

文章编号: 1000-5862(2014)03-0311-03

# 可见光深度催化氧化脱硫研究

张宗伟<sup>1</sup>, 李 骅<sup>2</sup>, 初飞雪<sup>1</sup>, 林 霞<sup>1</sup>

(1. 中国民航大学机场学院 天津 300300; 2. 中国民航大学理学院 天津 300300)

**摘要:** 以溶胶-凝胶法制备了纳米  $\text{TiO}_2$  和稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$ , 并以  $\text{TiO}_2$  和核黄素溶液为催化剂, 氙灯照射光催化深度去除油品中苯并噻吩, 考察了氧化剂、双氧水浓度、核黄素浓度等工艺条件的影响。结果表明: 体积浓度为 25% 的双氧水脱硫效果较好, 当核黄素浓度达到  $25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 脱硫率达到最高。稀土掺杂  $\text{TiO}_2$  后可提高油品硫的脱除率,  $\text{TiO}_2$  光响应范围向可见光拓展。

**关键词:**  $\text{TiO}_2$ ; 稀土掺杂; 苯并噻吩

**中图分类号:** TQ 134.1

**文献标志码:** A

## 0 引言

油品中的含硫化合物燃烧会对大气产生污染, 形成酸雨和雾霾, 对动植物危害较大。比较难去除的硫化物是非活性硫化物噻吩类物质, 噻吩和苯并噻吩类属于芳香性的杂环系, 由于硫原子上的孤对电子与噻吩环上的  $\pi$  电子之间形成了稳定的共轭结构, 加氢活性很低, 热稳定性较高<sup>[1-3]</sup>, 传统工艺脱硫效率较低,  $\text{TiO}_2$  光催化法<sup>[4-8]</sup> 以其无毒、抗腐蚀性好、反应条件温和、价廉等特点有望成为深度脱硫的有效方法。但  $\text{TiO}_2$  仅在紫外区有响应的缺点大大限制了其在工业中的运用。对纳米  $\text{TiO}_2$  进行掺杂改性, 可有效增加紫外区的吸收, 使光响应范围向可见光区拓展, 提高纳米  $\text{TiO}_2$  的光催化效率。本文以溶胶-凝胶法制备了纳米  $\text{TiO}_2$  和稀土离子  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}$  掺杂的  $\text{TiO}_2$ , 考察了以  $\text{TiO}_2$  和核黄素溶液为催化剂在可见光下光催化氧化脱硫, 改变催化剂的种类、氧化剂、反应时间等反应条件, 以期找出脱除油中苯并噻吩的最佳反应条件。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和仪器

钛酸丁酯: 化学纯, 纯度为 98%, 天津市福晨化

学试剂厂; 冰醋酸: 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂; 异丙醇: 分析纯, 纯度为 99.7%, 天津市恒昊公司化学试剂厂; 稀土硝酸盐: 分析纯, 瑞科稀土冶金功能材料国家工程研究中心; FA-2400N 型电子天平, 上海精密科学仪器有限公司; SB-5200DTDN 超声波清洗器, 宁波新芝生物科技股份有限公司; 光化学反应仪, 上海比朗仪器有限公司。

### 1.2 $\text{TiO}_2$ 的制备

将醋酸和异丙醇先后缓慢加入到钛酸丁酯中, 混合搅拌 30 min 后, 得到 A 溶液; 将异丙醇和蒸馏水先后缓慢加入到醋酸中, 混合搅拌 30 min 后, 得到 B 溶液。将 B 溶液缓慢加入到高速搅拌条件下的 A 溶液中(若需掺杂则继续搅拌 30 min 后加入稀土硝酸盐), 继续搅拌 5 h, 静置陈化 72 h, 将陈化后二氧化钛溶胶于 323 K 下在真空干燥箱中保温 48 h, 然后在马弗炉中调至 500  $^{\circ}\text{C}$  保温 1 h, 冷至室温得到纳米二氧化钛粉末。

### 1.3 光催化脱硫实验

取加有苯并噻吩的航煤(或十二烷)和去离子水各 10 mL 装入试管, 加催化剂 0.1 g, 放入光催化反应器, 500 W 氙灯或紫外灯照射, 超声波搅拌, 过一段时间取样按 GB/T 380 测定硫含量, 计算脱硫率。

收稿日期: 2014-03-10

基金项目: 中国民航大学重大培育(3122013P001)资助项目。

作者简介: 张宗伟(1981-), 男, 山东鄄城人, 讲师, 博士研究生, 主要从事催化方面的研究。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化剂对脱硫率的影响

图1为通空气和加入双氧水对脱硫率的影响.从图1可知,双氧水作为氧化剂比空气效果要好得多,双氧水本身可降解有机物,但处理效率较低.在光源照射下,双氧水产生羟基自由基,羟基自由基和苯并噻吩反应,生成易于油品分离的砜类物质.另外,双氧水对油品本身的氧化作用较小,是较为合适的油品脱硫氧化剂.

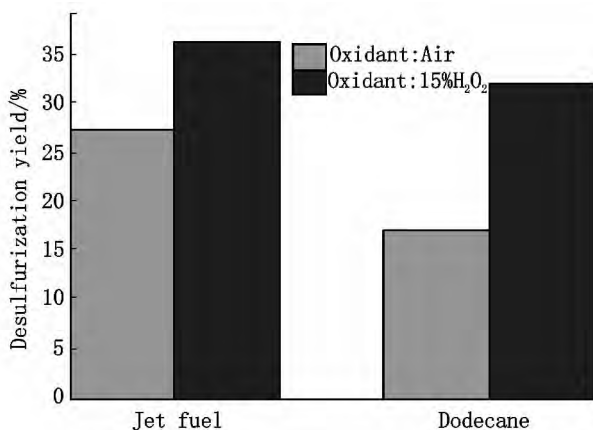


图1 不同氧化剂对脱硫率的影响( $\text{TiO}_2$ , 1.5 h)

### 2.2 双氧水浓度对脱硫率的影响

图2为双氧水浓度对脱硫率的影响.由图2可知,双氧水体积分数在25%以前,脱硫率随着双氧水浓度的提高而增加,但当双氧水体积分数超过25%以后,脱硫率反而下降,原因是 $\text{H}_2\text{O}_2$ 不仅提供氧化剂,也消耗 $\cdot\text{OH}$ ,发生副反应如下: $\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \cdot\text{OH} +$

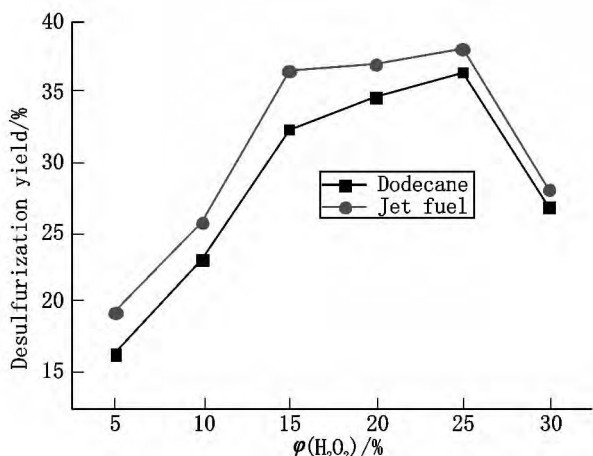


图2  $\text{H}_2\text{O}_2$  体积浓度对脱硫率的影响

$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}; \text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{O}_2\cdot + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ; 因此过多的双氧水反而使 $\cdot\text{OH}$ 的表现生成率相对减少,使苯并噻吩的脱除率下降<sup>[9]</sup>.

### 2.3 核黄素浓度对脱硫率的影响

将核黄素标准储备液配成不同质量浓度的核黄素溶液作为光敏剂,剂油比为1:1,在超声波搅拌下,均匀缓慢地通入等速的空气,在氙灯光源照射2 h的条件下与油品混合后进行光催化氧化反应.当核黄素的质量浓度较低时,模型油中苯并噻吩的脱硫率也较低,但随着其质量浓度的增大,脱硫率显著上升.在核黄素浓度达到 $25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 时,脱硫率达到最高,为46.53%;但继续增大核黄素的质量浓度,脱硫率趋于平缓甚至降低.这是因为当核黄素质量浓度较低时,增大核黄素的质量浓度有利于提高光催化氧化这个化学过程的光量子产率,促进系统间电子的转移,从而提高反应效率;而当核黄素浓度过大时,反而阻挡了氙灯光源的照射,使得整个反应场所的透光性下降,不利于反应体系对紫外光的吸收,抑制了模型油中苯并噻吩的脱硫率<sup>[10]</sup>.

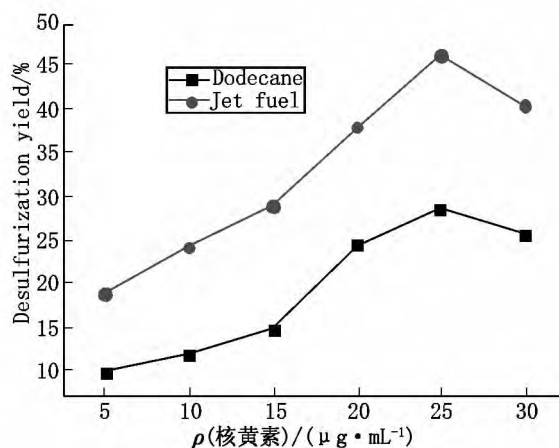


图3 核黄素浓度对脱硫率的影响(氙灯 2h)

### 2.4 光照时间对脱硫率的影响

由图4可知,随着光照时间的增加脱硫率增加.在Eu- $\text{TiO}_2$ 超声波搅拌作用下反应2.5 h脱硫率可高达78.85%.在Eu- $\text{TiO}_2$ 超声波搅拌1.5 h脱硫率为68.71%,较同样条件下的 $\text{TiO}_2$ 脱硫率要高,说明 $\text{TiO}_2$ 掺入稀土后可增加其在可见光的吸收,形成了更多的氧化中心,降低了光生载流子的复合机率,提高了 $\text{TiO}_2$ 的光催化性能<sup>[11-12]</sup>.在超声波作用下的氧化反应的脱硫率效果较好,这是由于超声作用于油和水溶液时会产生空化效应,在溶液中形成气泡,其破裂后引起激烈搅拌,形成局部高温和高压,同时产生的自由基和受激活性氧不仅能迅速氧化硫化物而且能提高氧化剂的氧化性.

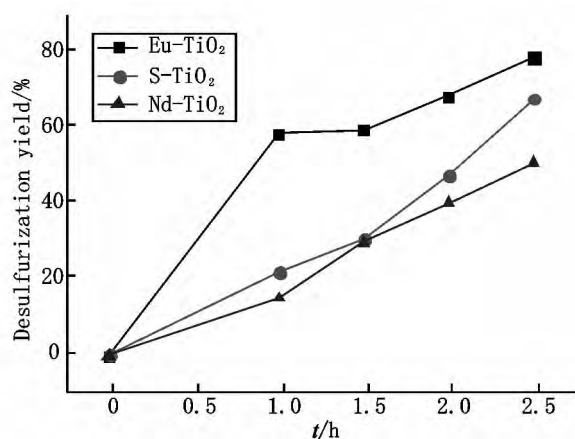


图4 光照时间对十二烷脱硫率的影响(氙灯)

### 2.5 不同模型油对脱硫率的影响

试验配置了2种模型油,1种是加有苯并噻吩的十二烷,1种是加有苯并噻吩的航空煤油,从图1、图2、图3的结果可以看出,同样条件下,航空煤油的脱硫率较高,究其原因,可能是航空煤油中含有的含氮、含氧化合物对光氧化比较敏感,更容易吸收可见光,使航空煤油模型油脱硫效率相对十二烷高。

## 3 结论

(i) 双氧水对于TiO<sub>2</sub>脱硫较空气效果好,双氧水光催化氧化脱硫的最佳质量浓度为25%。

(ii) 核黄素作为光敏剂浓度达到25 μg · mL<sup>-1</sup>时,脱硫率效果较好。

(iii) 可见光下Eu-TiO<sub>2</sub>作为催化剂反应2.5 h脱硫率可高达78.85%,Eu的掺杂提高了TiO<sub>2</sub>的光催化效率,拓展了其在可见光区的响应范围。

## 4 参考文献

- [1] 蒋宗轩,吕宏纓,张永娜,等. 燃油氧化脱硫[J]. 催化学报, 2011, 32(5): 707-715.
- [2] 张存,王洪娟,刘涛,等. 模拟油品氧化脱硫及反应动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(8): 611-614.
- [3] 程时富,安莹,司晓娟,等. Ti-MWW分子筛催化叔丁基过氧化氢氧化脱硫[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(10): 771-775.
- [4] 黄垒,彭峰,余皓,等. TiO<sub>2</sub>纤维的制备、表征及其光催化活性[J]. 石油化工, 2007, 36(1): 78-82.
- [5] 卢琴芳,徐常龙,杨涛,等. 介孔TiO<sub>2</sub>/珍珠岩催化剂的制备及可见光催化活性研究[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2012, 36(5): 530-533.
- [6] 周诗彪,张维庆,李林,等. 无机纳米粒子在UV粉末涂料中的应用研究[J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2008, 32(1): 108-111.
- [7] Yang Shiying, Chen Youyuan, Zheng Jianguo. Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by surface fluorination in degradation of organic cationic compound[J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19(3): 86-89.
- [8] 张宗伟,樊君. Tb掺杂对纳米TiO<sub>2</sub>光催化活性的影响[J]. 石油化工, 2007, 36(9): 956-960.
- [9] 赵地顺,李发堂,罗青枝,等. 水/油两相萃取系统下利用O<sub>2</sub>光化学氧化噻吩[J]. 化工学报, 2006, 57(11): 2735-2738.
- [10] 张娟,赵地顺,杨洁,等. 核黄素光敏化氧化二苯并噻吩的研究[J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(5): 1119-1122.
- [11] 余锡宾. TiO<sub>2</sub>超微粒子量子尺寸效应与光吸收特性[J]. 催化学报, 1999, 20(6): 613-618.
- [12] 钱斯文,王智宇,王明权. La<sup>3+</sup>掺杂对纳米二氧化钛晶的制备及光催化性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(1): 48-52.

## Deep Photocatalytic Desulfurization of Fuel under Visible Light

ZHANG Zong-wei<sup>1</sup>, LI Yan<sup>2</sup>, CHU Fei-xue<sup>1</sup>, LIN Xia<sup>1</sup>

(1. Transportation College, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;

2. College of Science, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

**Abstract:** Nano-TiO<sub>2</sub> were prepared by sol-gel progress. Eu<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> were adopted to enhance the photocatalytic activity under visible light. The degradation of benzobthiophene in jet fuel was investigated by TiO<sub>2</sub> catalyst and riboflavin solution under xenon lamp. The results indicate that Lanthanone into titania could efficiently extend photoactivity and expand the visible light response range. The desulfurization rate was high under 25% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> volume fraction. The desulfurization rate reaches to 78.85% using Eu-TiO<sub>2</sub>.

**Key words:** nano-TiO<sub>2</sub>; lanthanon-doped; benzobthiophene

(责任编辑: 刘显亮)