

负载镧掺杂无定形二氧化钛的介孔光催化氧化脱硫催化剂

杨丽娜¹, 周效竹¹, 张 熙², 李 剑¹

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 中石化大连石油化工研究院有限公司, 辽宁 大连 116000)

摘 要: 为了开发高活性油品光催化氧化脱硫催化剂, 以样品 La-TiO₂ 为活性组分, 样品 SBA-15 为载体合成了以镧掺杂无定形二氧化钛为活性组分的介孔催化剂(La-TiO₂/SBA-15), 采用 X 射线衍射(XRD)、X 射线荧光光谱(XRF)、氮气吸附-脱附(BET)、透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、紫外-可见光谱(UV-Vis)、光致发光光谱(PL)、X 射线光电子能谱价带谱(VB-XPS)进行表征, 应用于含二苯并噻吩(DBT)的模拟柴油及真实柴油的光催化氧化脱硫, 同时提出光催化反应机理。催化活性从高到低为: 样品 La-TiO₂/SBA-15, 样品 La-TiO₂, 样品 TiO₂, 样品 SBA-15, 这是因为样品 SBA-15 的高比表面积和有序介孔结构促进了活性组分的分散和 DBT 的扩散, 镧掺杂拓宽了光响应范围, 提高了吸光度, 降低了光生电子-空穴的复合率。捕获实验表明, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 是主要活性中间物种。优化后工艺条件为催化剂用量 1% (质量分数), 氧化剂中氧原子与硫化物中硫原子摩尔比 $n(\text{O})/n(\text{S})=15:1$, 剂油体积比 $(V_{\text{extractant}}/V_{\text{(model fuel)}})=1:1$, 脱硫率达 95.12%, 且循环使用 4 次后仍高于 85%, 真实柴油在催化剂用量 3% (质量分数), $n(\text{O})/n(\text{S})=20:1$, $V_{\text{extractant}}/V_{\text{(model fuel)}}=1:1$ 的条件下脱硫率达 64.7%。

关键词: 镧掺杂二氧化钛; 介孔分子筛; 负载; 光催化氧化脱硫

中图分类号: TQ 174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)07-2206-10

网络出版时间: 2024-06-25



光催化氧化脱硫技术(PODS)的原理是借助光源和催化剂, 使油品中含硫化合物被氧化^[1], 生成具有强极性的砜类物质, 再经过萃取或吸附等手段将其从体系中分离^[2]。作为一种光学性能突出的半导体材料, 无定形 TiO₂^[3-5]不仅具有晶型 TiO₂ 的价带、导带及禁带结构, 而且更容易形成疏松多孔状结构, 拥有更多的表面缺陷, 在光催化反应过程中能够产生大量的电子和空穴捕获陷阱, 有利于提升光催化效率。但如何使其具有较宽的吸光范围、较小的禁带宽度和使其内部电子-空穴尽可能迁移到表面与硫化物反应是目前研究的重点。

掺杂和负载是目前对 TiO₂ 半导体的常见改性手段^[6-8]。掺杂具有方法简单和提升效果显著的特点, 用于掺杂 TiO₂ 的金属有 Fe、V、Mo 等^[9]。虽然是非贵金属, 成本较低, 但掺杂后的吸附性和光催化活性还有待提升。而稀土元素 La 具有非满态 4f 轨道和空的 5d 轨道, 且具有良好的热稳定性和较强的吸附选择性。掺杂后 La 的外层电子会进行能级跃迁, 使 TiO₂ 的带隙变窄, 降低光催化反应能耗^[10]。

负载则可使催化剂拥有较大的比表面积和较高的分散度, 从而提升光催化性能^[11-13]。SBA-15 相较于其他介孔分子筛具有孔径大、孔壁厚、水热稳定性好的优势^[14], 有利于活性组分的分散, 也有利于较大分子反应物的扩散。

本工作选择稀土元素 La, 采用溶胶凝胶法对无定形 TiO₂ 进行掺杂改性, 主要目的是抑制电子-空穴复合^[15-17], 同时使 TiO₂ 发生畸变产生氧缺陷, 使禁带中产生杂质能级, 令带隙变窄, 光响应范围扩大^[18-19], 进而提升其光催化活性。将 La-TiO₂ 负载于 SBA-15 介孔分子筛上, 主要目的是利用催化剂的高比表面积和有序介孔结构, 促进 La-TiO₂ 的分散、减少反应物的扩散阻力, 同时提高吸光性能, 从而进一步提高光催化活性。

1 实验

1.1 材料

钛酸丁酯(C₁₆H₃₆O₄Ti; TBT)、硝酸镧(LaN₃O₉·6H₂O)、无水乙醇(C₂H₆O)、PEO-PPO-PEO

收稿日期: 2023-07-21。 修订日期: 2023-10-07。

基金项目: 辽宁省教育厅项目(LJQ2015062); 辽宁省教育厅项目(L2016018);

抚顺市科技发展项目(20131114)。

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: 2023-07-21. Revised date: 2023-10-07.

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

三嵌段共聚物(P123)、盐酸溶液(HCl, 3.29 mol/L)、四乙氧基硅烷($C_8H_{20}O_4Si$; TEOS)、1,4-苯二酮($C_6H_4O_2$; p-BQ)、2-丙醇(C_3H_8O ; IPA)、乙二胺四乙酸二钠($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$; EDTA-2Na)、十二烷($C_{12}H_{26}$)、二苯并噻吩(DBT, 98%, 质量分数)、无水甲醇(CH_3OH)、过氧化氢(H_2O_2 , 30%, 质量分数)、去离子水(H_2O)。

1.2 样品制备

样品无定形 TiO_2 的制备: 首先将 0.9 mL 去离子水和 10 mL 无水乙醇混合, 记为溶液 A。在磁力搅拌下将 4 mmol TBT 缓慢滴入溶液 A 中, 直至产生白色凝胶, 继续搅拌 0.5 h 后将其置于 25 °C 下老化 14 h, 然后在 40 °C 不断搅拌直至无水乙醇完全蒸发。将得到的混合液于 100 °C 烘箱内烘干, 所得白色固体研磨即为样品无定形 TiO_2 ^[20]。

样品 La- TiO_2 的制备: 取 4 mmol TBT 于烧杯内, 再加入 10 mL 无水乙醇于室温下搅拌均匀, 边搅拌边滴加硝酸铜溶液(按掺杂量 0.5% 计), 产生乳白色凝胶, 继续搅拌 1 h, 搅拌结束后密封、陈化 14 h 后将混合液置于 100 °C 烘箱中烘干, 研磨得到样品 La- TiO_2 。

样品 SBA-15 的制备: 采用溶胶凝胶法制备^[21]。

样品 La- TiO_2 /SBA-15 的制备: 取 4 mmol TBT 和 0.02 mmol 硝酸铜于烧杯内, 再加入 10 mL 无水乙醇搅拌均匀后加入适量样品 SBA-15 [按负载量 10% (质量分数) 计], 边搅拌边滴入 1 mL 去离子水, 密封混合搅拌 2 h, 随后置于室温下老化 14 h, 然后于 40 °C 搅拌至乙醇完全蒸发, 所得白色粉末置于 100 °C 干燥 4 h, 研磨得到样品 La- TiO_2 /SBA-15 催化剂。

1.3 样品表征

用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪分析催化剂的物相组成(XRD), 测试条件: 铜靶, 管电压 40 kV, 管电流 150 mA; 用 D/max-R 型 X 射线荧光光谱仪分析催化剂的元素组成(XRF), 测试条件: 钨靶, 管电压 40 kV, 管电流 50 mA, 以闪烁计数器和正比计数器测定各元素特征谱线强度, 进行元素定量或半定量分析。用 ASAP 2010 型物理吸附仪分析催化剂的孔道结构(BET), 测试条件: 样品于真空条件下 110 °C 处理 16 h, 然后在 -196 °C 进行液态 N_2 吸附、脱附; 用 JEOL JEM-2010CX 型射透电子显微镜表征催化剂的孔结构(TEM), 测试条件: 高度真空, 工作电压 200 kV, 步速 2 eV, 工作距离 3~7 mm, 能量 8 200~9 200 eV; 用 WQF 510 型傅里叶变换红外光谱仪分析催化剂的官能团, 测试条件: KBr 压

片法, 中红外 DTG 型检测器, 波长扫描范围 4 000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} ; 用 Cary 2450 型紫外-可见光谱仪分析催化剂的吸光度(UV-Vis), 测试条件: 参比物质 $BaSO_4$, 扫描波长 200~800 nm, 谱带 0.1~5.0 nm; 用 FluoroMax-4 型号光谱仪分析催化剂的载流子迁移、捕获以及分离的速率(PL), 测试条件: 激发波长 240 nm, 扫描波长 260~460 nm; 用 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪分析催化剂的价带、导带数值(VB-XPS), 测试条件: $Al K_{\alpha}$ X 射线源, 500 μm 射线点。

1.4 PODS 实验

量取 10 mL 的模拟柴油(含硫量 200 mg/L)或抚顺石油二厂催化裂化柴油(含硫量 800 mg/L), 按一定催化剂用量、 $V_{(extractant)}/V_{(model\ fuel)}$ 和 $n(O)/n(S)$ 分别加入催化剂、无水甲醇和 H_2O_2 (30%, 质量分数)进行磁力搅拌, 经 0.5 h 的暗光吸附后在紫外灯照射下(光照强度: 30 $\mu W/cm^2$; 光照面积: 81 cm^2)开始光催化氧化脱硫反应, 每隔 0.5 h 取 1 次油样。用 TSN-5000 型硫氮测试仪检测样品含硫量, 硫高压为 590 V, 背压为 0.017 9 MPa, 硫增益为 10, 氧化炉 A 稳定温度为 1 000 °C, 氧化炉 B 稳定温度为 800 °C, 测试全程通入的氩气和高纯氧流量分别为 150 mL/min 和 400 mL/min, 脱硫率按式(1)计算:

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

式中: ρ_0 和 ρ_t 分别为光催化反应前和反应后油样中的硫含量, mg/L。

1.5 活性组分捕获实验

将 p-BQ、IPA 和 EDTA-2Na 各 1 mmol 分别加入到 3 份 10 mL 模拟油中, 对 $\cdot O_2^-$, $\cdot OH$ 和 h^+ 活性中间物种进行捕获实验。反应体系为紫外灯照射, 催化剂用量 1% (质量分数), $V_{(extractant)}/V_{(model\ fuel)} = 1:1$, $n(O)/n(S) = 15:1$, 反应时间 3 h。

1.6 重复使用

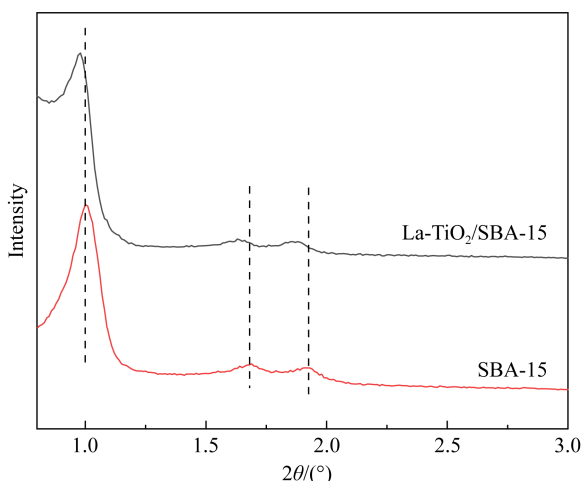
在优化后的工艺条件下研究催化剂的重复使用性能。在脱硫实验结束后进行抽滤, 同时利用无水乙醇对催化剂洗涤 4 次。将回收的催化剂置于 80 °C 烘箱内烘干, 研磨后开展重复实验。

2 结果与讨论

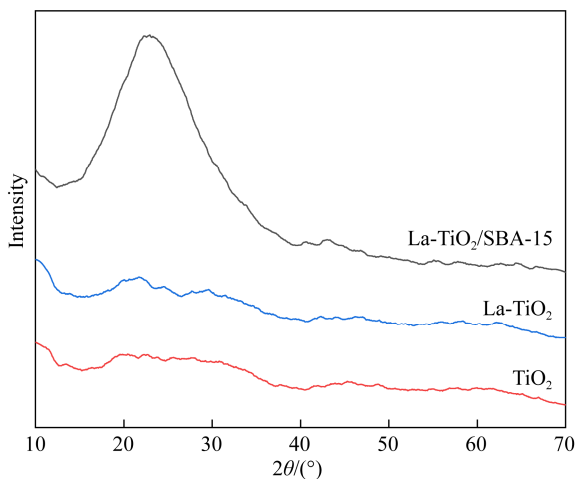
2.1 物相和显微结构分析

图 1 为催化剂的小角和大角 XRD 谱。由图 1a 可见, 两种样品均在 $2\theta = 1.00^\circ$, 1.69° 和 1.94° 附近出现衍射峰, 对应样品 SBA-15 的二维六方结构^[22],

表明样品 La-TiO₂/SBA-15 很好地保留了样品 SBA-15 的有序介孔结构。负载后衍射峰强度有所降低, 这是因为样品 La-TiO₂ 的存在降低了样品 SBA-15 的长程有序度。由图 1b 可见, 样品 TiO₂ 未出现明显的特征衍射峰, 表明其为无定形, 没有明显的晶相结构。样品 La-TiO₂/SBA-15 中也未出现明显特征衍射峰, 这可能是因为样品 La-TiO₂ 仍为无定形或催化剂负载量较低。样品 La-TiO₂/SBA-15 在 22.7° 附近出现了一个明显的宽峰, 与样品 SBA-15 无定形 SiO₂ 出峰位置相对应^[23]。



(a) Small angle



(b) Large angle

图 1 小角和大角 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of small and large angle

图 2 为 N₂ 吸附-脱附曲线, 由图 2 可见, 样品 SBA-15 和样品 La-TiO₂/SBA-15 均属 IV 型吸附等温线, 印证了两种样品的介孔结构; p/p_0 值在 0.6~0.7 范围内出现 H₁ 型滞后环, 说明样品 La-TiO₂ 负载后, 催化剂仍保持样品 SBA-15 的完整介孔结构。

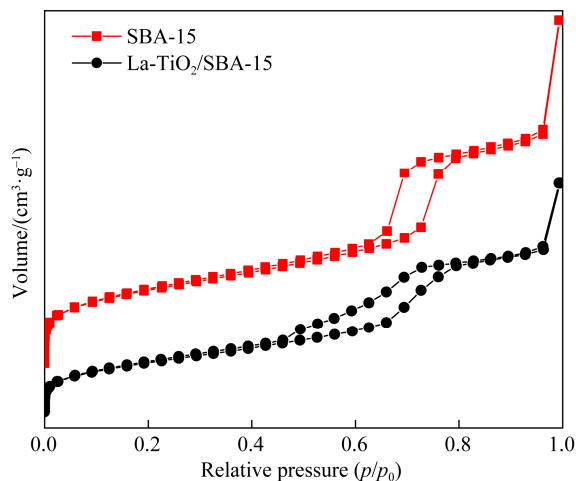


图 2 SBA-15 和 La-TiO₂/SBA-15 的 N₂ 吸附-脱附等温线
Fig. 2 N₂ adsorption desorption isotherm curves of SBA-15 and La-TiO₂/SBA-15

图 3 为样品的孔径分布结果。由图 3 可见, 两种样品的孔径分布基本相似, 其中样品 SBA-15 介孔孔径集中分布于 8.33 nm, 负载后孔径变小, 这归因于活性物质进入了分子筛孔道结构中。表 1 为 3 种样品的物质组成及孔道结构数据, 由表 1 可知, La 掺杂量与样品 SBA-15 负载量接近投料量。与样品

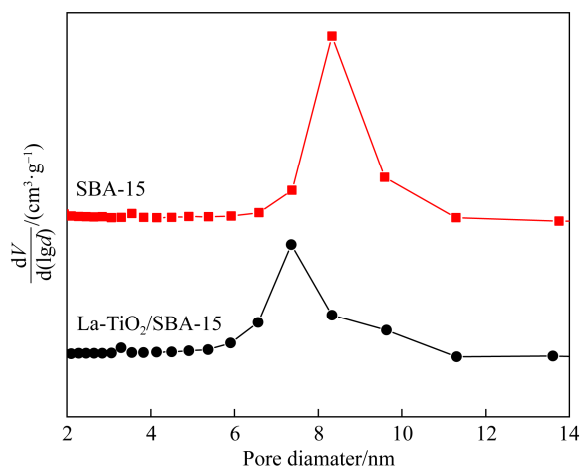


图 3 SBA-15 和 La-TiO₂/SBA-15 的孔径分布曲线
Fig. 3 Pore size distribution of SBA-15 and La-TiO₂/SBA-15

表 1 样品组成和孔结构

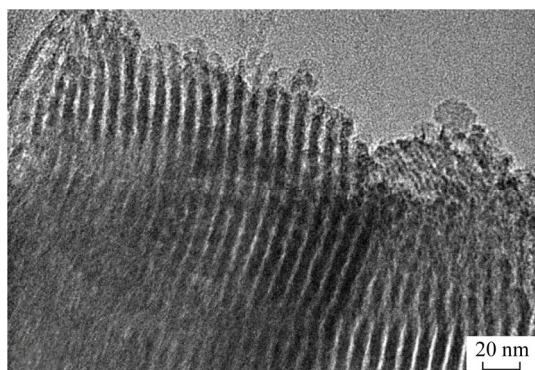
Table 1 Composition of samples and physical pore structure

Sample	Mole fraction/%			$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter/nm
	La ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂			
TiO ₂	100.0			285.9		
SBA-15			100.0	823.8	1.66	8.04
La-TiO ₂ /SBA-15	0.09	10.2	89.7	662.6	1.28	6.95

S_{BET} is BET method obtained specific surface area; V_{Total} is Total pore volume.

SBA-15 相比, 样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 的比表面积、孔容和孔径有所下降, 但其比表面积仍显著高于无定形 TiO_2 。

图 4a 和图 4b 分别为样品 SBA-15 和 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 的 TEM 照片。由图 4b 可见, 样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 较好地保留了样品 SBA-15 分子筛的二维六方介孔结构, 平均孔径约为 7.0 nm, 与 BET 结果一致, 且催化剂的介孔结构高度有序, La-TiO_2 在孔道内分散均匀。



(a) SBA-15

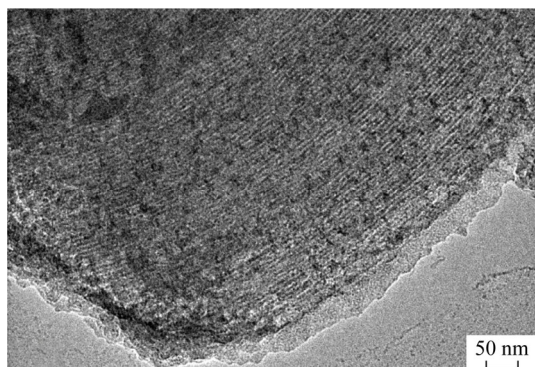
(b) $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$

图 4 SBA-15 和 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 的 TEM 照片
Fig. 4 TEM photograph of SBA-15 and $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$

2.2 物质吸收光谱和 X 射线光电子能谱分析

图 5 为 4 种样品的 FT-IR 光谱。由图 5 可见, 4 种样品在 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰均与样品表面吸附水中的 $-\text{OH}$ 弯曲振动有关^[24], 对于样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 和样品 SBA-15 来说, 该吸收峰同时与 $\text{Si}-\text{OH}$ 的伸缩振动有关^[25]; $1\,459\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰对应有机物的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动^[26]; $1\,377\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰为 $\text{Ti}-\text{OH}$ 吸收峰^[27]; $1\,140\sim 1\,040\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰对应 TiO_2 的 $-\text{OH}$ 不对称振动; 样品 SBA-15 和样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 在 $1\,090\text{ cm}^{-1}$ 附近有肩峰产生, 对应于样品 SBA-15 分子筛内部硅骨架 $(\text{SiO}_4)_n$ 的不对称伸缩振动^[28]; 在 $810\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 、 457 cm^{-1}

和 960 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ ^[29]、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 及 $\text{Si}-\text{O}$ 对称伸缩振动。

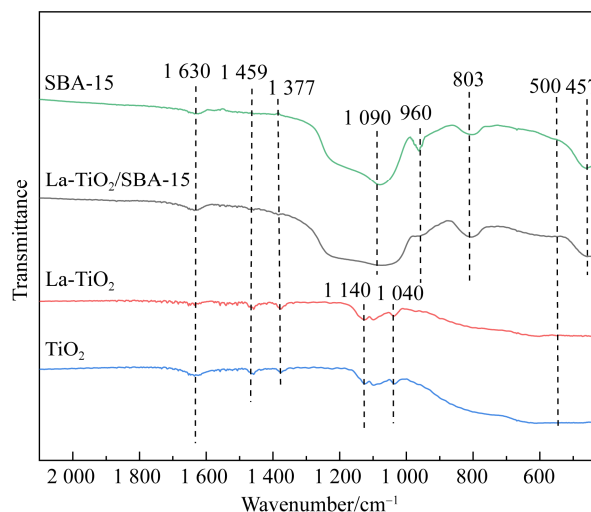


图 5 SBA-15、 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 、 La-TiO_2 和 TiO_2 的 FT-IR 光谱

Fig. 5 FT-IR spectra of SBA-15, $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$, La-TiO_2 and TiO_2

图 6 为 4 种样品的 UV-Vis 光谱, 由图 6 可见, 样品 La-TiO_2 的吸收边缘明显高于样品 TiO_2 , 原因可能是铜掺杂使 TiO_2 的禁带隙能减小, 催化剂的吸光能力得到了提升^[30]。

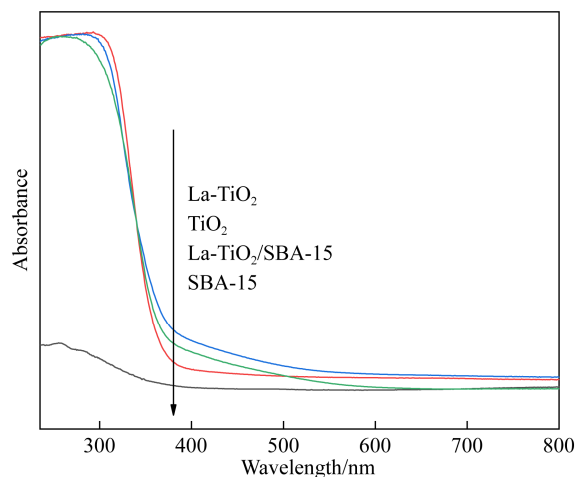


图 6 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 、 La-TiO_2 、 TiO_2 和 SBA-15 的 UV-Vis 光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$, La-TiO_2 , TiO_2 and SBA-15

图 7 是样品 TiO_2 , 样品 La-TiO_2 和样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 的 $(ah\nu)^2$ 与 $h\nu$ 关系曲线。根据线性外推法^[30]得到其禁带宽度分别为 3.20, 2.90 eV 和 2.88 eV, 说明掺杂会使禁带宽度变窄, 负载后禁带宽度几乎不变^[31-32]。

图 8 为不同催化剂的 PL 光谱。由图 8 可见, 3 种催化剂均在 425 nm 处出现了最强的荧光发射峰, 形状大致相同, 但峰强度差异明显。掺杂和负载后荧光发射峰强度均有所降低, 这证明掺杂和负载均可降低 e^- 和 h^+ 的复合率, 从而延长无定形二氧化钛材料的光生载流子寿命。

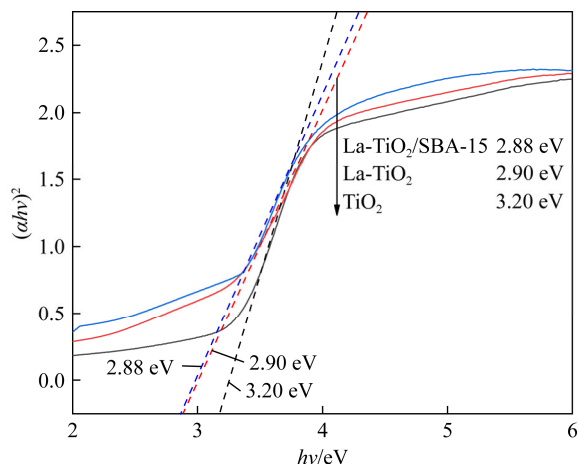


图 7 La-TiO₂/SBA-15、La-TiO₂ 和 TiO₂ 的 $(ahv)^n$ 与 $h\nu$ 关系曲线

Fig. 7 La-TiO₂/SBA-15, La-TiO₂ and TiO₂ plots of $(ahv)^n$ vs. $(h\nu)$

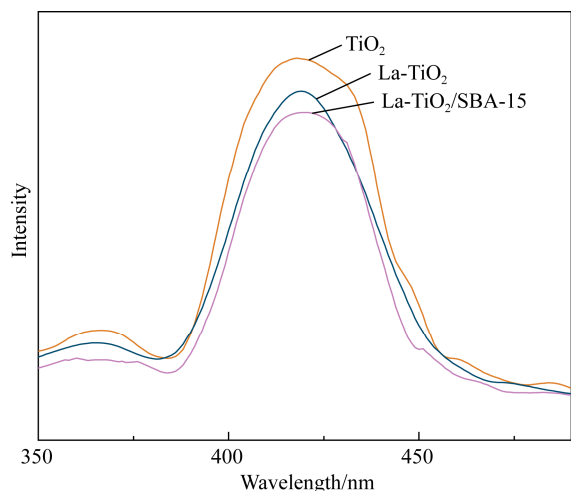


图 8 TiO₂、La-TiO₂ 和 La-TiO₂/SBA-15 的荧光光谱

Fig. 8 Fluorescence spectra of TiO₂, La-TiO₂ and La-TiO₂/SBA-15

图 9 是样品 TiO₂、La-TiO₂ 和 La-TiO₂/SBA-15 的 VB-XPS 谱。由图 9 可得到 3 种物质的价带(VB)值分别为 3.01、2.83 eV 和 2.68 eV。根据半导体导带-价带经验式(2)、式(3)和禁带宽度(E_g)值, 可计算得到各催化剂的导带值(CB)分别为-0.19、-0.07 eV 和-0.12 eV。

$$E_{VB} = \chi - E^e - \frac{1}{2} E_g \quad (2)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (3)$$

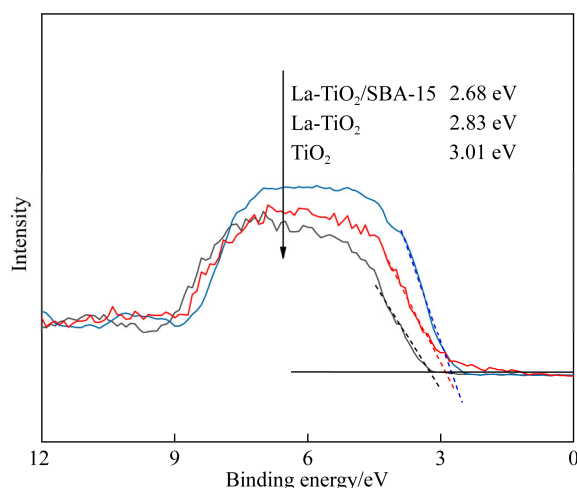


图 9 La-TiO₂/SBA-15、La-TiO₂ 和 TiO₂ 的 VB-XPS 谱
Fig. 9 VB-XPS spectra of La-TiO₂/SBA-15, La-TiO₂ and TiO₂

2.3 催化剂活性对比

图 10 是在催化剂用量 1%, $n(O)/n(S)=15:1$, $V_{\text{(extractant)}}/V_{\text{(model fuel)}}=1:1$ 时进行的对比实验。由图 10 可见不同催化剂的活性顺序依次为样品 La-TiO₂/SBA-15, 样品 La-TiO₂, 样品 TiO₂, 样品 SBA-15。其中样品 La-TiO₂/SBA-15 的光催化活性最高, 脱硫率达到了 95.12%, 这是由于镧掺杂使 TiO₂ 产生了新的杂质能级, 提高了 e^- 和 h^+ 的分离效率; 负载使催化剂具有有序的介孔结构和高的比表面积, 活性位点均匀分散, 同时介孔载体也促进了催化剂对光的吸收和电子-空穴的有效分离, 从而使样品 La-TiO₂/SBA-15 的光催化性能显著提升。由表 2 可知, 在光催化氧化脱硫反应中, 与其它钛基材料相比, 样品 La-TiO₂/SBA-15 作催化剂时反应条件温和而且催化剂用量更少。

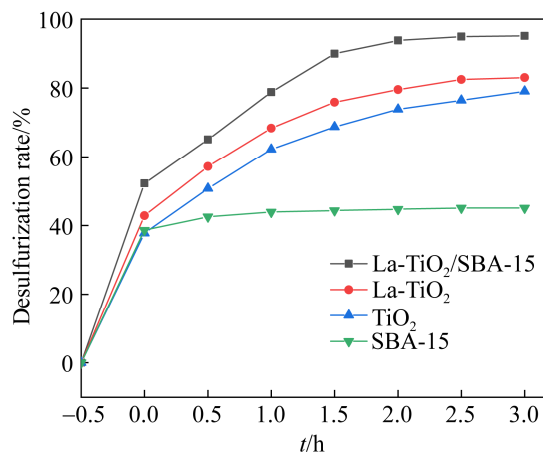


图 10 催化剂活性对比

Fig. 10 Comparison of catalytic activities of catalysts

表 2 与相关发表工作的对比

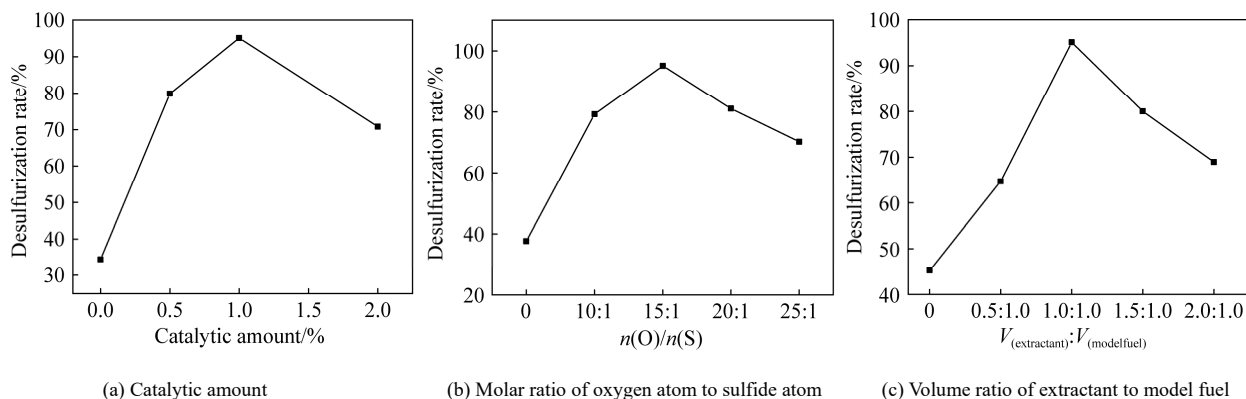
Table 2 Comparison with the reported works

Sample	Reaction conditions (catalytic amount (in mass), T , $n(\text{O})/n(\text{S})$)	Desulfurization rate/%	Crystal form of TiO_2
$\text{TiO}_2\text{-g-C}_3\text{N}_4/\text{BMMS}^{[20]}$	3%, 25 °C, 10.0:1.0	96.60	Amorphous
$\text{TiO}_2/\text{SBA-15}^{[33]}$	2%, 50 °C, 8.5:1.0	85.00	Anatase
$\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$	1%, 25 °C, 15:1.0	95.12	Amorphous

2.4 工艺条件对光催化氧化脱硫的影响

图 11 为控制单一变量考察工艺条件对 PODS 性能影响的探究结果, 基本条件为催化剂用量 1% (质量分数), $n(\text{O})/n(\text{S})=15:1$, $V_{(\text{extractant})}/V_{(\text{model fuel})}=1:1$, 其他条件同 1.4。由图 11a 可见, 催化剂用量存在适宜值, 当催化剂用量小于 1% (质量分数) 时, 催化剂用量增加为硫化物提供了更多的活性位点; 而催化剂用量大于 1% 时, 过多的催化剂会使反应体系光透射率降低, 因此脱硫率会随催化剂用量的

增加先升高后降低。图 11b 中, $n(\text{O})/n(\text{S})$ 上升, 活性中间物种增加, 有利于脱硫, 但 $n(\text{O})/n(\text{S})$ 大于 15:1 时, 体系中氧化剂用量过多会阻碍 DBT 与催化剂的活性中心接触, 导致脱硫效果变差。图 11c 给出了适宜的剂油比为 1:1, 剂油比适当增加有利于反应产物砷的脱除, 但剂油比过大不利于催化剂与模拟油的接触。对比实验得到样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 的最佳工艺条件为催化剂用量 1% (质量分数)、 $n(\text{O})/n(\text{S})=15:1$ 、剂油比 1:1, 此时脱硫率为 95.12%。



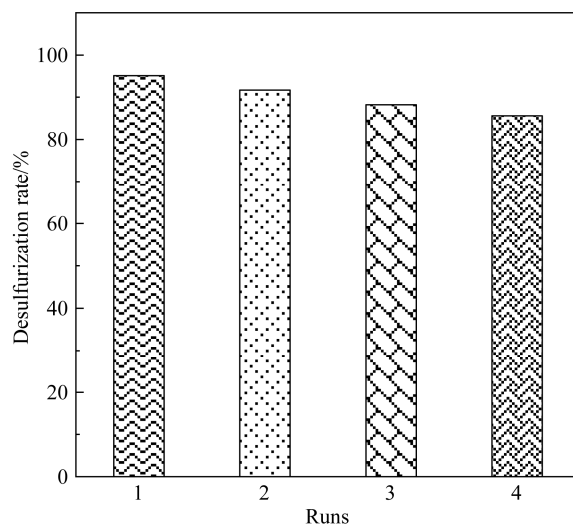
n -Mole.

图 11 工艺条件对光催化氧化脱硫的影响

Fig. 11 Influences of process conditions for photocatalytic oxidation desulfurization

2.5 催化剂的循环使用

为了考察样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 的循环使用能力, 本工作在反应结束后对催化剂进行回收并开展重复使用实验。图 12 为催化剂的重复使用性能图。由图 12 可见, 在第四次重复实验时, 脱硫率仍在 85% 以上, 证明催化剂重复使用性能良好。脱硫率逐渐下降的主要原因是催化剂在循环使用过程中吸附了大分子硫化物, 孔道堵塞, 导致催化剂部分失活^[34]。图 13 为样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 对催化裂化柴油的催化效果。由图 13 可见, 在催化剂用量 3% (质量分数)、 $n(\text{O})/n(\text{S})=20:1$ 、 $V_{(\text{extractant})}/V_{(\text{model fuel})}=1:1$ 的条件下, 脱硫率最高, 接近 65%。相比于模拟油, 脱硫率有所下降, 这是因为柴油中的不饱和烃和非烃化合物等也会发生氧化反应, 影响了脱硫的选择性, 但不可否认该催化剂对真实柴油脱硫有效。

图 12 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 的重复使用性能Fig. 12 Reused performance of $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$

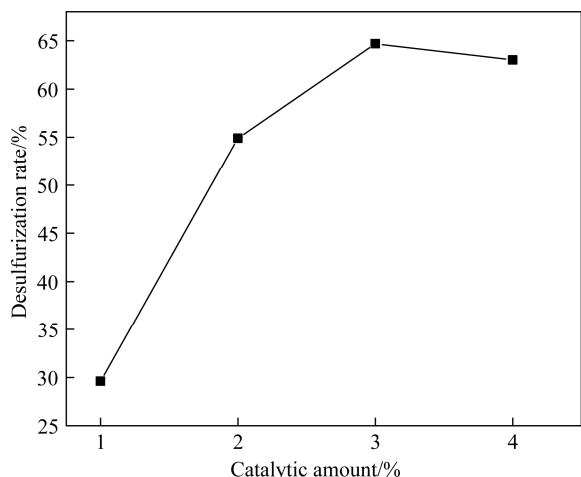


图 13 La-TiO₂/SBA-15 在催化裂化柴油中的催化性能
Fig. 13 Catalytic performance of La-TiO₂/SBA-15 in FCC diesel oil

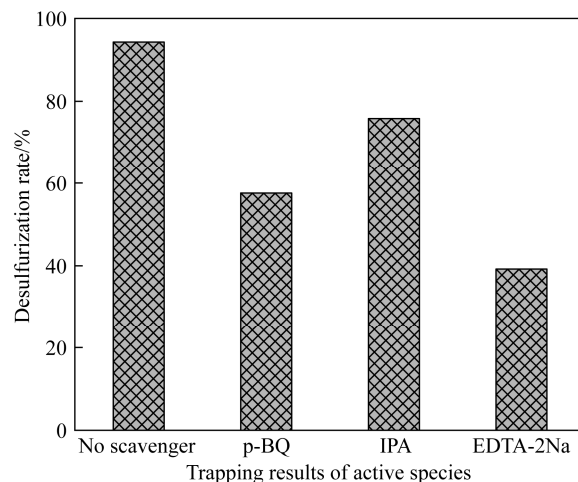


图 14 活性中间物种捕获结果
Fig. 14 Trapping results of active species

2.6 催化反应机理

以样品 La-TiO₂/SBA-15 光催化反应机理研究为目的, 完成了活性中间物种捕获实验, 图 14 为活性中间物种捕获结果。由图 14 可见, 脱硫率从大到小顺序为 No scavenger, IPA, p-BQ, EDTA-2Na, 其中 p-BQ 和 EDTA-2Na 脱硫率变化显著, 表明活性中间物种为 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 。

综合 UV-Vis 光谱、VB-XPS 表征和活性中间物种捕获结果提出了样品 La-TiO₂/SBA-15 的光催化氧化脱硫机理(见图 15)。紫外光会将样品 La-TiO₂/SBA-15 价带上的电子激发到导带上, 空穴则会留在价带上。样品 La-TiO₂/SBA-15 和样品 La-TiO₂ 与样品无定形 TiO₂ 相比有更多的 e^- 和 h^+ , 能够在复合前及时参与光催化反应。在 PODS 过程中, 多数 H₂O₂

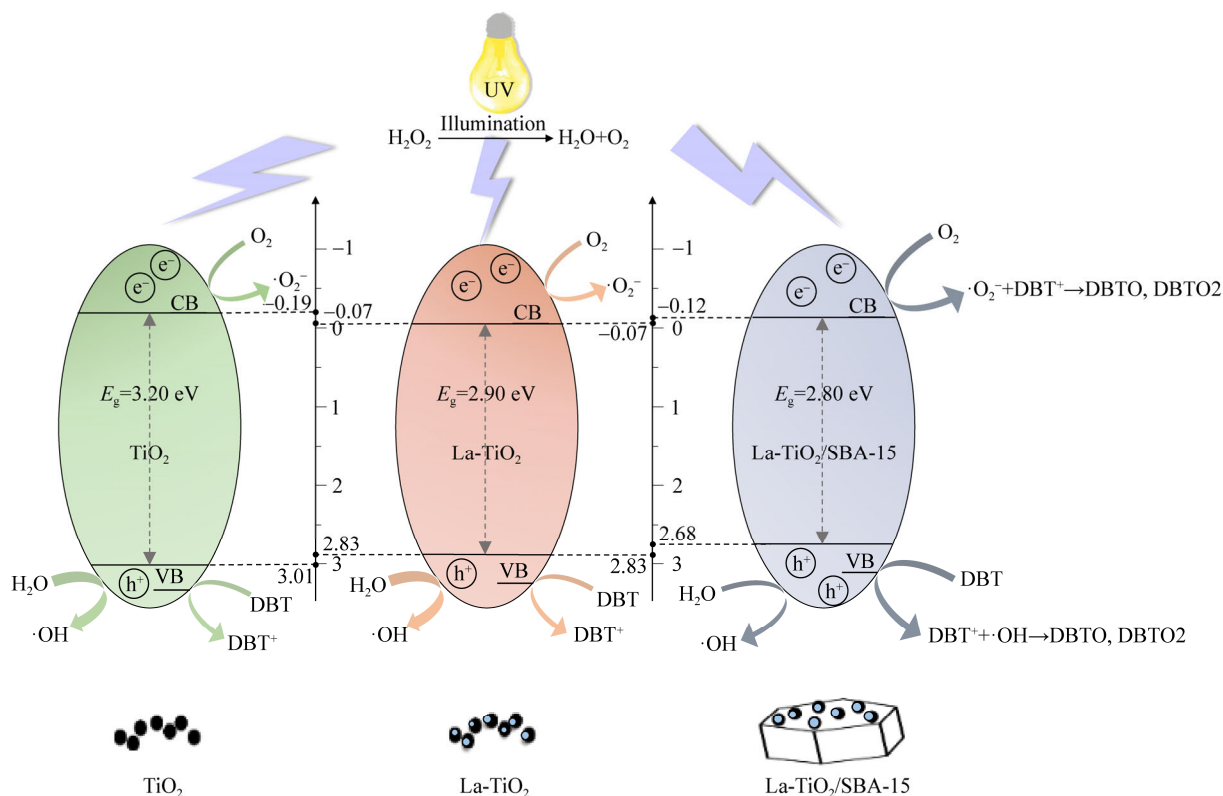


图 15 La-TiO₂/SBA-15 光催化氧化脱硫机理
Fig. 15 Photocatalytic oxidation desulfurization mechanism for La-TiO₂/SBA-15

可直接分解成 H_2O 和 O_2 , H_2O 与价带上 h^+ 结合生成 $\cdot\text{OH}$, O_2 与导带上的 e^- 结合形成 $\cdot\text{O}_2^-$; 此外还有少数 H_2O_2 可直接与导带上的 e^- 结合生成 $\cdot\text{OH}$ 。由于体系中 DBT 硫原子上存在孤对电子, 样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 表面的 h^+ 会对其进行捕获, 生成 DBT^+ 。其中大部分 DBT^+ 会与 $\cdot\text{O}_2^-$ 结合生成二苯并噻吩砷 (DBTO_2); 还有少数 DBT^+ 还会与 $\cdot\text{OH}$ 生成二苯并噻吩亚砷 (DBTO) 和 DBTO_2 。由于砷类物质极性大, 偶极矩高, 可通过萃取的手段将其简单高效脱除。载体 SBA-15 具有丰富的孔道, 孔径较大, 比表面积较高, 不但活性组分 La-TiO_2 分散度较好, 硫化物在 PODS 过程中扩散阻力较小, 而且光生电子-空穴易迁移, 复合率低, 从而使催化剂的活性得到了显著提升。

3 结论

本研究制备的负载型光催化剂 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 不仅具有样品 SBA-15 分子筛的二维六方孔道结构和较高的比表面积, 而且活性组分 La-TiO_2 在载体上具有良好的分散性。与样品 TiO_2 相比, 样品 La-TiO_2 在紫外区吸光度增强, 禁带宽度变窄, 电子-空穴复合率降低。经过光催化实验得出该催化剂的最佳工艺条件为催化剂用量 1% (质量分数), $n(\text{O})/n(\text{S})=15:1$, $V_{(\text{extractant})}/V_{(\text{model fuel})}=1:1$, 此时样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 的脱硫率为 95.12%。重复使用 4 次后脱硫率仍然可以保持在 85% 以上。对真实柴油进行实验, 脱硫率可达 64.7%。研究还发现 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 h^+ 是样品 $\text{La-TiO}_2/\text{SBA-15}$ 的 PODS 过程中主要的活性物质。

参考文献:

- [1] ZHOU X Y, WANG T Y, LIU H, et al. Desulfurization through photocatalytic oxidation: A critical review[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(2): 492–511.
- [2] 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.
LIU Wei, LIU Shuzhi, FU Haixi, et al. *Petrochem Technol Appl*, 2009, 27(1): 67–71.
- [3] SUN S D, SONG P, CUI J, et al. Amorphous TiO_2 nanostructures: Synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, 9(16): 4198–4215.
- [4] LI Y, SASAKI T, SHIMIZU Y, et al. Hexagonal-close-packed, hierarchical amorphous TiO_2 nanocolumn arrays: Transferability, enhanced photocatalytic activity, and superamphiphilicity without UV irradiation[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(44): 14755–14762.
- [5] XU Y F, WANG X D, LIAO J F, et al. Amorphous- TiO_2 -encapsulated CsPbBr_3 nanocrystal composite photocatalyst with enhanced charge separation and CO_2 fixation[J]. *Adv Materials Inter*, 2018, 5(22): 1.
- [6] GHUMAN K K, SINGH C V. Effect of doping on electronic structure and photocatalytic behavior of amorphous TiO_2 [J]. *J Phys Condens Matter*, 2013, 25(47): 475501.
- [7] CHUNG K H, KIM B J, PARK Y K, et al. Photocatalytic properties of amorphous N-doped TiO_2 photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Catalysts*, 2021, 11(8): 1010.
- [8] ZHANG H, SUN S J, DING H, et al. Quantum dots TiO_2 loaded amorphous SiO_2 composite photocatalysts: Significant performance enhancement and the effect of SiO_2 surface hydroxyl groups[J]. *J Alloys Compounds*, 2023: 170700.
- [9] 孙晓君, 蔡伟民, 井立强, 等. 二氧化钛半导体光催化技术研究进展[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2001, 33(4): 534–541.
SUN Xiaojun, CAI Weimin, JING Liqiang, et al. *J Harbin Inst Technol*, 2001, 33(4): 534–541.
- [10] 杨志广, 王筠, 李运林, 等. TiO_2 纳米功能材料的制备及其应用研究[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(11): 218–220.
YANG Zhiguang, WANG Jun, LI Yunlin, et al. *New Chem Mater*, 2015, 43(11): 218–220.
- [11] YAN X L, HE J, EVANS D G, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of Si-doped and rare earth-doped TiO_2 from mesoporous precursors[J]. *Appl Catal B Environ*, 2005, 55(4): 243–252.
- [12] XU M Z, YANG L N, LI J. Photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene on TiO_2 modified bimodal mesoporous silica[J]. *China Petrol Process Petrochem Technol*, 2017, 19(3): 59–67.
- [13] PHAM X N, NGUYEN M B, DOAN H V. Direct synthesis of highly ordered Ti-containing Al-SBA-15 mesostructured catalysts from natural halloysite and its photocatalytic activity for oxidative desulfurization of dibenzothiophene[J]. *Adv Powder Technol*, 2020, 31(8): 3351–3360.
- [14] 诸荣, 陈航榕, 施剑林, 等. 以嵌段共聚物为结构导向剂的 SBA-15 和 SBA-16 的合成及表征[J]. *无机材料学报*, 2003, 18(4): 855–860.
ZHU Rong, CHEN Hangrong, SHI Jianlin, et al. *J Inorg Mater*, 2003, 18(4): 855–860.
- [15] KOČI K, TROPPOVÁ I, EDELMANNOVÁ M, et al. Photocatalytic decomposition of methanol over La/TiO_2 materials[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2018, 25(35): 34818–34825.
- [16] MEKSI M, TURKI A, KOCHKAR H, et al. The role of lanthanum in the enhancement of photocatalytic properties of TiO_2 nanomaterials obtained by calcination of hydrogenotitanate nanotubes[J]. *Appl Catal B Environ*, 2016, 181: 651–660.
- [17] ZHANG Q J, FU Y, WU Y F, et al. Lanthanum-doped TiO_2 nanosheet film with highly reactive {001} facets and its enhanced photocatalytic activity[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 2016(11): 1706–1711.
- [18] JIN M J, NAGAOKA Y, NISHI K, et al. Adsorption properties and photocatalytic activity of TiO_2 and La-doped TiO_2 [J]. *Adsorption*, 2008, 14(2–3): 257–263.
- [19] JING L Q, SUN X J, XIN B F, et al. The preparation and characterization of La doped TiO_2 nanoparticles and their photocatalytic activity[J]. *J Solid State Chem*, 2004, 177(10): 3375–3382.
- [20] 杨丽娜, 张熙, 郭永成, 等. TiO_2 -g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BMMS}$ 光催化氧化脱硫催化剂[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(3): 528–536.
YANG Lina, ZHANG Xi, GUO Yongcheng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(3): 528–536.
- [21] PIREZ C, MORIN J C, MANAYIL J C, et al. Sol-gel synthesis of SBA-15: Impact of HCl on surface chemistry[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2018, 271: 196–202.

- [22] FLODSTRÖM K, TEIXEIRA C V, AMENITSCH H, et al. *In situ* synchrotron small-angle X-ray scattering/X-ray diffraction study of the formation of SBA-15 mesoporous silica[J]. *Langmuir*, 2004, 20(12): 4885–4891.
- [23] GRUNWALDT J D, KIENER C, WÖGERBAUER C, et al. Preparation of supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation via “size-controlled” gold colloids[J]. *J Catal*, 1999, 181(2): 223–232.
- [24] 王玉梅, 冀海伟, 常通, 等. Au/TiO₂ 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*, 2020, 39(5): 1857–1865.
- [25] ZAKI M I, HASAN M A, AL-SAGHEER F A, et al. *In situ* FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: General considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides[J]. *Colloids Surf A Physicochem Eng Aspects*, 2001, 190(3): 261–274.
- [26] CORSETTI S, ZEHENTBAUER F M, MCGLOIN D, et al. Characterization of gasoline/ethanol blends by infrared and excess infrared spectroscopy[J]. *Fuel*, 2015, 141: 136–142.
- [27] ZHANG P, WANG L, YUAN L Y, et al. Sorption of Eu(III) on MXene-derived titanate structures: The effect of nano-confined space[J]. *Chem Eng J*, 2019, 370: 1200–1209.
- [28] AGUIAR H, SERRA J, GONZÁLEZ P, et al. Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies[J]. *J Non Cryst Solids*, 2009, 355(8): 475–480.
- [29] 赵岑, 刘冬梅, 魏民, 等. 催化裂化汽油烷基化脱硫技术与工业化进展[J]. *当代化工*, 2013, 42(2): 218–220.
ZHAO Cen, LIU Dongmei, WEI Min, et al. *Contemp Chem Ind*, 2013, 42(2): 218–220.
- [30] SOROLLA M G 2nd, DALIDA M L, KHEMTHONG P, et al. Photocatalytic degradation of paraquat using nano-sized Cu-TiO₂/SBA-15 under UV and visible light[J]. *J Environ Sci*, 2012, 24(6): 1125–1132.
- [31] PHAM X N, NGUYEN M B, NGO H S, et al. Highly efficient photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene with sunlight irradiation using green catalyst of Ag@AgBr/Al-SBA-15 derived from natural halloysite[J]. *J Ind Eng Chem*, 2020, 90: 358–370.
- [32] PHAM X N, NGUYEN B M, THI H T, et al. Synthesis of Ag-AgBr/Al-MCM-41 nanocomposite and its application in photocatalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene[J]. *Adv Powder Technol*, 2018, 29(8): 1827–1837.
- [33] 张璐璐, 孙悦, 王喆, 等. TiO₂/SBA-15 的制备及光催化氧化脱硫性能[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(1): 56–62.
ZHANG Lulu, SUN Yue, WANG Zhe, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(1): 56–62.
- [34] 王好, 孔黎明, 曾勇平. Fe/Zr-SBA-15 的制备及其催化氧化脱硫性能[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(6): 832–840.
WANG Hao, KONG Liming, ZENG Yongping. *J Fuel Chem Technol*, 2023, 51(6): 832–840.

Mesoporous Photocatalytic Oxidation Desulfurization Catalyst for Lanthanum Doped Amorphous Titanium Dioxide

YANG Lina¹, ZHOU Xiaozhu¹, ZHANG Xi², LI Jian¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China;
2. Sinopec Dalian Petrochemical Research Institute Co., LTD., Dalian 116000, Liaoning, China)

Extended Abstract

Introduction As a semiconductor material with superior optical properties, amorphous TiO₂ with the valence band, conduction band, and bandgap structure of crystalline TiO₂ is prone to forming a loose porous structure with more surface defects. During the photocatalytic reaction process, it can generate a large number of electron and hole capture traps, which is conducive to improving a photocatalytic efficiency. However, its photocatalytic activity still needs to be improved. Widening its absorption range, narrowing its band gap and promoting the migration of the internal electron-hole to the surface to react with the target product are all still the current important research aspects.

Doping or loading is a normal modification method of TiO₂. The doping with rare-earth element La is simple and effective, narrowing the band gap of TiO₂ and reducing the energy consumption of photocatalytic reaction. To further improve the photocatalytic activity, loading La-TiO₂ on SBA-15 can be an effective option. The high specific surface area and the mesopores of SBA-15 can be beneficial to the dispersion of the active component and the diffusion of reactants, thereby improving the photocatalytic performance. In this paper, TiO₂ was firstly doped with La, and La-TiO₂ was then supported on mesoporous molecular sieves SBA-15. The obtained catalyst La-TiO₂/SBA-15 was characterized and applied in the photocatalytic oxidation desulfurization for the model and real diesel oil. In addition, the photocatalytic reaction mechanism was also proposed.

Methods 4 mmol tetrabutyl titanate was dropped slowly into a solution of 0.9 mL of deionized water with 10 mL of absolute ethanol under magnetically stirring until a white gel was generated. After stirring for 0.5 h, the white gel was aged at 25 °C for 14 h, and then stirred at 40 °C until the absolute ethanol was completely evaporated. This white powder becomes an amorphous TiO₂ after drying at 100 °C and grinding. The synthesis process of La-TiO₂ was similar to that of amorphous TiO₂. However, deionized water was replaced with a solution of lanthanum nitrate (Its concentration was calculated according to the doping amount of La). To support La-TiO₂ on SBA-15, lanthanum nitrate and tetrabutyl titanate were put into 10 mL absolute ethanol. The ratio of the feed stocks in this

mixture is same as that of the synthesis of La-TiO₂. SBA-15 mesoporous molecular sieve was also put into this mixture, and the loading of La-TiO₂ on the supported catalyst was 10% (in mass content). 1 mL deionized water was dropped slowly into the mixture under stirring.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were determined on a model D/max-RB X-ray diffractometer with Cu-K α radiation operating at 40 kV and 150 mA. The composition of the catalyst was identified by a model D/max-R X-ray fluorescence spectrometer (XRF) with a tungsten target at 40 kV and 50 mA. The elemental quantitative or semi-quantitative analysis was carried out based on the characteristic peak intensity of each element. The pore structure was characterized by a model ASAP 2010 physical adsorption instrument (BET). After 16-h pretreatment in vacuum at 110 °C, N₂ adsorption-desorption was operated at -196 °C. The transmission electron microscope (TEM) images were determined on a model JEM-2010CX electron microscope at 200 kV. The Fourier-transform infrared spectra (FT-IR) in the range of 4 000–400 cm⁻¹ were recorded on a model WQF 510 spectrometer at a resolution of 4 cm⁻¹. The UV-Vis diffuse reflection spectra (UV-Vis) were recorded on a model Cary 2450 UV-Vis spectrometer with BaSO₄ as a reference sample in the wavelength range of 200–800 nm. The photoluminescence (PL) spectra were recorded on a model FluoroMax-4 spectrofluorometer, which was excited at 240 nm in the scanning range of 260–460 nm. The valence-band X-ray photoemission spectroscopic data (VB-XPS) were obtained on a model ESCALAB 250 X-ray photoelectron spectrometer equipped with an Al K α X-ray source and the spot size of 500 μ m. At ambient temperature, PODS reaction was operated in a beaker under magnetically stirring. 10 mL model or real fuel was added firstly into a beaker, and then some amount of CH₃OH as an extractant (calculated in volume ratio of the extractant to the fuel), a catalyst (calculated in the mass percent in the model fuel) and H₂O₂ (calculated in $n(\text{O})/n(\text{S})$) were added. The beaker was placed in the dark under magnetically stirring for 0.5 h to establish adsorption-desorption equilibrium of DBT on catalysts. PODS proceed under the visible light irradiation and the samples were withdrawn periodically every 0.5 h from the upper phase, and the sulfur content of the clear liquid sample was detected on a model TSN-5000 sulfur nitrogen detector after high-speed centrifuge.

Catalyst was separated from the reaction mixture *via* filtration and washing with deionized ethanol, dried at 80 °C and then directly used for the next run.

Four PODS processes were repeated, and in each process 1.0 mmol/L a kind of active intermediate capture agent was added. Isopropanol (IPA), p-benzoquinone (p-BQ) and disodium ethylenediaminetetraacetate (EDTA-2Na) were used for detecting hydroxyl radicals, superoxide radicals and holes, respectively.

Results and discussion The XRD patterns show that La-TiO₂/SBA-15 retains a two-dimensional hexagonal highly ordered mesoporous structure of SBA-15. TiO₂, La-TiO₂ and La-TiO₂/SBA-15 do not show any characteristic diffraction peaks, indicating that they all are amorphous. Compared with the sample SBA-15, the specific surface area, pore volume and pore size of sample La-TiO₂/SBA-15 decrease due to the loading of La-TiO₂. However, its specific surface area is still higher than that of amorphous TiO₂. The TEM images present an ordered mesoporous structure of La-TiO₂/SBA-15, and La-TiO₂ is also evenly dispersive in the pore channels. The UV-Vis analysis shows that the absorption edge of La-TiO₂ is higher than that of TiO₂. A reason is that lanthanum doping reduces a band gap energy of TiO₂ and improves a light absorption ability of the catalyst. Although a band gap width is almost unchanged for loading. The PL spectra indicate that the intensity of fluorescence emission peak decreases after doping and loading, proving that the doping and loading both can reduce an electron-hole recombination rate, thereby prolonging the photogenerated carrier lifetime of amorphous titania material.

The effect of reaction condition on the results of PODS was investigated and optimized. The results are obtained under optimum conditions (*i.e.*, catalyst dosage of 1% (in mass fraction), $n(\text{O}):n(\text{S})$ of 15:1, and the of agent:oil ratio of 1:1). Under such conditions, the desulfurization rate is 95.12%, and it can still reach more than 85% after four runs of reusing. For La-TiO₂/SBA-15 as a catalyst, the active intermediate species in PODS were $\cdot\text{O}_2^-$ and h^+ based on active intermediate species capture experiments.

Conclusions La-TiO₂/SBA-15 prepared had a two-dimensional hexagonal pore structure, a high specific surface area, and well-dispersion. Lanthanum doping broadened a light response range, increased the absorbance of the light, and reduced the photogenerated electron-hole recombination rate of TiO₂. La-TiO₂/SBA-15 had a higher catalytic activity rather than TiO₂ and La-TiO₂, and a good reusability. The main active intermediate species were $\cdot\text{O}_2^-$ and h^+ .

Keywords lanthanum doped titanium dioxide; mesoporous molecular sieve; loading; photocatalytic oxidation desulfurization