文章编号: 1001-3555(2017)01-0092-09

CeO₂ 改性 **SiO**₂ -**CuO** 复合氧化物的制备和 表征以及催化氧化脱硫性能

穆金城,于海峰,田维亮,舒尊哲,杨泽霞,李秀敏* (塔里木大学生命科学学院兵团南疆化工资源利用工程实验室,新疆 阿拉尔 843300)

摘要:采用不同方法、不同负载量、不同焙烧温度制备 CeO2改性的 SiO2-CuO-CeO2复合氧化物催化剂,并对其进行 X 射线衍射分析、扫描式电子显微镜、TG-DSC、N2 吸附-脱附和 H2-TPR 等表征. 在温和条件(65 ℃、常压)下,以过氧化氢为氧化剂,乙腈为溶剂,苯并噻吩(BT)为模型硫化物,考察 SiO2-CuO-CeO2 复合氧化物催化剂的氧化脱硫性能,确定复合氧化物的最佳制备工艺条件. 结果表明,适量的添加 CeO2 可以提高 CuO 在 SiO2 上的分散度、比表面积和孔径,提高复合氧化物的活性;溶胶-凝胶法制备的 SiO2-0.1CuO-0.02CeO2 复合氧化物,在 500 ℃下焙烧,催化剂活性最高,脱硫率最高为 81.6%.催化剂的重复使用 5 次,脱硫率仍可达到 60.0%.

关键词:氧化脱硫; CeO2 改性; SiO2-CuO-CeO2; 复合氧化物; 苯并噻吩

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

燃料油中的硫化物燃烧会产生 SO_x,形成酸雨 和空气污染,已经是一个世界公认的环境污染问 题.为了减少空气中硫化物的排放,各国均出台严 格的标准控制成品油的硫含量^[1-2]. 传统的加氢脱 硫技术能够高效的脱除硫醇、硫醚和二硫化物,但 是难以脱除芳香族类硫化物,而且脱硫条件苛 刻^[3-6]. 芳香族类硫化物的脱除技术又称深度脱硫 技术. 近年来, 研究者开发了许多新的深度脱硫技 术,如氧化脱硫^[7-8]、萃取脱硫^[9-10]、吸附脱 硫^[11-12]、仿生脱硫^[13]、离子液体脱硫^[14-15]等,其 中,氧化脱硫技术是一种很有前景的深度脱硫技 术. 过氧化氢又是一种常用的氧化剂. 具有廉价、 绿色、无腐蚀的特点[16-17].对于氧化脱硫技术,催 化剂的存在可以有效的提高脱硫效率,因此,提出 了催化氧化脱硫技术^[18].根据催化剂的种类分为 均相催化、非均相催化和生物催化等、非均相催化 剂由于催化剂具有易于回收的特点,而被广泛的采 用^[19-20]. 过渡金属如 Ti、Cr、Fe、Co、V、Mo、W 等 常作为非均相催化剂的活性组分,吸引了大量研究 者关注和研究^[21].常用的催化剂载体包括单金属 氧化物、复合金属氧化物和分子筛等^[22],然而这些 催化剂大多制备方法复杂,或成本高昂.近年来非 贵金属 Cu 作为氧化脱硫活性组分已有报道,但制 备的催化剂活性不高,脱硫率较低,活性组分易流 失^[23],作者前期研究也证实这一点.

CeO₂ 是很好的催化剂助剂,具有很强的储氧 能力,添加入催化剂中可以提高催化剂活性组分的 分散性和催化活性.为了提高 SiO₂-CuO 脱硫活性, 我们以硝酸铈为铈源,通过 CeO₂ 对 SiO₂-CuO 催化 剂进行改性,以氧化脱硫反应为探针,双氧水为氧 化剂,考察制备方法、焙烧温度、负载量等因素对 SiO₂-CuO-CeO₂ 氧化脱硫活性的影响,结合相应的 表征,探寻简单的制备方法、最佳的焙烧温度和适 宜的负载量.

1 实验部分

1.1 实验试剂

石油醚, 无水碳酸钠, 乙腈, 30% H₂O₂, 均为

收稿日期: 2016-08-01;修回日期: 2016-10-10.

- 基金项目:北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室开放课题项目(CRE2013C304);塔里木大学校长基金项目(TDZKSS201418)(The Open Research Project of State Key Lab of Chemical Resource Engineering in BUCT (CRE2013C304); Principal Fund Project of Tarim University(TDZKSS201418)).
- 作者简介:穆金城(1987-),男,硕士,塔里木大学生命科学学院,讲师,研究方向绿色氧化、工业催化. 邮箱:jincheng292025@163.com(Mu Jincheng(1987-); Man; Master; College of life Science, Tarim University; Lectorate; Research Direction: Green oxidation and industrial catalysis. E-mail: jincheng292025@163.com).
- * 通讯联系人, E-mail:lixiumin_1234@126.com.

天津市致远化学试剂有限公司生产;正硅酸乙酯, 天津市登科化学试剂有限公司生产;硝酸,盐酸, 四川西陇化工有限公司生产;硝酸铜,硝酸铈,上 海山浦化工有限公司生产;苯并噻吩,比利时 Acros Organics 生产;正庚烷,天津市富宇精细化工有限 公司生产;所有试剂均为分析纯.

1.2 催化剂的制备

溶胶-凝胶法:按一定的比例配置正硅酸乙酯、 无水乙醇和硝酸溶液,搅拌均匀,向其中逐滴滴加 硝酸铜和硝酸铈的水溶液,滴加完全后,搅拌一定 时间,室温老化24 h,干燥12 h后,在500 ℃焙烧 一定时间,即制得SiO₂-0.1CuO-*x*CeO₂,其中*x*为催 化剂中Ce与Si的摩尔比.

上述方法中,省去硝酸铈后,制得的催化剂,即为 SiO₂-0.1CuO 催化剂.

浸渍法:称量计算量的硝酸铈溶于蒸馏水中, 搅拌至完全溶解,加入自制的 SiO₂-0.1CuO,搅拌 一定时间,静置过夜,蒸干,干燥 12 h 后,在 500 ℃焙烧一定时间.

机械混合法:按照 Ce 与 Si 的摩尔比 0.02,计 算称量一定量的 SiO₂-0.1CuO 和硝酸铈于研钵中, 充分研磨混合.

1.3 催化剂表征

XRD 表征采用德国布鲁克 D8 Advance, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 步长 0.02°. SEM 表征采用日 本日立电子 S4800, 冷场发射扫描电镜, 加速电压 5 kV. N₂ 吸附-脱附采用 NOVA 2000e 型比表面积孔 径快速分析仪, 液氮为吸附质, 吸附温度为 77 K, 样品在 20 mL/min 的纯 N₂ 中 100 ℃下预处理 30 min. TG-DSC 测定采用美国 TA 公司 SDT Q600 DSC Q2000 联用测定, 空气气氛, 升温速率 10 ℃/min. H₂-TPR 表征在常压微型石英管反应器上进行, 试 样用量为 0.050 g, 升温速率 10 ℃/min, 以 H₂5% 为还原气, 流速 15 mL/min, 热导检测耗氢量.

1.4 氧化脱硫反应

依次向反应体系中(锥形瓶反应器)加入模拟 油 10 mL、溶剂 3 mL、催化剂 0.050 g、氧化剂 0.1 mL,在反应温度 65 ℃下,持续搅拌反应 60 min,取 反应体系中的油相层进行燃灯法硫含量分析(GB/ T380).模拟油的组成为:500 mg · L⁻¹(按 S 计)的 苯并噻吩.在反应过程中,硫化物首先被溶剂乙腈 萃取出来,然后被氧化成相应的亚砜和砜.总脱硫 率是两步共同作用的结果. 根据下式计算脱硫率:

Desulfurization rate = $\frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%$

式中: C₀ 为模拟油中的硫含量; C 为反应处理 后的模拟油中的硫含量.

2 催化剂的表征

2.1 XRD 表征

2.1.1 不同方法制作的催化剂的 XRD 谱图 图 1 为不同方法制备的 SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂ 催化剂的XRD谱图.由图1可知,3种催化剂中均存在的



CuO 的特征衍射峰,对比发现浸渍法的衍射峰强度 最强,其次是溶胶凝胶法,最弱的是机械混合法; 图中 2θ=28°、32.5°、47.5°、57°、68°、76°、78°是 CeO₂ 的特征衍射峰,机械混合法和浸渍法制得的 催化剂中均出现了 CeO₂ 的衍射峰,机械混合法的 峰强度最高,浸渍法的峰强度其次,两者有 CeO₂ 晶相形成,溶胶凝胶法无明显的衍射峰,无 CeO₂ 晶相形成,分散度较高.虽然机械混合法制备的 CuO 的特征衍射峰弱于溶胶凝胶法,但是由于混合 不均,造成催化剂内有大量的 CeO₂ 晶体形成,呈 聚集体状态,这可能抑制了 CuO 晶粒的形成,形成 了大量 CuO 弥散峰,最终导致催化剂氧化活性略 差,氧化效果不好,图7也证实了这一点. 浸渍法 制备的催化剂,由于 CeO₂ 的特征衍射峰较弱,形 成的 CeO₂ 团聚体较少,分散度较好,部分 CeO₂ 没 有起到抑制 CuO 聚集的作用,CuO 特征衍射峰较 强且尖锐,说明 CuO 晶体发生聚集,分散度不好. 溶胶-凝胶法制备催化剂具有脱硫效果较好,这可 能是因为 CuO 和 CeO₂ 特征衍射峰强度均较弱,两 者之间存在相互作用,此时达到最佳.

2.1.2 不同温度制得的催化剂 XRD 谱图 图 2 为采用溶胶-凝胶法制备的催化剂在不同焙烧温度制得的SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂催化剂的XRD谱图.



(① -400 ℃; ② -450 ℃; ③ -500 ℃; ④ -600 ℃)

由图 2 可以看出,不同焙烧温度制备出来的复合氧 化物,均出现 CuO 特征衍射峰,未见 CeO₂ 的特征衍 射峰, CuO 的峰强度大小顺序为④ > ③ > ① > ②, 即 600 ℃最高,450 ℃的最低,这说明 500 ℃焙烧制 得的催化剂中形成较多的 CuO,分散度较好,600 ℃ 焙烧制得的催化剂中 CuO 发生聚集或者烧结,活性 组分的分散度较差,400 和 450 ℃焙烧,温度较低, 可能硝酸盐分解不够完全,造成催化剂内、外表面上 CuO 晶粒数量偏少,虽其衍射峰强度较低,晶粒较 小,但 CuO 在催化剂中的分散度还是偏低.

2.1.3 不同负载量的催化剂的 XRD 谱 图 3 为
 采用溶胶-凝胶法制备的不同 Ce/Si 摩尔比的催化
 剂的 XRD 谱图. 由图 3 可知, 2θ=32°、35°、39°、



(1) x=0.00; 2) x=0.01; 3) x=0.02; 4) x=0.04;(5) x=0.06; 6) x=0.1)

48°、53°、57.5°、66°、68°、72.5°、75°是 CuO 的特 征衍射峰(见图3①),添加助剂铈之后(见图3 ②),除了CuO的特征衍射峰未见其它衍射峰,而 且 CuO 的峰强度明显弱于 SiO₂-0.1CuO, 这说明, Ce添加到催化剂中, CeO,在催化剂中高度分 散^[24];作为隔离剂,阻止了 CuO 在催化剂内部形 成聚集体,抑制了 CuO 的烧结和聚集^[25-26],提高 了 CuO 的分散度. 随着 Ce 添加量的增加, CuO 的 衍射峰峰强度在逐渐减弱,但 CeO,的衍射峰峰强 度逐渐增加. 在 Ce 与 Si 的摩尔比为 0.04 时, 催化 剂上出现了微弱的 CeO₂ 衍射峰, 由此可见, Ce 与 Si 摩尔比<0.04 时, 随着 Ce 含量的增加, CuO 的 衍射峰强度逐渐降低,未发现 CeO,的特征峰,这 可能是 Ce 含量较少, 或者 CeO, 分散度较高, 阻碍 了 CuO 在活性位上聚集形成晶相^[27], CuO 在催化 剂上的分散度增强: 而当 Ce 与 Si 的摩尔比≥0.04 时,随着Ce含量的增加,CuO的衍射峰强度持续 降低, CeO, 峰强度逐渐增强, 但仍成弥散峰, 这说 明随着 Ce 含量的增加, 催化剂会形成弥散 CeO2晶 相,这可能是因为 CuO 也是 CeO₂ 的阻隔剂,阻碍 CeO₂聚集形成明显的 CeO₂聚集体,抑制了 CeO₂ 晶粒的长大^[25-26].可见, CeO, 和 CuO 的配比可能 存在最佳值,这可能是因为两者存在协同作用^[28].

2.2 SEM 表征

SiO₂-0.1CuO 和 SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂SEM 照 片如图 4 所示. 从图 4(a) 可以看出, CuO:SiO₂ = 0.1:1的比例加入 SiO₂ 晶体中,由图可知一次粒 子直径大小约为 0.2~0.6 μm. 进一步观察发现 SiO₂-0.1CuO的一次粒子具有较严重的聚集现象, 几十个一次粒子团聚形成无规则的二次粒子,而且 二次粒子之间存在很多形状各异的孔.由此可见, 用溶胶凝胶法制备的催化剂是多孔性物质.催化剂 出现团聚现象,说明催化剂活性组分分散性不好.



(b)

图 4 (a) SiO₂-0.1CuO 的 SEM 图 (b)SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂ 的 SEM 图

Fig. 4 (a) SEM images of catalysts SiO₂-0.1CuO (b) SEM images of catalysts SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂

从图 4(b)可以看出,以Si:Ce=1:0.02 的比 例引入相应比例的CeO₂,添加Ce的催化剂中CuO 的分散性较好,与图 4(a)对比可知,SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂复合氧化物的表面形成了一层覆盖物, 上面仍有一定的空隙,表明SiO₂-0.1CuO 的孔洞并 没有完全阻塞,有利于提高催化剂的比表面积; SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂ 表面的颗粒粒径减小 (0.1~0.5 μm),而且分散的更均匀,说明引入Ce 改善了催化剂的表面形态,提高了CuO在SiO₂中 的分散度,这有利于提高催化剂的活性.

2.3 TG-DSC 表征

样品 SiO₂-0. 1CuO 和 SiO₂-0. 1CuO-0. 02CeO₂ 焙烧前的 TG-DSC 图, 如图 5 所示. 由图 5 可以看 出, CeO₂ 改性前后的催化剂的 TG 和 DSC 曲线趋势 变化不大.在 TG 曲线上,当温度小于100℃,曲线 斜率较大,失重较快;100~300℃之间,曲线斜率 变小,失重较慢,但是在300℃时,CeO₂ 改性后的 SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂ 的失重率高于未改性的催 化剂,这可能是因为改性后的催化剂,增加了硝酸 铈的分解过程;当温度高于300℃,曲线斜率变小, 失重率变化不大.对应在 DSC 曲线上,我们发现两 者在100℃均左右出现一个的明显吸热峰,为物理 吸附水失去过程,但是,改性后的催化剂的吸热峰 小于未改性的催化剂吸热峰,这可能是添加 CeO₂ 后,改善了催化剂的内部结构,导致吸附的水量减 少,导致 TG 曲线此处的失重率比未改性的催化剂



图 5 样品 SiO₂-0.1CuO 和 SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂ 焙烧前的 TG-DSC 图 Fig. 5 TG-DSC anlysis of SiO₂-0.1CuO and SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂ before calcining

略高;在200℃左右均出现一个微弱的吸热峰,为 催化剂中结合水和硝酸盐结晶水失去过程;在300 ℃左右均出现一个强烈的放热峰,这是催化剂表 面有机物燃烧放热^[29-30]以及硝酸盐的分解^[31-32], 由于改性后的催化剂在制备过程中,新加入了一定 量的硝酸铈,其分解过程放热,导致此时的吸热峰 强度高于未改性的催化剂;在500℃左右均出现一 个微弱的放热峰,可能是CuO的晶化峰和剩余未分 解的 NO₃.分解峰^[30,33].

2.4 BET 表征

表1为SiO₂、SiO₂-0.10CuO和SiO₂-0.10CuO-0.02CeO₂的BET表征结果.由表1可知,SiO₂的比

表1催化剂的 BET 数据

Table 1 BET results of the catalysts		
Catalyst	$S_{\rm BET}$	Pore diameter
	$(m^2 \cdot g^{-1})$	/nm
SiO_2	737	2.40
SiO ₂ -0. 10CuO	591	2.43
SiO ₂ -0. 10CuO-0. 02CeO ₂	686	2.50

表面积为737 m² · g⁻¹,在 SiO₂ 中负载 CuO 上后比 表面积降低为591 m² · g⁻¹,孔径略有增加,从2.40 增加到2.43 nm.这可能是因为负载 CuO 后,催化 剂出现晶粒团聚现象.CeO₂的添加可以提高催化 剂比表面积和孔径,分别为686 m² · g⁻¹和2.5 nm, 但是比表面积仍然低于纯载体 SiO₂,孔径略高,进一 步证实了 CeO₂ 可以提高 CuO 在载体表面的分散度, 但可能由于是双金属负载,仍有少量 CuO 聚集,堵 塞了催化剂孔道,导致催化剂的比表面积降低;制备 过程中新引入的少量硝酸铈在焙烧过程中,可能起到了增强扩孔作用,导致孔径略有增加.

2.5 SiO₂-0.1CuO 和 SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂ 的表征 SiO₂-0.1CuO 和 SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂ 焙烧前

的H₂-TPR谱图,如图6所示.由图6可以看出,改



图 6 催化剂的 SiO₂-0. 1CuO 和 SiO₂-0. 1CuO-0. 02CeO₂ 的 H₂-TPR 谱图

Fig. 6 H2-TPR anlysis of SiO2-0.1CuO and SiO2-0.1CuO-0.02CeO2

性前后的催化剂在 300 ℃处均只出现一个还原峰. 未改性的 SiO₂-0.1CuO 在谱图上,在 300 ℃处出现 一个明显的还原单峰,应该归属于 CuO,与文献 [34]报道一致,说明催化剂上只有一个铜物种. CeO₂ 改性前后的催化剂的 H₂-TPR 在 300 ℃处出现 一个还原单峰,峰宽、峰高及峰面积均小于 SiO₂-0.1CuO,初始还原温度略有增加,这说明 CeO₂ 的添加,还原所需要的氢气量减少,这可能是 改性后的催化剂中少量的 Cu 进入到了催化载体或者 CeO₂ 晶格中,形成了固溶体结构,增强了金属之间 或者金属与载体之间的相互作用,提高了活性组分 的分散度.改性后的催化剂仅有一个 CuO 的还原峰,这可能存在两个原因:一方面 CeO₂ 的含量较少,还 原峰较弱,在谱图上很难发现;另一方面,CeO₂ 与 CuO 或者与 SiO₂ 形成了强烈的相互作用,导致未出 现 Ce 的还原峰,从改性后的催化剂的初始还原温度 升高,还原峰向右微移也证实了这一点.

3 氧化活性评价

3.1 不同制备方法对脱硫率的影响.

图 7 是 SiO₂-0. 1CuO-0. 02CeO₂ 催化剂的脱硫 率图. 由图 7 可知,用浸渍法制得的催化剂氧化脱 硫性能最差,脱硫率为60.4%;溶胶凝胶法制得的





催化剂性能最好,脱硫率达到 81.6%;机械混合法 制得的催化剂性能居中,脱硫率为 77.5%. XRD 表 征结果表明溶胶-凝胶法制备的 SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂复合氧化物 CuO 和 CeO₂ 晶相峰强度较 弱,两者的分散度较好,催化剂具有较高的活性 (见图 1).所以,选择溶胶-凝胶法作为催化剂的制 备方法.

3.2 不同焙烧温度制备的催化剂对脱硫率的影响

图 8 不同焙烧温度制备的SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂催化剂的脱硫率图,由图8可知,随着焙



烧温度的增加, CuO 活性相逐渐增多(见图 2 和图 5), 脱硫率逐渐增加, 焙烧温度为 500 ℃时, 活性 相数量最佳, 脱硫率为 81.6%; 继续增加焙烧温度,由于焙烧温度的的增加, CeO₂ 抑制 CuO 烧结 作用减弱, 增强 CuO 分散性的作用减弱, 出现明显 的 CuO 烧结聚集现象, 因此, 脱硫率逐渐减低. 500 ℃制得的催化剂氧化脱硫效果最好.

3.3不同 Ce/Si 对 SiO₂-0.1CuO-xCeO₂ 脱硫率影响 图 9 为不同 Ce/Si 摩尔比的 SiO₂-0.1 CuO-



(Si : Cu : Ce mole ratio: 1 : 0.1 : 0.00; 1 : 0.1 : 0.01; 1 : 0.1 : 0.02; 1 : 0.1 : 0.04; 1 : 0.1 : 0.06; 1 : 0.1 : 0.1) xCeO₂催化剂的脱硫率图.由图9可以看出,添加 适量的 CeO₂可以提高脱硫率,这主要是因为 CeO₂ 可以提高 CuO 分散度,在催化剂中起到了"氧缓冲 器"的作用,从而提高催化剂的活性^[35-36],进而提 高了脱硫率.最佳 Ce/Si 摩尔比为 0.02,脱硫率为 81.6%.结合 XRD 和 SEM 表征,CeO₂的引入,提 高 CuO 的分散度,从而提高催化剂的活性.然而继 续提高 CeO₂添加量时,催化剂活性却显着下降. 由 XRD 分析结果可知,CeO₂负载量较高时在催化 剂的表面会形成较大颗粒的 CeO₂结晶物种,可能 覆盖催化剂的活性中心,降低催化剂的活性,导致 脱硫率下降(见图4).

3.4 催化剂的重复使用

催化剂的再生:将每次反应完的液体经多次过 滤、洗涤后进行干燥,余下的催化剂在500℃焙烧, 备用.图10为催化剂的不同使用次数的脱硫率.由



图 10 可知, 对催化剂 SiO₂-0.1CuO-0.02CeO₂ 进行 回收, 经过 5 次使用, 脱硫率由 81.6% 降到了 60.0%,催化剂具有良好的重复使用性能.

4 结论

CeO₂ 改性的 SiO₂-CuO-CeO₂ 复合氧化物催化 剂,采用溶胶-凝胶法制备的催化剂脱硫率最高,可 达到 81.63%. 焙烧温度过高或者过低均会影响 CuO 的形成,500 ℃焙烧制得的催化剂中 CuO 的分 散度较好,活性最好. 自制的 SiO₂-0.1CuO 复合氧 化物是多孔的团聚体, 粒径 0.2~0.6 μm, Cu 主要 以 CuO 的形式存在.改性后的催化剂, 粒径降低到 0.1~0.5 μm, Cu 仍然主要以 CuO 的形式存在. CeO₂ 和 CuO 的配比可能存在最佳值, 两者可能存 在协同作用.适当的添加助剂 CeO₂ 后, CuO 在 SiO₂中的分散度提高、比表面积和孔径增大, 催化 剂的活性提高, 脱硫率可达 81.6%.催化剂的重复 使用 5 次, 脱硫率仍可达到 60.0%.

参考文献:

- [1] Abdullah W N W, Bakar W A W A, Ali R, et al. Oxidative desulfurization of commercial diesel catalyzed by tert-butyl hydroperoxide polymoybdate on alumina: optimization by boxbehnken design[J]. Clean Techn Environ Policy, 2014, 16(3): 661-666.
- [2] Babich I V, Moulijn J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review[J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.
- [3] Khan M R, Al-Sayed E. Hydrocarbon desulfurization to clean fuels by selective oxidation versus conventional hydrotreating[J]. *Energy Sour Part A*, 2007, 30(3): 200-217.
- [4] Lu H Y, Gao J B, Jiang Z X, et al. Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with [C₁₈H₃₇N (CH₃)₃]₄[H₂NaPW₁₀O₃₆] catalyst assembled in emulsion droplets[J]. J Catal, 2006, 239(2): 369–375.
- [5] Ko N H, Lee J S, Huh E S, et al. Extractive desulfurization using Fe-Containing ionic liquids [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(3): 1687–1690.
- [6] He L N, Li H M, Zhu W S, et al. Deep oxidative desulfurization of fuels using peroxophosphomolybdate catalysts in ionic liquids [J]. Indus & Engineer Chem Res, 2008, 47(18): 6890-6895.
- [7] a. Campos-Martin J M, Capel-Sanchez M C, Perez-Presas P, et al. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2010, 85(7): 879-890.

b. Zhao San-ping(赵三平), Xi Hai-ling(习海玲), Zuo Yan-jun(左言军), *et al.* Oxidation kinetics and products of methyl phenyl sulfide, a sulfur mustard simulant by sodium molybdate catalyzed hydrogen peroxide solution (Na₂MoO₄ 催化 H₂O₂ 氧化芥子气模拟剂苯甲硫醚的 动力学与产物) [J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催 化), 2015, **29**(1): 45-51.

c. Zhao Kun(赵 堃), Han Wei-liang(韩维亮), Zhang Guo-dong(张国栋), *et al.* Review of metal oxide catalysts for diesel exhaust purification(柴油车 SCR 脱硝金 属氧化物催化剂研究进展) [J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2015, **29**(5): 494-504.

d. Wang Zhi-cheng(王志成), Xi Hai-ling(习海玲), Kong Ling-ce(孔令策), et al. Iron(II)-catalyzed oxidation of HD simulant CEES in ionic liquids [EMIm] NTf₂([EMIm]NTf₂中 Fe²⁺催化氧化芥子气模拟剂 CEES研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2016, **30**(4): 354-362.

- [8] Zhang J, Wang A J, Li X, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]₃
 PMo₁₂O₄₀[J]. J Catal, 2011, 279(2): 269–275.
- [9] Yu G R, Li X, Liu X X, et al. Deep desulfurization of fuel oils using low-viscosity 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid [J]. Indus & Engineer Chem Res, 2011, 50(4): 2236-2244.
- [10] Mokhtar W N A W, Bakar W A W A, Ali R, et al. Deep desulfurization of model diesel by extraction with N, N-dimethylformamide: Optimization by Box-Behnken design[J]. J The Taiwan Ins Chem Engin, 2014, 45 (4): 1542-1548.
- [11] Kwon J M, Moon J H, Bae Y S, et al. Adsorptive desulfurization and denitrogenation of refinery fuels using mesoporous silica adsorbents [J]. ChemSusChem, 2008, 1 (4): 307-309.
- [12] Peralta D, Chaplais G, Simon-Masseron A, et al. Metalorganic framework materials for desulfurization by adsorption
 [J]. Energy & Fuels, 2012, 26 (8): 4953–4960.
- [13] Torkamani S, Shayegan J, Yaghmaei S, et al. Study of the first isolated fungus capable of heavy crude oil biodesulfurization [J]. Indus & Engineer Chem Res, 2008, 47 (19): 7476 -7482.
- [14] Li F, Wu B, Liu R, et al. An inexpensive N-methyl-2pyrrolidone-based ionic liquid as efficient extractant and catalyst for desulfurization of dibenzothiophene [J]. *Chem Engineer J*, 2015, **274**: 192–199.
- [15] Zhou M D, Meng W Y, Li Y, et al. Extractive and catalytic oxidative desulfurization of gasoline by methyltrioxorhenium in ionic liquids[J]. Energy & Fuels, 2014, 28 (1): 516-521.
- [16] Yan X M, Mei P, Xiong L, et al. Mesoporous titaniasilica-polyoxometalate nanocomposite materials for catalytic oxidation desulfurization fuel oil [J]. Catal Sci & Technol, 2013, 3(8): 1985–1992.
- [17] Zhang H X, Gao J J, Meng H, et al. Catalytic oxidative desulfurization of fuel by H₂O₂ in situ produced via oxidation of 2-propanol [J]. Indus & Engineer Chem Res,

2012, **51**(13): 4868-4874.

- [18] Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production [J]. *Catalysis Today*, 2010, **153**(1): 1–68
- [19] Sainan Wei, Huijun He, Yan Cheng, et al. Performances, kinetics and mechanisms of catalytic oxidative desulfurization from oils[J]. RSC Adv, 2016, 6(105): 103253-103269.
- [20] Liu Xian-jun(刘先军), Wang Bao-hui(王宝辉), Liu Shu-zhi(刘淑芝), et al. Research progress of oxidative desulphurization catalyst of diesel oil(柴油氧化脱硫催化剂的研究进展)[J]. Appl Chem Indus(应用化工), 2011, 40(6): 1089-1091.
- [21] Zapata B, Pedraza F, Valenzuela M A. Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide
 [J]. Catal Today, 2005, 106(1): 219-221.
- [22] Wang Guan-gjian (王广建), Cui Hui-jie (崔会杰), Feng Qing-ji (冯庆吉), et al. Research progress in H₂O₂/ solid catalyst carrier for oxidative desulfurization (H₂O₂/固体催化剂氧化脱硫体系中载体的研究进 展)[J]. Chem Indus Engineer Pro(化工进展), 2015, 34(7): 1858-1865.
- [23] Xu Kang-wen(徐康文), Feng Li-juan(冯丽娟), Wang Jing-gang(王景刚), et al. Oxidation-adsorption desulfurization of gasoline by mesoporous CuO/SiO₂(介孔 CuO/ SiO₂用于汽油氧化-吸附脱硫)[J]. Acta Petro Sin (Petrol Pro Sec)(石油学报(石油加工)), 2012, 28 (4): 561-565.
- [24] Hu Ju(胡菊), Pan Ya-lin(潘亚林), Li Han-sheng(黎汉生), et al. Preparation and properties of cerium modified Cu-based catalysts for methanol synthesis(铈改性甲醇合成铜基催化剂的制备及其性能)[J]. J Chem Indus Engineer(China)(化工学报), 2014, 65(7): 2770-2775.
- [25] Yang Zhi-qiang(杨志强), Mao Dong-sen(毛东森), Wu Ren-chun(吴仁春), et al. Preparation of CuO-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ by microwave heating decomposition and its catalytic property for CO oxidation(微波加热分解法制 备 CuO-Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂及其催化 CO 氧化性能)[J]. Acta Phys-Chim Sin (物理化学学报), 2011, 27(5): 1163-1168.
- [26] Wang Qian(王倩), Mao Dong-sen(毛东森), Fang Zhen-ni(方珍妮), et al. Effect of aluminum addition on performance of CuO -CeO₂ catalyst for oxidation of CO (铝掺杂对铜铈复合氧化物催化一氧化碳氧化性能的 影)[J]. Chin J Inorg Chem (无机化学学报), 2010,

26(9): 1639-1645.

- [27] Yang Zhi-qiang(杨志强), Mao Dong-sen(毛东森), Yang Chao-jie(杨超杰), et al. Effect of preparation method on catalytic performance of CuO -CeO₂/ZrO₂ for CO oxidation(制备方法对 CuO-CeO₂/ZrO₂ 催化 CO 氧 化性能的影响)[J]. Chin J Inorg Chem (无机化学学 报), 2012, 28(7): 1353-1359.
- [28] Fei Z Y, Liu H Y, Dai Y, et al. Efficient catalytic oxidation of HCl to recycle Cl₂ over the CuO-CeO₂ composite oxide supported on Y type zeolite [J]. Chem Engineer J, 2014, 257: 273-280.
- [29] Su Wei(苏伟), Dou Tian-jun(窦天军), Fan Xianping(樊先平), et al. Synthesis of porous silica gel and study on the adsorption of cerium (SiO₂多孔凝胶的制备 及对铈的吸附性能研究)[J]. Chem Res Appl (化学研 究与应用), 2011, 23(5): 610-614.
- [30] Cassano A E, Alfano O M. Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactiors [J]. *Catal Today*, 2000, 58(2): 167-196.
- [31] Yin Sheng(尹盛), Cao Juan(曹娟), Xu Hui(许晖), et al. The photocatalytic activity of CuO/BiVO₄ composites under visible light(可见光响应型 CuO/Bi-

VO₄ 的光催化活性研究)[J]. Environ Poll Cont (环境 污染与防治), 2010, **32**(4): 20-24.

- [32] Ding Z, Marten S W, Fros T R. Thermal activation of copper nitrate [J]. J Mater Sci Lett, 2002, 21(18): 1415-1417.
- [33] Li Bin(李彬), Xiao Hong(肖红), Zhang Wei-gang (张维刚). Research on synthesis of luminescent glassceramic materials by sol-gel method(溶胶-凝胶法合成 发光玻璃陶瓷材料的研究)[J]. J Chin Cera Soc(硅 酸盐学报), 1990, 18(5): 414-421.
- [34] Espinos J P , Morales J, Barranco A, et al. Interface effects for Cu, CuO, and Cu₂O deposited on SiO₂ and ZrO₂. XPS determination of the valence state of copper in Cu/SiO₂ and Cu/ZrO₂ catalysts [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(27): 6921–6929.
- [35] Luo M F, Yan Z L, Jin L Y. Structure and redox properties of Ce_xPr_{1-x}O_{2-δ} mixed oxides and their catalytic activities for CO, CH₃OH and CH₄ combustion[J]. J Mol Catal A: Chem, 2006, 260(1/2): 157-162.
- [36] Radhakrishnan R, Willigan R R, Dardas Z, et al. Water gas shift activity of noble metals supported on ceria-zirconia oxides[J]. AICHE J, 2006, 52(5): 1888–1894.

Preparation and Characterization of CeO₂ Modified SiO₂ -CuO Composite Oxide Catalysts and Its Catalytic Oxidation Desufurization Performance

MU Jin-cheng¹, YU Hai-feng¹, TIAN Wei-liang¹, SHU Zun-zhe¹, YANG Ze-xia¹, LI Xiu-min^{1*} (1. Engineering Laboratory of Chemical Resources Utilization in South Xinjiang of XPCC/College of life Science, Tarim University, Xinjiang Alar, 843300, China)

Abstract: CeO_2 modified SiO_2 -CuO-CeO_2 composite oxide catalysts were prepared by using different methods, different loadings, different calcination temperature. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC), N₂ adsorption-desorption and temperature-programmed reduction by H₂(H₂-TPR). Under mild conditions (65 °C, atmospheric pressure), the oxidative desulfurization performance of SiO₂-CuO-CeO₂ composite oxide catalysts were investigated under the condition of hydrogen peroxide as the oxidant, acetonitrile as a solvent, benzothiophene (BT) as a model sulfide. Finally, this paper established the best preparation conditions of the composite oxide. The results showed that the addition of appropriate amount of CeO₂ into the catalyst increases the dispersion of CuO, the specific surface area, pore size and the activity of the complex oxide. The SiO₂-O. 1CuO-0. 02CeO₂ composite oxide desulfurization rate was 81.6%. After the catalyst was reused for five times, the desulfurization rate still reached 60.0%. **Key words:** oxidative desulfurization; CeO₂ modified; SiO₂-CuO-CeO₂; composite oxide; benzothiophene