

## TiO<sub>2</sub>/SBA-15 的制备及光催化氧化脱硫性能

张璐璐<sup>1</sup>, 孙悦<sup>1</sup>, 王喆<sup>1</sup>, 孙尧<sup>1</sup>, 詹金友<sup>1</sup>, 沈健<sup>1</sup>, 郝慧源<sup>2</sup>

(1. 辽宁石油化工大学石化学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 抚顺石化公司石油三厂, 辽宁 抚顺 113001)

**摘 要:** 采用浸渍法制备 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂。利用 X 射线衍射、N<sub>2</sub> 吸附-脱附实验和 Fourier 变换红外光谱等对样品进行了表征, 考察了焙烧温度、焙烧时间和 TiO<sub>2</sub> 负载量对催化剂光催化氧化脱硫性能的影响及催化剂的重复使用性能。结果表明: 当 TiO<sub>2</sub> 负载量小于 20% 时, 合成的 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂样品能够很好地保留 SBA-15 的六方介孔结构; 最佳的催化剂制备条件为焙烧温度 500 °C、焙烧时间 4 h、TiO<sub>2</sub> 负载量为 15%; 模拟汽油的最高脱硫率为 88.2%, 且催化剂重复使用 6 次, 脱硫率仍可达到 62.1%。

**关键词:** 二氧化钛; SBA-15; 光催化; 氧化; 脱硫

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2016)01-0056-07

网络出版时间: 2015-12-23 17:19:59 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20151223.1719.009.html>

## Preparation and Photocatalytic Oxidation Desulfurization Performance of TiO<sub>2</sub>/SBA-15

ZHANG Lulu, SUN Yue, WANG Zhe, SUN Yao, ZHAN Jinyou, SHEN Jian, HAO Huiyuan

(1. College of Petrochemical Technology, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China;

2. The Third Refinery of Fushun Company, Fushun 113001, Liaoning, China)

**Abstract:** The catalyst of TiO<sub>2</sub>/SBA-15 was synthesized by an impregnation method, and the samples were characterized by X-ray diffraction, N<sub>2</sub> adsorption-desorption test and Fourier transform infrared spectroscopy, respectively. The effects of calcination temperature, calcination time and the loading amount of TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic oxidation desulfurization and the regeneration properties of the catalyst were investigated. The results show that TiO<sub>2</sub>/SBA-15 synthesized can well retain the hexagonal mesoporous structure of SBA-15 when the loading amount of TiO<sub>2</sub> is < 20%. The optimum preparation condition is calcination temperature of 500 °C, calcination time of 4 h, and the loading amount of TiO<sub>2</sub> of 15%. The maximum desulfurization rate of model gasoline is 88.2% under optimum condition. The desulfurization rate is still 62.1% after the catalyst is reused for six times.

**Keywords:** titanium dioxide; SBA-15; photocatalysis; oxidation; desulfurization

为应对环境污染产生的雾霾天气, 近期国家出台了更加严格的汽油硫含量的质量标准, 生产低硫清洁燃料油势在必行<sup>[1-2]</sup>。为了应对新的汽油质量标准, 炼化企业开始了新一轮的质量升级, 目前多种加氢技术被应用, 但是会带来辛烷值降低和增加加工成本等不利影响<sup>[3]</sup>。

研究者致力于其他汽油深度脱硫技术的研究, 其中包括吸附脱硫、生物脱硫、膜分离脱硫和氧化

脱硫等。氧化脱硫技术<sup>[4]</sup>具有成本低, 操作简单, 无需氢耗, 脱硫率高的优点, 是人们研究较多的脱硫技术。为了进一步提高氧化脱硫的脱硫率, 赵地顺等<sup>[5]</sup>采用光催化氧化脱硫的方法, 取得了理想的效果。光催化氧化脱硫是指催化剂在适当波长的光的激发下产生电子-空穴对, 催化剂上的空穴可以通过捕获噻吩类硫化物上硫原子的孤对电子将其吸附在表面形成基态阳离子, 催化剂上的电子转移给氧

收稿日期: 2015-06-01。 修订日期: 2015-07-05。

第一作者: 张璐璐(1990—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 孙悦(1981—), 女, 硕士, 实验师。

Received date: 2015-06-01. Revised date: 2015-07-05.

First author: ZHANG Lulu (1990-), female, Master candidate.

E-mail: 18241300165@126.com

Correspondent author: SUN Yue (1981-), female, Master, Experimentalist.

E-mail: sunyue19791980@126.com

和过氧化氢分别形成过氧基阴离子 O<sub>2</sub><sup>2-</sup>和自由基·OH, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>和·OH 具有较强的氧化性, 能够将催化剂表面的基态阳离子氧化成极性高的砷或亚砷, 甚至是硫酸根离子, 再用极性溶剂进行萃取分离。

半导体材料 TiO<sub>2</sub> 具有稳定性好、氧化能力强的特点, 是性能良好的光催化剂<sup>[6]</sup>, 而负载型 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性大于体相 TiO<sub>2</sub>, 因此负载型 TiO<sub>2</sub> 被广泛应用于光催化反应的研究中<sup>[7]</sup>。Juan 等<sup>[8]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 负载到竹炭上用于光催化氧化脱硫的反应中, 脱硫效果显著。介孔分子筛 SBA-15 具有较大的孔径和比表面积, 是理想的催化剂载体<sup>[9]</sup>, 国内外已有许多学者成功制备了 TiO<sub>2</sub>/SBA-15, 并用于光催化氧化-还原反应及吸附脱硫。但到目前为止, 关于 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 用于光催化氧化脱硫的研究却鲜有报道。本工作研究了 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 的光催化氧化催化剂的制备, 通过光催化氧化实现对噻吩的深度氧化, 将噻吩氧化成硫酸根离子, 通过水洗的方法将其脱除, 避免了采用溶剂带来的成本和产物分离的麻烦, 并得到了理想的实验结果。

## 1 实验

### 1.1 原料及试剂

P123(EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, 平均相对分子量为 5 800, 美国 Mobil 公司生产)、浓盐酸(浓度为 6 mol/L, 沈阳试剂三厂生产)、正硅酸四乙酯和钛酸四正丁酯(国药集团化学试剂有限公司生产)、无水乙醇(天津市富宇精细化工有限公司生产)、噻吩(山东东营中石化大工贸易有限公司生产)、异辛烷(国药集团化学试剂有限公司生产)、双氧水(30%, 天津市恒兴化学试剂制造有限公司生产)。以上原料均为分析纯。

### 1.2 催化剂制备

SBA-15 的制备方法见文献[10]。采用浸渍法制备 TiO<sub>2</sub>/SBA-15。用移液管量取一定量的钛酸正四丁酯(TBT)于 50 mL 烧杯中, 按照 TBT 与 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的体积比 1:10 加入无水乙醇, 用玻璃棒搅拌至完全溶解。然后称取 1 g SBA-15 介孔分子筛置于上述溶液中, 室温下搅拌至无水乙醇完全挥发。将产品放入马弗炉中, 在一定温度下焙烧。得到不同负载量的 xTiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品(其中 x=10%、15%、20%、30%, 质量分数)。

### 1.3 样品表征

采用日本 Rigaku D/max2200PC 型 X 射线衍射仪分析催化剂样品的相组成, Cu-K<sub>α</sub> 射线, Ni 滤光

片, 管电压为 40 kV, 电流为 20 mA, 小角 XRD 的扫描范围为 0.5°~5°, 大角 XRD 的扫描范围为 5°~70°, 扫描速率为 8(°)/min。用美国 Micromeritics 公司生产 ASAP2010 型自动吸附仪测定样品的 BET 比表面积。用北京瑞利分析仪器公司生产的 WQF-520FTIR 型 Fourier 红外分析仪测定样品的红外光谱。

### 1.4 光催化氧化脱硫实验

TiO<sub>2</sub>/SBA-15 的光催化氧化脱硫实验在 PhchemIII 型光化学反应仪中进行。称取一定量的 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品和模拟汽油(噻吩和异辛烷的混合溶液, 硫含量为 100 μg/g), 混合均匀后加入玻璃反应试管, 然后根据 O/S 摩尔比(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中 O 原子与噻吩中 S 原子的摩尔比)加入一定量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。将玻璃反应试管放入反应仪中, 在紫外光照射下进行光催化氧化脱硫过程。待反应一定时间后, 取出玻璃反应试管, 用水作为萃取剂进行液-液分离。取一定量的油相作为待测样品, 用 WK-2D 型微库仑综合分析仪测定其硫含量。通过式(1)计算样品的脱硫率 X。

$$X = (W_0 - W_t) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中: W<sub>0</sub> 为模拟汽油中噻吩的含量, μg/g; W<sub>t</sub> 为反应后油中硫化物的含量, μg/g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

2.1.1 X 射线衍射(XRD)表征 图 1 为 SBA-15 和 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品的 XRD 谱。由图 1 可知, 纯 SBA-15 在 2θ 约为 0.8°、1.6°、1.8°处有明显的(100)、(110)和(200) 3 个面网的衍射峰, 其中, (100)面网的

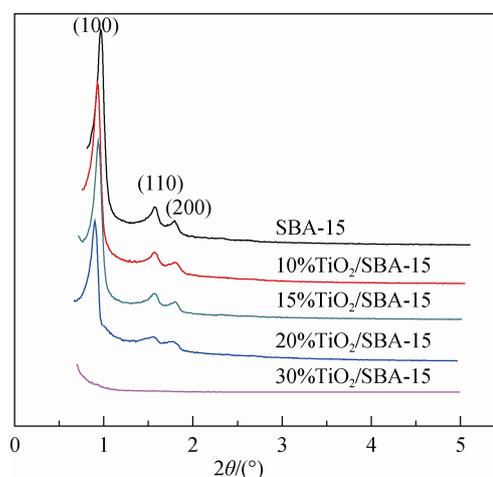


图 1 SBA-15 和 xTiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品的小角 XRD 谱  
Fig. 1 Small angle XRD patterns of SBA-15 and xTiO<sub>2</sub>/SBA-15 samples

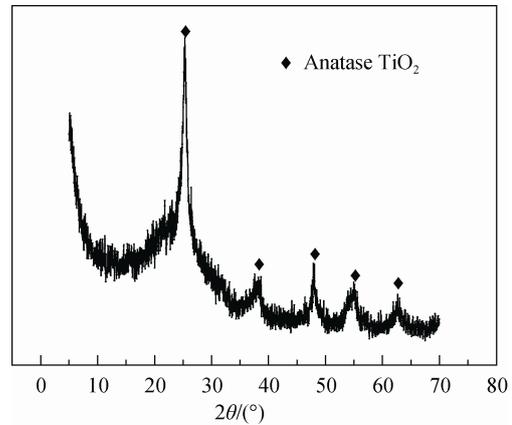
衍射峰主要反映了 SBA-15 介孔的存在, (110)和(200)面网的衍射峰是 SBA-15 六方晶型的特征峰<sup>[11]</sup>。改性后的 10%TiO<sub>2</sub>/SBA-15、15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 和 20%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品在(100)处的衍射峰仍清晰可见, 表明这 3 种样品均保留了分子筛 SBA-15 的介孔结构。但改性后的所有样品 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 的峰强度均有所下降, 且随着 TiO<sub>2</sub> 负载量的增加, 峰强度降低越明显, 表明负载 TiO<sub>2</sub> 的过程在一定程度上降低了 SBA-15 的结晶度。当 TiO<sub>2</sub> 的负载量达到 30% 时, SBA-15 的衍射峰消失, 表明 TiO<sub>2</sub> 聚集在 SBA-15 的表面, 阻塞了分子筛的孔道, SBA-15 的结构也因此遭到了严重的破坏。

图 2 为 30%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品分别在 500、600 °C 焙烧的大角 XRD 谱。当 TiO<sub>2</sub> 聚集在 SBA-15 的表面时, 才能清晰地看到 TiO<sub>2</sub> 的晶型; 为保证能较明显地观察到 TiO<sub>2</sub> 不同晶型的衍射峰, 故提高样品中 TiO<sub>2</sub> 负载量为 30%。由图 2a 可以看出, 锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 的(101)、(004)、(200)、(105)和(211) 5 个面网的衍射峰<sup>[12]</sup>, 表明 500 °C 焙烧时, TiO<sub>2</sub> 全部以锐钛矿晶型存在。从图 2b 可知, 当焙烧温度为 600 °C 时, 锐钛矿晶型的衍射峰强度有所下降, 可能是出现了极弱的金红石晶型的衍射峰, 但由于金红石晶型和锐钛矿晶型衍射峰发生了重叠, 故金红石晶型衍射峰位置不明显。

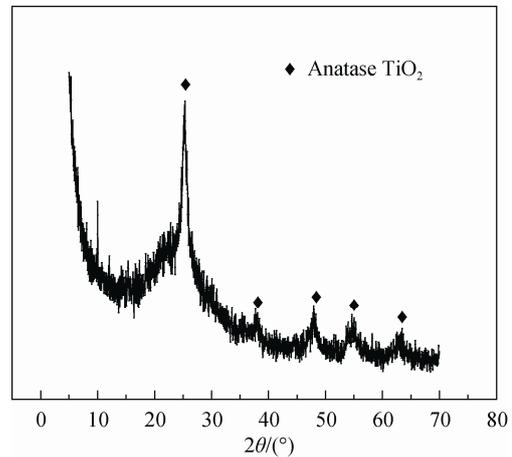
2.1.2 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征 图 3 为 SBA-15 和 xTiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线。表 1 为 SBA-15 和 xTiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品的结构参数。由图 3 可知, 所有样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线均为典型的带有 H1 型滞后环的第四类等温线, 且在相对压力为 0.6~0.8 范围内 N<sub>2</sub> 吸附量有明显的突跃。这是由于具有规则孔道的介孔分子筛所产生的毛细凝聚现象<sup>[13]</sup>, 说明 xTiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品具有介孔结构。与纯 SBA-15 相比, 改性后的 xTiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品的等温线类型和滞后环形状较 SBA-15 无明显变化, 其谱图略向左偏移, 突变点的相对压力  $p/p_0$  略有变化, N<sub>2</sub> 饱和和吸附量有所下降, 且随着 TiO<sub>2</sub> 负载量的增加, N<sub>2</sub> 饱和和吸附量的下降趋势越明显。这是由于 TiO<sub>2</sub> 负载在分子筛 SBA-15 的表面, 使样品的比表面积、孔体积及孔径均有所下降, 壁厚明显增加(见表 1), 可见负载 TiO<sub>2</sub> 的过程对 SBA-15 的骨架结构造成了一定的影响。这与 XRD 结果一致。

2.1.3 FTIR 表征 图 4 为 SBA-15 和 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品焙烧前后的 FTIR 谱。由图 4 可以看出, SBA-15 和 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品均在

1080、800、460 cm<sup>-1</sup> 处出现 3 个强吸收峰, 分别为 SBA-15 骨架中 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰和弯曲振动峰<sup>[14-16]</sup>。通常将 SBA-15



(a) Calcined at 500 °C



(b) Calcined at 600 °C

图 2 不同温度焙烧的 30%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品的大角 XRD 谱  
Fig. 2 Wide angle XRD patterns of 30%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 samples calcined at different temperatures

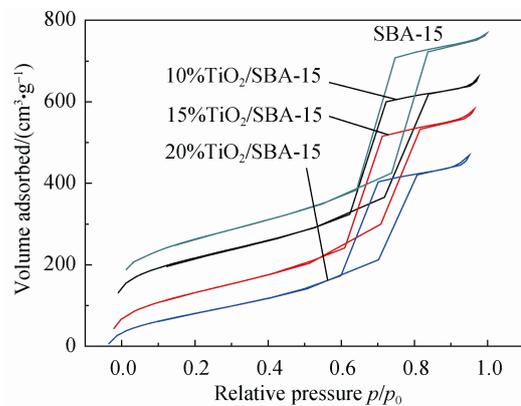
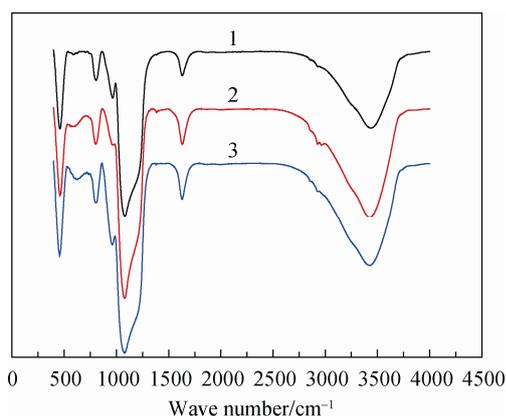


图 3 SBA-15 和 xTiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线  
Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of SBA-15 and xTiO<sub>2</sub>/SBA-15 samples

表 1 SBA-15 和  $x\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  样品的结构参数  
Table 1 Structural parameters of SBA-15 and  $x\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  samples

Sample	Surface area/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Micropore area/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore volume/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Micropore volume/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore size/ nm	Pore wall thickness/ nm
SBA-15	876.35	108.52	1.09	0.057	6.35	5.06
10%TiO <sub>2</sub> /SBA-15	792.32	114.78	0.84	0.046	6.12	5.12
15%TiO <sub>2</sub> /SBA-15	762.97	105.45	0.77	0.042	5.95	5.23
20%TiO <sub>2</sub> /SBA-15	685.20	119.64	0.68	0.036	5.27	5.25

在 962 cm<sup>-1</sup> 处出现的吸收峰归属为 Si—OH 键的特征峰<sup>[17]</sup>, 表明分子筛 SBA-15 表面具有大量的硅羟基, 是 SBA-15 改性的基础。焙烧前的样品 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 在 962 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰几乎消失, 表明钛酸四正丁酯与 SBA-15 表面的 Si—OH 键发生了相互作用, 导致 Si—OH 键断裂; 经 500 °C 焙烧后, 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品在 962 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰又重新出现, 此时该处为 Si—O—Ti 键的吸收峰<sup>[18]</sup>, 表明在焙烧的过程中形成了 Si—O—Ti 键, 即 TiO<sub>2</sub> 成功负载在了分子筛 SBA-15 的表面。



1—SBA-15; 2—15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 before calcinations; 3—15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 after calcinations.

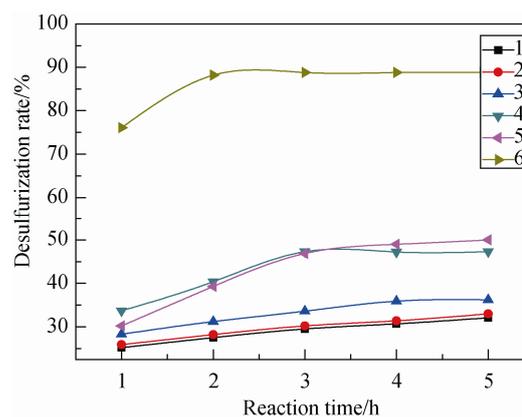
图 4 SBA-15 和 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品焙烧前后的 FTIR 谱  
Fig. 4 FTIR spectra of SBA-15 and 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 samples before and after calcination

## 2.2 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 光催化性能

为考察 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂的光催化性能, 取 50 mL 模拟汽油, 反应温度为 50 °C、O/S 摩尔比为 8.5、油/萃取剂体积比为 1:1, 分别在不同条件下(空白实验、TiO<sub>2</sub>、紫外光、15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15、紫外光+TiO<sub>2</sub>、紫外光+15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15, 其中含有 TiO<sub>2</sub> 的物质的量相同)进行脱硫实验, 其脱硫效果如图 5。

由图 5 可以看出, 在以上 6 种情况下, 体系的脱硫率均随反应时间的延长而增大。加入 TiO<sub>2</sub> 与空白实验的脱硫效果相当, 脱硫率低, 这是因为在无

紫外光的条件下, 半导体光催化剂 TiO<sub>2</sub> 没有光催化作用, 且 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 自身的氧化性不强, 脱硫效果差。单纯的紫外光照射, 体系的脱硫率略有提高, 这是因为紫外光可以促使 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 生成少量具有强氧化性的·OH 自由基<sup>[19]</sup>, 提高了噻吩的氧化作用, 但氧化速率较慢。在无紫外光的照射下, 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 具有一定的脱硫性能, 这是因为 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 本身具有较大的比表面积, 对噻吩有一定的吸附能力。相比于单纯的 TiO<sub>2</sub> 或紫外光, 紫外光+TiO<sub>2</sub> 条件下的脱硫效果较好, 这是因为 TiO<sub>2</sub> 在紫外光的激发下可以产生电子-空穴对, 加快了·OH 自由基的生成, 从而提高了脱硫率, 但由于 TiO<sub>2</sub> 的比表面小, 电子-空穴对容易复合, 脱硫效果不是特别明显。在紫外光+15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 条件下的脱硫效果最好, 这是由于将 TiO<sub>2</sub> 高度分散地负载在 SBA-15 的表面, 能够有效地抑制了电子-空穴对的复合几率, 大幅度增强了 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 的光催化性能<sup>[20-21]</sup>, 从而大大提高了脱硫率。



1—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2—TiO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 3—UV light+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 4—15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 5—UV light+TiO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 6—UV light+15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

图 5 不同条件下脱硫效果的比较  
Fig. 5 Comparison of desulfurization effect under the different conditions

## 2.3 催化剂制备条件对脱硫率的影响

2.3.1 焙烧温度对催化剂脱硫率的影响 取 50 mL

模拟汽油，焙烧时间为 4 h 的 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15，在催化剂用量为 2 g/L、反应温度为 50 °C、反应时间为 120 min、O/S 摩尔比为 8.5、油/萃取剂体积比为 1:1 的条件下，考察焙烧温度对制备的 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂脱硫率的影响，结果见图 6。

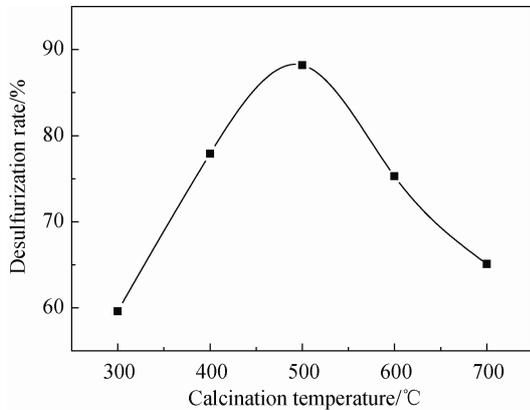


图 6 焙烧温度对制备的 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂脱硫率的影响

Fig. 6 Effect of calcination temperature on desulfurization rate of prepared 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 catalyst

由图 6 可以看出，随着焙烧温度的升高，制备的 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂的脱硫率先升高后降低。500 °C 焙烧的 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂的脱硫率达到最大。焙烧温度较低时，样品中 TiO<sub>2</sub> 呈无定形态，光催化活性低，脱硫率也低。随着温度的升高，TiO<sub>2</sub> 不断地由无定形态转变为锐钛矿晶型，氧空位变多，增加了电子-空穴对的分离时间，提高了光子利用率，从而催化剂的光催化活性不断增强，脱硫率不断增加。结合图 2 可知，当焙烧温度达到 500 °C 时，TiO<sub>2</sub> 全部转变为锐钛矿晶型，此时 TiO<sub>2</sub> 的光催化活性最强，脱硫率也最高。当高于 600 °C 时，随着温度的升高，锐钛矿晶型逐渐向金红石晶型转变，脱硫率也开始下降，这是因为金红石晶型是稳定的晶型，晶体缺陷少，氧空位少，光催化活性比锐钛矿晶型弱。因此，光催化剂样品的最佳焙烧温度为 500 °C。

2.3.2 焙烧时间对催化剂脱硫率的影响 取 50 mL 模拟汽油，焙烧温度为 500 °C 的 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15，在催化剂用量为 2 g/L、反应温度为 50 °C、反应时间为 120 min、O/S 摩尔比为 8.5、油/萃取剂体积比为 1:1 的条件下，考察焙烧时间对催化剂脱硫率的影响，结果见图 7。

由图 7 可以看出，随着焙烧时间的延长，制备的 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂的脱硫率不断增大，当

焙烧时间为 4 h 时，15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂的脱硫率达到最大，继续延长焙烧时间，脱硫率基本不变。这是因为当焙烧时间小于 4 h 时，钛酸正四丁酯未完全分解，随着焙烧时间的延长，不断地分解生成 TiO<sub>2</sub>，光催化活性组分数量不断增加，脱硫率也随之增大。当焙烧时间大于 4 h 时，钛酸正四丁酯已经完全分解，此时再延长焙烧时间，样品中的催化活性组分数量不再增加，光催化活性也不再提高，反应的脱硫率无明显变化。所以光催化剂样品的适宜的焙烧时间为 4 h。

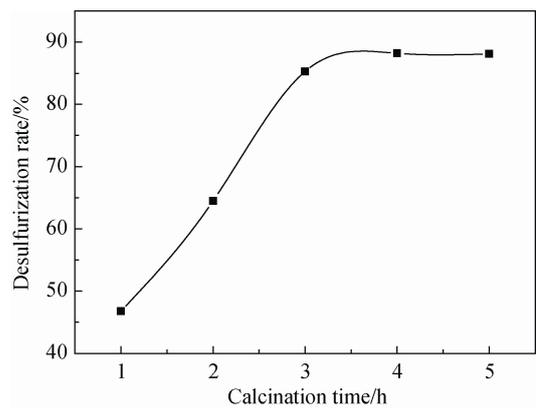


图 7 焙烧时间对制备的 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂脱硫率的影响

Fig. 7 Effect of calcination time on desulfurization rate of prepared 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 catalyst

2.3.3 TiO<sub>2</sub> 负载量对催化剂脱硫率的影响 取 50 mL 模拟汽油，焙烧温度为 500 °C、焙烧时间为 4 h 的 TiO<sub>2</sub>/SBA-15，在催化剂用量为 2 g/L、反应温度为 50 °C、反应时间为 120 min、O/S 摩尔比为 8.5、油/萃取剂体积比为 1:1 的条件下，考察 TiO<sub>2</sub> 负载量对催化剂脱硫率的影响，结果见图 8。

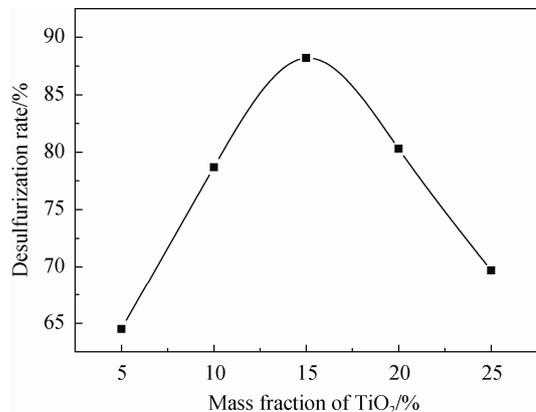


图 8 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 中 TiO<sub>2</sub> 负载量对脱硫率的影响  
Fig. 8 Effect of loading amount of TiO<sub>2</sub> in TiO<sub>2</sub>/SBA-15 sample on desulfurization rate

由图 8 可以看出,随着 TiO<sub>2</sub> 负载量的增加,反应的脱硫率呈先上升后下降,当 TiO<sub>2</sub> 负载量为 15% 时, 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品的脱硫率达到最大。当 TiO<sub>2</sub> 的负载量较小时,光催化活性组分数量较少,光子利用率低,反应所需的化学能不足,脱硫率较小。增加 TiO<sub>2</sub> 的负载量,会增加光子产率,有利于电子的转移,脱硫率也随着提高。但 TiO<sub>2</sub> 的负载量超过 20% 时, TiO<sub>2</sub>/SBA-15 样品中的 TiO<sub>2</sub> 易在分子筛 SBA-15 表面聚集,阻塞了分子筛的孔道, SBA-15 的结构也因此遭到了一定的破坏;同时会产生光散射,影响 TiO<sub>2</sub> 的光诱导,不利于 TiO<sub>2</sub> 对紫外光的吸收,脱硫率也随之降低。所以样品的最佳的 TiO<sub>2</sub> 负载量为 15%。

#### 2.4 催化剂的重复使用性能

为考察催化剂的重复使用性能,将反应结束后的 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂抽滤,再经水洗、烘干后置于马弗炉中于 500 °C 焙烧 4h,以模拟汽油为原料,在最佳条件下置于脱硫反应中,重复使用 6 次,实验结果见图 9。

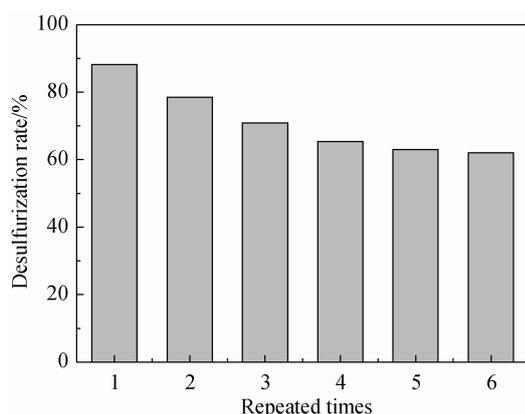


图 9 催化剂重复使用次数对脱硫率的影响

Fig. 9 Effect of repeated times of catalyst on desulfurization rate

由图 9 可以看出,催化剂在重复使用的过程中,其脱硫率呈下降趋势,这是由于在催化剂再生的过程中,会造成部分活性组分流失,脱硫率有所降低。但 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂重复使用 6 次,脱硫率仍可达到 62.1%,可见该催化剂具有良好的回收再生性能。

### 3 结论

1) 以 SBA-15 为载体,钛酸正四丁酯为钛源,采用浸渍法制备了 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂。当 TiO<sub>2</sub> 负载量小于 20% 时, TiO<sub>2</sub>/SBA-15 能够很好地保留

SBA-15 分子筛的六方介孔结构。

2) 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂在模拟汽油光催化氧化脱硫的反应中具有很好的光催化活性。最佳的催化剂制备条件:焙烧温度为 500 °C、焙烧时间为 4h、TiO<sub>2</sub> 负载量为 15%,模拟汽油的最高脱硫率为 88.2%。

3) 15%TiO<sub>2</sub>/SBA-15 催化剂具有良好的回收再生性能,在最佳条件下用于模拟汽油的光催化氧化脱硫实验,重复使用 6 次,脱硫率仍可达到 62.1%。

#### 参考文献:

- [1] 陈兰菊,郭绍辉,赵地顺.催化裂化汽油中特征硫化物噻吩的催化氧化脱硫[J].化工学报,2007,58(3):652-655.  
CHEN Lanju, GUO Shaohui, ZHAO Dishun. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2007, 58(3): 652-655.
- [2] ANIA X O, BANDOSZ T J. Metal-loaded polystyrene-based activated carbons as dibenzothiophene removal media via reactive adsorption[J]. Carbon, 2006, 44(12): 2404-2412.
- [3] MA X, SUN L, SONG C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications[J]. Catal Today, 2002, 77(1): 107-116.
- [4] JIA Y, LI G, NING G. Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under mild and solvent free conditions[J]. Fuel Process Technol, 2011, 92(1): 106-111.
- [5] ZHANG J, ZHAO D, WANG J, et al. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophene using TiO<sub>2</sub>/bamboo charcoal[J]. J Mater Sci, 2009, 44(12): 3112-3117.
- [6] KACHINA A, PREIS S, KALLAS J. Catalytic TiO<sub>2</sub> oxidation of ethanethiol for environmentally benign air pollution control of sulphur compounds[J]. Environ Chem Lett, 2006, 4(2): 107-110.
- [7] 郭鹏. TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 复合光催化剂的制备及性能研究[D].大连理工大学,2010.  
GUO Peng. Study on the preparation and performance of TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 Composite photocatalyst (in Chinese, dissertation), Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [8] ZHANG J, ZHAO D, YANG L, et al. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophene using TS-1[J]. Chem Eng J, 2010, 156(3): 528-531.
- [9] 纪桂杰,张耀兵,付宁宁,等. Mn/Al-SBA-15 的制备及吸附脱硫性能[J].燃料化学学报,2015,43(4):449-455.  
JI Guijie, ZHANG Yaobing, FU Ningning, et al. J Fuel Chem Technol (in Chinese), 2015, 43(4): 449-455.
- [10] ZHAO D Y, FENG J L, HUO Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279(5350): 548-552.
- [11] 吴淑杰,黄家辉,吴通好,等. Al-SBA-15 介孔分子筛的合成、表征及其在苯酚叔丁基化反应中的催化性能[J].催化学报,2006,27(1):9-14.  
WU Shujie, HUANG Jiahui, WU Tonghao, et al. Chin J Catal (in Chinese), 2006, 27(1): 9-14.
- [12] 王会香,姜东,吴东,等.负载型 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 的制备及其光催化还原 CO<sub>2</sub> 性能[J].化学学报,2012,70(23):2412-2418.  
WANG Huixiang, JIANG Dong, WU Dong, et al. Acta Chim Sin (in

- Chinese), 2012, 70(23): 2412–2418.
- [13] 陈杨英, 韩秀文, 包信和. W-SBA-15介孔分子筛的直接合成及其对环己烯环氧化反应的催化性能[J]. 催化学报, 2005, 26(5): 412–416.  
CHEN Yangying, HAN Xiuwen, BAO Xinhe, et al. Chin J Catal (in Chinese), 2005, 26(5): 412–416.
- [14] YANG J, ZHANG J, ZHU L, et al. Synthesis of nano titania particles embedded in mesoporous SBA-15: characterization and photocatalytic activity [J]. J Hazard Mater, 2006, 137(2): 952–958.
- [15] QIAO W T, ZHOU G W, ZHANG X T, et al. Preparation and photocatalytic activity of highly ordered mesoporous TiO<sub>2</sub>-SBA-15[J]. Mater Sci Eng C, 2009, 29: 1498–1502.
- [16] 张书翠, 姜东, 唐涛, 等. 高分散 TiO<sub>2</sub>/SBA-15 的制备及光催化性能[J]. 物理化学学报, 2010, 26(5): 1330–1336.  
ZHANG Shucui, JIANG Dong, TANG Tao, et al. Acta Phys-Chim Sin (in Chinese), 2010, 26(5): 1330–1336.
- [17] SAHOO B K, DE S, MEIKAP B C. Improvement of grinding characteristics of Indian coal by micro-wave pre-treatment[J]. Fuel Process Technol, 2011, 92: 1920–1928.
- [18] ARONSON B J, BLANFORD C F, STEIN A. Solution-phase grafting of titanium dioxide onto the pore surface of mesoporous silicates:65 synthesis and structural characterization[J]. Chem Mater, 1997, 9(12): 2842–2851.
- [19] ZHU W, XU Y, LI H, et al. Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by amorphous TiO<sub>2</sub> in ionic liquid[J]. Korean J Chem Eng, 2014, 31(2): 211–217.
- [20] VU T H T, NGUYEN T T T, NGUYEN P H T, et al. Fabrication of photocatalytic composite of multi-walled carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub> and its application for desulfurization of diesel[J]. Mater Res Bull, 2012, 47(2): 308–314.
- [21] YANG H, LIN H, CHIEN Y, et al. Mesoporous TiO<sub>2</sub>/SBA-15, and Cu/TiO<sub>2</sub>/SBA-15 composite photocatalysts for photoreduction of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. Catal Lett, 2009, 131(3/4): 381–387.