# 磷钨酸负载MOFs功能化磁性复合材料催化氧化脱硫

章 涵 王俊二 董 浩 杨旎妮 潘灵芸 沈昊宇\* 胡美琴 成瑾瑾 (浙江大学宁波理工学院,宁波 315100)

摘要:采用溶剂热法制备了羧基化磁性微球(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH),进一步采用"一锅法"制备得到 MIL-101(Cr)功能化磁性复合材料 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr);以其为载体,采用超声浸渍法负载磷钨酸,得到磷钨酸负载化 MOFs 功能化的磁性复合材料 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射(XRD)、X射线光电子能谱仪(XPS)、振动样品 磁强计(VSM)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电镜(SEM)等手段对其组成、形貌等进行表征。以其为催化剂,以双氧水为氧化剂, 催化氧化以二苯并噻吩为硫源的正辛烷模拟油样。通过单因素法分别考察了超声反应时间、氧化剂用量、超声反应温度、相转 移剂用量和催化剂用量等因素对脱硫效果的影响,并初步探讨了催化脱硫机理。结果表明:反应温度 60 ℃,反应时间 5 min, 氧化剂用量 n<sub>H2O2</sub>/n<sub>5</sub>为4,相转移剂 CTAB 用量为0.2%(w/w),催化剂用量为8 g·L<sup>-1</sup>时,二苯并噻吩的降解率达到 73.15%;催化剂 重复使用 5 次后降解率下降 7.8%,说明该材料具有良好的催化脱硫的性能且可以重复使用。催化机理初步研究表明,活性中 心可能为杂多酸阴离子,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)起到载体和协同吸附的作用。

关键词:杂多酸; MOFs功能化; 磁性复合材料; 氧化脱硫; 相转移剂
中文分类号: 0643.36
文献标识码: A
文章编号: 1001-4861(2020)08-1475-10
DOI:10.11862/CJIC.2020.153

## Heteropoly Acid Grafted-MOFs Functionalized Magnetic Composite Material for Catalytic Oxidative Desulfurization

ZHANG Han WANG Jun-Er DONG Hao YANG Ni-Ni PAN Lin-Yun SHEN Hao-Yu<sup>\*</sup> HU Mei-Qin CHENG Jin-Jin (Zhejiang University Ningbo Institute of Technology, Ningbo, Zhejiang 315100, China)

**Abstract:** Carboxylated magnetic microsphere Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH was firstly synthesized by solvothermal method. MIL-101(Cr) functionalized magnetic composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr) was obtained next by one-pot method. Phosphotungstic acid was finally grafted on the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr) by ultrasonic impregnation method to obtain HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr). Its composition and morphology were characterized by Fourier transform infrared spectrum (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectrometer (XPS), Vibrating sample magnetometer (VSM), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). It was used as catalyst with hydrogen peroxide as oxidant to catalyze the oxidation of n-octane simulated oil sample with dibenzothiophene as sulfur source. The effects of ultrasonic reaction time, oxidant dosage, reaction temperature, dosage of the phase transfer agent and the catalyst amount on the desulfurization rate were investigated by using single factor method. The presumed mechanism was discussed. The results showed that the optimized catalytic degradation rate reached when the reaction time was at 60 °C, 5 mins,  $n_{H_2O_2}/n_s$  of 4, usage amount of the phase transfer agent CTAB at 0.2%(w/w), with the catalyst amount of 8 g·L<sup>-1</sup>. The catalytic degradation rate reached 73.15%. After used for 5

收稿日期:2020-02-15。收修改稿日期:2020-04-15。

国家自然科学基金(No.51608479)、浙江省公益基金(No.LGC20B070001)、宁波市自然科学基金(No.2018A610206)、国家级大学生创新 创业训练计划项目(No.202013022009)和浙江省新苗计划项目(No.2020R401181)资助。

<sup>\*</sup>通信联系人。E-mail:hyshen@nit.zju.edu.cn

第36卷

times, the catalytic degradation rate decreased by 7.8%, indicating that the material has good catalytic desulfurization performance and can be reused. Primary mechanism study showed that the active center for the catalytic desulfurization might be the heteropoly acid anion of the HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - COOH@MIL - 101(Cr), in which the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -COOH@MIL-101(Cr) may act as a supporter and cooperative absorbent.

Keywords: heteropoly acid; MOFs functionalized; magnetic composite material; oxidative desulfurization; phase transfer agent

## 0 引 言

在当今快速的经济发展中,燃料是人类发展所 必需的主要能源之一。而最常见的石油燃料中由 于存在噻吩(T)、苯并噻吩(BT)和二苯并噻吩(DBT)等 噻吩化合物<sup>[1-2]</sup>,其燃烧产生的硫化氧化物(SO<sub>2</sub>),对 生态环境和人类健康构成巨大威胁。因此限制硫 排放的法规变得更加严格<sup>[3-4]</sup>,例如美国、欧盟、日本 等一些国家和地区将汽油中的含硫量已经限定到 10~15 mg·L<sup>-1</sup>;我国 2017年颁布的汽油国标 V 将汽 油中的含硫量限定为 10 mg·L<sup>-1</sup>。因此,深度石油脱 硫技术的研究已成为当前的重要研究领域之一。

加氢脱硫是石油炼制工业中的主要脱硫方法, 在去除脂肪族和非环状含硫化合物中起到重要的 作用,但该方法对于去除芳香族硫化合物,如:二苯 并噻吩及其衍生物等,效率较低,且存在反应条件 苛刻,反应成本高等弊端<sup>[1]</sup>。因此,非加氢脱硫法, 包括萃取脱硫<sup>[5]</sup>、吸附脱硫<sup>[6]</sup>、氧化脱硫以及生物脱 硫<sup>[7]</sup>等逐渐受到人们的重视。其中氧化脱硫由于具 有操作条件温和、成本较低和绿色环保等优点<sup>[8]</sup>,被 认为是最有前景和最经济的方法之一。

近年来,杂多酸(POM)作为均相催化剂可以在 温和的条件下氧化多种有机底物,具有绿色和良好 的氧化还原性质等优点,但其在非均相过程中往往 存在比表面积较小等缺点,限制了其应用<sup>[2]</sup>。金属 有机骨架材料(MOFs)具有超高的比表面积与发达的 孔隙结构<sup>[9-10]</sup>,而磁性复合材料具有内禀磁性易于实 现固液分离,如果可以将杂多酸的负载于 MOFs 修 饰的磁性复合材料上,将可望解决杂多酸固载到合 适的载体上以及异相催化剂如何实现快速分离等 问题。

根据目前的研究,杂多酸可分为Keggin型、 Dawson型和其他类型。与其他类型的杂多酸相比, 由于其独特的性能,Keggin型杂多酸得到了更深入 的研究并广为人知<sup>[11]</sup>;而 MOF<sub>s</sub>家族中的典型代表 MIL-101 作为一种新型的多孔聚合材料,拥有金属 有机骨架稳定性好、比表面积大等优点,因此我们 选择 Keggin 型杂多酸中常见的磷钨酸,采用"一锅 法"和超声浸渍法将其固载到 MIL-101(Cr)修饰的羧 基功能化磁性复合材料得到 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -COOH@MIL-101(Cr)。以其为催化剂,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为氧化 剂,CTAB为相转移剂,乙腈为萃取剂,超声协助催 化氧化模拟油样,通过单因素法分别研究了超声反 应时间、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量、反应温度、催化剂用量等对模拟 油样脱硫率的影响,考察了催化剂的稳定性和再生 性能,推测出可能的脱硫机理。

## 1 实验部分

#### 1.1 主要试剂

主要试剂有 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、柠檬酸钠(Na<sub>3</sub>Cit)、乙 二醇(EG)、乙醇、Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF),对苯二甲酸(H<sub>2</sub>BDC)、无水乙酸钠(NaAc)、无 水乙醇、二苯并噻吩、正辛烷、磷钨酸(HPW)、乙腈。 以上试剂均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限 公司。

#### 1.2 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的制备

先通过溶剂热法制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH<sup>[12]</sup>:称取 4.324 8 g FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O和0.8 g Na<sub>3</sub>Cit转入250 mL烧 杯中,量取80 mL EG,于30 ℃超声溶解,再加入4.8 g NaAc,完全溶解后倒入250 mL的反应釜中,200 ℃ 反应8h,静置降温至25℃,分别用蒸馏水和无水乙 醇清洗3次,60℃干燥3h,即得羧基化磁性微球 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH。

再进一步通过"一锅法"合成 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@ MIL-101(Cr)<sup>[13-14]</sup>(图1(a)):称取4.0g Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和1.66g H<sub>2</sub>BDC 溶于40 mL二次水中,30 ℃超声20 min形成 均匀的悬浊液。加入400 mg Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH,超声10 min,转移到250 mL反应釜中,于220 ℃下反应18 h。 再分别用超纯水、DMF、无水乙醇清洗3次,磁分离, 60 ℃干燥12 h,得产物Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)。

最后通过超声浸渍法将磷钨酸负载到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL - 101(Cr) 合成复合材料 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-





COOH@MIL-101(Cr)<sup>[15]</sup>(图1(b)):将80 mg磷钨酸溶解 于20 mL去离子水中,然后加入0.2 g上述新制的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr),30 ℃超声0.5 h,磁分离 后,所得固体用去离子水洗涤,60 ℃干燥12 h,获得 产物 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)。

#### 1.3 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的表征

采用 NEXUS 470 红外光谱仪(FTIR, KBr 压片, 扫描范围 4 000~400 cm<sup>-1</sup>)分析样品的官能团。采用 Bruker D8 Advance 型全自动X射线衍射分析仪 (XRD)进行物相分析, Cu 靶 Kα辐射源( $\lambda$ =0.151 18 nm),测试电压 40 kV、电流 30 mA, 扫速为 10°·min<sup>-1</sup>, 扫描范围为 20°~80°。采用 Lake Shore 7410 振动样 品磁强计(VSM)分析材料磁性能。采用日立公司 Hitachi 4800场发射扫描电镜(SEM,加速电压 8 kV)、 JEM-2100F 洛伦兹透射电子显微镜(TEM, 加速电压 200 kV)和 Axis Ultra DLD X射线光电子能谱仪 (XPS, 以 Al(mono) Kα 为X射线源, 1 486.6 eV)对 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的组成、形貌等进 行表征。

## HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的超声催 化脱硫性能

以二苯并噻吩作为硫源,正辛烷为模拟油样, 取 20 mL模拟油样放入平底烧瓶,加入 0.2%~0.5% (w/w)CTAB,超声使其分散均匀,再加入 0.04~0.2 g 的 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr),超声分散后加 入 22.4~112 µL 30%(w/w) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液,313~353 K条件 下,超声反应 1~15 min,在外部磁场作用下分离催化 剂和模拟油样,脱硫后模拟油样经 10 mL乙腈萃取 后,采用 PERSEE G5 气相色谱仪(配备 KB-5 毛细管 柱 30 m×0.32 mm×0.50 µm)和火焰离子化检测器分 析正辛烷中二苯并噻吩的残留浓度(分析条件如下: 柱温 190 ℃,检测器温度 220 ℃,进样口温度 220 ℃, 进样量 1 µL)。催化产物经 Agilent 6890N-5973N 气 相色谱/质谱联用仪(GC/MS)定性分析,分析条件与 气相色谱一致。根据式(1)计算脱硫率X,并绘制等 温吸附曲线:

$$X = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \tag{1}$$

式中:X:模拟油样脱硫率; $C_0$ :未脱硫前模拟油样硫 含量, $\mu$ g·g<sup>-1</sup>; $C_i$ :脱硫后模拟油样硫含量, $\mu$ g·g<sup>-1</sup>。

## 1.5 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的再生性 能评价

催化脱硫完成后,用磁铁分离残留油样中的 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr),然后向反应容器 中加入5 mL丙酮使催化剂完全分散于丙酮<sup>1161</sup>中,在 80 ℃下干燥除去过量的丙酮。在相同条件下对处 理过的催化剂进行脱硫实验,考察 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL - 101(Cr) (8 g·L<sup>-1</sup> HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - COOH @MIL-101(Cr),20 mL模拟油样,初始二苯并噻吩浓 度为500 μg·g<sup>-1</sup>,反应温度为333 K, $n_{\rm H_2O_2}/n_{\rm s}$ =4,超声 脱硫5 min)脱硫催化剂的循环使用性能。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的表征

HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的红外光谱如 图 2 所示。由图 2(a)可知,588 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的 Fe-O 键的特征吸收峰<sup>117]</sup>;3 436 cm<sup>-1</sup>处为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH中-OH的吸收峰;1 640 cm<sup>-1</sup>为羧基的 吸收峰;当 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH与MOF结合后,比对图 2(a、 c、d)可知,由于材料中的羧基进一步与苯环共轭,羧 基的吸收峰红移至1 625 cm<sup>-1</sup>,这可以说明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH与MOF形成了化学结合<sup>117]</sup>;1 384、1 506 cm<sup>-1</sup> 处归属于对苯二甲酸和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH结构中的-(O-C -O)-特征吸收峰<sup>118]</sup>;748 cm<sup>-1</sup>处为 Cr-O的特征峰。由 图 2(b)可知,Keggin型杂多阴离子具有4个典型的特 征峰<sup>119]</sup>,分别归属为中心四面体 P-O(~1 079 cm<sup>-1</sup>)、W =O(~980 cm<sup>-1</sup>)、W-O<sub>b</sub>-W(890~850 cm<sup>-1</sup>)、W-O<sub>c</sub>-W(800~760 cm<sup>-1</sup>)。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)与HPW结合后,比对图2(b)和(e)可以看出,负载磷钨酸后Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的特征峰被保留,且磷钨酸的4个特征吸收峰仍清晰可辨,说明负载型催化剂HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)中的磷钨酸Keggin结构没有被破坏。



- 图 2 (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH、(b) HPW、(c) MIL-101(Cr)、 (d) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)和(e) HPW @Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的红外光谱
- Fig.2 FTIR of (a)  $Fe_3O_4$ -COOH, (b) HPW, (c) MIL-101 (Cr), (d)  $Fe_3O_4$ -COOH@MIL-101(Cr) and (e) HPW@Fe\_3O\_4-COOH@MIL-101(Cr)

HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的 XRD 图如 图3所示。图中小角度范围内有很强的衍射峰,表 明该晶体具孔状结构<sup>[20]</sup>,这印证了材料中存在 MOF 结构。20角位于30.28°、35.74°、43.42°、53.91°、 57.47°、63.12°处出现了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的特征衍射峰(PDF No.75-0449),分别归属于(220)、(311)、(400)、(422)、 (511)和(440)晶面。而H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>的20角位于10.27°、 14.63°、17.95°、25.49°(分别归属于(110)、(200)、(211) 和(222)晶面)的特征衍射峰(PDF No.50-0657)并不明 显,仅在17.95°、25.49°发现可归属于(211)和(222)晶 面的特征衍射峰。通过与马丽叫课题组制备的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的XRD图对比,结合图3 (a) 中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - COOH 的 XRD 图 和图 3(b) 中 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> -COOH@MIL-101(Cr)的XRD比对表明,HPW较为均 匀分散在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)载体上,得到磷 钨酸负载化 MOFs 功能化的磁性复合材料 (HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr))目标产物。

HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - COOH@MIL - 101(Cr)的 TEM 和 SEM 如图 4 所示。通过 TEM(图 4(a))可以看到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-



- 图 3 (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH, (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)和 (c) HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的 XRD 图
  - Fig.3 XRD patterns of (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH, (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr) and (c) HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)

COOH@MIL-101(Cr)的尺寸在100 nm 左右。通过 SEM 图可知 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH 微球和 HPW 颗粒分散在 MIL-101(Cr)骨架上(图 4(b));结合 EDS 分析(图 4(c))可 知 n<sub>c</sub>: n<sub>0</sub>: n<sub>P</sub>: n<sub>Cr</sub>: n<sub>Fe</sub>: n<sub>W</sub>=62.10:27.48:0.09:3.13:4.97: 2.23。

HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的 XPS 如图 5 所示。由图 5(a)可知, HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101 (Cr)由O、C、N、Fe、Cr、W六种元素组成。其原子含 量分别为 25.87%、65.93、1.00%、0.61%、6.42% 和 0.17%。图5(b)显示01s出现了较宽的重叠信号,经 分峰处理后分为3个特征峰,结合能分别为530.6、 531.8、532.4 eV, 它们分别归属为Cr-O、对苯二甲酸 连接基团的羧酸酯基团上的C=O和C-O、Fe-O<sup>[21]</sup>。 由图 5(c)可知, 283.4、284.7、287.6 eV 的 3 个峰可以 拟合为Cls的XPS图谱,分别归属为对苯二甲酸苯 环上的C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-C和羧基上的C=O和C-O<sup>[22]</sup>。由图5(d) 可知,720.7和714.1 eV及718.2和724.3 eV两组峰 分别对应 Fe<sup>2+</sup>和 Fe<sup>3+ [23]</sup>。图 5(f)的 W4f 谱图中出现了 明显的双特征峰,其结合能分别为35.9和37.9 eV, 分别对应 W4f<sub>12</sub>(-WN)和 W4f<sub>52</sub>(-WO<sub>3</sub>)自旋轨道,表明 W以W<sup>6+</sup>的形式存在<sup>[33]</sup>。与单纯HPW的W4f相比, W4f<sub>12</sub>的结合能由 34 eV 位移至 35.9 eV, 37 eV 位移 至37.9 eV,这可能是因为HPW与Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL -101(Cr)结合后 W=O 键转化为较弱的 W-O-Fe 键。 上述结果表明,HPW成功负载到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)上且保持了载体原有的结构。这一结果与



图 4 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的(a) TEM 和(b) SEM 图及(c) EDX 图谱 Fig.4 (a) TEM, (b) SEM images and (c) EDX spectrum of HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)



图 5 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的(a) XPS 全谱和相应的(b) O1s、(c) C1s、(d) Fe2p、(e) Cr2p和(f) W4f的高分辨图谱 Fig.5 XPS survey spectrum of HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr) (a), and the corresponding high-resolution spectra of (b) O1s, (c) C1s, (d) Fe2p, (e) Cr2p and (f) W4f

上述红外光谱、SEM和XRD的表征结果相符。

HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH 的磁滞回线如图6所示。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH的饱和磁化 强度为32.63 emu·g<sup>-1</sup>, HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101 (Cr)的饱和磁化强度为12.78 emu·g<sup>-1</sup>。由于HPW和 MIL-101(Cr)均无磁性,二者结合Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH后,使 得材料的磁性能有所下降,但仍能满足磁场下快速 分离的要求,如图6中插图材料的磁分离前后的效 果图所示。



Inset: magnetic separation of HPW@Fe $_3O_4$ -COOH@MIL-101(Cr) from solution

- 图 6 (a) HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)和(b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH 的 VSM 图
- Fig.6 VSM curves of (a) HPW@Fe\_3O\_4-COOH@MIL-101  $(Cr) \mbox{ and } (b) \mbox{ Fe}_3O_4\text{-}COOH$

# 2.2 HPW@Fe<sub>3</sub>O₄-COOH@MIL-101(Cr)的催化脱 硫性能

在 20.0 mL模拟油样中,催化剂用量为4 mg· mL<sup>-1</sup>(0.08 g),氧化剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量为67.2 μL(n<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>/n<sub>s</sub>=3), 反应温度为50 ℃,0.2%(w/w) CTAB(0.028 g,占油样 的质量分数)。考察超声时间对氧化脱硫效果的影 响,结果如图7所示。

可见,在反应时间未达到5 min时,油样脱硫率 随着反应时间的增加而提高,在5 min时脱硫率达 64.63%,当时间超过5 min后,脱硫率没有明显的变 化。通过与文献报道的其他脱硫方法进行对比发 现(表1),超声脱硫与传统的氧化脱硫法、生物脱硫 法相比,可以将反应时间大大减少。这可能是因为 超声波的存在相当于增加一个声化学场<sup>[24]</sup>,该声场 通过空化作用可促进羟基自由基等的产生与键的 断裂,从而高效地氧化二苯并噻吩等硫化物<sup>[25]</sup>。但 时间超过5 min后,大部分双氧水可能已经分解完 毕,氧化反应达到平衡,或者是由于催化剂的比表 面积大,长时间反应导致氧化产物沉积在催化剂的 表面,降低了活性中心的数目,致使脱硫率降低。 因此,最佳氧化时间仅需5 min,与表1中的文献方 法相比具有反应时间短的优点。



图7 超声时间对脱硫率的影响

Fig.7 Effects of the ultrasonic time on desulfurization rate

在 20.0 mL模拟油样中,催化剂用量 4 mg·mL<sup>-1</sup> (0.08 g), 0.2%(*w*/*w*) CTAB(0.028 g),反应温度为 50 ℃,反应时间为 5 min,考察氧化剂用量对氧化脱 硫效果的影响,结果如图 8 所示。







可见,在氧化剂用量n<sub>H,0</sub>,/n<sub>s</sub>从1提高至4时,脱 硫率持续提高,当超过4后,脱硫率逐步下降。经 GC/MS定性分析发现,二苯并噻吩催化氧化的产物 为二苯并噻吩砜。根据噻吩类硫化物氧化为砜的 化学计量比得知,1 mol噻吩氧化为砜至少需要2

Catalyst	Desulfurization method	Reaction time	Desulfurization rate / %	Reference
Hexagonal mesoporous silicate-incorporated with HPW composites	Mechanical stirring and condensation reflux	2 h	99.2	[26]
Magnetic CuO-Fe $_3O_4$	Batch photocatalytic oxidative desulfurization	60 min	97	[27]
${\rm Fe_3O_4/Poly(styrene-co-acrylic \ acid)}$	Mechanical stirring	2 h	74	[28]
Acetic acid	Ultrasonic desulfurization	30 min	87	[29]
Amine-functionalized Zn(II)-based MOF	Ultrasonic desulfurization	15 min	98	[30]
$Na_{12}[WZn_3(H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]{\boldsymbol{\cdot}}46H_2O$	Mechanical stirring	4 h	70	[31]
Horseradish peroxidase	Ultrasound assisted enzymatic desulfurization (Biological desulfurization)	90 min	66.24	[32]
Commercial ferrate(\1)	Ultrasound-assisted oxidative desulfurization	29.5 min	91	[33]
Amino mesoporous magnetic supported Rhodococcuserythropolis	Biological desulfurization	3 days	75	[34]
$HPW@Fe_{3}O_{4}\text{-}COOH@MIL\text{-}101(Cr)$	Ultrasonic desulfurization	5 min	73.15	This work
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -COOH@MIL-101(Cr)	Ultrasonic desulfurization	5 min	1.02	This work

表1 不同催化氧化脱硫方法/催化剂比较 Table 1 Comparison of different catalytic oxidation desulfurization methods and catalysts

mol的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,考虑到反应过程中H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>会发生无效分解,可预知往往需要更多的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量<sup>[35]</sup>。但是当n<sub>H2O2</sub>/ n<sub>s</sub>>4后,脱硫率出现明显下降。这可能是因为脱硫 体系中水含量增加,杂多阴离子在水中溶解量增 大<sup>[36]</sup>,导致脱硫效果降低。有意思的是,当体系中不 加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>时,溶液中二苯并噻吩的含量下降了10.5%, 但经GC-MS定性检测确认,没有其氧化产物生成, 说明这部分的二苯并噻吩的去除是通过 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的吸附作用实现 的,在催化过程中该复合材料可以起到协同吸附的 作用。

进一步,在20.0 mL模拟油样中,保持H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量 为 89.6 µL(n<sub>H2O2</sub>/n<sub>s</sub>=4),催化剂用量4 mg·mL<sup>-1</sup>(0.08 g),反应温度50℃,反应时间5 min,考察相转移剂用 量对氧化脱硫效果的影响,结果如图9所示。

可见,相转移剂CTAB的最佳用量为0.20%(w/ w)。CTAB是一种很好的阳离子表面活性剂,既有 亲油性又有亲水性,在两相反应中,可以起相转移 和稳定乳滴的作用<sup>[37]</sup>。加入CTAB降低了油样和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>之间的界面张力,增大了含硫化合物与氧化剂 的接触几率和接触面积,提高了脱硫效果;但随着 加入量增多,脱硫效果下降,这可能是因为CTAB在 溶液中的状态发生变化,形成了胶束之类的聚集体



desulfurization rate

所致<sup>[38]</sup>。因此, CTAB的最佳加入量为0.20%(w/w)。

在 20.0 mL模拟油样中,固定的反应条件为:反应时间为 5 min, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 用量为 89.6 μL(n<sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></sub>/n<sub>s</sub>=4), CTAB 用量为 0.20%(w/w)(0.028 g),催化剂用量为 4 mg·mL<sup>-1</sup>(0.08 g)。考察超声温度对氧化脱硫效果的影响,结果如图 10 所示。

可知,脱硫率先随温度的升高而呈上升趋势, 在温度达60℃以后脱硫率开始下降,并趋于平稳。 这主要是因为温度升高不仅会加快相际间传质,提 高反应速率常数,同时还会影响H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的利用效果。 根据 Vant Hoff 定律,反应温度每升高10 K,反应速 率增大2~4倍,所以在温度低于60℃时,随着超声 温度的提高,反应速率增大,催化剂活性增加<sup>[39]</sup>。但 是反应温度太高,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>容易分解,使反应活性中心 下降,使脱硫率下降<sup>[40]</sup>。因此,最佳反应温度为 60℃。



在 20.0 mL模拟油样中,固定反应条件为:反应 时间 5 min, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>用量 89.6  $\mu$ L( $n_{H_2O_2}/n_s$ =4), 0.20%(w/w) CTAB(0.028 g),反应温度 60 ℃。考察催化剂用量对 氧化脱硫效果的影响,结果如图 11 所示。



由图可知,随着催化剂用量的增加,脱硫率提高,在催化剂用量为8g·L<sup>-1</sup>时脱硫率达最大,而后脱硫率开始下降。可能的原因是催化剂用量的增加,可以使得催化剂活性位点增加,促进H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的有效利用,从而提高脱硫率<sup>[41]</sup>。当催化剂用量超过8g·L<sup>-1</sup>,脱硫率反而下降。这可能是因为过于加大催

化剂的用量,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>有效利用率降低,且影响催化剂 在油样中分散效果,使得催化剂的有效利用率降 低,脱硫率随之下降。可见,当催化剂用量为8g·L<sup>-1</sup> 时催化效果最佳。

#### 2.3 再生与重复使用性能

报

按照1.5进行循环实验,结果如图12所示。由 图可知,催化剂重复使用5次后,脱硫率仍有 65.34%,较初次脱硫率下降了7.8%,说明催化剂具 有良好的重复使用性能。推测可能由于降解产物 少量附着在催化剂表面,使得催化剂活性位点减 少,从而导致脱硫率下降。



图 12 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的重复使用 性能

Fig.12 Recycle ability of the HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@ MIL-101(Cr)

## 2.4 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的催化脱 硫机理探讨

为了探讨 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)的 催化脱硫机理,在最优条件下考察了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH @MIL-101(Cr)的脱硫作用效果,发现未固载 HPW 的 材料对模拟油样几乎没有脱硫效果(表1,No.11)。 结合催化剂使用前后的红外光谱(图 13(a、b))和 SEM (图 4(b)和图 13(c))表征可知,催化剂的主要官能团和 形貌没有发生变化。结合前文中当体系中不加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>时,模拟油样中 10.5% 二苯并噻吩被 HPW @Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)吸附,推测催化脱硫机 理如图 14 所示:催化活性中心可能为杂多酸阴离 子,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)起到载体和协同吸附 的作用。在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)为载体,HPW 为催化剂的催化氧化体系中,PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>具有催化活 性,反应中,PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>3-</sup>转变为[PO<sub>4</sub>{WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>,该过 渡态中的过氧键将二苯并噻吩氧化为二苯并噻吩



图 13 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)在(a) 使用前、(b) 使用后的红外光谱和(c) 使用后的SEM图 Fig.13 FTIR of (a) fresh prepared and (b) reused, and (c) SEM of reused HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)

砜,与此同时,失去2个氧原子得到的[PO<sub>4</sub>{WO(O<sub>2</sub>)}<sub>4</sub>]<sup>-</sup>被H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化,再次形成过渡态([PO<sub>4</sub>{WO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub>]<sup>-</sup>),并进入下一轮催化氧化<sup>[42]</sup>。上述两步反应在催化剂的载体表面同时进行,不断循环,实现脱硫。但由于杂多酸阴离子亲油性差,在油相中浓度低,所以氧化反应难以进行。而在反应体系中加入了相转移剂季铵盐CTAB(用Q<sup>+</sup>X<sup>-</sup>表示)后,杂多酸阴离子和Q<sup>+</sup>形成离子对,杂多酸阴离子亲油性增加,使得杂多酸阴离子比较容易进入油相,促进氧化反应的进行<sup>[43]</sup>。由于二苯并噻吩被氧化成二苯并噻吩砜,使得其极性增强,最后通过萃取剂乙腈将氧化产物噻吩砜从油相中萃取,从而达到了脱硫的目的。



- 图 14 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/乙腈 体系脱硫可能的催化机理
- Fig.14 Presumed desulfurization mechanism of the  $HPW@Fe_{3}O_{4}\text{-}COOH@MIL-101(Cr)/H_{2}O_{2}/$  acetonitrile system

# 3 结 论

 (1) 以羧基功能化 MOF 磁性复合材料 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)为载体,通过超声浸渍法负载磷 钨酸,得到磷钨酸负载羧基功能化 MOF 磁性复合材料 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr),并通过 FT-IR、 XRD、XPS、TEM、SEM、VSM等对其进行表征。

(2) 以 HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)为催化剂,通过单因素法考察了超声时间、氧化剂用量、超

声反应温度、相转移剂用量和催化剂用量等对其催 化氧化脱硫性能的影响,并得到最优催化降解条 件,即:反应时间5 min,氧化剂用量 $n_{H_20_2}/n_s$ =4(89.6  $\mu$ L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 0.20%(*w*/*w*) CTAB(0.028 g),反应温度 60 °C,催化剂用量8 g·L<sup>-1</sup>时,催化降解率达到 73.15%;催化剂重复使用5次后催化降解率下降 7.8%,说明该材料具有良好的催化脱硫的性能和重 复使用性能。

(3)结合材料表征初步推导了相关催化脱硫机 理,即:HPW@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-COOH@MIL-101(Cr)为载体,杂 多酸阴离子为催化活性中心,经氧化剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化为 钨过氧物,在相转移剂CTAB的协助下,实现催化氧 化,最终将二苯并噻吩转变为强极性的二苯并噻吩 砜,通过萃取剂将氧化产物噻吩砜从油相中萃取, 从而实现脱硫的目的。

#### 参考文献:

- [1] Cao Y, Wang H X, Ding R M, et al. Appl. Catal. A, 2020,589 (117308):1-8
- [2] Li S W, Gao R M, Zhang W, et al. Fuel, 2018,221:1-11
- [3] Hamdi A A, Sadam A A, Tawfik A S. Process. Saf. Environ. Prot., 2018,120:57-71
- [4] Dou S Y, Wang R. Chem. Eng. J., 2019,369:64-76
- [5] Julião D, Gomes A C, Pillinger M, et al. Appl. Catal. B, 2018, 230:177-183
- [6] Zheng M Q, Hu H, Ye Z L, et al. J. Hazard. Mater., 2019, 362:424-435
- [7] Cano P I, Colón J, Ramírez M, et al. J. Cleaner Prod., 2018, 181:663-674
- [8] WANG Yong(王勇), SHEN Hai-Ping(申海平), REN Lei(任磊), et al. Chem. Ind. Engin. Prog.(化工进展), 2019,38(z1): 95-103
- [9] Chen C, Zhang M, Guan Q X, et al. Chem. Eng. J., 2012,183: 60-67

- [10]Jia L, Sun Z K, Deng Y H, et al. Angew. Chem. Int. Ed., 2009.32(48):5875-5879
- [11]Li J R, Yang Z, Li S W, et al. J. Ind. Eng. Chem., 2019,82:1-6
- [12]Bromberg L, Diao Y, Wu H, et al. Chem. Mater., 2012,24(9): 1664-1675
- [13]Laredo G C, Vega-Merino P M, Ascención M F J, et al. Fuel, 2016.180:284-291
- [14]MA Li(马丽), HUANG Yan-Feng(黄艳凤). Mater. Rep.(材料 导报), 2017,31(14):31-34
- [15]Khan N A, Bhadra B N, Jhung S H. Chem. Eng. J., 2018, 334:2215-2221
- [16]Cui X N, Yao D D, Li H, et al. J. Hazard. Mater., 2012,205-206:17-23
- [17]CHU Jing-Yuan(储静远). Thesis for the Master of Huazhong University of Science & Technology(华中科技大学硕士论 文), 2013.
- [18]TAO Hai Jun(陶海军). Journal of Nanjing University of Technology: Natural Science Edition(南京工业大学学报:自 然科学版), 2018,40(5):40-47
- [19]He L N, Li H M, Zhu W S, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47(18):6890-6895
- [20]SUN Yu-Jian(孙玉见). Thesis for the Master of Shanghai Institute of Technology(上海应用技术学院硕士论文), 2016.
- [21]Li X H, Guo W L, Liu Z H, et al. Appl. Surf. Sci., 2016,369: 130-136
- [22]Vautard F, Ozcan S, Meyer H. Composites Part A, 2012, 43 (7):1120-1133
- [23]LI Zhi-Li(李志利). Thesis for the Master of Shangdong Polytechnic University(山东轻工业学院硕士论文), 2010.
- [24]Liu L Y, Wen J J, Yang Y, et al. Ultrason. Sonochem., 2013, 20(2):696-702
- [25]Choi A E S, Roces S, Dugos N, et al. Fuel, 2016,180:127-136
- [26]Li B S, Ma W, Liu J J, et al. Catal. Commun., 2011, 13(1):

101-105

报

- [27]Ammar S H, Kareem Y S, Ali A D. J. Environ. Chem. Eng., 2018.6(6):6780-6786
- [28]Lu W S, Shen Y H, Xie A J, et al. J. Magn. Magn. Mater., 2013,345:142-146
- [29]Margeta D, Sertić-Bionda K, Foglar L. Appl. Acoust., 2016, 103:202-206
- [30]Afzalinia A, Mirzaie A, Nikseresht A, et al. Ultrason. Sonochem., 2017.34:713-720
- [31]Lai J, Luo G. Pet. Sci. Technol., 2009,27(8):781-787
- [32]Bhasarkar J, Borah A J, Goswami P, et al. Bioresour. Technol., 2015,196:88-98
- [33]Choi A E S, Roces S, Dugos N, et al. J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 2014,45(6):2935-2942
- [34]SUN Zhao Yue(孙昭玥), ZHANG Xiu Xia(张秀霞), ZHENG Xi-Lai(郑西来), et al. Environm. Prot. Chem. Ind. (化工环保), 2015,35(6):561-565
- [35]Zhang X, Li J, Chen Y, et al. Energy Fuels, 2009, 23(06): 4640-4646
- [36]LIU Chun-Yu(柳春玉). Thesis for the Master of Qingdao Institute of Science & Technology(青岛科技大学硕士论文), 2015.
- [37]Zhang C, Pan X Y, Wang F, et al. Fuel, 2012,102:580-584
- [38]FU Xing-Yao(符兴耀). Thesis for the Master of South China University of Technology(华南理工大学硕士论文), 2015.
- [39]YUAN Yuan(袁媛). Thesis for the Master of South China University of Technology(华南理工大学硕士论文), 2017.
- [40]Hao L W, Sun L L, Su T, et al. Chem. Eng. J., 2019,358:419-426
- [41]Yang P, Zhou S Y, Du Y, et al. *RSC Adv.*, **2016**,**596**(6):53860 -53866
- [42]JIANG Shan-Liang(蒋善良). Thesis for the Master of China University of Petroleum(中国石油大学硕士论文), 2017.
- [43]ZHOU Er-Peng(周二鹏). Thesis for the Doctorate of Tianjin University(天津大学博士论文), 2008.