第 49 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 3
2021 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200380

TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 光催化氧化脱硫催化剂

杨丽娜[1]，张　熙[1]，郭永成[2]，崔莉程[3]，李　剑[1]

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院，辽宁 抚顺 113001；2. 中国石油抚顺石化分公司洗涤剂化工厂，辽宁 抚顺 113001；
3. 中国石油辽阳石化公司，辽宁 辽阳 111003)

摘　要：为了提高 TiO_2 的光催化氧化脱硫(PODS)活性，利用负载和复合的协同作用，将 TiO_2 与 *g*-C_3N_4 复合，并负载于双介孔二氧化硅(BMMS)上，制备了 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS。以含二苯并噻吩(DBT)的十二烷溶液为模拟油，评价了催化剂的催化性能；优化了反应条件并提出了催化反应机理。结果表明：TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 具有明显的双介孔结构，TiO_2 与 *g*-C_3N_4 已实现复合并负载于 BMMS 上，TiO_2–*g*-C_3N_4 活性组分在载体上分散良好，与单一 TiO_2 相比对光的吸收能力增强，催化活性有明显提高，优化后的反应条件为，催化剂用量 3% (质量分数)，O/S 摩尔比为 10:1，萃取剂与模拟油体积比为 1:1，此时脱硫率可达 96.6%，且重复使用 8 次后脱硫率仍保持 85%以上，PODS 过程中的主要活性中间物种是·O_2^-和 h^+。

关键词：光催化氧化脱硫；二氧化钛；氮化碳；双介孔分子筛；复合；负载
中图分类号：TQ 174.75　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)03–0528–09
网络出版时间：2021–01–21



TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS Photocatalytic Oxidation Desulfurization Catalyst

YANG Lina[1], *ZHANG Xi*[1], *GUO Yongcheng*[2], *CUI Licheng*[3], *LI Jian*[1]

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning, China;
2. Washing Plant, PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113001, Liaoning, China; 3. Petrochina Liaoyang Petrochemical Company, Liaoyang 111003, China)

Abstract: In order to improve the photocatalytic oxidative desulfurization (PODS) activity of TiO_2, a composite of TiO_2 and *g*-C_3N_4 was supported on bimodal mesoporous silica (BMMS) to synthesize TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS. The dodecane solution of dibenzothiophene (DBT) was used as a simulated oil to evaluate the catalytic performance of the samples. The reaction conditions were optimized and the catalytic reaction mechanism was proposed. The results show that TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS has a bimodal mesoporous structure. As an active composite, TiO_2–*g*-C_3N_4 can be dispersed on BMMS. Compared to pure TiO_2, the light absorption ability of TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS is enhanced and the catalytic activity is improved. The desulfurization rate of TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS obtained under optimized reaction conditions (*i.e.*, the catalyst amount of 3% (in mass fraction), the molar ratio of O:S of 10:1, and the volume ratio of solvent to oil of 1:1) can reach 96.6%, and the desulfurization rate remains more than 85% after 8-run repeated reactions. The main active species in the PODS process are ·O_2^- and h^+.

Keywords: photocatalytic oxidative desulfurization; titanium dioxide;graphitic carbon nitride; bimodal mesoporous molecular sieve; composites; loading

光催化氧化脱硫技术(PODS)主要是利用光及催化剂，促进石油中的含硫化合物尤其是苯并噻吩、二苯并噻吩及其衍生物等发生氧化反应，生成极性较强的物质，然后利用萃取或吸附等分离手段将硫化物脱除[1]。与传统的氧化脱硫相比，PODS 的反应条件更温和、脱硫率更高。TiO_2 是典型的光催化氧化脱硫催化剂，但纯 TiO_2 的比表面积较低，只吸收紫外光，且禁带宽度较宽，受激发后产生的光生

收稿日期：2020–05–28。　修订日期：2020–08–07。
基金项目：辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划项目(LJQ2015062)；辽宁省科学技术厅项目(20170540585)；辽宁省教育厅项目(L2015296，L2016018)；抚顺市科技计划项目(FSKJHT201376)。
第一作者：杨丽娜(1976—)，女，博士，教授。
通信作者：李　剑(1974—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–05–28.　**Revised date:** 2020–08–07.
First author: YANG Lina (1976–), female, Ph.D., Professor.
E-mail: yanglnzg@163.com
Correspondent author: LI Jian (1974–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: jlqdsd@163.com

电子–空穴容易复合，因此其 PODS 催化活性有待进一步提高。

负载和复合均是有效提高 TiO_2 光催化活性的方法，将 TiO_2 负载到具有高表面积和较大孔径的介孔分子筛上，不但提高了活性组分的分散度，还减小了反应的扩散阻力[2]，可以有效提高其催化活性。这方面已报道的催化剂包括具有微介孔结构的 TS-1、TS-2[3]、双介孔的 TiO_2/BMMS[4]、介孔的 Ti–MCM-41 和 OTS–Ti–MCM-41 等[5]。不同半导体的禁带宽度不同，将 TiO_2 与合适的半导体复合，可以形成能级交错[6–8]，提高电子–空穴的分离效果，有效地扩展其光响应范围，从而提高其光催化活性。这方面已有报道的催化剂包括石墨烯–TiO_2[9]，CeO_2–TiO_2[10]和 WO_3–TiO_2/SBA-15[11]等。

虽然两种方法都是有效的，但是单一方法对催化活性的提升是有限的。为了进一步提高 TiO_2 的催化活性，本研究以双介孔二氧化硅(BMMS)为载体，TiO_2/g-C_3N_4 为活性组分，制备 TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 光催化剂。BMMS 具有两套独立且尺寸不同的介孔孔道，大介孔可以减小反应物及中间体的扩散阻力，小介孔可以提供高的比表面积，有利于提高活性组分的分散度，从而提高催化剂的活性[12–14]。g-C_3N_4 是一种可见光敏感的半导体材料，禁带宽度为 2.70 eV[15]，与无定形 TiO_2 复合后，可以拓宽其吸光范围，促进其电子–空穴的有效分离[16]。该催化剂充分利用了复合型催化活性组分的光学性能优势及 BMMS 双介孔载体的孔道优势，可以充分提高催化剂的活性。

1　实验

1.1　材料

钛酸丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)、无水乙醇(C_2H_6O)、三聚氰胺($C_3H_6N_6$)、模板剂三嵌段共聚物、聚环氧乙烷–聚环氧丙烷–聚环氧乙烷三嵌段共聚物(P123)、聚丙二醇与环氧乙烷的加聚物(F127)均为分析纯。二苯并噻吩(DBT，98%)、正硅酸四乙酯($C_8H_{20}O_4Si$；TEOS)、十二烷、无水甲醇(CH_3OH)、双氧水(H_2O_2，30%)、对苯醌($C_6H_4O_2$；p-BQ)、异丙醇(C_3H_8O；IPA)、乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$；EDTA-2Na)。去离子水：实验室自制。

1.2　样品制备

TiO_2 制备：取 0.47 g 钛酸丁酯加到 1.77 g 无水乙醇中，搅拌下逐滴加入 0.10 g 去离子水，直至乙醇中有白色絮状沉淀形成，继续搅拌 1 h 后于室温陈化 24 h，然后在 40 ℃搅拌至无水乙醇蒸干，于 100 ℃干燥 10 h 后得到无定形 TiO_2。

g-C_3N_4 制备：采用煅烧法，以三聚氰氨为氮源，制备 g-C_3N_4，具体过程参照文献[17]。

BMMS 制备：采用溶胶–凝胶法，以 P123 和 F127 为模板，TEOS 为硅源，经过反应、晶化和焙烧制备 BMMS，具体过程参照文献[18]。

TiO_2/BMMS 制备：在 TiO_2 的制备过程中，在加去离子水前加入一定质量的 BMMS，经水解、沉淀、陈化和干燥后得到 TiO_2/BMMS (Ti 与 Si 的摩尔比 7:200，Si 根据 TEOS 中 Si 的含量计算)。

g-C_3N_4/BMMS 制备：按 Si:C_3N_4 摩尔比 200:10，在 BMMS 合成过程中，晶化前加入三聚氰氨，经过晶化、干燥和焙烧后得到 g-C_3N_4/BMMS。

TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 制备：将 g-C_3N_4/BMMS 分散于 40 mL 乙醇中，加入未进行陈化的无定形 TiO_2，搅拌 0.5 h，室温下陈化 24 h 后 100 ℃干燥 10 h，制得 TiO_2–g-C_3N_4/BMMS。

1.3　样品表征

用 D/max-IIIA 型 X 射线衍射仪分析产物物相组成，测试条件：Cu 靶，管电压 40 kV，管电流电流 100 mA。用 ASAP 2010 型物理吸附仪分析物相孔道结构。用 SU 8000 型扫描电子显微镜分析产物形貌，测试条件：加速电压 0.3~3.0 eV。用 JEOL JEM-2010CX 型射透电子显微镜分析物质形貌。用 WQF 510 型 Fourier 变换红外光谱仪分析物质组成，测试条件：KBr 压片法，波长扫描范围 4 000~400 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}。用 Cary 2450 型紫外-可见光谱仪分析物质吸光度，测试条件：参比物质硫酸钡，扫描波长 200~800 nm，谱带 0.1~5.0 nm。用 X 射线光电子能谱仪分析物质价带、导带数值，测试条件：Al·K_α X 射线源，500 μm 射线点。

1.4　PODS 实验

取 10 mL 硫含量为 200 mg/L 的模拟油，按一定的剂油体积比、催化剂用量(催化剂与模拟油的质量百分比)和 O/S 摩尔比加入无水甲醇萃取剂、催化剂和 30% H_2O_2 进行搅拌，暗光反应 30 min 后，在钨灯照射下反应 100 min，每隔 20 min 取样 1 次。在 WK–2D 型微库仑仪上测定样品硫含量，积分电阻为 400 Ω，偏压为 130~150 mV，炉温稳定段最终温度为 650 ℃，气化段最终温度为 750 ℃，燃烧段最终温度为 850 ℃，O_2 流量为 180 mL/min，N_2 流量为 250 mL/min，脱硫率 η 按式(1)计算：

$$\eta=(1-\frac{C_t}{C_0})\times100\% \quad (1)$$

式中：C_0 为扣除暗光反应的原料硫含量，mg/L；C_t 为反应后样品的硫含量，mg/L。

1.5 自由基捕获

取 3 份模拟油，各自加入 1 mmol/L 对苯醌(*p*-BQ)、异丙醇(IPA)和乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)分别对·O^{2-}，·OH 和 h^+自由基进行捕获。反应条件：剂油（萃取剂和原油）体积比为 1:1，催化剂用量为 3%，O/S 摩尔比为 10:1，光催化反应时间为 100 min。

1.6 重复使用

催化剂使用后，将反应后的催化剂用无水乙醇洗涤、抽滤后于 100 ℃干燥 12 h 以上，将干燥后的光催化剂重复用于 PODS。

2 结果与讨论

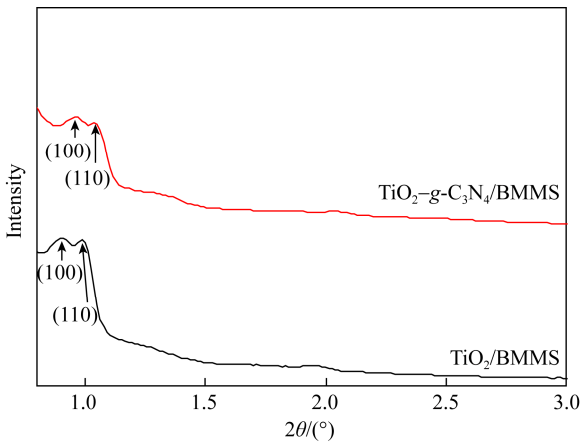
2.1 物相和显微结构分析

图 1 为催化剂的小角及大角 XRD 谱。由图 1a 可以看出，TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 和 TiO_2/BMMS 在 2θ=0.8°~1.0°的范围内均出现了归属于二维六方 SBA–15 的(100)晶面和体心立方的 SBA–16 的(110)晶面的特征峰，表明催化剂保留了 BMMS 的长程有序的介孔结构。图 1b 中 TiO_2/BMMS 和 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 在 2θ=22.5°处出现的明显宽峰，与 BMMS 的无定形 SiO_2 结构有关[19]。TiO_2 是无定形的，因此没有明显特征峰，*g*-C_3N_4 的 2θ=13.5°和 27.5°的特征峰分别对应其(100)和(002)晶面[20–21]。TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 中没有出现明显的 *g*-C_3N_4 衍射峰，表明活性组分分散度较好。

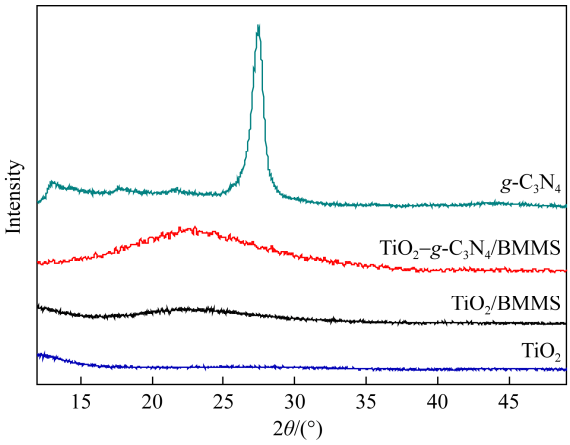
图 2 为 BMMS，TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 和 TiO_2/BMMS 的 N_2 吸附–脱附等温线，图 2 中样品等温线均属于国际 IUPAC 中的 IV 型等温线，表明 3 种催化剂均具有典型介孔结构；在 P/P_0=0.40~0.55 和 0.55~0.70 时，分别出现 H_1 型和 H_2 型滞后环，表明催化剂存在 2 种介孔孔道，这与 XRD 表征结果一致。

图 3 为样品的孔径分布结果，与 BMMS 相比，TiO_2/BMMS 和 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 保持了双介孔孔径分布，但是负载活性组分后催化剂的孔径集中分布点均向小孔径方向移动，而且 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 更明显。

表 1 为样品的孔道结构数据。由表 1 可以看出，负载后催化剂的比表面积均明显高于 TiO_2，比表面积、孔容和孔径的变化规律是一样的，BMMS>TiO_2/BMMS>TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS。



(a) Small angle



(b) Large angle

图 1 不同物质的小角和大角 XRD 谱

Fig. 1 Small and large angle XRD of different substances

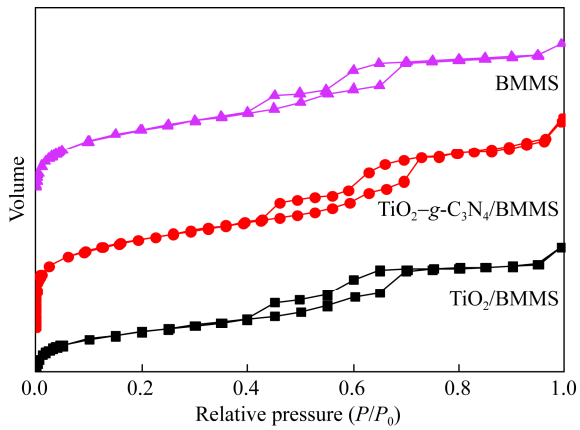


图 2 BMMS，TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 和 TiO_2/BMMS 的 N_2 吸附–脱附等温线

Fig. 2 N_2 adsorption desorption isotherms of BMMS, TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS and TiO_2/BMMS

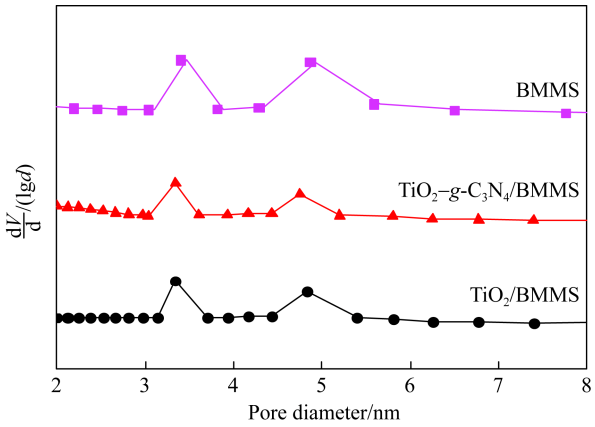


图 3　BMMS, TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 和 TiO_2/BMMS 的孔径分布曲线

Fig. 3　Aperture distribution of BMMS, TiO_2–g-C_3N_4/BMMS and TiO_2/BMMS

表 1　样品的孔结构物理参数

Table 1　Physical pore structure parameters of samples

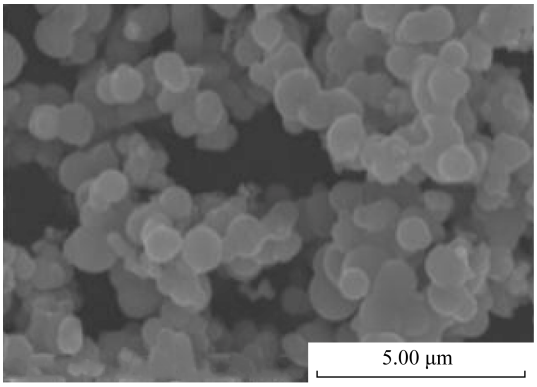
Sample	Specific surface area/($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Most probable pore diameter/ nm	
TiO_2	285.9			
BMMS	753.3	0.77	3.37	4.86
TiO_2/BMMS	565.7	0.41	3.34	4.83
TiO_2–g-C_3N_4/BMMS	385.5	0.39	3.25	4.74

图 4 为 TiO_2、BMMS 和 TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 的 SEM 照片。由图 4 可以看出，TiO_2 为球状颗粒，BMMS 为规则的麦穗状，TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 除基本保持原有的 BMMS 麦穗状外，周围存在零散的球状颗粒 TiO_2 和片状 g-C_3N_4。图 5 为 TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 的 EDS 结果。由图 5 可以看出，样品中包含 Ti、Si、O、C、N 5 种元素，表明 TiO_2–g-C_3N_4 已引入到催化剂中。

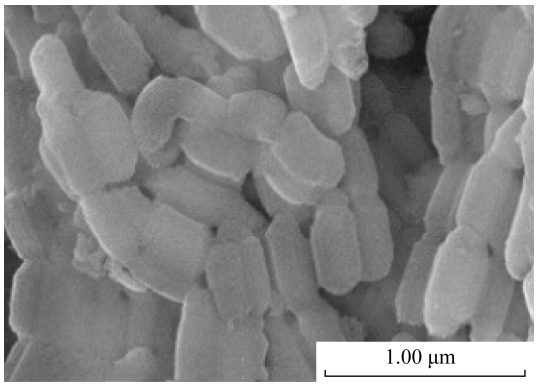
图 6 为 TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 的 TEM 照片。由图 6 可以看出，TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 中有共存的二维六方排列和立方排列的介孔孔道，前者孔径约为 3.0 nm，后者孔径约为 5.0 nm，与 N_2 吸附–脱附结果一致。

2.2　物质吸收光谱和 X 射线光电子能谱分析

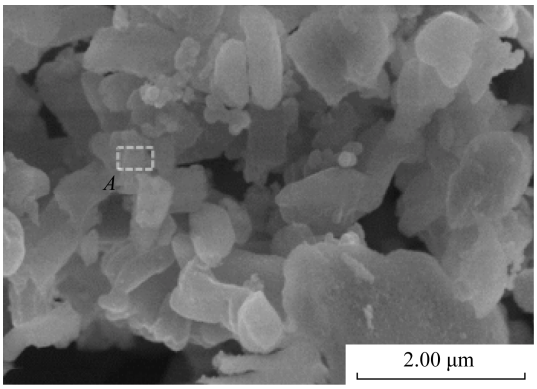
图 7 为 g-C_3N_4、g-C_3N_4/BMMS、TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 和 TiO_2 的 FTIR 表征结果。由图 7 可以看出，在 810 cm^{-1}，885 cm^{-1} 和 1206~1645 cm^{-1} 处吸收峰均为 g-C_3N_4 的特征峰，分别对应其三嗪环骨架振动，杂环 C—N 和 C═N 伸缩振动[22]；463、968 cm^{-1} 和 1 070 cm^{-1} 处分别为 BMMS 的 Si—OH 伸缩振动吸收峰、Si—O 伸缩振动峰和 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰；在 420~650 cm^{-1}，1 096~1 235 cm^{-1} 和 1 377 cm^{-1} 附近分别为 TiO_2 的 Ti—O—Ti 伸缩振动特征峰、O—Ti—O 晶格峰[23]和 Ti—OH 吸收峰，1 635 cm^{-1} 附近的吸收峰可能源自 TiO_2 表面吸附水分子的—OH 弯曲振动[24]。g-C_3N_4/BMMS 中出现了明显的 g-C_3N_4 及 BMMS 特征峰；将 TiO_2 引入后，TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 中没有出现明显的 g-C_3N_4 和 TiO_2 的特征峰，这是因为在活性组分负载量不变的情况下 g-C_3N_4 和 TiO_2 含量减少了。



(a) TiO_2



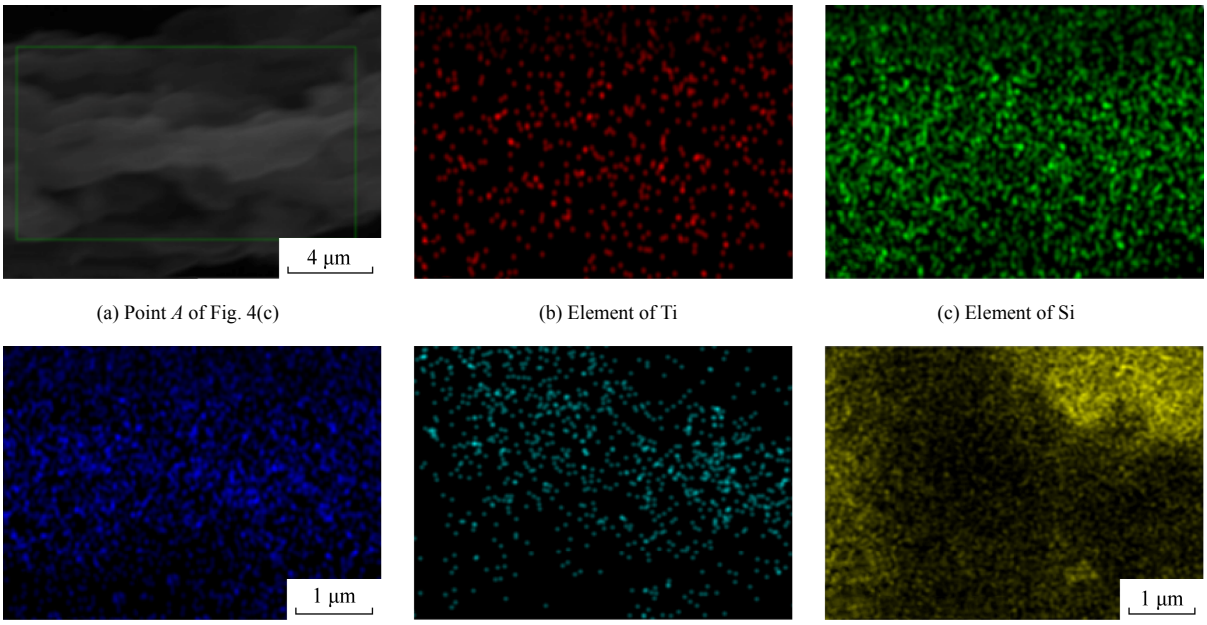
(b) BMMS



(c) TiO_2–g-C_3N_4/BMMS

图 4　不同物质的 SEM 照片

Fig. 4　SEM photograph of different substances



(a) Point *A* of Fig. 4(c) (b) Element of Ti (c) Element of Si

(d) Element of O (e) Element of Ni (f) Element of C

图 5 图 4c 中 *A* 点的 EDS 能谱

Fig. 5 EDS spectrum of point *A* in Fig. 4(c)

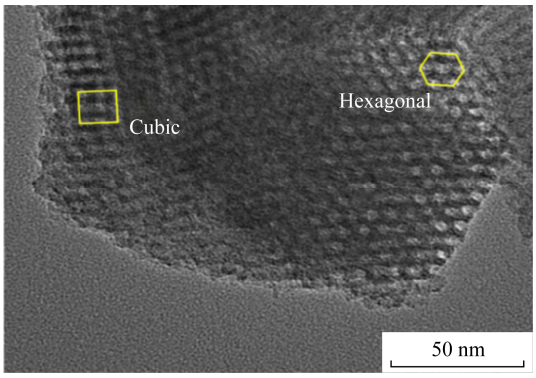


图 6 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 的 TEM 照片

Fig. 6 TEM photograph of TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS

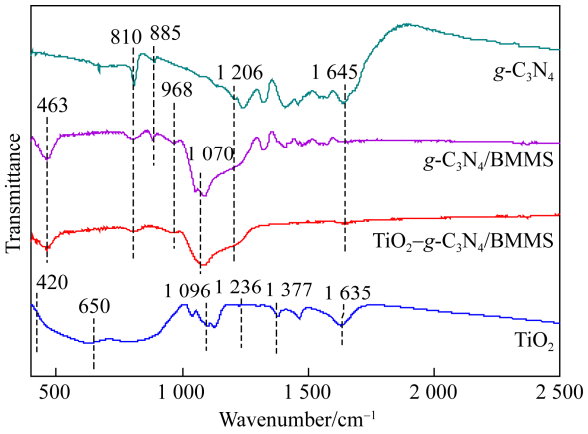


图 7 *g*-C_3N_4, *g*-C_3N_4/BMMS, TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 和 TiO_2 的 FTIR 光谱

Fig. 7 FTIR of *g*-C_3N_4, *g*-C_3N_4/BMMS, TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS and TiO_2

图 8 为 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS、TiO_2/BMMS 和 TiO_2 的 UV–vis 曲线。由图 8 可以看出，样品均有较高的吸光度。当 TiO_2 负载到 BMMS 后，紫外光吸光度增加，吸收边缘红移，该结果与文献[25]一致，这种变化在 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 中更加明显。

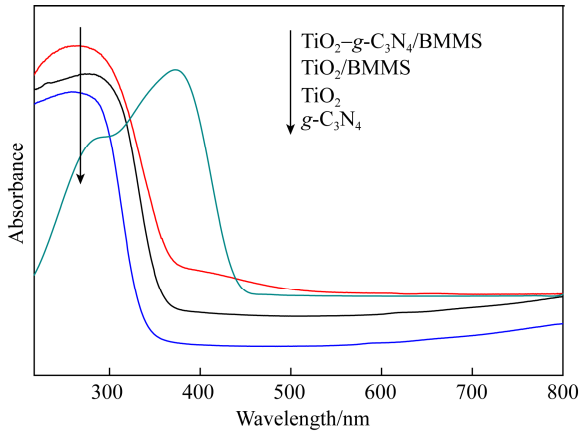


图 8 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS、TiO_2/BMMS、TiO_2 和 *g*-C_3N_4 的 UV–vis DRS

Fig. 8 UV–vis DRS of TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS, TiO_2/BMMS, TiO_2 and *g*-C_3N_4

图 9 为 TiO_2 和 *g*-C_3N_4 $(\alpha hv)^{1/n}$ 和 hv 关系曲线。由图 9 可以看出，根据式(2)得到 2 种半导体的带隙能量分别为 3.20 eV 和 2.80 eV。

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \tag{2}$$

式中：α、h、v、E_g 和 A 分别为光吸收系数、*Planck* 常数、光频率，能带隙和常数；n 为半导体系数(TiO_2 为直接型[26]半导体，n=1/2；g-C_3N_4 为间接型[27]半导体，n=2)。

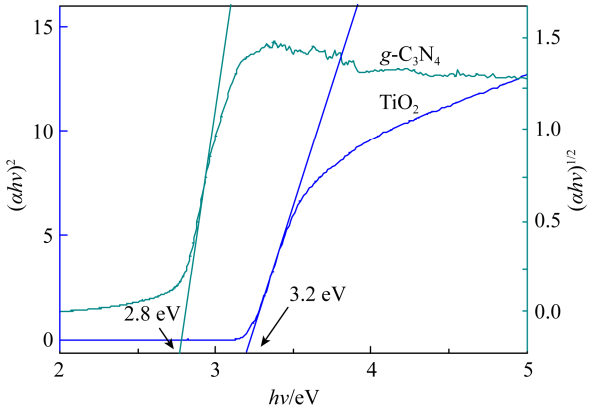


图 9　TiO_2 和 g-C_3N_4 的$(\alpha hv)^n$ 与 hv 关系曲线

Fig. 9　TiO_2 and g-C_3N_4 plots of $(\alpha hv)^n$ *vs* (hv)

根据价带导带吸收经验公式(3)和公式(4)以及图 10 中 TiO_2 和 g-C_3N_4 的 Eg 进行计算，得到 TiO_2 和 g-C_3N_4 的导带值(E_{CB})为–0.30 eV 和–1.17 eV；价带值(E_{VB})为 2.90 eV 和 1.63 eV。

图 10 为 TiO_2 和 g-C_3N_4 的 VB–XPS 分析曲线。由图 10 可以看出，2 种半导体的 E_{VB} 值为 2.90 eV 和 1.64 eV，与式(3)和式(4)计算结果基本一致。

$$E_{CB} = \chi - E_C - \frac{1}{2}E_g \tag{3}$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \tag{4}$$

式中：χ 为半导体内各原子绝对负电性几何平均值；E_C 为相对标准电极常数值，E_C=4.5 eV。

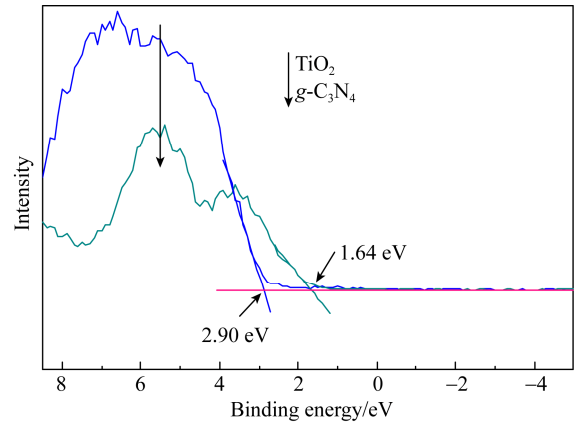


图 10　TiO_2 和 g-C_3N_4 的 VB–XPS

Fig. 10　Valence-band XPS of TiO_2 and g-C_3N_4

2.3　催化剂活性对比

在催化剂用量 3%、O/S 摩尔比 10:1、剂油体积比为 1:1 条件下，对比催化剂的活性，结果如图 11 所示。由图 11 可以看出，以 TiO_2 为催化剂时，脱硫率只有 65%，而负载后 TiO_2/BMMS 的脱硫率达到了 80%，这是因为具有双介孔结构的载体表面积高，孔径较大，有利于提高催化剂活性。由图 11 还可以看出，以 TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 为催化剂时，其脱硫率达到 96.6%，比 TiO_2/BMMS 和 g-C_3N_4/BMMS 都要高，表明 TiO_2 与 g-C_3N_4 的复合进一步提高了催化剂的活性，这是负载与复合协同作用的结果。

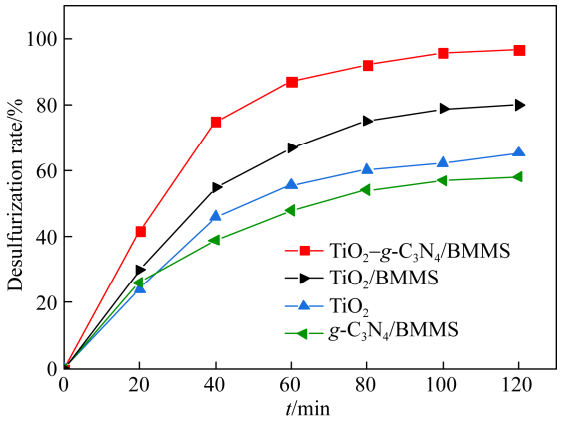
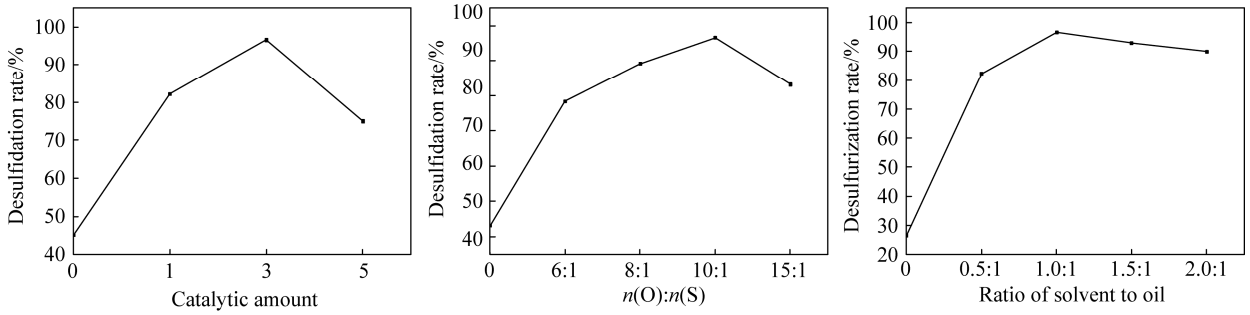


图 11　催化剂活性对比

Fig. 11　Comparison of catalytic activities of catalysts

2.4　反应条件优化

以催化剂用量 3%，O/S 摩尔比 10:1，剂油体积比为 1:1 为基本条件，利用单因素考察各反应条件对脱硫的影响，结果见图 12。由图 12a 中可以看出，随着催化剂用量增加，催化活性位数量增加，脱硫率增加，但催化剂用量过大时，液体中催化剂可能出现团聚，降低光的透过率[28]，从而使脱硫率下降。由图 12b 可见，O/S 摩尔比小时，H_2O_2 分解产生活性中间物种少[29]，氧化剂用量不足，脱硫率低；反之当 H_2O_2 含量过多时，H_2O_2 占据了活性位，阻碍了 DBT 与催化剂活性中心的接触[30]，使脱硫率下降。由图 12c 可见，当剂油体积比小于 1:1 时，剂油体积比增加，利于 DBT 极性产物的萃取，但当剂油体积比大于 1:1 时，反应过程中催化剂主要分散于萃取剂，而 PODS 主要发生在萃取剂与模拟油相界面处，因此减少了催化剂与模拟油的接触几率，不能保证 PODS 反应的有效发生，从而使脱硫率降低。优化后的反应条件为：催化剂用量为 3%，O/S 摩比为 10:1，剂油体积比为 1:1。



(a) Catalytic Amount (b) Mole ratio (c) Ratio of extractive agent to the crude

n—Mole.

图 12 不同反应条件的影响

Fig. 12 Influences of different reactions parameters

2.5 催化剂的重复使用性

在催化剂用量 3%、O/S 摩尔比 10:1、剂油体积比为 1:1 条件下，对 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 进行重复使用结果见图 13。由图 13 可以看出，催化剂重复使用 8 次后，脱硫率略有下降，但脱硫率仍为 88.6%，表明 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 催化剂具有良好的稳定性。在催化剂重复使用过程中，其活性下降可能与反应过程中反应物、中间产物、最终产物和其他含硫化合物等在光催化剂近表面发生吸附，对孔道进行覆盖，导致催化剂活性位失活，脱硫率下降[31]。

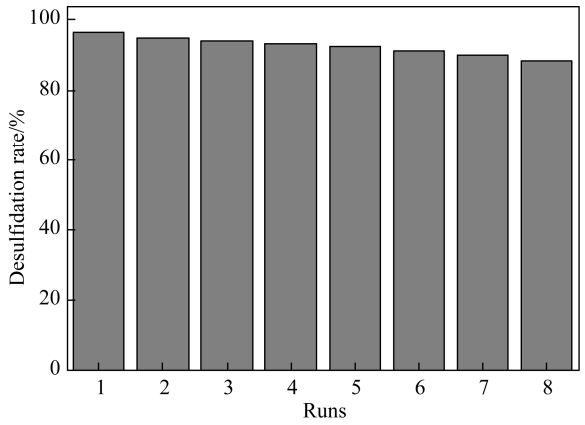


图 13 TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS 的重复使用性能

Fig. 13 Reused performance of TiO_2–*g*-C_3N_4/BMMS

2.6 催化反应机理

在 PODS 反应过程中，利用 *p*-BQ 和 IPA 分别捕获双氧水光照分解成水和氧气与电子结合形成的超氧自由基($\cdot O_2^-$)和羟基自由基(·OH)并利用 EDT–2Na 捕获空穴(h^+)活性中间物种，结果如图 14 所示。当不加捕获剂时，脱硫率为 96.6%，加入捕获剂后，脱硫率大小依次为 No scavenger，IPA，*p*-BQ，EDTA-2Na，加入 IPA 对反应体系的脱硫效果影响较小，可见·OH 自由基在 PODS 反映过程中没有发挥主导作用，而加入 *p*-BQ 和 EDTA-2Na 两种捕获剂时，体系的脱硫率大幅度下降，说明$\cdot O_2^-$和 h^+是该 PODS 体系的主要活性中间物种，同时也说明光生电子–空穴的分离得到了促进。

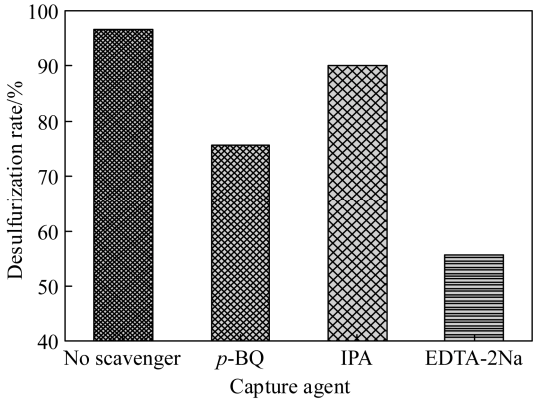


图 14 活性中间物种捕获结果

Fig. 14 Trapping results of active species

结合 UV–vis 光谱、VB–XPS 表征和活性中间物种捕获结果提出 PODS 反应机理，如图 15 所示。当 TiO_2 和 *g*-C_3N_4 复合之后，在可见光照射下，TiO_2 和 *g*-C_3N_4 同时受光激发产生光生电子(e^-)和空穴(h^+)，e^-被激发至导带，相应的 h^+则留在价带上[32]。两半导体的导带和价带能级交错，在半导体的接触面上，TiO_2 导带中 e^-向 *g*-C_3N_4 的价带方向移动，减少了光生电子与空穴的重新复合，延长了光生载流子的寿命。H_2O_2 在光照下大部分可直接分解成 H_2O 和 O_2，O_2 进一步与 *g*-C_3N_4 导带上的 e^-结合形成$\cdot O_2^-$，同时分解出的 H_2O 与 TiO_2 价带上 h^+结合形成·OH；少数部分 H_2O_2 可直接与 *g*-C_3N_4 导带上的 e^-结合生成·OH。模拟油中的 DBT 硫原子上的孤对电子容易被催化剂表面的 h^+捕获，形成 DBT^+，DBT^+可通过

与·O_2^-结合生成 $DBTO_2$ 或先与·OH 生成 DBTO 再与 h^+和·OH 结合生成 $DBTO_2$。其中与·O_2^-结合是氧化成 $DBTO_2$ 的主要方式，产物 $DBTO_2$ 极性大，偶极矩高，易被萃取剂萃取。在 PODS 过程中，因 BMMS 有较大孔径和较高比表面积，使得 DBT 及其反应中间体的扩散阻力较小，活性组分分散度高，这些均有利于提高催化剂的活性。

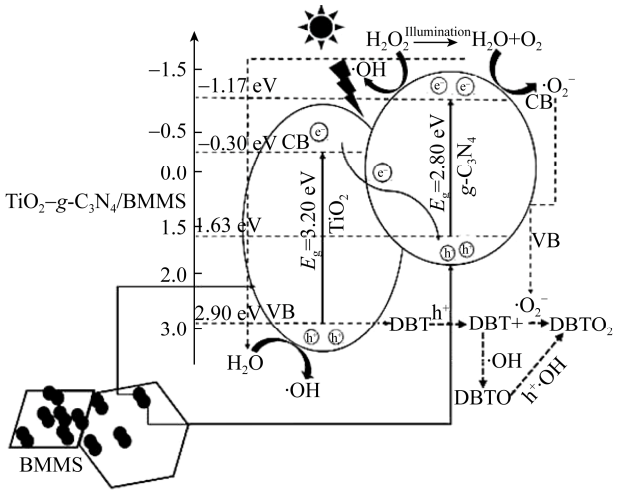


图 15　TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 光催化氧化脱硫机理

Fig. 15　Photocatalytic oxidation desulfurization mechanism for TiO_2–g-C_3N_4/BMMS

3　结论

TiO_2 和 g-C_3N_4 复合后，负载于 BMMS 载体上，得到的 TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 保留了 BMMS 高度有序的双介孔孔道结构，与 TiO_2 相比，该催化剂的禁带宽度变窄，在紫外光区吸光度增强，催化活性明显高于 TiO_2 和 TiO_2/BMMS。优化后的工艺条件为：催化剂用量为 3%，O/S 摩尔比为 10:1，剂油体积比为 1:1，此时脱硫率可达到 96.6%，该催化剂具有良好的重复使用性，在 PODS 过程中 TiO_2–g-C_3N_4/BMMS 上的主要活性中间物种是·O_2^-和 h^+。

参考文献:

[1] 刘威, 刘淑芝, 付海曦, 等. 燃料油中噻吩类硫化物脱除技术研究进展[J]. 石化技术与应用, 2009, 27(1): 67–71+77.
LIU Wei, LIU Shuzhi, FU Haixi, et al. Pet Technol App (in Chinese), 2009, 27(1): 67–71+77.

[2] YANG J, ZHANG J, ZHU L, et al. Synthesis of nanotitania particles embedded in mesoporous SBA–15: Characterization and photocatalytic activity[J]. J Hazard Mater, 2006, 137(2): 952–958.

[3] 王喆, 纪桂杰, 沈健. TiO_2/SBA-15光催化氧化汽油脱硫的研究[J]. 石油炼制与化工, 2015, 46(4): 51–54.
WANG Zhe, JI Guijie, SHEN Jian. China Pet Process Pe (in Chinese), 2015, 46(4): 51–54.

[4] XU M, YANG L, LI J. Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene on TiO_2 modified bimodal mesoporous silica[J]. China Pet Process Pe, 2017, 19(3): 59–67.

[5] ZHANG J, ZHAO D, MA Z, et al. Phase-boundary photocatalytic oxidation of dibenzothiophene over amphiphilic Ti-MCM-41 molecular sieve[J]. Catal Lett, 2010, 138(1/2): 111–115.

[6] 施利毅, 李春忠, 古宏晨, 等. SnO_2–TiO_2复合颗粒的形态结构及其光催化活性[J]. 化学物理学报, 2000, 13(3): 336–342.
SHI Liyi, LI Chunzhong, GU Hongchen, et al. Chin J Chem Phys (in Chinese), 2000, 13(3): 336–342.

[7] 章福祥, 张秀, 陈继新, 等. Ag/TiO_2复合纳米催化剂的制备和表征及其光催化活性[J]. 催化学报, 2003, 24(11): 877–880.
ZHANG Fuxiang, ZHANG Xiu, CHEN Jixin, et al. Chin J Catal (in Chinese), 2003, 24(11): 877–880.

[8] YU Y Y, MA K, ZHUANG R, et al. Hydroxyl-mediated formation of highly dispersed SnO_2/TiO_2 heterojunction via pulsed chemical vapor deposition To enhance photocatalytic activity[J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58(32): 14655–14663.

[9] SUN L, ZHAO Z L, ZHOU Y C, et al. Anatase TiO_2 nanocrystals with exposed {001} facets on graphene sheets via molecular grafting for enhanced photocatalytic activity[J]. Nanoscale, 2012, 4(2): 613–620.

[10] LU X W, LI X Z, QIAN J C, et al. Synthesis and characterization of CeO_2/TiO_2 nanotube arrays and enhanced photocatalytic oxidative desulfurization performance[J]. J Alloys Compd, 2016, 661: 363–371.

[11] 张璐璐, 詹金友, 孙尧, 等. WO_3–TiO_2/SBA–15的制备及其光催化氧化脱硫性能[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(6): 754–762.
ZHANG Lulu, ZHAN Jinyou, SUN Rao, et al. J Fuel Chem Technol (in Chinese), 2016, 44(6): 754–762.

[12] TENG Z G, HAN Y D, LI J, et al. Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a sol–gel/emulsion approach[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2010, 127(1/2): 67–72.

[13] XIU T P, WANG J C, LIU Q. Ordered bimodal mesoporous boria–alumina composite: One-step synthesis, structural characterization, active catalysis for methanol dehydration[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2011, 143(2): 362–367.

[14] SHIRKHANLOO H, GHZAZGHI M, RASHIDI A, et al. Arsenic speciation based on amine-functionalized bimodal mesoporous silica nanoparticles by ultrasound assisted-dispersive solid–liquid multiple phase microextraction[J]. Microchem J, 2016, 130(2017): 137–146.

[15] 范乾靖, 刘建军, 于迎春, 等. 新型非金属光催化剂—石墨型氮化碳的研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(5): 124–133.
FAN Qianjing, LIU Jianjun, YU Yingchun, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2014, 33(5): 1185–1194.

[16] 李婉迪. 纳米TiO_2/SiO_2/氧化石墨烯复合涂层涤棉织物的制备及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2016.
LI Wandi. Preparation and performance of Nano TiO_2/SiO_2/Graphene oxide coating polyestercotton fabrics (in Chinese, dissertation). Shanghai: Donghua University, 2016.

[17] 金瑞瑞, 游继光, 张倩, 等. Fe掺杂g-C_3N_4的制备及其可见光催化性能[J]. 物理化学学报, 2014, 30(9): 1706–1712.
JIN Ruitrui, YOU Jiguang, ZHANG Qian, et al. Acta Phys–Chim Sin (in Chinese), 2014, 30(9): 1706–1712.

[18] YANG L N, WU H S, JIA J F, et al. Synthesis of bimodal mesoporous silica with coexisting phases by co-hydrothermal aging route with P123 containing gel and F127 containing gel[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2017, 253: 151–159.

[19] GRUNWALDT J D, KIENER C, WÖGERBAUER C. Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via ‘size–controlled’ gold colloids[J]. J Catal, 1999, 181(2): 223–232.

[20] YAN S C, LI Z S, ZOU Z G. Photodegradation performance of g-C_3N_4 fabricated by directly heating melamine[J]. Langmuir, 2009, 25(17): 10397–10401.

[21] WANG X, CHEN X, THOMAS A, et al. Metal-containing carbon nitride compounds: A new functional organic–metal hybrid material[J]. Adv Mater, 2009, 21(16): 1609–1612.

[22] LI C, ZHONG W L, GOU Q Z, et al. Facile design of F-doped TiO_2/*g*-C_3N_4 heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2020, 31(4): 3681–3694.

[23] 赵岑, 刘冬梅, 魏民, 等. 催化裂化汽油烷基化脱硫技术研究与工业化进展[J]. 当代化工, 2013, 42(2): 218–220+232.
ZHAO Cen, LIU Dongmei, WEI Min, et al. Contemp Chem Ind (in Chinese), 2013, 42(2): 218–220+232.

[24] 王玉梅, 冀海伟, 常通, 等. Au/TiO_2复合物的制备、表征及其增强光催化灭菌活性[J]. 化工进展, 2020, 39(5): 1857–1865.
WANG Yumei, JI Haiwei, CHANG Tong, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2020, 39(5): 1857–1865.

[25] LI C, ZHONG W L, GOU Q Z, et al. Facile design of F-doped TiO_2/*g*-C_3N_4 heterojunction for enhanced visible-light photocatalytic activity[J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2020, 31(4): 3681–3694.

[26] 王姝. 改性纳米二氧化钛的光催化性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.
WANG Shu. The photocatalytic property of modified TiO_2 nanocrystals (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2014.

[27] 郭淑慧. *g*-C_3N_4/TiO_2复合纳米材料的制备及可见光催化性能研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
GUO Shuhui. Preparation and photocatalytic property of graphitic carbon nitride hybridized TiO_2 nanometer materials (in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2014.

[28] 高晓明, 宜沛沛, 付峰, 等. 活性白土–Bi_2WO_6的制备及其光催化氧化脱硫的研究[J]. 精细石油化工, 2015, 32(1): 4–9.
GAO Xiaoming, YI Peipei, FU Feng, et al. Speci Pet (in Chinese), 2015, 32(1): 4–9.

[29] MURUGANANDHAM M, SWAMINATHAN M. TiO_2-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters[J]. J Hazard Mater, 2006, 135(1/3): 78–86.

[30] 梁鹏举, 管荣新, 王伟华, 等. Ce掺杂ZnO光催化氧化脱硫性能[J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4701–4708.
LIANG Pengju, GUAN Rongxin, WANG Weihua, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2018, 37(12): 4701–4708.

[31] WU J, LI J, LIU J, et al. A novel Nb_2O_5/Bi_2WO_6 heterojunction photocatalytic oxidative desulfurization catalyst with high visible light-induced photocatalytic activity[J]. RSC Adv, 2017, 7(81): 51046–51054.

[32] SONG G X, CHU Z Y, JIN W Q, et al. Enhanced performance of *g*-C_3N_4/TiO_2 photocatalysts for degradation of organic pollutants under visible light[J]. Chin J Chem Eng, 2015, 23(8): 1326–1334.