采用优化活性组分和载体利用率的策略, 在脱铝 HUSY 载体上引入 V 和 HPW 两种活性物质, 制备 V-HUSY/HPW 催化剂用于脱除模拟油中的含硫化合物。

(1) V 物种通过脱铝补位法引入到 HUSY 骨架内部, HPW 通过浸渍法负载于 HUSY 表面, 两者负载量都很低 (0.09%~0.18%和 0.32%~0.95%)。

(2) 以 V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 为催化剂, TBHP 为氧化剂, 对 DBT 的氧化脱硫反应最佳条件为: 反应温度 60 °C, $n(\text{O}):n(\text{S})=3:1$, 催化剂用量 0.10 g。在此条件下, 反应 20 min 时的脱硫率为 99.5%。V-HUSY_{0.1}/HPW_{0.5} 循环使用 6 次后, 脱硫率维持在 98.3%以上。

(3) 氧化脱硫反应中, $\cdot\text{OH}$ 是主要的活性物种。DBT 被具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ 氧化为 DBTO₂后保留在催化剂孔结构中, 实现了一步深度脱硫。

V-HUSY/HPW 具有合成简单、操作简便、成本低廉、金属负载量低、催化氧化脱硫性能优异等特点, 在氧化脱硫领域有良好的应用前景。本文可为非均相催化剂的绿色开发提供一些启示。

参考文献:

- [1] FARGHADANI M H, MAHDAVI V. Novel synthesis of highly dispersed molybdenum oxide over nanorods cryptomelane octahedral manganese oxide molecular sieve (MoO₃/nanorod-OMS-2) as a high performance catalyst for oxidative desulfurization process[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 236: 107415.
- [2] GUO J Z, CHU L, YANG H B, *et al.* Amphiphilic halloysite nanotube enclosing molybdenum oxide as nanoreactor for efficient desulfurization of model fuels[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138595.

- [3] ZHANG G H, XUE P, WEI J, *et al.* Competitive adsorption mechanism of thiophene with diethyl sulfide in Y zeolite: Displacement and migration[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 135141.
- [4] XU L L (许丽丽), LI G M (李桂敏), LAI H J (赖鹤鉴), *et al.* Efficient catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene by MOF-505[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(8): 1742-1748.
- [5] LI J R, YANG Z, HU G F, *et al.* Heteropolyacid supported MOF fibers for oxidative desulfurization of fuel[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124325.
- [6] LI S W, GAO R M, ZHANG R L, *et al.* Template method for a hybrid catalyst material POM@MOF-199 anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen[J]. Fuel, 2016, 184: 18-27.
- [7] CHENG J, GUO H, YANG X, *et al.* Phosphotungstic acid-modified zeolite imidazolate framework (ZIF-67) as an acid-base bifunctional heterogeneous catalyst for biodiesel production from microalgal lipids[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 232: 113872.
- [8] LI S W, YANG Z, GAO R M, *et al.* Direct synthesis of mesoporous SRL-POM@MOF-199@MCM-41 and its highly catalytic performance for the oxidesulfurization of DBT[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 221: 574-583.
- [9] MA Y L, LI A R, WANG C, *et al.* Preparation of HPW@UiO-66 catalyst with defects and its application in oxidative desulfurization[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 127062.
- [10] WU C F, SUN Z H, YE C S, *et al.* Encapsulation of HPW and preparation of composites rich in Zr-defects by manual grinding: Synergistic catalysis for efficient oxidative desulfurization at room temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138906.
- [11] LIAO X Y, HUANG Y F, ZHOU Y Q, *et al.* Homogeneously dispersed HPW/graphene for high efficient catalytic oxidative desulfurization prepared by electrochemical deposition[J]. Applied Surface Science, 2019, 484: 917-924.
- [12] GHUBAYRA R, NUTTALL C, HODGKISS S, *et al.* Oxidative desulfurization of model diesel fuel catalyzed by carbon-supported heteropoly acids[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 253: 309-316.
- [13] FU W Q, ZHANG L, TANG T D, *et al.* Extraordinarily high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pd supported on mesoporous zeolite Y[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(39): 15346-15349.