

WO₃-Bi₂MoO₆@GO 复合催化剂的制备及 催化氧化脱硫性能

林程涛¹, 林 海², 谭智毅³, 单书峰¹, 曾兴业^{1*}

(1. 广东石油化工学院 广东高校劣质油加工重点实验室, 广东 茂名 525000; 2. 湛江海关技术中心, 广东 湛江 524022; 3. 广州海关技术中心, 广东 广州 510623)

摘要: 以 Bi(NO₃)₃·5H₂O、H₂WO₄ 和[(NH₄)₆Mo₇O₂₄]·4H₂O 为原料, 氧化石墨烯 (GO) 为载体, 通过水热-退火法制备了 GO 负载钨酸-钼酸铋的复合催化剂 (WO₃-Bi₂MoO₆@GO)。采用 XRD、FTIR、SEM 和 N₂ 等温吸附-脱附对催化剂进行了表征。将 WO₃-Bi₂MoO₆@GO 用于催化氧化模拟油 (正癸烷) 中的模型硫化物苯并噻吩 (DBT), 以脱硫率为指标, 考察了反应温度、光源、催化剂用量、萃取剂 (乙腈) 用量、氧化剂 (H₂O₂) 用量对 WO₃-Bi₂MoO₆@GO 的催化氧化脱硫性能的影响, 并考察了催化剂的循环、回收催化稳定性, 推测了 WO₃-Bi₂MoO₆@GO 的催化氧化脱硫机制。结果表明, 在反应温度为 40 °C、15 A 氙灯照射下、WO₃-Bi₂MoO₆@GO 用量 0.020 g、乙腈用量为 5 mL、H₂O₂ 用量为 0.12 mL、反应时间 75 min 时, 硫质量浓度为 200 mg/L 的模拟油的脱硫率>99.0%; WO₃-Bi₂MoO₆@GO 的光热协同催化氧化脱硫反应的机制是, 氧化剂将从油相转移到乙腈相的 DBT 氧化为极性更大的砷类化合物, 实现模拟油中硫化物的高效脱除; WO₃-Bi₂MoO₆@GO 循环使用 4 次后, 脱硫率在 75 和 180 min 均约 47%, 不再具有循环使用能力, 一次回收的 WO₃-Bi₂MoO₆@GO 脱硫率在 75 min 时为 74.1%, WO₃-Bi₂MoO₆@GO 的表面因吸附砷类化合物而导致循环使用性能下降, 回收过程中有少量活性组分流失。

关键词: 钼酸铋; 氧化脱硫; 氧化石墨烯; 钨酸; 复合催化剂

中图分类号: O643.36; O644.1; TE624 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-2029-09

Construction of WO₃-Bi₂MoO₆@GO composite catalyst and its catalytic oxidative desulfurization performance

LIN Chengtao¹, LIN Hai², TAN Zhiyi³, SHAN Shufeng¹, ZENG Xingye^{1*}

(1. Guangdong Key Laboratory of Inferior Oil Processing, Guangdong University of Petrochemical Engineering, Maoming 525000, Guangdong, China; 2. Zhanjiang Customs Technical Center, Zhanjiang 524022, Guangdong, China; 3. Guangzhou Customs Technical Center, Guangzhou 510623, Guangdong, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) supported tungstate and bismuth molybdate composite catalyst (WO₃-Bi₂MoO₆@GO) was prepared by hydrothermal-annealing method using Bi(NO₃)₃·5H₂O, H₂WO₄ and [(NH₄)₆Mo₇O₂₄]·4H₂O as raw materials, GO as substrate. The catalyst obtained was then characterized by XRD, FTIR, SEM and N₂ isothermal adsorption and desorption, and used for the catalytic oxidation of model sulfide benzothiophene (DBT) in simulated oil (*n*-decane). The effects of reaction temperature, light source, catalyst amount, extraction agent (acetonitrile) and oxidant (H₂O₂) on the catalytic oxidation desulfurization performance of WO₃-Bi₂MoO₆@GO were analyzed, with the recycling stability evaluated and catalytic mechanism deduced. The results showed that both the desulfurization rate of the model oil

收稿日期: 2024-06-24; 定用日期: 2024-10-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240506

基金项目: 国家重点研发计划“国家质量基础设施体系”重点专项项目 (2021YFF0602603); 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2024A1515013253); 茂名市科技计划项目 (220421084550256); 茂名绿色化工研究院科技创新项目 (MMGCIRI-2022YFJH-Y-035、MMGCIRI-2022YFJH-Y-052); 广东石油化工学院博士启动项目 (2020bs002)

作者简介: 林程涛 (1995—), 男, 助理实验师, E-mail: linct@gdupt.edu.cn. 联系人: 曾兴业 (1982—), 男, 正高级实验师, E-mail: zengxingye@gdupt.edu.cn.

samples with mass concentration of 200 mg/L reached >99.0% under the reaction conditions of temperature 40 °C, under irradiation of 15 A xenon lamp, catalyst dosage 0.020 g, acetonitrile dosage 5 mL, H₂O₂ dosage 0.12 mL and reaction time 75 min. The mechanism for photothermal synergistic oxidative desulfurization reaction of WO₃-Bi₂MoO₆@GO was that DBT, which was continuously transferred by the oxide agent from the oil phase to the acetonitrile phase, was oxidized to more polar sulfone compounds, thus leading to the efficient removal of sulfide in the simulated oil. After WO₃-Bi₂MoO₆@GO was recycled for 4 times, the desulphurization rate was only about 47% both at 75 and 180 min respectively, indicating that it no longer had the recycling ability. The desulphurization rate of WO₃-Bi₂MoO₆@GO recovered after one cycle was 74.1% at 75 min. The decreased recycle performance of WO₃-Bi₂MoO₆@GO was attributed to the adsorption of sulfone compounds on the surface, and that a small amount of active components are lost in the recovery process.

Key words: bismuth molybdate; oxidative desulfurization; graphene oxide; tungstic acid; composite catalysts

当前, 尽管新能源产业正在蓬勃发展, 但未来较长一段时间内, 原油仍保持着“能源之王”的地位, 因此, 原油以及成品油中的硫化物对人类健康和生态环境构成的威胁仍不可忽视^[1]。许多国家和地区都制定了对成品油中硫含量的限制标准, 如欧盟规定石油产品的硫含量≤10 mg/L; 中国在国 VI 汽油标准中规定燃油中硫含量<10 μg/g^[2-3]。加氢脱硫工艺是工业界普遍用于燃油脱硫的方法, 但加氢脱硫具有压力高、温度高和操作费用高等缺点。油品氧化脱硫法具有操作条件温和、能耗低、污染小等特点^[4]。其中, 以光为能量来源的光催化氧化脱硫同时具有可利用光能等优点, 是一种非常有开发潜力的新型脱硫方法。光催化氧化脱硫通过光生具有强氧化性的活性中间体, 特别适用于氧化色度较低的加氢柴油中二苯并噻吩 (DBT) 及其烷基衍生物等硫化物。但如何制备在油相中具有优异性能的催化剂, 仍是光催化氧化脱硫要解决的关键问题^[5]。

钼酸铋在可见光区具有较陡峭的能带吸收边, 常作为光催化剂用于催化降解污水中的有机物^[6]。单一钼酸铋用于热催化氧化脱硫研究已受到关注, 如纳米片状钼酸铋展现出良好的热催化氧化脱硫活性^[7]。肖力光等^[8]研究发现, 对钼酸铋进行负载或掺杂, 制备的复合催化剂能够有效提升光催化活性。ZHANG 等^[9]制备了氧化银与钼酸铋复合材料、刘唱等^[10]制备了多维石墨烯与钼酸铋纳米颗粒复合材料、PHURUANGRAT 等^[11]采用 Pb²⁺对钼酸铋进行掺杂, 这些复合光催化剂展现出比单一钼酸铋更高的光催化活性。但关于复合钼酸铋光催化氧化脱硫研究报道较少, 强小丹等^[12]采用 Fe³⁺对钼酸铋进行掺杂, 制得的催化剂表现出较好的光催化氧化脱硫性能。

本文拟通过负载氧化石墨烯、掺杂钨酸等过程, 来制备一种复合钼酸铋催化剂, 探究其光催化氧化

脱硫活性。以期为复合钼酸铋光催化氧化脱硫研究提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

Bi(NO₃)₃·5H₂O (质量分数 99.0%)、H₂WO₄ (质量分数 99.95%)、无水乙醇 (AR)、DBT (质量分数 98%)、正癸烷 (质量分数 98%)、十四烷 (质量分数 99%)、乙腈 (质量分数 99.5%) 和 H₂O₂ (质量分数 30%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; [(NH₄)₆Mo₇O₂₄]·4H₂O (质量分数 99%), 广东光华科技股份有限公司; 氧化石墨烯分散液 (质量浓度 2 g/L), 苏州碳丰科技股份有限公司。

Regulus 8220 型超高分辨场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本 Hitachi 公司; Nexus 670 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; JW-BK132F 型比表面分析仪, 北京精微高博公司; Ultima IV-258EX 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; Agilent 7820A 型气相色谱仪 (GC), 美国 Agilent 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 钼酸铋的制备

将 0.970 g (2 mmol) Bi(NO₃)₃·5H₂O 溶于 20 mL (浓度 1 mol/L) HNO₃ 中, 搅拌至全部溶解, 得到硝酸铋溶液; 将 0.173 g [(NH₄)₆Mo₇O₂₄]·4H₂O 溶于 20 mL 去离子水中, 超声振荡至全部溶解, 得到钼酸铵溶液; 将钼酸铵溶液在超声振荡下缓慢加入硝酸铋溶液中, 使用浓度 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节体系 pH=8.6, 转入水热反应釜中, 在 160 °C 下水热反应 12 h, 取出冷却至室温后, 转移至离心管, 于 10000 r/min 离心 5 min, 除去上层清液后, 用去离子水和无水乙醇各洗 1 次, 将产物在 120 °C 下干燥 12 h, 取出研磨, 在 60 °C 下干燥 5 h, 取出转移至

马弗炉中,在 300 °C 下焙烧 2 h,得到 1.034 g 亮黄色粉末钼酸铋 (Bi_2MoO_6),记为 BMO。

1.2.2 复合型钼酸铋催化剂的制备

将 0.970 g (2 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL (浓度 1 mol/L) HNO_3 中,在磁力搅拌下缓慢加入 10 mL 氧化石墨烯 (GO) 分散液 (质量浓度 2 g/L),得到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GO}$ 混合溶液;将 0.173 g $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 去离子水中,超声振荡至全部溶解,得到钼酸铵溶液;将钼酸铵溶液在超声振荡下缓慢加入至 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\text{-GO}$ 混合溶液中,使用浓度 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节体系 pH=8.6。后续操作同 BMO 的制备,经水热、离心和干燥条件后得到 1.067 g 黄灰色粉末 $\text{Bi}_2\text{MoO}_6\text{@GO}$,记为 BMO@GO。

将 0.970 g (2 mmol) $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.100 g H_2WO_4 溶于 20 mL (1 mol/L) HNO_3 中,搅拌 30 min 后,缓慢加入 15 mL GO 分散液 (质量浓度 2 g/L) 搅拌至充分混合,得到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{WO}_4\text{-GO}$ 混合溶液;将 0.173 g $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 20 mL 去离子水中,超声振荡至全部溶解,得到钼酸铵溶液;将钼酸铵溶液在 50 °C 超声振荡下缓慢滴加到 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{H}_2\text{WO}_4\text{-GO}$ 混合溶液中,使用浓度 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节体系 pH=8.6。后续操作同 BMO 的制备,经水热、离心和干燥后得到 1.151 g 青灰色粉末 $\text{WO}_3\text{-Bi}_2\text{MoO}_6\text{@GO}$,记为 WBMO@GO。

1.3 表征方法和性能测试

SEM 测试:采用低位二次电子 (LEI) 模式,工作电流 20 μA ,电子加速电压 5.0 kV。XRD 测试:靶材 Cu,管电压 40 kV,管电流 40 mA, K_α 射线波长为 0.1541 nm,扫描速率 10 ($^\circ$)/min,扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 70^\circ$ 。FTIR 测试:波数范围 4000~400 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。BET 测试:预处理温度为 150 °C,时间 3 h,采用 BET 法计算表面积。

1.4 脱硫性能测试

1.4.1 模拟油的配制

以 DBT 为模型硫化物、正癸烷为溶剂、十四烷为内标物,配制含硫模拟油。具体操作为:取 10 mL 十四烷于烧杯中,加入 0.5758 g DBT,溶解后转移至 200 mL 容量瓶中,用正癸烷定容至刻度线,得到硫质量浓度为 200 mg/L 的模拟油。

采用同样的方法和步骤,分别配制硫质量浓度 500、800、1100 mg/L 的模拟油。

1.4.2 脱硫测试

取模拟油 10 mL,加入 5.0 mL 乙腈 (作为萃取剂),萃取剂和模拟油的体积比 (简称剂油比) 为 1:2,将此体系置于恒定电流 (15 A) 的氙灯照射 (光源设置于反应夹套烧杯上方 3 cm) 和反应温度 40 °C

下;然后,加入 0.020 g 催化剂 WBMO@GO 及 0.12 mL 氧化剂 $\text{H}_2\text{O}_2^{[13]}$ (氧硫比为 20:1,即 H_2O_2 与硫化物中硫的物质的量比),进行氧化脱硫测试,在加入 H_2O_2 后的第 15、30、45、60、75 min 或更长时间点取样。DBT 被氧化后,会溶解在乙腈中,并从模拟油层中分离出来。采用 GC 测定模拟油中的 DBT 含量,根据式 (1) 计算脱硫率 (D , %):

$$D/\%=(\rho_0-\rho_1)/\rho_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: ρ_0 和 ρ_1 分别为反应前后模拟油中的硫质量浓度, mg/L。

1.4.3 因素实验

采用 1.4.2 节方法和步骤,将催化剂调整为 GO、 H_2WO_4 、BMO、BMO@GO,并采用关闭和开启氙灯照射两种方式,考察在有无光源条件下,不同催化剂对模拟油脱硫率的影响。

采用 1.4.2 节方法和步骤,调整反应温度为 25、30 和 40 °C,考察在有无光源条件下,反应温度对模拟油脱硫率的影响。

采用 1.4.2 节方法和步骤,调整催化剂用量为 0.010、0.020 和 0.035 g,考察催化剂用量对模拟油脱硫率的影响。

采用 1.4.2 节方法和步骤,调整氧化剂用量 0、0.06、0.08、0.16 mL,考察氧化剂用量对模拟油脱硫率的影响。

采用 1.4.2 节方法和步骤,调整萃取剂用量 0、2.5、10.0 mL,考察萃取剂用量对模拟油脱硫率的影响。

采用 1.4.2 节方法和步骤,调整模拟油中硫的质量浓度为 500、800、1100 mg/L,考察模拟油硫含量对其脱硫率的影响。

1.4.4 催化剂循环和回收实验

在氧化脱硫反应结束后,分离上层油层,再次加入相同量的模拟油和 H_2O_2 进行脱硫测试,将反应时间设为 180 min,在第 75 和第 180 min 分别取样。重复上述过程 4 次。

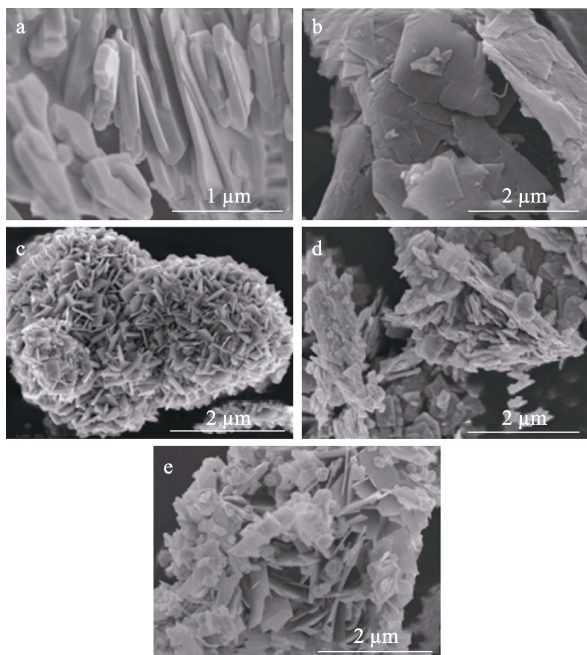
在氧化脱硫反应结束后,分离上层油层,将下层液体及沉淀经 10000 r/min 离心 5 min,去除上清液。沉淀用去离子水洗 1 次、甲醇洗 3 次,经 80 °C 干燥 12 h 后转入马弗炉中,在 300 °C 下焙烧 2 h,得到再生催化剂。在 1.4.2 节相同条件下再次进行脱硫测试。

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 SEM 分析

图 1 为 BMO、GO、 H_2WO_4 、BMO@GO 和 WBMO@GO 的 SEM 图。



a—BMO; b—GO; c—H₂WO₄; d—BMO@GO; e—WBMO@GO
图 1 BMO、GO、H₂WO₄、BMO@GO 和 WBMO@GO 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of BMO, GO, H₂WO₄, BMO@GO and WBMO@GO

从图 1 可以看出, BMO 具有大小不一、厚度不同的光滑纳米片状结构(图 1a), 与文献[14]报道水热法制备 BMO 的形貌特征类似; GO 表面为平滑薄片, 尺寸 1~2 μm(图 1b); H₂WO₄ 为 0.2~4.0 μm 片状结构, 并堆积为球形结构(图 1c); BMO@GO 则明显在 GO 大片状结构上出现负载片(图 1d), 这可能是 BMO 负载在 GO 片状表面; WBMO@GO 同时混杂了光滑片状、平滑薄片和堆积球形结构(图 2e), 可能是 BMO 已与 H₂WO₄ 掺杂并负载在 GO 片状表面。

2.1.2 XRD 分析

图 2 为 GO、H₂WO₄、BMO、BMO@GO、WBMO@GO 的 XRD 谱图。

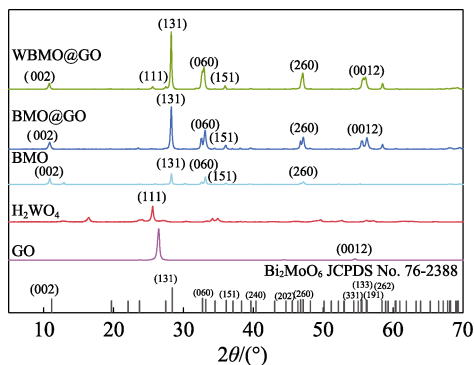


图 2 GO、H₂WO₄、BMO、BMO@GO、WBMO@GO 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of GO, H₂WO₄, BMO, BMO@GO and WBMO@GO

从图 2 可以看出, BMO@GO、WBMO@GO 在 $2\theta=10.9^\circ$ 、 28.2° 、 32.6° 、 36.0° 和 47.1° 处的衍射峰对应 JCPDS No.76-2388 正交晶体 Bi₂MoO₆ 的(002)、(131)、(060)、(151)、(260)晶面, 峰形锐利, 表明 BMO@GO、WBMO@GO 具有很好的结晶度, 两个样品中主要为 BMO; WBMO@GO 与 H₂WO₄ 谱图中有 1 个共同在 $2\theta=25.6^\circ$ 的衍射峰, 对应 JCPDS No. 84-0886 标准卡中 H₂WO₄ 的(111)晶面, 说明 WBMO@GO 中含有 WO₃ 水合物; BMO@GO、WBMO@GO 在 $2\theta=54.8^\circ$ 处出现衍射峰, 对应 JCPDS No. 26-1076C 标准卡中 GO 的(0012)晶面, 表明 BMO@GO、WBMO@GO 中含有 GO。综上所述, WBMO@GO 中含有 BMO、WO₃ 和 GO。

2.1.3 FTIR 分析

图 3 为 WBMO@GO 和 BMO@GO 的 FTIR 谱图。

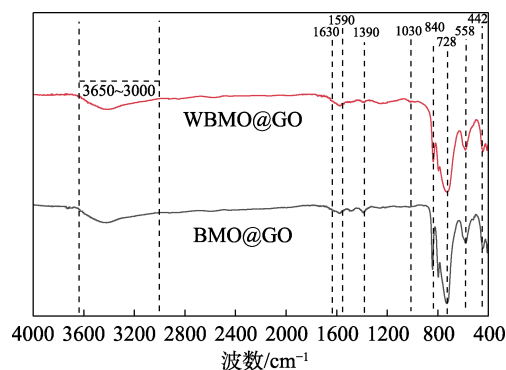


图 3 WBMO@GO 和 BMO@GO 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of WBMO@GO and BMO@GO

从图 3 可以看出, WBMO@GO 和 BMO@GO 在 $3650\sim3000\text{ cm}^{-1}$ 处出现 O—H 的伸缩振动吸收峰, 在 1590 cm^{-1} 处出现 O—H 的弯曲振动吸收峰, O—H 吸收峰是由于被测样品吸附了大气中的水分; 在 442 和 1390 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 Bi—O 键的弯曲振动和伸缩振动; 在 558 和 728 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 MoO₆ 八面体的赤道 O 原子和 Mo 原子间 Mo—O 键的弯曲振动和不对称伸缩振动; 在 840 cm^{-1} 处的吸收峰为顶端 O 原子和 Mo 原子之间的 Mo—O 键的不对称伸缩振动^[15]; 在 1630 和 1030 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 W—OH 和 WO₃ 的伸缩振动。WBMO@GO 和 BMO@GO 均有 BMO 和 WO₃ 特征峰, 证实负载 GO 后并没有引起 BMO 和 WO₃ 结构的改变。

2.1.4 BET 分析

图 4 为 BMO、BMO@GO 和 WBMO@GO 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线。

从图 4 可以看出, BMO、BMO@GO 和 WBMO@GO 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线基本相同, 均属于典型的 III 型等温曲线。通过 BET 方程计算得到, BMO、BMO@GO 和 WBMO@GO 的比表面积分别为 3.11、

6.72 和 $11.57 \text{ m}^2/\text{g}$, 表明 GO 的引入可提高 BMO 的比表面积, WO_3 的引入导致 BMO 的比表面积进一步增加, 这能暴露更多的活性位点, 有利于催化活性的提高。

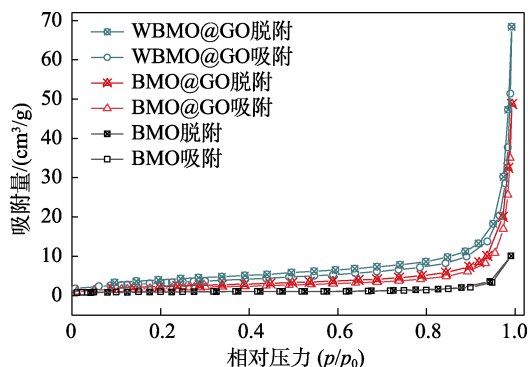


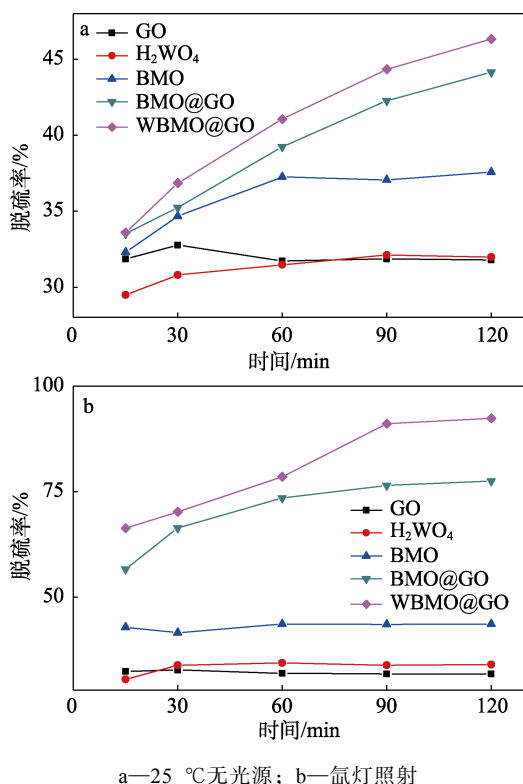
图4 BMO、BMO@GO 和 WBMO@GO 的 N_2 吸附-脱附等温曲线

Fig. 4 N_2 adsorption-desorption isotherms of BMO, BMO@GO and WBMO@GO

2.2 脱硫性能分析

2.2.1 不同催化剂的催化脱硫性能分析

图5为GO、 H_2WO_4 、BMO、BMO@GO 和 WBMO@GO 在有/无光源条件下, 不同时间的催化脱硫性能。



a—25 °C 无光源; b—氙灯照射

图5 GO、 H_2WO_4 、BMO、BMO@GO 和 WBMO@GO 在不同时间下的脱硫率

Fig. 5 Desulfurization rate of GO, H_2WO_4 , BMO, BMO@GO and WBMO@GO

从图5a可以看出, WBMO@GO 和 BMO@GO 有一定催化活性, 但脱硫效果较低, 且反应时间较长, 120 min 时的脱硫率分别为 46.3% 和 44.1%, 而 GO、 H_2WO_4 、BMO 在此条件下催化活性较低。

从图5b可以看出, 在以氙灯为光源的光催化反应中, WBMO@GO 的脱硫效果最好, 120 min 时脱硫率达到 92.4%; BMO@GO 有一定的光催化性能, 120 min 时脱硫率为 77.5%; 而 GO、 H_2WO_4 、BMO 在此条件下与暗反应相比无太大差别。

因此, 选光催化脱硫效果最佳的 WBMO@GO 进行下一步性能探究。

2.2.2 光热协同催化的脱硫性能分析

图6为 WBMO@GO 在不同温度下的热协同催化的脱硫性能。

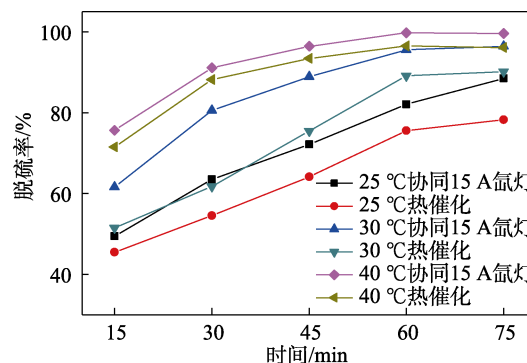


图6 WBMO@GO 光热协同下的脱硫率

Fig. 6 Desulfurization rate of WBMO@GO under photo-thermal coordination

从图6可以看出, 在 75 min 时, 40 °C 光热协同催化脱硫率最高, 达到 99.6%, 而 40 °C 热催化与 30 °C 光热协同催化脱硫率接近, 分别为 96.1% 和 96.5%。光热协同催化在 15~30 min 之间脱硫率陡增, 40 °C 纯热催化时脱硫率也在此时间区间内陡增, 表明光热协同有助于提升脱硫反应速率^[16]。

2.2.3 催化剂用量的影响分析

图7为 WBMO@GO 的用量对脱硫率的影响。

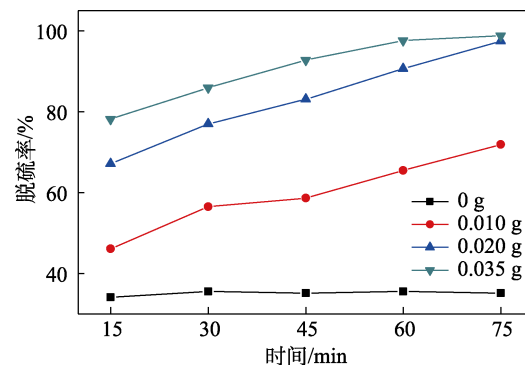


图7 WBMO@GO 用量对脱硫率的影响

Fig. 7 Effect of WBMO@GO dosage on desulfurization rate

从图 7 可以看出,在反应初期时,催化剂用量越多,脱硫速率越快,但对最终脱硫率影响较小。0.020 和 0.350 g WBMO@GO 在 75 min 时脱硫率分别为 97.5%和 98.8%,差别不大。因此,选取 0.020 g 为最佳 WBMO@GO 用量。

2.2.4 氧化剂用量的影响分析

图 8 为 H_2O_2 用量对脱硫率的影响。

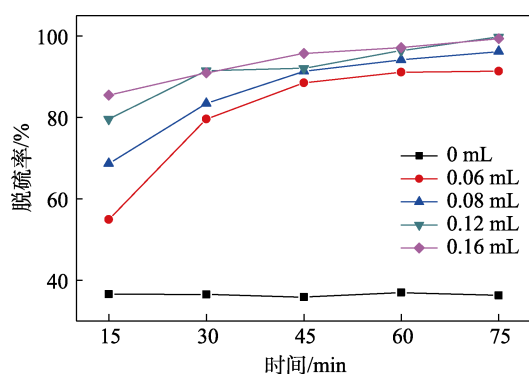


图 8 氧化剂 H_2O_2 用量对脱硫率的影响

Fig. 8 Effect of oxidizer H_2O_2 dosage on desulfurization rate

从图 8 可以看出,氧化剂 H_2O_2 用量为 0.12 和 0.16 mL 时,氧硫比分别为 20 : 1 和 26 : 1,75 min 的脱硫率分别为 99.7%和 99.4%,变化不明显,因此,选取 0.12 mL 为最佳氧化剂 H_2O_2 用量。

2.2.5 萃取剂用量的影响分析

图 9 为萃取剂乙腈的用量对脱硫率的影响。

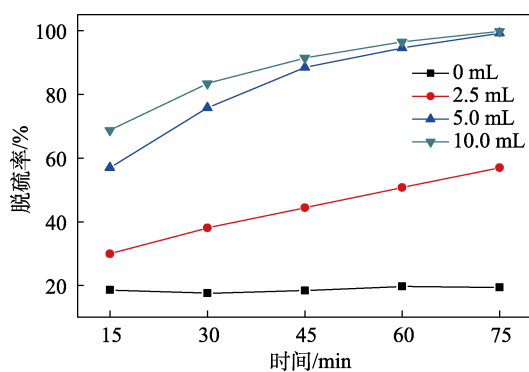


图 9 萃取剂乙腈用量对脱硫率的影响

Fig. 9 Influence of extractant dosage on desulfurization rate

从图 9 可以看出,不加入乙腈时,75 min 时脱硫率约 18%,这主要是由于催化剂吸附了少量硫化物。当乙腈的用量为 5.0 和 10.0 mL (即剂油比分别为 1 : 2 和 1 : 1) 时,75 min 时脱硫率分别为 99.2%和 99.7%,差别不大。从节省萃取剂的角度考虑,选取乙腈最佳用量为 5.0 mL。

2.2.6 不同硫质量浓度模拟油的影响分析

图 10 为不同硫质量浓度模拟油的脱硫率。

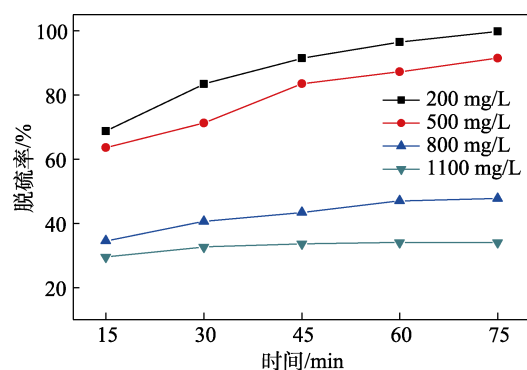


图 10 WBMO@GO 对不同硫质量浓度 DBT 模拟油的脱硫率

Fig. 10 Effect of WBMO@GO on desulfurization rate of DBT simulated oil with different sulfur mass concentrations

从图 10 可以看出,硫质量浓度为 200、500、800 和 1100 mg/L 的模拟油在 75 min 时脱硫率分别为 99.7%、91.4%、47.7%和 34.0%,随着硫质量浓度的增加,催化剂的脱硫效果下降,这可能是因为,模拟油中硫质量浓度增加,氧化剂 H_2O_2 相对不足,因而不能充分进行氧化反应。

2.2.7 催化剂的循环和回收性能

图 11a 为催化剂的循环使用催化氧化脱硫性能。

从图 11a 可以看出,第 1 次循环在 75 和 180 min 时的脱硫率分别为 55.3%和 75.8%;第 2、3、4 次循环时,180 min 脱硫率均比 75 min 时高;第 4 次循环时,75 和 180 min 时的脱硫率(47.4%和 47.9%)均约 47%,且差别较小,所以不再进行循环。从图 11a 还可以看出,回收再生的催化剂在第 75 min 时脱硫率仅为 74.1%。

图 11b 为新鲜 WBMO@GO 和回收 WBMO@GO 的 FTIR 谱图。

图 11b 可以看出,回收的 WBMO@GO 在 1167 和 1291 cm^{-1} 处出现了氧化产物二苯并噻吩砷 (DBTO₂) 的 S=O 键的振动吸收峰,表明反应后的催化剂表面吸附有被氧化的硫化物。

图 11c、d 分别为新鲜 WBMO@GO 和回收 WBMO@GO 的 EDS 谱图。

对比图 11c、d 可以看出,回收的 WBMO@GO 出现了 S 元素的能量谱线,且 W、O 和 Mo 元素的质量分数相对下降。说明生成的砷类化合物吸附在催化剂表面^[17-18],覆盖了活性位点,并阻碍了催化剂对光的吸收及硫化物的接触,从而导致催化剂活性的逐渐下降,使催化剂的活性变差;此外,说明催化剂在使用和回收过程中活性组分会微量流失,导致回收后催化剂难以达到初始催化活性。

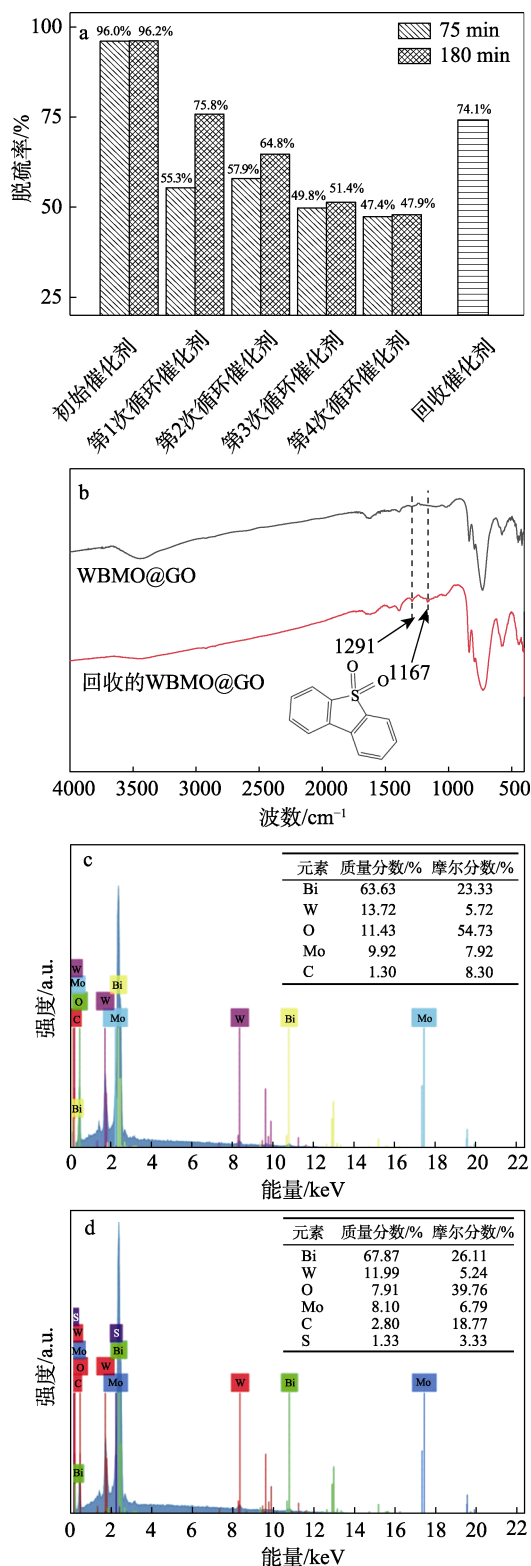


图 11 WBMO@GO 的循环使用性能 (a); WBMO@GO 及回收的 WBMO@GO 的 FTIR 谱图 (b); 新鲜 (c) 和回收的 (d) WBMO@GO 的 EDS 谱图

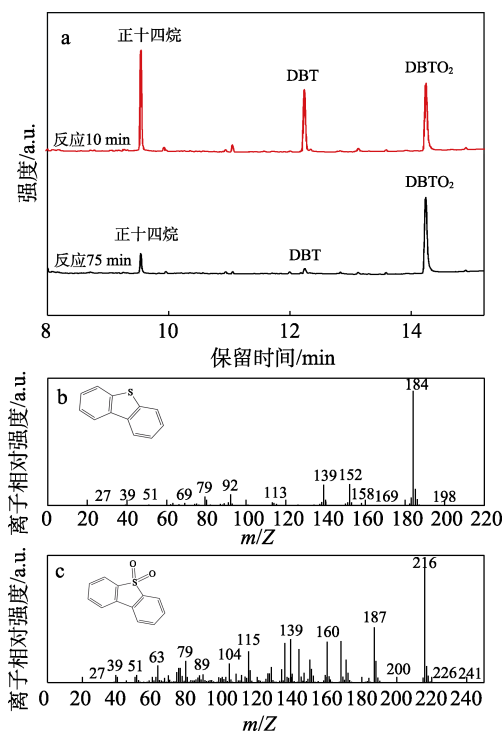
Fig. 11 Recycling performance of WBMO@GO (a); FTIR spectra of recovered WBMO@GO (b); EDS spectra of WBMO@GO (c) and recovered WBMO@GO (d)

2.3 氧化产物分析

图 12 为反应 10 和 75 min 时乙腈层的 GC-MS

分析结果。

从图 12a 可以看出, 保留时间 9.53 min 处为正十四烷 (模拟油内标物), 表明有部分正十四烷进入乙腈相; 保留时间 12.23 和 14.23 min 的物质 (图 12b、c) 分别为 DBT 和 DBTO₂。对比反应时间 10 和 75 min 样品的 GC 谱图, DBT 的峰面积大幅减小, DBTO₂ 峰面积增大, 表明 DBT 逐渐转化为极性更高的 DBTO₂, 其在乙腈中溶解度更大, 因此, 氧化后的硫化物留在乙腈相。



a—反应 10、75 min 时乙腈层的 GC 谱图; b—DBT 的 MS 谱图; c—DBTO₂ 的 MS 谱图

图 12 氧化产物 GC-MS 谱图

Fig. 12 GC-MS spectra of oxidation products

2.4 催化反应机制分析

图 13 为 WBMO@GO 光热协同催化 H₂O₂ 氧化 DBT 机制示意图。

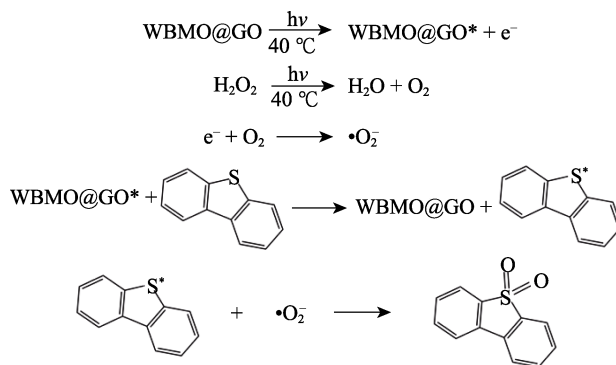


图 13 推测的 DBT 光催化氧化反应机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of speculated mechanism of DBT photocatalytic oxidation reaction

从图 13 可以看出,在模拟油、乙腈、WBMO@GO 和 H_2O_2 形成的多相催化体系中, DBT 首先被萃取到乙腈相中,在氙灯照射下,具有大量缺陷和边缘的 WBMO@GO 价带上的电子受激发发生带间跃迁,从价带跃迁至导带形成导电电子 (e^-),同时价带中产生相应的空穴 (WBMO@GO^*),分离后的电子和空穴在 WBMO@GO 颗粒表面迁移,与 H_2O_2 在光照后分解产生的 O_2 结合得到活性物种超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$),最后被萃取到乙腈相的 DBT 硫原子上的孤对电子可以被 WBMO@GO 表面上的空穴捕获,形成中间产物 $\cdot\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}^+$,最后其进一步与 $\cdot\text{O}_2^-$ 反应氧化成 DBTO_2 。

油相中的 DBT 含量与乙腈相中形成含量差, DBT 持续从油相转移到乙腈相中,并持续氧化为

$\text{DBTO}_2^{[19]}$ 。由于生成的 DBTO_2 极性大,留在萃取剂乙腈中,因此,硫化物从油相中被脱除。

2.5 与类似研究的性能对比

表 1 为已报道的几个具有代表性的铋类金属氧化脱硫催化剂的脱硫性能。

从表 1 可以看出,单一的铋类金属催化剂,除了 BiVO_4 有光催化活性外^[20], Bi_2MoO_6 、 Bi_2WO_6 只在热催化中显现氧化脱硫性能^[5,7,21],几乎无光催化活性; Bi_2MoO_6 负载 GO 后具有一定的光催化性能。通过掺杂、负载得到的复合催化剂的光催化性能得到了明显提升^[12,17,22]。而本文制备的 WBMO@GO 通过光热协同反应,在更低的反应温度 ($40\text{ }^\circ\text{C}$) 和更短的时间 (75 min) 内达到了更好的脱硫效果。

表 1 已报道文献中铋类金属氧化脱硫催化剂的脱硫性能
Table 1 Desulfurization performance of bismuth-based metal oxidation catalysts in similar research

催化剂	催化剂用量/g	模拟油	硫质量浓度/(mg/L)	模拟油用量/mL	氧化剂	氧硫比	萃取剂	剂油比	光照	反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应时间/min	脱硫率/%	参考文献
Bi_2WO_6	0.025	正癸烷+DBT	500	5	H_2O_2	8 : 1	乙腈	1 : 1	—	60	75	99.7	[5]
Bi_2MoO_6	0.025	正癸烷+DBT	500	10	H_2O_2	8 : 1	乙腈	1 : 2	—	60	75	99.2	[7]
Fe^{3+} 掺杂的 Bi_2MoO_6	0.01	正辛烷+噻吩	591	10	空气	—	乙腈	—	400 W 金卤灯	—	180	89.0	[12]
$\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	0.2	十二烷+DBT	200	20	H_2O_2	10 : 1	甲醇	1 : 1	5 W 420 nm LED	—	120	99.0	[17]
BiVO_4	0.001	正辛烷+噻吩	—	10	H_2O_2	—	—	—	400 W 金卤灯	160	120	95.2	[20]
Bi_2MoO_6	0.02	正辛烷+DBT	500	5	H_2O_2	26 : 1	1-丁基-3-甲基咪唑盐酸盐离子液体	1 : 5	—	60	180	94.6	[21]
$\text{Mo}/\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{Bi}_3\text{ClO}_4$	0.05	正己烷+噻吩	500	50	空气	—	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	1 : 10	400 W 金卤灯	—	120	97.0	[22]
WBMO@GO	0.020	正癸烷+DBT	200	10	H_2O_2	20 : 1	乙腈	1 : 2	15 A 氙灯	40	75	99.7	本文

注: H_2O_2 的质量分数为 30%; “—” 表示无此项目。

3 结论

通过水热-退火法制备了氧化石墨烯负载的钨酸-钼酸铋复合催化剂 WBMO@GO。

(1) WBMO@GO 具有片状结构及点状负载的特征。

(2) 在光热协同下,反应温度 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 、恒定电流 15 A 的氙灯照射下, WBMO@GO 用量为 0.020 g、乙腈为 5 mL、 H_2O_2 为 0.12 mL、硫质量浓度为 200 mg/L 的模拟油在 75 min 时的脱硫率 > 99.0%。

(3) 脱硫反应的机理是氧化剂将从油相不断转移到乙腈相的 DBT 氧化为极性更大的 DBTO_2 , 实现了模拟油中硫化物的高效脱除。

本文制备的 WBMO@GO 通过光热协同反应,在更低的反应温度 ($40\text{ }^\circ\text{C}$) 和更短的时间 (75 min) 内达到了更好的脱硫效果。可为光催化氧化脱硫催化剂的制备提供参考。

参考文献:

- [1] JIAO J (焦娇). Nitrogen-doped graphene-loaded molybdenum-based compounds and its oxidation desulfurization for fuel oil[D]. Taiyuan: North University of China (中北大学), 2023.
- [2] LIU X (刘璇), CUI Y N (崔颖娜), YIN J M (尹静梅), *et al.* Application of metal-organic frameworks materials in adsorptive desulfurization[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2020, 39(8): 3163-3176.
- [3] WANG T H (王廷海), LI W T (李文涛), CHANG X X (常晓昕), *et al.* Advances in fluid catalytic cracking naphtha cleaning technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2019, 38(1): 196-207.

- [4] XIE Y (谢颖), HUANG K M (黄克明), LIANG C L (梁朝林). Progress on supported catalysts for oxidative desulfurization of diesel[J]. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2011, 40(9): 1018-1022.
- [5] CHEN C (陈婵), CHEN J (陈婧), LIN H (林海), *et al.* Preparation and its catalytic oxidative desulfurization properties of bismuth tungstate[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* (石油学报: 石油加工), 2023, 39(2): 407-415.
- [6] XU D (许丹), YU C L (于彩莲), PENG X L (彭显龙), *et al.* Research progress in preparation and application of bismuth molybdate photocatalysts[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2024, 41(10): 2131-2142.
- [7] LIN C T (林程涛), CHEN C (陈婵), LIN H (林海), *et al.* Preparation of bismuth molybdate nano flake and study on its catalytic oxidative desulfurization performance[J]. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2022, 42(S2): 228-233, 238.
- [8] XIAO L G (肖力光), GAO M (高梅), LEI T (雷潭), *et al.* Research progress of modified photocatalyst based on bismuth molybdate[J]. *Applied Chemical Industry* (应用化工), 2024, 43(8): 1901-1905, 1911.
- [9] ZHANG J L, LIU H, MA Z. Flower-like $\text{Ag}_2\text{O/Bi}_2\text{MoO}_6$ *p-n* heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 424: 37-44.
- [10] LIU C (刘唱), ZHENG B R (郑炳荣), ZHANG X X (张新欣), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of multi-dimensional graphene and bismuth molybdate composites[J]. *Journal of Dalian Polytechnic University* (大连工业大学学报), 2019, 38(5): 354-359.
- [11] PHURUANGRAT A, BUAPUON S, BUNLUESAK T, *et al.* Degradation of Rhodamine B photocatalyzed by hydrothermally prepared Pd-doped Bi_2MoO_6 nanoplates[J]. *Australian Ceramic Society*, 2022 58: 71-82.
- [12] QIANG X D (强小丹), GAO C Y (高春燕), WANG D J (王丹军), *et al.* Synthesis and activity study of Fe^{3+} doped Bi_2MoO_6 photocatalyst[J]. *Applied Chemical Industry* (应用化工), 2012, 41(9): 1553-1556.
- [13] ZHAO Y (赵野), SHEN B J (申宝剑), GAO J S (高金森). Review of desulfurization technology for diesel oil[J]. *Advances in Fine Petrochemicals* (精细石油化工进展), 2005(10): 47-54.
- [14] WANG Y Q (汪园青), PAN Y S (潘育松), ZHU H W (朱红梧), *et al.* Progress in the synthesis and modification of bismuth molybdate photocatalysts[J]. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2023, 43(9): 47-51, 56.
- [15] LI Z Q, CHEN X T, XUE Z L. Bi_2MoO_6 microstructures: Controllable synthesis, growth mechanism, and visible-light-driven photocatalytic activities[J]. *Crysengcomm*, 2013, 15: 498-508.
- [16] FANG H L (方红莉), CHEN J Y (陈佳怡), ZENG W J (曾文晶), *et al.* Photothermal catalytic degradation of toluene by $\text{Cu}_x\text{O/Bi/Bi}_2\text{WO}_6\text{/BiOCl}$ [J]. *China Environmental Science* (中国环境科学), 2023, 43(6): 2788-2797.
- [17] WU J, LI J, LIU J, *et al.* A novel $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{/Bi}_2\text{WO}_6$ heterojunction photocatalytic oxidative desulfurization catalyst with high visible light induced photocatalytic activity[J]. *RSC Advance*, 2017, 7(81): 51046-51054.
- [18] HUANG Z, GUO J Z, CHU L, *et al.* Selective removal of ligand in bi-linker MIL-125 by pyrolysis method to improve the oxidative desulfurization[J]. *Fuel*, 2024, 380(2025): 133224.
- [19] WU J J (吴进军), ZHU F (朱峰), YU X L (余响林), *et al.* Preparation and photocatalytic oxidative desulfurization of graphdiyne oxide[J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology* (武汉工程大学学报), 2022, 44(4): 384-389.
- [20] WU Y F (武玉飞), GAO X M (高晓明), FU F (付峰), *et al.* Preparation of BiVO_4 photocatalyst and its performance in the oxidative desulfurization of modeling gasoline[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology* (化学反应工程与工艺), 2011, 27(1): 92-96.
- [21] XING P F (邢鹏飞), LI X P (李秀萍), ZHAO R X (赵荣祥). Preparation of Bi_2MoO_6 catalyst and its application in the oxidation desulfurization of model oil[J]. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2017, 37(2): 81-85.
- [22] EBADI M, ASRI M, BESHKAR F. Novel $\text{Mo/Bi}_2\text{MoO}_6\text{/Bi}_3\text{ClO}_4$ heterojunction photocatalyst for ultra-deep desulfurization of thiophene under simulated sunlight irradiation[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(7): 2160-2170.

(上接第1940页)

- [22] HE Y N, CHEN J B, LYU J P, *et al.* Separable amino-functionalized biochar/alginate beads for efficient removal of Cr(VI) from original electroplating wastewater at room temperature[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 373: 133790.
- [23] ZHANG X Z, ZHEN D W, LIU F M, *et al.* An achieved strategy for magnetic biochar for removal of tetracyclines and fluoroquinolones: Adsorption and mechanism studies[J]. *Bioresource Technology*, 2023, 369: 128440.
- [24] ZHAO Z P, WANG B, FENG Q W, *et al.* Recovery of nitrogen and phosphorus in wastewater by red mud-modified biochar and its potential application[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 860: 160289.
- [25] PAN F, WEI H, HUANG Y L, *et al.* Phosphorus adsorption by calcium chloride-modified buckwheat hulls biochar and the potential application as a fertilizer[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2024, 444: 141233.
- [26] YIN Y, XU Y M, ZHAO Z, *et al.* Nanoscale MgO confined in magnetic biochar via two-step pyrolysis for enhanced phosphate adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126754.

(上接第1967页)

- [21] HUA W, SUN H H, XU F, *et al.* A review and perspective on molybdenum-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Rare Metals*, 2020, 39(4): 335-351.
- [22] CARDOSO D S P, AMARAL L, SANTOS D M F, *et al.* Enhancement of hydrogen evolution in alkaline water electrolysis by using nickel-rare earth alloys[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(12): 4295-4302.
- [23] ZHANG X D, LI Y, GUO Y K, *et al.* 3D hierarchical nanostructured Ni-Co alloy electrodes on porous nickel for hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(57): 29946-29955.
- [24] TIAN J Q, CHENG N Y, LIU Q, *et al.* Self-supported NiMo hollow nanorod array: An efficient 3D bifunctional catalytic electrode for overall water splitting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(40): 20056-20059.
- [25] ZOU X Y (邹祥宇), JIA F H (贾飞宏), WEI X L (卫学玲), *et al.* $\text{CoSe}_2\text{@NF}$ bifunctional electrocatalyst for efficient overall water splitting under alkaline condition[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2022, 39(11): 2235-2240.
- [26] GUPTA S, KWAK Y, RAJ R P, *et al.* Ytterbium-nitrogen co-doped ordered mesoporous TiO_2 : An innovative hetero-phase photocatalyst for harnessing solar energy in green hydrogen production[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(12): 6906-6927.
- [27] MANAZOĞLU M, HAPÇI G, ORHAN G. Effect of electrolysis parameters of Ni-Mo alloy on the electrocatalytic activity for hydrogen evaluation and their stability in alkali medium[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2015, 46(2): 191-204.