

摘 要

超低硫、零排放“清洁燃料”的生产已经成为涉及人类生存和发展的世界性问题。为此，与清洁燃料生产相关的脱硫技术备受国内外学者的广泛关注。在众多的脱硫技术中，吸附脱硫和氧化脱硫技术由于操作条件温和、工艺简单、非临氢操作等特点，成为当前清洁燃料生产的研究热点。本论文研究了活性炭吸附脱除燃油中噻吩类硫化物的行为，总结了其吸附脱除燃油中噻吩类硫化物的相关规律。同时，通过考察改性方法及改性条件对活性炭吸附转移噻吩类硫化物能力的影响，将改性前后活性炭的吸附脱硫能力与活性炭的孔结构和表面化学性质及活性炭和硫化物分子的性质相关联，探讨了活性炭的脱硫机理。针对活性炭吸附分离回收难及对小分子硫化物噻吩吸附脱除能力低的问题制备了新型磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂，研究了该吸附剂的磁分离性能及对小分子硫化物噻吩的吸附能力，最后初探活性炭基催化剂催化氧化脱除燃油中小分子硫化物噻吩的可行性。

研究表明，商业椰壳活性炭脱除燃油中的硫化物具有一定的可行性。它能够有效地脱除大分子硫化物二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩，而对小分子硫化物的脱除能力较低。噻吩和二苯并噻吩的吸附等温线显示，Freundlich 等温线能够描述噻吩和二苯并噻吩在商业椰壳活性炭上的吸附过程。噻吩垂直定向吸附在活性炭上，而二苯并噻吩平行吸附在活性炭上。吸附热力学结果表明活性炭吸附脱除噻吩的过程是一个放热、熵减、自发的过程，而活性炭吸附脱除二苯并噻吩的过程是吸热、熵减、自发的过程。

浓硝酸能够有效地调控活性炭的孔结构和表面化学性质，浓硝酸改性温度对活性炭吸附脱硫效果的影响较显著，而硝酸浓度的影响较小。浓硝酸氧化可以除去活性炭表面的无机组分，并增加活性炭表面羧基含氧官能团的数量。在温和的处理温度下（60~90℃），通过浓硝酸改性，活性炭在 0.65 nm 以下的微孔数量增多且在 0.54 nm 尺寸附近产生新微孔，但过高的处理温度（120℃ 以上）会导致活性炭的孔结构塌陷。对比改性前后活性炭的吸附脱硫结果发现，不同温度下浓硝酸改性后的活性炭对噻吩的吸附能力均有所提高；90℃ 以下浓硝酸改性的活性炭对苯并噻吩的吸附能力有所提高；而浓硝酸改性对活性炭吸附脱除二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩的能力影响较小。

通过将活性炭的孔结构、表面化学性质与活性炭吸附脱硫能力的关联，发现活性炭的孔结构和表面化学性质影响着活性炭对硫化物的吸附能力，但是对于不同的硫化物，影响其脱除率高低的的主导因素不同。与噻吩临界尺寸相当的微孔的数量及活性炭表面羧基含氧官能团的数量是决定噻吩脱除率高低的的重要因素。而多孔的结构和丰富的表面羧基含氧官能团是影响活性炭对苯并噻吩脱除效率高低的重要因素。对于二苯并噻吩和

4,6-二甲基二苯并噻吩, 多孔结构是一个重要的影响因素。

根据活性炭与硫化物之间的前线轨道能量差, 分析了活性炭和硫化物的作用方式与作用强度, 提出活性炭和硫化物主要通过硫化物的最高占据轨道与活性炭的最低空轨道相互作用。随着硫化物分子尺寸和活性炭表面羧基含氧官能团的增加, 活性炭和硫化物之间的作用强度增加。

以生物基淀粉为碳源, 硝酸铁为金属前驱体, 采用催化炭化法制备了新型磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂。发现炭化温度是控制碳包覆铁纳米颗粒生长、尺寸和孔结构特征的关键因素, 最终影响了其对噻吩的吸附能力。在 900 °C 炭化温度下制得的碳包覆铁纳米颗粒吸附剂具有铁核/碳壳的多孔包覆结构, 该颗粒呈球形或准球形, 粒度比较均一, 约为 30 ~ 50 nm; 碳包覆铁纳米颗粒在室温下呈现超顺磁性, 其对噻吩的吸附能力是商业椰壳活性炭的两倍。在外加磁场的作用下, 该吸附剂能够很容易地从燃油中分离和回收。

以活性炭为碳源, 硝酸铁为金属前驱体, 开发一种简单的制备磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂的方法。该方法简单易行, 碳源的孔结构影响着碳包覆纳米颗粒产品的形貌和结构, 由多孔商业活性炭制得的碳包覆铁纳米颗粒吸附剂具有核/壳多孔结构, 且对噻吩具有较好的吸附能力, 通过外加磁场也能很容易地从溶液中分离和回收。

采用浸渍法制备了铁族过渡金属活性炭基催化剂, 考察了其催化氧化脱除噻吩的能力。结果显示, 在所制备的铁族过渡金属活性炭基催化剂中, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化剂活性最高, 能够有效地氧化脱除燃油中的小分子硫化物噻吩。

关键词: 吸附脱硫; 活性炭; 吸附机理; 磁性碳包覆铁纳米颗粒; 氧化脱硫

Adsorptive and Oxidative Removal of Sulfur-Containing Compounds from Oils on Carbon-Based Materials

Abstract

The utilization for fuel oils has caused severe environment impact all over the world due to the fact that the sulfur-containing organic compounds in fuel oils result in the severe corrosion of reactors and equipment in the oil processing step, as well as SO_x , resulting from the combustion of these sulfur compounds, is one of the main sources for acid rain. Therefore, desulfurization has become a necessary step in the oil processing technology. Of various desulfurization methods, adsorptive desulfurization has received much attention due to the fact that it can be operated at room temperature and under atmospheric pressure without using hydrogen or any other reactive gases. In this thesis, the possibility of using porous carbon materials as adsorbents to remove sulfur-containing species in oils was investigated.

Commercial coconut-based activated carbon (AC) can efficiently adsorb the bigger size sulfur compounds in model oils and the removal efficiency for the sulfur compounds follows the order of 4,6-DMDBT > DBT > BT > T. The experimental data and adsorptive isotherms of T and DBT molecules on the as-received AC fit the Freundlich model and equation well. Both T and DBT adsorption are a spontaneous and decreasing entropy process. Nevertheless, T adsorption is an exothermal process, in which T molecule lies on the surface of the AC adsorbent by a vertical adsorption mode, while DBT adsorption is an endothermal process, in which DBT molecule lies on the surface of the AC adsorbent by a flat adsorption mode.

HNO_3 is believed to be a good reagent to control or tune the pore structure and surface chemical characteristics of the AC adsorbent. Oxidation with HNO_3 at ambient modification conditions removes inorganic components or ashes of *ca.* 50% in the AC sample, produces carboxyl functional groups on the AC surface, as well as introduces new micropores centering around 0.54 nm to a great degree. The results for the adsorptive capability of the modified AC adsorbents for the thiophenic sulfur compounds show that the AC adsorbents modified at 30, 60, and 90 °C can adsorb more T or BT molecules, but this is not the case for the removal of the bigger size sulfur compounds such as DBT and 4,6-DMDBT.

The possible mechanism in the adsorptive process for removing the thiophenic sulfur compounds is proposed and discussed. The results show that the porous structure of the adsorbents is prerequisite for the removal of thiophenic sulfur compounds in the oils, nevertheless, the leading factor determining the adsorptive capability of the carbon adsorbents differs from case to case. In the case of the adsorptive removal of T molecule, the carboxyl

groups deriving from CO₂ desorption and the micropores similar to the critical diameter of T molecule play important roles simultaneously. The carboxyl groups and the porous structure are responsible for the adsorptive removal of BT molecule. For removal of DBT and 4,6-DMDBT molecules, the porous structure is the determining factor. The frontier orbital energy gap shows that the AC adsorbents mainly interact with the sulfur compounds by LUMO of the AC and HOMO of the sulfur compounds and the interaction intensity between the adsorbent and the adsorbate increases with the molecular size and the carboxyl groups on the AC surface.

A newly magnetic carbon-encapsulated iron nanoparticle adsorbent (Fe@Cs) has been successfully developed from biomass starch and iron nitrate by carbonization in flowing hydrogen. It has been found that the iron species, the core/shell shape, and the diameter of the Fe@Cs samples as well as the surface chemical properties and the porous structure in carbon shell of the Fe@Cs samples, can be tuned to some degree by changing carbonization temperature. Fe@C-900 sample at 900 °C reveals a unique bcc-Fe core and porous carbon shell structure and the diameters in a range of 30 ~ 50 nm. The adsorptive capability of the Fe@C-900 sample for T molecule in model oils is 2 times higher than that of the commercial AC adsorbent and the micropores with a size similar to the T molecule size are found to be of benefits to removing the T molecule. The magnetic bcc-Fe core of the Fe@Cs materials makes it possible to be used as a magnetically separable adsorbent for the removal of sulfur compounds from liquid oils. This makes it easy to recover the adsorbents after the adsorption is finished.

Based on the results presented above, a simple method for synthesis of the magnetic Fe@Cs adsorbents has been successfully developed using the AC sample as carbon source. The comparative study indicates that the pore structure of the carbon substrate is one of the crucial factors for the formation of the Fe@AC sample. The preliminary experiments demonstrate that the adsorptive capability of the Fe@AC adsorbent for T molecule in the model oils is higher than that of the commercial AC.

The feasibility of oxidative removal of T molecule over fresh and pretreated AC-based iron-group catalysts has been explored. Of the catalysts tested, Fe₂O₃/AC-H exhibits the highest catalytic activity for the oxidative removal of T molecule, implying that it will be of potential as catalyst for oxidative removal of T molecule.

Key Words: Adsorptive desulfurization; Activated carbon; Adsorptive mechanism; Magnetic carbon-encapsulated iron nanoparticles; Oxidative desulfurization

独创性说明

作者郑重声明：本博士学位论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含为获得大连理工大学或者其他单位的学位或证书所使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

作者签名： 日期：2007.10.15

大连理工大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者及指导教师完全了解“大连理工大学硕士、博士学位论文版权使用规定”，同意大连理工大学保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权大连理工大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，也可采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编学位论文。

作者签名：  _____

导师签名：  _____

2007年10月15日

引 言

随着环保法规的日益严格,世界各国对车用运输燃料的质量要求越来越苛刻,超低硫、零排放“清洁燃料”的生产已是大势所趋,成为世界各大石油炼制企业所追求的目标。由于我国相关生产技术的滞后,其燃油质量标准与世界燃油质量标准存在着一定的差距^[1]。为保护环境,提高国产燃油在国际市场上的竞争力,我国规划汽油、柴油质量标准到 2010 年与国际接轨。这就要求科研人员在汽油、柴油深度脱硫技术的研究与开发方面付出艰苦的努力,寻找高效、节能、环保的脱硫技术势在必行。目前,世界各国的研究者不断把目标转向开发脱除燃油中噻吩类硫化物的新技术,以此为基础的众多高新技术已初露端倪。

传统的加氢脱硫的技术可以较好地脱除油品中的噻吩和苯并噻吩等较难脱除的硫化物,但以大幅度的牺牲辛烷值为代价,而脱除二苯并噻吩则需要消耗大量的氢气。与工业化的加氢脱硫工艺相比,吸附脱硫作为一种新型脱硫技术,克服了传统加氢精制过程中由于大量烯烃被饱和和致使汽油辛烷值下降的缺点;同时避免了由于贵金属催化剂的使用所造成的投资、操作费用偏高的问题^[2]。正是由于吸附脱硫法的特点及其潜在的应用前景,使得吸附脱硫技术已成为近年来国内外石油公司重点开发的技术之一。

燃油中大多数硫化物的极性比较弱,因而通常选用非极性吸附剂吸附脱除这些硫化物。活性炭作为一种亲有机物的非极性吸附剂,具有吸附容量大、化学稳定性好和热稳定性高等优点,且已广泛应用于溶剂回收、溶液脱色和除臭等领域,为此,采用活性炭吸附脱除燃油中硫化物的吸附脱硫技术一旦开发成功,有可能成为未来燃油脱硫的核心技术。以炭材料作为吸附剂的深度脱硫技术正处在研究开发阶段,主要存在以下亟待解决的问题:现有吸附剂吸附能力和吸附选择性的提高;吸附剂的再生和回收;新型高效吸附剂的开发;吸附机理的探索等等。随着吸附剂再生技术的不断完善及新型吸附剂的研制,吸附脱硫技术将具有更广阔的应用前景。

氧化脱硫技术作为另一种非加氢脱硫技术,具有反应条件温和、不使用昂贵的氢气、投资和操作费用低等优点,一直倍受国内外研究人员的广泛关注。但是在温和条件下,低硫原子电子云密度的噻吩氧化脱除难的问题一直困扰着国内外学者。为此,采用操作条件温和的氧化法脱除噻吩的研究就显得十分必要。

有鉴于此,本文探索了多孔炭材料吸附脱除燃油硫组分可行性,研究了改性炭材料及具有磁性能的新型炭材料对燃油中噻吩类硫化物的吸附能力,同时探索了活性炭基催化剂催化氧化脱除噻吩的能力,以期为基于炭质材料的燃油吸附法和氧化法深度脱硫技术奠定一定的理论和实验基础。

1 文献综述

1.1 脱硫的必要性

近年来,随着世界经济的迅猛发展,汽车工业的快速发展,汽、柴油的消费量也随之增长。但是,由于汽、柴油中硫化物的存在,汽、柴油的使用会带来很多负面的作用。一方面,在燃油炼制过程中有机硫化物会腐蚀管道、泵和炼制设备,在使用时也会引起内燃机熄火。另一方面,燃油中硫含量过高会带来大范围环境污染,影响生物物种的繁衍和人类自身的健康。大气污染一部分直接来自于硫化物燃烧释放出 SO_x 形成的酸雨,同时 SO_x 对汽车尾气中 HC、CO、特别是 NO 和其它颗粒物的排放也有明显促进作用;另一部分是由于有机硫化物的存在会用于汽车尾气处理的催化剂中毒失效,导致尾气 NO_x 和 CO_2 的排放量超标。有鉴于此,清洁燃料(清洁汽油和清洁柴油)的生产是目前乃至今后相当长时间内世界炼油工业的发展趋势,是国内外研究人员的热点研究领域之一。

1.1.1 硫化物的组成及性质

燃油中的硫化物主要指有机硫化物,视油品种类的不同,这些有机硫化物的存在形式不尽相同。目前,我国80%以上的汽油为催化裂化(FCC)汽油。FCC汽油总含硫量约在500 ~ 1600 $\mu\text{g/g}$,其中70%以上为噻吩、烷基取代噻吩、苯并噻吩及其甲基取代物等,硫醚,硫醇的含量很少,甚至检测不到,部分FCC汽油中还含有二硫化碳。所以,汽油除硫技术的研究主要集中在噻吩类以及苯并噻吩类硫化物的脱除。已有研究表明,通过传统的加氢脱硫工艺很容易脱除噻吩,但是需要在高温高压、消耗大量氢气的工艺条件下操作。图1.1给出了一种典型的FCC汽油中主要有有机硫化物的存在形式^[3]。

柴油中的硫化物主要有两类:苯并噻吩及其衍生物和二苯并噻吩及其衍生物。图1.2为催化柴油中主要有有机硫化物的存在形式^[4]。已有研究表明,由于空间位阻和电子效应的影响,传统的加氢脱硫技术很难脱除4,6-二甲基二苯并噻吩及其衍生物,要得到超低硫柴油,必须在苛刻的条件下操作才能将这些化合物除去^[5,6]。因此,柴油脱硫技术的研究主要集中在二苯并噻吩及其衍生物的脱除。

对比图1.1、1.2,我们不难发现柴油硫化物的组分比汽油硫化物的组分复杂得多,且两种油品硫化物的主要存在形式不同。这就要求研究人员要有针对性地选择适合不同油品的脱硫技术,以达到汽、柴油深度脱硫的目的。

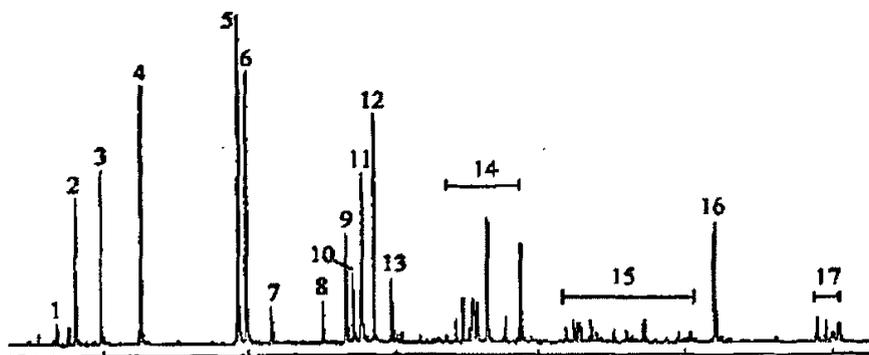


图1.1 某典型的催化裂化汽油中各种硫化物类型分布的GC-AED图

峰: 1~3, 硫醇; 4~10, 12, 13, 噻吩; 11, C6硫醇+噻吩; 14, C3-噻吩+C7-硫醇+C7-硫醚; 15, C4-噻吩+C8-硫醇+C8-硫醚; 16, 苯并噻吩(BT); 17, 甲基苯并噻吩

Fig. 1.1 Chromatogram of sulfur compounds in typically catalytic cracking gasoline.

Peaks: 1~3, RSH, mercaptan; 4~10, 12, 13, T, thiophene; 11, C6-RSH + T; 14, C3-T+C7-RSH +C7-sulfide; 15, C4-T+C8-RSH +C8-sulfide; 16, BT, benzothiophene; 17, methyl-BT

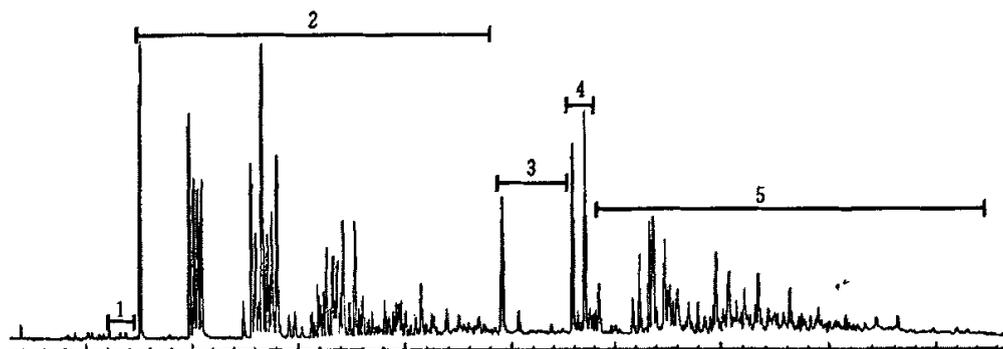


图1.2 催化柴油中各种硫化物类型分布的GC-AED图

峰: 1, 噻吩; 2, 苯并噻吩; 3, 二苯并噻吩; 4, 苯并噻吩+二苯并噻吩; 5, 二苯并噻吩衍生物

Fig. 1.2 GC-AED chromatogram of sulfur compounds in a catalytic diesel oil

Peaks: 1, T; 2, BT; 3, DBT, dibenzothiophene; 4, BT+DBT; 5, DBT derivatives

1.1.2 汽、柴油含硫标准

随着人们对空气质量、生存环境要求的不断提高, 各国政府纷纷制定严格的汽车尾气排放法规以改善环境质量。近年来, 世界各国的燃油标准规范也在不断地提高对汽、柴油质量的要求。但由于各国的经济发展水平、汽车工业的发展状况、炼油工艺以及燃料市场的需求情况不同, 对汽、柴油质量的要求也各不相同。美国环境保护局提出的新的燃油含硫标准要求成品汽油中的硫含量需从目前的平均500 $\mu\text{g/g}$ 降至30 $\mu\text{g/g}$, 成品柴

油由目前的500 $\mu\text{g/g}$ 降至15 $\mu\text{g/g}$, 2006年1月强制执行硫含量 $< 30 \sim 50 \mu\text{g/g}$ 的清洁柴油或超低硫柴油要求^[7,8]。日本也提出2010年将要求汽油中的硫含量由400 $\mu\text{g/g}$ 降至10 $\mu\text{g/g}$ 。表1.1为我国汽、柴油的质量标准和欧洲燃油规范标准的对比^[9]。从表1.1可以看出,我国燃油的标准同欧洲燃油规范存在较大的差距,汽油的允许硫含量高达800 $\mu\text{g/g}$,柴油的允许硫含量高达2000 $\mu\text{g/g}$ 。

表 1.1 我国燃油标准与欧洲燃油规范对硫含量要求的对比
Tab. 1.1 Comparison of fuel oil standards between Europe and China

项 目	欧洲燃油规范				我国标准		
	I类	II类	III类	IV类	质量 标准	抽查结果 平均	最大
汽油硫含量, $\mu\text{g/g}$	1000	200	30	5-10	800	290	1000
柴油硫含量, $\mu\text{g/g}$	3000	300	30	5-10	2000	1600	3600

1.1.3 我国炼油工业面临的挑战

2006年底,我国原油一次加工能力约为3.5亿吨,居世界第二位;原油加工量达到3.07亿吨,汽、柴油的产量约为1.72亿吨,基本上满足了我国市场需求。我国炼油企业在大力提高汽、柴油产量的同时,也不断地改善了汽、柴油的质量。尽管如此,目前我国汽、柴油的质量还难以达到国家新标准,且与发达国家目前执行的清洁汽、柴油标准以及“世界燃油规范”汽、柴油标准差距很大。造成这种状况的原因是多方面的,其中最主要的原因在于工艺条件的限制。我国现有的大多数炼油厂的炼油工艺基本上是按加工国产重质低硫石蜡基原油设计,含硫原油加工能力较小,加上原油轻组分含量少,生产优质汽油组分的装置(催化重整、烷基化、异构化等)能力低,乙烯原料的加氢裂化以及用于改善产品(或原料)质量的加氢精制、加氢处理等能力都比较低,导致中国油品质量不高。在产品结构和质量方面,催化汽油比例过高(约占80%左右),汽油中的烃组成不合理,硫和烯烃含量偏高;车用柴油中二次加工的劣质柴油比例高(约占1/3),而且硫和芳烃含量高,十六烷值低,氧化安定性差。

目前,我国原油和成品油价格已经和国际接轨,但汽、柴油质量并没有和国际接轨。为与世界标准同步,我国炼油企业加快汽、柴油产业的升级换代是亟待解决的问题。面对严格的汽、柴油硫含量标准要求以及市场对低硫清洁燃油的巨大需求,世界各国纷纷致力于开发各种燃油脱硫技术。迄今为止,国内外降低燃油硫含量的技术主要有两大类:加氢脱硫(HDS)和非加氢脱硫技术。

1.2 加氢脱硫技术

HDS技术是通过在液体燃油中通入氢气,在一定条件下将难以脱除的有机硫化物转化为易于脱除的 H_2S 或其它硫化物,从而实现油品脱硫目的。该技术是目前工业生产中广泛使用且发展比较成熟的脱硫技术,因脱硫率和收率高等优点在液体燃油脱硫技术中占有重要的位置。

1.2.1 加氢脱硫技术的研究现状

HDS技术的研究主要集中于加氢催化剂和加氢工艺两部分。其中,加氢催化剂是实现生产廉价低硫燃油的重要因素,是决定加氢脱硫效果的关键。传统的催化剂大都属于CoMo、NiMo和NiW等过渡金属,载体多选用 Al_2O_3 、活性炭、无定形硅酸铝(ASA)、 TiO_2 、沸石分子筛、硅藻土和MgO等。 Al_2O_3 具有良好的机械性能、再生性能、优异的结构及低廉的价格,但它与过渡金属氧化物间有很强的相互作用,这种作用降低了HDS催化剂的活性,限制了 Al_2O_3 的广泛应用。ASA和 TiO_2 ^[10]等酸性载体的催化剂在提高活性组分分散度,芳环上甲基的转移方面具有一定的优势,以其为载体的催化剂显示了较高的反应物活性,从而使源于酸性载体的HDS技术成为目前研究的一个热点。活性炭与金属氧化物之间相互作用相对较弱,但是活性炭具有高比表面积、孔容和孔径可调等优良性质,也逐渐受到人们的关注^[11]。

基于严格的环保法规对低硫燃料的要求,传统的HDS催化剂难以满足脱硫的需要,解决的办法是改进现有催化剂及开发可供选择的新型催化剂。改进的Ni-W或Co-Mo/ γ - Al_2O_3 催化剂具有较高的催化活性,可以选择性地断裂C-S键^[12,13],该催化剂在正常操作温度下,几乎不发生聚合和缩合反应,具有寿命长,热稳定性好,液体产品收率高、氢耗低和积炭速度慢等特点。因此,这一系列催化剂一直被认为是加氢精制的优良催化剂。

新型催化剂包括过渡金属氮化物、过渡金属炭化物及过渡金属磷化物催化剂^[14-16]。这些催化剂显示出与Ru等贵金属相当的加氢活性,并具有较高的选择C-N、C-S键氢解活性,已成为新型催化剂领域的一个新的研究热点。

Mobil公司开发的OCTGAIN技术^[17,18](低压下操作的固定床加氢脱硫处理技术)既可以有效地脱除FCC汽油中的硫,又能够控制产物的辛烷值。可使全馏份汽油硫含量由12000 $\mu\text{g/g}$ 降至100 $\mu\text{g/g}$,辛烷值损失很少。OCT220催化剂中试结果发现,在54~220 $^{\circ}\text{C}$ 下,该催化剂可将全馏分汽油硫含量从2800 $\mu\text{g/g}$ 降至100 $\mu\text{g/g}$,脱硫率大于96%,辛烷值损失1.8%,硫醇含量低。

法国石油研究院开发的 Prime G⁺技术^[19], 采用双催化剂体系对 FCC 汽油进行选择性的加氢脱硫, 可使汽油最终硫含量低于 10 μg/g。该技术的工艺条件温和, 烯烃加氢活性低, 不发生芳烃饱和及裂化反应, 液收率达 100%, 脱硫率 > 98%, 辛烷值损失少, 氢耗低。

Intevap 和 Uop 公司联合开发了 ISAL 技术^[20], 该技术的工艺条件和流程与传统加氢精制相同。他们采用专有的分子筛催化剂, 选择性地使低辛烷值的分子重排, 不仅可以降低硫和烯烃含量, 还可以控制加氢产物的辛烷值。

齐鲁石化公司研究院开发了 LH-07FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂^[21], 该催化剂对 FCC 汽油具有较高的脱硫活性和较低的烯烃饱和活性, 可以将 FCC 汽油的硫含量由 1100 μg/g 降至 295 μg/g, RON 及 MON 损失分别为 0.5 及 0.7 个单位。

对于柴油的加氢脱硫, 国外各公司纷纷开发活性高、性能优异的脱硫催化剂。丹麦 Topsoe 公司开发了 TK 系列催化剂, 其中 TK-574 是一种高活性的 Co-Mo 新催化剂, 在硫质量分数小于 0.05% 的柴油生产装置上使用, 可使柴油的硫质量分数降至 0.035%^[22]。

IFP 公司开发的双催化剂系统的 Prime-D 生产技术是一种柴油深度脱硫技术^[23]。该技术在较低氢分压、较高空速下, 可使直馏粗柴油和催化裂化粗柴油的混合油的硫含量降至 0.003%。Prime-D 生产技术也可根据不同原料的性质和所需达到的产品要求选择适当的催化剂。例如, 对超深度脱硫, 推荐选用 HR-416 催化剂; 对于改善柴油产品稳定性, 推荐选用 HR-448 催化剂。

荷兰 Akzo Nobel 公司开发了 MAKFinG 超深度 HDS 技术, 该技术采用 STARS 催化剂在单级反应器内可将进料高硫柴油的硫含量降至 0.001% 以下^[24]。目前, 已有 2 种新催化剂实现了工业化的应用, 一种是可在低中压条件下实现中间馏分油产量最大化的 Co-Mo 催化剂 KF-757; 另一种是在低中压条件下能同时脱硫、脱氮还可以降低柴油中芳烃含量的 Ni-Mo 催化剂 KF-848。

Criterion 公司开发了 DC-185、DC-160 和 DC-2000 三种生产超低硫柴油的高活性 Co-Mo 催化剂^[25]。与早期的 DC-130 相比, DC-2000 相对体积活性提高了 45~70%, 相当于反应温度降低了 20~35 °C。

1.2.2 加氢脱硫技术存在的问题

加氢精制脱硫技术虽能有效地脱除噻吩类等难以脱除的硫化物, 但在汽油产品进行深度加氢脱硫时, 易使烯烃饱和, 不仅消耗大量氢气, 还会降低产品的辛烷值。加氢精制的设备投资和操作费用都很高, 故该方法很难被国内炼厂普遍采用。

研究人员也在不断地通过改进催化剂的制备方法、优化催化剂的制备过程(活性物种前体的选择、载体选择、合成方法、合成催化剂的后处理等等)、调整加工方案(增

加催化剂床层体积或密度、碱洗循环气中的硫化氢、改进气-液分离器）、改进操作条件（减小空速、提高操作温度和压力）及设计新的反应器等来达到提高加氢脱硫催化剂的活性。由此可见，随着世界范围内液体燃料含硫标准的不断提高，加氢精制脱硫面临的问题也越来越严峻，与此同时，其它非加氢脱硫方法的研究也日益引起人们的关注。

目前，国内外非加氢脱硫技术主要有氧化脱硫（ODS）、吸附脱硫（ADS）、生物脱硫（BDS）、膜过程脱硫、等离子体和光脱硫作为非常规技术也不断兴起^[26]。其中氧化脱硫和吸附脱硫，由于成本低、效率高、操作条件温和倍受国内外学者的广泛关注，一旦这两种非加氢脱硫技术开发成功，最终可能成为可供炼油厂选择的生产超低硫燃油的新方案。

1.3 氧化脱硫技术

ODS 技术是采用氧化剂将油品中的有机硫化物氧化为亚砷和砷类，利用亚砷和砷类在极性溶剂中的溶解度远大于其在汽、柴油中的溶解度的特性，从而将硫化物从油品中脱除。ODS 技术在常温常压下进行，不耗费氢气，设备投资较少，对催化加氢难以脱除的二苯并噻吩类化合物有较高的脱硫效率，能达到超深度脱硫的要求，是一项很有前途的脱硫技术，目前尚处于实验室阶段。氧化脱硫的研究主要在于氧化催化剂及氧化脱硫体系的开发。

能够催化氧化噻吩类硫化物的氧化剂很多^[27-34]，但考虑到清洁生产的要求，近年来在这一领域开展的研究大多数采用 H_2O_2 作为此工艺的氧化剂。目前， H_2O_2 /有机酸、 H_2O_2 /无机酸、 H_2O_2 /杂多酸、 H_2O_2 /Ti-分子筛、 H_2O_2 /超声波、 H_2O_2 /光催化及 H_2O_2 /生物催化等是国内外研究较多的 H_2O_2 氧化脱硫体系。

1.3.1 H_2O_2 /酸体系

H_2O_2 氧化脱硫的酸催化体系早期的研究主要集中在乙酸催化体系。Zannikos 等^[35]发现 H_2O_2 /乙酸能够除去柴油中 90%以上的硫化物。日本石油能源中心^[36]研究了 H_2O_2 /乙酸催化剂对柴油中硫化物的催化氧化脱除能力，发现该催化剂可将柴油中有机硫含量从 500 $\mu\text{g/g}$ 降低到 1 $\mu\text{g/g}$ 。

Dolbear 等^[37-40]发现在 H_2O_2 /乙酸催化脱除燃油中硫化物的体系中，乙酸首先与双氧水作用形成具有高氧化能力的过氧乙酸，接着过氧乙酸将二苯并噻吩及其同系物氧化成砷或亚砷类物质，最后采用二甲基亚砷（DMSO）、乙酸、水和低级醇组成的混合溶剂萃取，实现硫化物的脱除。该方法能将柴油中的含硫量由 4720 $\mu\text{g/g}$ 降至 70 $\mu\text{g/g}$ 。

除了乙酸之外，甲酸、杂多酸体系的研究也在不断地持续。Otsuki 等^[41]研究了 H_2O_2 /甲酸体系对模型化合物、直馏轻汽油和航空汽油的氧化脱硫效果和脱硫机理。发现硫原

子上电子云密度影响该硫化物的化学反应活性。硫原子上电子云密度越高,越容易被该催化氧化脱除,即苯甲基硫化物 > 苯硫醇 > 二苯基硫化物 > 4,6-二甲基二苯并噻吩 > 4-甲基二苯并噻吩(4,-甲基二苯并噻吩) > 二苯并噻吩 > 苯并噻吩 > 噻吩。这一结果和 HDS 过程中硫化物的反应活性相反,说明采用氧化脱硫技术可以脱除 HDS 中难处理的大分子噻吩类化合物。将这项研究结果应用到轻质柴油脱硫工艺时,该催化体系也显示了较好的脱硫活性。研究还发现,在甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、DMSO 及乙腈几种萃取溶剂中,DMF 萃取效果最佳,不过 DMF 溶剂的使用会影响柴油的质量。

许多杂多酸也一直被用于选择氧化反应的催化剂。Te 等^[42]采用 H_2O_2 /多缩含氧金属系列化合物氧化脱除模型化合物中的二苯并噻吩,结果发现, H_2O_2 /磷钼酸及其盐对模型化合物二苯并噻吩的氧化效果最好, H_2O_2 /磷钨酸及其盐次之, H_2O_2 /硅钨酸及其盐、 H_2O_2 /硅钼酸及其盐的活性最差。 H_2O_2 /磷钨酸及其盐对模型化合物的氧化程度按二苯并噻吩 > 4-甲基二苯并噻吩 \geq 4,6-二甲基二苯并噻吩的次序降低,这一次序与三种硫化物在 H_2O_2 /甲酸体系^[43]中氧化活性趋势相反,这可能是由于大分子催化剂(磷钨酸)受空间位阻的影响。也就是说,反应物电子云密度和空间位阻共同影响着多缩含氧金属盐催化氧化脱除燃油中硫化物的能力。

Collins 等^[43]也报道了磷钨酸-双氧水体系催化氧化二苯并噻吩的研究。所不同的是,在其所采用的研究体系中,采用的溶剂为水和二甲苯的二元体系,并加入了四辛基溴化铵作为相转移物质。研究表明,带有一个取代基的二苯并噻吩最容易被氧化。又因为双氧水的催化分解与二苯并噻吩催化氧化是一对竞争反应,所以只有在合适的条件下,才能够将二苯并噻吩 100%氧化成砜。将此项研究应用到柴油脱硫工艺中,在温和的条件下,便将其中的硫化物全部氧化。

李灿等^[44,45]开发了一种杂多酸季铵盐乳化催化剂 $[(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2]_3[PW_{12}O_{40}]$,发现在接近室温的反应条件下,以 H_2O_2 为氧化剂,该催化剂能将柴油中的二苯并噻吩类硫化物完全转化成相应的砜类物质,从而将柴油中的硫化物有效地脱除。此外,针对 $[(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2]_3[PW_{12}O_{40}]$ 催化剂对苯并噻吩氧化能力差的问题,他们又开发了另一种杂多酸季铵盐乳化催化剂 $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_4[H_2NaPW_{10}O_{36}]$,发现该催化剂对柴油中的苯并噻吩及其衍生物的催化氧化能力好于 $[(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2]_3[PW_{12}O_{40}]$ 催化剂。

除了上述的酸氧化体系外,过氧化氢、过氧乙酸、过硼酸、过硫酸、过氧甲酸、三氟过氧乙酸和间氯过氧苯甲酸等过酸研究体系不断出现。

1.3.2 H_2O_2 /Ti-分子筛体系

Ti-Si 沸石作为选择催化氧化反应的催化剂已广泛应用于芳烃的羟基化、烯烃环氧化、酮氨氧化和烷烃氧化等反应^[46-49]。Vasile 等^[50]首次将 Ti-Si 沸石作为催化剂应用到

氧化有机硫化物的反应中,并将这一反应用于煤油的氧化脱硫。在常压、低于 100 °C 反应条件下,采用 Ti-Si 沸石/ H_2O_2 氧化煤油,同时用乙腈或甲醇进行溶剂萃取,结果能将煤油中的硫化物含量降至 10 $\mu\text{g/g}$ 左右。

Shiraishi 等^[51]研究了 Ti 沸石对苯并噻吩等硫化物的催化氧化活性,结果发现,在模型柴油中该催化剂表现了良好的催化氧化活性,同时还具有脱除燃油中另一种污染物氮化物的良好效果。催化剂再生以后也可多次重复使用,活性并不下降。不过此催化剂用于真实柴油脱硫时,效果并不理想,不能达到 0.05 wt% 的柴油含硫标准;但他们还发现乙腈溶剂的加入可以提高沸石对硫化物的氧化脱除能力,他们认为乙腈可以抑制烷基取代的亚砷和砷在催化剂上的吸附,使催化剂的活性位得以有效地利用,从而导致了较好的除硫效果。

李钢等^[52-54]研究了在 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TS-1}$ 体系内溶剂对噻吩氧化脱除率的影响,发现以水为溶剂时,噻吩能有效地被双氧水氧化生成硫酸;以叔丁醇为溶剂时,此反应也能进行,但反应速率较慢;而以小分子甲醇和乙腈为溶剂时,噻吩不能被双氧水氧化。他们认为骨架钛是噻吩选择氧化的活性中心,它与双氧水形成活性物种后,能与噻吩 π 电子发生作用,破坏其分子稳定性,进而使其发生反应而被除去。此外,他们还研究了噻吩选择氧化反应的动力学,发现噻吩表观反应级数和催化剂表观反应级数为一级,而双氧水反应级数为零级。

1.3.3 H_2O_2 /超声波体系

超声波氧化脱硫方法与其它液体酸、金属盐 (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , W^{3+} 等) 催化剂催化氧化脱硫方法类似。所不同的是采用超声波对反应体系进行处理时,各反应物质是通过吸收超声波的能量而被激发活化。SulphCo 技术^[55]以 H_2O_2 为催化剂将超声波的能量用于油水混合物氧化,混合物料在超声波的作用下,在几纳秒的超短时间内,实现硫化物的氧化脱除。SulphCo 公司和 USC 公司联合研制出一种以 H_2O_2 为氧化剂,超声波为动力的燃油脱硫法,处理量为 14.5 dm^3/min 的中试装置可生产含硫量为 10 ~ 15 $\mu\text{g/g}$ 的柴油,产物砷和硫酸盐可用于生产硫磺或其它化工产品,溶剂经再生后可循环使用。

Mei 等^[56]发现在超声波的作用下,磷钨酸催化剂可脱除模型化合物中 99% 以上的二苯并噻吩。与不使用超声波相比,硫化物的脱除率提高了 20%。该技术的氧化机理如下: H_2O_2 将磷钨酸氧化为阴离子过氧复合物,在表面活性剂的作用下阴离子过氧复合物被转入有机相,在有机相中将二苯并噻吩高效氧化,自身被还原为磷钨酸,在表面活性剂作用下,又返回水相开始新一轮的循环。

1.3.4 H₂O₂/光催化体系

光催化氧化已广泛应用于废水中有机物的氧化,该体系具有反应速度快、污染小等特点。近几年,将光催化氧化技术应用到汽、柴油脱硫的研究也逐渐开始。Komasawa等^[57-60]通过可见光诱导有机物两相萃取体系对催化裂化汽油、轻汽油进行了脱硫研究。结果表明,在9,10-二氟基蒽存在的条件下,汽油和乙腈混合物经光照后,汽油中的含硫化合物通过光诱导电子转移被氧化并转移到乙腈溶液中,再经过有机物两相抽提可使FCC汽油中硫含量从100 μg/g降低到30 μg/g,轻汽油硫的硫含量从0.18%降低到0.005%。他们还发现紫外光很容易将苯并噻吩、二苯并噻吩降解除去,不过二者的反应速率是不同的,苯并噻吩在该体系内的反应速率与其初始浓度有关,是一级反应,而二苯并噻吩的反应速率与其初始浓度无关,是零级反应。另外,萘的加入严重影响着光降解苯并噻吩和二苯并噻吩硫化物的能力。在萘存在时,苯并噻吩降解速率变慢,而大分子硫化物二苯并噻吩几乎不能降解。为提高二苯并噻吩的光降解效率,他们研究了光敏剂苯甲酮(BZP)和H₂O₂对车用燃料油二苯并噻吩光化学脱硫的影响。结果发现,光敏剂BZP可以提高二苯并噻吩在溶剂十四烷中的降解速率,但萘的影响同样存在于二苯并噻吩的降解过程中。

1.3.5 H₂O₂/生物催化氧化

生物催化脱硫也是近年来兴起的一种新型氧化脱硫方法。Marcela等^[61]在乙腈与有机硫化物的混合溶液中,加入KCl、pH为3的醋酸缓冲溶液和氯过氧酶,然后滴加H₂O₂,常温反应1 h后,将混合物酸化,并用二氯甲烷萃取精馏,最终可将燃料含硫量降到0.27%。目前,采用生化催化剂的脱硫研究还处在实验室阶段,所需要解决的问题主要是如何降低环境温度、环境中存在的杀菌物质对生物酶活性的影响。

除了H₂O₂外,用于氧化脱硫技术的氧化剂还有氧气^[62, 63]、臭氧^[62-64]、叔丁基过氧化物^[55]。此外,以光催化氧气生成的等离子体进行氧化除硫的研究也已取得了一定的进展^[65]。

由上述可见,氧化脱硫技术操作条件温和,不耗费氢气,设备投资少,对燃料油中难以通过加氢脱除的二苯并噻吩类化合物有较高的脱除效率。其次,与HDS脱硫工艺相反,燃油中含硫量越低,氧化脱硫的费用也就越低;选择氧化法对液体燃料中非硫化物的影响也不大,因而,采用氧化法脱除液体燃油中的硫化物有着更为广泛的应用前景。当然,H₂O₂为氧化剂的催化氧化除硫体系能够很有效地脱除传统加氢脱硫难于脱除的硫化物,但同时也有可能将燃油中易于氧化的烯烃、二烯烃等氧化成相应的环氧化物、醇、

二醇等^[66-68]。双氧水也会促使体系的化合物发生链反应,从而形成无色的粘稠状物质^[50]。催化剂的再生循环、氧化后硫化物的处理等一系列技术问题至今没能得到很好地解决。

1.4 吸附脱硫技术

迄今为止,人们已经发现许多物质(如分子筛、金属氧化物、炭材料等)具有从燃油中脱除含硫、氮或氧等极性有机化合物的功能,在此基础上开发的吸附脱硫技术是一种典型的非加氢脱硫技术。视硫化物和吸附剂作用机理不同,吸附脱硫可分为物理吸附脱硫和化学吸附脱硫。

物理吸附脱硫可在常温常压、不消耗氢气的条件下进行,其操作条件温和、投资和操作费用低。其原理是:根据吸附剂与硫化物极性相似的特点,利用吸附剂选择性地吸附硫化物,使之与油品分离。化学吸附脱硫是借助金属或金属氧化物固体吸附剂与硫化物之间发生的化学反应将硫以金属硫化物的形式脱除。化学脱硫原理如图 1.3 所示。在化学吸附过程中,硫化物中的硫原子与吸附剂反应形成金属硫化物,脱硫后的烃类返回燃料油中,被吸附的硫化物依赖于不同的反应工艺分别以 H_2S 、 S 及 SO_x 等不同形式释放。

物理吸附适用于高硫含量、低要求的脱硫工艺,而化学吸附适用于低硫含量、高要求的脱硫精制工艺,所以单一的物理吸附或化学吸附脱硫技术很难达到实际工业化生产的要求,通常将两种技术有机结合起来应用。

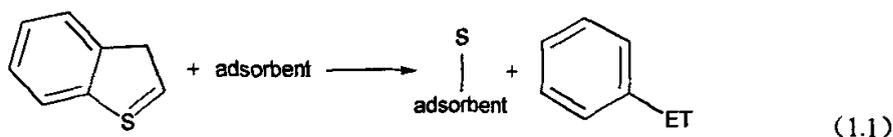


图 1.3 化学吸附脱硫原理

Fig. 1.3 Principle of chemical adsorption desulfurization

1.4.1 吸附剂

最早的吸附脱硫技术主要用于气体脱硫,国内外利用各种吸附材料(氧化铝、分子筛、碳分子筛、活性炭、活性炭纤维及树脂等)脱除气体中的 SO_2 和 H_2S 等非理想组分的技术早有报道^[69,70]。

近年来,人们发现很多吸附剂(分子筛、活性炭、氧化铝及一些复合氧化物等)都具有从汽油和柴油中脱除含硫、含氧和含氮等极性有机化合物的能力。而由于芳烃和硫化物极性相近,因而使用一般的吸附剂在脱硫的同时也吸附了大量的芳烃。于是,通过

吸附剂的改性以增强吸附剂脱硫、脱氮选择性的报道也逐渐增多。实验表明,改性沸石、改性金属氧化物、改性白土、碱金属硅酸盐以及炭素材料等对硫化物都有较好的吸附选择性^[71]。

Salem 和 Hamid^[72,73]研究了含硫量为 550 $\mu\text{g/g}$ 的石脑油在活性炭、5A 分子筛以及 13X 分子筛吸附剂上的吸附行为。结果发现,活性炭具有最高的吸附容量,但硫脱除率最低,而 13X 分子筛在室温下对低硫油品的脱硫率最高。该研究提出了双层组合脱硫工艺,即,第一床层装填活性炭,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 脱除大部分硫化物(硫脱除率为 65%);第二床层装填 13X 分子筛脱除低含量有机硫化物,室温操作下,硫的脱除率为 100%。尽管该项研究提供了一种超低硫柴油生产方法,不过,因吸附剂的吸附容量过低,因而没有实际的工业应用价值。

埃克森工程公司在 1995 年申请了一项中间馏分油(含硫量为 1200 $\mu\text{g/g}$)深度脱硫的美国专利^[74]。该技术将加氢脱硫和吸附进行耦合,经加氢脱硫后未被除去的二苯并噻吩及其衍生物由吸附剂吸附除去。他们发现在所使用的硅胶、活性氧化铝、分子筛、负载 CoMo/Al₂O₃ 催化剂、活性焦及活性炭吸附剂中,活性炭吸附容量最高。吸附剂可通过采用有机溶剂甲苯或二甲苯脱附再生。由于吸附剂的吸附容量较低,仍然不适于工业应用。

在开发吸附剂的同时,近年来,一些石油公司和科研机构都开发了各自的吸附脱硫技术体系,代表性的工作如国外的 IRVAD 和 S-Zorb 技术,国内的 LADS 技术等。同时一些处于实验室研究阶段的吸附脱硫技术如 TReND、PSU-SARS、以及沸石和炭材料作为吸附剂的脱硫技术也在进一步发展中。

1.4.2 IRVAD 技术

Black & Veatch Pritchard Inc 与 Alcon Industrial Chemicals 公司联合开发的 IRVAD 技术是一项突破性物理吸附脱硫技术^[75]。它可以从烃类中低成本脱除含硫或其它杂原子化合物。在吸附过程中,氧化铝基固体吸附剂(吸附剂在床层中所占体积比为 8~16%)从移动床吸附器塔顶引入,与含硫烃类逆流接触吸附烃类中的硫化物,吸附饱和后的吸附剂与再生热气流(氢气、氮气、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷或它们的混合气体)逆流接触得以再生,再生后的吸附剂返回到吸附器进行下一循环吸附。

该技术在 240 $^{\circ}\text{C}$ 、低压下操作时,能够有效地脱除液体烃类所含的杂原子化合物,硫醇、硫化物、噻吩、苯并噻吩、氮及过氧化物等。由于该技术无需耗用氢气,因而保持了不饱和烯烃的数量,不存在辛烷值损失问题,同时兼有高液收、低能耗等优点。使用 IRVAD 技术将汽油中硫含量降到 40 $\mu\text{g/g}$ 时,所需费用(20.3 美元/ m^3)远低于美国环保局估计的脱硫成本(132~211 美元/ m^3)。

IRVAD 技术中试结果表明, 该技术可将全馏分催化裂化汽油 (硫含量 1276 $\mu\text{g/g}$) 和焦化石脑油 (硫含量 2935 $\mu\text{g/g}$) 中 90% 以上的硫化物脱除^[76]。不过, 吸附剂对二苯并噻吩的吸附能力较差, 降低了系统的脱硫效率, 影响了 IRVAD 技术的性能^[77,78]。而吸附剂粒度、剂油比、吸附温度及再生条件等是制约 IRVAD 技术投入商业化应用的关键因素。

1.4.3 S-Zorb 技术

Phillips 石油公司的 S-Zorb 脱硫技术是具有代表性的化学吸附脱硫技术。其吸附剂由 Zn 和其它金属负载于一种专利技术制备的载体组成, 载体为氧化锌 (10 ~ 90%)、硅石 (5 ~ 85%) 和氧化铝 (5 ~ 30%) 的混合物; 金属组份为钴、镍、铜、锰、钼、银、铈、钒的一种或几种混合物。将少量氢气与燃油混合气化后, 从底部进入流化床反应器, 在气流上行过程中, 吸附剂吸附分子中的硫原子, 而将油气中的有机硫化物除去, 释放出来的烃类再返回到燃油中^[79-85]。吸附饱和的可以连续地从反应器中取出, 送到再生器进行氧化再生。为确保系统脱硫率的稳定性, 再生后的吸附剂用氢气做了进一步处理, 以便用于下一吸附循环操作。据估计, 该吸附剂使用寿命可以达到 5 年^[86]。利用该技术在一个单独的反应器中对 FCC 汽油进行脱硫处理, 吸附剂表现出非常高的脱硫选择性, 并且辛烷值损失较小。该反应过程没有硫化氢生成, 不会发生通常的硫化氢与烯烃重新结合生成硫醇使最终产品硫含量增加的问题。

S-Zorb 技术在 343 ~ 413 $^{\circ}\text{C}$ 、低压 (0.7 ~ 2.1 MPa)、空速 4 ~ 10 h^{-1} 、无需使用高纯氢气 (氢纯度 70 ~ 99%) 条件下运行, 脱硫率较高且原料适用范围宽, 它可以将汽油中的硫含量从 800 $\mu\text{g/g}$ 降至 25 $\mu\text{g/g}$ 以下, 而抗爆指数损失小于 1.0。当用于高硫含量柴油脱硫时, 该技术仍可达到相近的脱硫效果。实验室规模实验已经显示, S-Zorb 柴油脱硫技术能将带有轻循环油的柴油硫含量降到 5 $\mu\text{g/g}$ 以下。由于柴油中的硫化物更多的是比汽油中硫化物 (噻吩及烷基噻吩类) 难于脱除的杂环硫化物, Phillips 公司特有的 S-Zorb 吸附剂能够比较容易地去除杂环硫化物, 进一步验证了将 S-Zorb 脱硫技术应用于柴油脱硫的可能性。2001 年, 该技术已经成功地在美国德克萨斯州的 Borger 公司投入生产。随后, 在华盛顿、路易斯安那等地还建立了更大处理量的厂区, 每天处理量为 6000 桶汽油, 汽油的硫含量可以降到 10 $\mu\text{g/g}$ ^[87]。但是, S-Zorb 工艺过程比 IRVAD 技术复杂, 从所使用的吸附剂及工艺条件来看, 该工艺还结合了具有一定的加氢反应过程^[88]。

1.4.4 TReND 技术

由 Research Triangle Institute 工程公司开发的 TReND 技术采用可再生 ZnO、TiO₂ 金属氧化物作为吸附剂来吸附脱除油中的硫化物。中试运行结果表明：在无氢条件下，该工艺经过 2~3 个循环过程可脱除汽油中全部的简单硫化物，而对于噻吩类硫化物的脱除，需要不断地向系统补充氢气，因此，采用该工艺生产低硫汽油时，一般需要采用临氢脱硫处理方案^[89]。

伴随 S-Zorb 技术、TReND 技术的日益成熟，与此相关的机理研究也在不断地进行中。Tawara 等^[90-95]采用 Ni/ZnO 吸附剂吸附脱除煤油加氢处理后的硫化物。在氢气气氛下硫化物和 Ni 反应生成 NiS 而将硫化物脱除，使用后的吸附剂在反应器内继续反应形成 ZnS 和 Ni 而得以再生，用于下一循环的吸附。为了更好地了解金属或金属氧化物的吸附脱硫过程，Babich 等人针对上述工艺提出了图 1.4 所示的吸附机理，为 S-Zorb、TReND 技术的完善及进一步工业化提供了一定的理论依据^[96]。

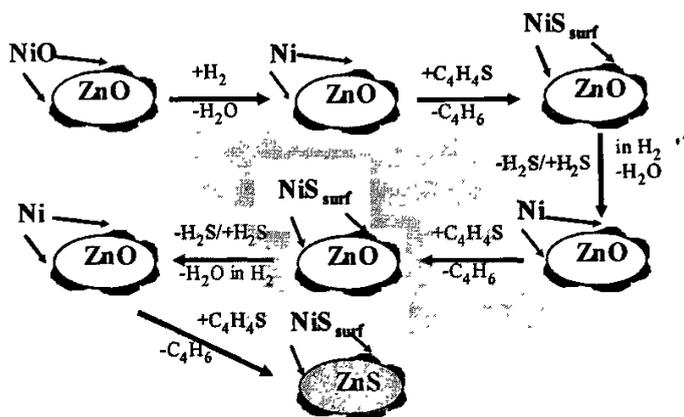


图 1.4 S-Zorb 和 TReND 技术吸附脱硫机理

Fig. 1.4 Mechanism of adsorption desulfurization for S-Zorb and TReND technologies

1.4.5 LADS 技术

LADS 催化裂化汽油非临氢吸附脱硫技术，以及配套脱硫吸附剂 LADSA 和再生脱硫吸附剂 LADSD 是由我国洛阳石化工程公司炼制研究所^[97-99]研制开发的专利技术。其中 LADSA 吸附剂由载体（二氧化硅、氧化铝、硅酸铝、硅藻土、沸石或氧化锆中的一种或几种混合物）和负载于载体上的金属氧化物（钴、钼、镍、钨、锌、铁、钒、铬、铜、磷中的一种或多种）组成，LADSD 脱附剂主要由水蒸气、净化干气、氮气或空气中的

一种或几种的混合物组成。在吸附过程中，原料油经油泵进入原料油加热炉，加热至所需温度后从顶部进入吸附塔进行吸附精制，原料油中极性强的硫化物等杂质优先被吸附，未被吸附的精制油从塔底流出经冷凝后收集。吸附过程结束后，系统切换为中间吹扫阶段；用水蒸气或氮气进行吹扫。吹扫完毕，系统切换到脱附阶段，利用预热后的 LADSD 脱附剂对吸附塔内的吸附剂进行再生处理，最后用氮气再次吹扫。经冷凝后收集、沉积、分水，得到中间油和脱附油。再生的吸附剂进行下一吸附循环。LADS 技术在较低的吸附温度（65 ~ 85 °C）和适宜的吸附空速（1.0 h⁻¹）下，可在实验室固定床中试装置中将 FCC 汽油的硫含量从 1290 μg/g 降至 800 μg/g、400 μg/g 甚至 200 μg/g 以下。该工艺过程简单，操作方便，成本低，汽油的辛烷值几乎没有损失。

1.4.6 PSU-SARS 技术

燃油中有机硫化物噻吩可通过硫原子（ $\eta^1\text{S}$ 和 $\text{S}-\mu_3$ ）或 C=C 双键与金属络合（见图 1.5）。为此，采用能够和噻吩相互作用的金属吸附剂来脱除噻吩将是燃油脱硫的一个重要研究方向。宾西法尼亚州立大学 Song 等^[100,101]提出了选择吸附转移硫化物的 PSU-SARS 工艺。在吸附过程中，负载过渡金属的硅胶吸附剂在固定床反应器内与硫化物接触吸附脱除燃油中的硫化物，吸附后的吸附剂经热氢气再生并重复使用。该过程在室温下进行，吸附过程不消耗氢气及其它反应气体。实验室规模的研究显示，在芳香烃（萘、二甲基萘）大量存在的条件下，吸附剂也能够选择性吸附脱除二苯并噻吩、4,6-二甲基二苯并噻吩等硫化物。

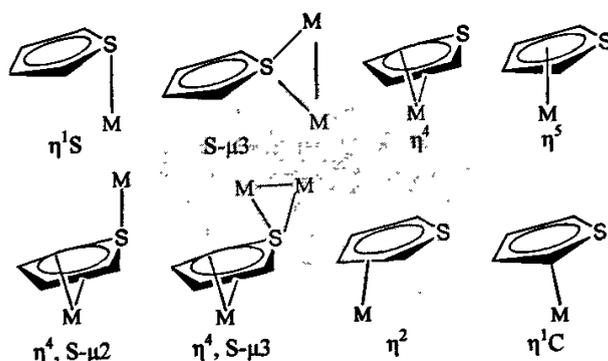


图 1.5 噻吩和金属的配位形式

Fig. 1.5 Known coordination geometries of thiophene in organometallic complexes

随着研究的深入，一些新的研究成果不断涌现^[102-105]。Song 等发现在室温下，Ni/SiO₂-Al₂O₃ 吸附剂比 Cu(I)-Y 沸石吸附剂具有更高的吸附能力，且吸附剂的吸附能力

随吸附温度升高而增加,当吸附温度升高到 200 °C 时, Ni/SiO₂-Al₂O₃ 吸附能力增加了 38%。他们认为这可能是由于高温加速了吸附剂表面硫和 Ni 反应的速率,从而增加了 Ni/SiO₂-Al₂O₃ 吸附脱硫能力。他们还发现钾可以提高活性位金属镍在载体表面的分散,钾交换的 Ni-Y 沸石吸附剂处理能力是 Ni-Y 处理能力的 3 倍。PSU-SARS 技术是一项吸附脱硫新技术,能否用于工业生产还有待进一步深入的研究。

1.4.7 沸石吸附脱硫技术

沸石及改性沸石吸附脱硫技术是一种处于研发阶段的新型脱硫技术,关于沸石吸附脱硫机理的研究报道很多。

1991 年 Weikamp 等^[106]利用吸附剂与吸附质之间的 π 键配位作用强于分子之间的范德华力的理论解释了 ZSM-5 沸石吸附剂对噻吩比苯具有更高的吸附选择性的原因。

Yang 等^[107-113]在固定床吸附器内研究了沸石及改性沸石吸附剂的吸附脱硫能力,发现改性沸石吸附剂的吸附脱硫能力视金属的种类、价态及改性方法的不同而不同。气相离子交换沸石吸附剂的吸附能力优于液相离子交换吸附剂的吸附能力。各种金属改性沸石吸附剂吸附脱硫能力为: Cu(I)-Y > Cu(II)-Y \approx Ag-Y \gg NaZSM-5 > 活性炭 > NaY, 他们引入 π 键配位理论很好地解释了上述的实验结果。沸石吸附可在常温常压下进行,吸附饱和的吸附剂经 DMF 萃取即可再生。然而,由于 4、6 位上甲基的空间位阻效应,沸石吸附剂对 4,6-二甲基二苯并噻吩的吸附能力较差,导致单位质量吸附剂对硫的吸附量降低。因此,如何提高沸石吸附剂的吸附容量及深度脱除稠环噻吩类硫化物的能力仍是需要解决的问题。

田福平等^[114,115]通过红外光谱技术研究了噻吩与 Cu⁺和 Ce³⁺改性 Y 分子筛的作用原理。发现 Ce³⁺改性 Y 分子筛对噻吩有更高的吸附选择性,这主要归因于 Cu⁺改性分子筛主要通过 π 络合方式与噻吩发生作用,以这种方式吸附噻吩易受到芳烃的影响,导致吸附剂对噻吩的吸附量较低。而 Ce³⁺改性后的分子筛通过噻吩上的硫原子直接与 Ce³⁺吸附剂相互作用,这种不同于 π 络合的吸附方式可能不易受 FCC 汽油中竞争分子的影响,因此分子筛表现出较高的吸附脱硫选择性。

居沈贵等^[116]采用微波方法改性的分子筛脱除汽油中的硫醇,引入活性离子后,吸附剂能够有效脱除汽油中的硫醇,使汽油总硫含量下降。

1.4.8 炭材料吸附脱硫技术

随着吸附脱硫技术的日益发展,炭材料作为吸附剂的吸附脱硫技术也逐渐成为炼油公司和国内外研究机构的研究热点。

Yang等^[117]采用活性炭作为Cu(I)-Y型分子筛吸附剂的保护层可将单位质量吸附剂的汽油处理量从14.7 cm³提高到19.6 cm³。最近,他们又研究了CuCl/AC、PdCl₂/AC和Pd/AC三种活性炭基吸附剂对油品中噻吩类硫化物的吸附能力,发现PdCl₂/AC的吸附能力优于其它两种吸附剂。采用苯(30wt%)和正辛烷(70wt%)的混合溶液为溶剂,在超声辅助条件下,能够很容易地使吸附饱和的活性炭基吸附剂再生^[118]。

Song等人^[119]研究了负载过渡金属氧化物的活性炭吸附脱除4,6-二甲基二苯并噻吩的能力。发现在吸附温度为60 °C时,4,6-二甲基二苯并噻吩可被完全脱除,吸附容量为12.6 mg/g。吸附后的吸附剂经1:1的甲醇和甲苯混合溶液在70 °C下处理即可再生。此外,他们还研究了不同种类的活性炭的孔结构和表面化学性质对噻吩类硫化物的吸附能力的影响及其吸附脱硫机理。发现它们对燃油中的带有甲基的二苯并噻吩类硫化物都显示了较高的吸附脱除能力。在活性炭吸附硫化物的过程中,活性炭和硫化物主要通过氢键相互作用^[120,121]。

Bandosz等人^[122]也研究了不同种类的活性炭对二苯并噻吩的吸附脱除能力,他们发现孔结构性影响活性炭对二苯并噻吩的吸附量和吸附动力学,而表面官能团能够增强吸附剂和吸附质的相互作用力。

Lee等^[123]对比椰壳和煤制活性炭对甲醇中的硫的吸附能力。发现在高温下,椰壳活性炭比煤制活性炭具有更高的脱硫活性。平衡吸附数据显示硫的吸附量与甲醇中硫化物的浓度呈线性关系,动力学测试结果显示两种活性炭有相似的透过特征,动态吸附能力是其平衡吸附能力的三分之一。

Sano等^[124]发现室温下活性炭吸附脱硫预处理有利于直馏汽油超深度加氢脱硫,吸附后的吸附剂在低温下即可以再生。

Haji等^[125]研究了碳气凝胶(RF CAs)孔径对二苯并噻吩的脱除性能的影响。发现,在原料油中二苯并噻吩含量为2600 μg/g时,平均孔径为22 nm的RF CAs对硫的吸附能力强于d为4 nm的RF CAs的吸附能力。此外,RF CAs对与二苯并噻吩具有相似骨架结构和电子性质的萘也具有较好的选择性。

国内采用炭材料作为吸附剂吸附脱除油品中硫化物的研究较少。现有的实验结果也未形成一个完整的脱硫系统。Jiang等^[126,127]在150~270 °C下,采用浓硫酸改性活性炭作为吸附剂吸附脱除二苯并噻吩,结果发现,在250 °C下,采用浓硫酸改性可以提高活性炭中孔体积、比表面积,并且增加表面酸性官能团的数量,从而改善活性炭对二苯并噻吩的吸附能力。张金昌等^[128-130]研究了负载活性炭催化吸附脱除噻吩硫化物的性能。发现该吸附剂可以将噻吩含量从125 μg/g降到16 μg/g。实验考察了载体预处理、活性组分含量、脱硫温度、脱硫压力、脱硫剂的再生方法对脱硫效果的影响,同时还研究了脱硫

动力学。徐志达等^[131,132]发现聚丙烯腈基活性炭纤维能脱除油品中的部分硫醇。余国贤等^[133]考察了三种表面氧化处理技术,即高锰酸钾稀硫酸溶液液相氧化、浓硝酸液相氧化和350 °C低温气相氧化,对活性炭吸附脱除二苯并噻吩的影响,发现硝酸氧化可以增加活性炭表面含氧官能团的数量,使得活性炭对二苯并噻吩的吸附能力提高。Qiu等^[134,135]比较了硝酸改性前后的活性炭吸附脱除噻吩和二苯并噻吩的效果,结果表明,商业活性炭易于吸附脱除大分子硫化物二苯并噻吩,活性炭改性并不能提高其对二苯并噻吩的脱除能力,但可以提高对噻吩的吸附能力。余谟鑫等^[136]发现不同金属离子改性的活性炭可以提高其对苯并噻吩的吸附脱除能力,各种金属改性吸附剂的吸附能力以 $\text{Ag}^+/\text{AC} > \text{Ni}^{2+}/\text{AC} > \text{Cu}^{2+}/\text{AC} > \text{Zn}^{2+}/\text{AC} > \text{AC}$ 次序降低。他们认为由于金属的引入改变了活性炭表面的软酸性,从而改变了活性炭对苯并噻吩的吸附能力。

综上所述,研究者正是利用吸附剂的特性(Lewis酸性、高极性、孔径及表面特征等),将燃油中硫化物有效地脱除。在众多吸附剂中,分子筛、金属或金属氧化物作为吸附剂的研究已经取得突破性进展。而以炭材料作为吸附剂的吸附脱硫技术研究还处于实验室起步阶段,拥有更多的研究和开发空间,加之炭材料具有良好的孔结构、丰富的表面化学特性,为此,研究活性炭液相转移硫化物有关的内容,开发与炭素材料有关的吸附材料,拓宽炭素材料在石油化工产品质量优化及燃料电池等领域的应用,以期为基于碳质材料的燃油的脱硫技术奠定坚实的科学理论基础。采用炭材料作为吸附剂的吸附脱硫技术是一项具有工业应用前景的脱硫新技术,相信在未来吸附脱硫技术的发展中,也将拥有一席之地。随着研究的深入和更多研究队伍的加入,更多的吸附脱硫成果将被进一步呈现。

1.5 其它非加氢脱硫技术

1.5.1 生物脱硫

生物脱硫的研究至今已有50年以上的历史,但直到20世纪80年代末,美国气体技术研究所的Kilbane发现了能够选择性断裂C-S键的微生物,生物催化脱硫才进入一个快速发展的时期。

生物催化脱硫是利用微生物酶催化氧化含硫化合物,使其所含的硫释放出来的过程。生物催化脱硫后汽油中的硫被氧化成硫酸盐或亚硫酸盐,可以作为生产某些化工产品的原料。最近10年生物催化脱硫研究取得了很大的进展,能够在温和的条件下将含硫杂环中的硫选择性脱除。由于微生物脱硫不影响FCC汽油中的烯烃、芳烃含量,因而对汽油的辛烷值没有影响。生物催化脱硫的操作费用也比加氢脱硫低约10%。

生物脱硫路线主要有 2 种：一种是还原路线；另一种是氧化路线。在还原路线脱硫过程中，有机硫被转化成 H_2S ，然后进一步被氧化成单质硫。这种方法脱硫效果较差，很难将其应用于工业化生产，因此常常采用氧化法脱硫路线。氧化脱硫路线又分为 2 种：一种是碳代谢的 Kadama 途径；另一种是硫代谢的 4-S 途径^[137-139]。Kadama 路线是在两相（油/水）生物反应器中通过酶选择性地将二苯并噻吩分子中的 C-C 键断裂而 C-S 键保留下来，生成溶于水的小分子有机硫化物，并不破坏含硫化合物基体。4-S 路线中有 4 种酶的催化作用，此路线专一切断二苯并噻吩的 C-S 键，即酶只选择性地剪断 C-S 键，将硫原子氧化成硫酸盐或亚硫酸盐而转入水相中除去，二苯并噻吩的骨架结构被氧化成羟基联苯后仍留在油相中。

美国能源生物系统公司对脱硫过程的 C-S 键断裂机理进行了深入研究。他们认为 C-S 键断裂氧化是由多种酶顺序催化完成的^[140,141]。

BDS 技术是一种环境友好的脱硫技术，具有操作条件温和，设备和操作费用低等优点。该技术有害气体排放量小，且可灵活处理各种石油馏分，也能够有效脱除 HDS 技术难以脱除的硫化物，实现深度脱硫。但是，到目前为止，BDS 技术尚未进入工程设计阶段。

1.5.2 膜过程脱硫

汽油中的硫化物种类较多，传统的加氢处理过程需要提高温度和压力，这就给汽油的后处理带来了许多不便。联合膜过程和加氢处理可实现大馏程范围汽油馏分的良好脱硫效果，而汽油本身是热敏性物料，非常适合膜处理。美国 Exxon Mobil Research and Engineering 公司^[142]采用膜过程分离汽油中的硫化物，膜分离后，达到硫含量标准的汽油直接用作燃料，含硫量较高的透过液送入重馏分汽油一起进行加氢处理。经过多级膜过程操作，可将汽油硫含量降至 $10 \sim 50 \mu\text{g/g}$ 。由于受膜再生和膜成本的限制，目前对膜过程脱硫的应用还没有大范围的工业化。要实现膜过程汽油脱硫的广泛应用，研究重点在于膜的开发。

1.5.3 等离子体和光脱硫

用一定能量的粒子去撞击含硫化合物，使其 C-S 键断裂，可以达到脱硫的目的。目前等离子脱硫主要用于脱除油品中的硫醇。在脱硫过程中没有发现聚合或炭化，释放出的硫以元素硫或 H_2S 的形式分离。Zaykina 等^[143]采用两阶段方法脱除油品中的硫，第一阶段以光辐射处理，第二阶段是萃取被高度氧化了的多硫化物。在光照射下，以臭氧氧化等离子体脱硫和光脱硫，效果较好。

1.6 本论文的工作思路和主要内容

综上所述, 尽管世界各国炼油公司和科研人员在燃油吸附脱硫和氧化脱硫的相关工作中已经投入了大量的人力和物力, 但吸附脱硫和氧化脱硫工作尚存在诸多挑战性的问题, 有很大的研究空间, 值得深入系统地研究。对于吸附脱硫的关键问题: 廉价、高效工业吸附剂的筛选; 吸附剂吸附容量和吸附选择性的提高; 影响吸附剂吸附能力的主要因素; 吸附剂的孔结构和表面化学性质的调控方法; 吸附机理的研究; 新型高效易分离吸附剂的开发。对于氧化脱硫需要解决的问题是: 如何选择有效的催化氧化体系脱除燃油中的小分子硫化物噻吩?

本论文以活性炭吸附脱硫为研究背景, 以有效地吸附脱除燃油中噻吩类硫化物和开发新型高效易分离吸附剂为研究目标, 全面、系统地研究对炭基材料吸附脱除燃油中硫化物的可行性, 并初探过渡金属活性炭基催化剂催化氧化脱除噻吩的能力。论文旨在通过对多孔炭材料在燃油脱硫领域应用的可行性研究, 分析影响活性炭吸附脱除燃油中噻吩类硫化物的主要因素, 总结多孔炭材料吸附脱除硫化物的基本规律, 探讨并诠释多孔炭材料吸附脱硫的机理, 以此完善现有的燃油脱硫技术及吸附脱硫理论, 拓宽多孔炭材料的应用领域, 解决燃油脱硫领域中存在的诸多问题。具体的工作主要从以下几个方面开展:

1) 以商业椰壳活性炭为主要吸附剂, 研究商业椰壳活性炭吸附脱除燃油中噻吩类硫化物的可行性、优化吸附操作的工艺条件、测试活性炭吸附选择性, 在此基础上研究噻吩和二苯并噻吩的吸附等温线和吸附热力学, 在固定床吸附器内研究二苯并噻吩的吸附动力学。

2) 研究改性方法和改性条件对活性炭吸附转移噻吩类硫化物的影响, 在此基础上, 选择适宜的氧化剂调变活性炭的孔结构和表面化学性质, 以改善活性炭对硫化物的吸附能力。结合活性炭的分子结构性质、孔结构和表面化学特征及硫化物的结构和化学性质, 探讨活性炭吸附脱除硫化物的机理。

3) 针对商业活性炭对小分子硫化物噻吩转移效率低的特点及商业活性炭分离回收难的问题, 开发高效易分离的新型磁性吸附剂。以淀粉为碳源, 硝酸铁为金属前驱体, 制备具有一定磁性能的碳包覆铁纳米颗粒吸附剂。优化其制备条件, 测试其对噻吩的吸附能力。在此基础上, 以多孔活性炭为碳源, 硝酸铁为金属前驱体, 开发一种简单的制备磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂的方法。

4) 初探活性炭基催化剂氧化吸附转移噻吩的可行性, 并从催化剂、溶剂等角度分析活性炭基催化剂氧化脱除噻吩的机理。

参考文献

- [1] 尹士武, 申满对. 汽油、柴油质量与环境污染[J]. 化工环保, 2004, 27(4): 57-61.
- [2] Greenwood G J, Kidd D, Reed L. Next generation sulfur removal technology[A]. NPRA Annual Meeting[C]. San Antonio, Texas, 2000: 43.
- [3] 杨永坛, 杨海鹰, 宗保宁, 等. 催化裂化汽油中硫化物的气相色谱-原子发射光谱分析方法及应用[J]. 分析化学, 2003, 31(10): 1153-1158.
- [4] 杨永坛, 杨海鹰, 陆婉珍. 催化柴油中硫化物的气相色谱-原子发射光谱分析方法及应用[J]. 色谱, 2002, 20(6): 493-497.
- [5] Depauw G A, Froment G F. Molecular analysis of the sulphur components in a light cycle oil of a catalytic cracking unit by gas chromatography with mass spectrometric and atomic emission detection[J]. Journal of Chromatography A, 1997, 761(1-2): 231-247.
- [6] Kabe T, Ishiharam A, Tajima H. Hydrodesulfurization of sulfur-containing polyaromatic compounds in light oil[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1992, 31(6): 1577-1580.
- [7] Gerald Parkinson. Refineries crackdown on sulfur. Chemical Engineering, 2000, 107(8): 45-46.
- [8] Gerald Parkinson. Protest greets EPA' s 15ppm sulfur rule for diesel oil[J]. Chemical Engineering, 2001, 108(1): 15.
- [9] 侯美生. 创新炼油技术推动 21 世纪我国炼油工业的发展. 石油炼制与化工[J]. 2002, 33(1): 4-5.
- [10] 周亚松. 范小虎. 纳米TiO₂-SiO₂复合氧化物的制备与性质[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(7): 1266-1270.
- [11] Farag H, Whitehurst D D, Sakanishi K, et al. Carbon versus alumina as a support for Co-Mo catalysts reactivity towards HDS of dibenzothiophenes and diesel fuel[J]. Catalysis Today, 1999, 50(1): 9-17.
- [12] Lshihara A, Dumeignil F, Wang D H, et al. Investigation of sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on high surface area TiO₂ by ³⁸S radioisotope tracer method[J]. Applied Catalysis A, 2005, 292(1): 50-60.
- [13] 商红岩, 刘晨光, 徐永强, 等. Ni含量及预硫化对NiW/γ-Al₂O₃催化剂上噻吩加氢脱硫反应活性的影响[J]. 催化学报, 2002, 23(2): 153-156.
- [14] 柳云骐, 刘晨光, 阙国和. 合成大比表面γ-Mo₂N的新方法[J]. 无机化学学报, 1999, 15(4): 541-544.
- [15] Wanner S, Hilaire L, Wehrer P, et al. Obtaining tungsten carbides from tungsten bipyridine complexes via low temperature thermal treatment[J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 203(1): 55-70.
- [16] 李凤艳, 孙桂大, 赵天波, 等. 含磷加氢处理催化剂[J]. 石油化工高等学校学报, 2002,

- 15(2): 1-4.
- [17] Halbert T R, Brignac G. B, Greeley J P, et al. Technology options for meeting low sulfur mogas targets[C]. 2000 NPRA Annual Meeting, 2000.
- [18] Shih S S, Owens P J, Mobils OCTGAIN™ process: FCC gasoline desulfurization reaches a new performance level[C]. 1999 NPRA Annual Meeting, 1999.
- [19] Nocca J L, Cosyns J, Debuisschert Q, et al. The domino interaction of refinery processes for gasoline quality attainment[C]. 2000 NPRA Annual Meeting, 2000.
- [20] Martinez N P, Salazar J A, Tejada J, et al. Meet gasoline pool sulfur and octane targets with the ISAL process[C]. 2000 NPRA Annual Meeting, 2000.
- [21] 达建文, 韩新竹, 徐兴忠, 等. 催化裂化汽油选择性加氢脱硫催化剂的研制及性能评价[J]. 石油炼制与化工, 2002, 33(7): 1-4.
- [22] Tom T, Kim G K. Ultra low sulfur diesel: Catalyst and Processing Options[C]. NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1999.
- [23] Slavik K. Improving Motor Fuel Quality[C]. NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 1999.
- [24] Mike H. MAKFin-premium Distillates Technology: the Future of Distillate Upgrading[C]. NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 2000.
- [25] Woodrow K S. Producing the Environmental Fuels of the Future[C]. NPRA Annual Meeting, San Antonio, Texas, 2000.
- [26] 居沈贵, 曾勇平, 姚虎卿等. 非常规汽油脱硫技术[J]. 现代化工, 2004, 24(1): 56-59.
- [27] Jiang B W, Tilley T D. General, efficient route to thiophene-1-oxides and well-defined, mixed thiophene-thiophene-1-oxide oligomers[J]. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121(41): 9744-9745.
- [28] Suh M C, Jiang B W, Tilley T D. An efficient, modular synthetic route to oligomers based on zirconocene coupling: Properties for phenylene-thiophene-1-oxide and phenylene-thiophene-1,1-dioxide chains[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39(16): 2870-2873.
- [29] 徐海丰, 史权, 陈明珠. 氧化还原法分离润滑油基础油中硫化物的研究[J]. 石油学报, 1999, 15(6): 28-38.
- [30] Nakayama J. 1-Oxides and 1,1-dioxides of thiophenes and selenophenes and related compounds[J]. Bull. Chem. Soc. Jpn., 2000, 73(1): 1-17.
- [31] Zeng H P, Eguchi S. Selective formation of mono- and tetra-cycloadducts by the diels-alder reaction of [60]fullerene with 2,5-dimethylthiophene S-oxides[J]. Synlett, 1997, (2): 175-176.
- [32] Thies T, Daisuke O, Kazuya A, Daisuke, et al. Photochemical and electrochemical behavior of thiophene-S-oxides[J]. J. Phys. Org. Chem., 2000, 13(10): 648-653.
- [33] Brown K N, Esperson J H. Stepwise oxidation of thiophene and its derivatives by

- hydrogen peroxide catalyzed by methyltrioxorhenium (VII)[J]. *Inorg. Chem.*, 1996, 35(25): 7211-7216.
- [34] Otsuki S, Nonaka T, Qian W, et al. Oxidative desulfurization of middle distillate-oxidation of dibenzothiophene using t-butyl hypochlorite[J]. *Sekiyu Gakkaishi J. Jap. Petro. Ins.*, 2001, 44 (1): 18-24.
- [35] Zannikos F, Lois E, Stournas S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction[J]. *Fuel. Pro. Tech.*, 1995, 42(1): 35-45.
- [36] 相田哲夫. 过氧化水素によるに石油の酸化脱硫[J]. *Petrotech.*, 2000, 23(6): 483-486.
- [37] Bonde S E, Chapados D, Gore W L et al. Selective Oxidation as a Route to Petroleum Desulfurization. National Petrochemical and Refiners Association Preprints, 2000, AM-00-25.
- [38] Gore W L, Bonde S E, Dolbear G E, et al. Method of desulfurization and dearomatization of petroleum liquids by oxidation and solvent extraction[P]. US 6596914, 2003.
- [39] Bonde S E, Gore W L, Dolbear G E, et al. The Conversion Extraction Desulfurization Process: A Technology Update. Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petro. Chem., 2000, 45(2): 365-372.
- [40] Bonde S E, Gore W L, Dolbear G E. Desulfurization by selective oxidation and extraction of sulfur-containing compounds to economically achieve ultra-low proposed diesel fuel sulfur requirements. Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petro. Chem., 1999, 44(2): 199-210.
- [41] Otsuki S, Nonaka T, Takashima N, et al. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction[J]. *Energy& Fuel*, 2000, 14(6): 1232-1239.
- [42] Te M, Fairbridge C, Ring Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate /H₂O₂ and formic acid /H₂O₂ systems[J]. *Appl Catal A: General*, 2001, 219(1-2): 267-280.
- [43] Collins F M, Andrew R L, Christopher S. Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis[J]. *J. Mol. Catal. A*, 1997, 117(1-3): 397-403.
- [44] Li C, Jiang Z X, Gao J B, et al. Ultra-deep desulfurization of diesel via oxidation with a recoverable catalyst assembled in emulsion. *A European Journal - Chemistry*, 2004, 10(9): 2277-2280.
- [45] 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. Catal.*, 2006, 239(2): 369 - 375.
- [46] Bhaumik A, Kumar R. Titanium silicate molecular sieve (TS-1)/H₂O₂ induced triphase catalysis in the oxidation of hydrophobic organic compounds with significant

- enhancement of activity and para-selectivity[J]. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 349-350.
- [47] Kumar R, Mukherjee P, Bhaumik A. Enhancement in the reaction rates in the hydroxylation of aromatics over TS-1/H₂O₂ under solvent-free triphase conditions[J]. *Catal. Today*, 1999, 49(1-3): 185-191.
- [48] Kumar R, Bhaumik A. Triphase, solvent-free catalysis over TS-1/H₂O₂ system in selective oxidation reactions[J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998, 21(4-6): 497-504.
- [49] Bhaumik A, Tatsumi T. Triphase catalysis over titanium-silicate molecular sieves under solvent-free conditions[J]. *J. Catal.*, 1998, 178(1): 101-107.
- [50] Vasile H, Fajula F, Bousquet J. Mild oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves-A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels[J]. *J. Catal.*, 2001, 198(2): 179-186.
- [51] Shiraishi Y, Hara H, Hirai T, et al. Oxidative desulfurization process for light oil using titanium silicate molecular sieve catalysts[J]. *J. Chem. Eng. Jp.*, 2002, 35(12): 1305-1311.
- [52] Kong L Y, Li G, Wang X S. Mild Oxidation of Thiophene over TS-1/H₂O₂[J]. *Catal. Today*, 2004, 93-95, 341-345.
- [53] Kong L Y, Li G, Wang X S, et al. Thiophene Oxidation over Titanium Silicalite Using Hydrogen Peroxide[J]. *Chinese J. Catal. (催化学报)*, 2004, 25(2): 89-90.
- [54] Kong L Y, Li G, Wang X S. Kinetics and Mechanism of Liquid Phase Oxidation of Thiophene over TS-1 Using H₂O₂ under Mild Conditions[J]. *Catal. Lett.*, 2004, 92(3-4): 163-167.
- [55] Avidan A, Cullen M. Sulphoco-desulfurization via selective oxidation pilot plant results and commercialization plans[A]. *National Petrochemical and Refiners Association Annual Meeting [C]*. New Orleans, 2001, 55.
- [56] Mei H, Mei B W, Yen T F. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization[J]. *Fuel*, 2003, 82(4): 405-414.
- [57] Shiraishi Y, Taki Y, Hirai T, et al. Visible light-induced desulfurization process for catalytic cracked gasoline using an organic two-phase extraction system[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38(12): 4538-4544.
- [58] Hirai T, Shiraishi Y, Komasa I. Desulfurization process for light oil by photochemical reaction and liquid-liquid extraction: removal of benzothiophenes and alkylsulfides[J]. *J. Chem. Eng. Jap.*, 1997, 30(1): 173-175.
- [59] Hirai T, Shiraishi Y, Komasa I. Desulfurization process for benzothiophenes from light oil by photochemical reaction and liquid-liquid extraction[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35(2): 586-589.
- [60] Hirai T, Shiraishi Y, Ogawa K, et al. Effect of photosensitizer and hydrogen peroxide

- on desulfurization of light oil by photochemical reaction and liquid-liquid extraction[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, 36(3): 530-533.
- [61] Ayala M, Tinoco R, Hernandez V, et al. Biocatalytic oxidation of fuel as an alternative to biodesulfurization[J]. *Fuel Pro. Tech.*, 1998, 57(2): 101-111.
- [62] Lu H Y, Gao J B, Jiang Z X, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using emulsion catalysis. *Chem. Commun.*, 2007, 150-152.
- [63] Murata S, Murata K, Kidena K, et al. A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes. *Energy & Fuels* 2004, 18(1): 116-121.
- [64] 杨金荣, 侯影飞, 孔瑛, 等. 柴油臭氧氧化脱硫研究[J]. *石油大学学报*, 2002, 26(4): 84-89.
- [65] Liu W, Lei Z, Wang J K, Kinetics and mechanism of plasma oxidative desulfurization in liquid phase[J]. *Energy Fuels*, 2001, 15(1): 38-44.
- [66] Nur H, Ikeda S, Ohtani B. Phase-boundary catalysis of alkene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide using amphiphilic zeolite particles loaded with titanium oxide[J]. *J. Catal.*, 2001, 204(2): 402-408.
- [67] Mizuno N, Nozaki C, Kiyoto I, et al. Selective oxidation of alkenes catalyzed by di-iron-substituted silicotungstate with highly efficient utilization of hydrogen peroxide[J]. *J. Catal.*, 1999, 182(1): 285-288.
- [68] Wu P, Tatsumi T, Komatsu T, et al. A novel titanosilicate with MWW structure: II catalytic properties in the selective oxidation of alkenes[J]. *J. Catal.*, 2001, 202(2): 245-255.
- [69] Wayne J, John W. Catalytic absorbent and a method for its preparation[P]. US: 4582819, 1986-04-15.
- [70] Wayne J, John W. Desulfurization process[P]. US: 4695366, 1987-09-22.
- [71] 柯明, 范志明. 轻质油品非加氢脱硫进展[J]. *石油与天然气化工*, 1997, 2(26): 100-104.
- [72] Salem A B S H. Naphtha desulfurization by adsorption[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33(2), 336-340.
- [73] Salem A B S H, Hamid H S. Removal of sulfur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents[J]. *Chem. Eng. Technol.*, 1997, 20(5): 342-347.
- [74] Savage D W, Kaul B K, Dupre G D, et al. Deep desulfurization of distillate fuels[P]. US: P5454933, 1995.
- [75] Lee K, Stephany R, David N. Low-cost process for low-sulfur gasoline[J]. *Hydrocarbon Processing*, 1999, 78 (5): 39-39.
- [76] Irvine R L, Benson B A, Varraveto D M, et al. IRVAD process-low cost breakthrough for low sulfur gasoline[A]. *NPRA Annual Meeting [C]*. San Antonio, Texas, 1999, 42.
- [77] Ma X L, Schobert H H. Molecular simulation on hydrodesulfurization of thiophenic

- compounds over MoS_2 using ZINDO[J]. J. Mol. Catal. A: Chem, 2000, 160(2): 409-427.
- [78] Irvine R L. Process for desulfurizing gasoline and hydrocarbon feedstocks[P]. US Patent: 5730860, 1998-03-24.
- [79] Khare G P. Process for the production of a sulfur sorbent[P]. US Patent: 6184176, 2001-02-06.
- [80] Khare G P. Desulfurization with zinc titanate sorbents[P]. US Patent: 6338794, 2002. 2002-01-15.
- [81] Khare G P. Desulfurization and novel sorbents for same[P]. US Patent: 6346190, 2002. 2002-02-12.
- [82] Khare G P. Engelbert D R. Sorbent compositions [P]. US Patent: 6350422, 2002-02-26.
- [83] Khare G P. Desulfurization process and novel bimetallic sorbent systems for same[P]. US Patent: 6274533, 2001-08-14.
- [84] Khare G P. Process for producing a desulfurization sorbent[P]. US Patent: 6271173, 2001-08-07.
- [85] Sughrue E L, Khare G P, Bertus B J, et al. Desulfurization and novel sorbents for same[P]. US Patent: 6254766, 2001-07-03.
- [86] EPA-Diesel RIA, Regulatory Impact Analysis: Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements[R]. United States Environmental Protection Agency, Air and Radiation, 2000.
- [87] Gislason J. Phillips sulfur-removal process nears commercialization[J]. Oil Gas J., 2002, 99 (47): 74-76.
- [88] Phillips Petroleum, <http://www.fuelstechnology.com/szorbldiesel.htm>, December 2001.
- [89] Turk B S, Gupta R P, Arena B A. New continuous process for desulfurization of syngas and hydrocarbons [A]. NPRA Annual Meeting[C]. San Antonio, TX, 2002, 45.
- [90] Tawara K, Nishimura T, Iwanami H, et al. Ultra-deep hydrodesulfurization of kerosene for fuel cell system (Part 3) Development and evaluation of Ni/ZnO catalyst[J]. Sekiyu Gakkaishi-Journal of the Japan Petroleum Institute 2001, 44 (1): 43-51.
- [91] Kidd D R. Selective removal of hydrogen sulfide over a nickel-promoted absorbing composition[P]. US Patent: 4990318, 1991-02-05.
- [92] Siriwardane R V, Gardner T, Poston Jr J A, et al. Spectroscopic Characterization of nickel containing desulfurization sorbents[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2000, 39(4): 1106-1110.
- [93] Tawara K, Nishimura T, Iwanami H, et al. New hydrodesulfurization catalyst for petroleum-fed fuel cell vehicles and cogenerations[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2001, 40(10): 2367-2370.
- [94] Tawara K, Imai J, Iwanami H. Ultra-deep hydrodesulfurization of kerosene for fuel cell system. Part 1. Evaluations of conventional catalysts[J]. Sekiyu Gakkaishi, 2000,

- 43(2): 105-113.
- [95] Tawara K, Nishimura T, Iwanami H. Ultra-deep hydrodesulfurization of kerosene for fuel cell system. Part 2. Regeneration of sulfur-poisoned nickel catalyst in hydrogen and finding of autoregenerative nickel catalyst[J]. Sekiyu Gakkaishi, 2000, 43(2): 114-120.
- [96] Babich I V, Mouhjn J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review[J]. Fuel, 2003, 82(6): 607-631.
- [97] 张晓静, 秦如意, 刘金龙. FCC汽油吸附脱硫工艺技术-LADS工艺[J]. 天然气与石油, 2003, 21(1): 39-41.
- [98] 秦如意, 张晓静, 刘金龙. FCC汽油吸附脱硫工艺的研究[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(3): 24-28.
- [99] 刘金龙, 秦如意, 张晓静, 等. 一种汽油吸附脱硫方法[P]. CN Patent: 1594505A, 2004-06-18.
- [100] Ma X L, Sun L, Song C S. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications[J]. Catal. Today, 2002, 77(1-2): 107-116
- [101] Song C S, Ma X L. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization[J]. Appl. Catal. B: Environmental, 2003, 41(1-2): 207-238.
- [102] Ma X L, Velu S, Kim J H, et al. Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications[J]. Appl. Catal. B: Environmental, 2005, 56(1-2): 137-147.
- [103] Velu S, Ma X L, Song C S, et al. Desulfurization of JP-8 jet fuel by selective adsorption over a Ni-based adsorbent for micro solid oxide fuel cells[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(3): 1116-1125.
- [104] Velu S, Song C S, Engelhard M H, et al. Adsorptive removal of organic sulfur compounds from jet-fuel over K-Exchanged NiY zeolites prepared by impregnation and ion exchange[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44(15): 5740-5749.
- [105] Ma X L, Sprague M, Song C S. Deep Desulfurization of gasoline by selective adsorption over nickel-based adsorbent for fuel cell applications[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2005, 44 (15): 5768-5775.
- [106] Weitkamp J, Schwark M, Ernest S. Removal of thiophene impurities from benzene by selective adsorption in zeolite[J]. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1991, 1(16): 1133-1134.
- [107] Takahashi A, Yang F H, Yang R T. New sorbents for desulfurization by π -complexation: thiophene/benzene adsorption[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41(10): 2487-2496.

- [108] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y zeolites[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42(1): 123-129.
- [109] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y zeolites[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42(13): 3103-3110.
- [110] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π -complexation[J]. *American Institute of Chemical Engineers*, 2004, 50(4): 791-801.
- [111] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Denitrogenation of transportation fuels by zeolites at ambient temperature and pressure[J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2004, 43(8): 1004-1005.
- [112] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Desulfurization of diesel fuels by adsorption via π -complexation with vapor-phase exchanged Cu(I)-Y zeolites[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126(4): 992-993.
- [113] Hernández-Maldonado A J, Yang R T, Cannella W. Desulfurization of commercial jet fuels by adsorption via π -complexation with vapor-phase ion exchanged Cu(I)-Y zeolites[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(19): 6142-6149.
- [114] 田福平, 吴维成, 蒋宗轩, 等. CuY 分子筛上汽油馏分中含硫组分的选择吸附及其红外光谱研究[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(12): 51-2353.
- [115] 田福平, 吴维成, 蒋宗轩, 等. FCC 汽油中含硫化合物在 Ce 交换的 Y 型分子筛上的吸附[J]. *催化学报*, 2005, 26(9): 734-736.
- [116] 居沈贵, 管国锋, 祝宁东, 等. 负载金属离子合成分子筛脱除汽油中硫醇的性能[J]. *化学工程*, 2003, 31(6): 51-53.
- [117] Hernández-Maldonado A J, Stamatis S D, Yang R T, et al. New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π -complexation: layered beds and regeneration[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(3): 769-776.
- [118] Wang Y H, Yang R T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration[J]. *Langmuir*, 2007, 23(7): 3825-3831.
- [119] Velu S, Watanabe S, Ma X L, et al. Development of selective absorbent for removing sulfur from gasoline for fuel application [J]. *Am. Chem. Soc., Fuel Chem. Div. Prepr.*, 2003, 48: 526-528.
- [120] Zhou A N, Ma X L, Song C S. Liquid-Phase Adsorption of Multi-Ring Thiophenic Sulfur Compounds on Carbon Materials with Different Surface Properties[J]. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110(10): 4699-4707.
- [121] Kim J H, Ma X L, Zhou A N, et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation

- of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism[J]. *Catalysis Today*, 2006, 111 (1-2): 74-83.
- [122] Ania C O, Bandoz T J. Importance of structural and chemical heterogeneity of activated carbon surfaces for adsorption of dibenzothiophene. *Langmuir*, 2005, 21(17): 7752-7759.
- [123] Lee S H D, Kumar R, Krumpelt M. Sulfur removal from diesel fuel-contaminated methanol[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2002, 26(2-3): 247-258.
- [124] Sano Y, Choi K H, Korai Y, et al. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization[J]. *Appl. Catal. B: Environmental*, 2004, 49(4): 219-225.
- [125] Haji S, Erkey C. Removal of dibenzothiophene from model diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell application[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42(26): 6933-6937.
- [126] 蒋宗轩, 刘艳, 孙秀萍, 等. 燃料油超深度脱硫: 二苯并噻吩在改性活性炭上的吸附 (英文)[J]. *催化学报*, 2003, 24(9): 649-650.
- [127] Jiang Z X, Liu Y, Sun X P, et al. Activated carbons chemically modified by concentrated H_2SO_4 for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils[J]. *Langmuir*, 2003, 19(3): 731-736.
- [128] 张金昌, 王艳辉, 陈标华, 等. 负载活性炭催化脱除油品中硫化物的研究: I 脱硫实验研究[J]. *石化技术与应用*, 2002, 20(3): 149-151.
- [129] 张金昌, 王艳辉, 陈标华, 等. 负载活性炭催化脱除油品中硫化物的研究: II 脱硫剂再生[J]. *石化技术与应用*, 2002, 20(4): 224-226.
- [130] 张金昌, 王艳辉, 陈标华, 等. 负载活性炭催化脱除油品中硫化物的研究: III 脱硫动力学实验研究[J]. *石化技术与应用*, 2002, 20(5): 299-301.
- [131] 徐志达, 陈冰, 陈燕萍, 等. 活性碳纤维用于汽油脱硫醇的研究 I 静态吸附. *石油炼制与化工*, 1999, 30(9): 12-14.
- [132] 徐志达, 陈冰, 陈燕萍, 等. 活性碳纤维用于汽油脱硫醇的研究 (II) 动态吸附[J]. *石油炼制与化工*, 2000, 31(5): 42-45.
- [133] 余国贤, 陈辉, 陆善祥, 等. 活性炭的表面处理对二苯并噻吩催化氧化脱除的影响[J]. *燃料化学学报*, 2005, 33(5): 566-570.
- [134] 于畅, 李贤辉, 邱介山, 等. 活性炭液相吸附去除噻吩硫化物的研究[J]. *燃料化学学报*, 2007, 35(1): 1-4.
- [135] Yu C, Qiu J S, Sun Y F, et al. Adsorption removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent: effect of surface chemistry[J]. *Journal of Porous Material*, 2007, in press.
- [136] 余谟鑫, 李忠, 夏启斌, 等. 表面负载不同金属离子的活性炭吸附二苯并噻吩[J]. *功能材料*, 2006, 37(11): 1816-1818.

- [137] 杜长海, 马智, 贺岩峰. 生物催化石油脱硫技术进展[J]. 化工进展, 2002, 21(8): 569-571.
- [138] 邱建辉, 邸进申, 李英杰. 生物脱硫的研究进展[J]. 微生物学报, 2001, 41(5): 650-653.
- [139] Monticello D J, Finnerty W R. Microbial desulfurization of fossil fuels[J]. Annual Review of Microbiology, 1985, 39(2): 371-389.
- [140] Gray K A, Pogrebinsky O S, Mrachko G T, et al., Molecular mechanisms of biocatalytic desulfurization of fossil fuels[J]. Nature Biotechnology, 1996, 14(13): 1705-1709.
- [141] Li M Z, Squires C H, Monticello D J, et al. Genetic analysis of the dsz promoter and associated regulatory regions of rhodococcus erythropolis genetic analysis of the dsz promoter and associated regulatory regions of rhodococcus erythropolis IGTS8[J]. Journal of Bacteriology, 1996, 178(22): 6409-6418.
- [142] Exxon mobil Research and Engineering Company. Membrane process for separating sulfur compounds from FCC light naphathath[P]. US: 20020111524A1, 2002-08-15.
- [143] Zaykina R F, Zaykin Y A, Mamonova T B, et al. Radiation methods for demercaptanization and desulfurization of oil products[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2002, 63(3-6): 621-624.

2 实验部分

2.1 实验材料及设备仪器

2.1.1 实验材料

本实验所用的主要材料和试剂列于表 2.1。

表 2.1 实验材料
Tab. 2.1 Raw materials used in the experiment

原料及试剂	规格	生产厂家
噻吩	分析纯	北京市兴津化工厂
苯并噻吩 (BT)	分析纯	Acros Organics
二苯并噻吩 (DBT)	分析纯	Acros Organics
4,6-二甲基二苯并噻吩 (4,6-DMDBT)	分析纯	中国医药集团上海试剂公司
正辛烷	分析纯	天津市博迪化工有限公司
双氧水(H ₂ O ₂ , 30 wt%)	分析纯	天津市博迪化工有限公司
甲醇	分析纯	天津市博迪化工有限公司
乙醇	分析纯	大连无机化工厂
乙二醇	分析纯	天津市博迪化工有限公司
丙酮	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
乙腈	分析纯	天津市博迪化工有限公司
可溶性淀粉	分析纯	天津石英钟厂霸州市分厂
稀盐酸	36~37%	辽宁省医药经贸公司试剂厂
浓硫酸	98%	北京化学试剂公司
浓硝酸	工业纯	北京化工厂
氢氧化钠 (NaOH)	分析纯	天津市津沽工商实业公司
甲基橙	—	天津化学试剂一厂
硝酸铁 (Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O)	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心

续表 2.1。

原料及试剂	规格	生产厂家
硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	分析纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	分析纯	天津市大茂化学试剂厂
氢气	99.999 %	大连光明特气化工研究所
氮气	99.999 %	大连光明特气化工研究所
氩气	99.999 %	大连光明特气化工研究所
椰壳活性炭 (AC-cocunut)	---	北京远大集成活性炭公司
煤基活性炭 (AC-coal)	---	自制
粘胶基活性炭纤维 (ACF)	---	北京远大集成活性炭有限公司
碳纳米管 (CNT)	---	深圳纳米港公司
多孔炭 (Porous carbon)	---	自制

2.1.2 实验设备

本实验所用的主要设备列于表 2.2。

表 2.2 实验中所用的设备

Tab. 2.2 Instruments used in the experiment

仪器设备	生产厂家
DF-101B 集热式恒温加热磁力搅拌器	河南省巩义市英峪予华仪器厂
202-1 型电热恒温干燥箱	上海阳光实验仪器有限公司
HH-S 型水浴锅	河南省巩义市英峪予华仪器厂
KQ-3200B 型超声波清洗机	河南省巩义市英峪予华仪器厂
AI-808PK1L2 型人工智能温度控制仪	厦门宇光电子技术研究所
SK2-1-10H 型管式电阻炉	山东先科仪器公司
SHA-C 恒温振荡器	常州国华电器有限公司
A11-basic 分析研磨机	IKA_WERKW GmbH&Co.
SHZ-D(III)循环水泵	河南省巩义市英峪予华仪器厂

2.1.3 分析仪器

本实验所用的主要分析仪器列于表 2.3。

表 2.3 实验中所用的分析仪器
Tab. 2.3 Analysis instruments used in the experiment

仪器设备	生产厂家
Thermo Nicolet Nexus 410 系列傅立叶变换红外光谱仪	美国热电尼高力公司
DMS Titrino 716 全自动滴定仪 (Potentiometric titration, PT)	瑞士 Metrohm 公司
JSM-5600LV 型扫描电子显微镜	日本 JEOL 公司
Tecnai G ² 20 型透射电子显微镜	日本 Philips 公司
D/MAX2400 X 射线衍射仪	日本理光 Rigaku
JDM-13 型振动样品磁强计 (Vibrating sample magnetometer, VSM)	长春通州科教仪器有限公司
GC-7890 型气相色谱仪	上海天美科学仪器有限公司
HP-6890N 型气相色谱仪	美国安捷伦公司
ASAP2020 物理吸附仪	美国麦克公司

2.2 实验方法

2.2.1 活性炭改性

分别采用水、丙酮、盐酸和硝酸作为改性剂对商业椰壳活性炭改性，详细的过程如下：

1) 研磨筛分 将商业椰壳活性炭研磨，然后用标准筛筛分出所需目数（60~80 目）的活性炭备用。

2) 水洗 将一定量所需目数（60~80 目）的活性炭放入烧杯，加入蒸馏水，搅拌浸洗约 1 h 后过滤，于 110 °C 烘干，密封备用。

3) 丙酮洗 取一定量所需目数（60~80 目）的活性炭加入丙酮浸洗约 1 h，再用蒸馏水反复淋洗至流出液呈中性为止，活性炭于 110 °C 烘干，密封备用。

4) 硝酸处理

a) 称取所需目数（60~80 目）的活性炭 10 g 于一系列三口烧瓶中，各加入 100 mL 浓硝酸，分别在 30、60、90 和 120 °C 下回流处理 5 h，然后，用蒸馏水反复淋洗至洗涤

液呈中性为止, 活性炭于 110 °C 烘干, 密封备用。改性活性炭分别记作 AC-30、AC-60、AC-90 和 AC-120。

b) 称取所需目数 (60~80 目) 的活性炭 10 g 于一系列三口烧瓶中, 各加入 100 mL 浓度为 2、4、8、12 的稀硝酸溶液及 16 mol/L 的浓硝酸溶液, 在 90 °C 下回流处理 5 h, 然后, 用蒸馏水反复淋洗至洗涤液呈中性为止, 活性炭于 110 °C 烘干, 密封备用, 改性活性炭分别记作 AC-2、AC-4、AC-8、AC-12 和 AC-16 (AC-90)。

2.2.2 吸附实验

吸附实验的研究方法有静态法和动态法两种。这两种方法都能准确地评价吸附剂的吸附性能, 只是侧重点不同。静态法多用于吸附模型和理论的研究, 动态法多用于吸附动力学和应用研究。动态法和静态法也不是截然相对的, 对于吸附剂的评价往往需要联合运用静态法和动态法。本文通过静态和动态吸附两种实验方法评价了活性炭和改性活性炭对噻吩类硫化物的吸附能力。

1) 静态吸附

静态吸附在间歇反应器内进行。首先, 将噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩硫化物分别溶解在正辛烷中, 配制成含有一定浓度硫化物的模拟油品。然后, 按照一定剂油比将上述模拟油与吸附剂混合, 密封。混合后的溶液置于预热的恒温水浴中, 振荡一定时间后, 取样分析。

以单位质量吸附剂吸附硫化物的摩尔质量 q 或脱硫率 x_a 作为评价吸附剂脱硫能力的指标, 计算方法如下。

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{M \cdot a} \times 10^{-3} \quad (2.1)$$

$$x_a = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100\% \quad (2.2)$$

C_0 —吸附前模拟油中硫的初始浓度, $\mu\text{g/g}$; C_e —吸附平衡后模拟油中硫的浓度, $\mu\text{g/g}$; a —吸附剂与模拟油的质量比 g/g ; M —硫化物的摩尔质量, g/mol ; q —单位质量吸附剂吸附硫的摩尔数, mmol/g ; x_a —硫化物的吸附脱除率, %。

2) 动态吸附:

动态吸附的装置及实验过程见 3.7.2。

2.2.3 噻吩和二苯并噻吩在活性炭上吸附等温线的测定

本实验分别以噻吩和二苯并噻吩作为模拟油品中的硫化物, 研究了它们在活性炭上的吸附等温线, 详细的实验步骤分别见 3.5.1 节。

2.2.4 碳包覆铁纳米颗粒新型吸附剂的制备

以两种物质（生物基淀粉和活性炭）为碳源、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为金属源，采用催化炭化法在一定的炭化温度下，制备了新型碳包覆铁纳米颗粒吸附剂，详细的制备过程见第五章。

2.2.5 碳包覆铁纳米颗粒新型吸附剂吸附性能评价

以噻吩作为模拟油品中的模型硫化物，在间歇反应器内，评价了新型碳包覆铁纳米颗粒吸附剂对其的吸附性能。详细的实验步骤同采用静态法研究噻吩类硫化物在活性炭上的吸附（见 2.2.2 节）。

2.2.6 活性炭基催化剂的制备

1) 分别以活性炭和改性活性炭（AC-120）作为载体，铁族过渡金属盐作为活性组分前驱体，采用等体积浸渍法制备活性炭基催化剂，具体过程示于图 2.1。按照一定的铁（钴、镍）炭比例（质量比）将一定量的 AC 或 AC-120（AC-H）载体与硝酸盐（ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）溶液混合，超声 15 min，密封一晚，风干备用。将干燥后的负载金属盐的活性炭在一定温度下，按照图 2.1 所示的升温速率，在 N_2 或 H_2 气氛中焙烧，获得一系列活性炭基吸附剂 MxOy/AC （ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 和 NiO/AC ）。

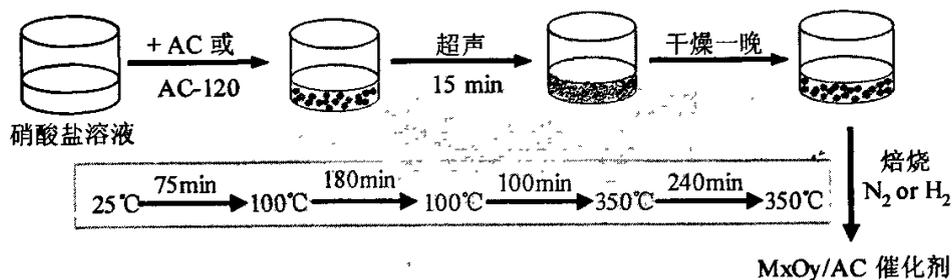


图 2.1 活性炭基催化剂的制备过程示意图

Fig. 2.1 Schematic diagram of preparation process of AC-based catalyst

2) 氧化性能的评价指标

以噻吩的氧化脱除率 x_o 作为活性炭基催化剂对噻吩氧化能力的评价指标，计算方法如下：

$$x_o = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100\% \quad (2.3)$$

C_0 —反应前模拟油中硫的初始浓度, $\mu\text{gS/g}$; C_t —反应 t 时间后模拟油中硫的浓度, $\mu\text{gS/g}$; x_0 —硫化物的氧化脱除率, %。

2.2.7 噻吩在活性炭基催化剂上的催化氧化

将噻吩溶解在 10 mL 正辛烷中配制成硫含量为 300 $\mu\text{gS/g}$ 的模拟油。将模拟油和活性炭基催化剂混合, 加入 100 mL 的三口烧瓶中, 然后, 将三口烧瓶置于预热至 60 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中, 在磁力搅拌条件下, 向反应体系中滴加一定量 30wt% 的双氧水, 反应 2 h 后, 采用带有 FID 检测器的气相色谱仪分析反应前后模拟油品中噻吩的浓度。实验装置如图 2.2 所示。

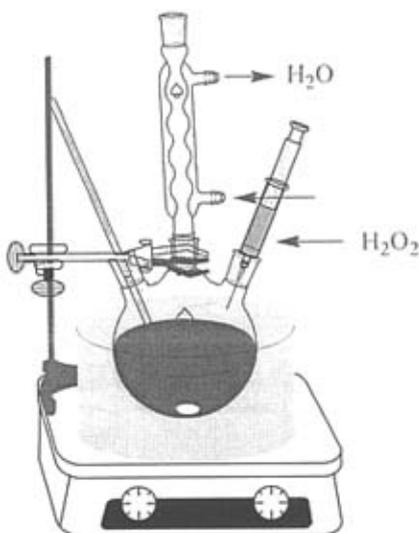


图 2.2 噻吩氧化反应装置示意图

Fig. 2.2 Schematic apparatus for thiophene oxidation

2.4 样品表征

2.4.1 Boehm 滴定

Boehm 滴定法是根据不同强度的碱与酸性表面氧化物反应的可能性对氧化物进行定性与定量的分析, 它是测定固体表面含氧官能团的一种有效方法^[1]。该方法利用 NaHCO_3 仅中和炭表面的羧基, Na_2CO_3 中和炭表面的羧基和内酯基, 而 NaOH 中和炭表面的羧基、内酯基和酚羟基, 从而根据碱消耗量的不同, 即可计算出相应炭表面含氧官能团的数量。其中活性炭表面的羧基数量用碳酸氢钠的消耗量表示; 内酯基数量由用碳

酸钠和碳酸氢钠的消耗量之差表示；酚羟基数量用氢氧化钠和碳酸钠的消耗量之差表示。具体的操作方法如下：分别称取1.0 g的活性炭样品放入3只100 mL的具塞锥形瓶中，接着，分别用移液管移取0.1 mol/L的NaOH、Na₂CO₃和NaHCO₃各25 mL加到上述装有活性炭样品的锥形瓶中。然后，将锥形瓶放在恒温振荡器上振荡1 h后取下，室温静置48 h，取上部清液5 mL，分别用0.1 mol/L稀盐酸滴定，通过计算NaHCO₃、Na₂CO₃和NaOH被中和的量，推算出活性炭表面酸性基团的数量。

2.4.2 傅立叶变换-红外光谱分析

用美国热电尼高力公司生产的 Thermo Nicolet Nexus 410 系列傅立叶变换红外光谱仪 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR) 测定吸附剂表面的化学官能团。分析测试前，将1 mg 吸附剂样品和200 mg 干燥 KBr 粉末混合，研细，在 $5 \sim 10 \times 10^7$ Pa 压力下压片，压片厚度一般为 0.01 ~ 1 mm，直径为 10 mm。光谱扫描范围 500 ~ 4000 cm⁻¹，DTOS 检测器，分辨率为 4 cm⁻¹，扫描次数为 64 次，扫描时扣除 CO₂ 的干扰。

2.4.3 热失重分析

用瑞士 Mettler-Toledo 公司生产的 TGA/SDTA851^o 型热重分析仪 (Thermogravimetry, TG) 分析样品的热失重情况，以物质的质量变化速率 dm/dT 对温度 T 作图，即得微分失重 DTG 曲线，从而了解吸附剂表面化学性质的变化。实验取适量样品于陶瓷框中，在一定气氛中以 5 °C/min 由室温升温至 900 °C，记录样品随温度变化而发生的重量变化。

2.4.4 电位滴定

用瑞士 Metrohm 公司生产的 DMS Titrino 716 全自动滴定仪 (Potentiometric titration, PT) 测定固体表面化学特征。实验测试的 pH 值范围为 3 ~ 10。详细实验过程如下：将 0.1 g 样品与 50 mL 0.01 mol/L NaNO₃ 标准溶液混合，在 298 K、N₂ 保护下，连续搅拌 12 h。采用 0.1 M 的 NaOH 标准溶液作为滴定剂连续滴定上述的悬浮液，连续滴定的 NaOH 增量为 0.001 mL。

2.4.5 灰分含量的测定

改性前后活性炭灰分含量的测定采用国标 GB/T12496.3-1999，详细测定步骤见附录 A。

2.4.6 表面形貌

采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (Scanning electron microscopy, SEM) 观测改性前后活性炭吸附剂的表面形貌, 操作电压 20 kV。扫描电镜制样是在导电胶上粘上微量的分析样品, 呈薄薄一层即可。

2.4.7 微观结构

用日本 Philips 公司 Tecnai G² 20 型透射电子显微镜 (Transmission electron microscopy, TEM) 观测新型碳包覆纳米金属颗粒吸附剂的微观结构。具体测试步骤为: 取少量样品, 置于一定量的乙醇溶液中, 将混合液超声处理约 2 min, 然后取几滴混合溶液于覆有碳膜的铜网上, 晾干后进行分析, 测试加速电压为 200 kV。

2.4.8 比表面积和孔结构的测定

用美国麦克公司生产的 ASAP2020 物理吸附仪, 在液氮温度-196 °C 下, 采用 N₂ 吸附法测定吸附剂的比表面积和孔体积的大小。具体测试过程: 样品首先在 453 K 条件下抽真空达到 10⁻⁶ torr, 并在真空条件下处理 10 h 以完全脱除样品中物理吸附的水分子。然后根据静态法测量吸附-脱附等温线, 由 BET 理论计算材料的比表面积 (S_{BET})^[2]; t-plot 法计算吸附剂的微孔体积 (V_{mic}) 和微孔表面积 (S_{mic})^[3,4]; 由相对压力为 0.99 时的氮气吸附量计算总孔体积 (V_{t}); 采用密度泛函方法 (DFT) 确定吸附剂的孔大小分布^[5,6]; 中孔体积 (V_{mes}) 和中孔表面积 (S_{mes}) 分别采用 V_{t} 、 S_{BET} 减去 V_{mic} 和 S_{mic} 获得。

2.4.9 样品物相的测定

用日本理光 Rigaku 生产的 D/MAX2400 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 测定活性炭基催化剂和碳包覆纳米颗粒吸附剂的物相及晶粒度。起始扫描角度 $2\theta=5^\circ$, 终止扫描角度 $2\theta=80^\circ$, 扫描速度 4 °/min, 步长 0.02°, Cu 靶, 管电流 100 mA, 管电压 40 kV。XRD 实验的步骤为: 将样品小心研磨, 固定在样品池中的样品架上, 在操作窗口中按照设定扫描的起始和结束角及扫描速率, 开始宽范围扫描。扫描结束, 强度进行归一化后, 与已知结构物相的粉末衍射卡片对照, 找到与衍射谱图相匹配的相应物相。

根据谢乐 (Debye-Scherrer) 公式计算晶粒尺寸^[7-9], Debye-Scherrer 公式如下:

$$B_{1/2} = \frac{K\lambda}{(L \cos \theta)} \quad (2.4)$$

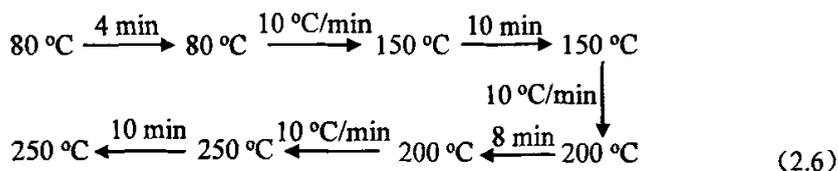
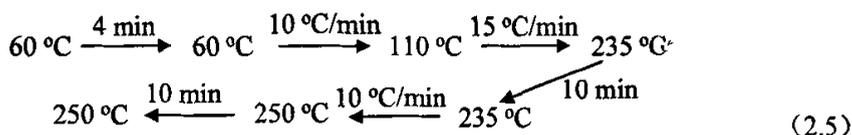
式中, L 为沿晶面垂直方向的厚度, nm (也可认为是晶粒大小); K 为 Scherrer 常数, 一般取 0.89; λ 为 X 射线波长; $\lambda=0.1541$ nm (使用铜靶); $B_{1/2}$ 为衍射峰的半高宽, 在计算的过程中, 需转化为弧度 (rad); θ 为布拉格衍射角。

2.4.10 样品磁性能的测定

利用长春通州科教仪器有限公司生产的 JDM-13 型振动样品磁强计 (Vibrating sample magnetometer, VSM) 测试碳包覆纳米颗粒吸附剂的磁性能, 测试磁场范围-12 ~ +12 kOe。

2.4.11 气相色谱分析

采用上海天美 GC-7890 型气相色谱 (FID 检测器) 和美国安捷伦公司 HP-6890N 型气相色谱仪 (FID 检测器) 分析吸附或氧化脱硫前后模拟油品中噻吩类硫化物的含量。其中 GC-7890 型气相色谱仪分析条件: 色谱柱, SE-54 毛细管柱 (15 m×250 μm×0.33 μm); 进样器和检测器温度均为 280 °C; 采用程序升温分析模拟油样品的硫含量 (见式 2.5)。HP-6890N 型气相色谱仪分析条件: 色谱柱为 HP-5 毛细管柱 (30 m×320 μm×0.25 μm); 进样器和检测器温度均为 280 °C; 采用程序升温分析模拟油样品的硫含量 (见式 2.6)。



参 考 文 献

- [1] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. Carbon, 1994, 32(5): 759-769.
- [2] Brunauer S, Emmett P H, Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers[J]. J. Am. Chem. Soc., 1938, 60(2): 309-319.
- [3] Jaroniec M. Access to Nanoporous Materials; Pinnavaia; Plenum Press: New York, 1995.
- [4] Gregg S J, Sing K S W. Adsorption, surface area and porosity; Academic Press: London, 1982.
- [5] Lastoskie C, Gubbins K E, Quirke N. Pore size distribution analysis. of microporous carbons: a density functional theory approach[J]. J. Phys. Chem., 1993, 97(18),

4786-4796.

- [6] Olivier J P. Modeling physical adsorption on porous and nonporous solids using density functional theory[J]. J. Porous Mater., 1995, 2(1): 9-17.
- [7] 马斌, 魏福林, 郑代顺, 等. Fe-Ta-N 纳米软磁薄膜的结构和磁性[J]. 磁性材料及器件, 1999, 1(1): 12-16.
- [8] 樊自拴, 孙冬柏. 等离子喷涂钼基非晶-纳米晶复合涂层的组织与性能[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(2): 90-93.
- [9] 刘维桥, 孙桂人. 固体催化剂实用研究方法[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000. 87-89.

3 噻吩类硫化物在活性炭上的吸附

3.1 前言

燃油中的硫化物大多属于弱极性物质，因此采用非极性或极性弱的多孔炭素材料作为吸附剂吸附脱除燃油中的硫组分也日益成为国内外炼油公司和科研工作者共同关注的课题。目前熟为人知的多孔炭素材料主要有活性炭、活性炭纤维、纳米碳纤维和纳米碳管等。

活性炭（AC）是一种具有多孔结构的多功能吸附剂，由于其具有比表面积大、微孔结构发达、吸附能力高和表面活性位点多等特点，已被广泛地应用于污水及废气的处理、空气净化、稀有金属回收等环境保护和资源回收领域。

活性炭纤维（ACF）是上世纪 70 年代开发出的新型功能性吸附材料，其孔结构与粒状活性炭孔结构有很大的差异，ACF 的孔分布基本呈单分散型，主要由 $< 2 \text{ nm}$ 的微孔组成，没有大孔，根据原料或活化条件的不同有时会存在少量的中孔。活性炭纤维的微孔是由纤细的毛细管壁构成，大量的微孔也使 ACF 具有较高的比表面积和较大的吸附容量，适用于气相和液相低相对分子质量分子（ < 300 ）的吸附。

碳纳米纤维是近年来为吸附储氢而开发的一种材料，它的表面具有分子级细孔，内部具有直径大约 10 nm 的中空管腔，比表面积大。在石墨层面垂直于纤维轴向或与轴向成一定角度的地方，纳米碳纤维呈现有排鱼骨状的特殊结构，这也是它作为储氢材料广泛引起关注的主要原因。

纳米碳管（CNT）也是一种储氢材料，有单壁纳米碳管（SCWNT）和多壁纳米碳管（MWCNT）之分，SWCNT 和 MWCNT 的共同特点是由单层或多层的石墨片卷曲而成，具有长径比很高的纳米级中空管，中空管内径为 0.7 到几十纳米。

视炭素材料种类的不同，其孔结构和表面化学性质也各有特点，这些结构和表面性质将影响其对燃油中硫化物的吸附能力。本章首先选择几种常见的多孔炭素材料并尝试性地研究其脱硫性能，选择一种工业上普遍使用、生产工艺成熟的商用椰壳活性炭吸附剂，考察该吸附剂脱除燃油硫组分的适宜工艺条件，通过研究硫化物在该吸附剂上的吸附等温线、吸附热力学，探讨活性炭的吸附脱硫机理。最后，设计并搭建了一套固定床吸附器，在该吸附器内研究了二苯并噻吩在活性炭上的吸附动力学，以期为指导半工业化及工业化生产提供有力的依据。

3.2 吸附剂的选择

吸附剂的吸附性能与其本身的物理化学性质密切相关, 吸附剂的比表面积、孔体积和孔径等物性参数决定了吸附剂的吸附能力。表3.1给出了几种炭素材料吸附剂的物性参数。从表3.1可以看出, 所选吸附剂的比表面积在86 ~ 2806 m²/g范围内变动, 孔体积在0.126 ~ 1.52 cm³/g范围变动。

表 3.1 几种炭材料吸附剂的孔结构参数
Tab. 3.1 Pore structure properties of carbon material adsorbents

吸附剂	S_{BET} / m ² /g	S_{mic} / m ² /g	S_{meso} / m ² /g	V_{total} / cm ³ /g	V_{mic} / cm ³ /g	V_{meso} / cm ³ /g
AC-椰壳基	1009	784	225	0.478	0.363	0.115
AC-煤基	1940	1124	816	1.064	0.680	0.384
ACF	914	767	147	0.456	0.358	0.098
多孔炭	2806	—	—	1.520	—	—
CNT	86	30	56	0.126	0.013	0.113

表 3.2 不同炭素材料吸附脱除噻吩能力的对比
Tab. 3.2 Comparison of adsorptive capability of different carbon adsorbents for T molecule

吸附剂	AC-椰壳基	AC-煤基	ACF	多孔炭	CNT
吸附脱硫率 x_d / %	26.7	25.4	33.3	32.4	7.9

以初始浓度为 500 μgS/g 的噻吩作为模拟燃油中的硫化物, 在剂油比为 0.09 g/g, 吸附时间为 3 h, 室温条件下考察了上述几种炭材料的吸附能力, 具体结果见表 3.2。从表 3.2 可以看出, 在相同的吸附条件下, 比表面积小的碳纳米管仅能脱除 7.9% 的噻吩, 活性炭能够脱除 25% 左右的噻吩, 活性炭纤维和多孔炭对噻吩的脱除率为 30% 左右。几种炭材料吸附脱除噻吩的研究结果表明, 即使比表面积较大的多孔炭脱除燃油中噻吩的能力也不强。鉴于活性炭作为工业上普遍使用的吸附剂, 具有吸附容量大、化学稳定性好、热稳定性高、高温下再生晶体结构不发生变化的特点, 且其生产工艺成熟、成本低廉的优点, 本研究选用商业活性炭作为吸附剂研究其脱除燃油中噻吩类硫化物的可行性。不过, 活性炭的种类达上千种, 何种活性炭更适合脱除燃油中的硫化物? Lee 等发现椰壳活性炭对硫化物的吸附能力优于煤基活性炭^[1]。鉴于 Lee 的工作和实用经济性考虑, 我

们选用工业上常用的商业椰壳活性炭作为吸附剂，探索性地研究了活性炭在液相吸附脱除燃油中噻吩类硫化物领域的应用可行性。

3.3 吸附工艺条件

首先，在间歇吸附器内，以噻吩为模型硫组分系统考察了吸附工艺条件（吸附温度、吸附时间和剂油比）对活性炭吸附脱除噻吩能力的影响。

3.3.1 吸附温度和吸附时间对活性炭吸附噻吩性能的影响

图 3.1 为剂油比为 0.09 g/g 条件下，活性炭对噻吩（440 $\mu\text{gS/g}$ ）的吸附性能随吸附时间和吸附温度的变化规律。由图 3.1a 和 3.1b 可见，随着吸附时间的延长，活性炭的脱硫率和吸附量都不断升高，2 h 后的脱硫率和吸附量几乎达到最大，再增加时间，吸附量和脱硫率基本上不再变化，此时认为吸附已经达到平衡。考虑到活性炭主要是低于 2 nm 的微孔，因而噻吩在活性炭上的吸附可能存在强烈的内扩散效应。为了使体系能够完全处于平衡态，噻吩在活性炭上的吸附时间选定为 3 h。

图 3.1 表明，在相同的吸附时间下，随着温度的升高，脱硫率和吸附量逐渐降低，说明噻吩在活性炭上的吸附是一个放热过程，高温对于噻吩的吸附是不利的。应当指出，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下，随着吸附时间的延长（3 h 以后），噻吩的脱除率和吸附量均有所提高，这可能是由于噻吩的沸点较低从而部分挥发的缘故。从实际应用的可操作性考虑，活性炭吸附脱硫的适宜温度应为 20 $^{\circ}\text{C}$ 或室温。

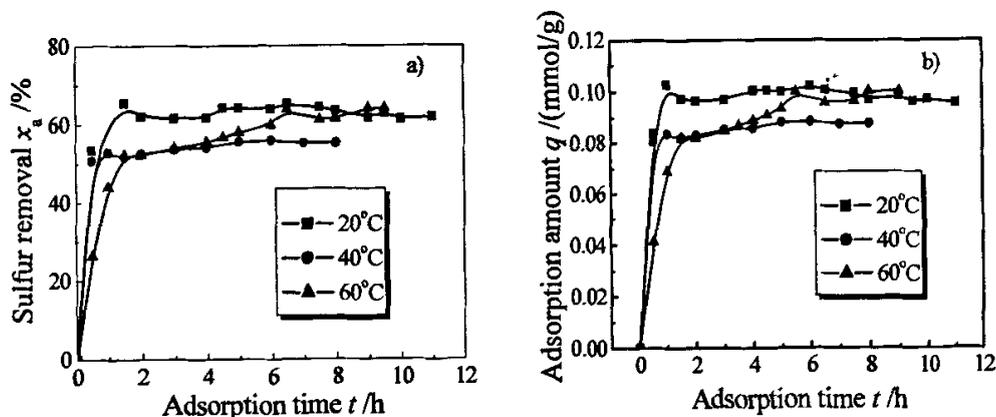


图 3.1 不同吸附温度下吸附时间对脱硫率和吸附量的影响

Fig. 3.1 Variation of sulfur removal and adsorption amount on AC adsorbent with time at different temperatures: a) sulfur removal; b) adsorption amount

3.3.2 剂油比 (A/O) 对活性炭吸附脱除噻吩性能的影响

吸附工艺条件的确定是在间歇式操作条件下进行的,因此,吸附剂与油品的比例即剂油比也是一个必须考虑的影响因素。图 3.2 为 20 °C 下,吸附时间为 3 h 时,不同剂油比下活性炭对初始浓度为 440 $\mu\text{gS/g}$ 噻吩的脱除效果。由图 3.2 可知,随着剂油比的增加,活性炭对噻吩的脱硫率升高,模拟油中噻吩硫化物的含量降低,但剂油比过高会降低单位质量吸附剂的处理量。综合考虑单位质量活性炭吸附剂的处理量和噻吩的脱除率,较适宜的剂油比为 0.09 g/g。

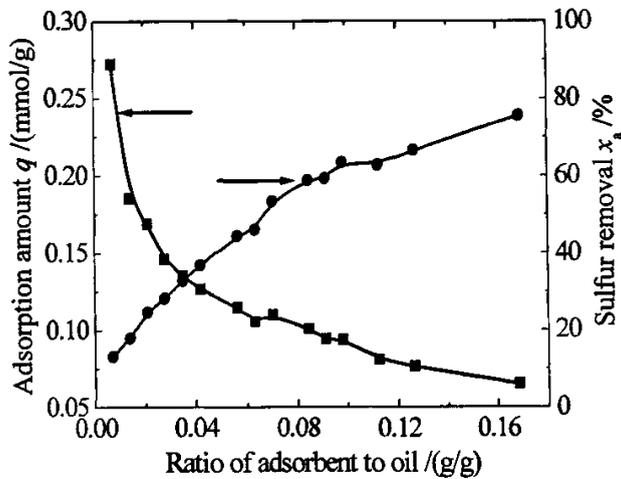


图 3.2 剂油比对活性炭吸附脱硫性能的影响

Fig. 3.2 Effect of ratio of adsorbent to oil on desulfurization performance

实验表明,活性炭吸附法脱除噻吩的能力与吸附温度、吸附时间和剂油比等参数有关,适宜的吸附温度为 20 °C,吸附时间为 3 h,剂油比为 0.09 g/g。此外,在此工艺条件下,我们还考察了活性炭对燃油中苯并噻吩、二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩的吸附脱除能力及活性炭的吸附选择性,并研究了活性炭的吸附等温线、吸附热力学和吸附动力学。

3.4 噻吩类化合物在活性炭上的吸附

3.4.1 噻吩类化合物在活性炭上的吸附

在间歇式吸附操作条件下分别考察了活性炭对初始浓度为 400 $\mu\text{gS/g}$ 的噻吩、1000 $\mu\text{gS/g}$ 的苯并噻吩、900 $\mu\text{gS/g}$ 的二苯并噻吩和 900 $\mu\text{gS/g}$ 的 4,6-二甲基二苯并噻吩的吸附能力,实验结果见表 3.3。从表 3.3 可以看出,商业活性炭对几种噻吩类硫化物的脱硫

能力按如下的顺序降低: 4,6-二甲基二苯并噻吩 > 二苯并噻吩 > 苯并噻吩 > 噻吩, 即商业活性炭对大分子硫化物显示了较高的吸附脱除能力。活性炭吸附剂对硫化物这一吸附活性顺序与传统的加氢法脱除噻吩类硫化物的顺序及 Ni 基吸附剂吸附脱除噻吩类硫化物的脱硫顺序相反^[2]。也就是说, 以商业椰壳活性炭作为吸附剂吸附脱除燃油中的大分子硫化物可以弥补传统加氢脱硫工艺和 Ni 基吸附剂的不足。

表 3.3 活性炭对噻吩类硫化物的吸附能力

Tab. 3.3 Adsorptive capability of the as-received AC adsorbent for the thiophenic sulfur compounds

	噻吩	苯并噻吩	二苯并噻吩	4,6-二甲基二苯并噻吩
吸附量 q / mmol/g	0.0311	0.2435	0.2748	0.2875
吸附脱硫率 x_a / %	21.9	66.6	89.4	97.0

3.4.2 烯烃和芳烃对活性炭吸附脱硫选择性的影响

表 3.4 1-辛烯对活性炭吸附脱除二苯并噻吩 (1050 $\mu\text{gS/g}$) 的影响

Tab. 3.4 Effect of 1-octene on removal of DBT molecule on the as-received AC adsorbent

1-辛烯含量 / wt%	吸附脱硫率 x_a / %
0	88.8
2	88.8
4	89.9
6	88.7
10	89.0

上述结果表明, 商业椰壳活性炭对模拟油中的硫化物具有较高的吸附能力, 但是, 由于油的组成比较复杂, 油中含有大量的烯烃和芳烃, 在活性炭吸附脱除真实油品中的硫化物过程中, 活性炭可能会吸附一定量的烯烃和芳烃, 使油品的质量降低, 最终可能会限制活性炭在液相吸附脱硫领域的应用。为此, 本节选用大分子二苯并噻吩作为模拟油品中的硫化物, 分别研究了烯烃和芳烃类物质对商业椰壳活性炭吸附脱硫能力的影响, 即活性炭的吸附选择性。代表性的烃类选用 1-辛烯、苯和萘, 实验结果见表 3.4、3.5 和 3.6。对比表 3.4、3.5 和 3.6 的结果可以看出, 1-辛烯和苯对二苯并噻吩的脱除几乎没有影响, 而萘对二苯并噻吩的脱除有负面的影响。但当少量萘存在时, 该吸附剂仍

然表现出较高的选择性，即活性炭吸附剂仍具有选择吸附脱除二苯并噻吩的能力。关于不饱和烃类对活性炭吸附选择性的影响，我们可作如下解释。在活性炭吸附脱除二苯并噻吩过程中，与其结构相似的萘也会吸附在活性炭的表面，促使竞争吸附在活性炭表面发生，最终影响了活性炭吸附剂选择吸附脱除硫化物的能力。

表 3.5 苯对活性炭吸附脱除二苯并噻吩（1230 $\mu\text{gS/g}$ ）的影响

Tab. 3.5 Effect of benzene on removal of DBT molecule on the as-received AC adsorbent

苯含量 / wt%	吸附脱硫率 x_a / %
0	91.1
10	91.1
20	89.7

表 3.6 萘对活性炭吸附脱除二苯并噻吩（700 $\mu\text{gS/g}$ ）的影响

Tab. 3.6 Effect of naphthalene on removal of DBT molecule on the as-received AC adsorbent

萘含量 / wt%	吸附脱硫率 x_a / %
0	89.8
0.25	92.9
0.5	93.2
1	87.7
3	85.9
5	77.2
10	72.7

3.5 噻吩类化合物在活性炭上的吸附等温线和吸附热力学

3.5.1 吸附等温线

吸附等温线能提供评价吸附剂性能的重要参数。本实验采用间歇法测定噻吩和二苯并噻吩在活性炭上的吸附等温线。详细的步骤如下：用分析天平称取 10 mL 含有噻吩或二苯并噻吩的正辛烷溶液于一系列锥形瓶中，再分别加入不同质量的吸附剂（0.05 ~ 1.4 g），密封。在一定温度下，在恒温水浴中振荡 3 h 后，分析模拟油品中硫化物的平衡浓度 C_e 。以平衡浓度 C_e 为横坐标，吸附量 q 为纵坐标绘制吸附等温线。

3.5.1.1 噻吩在活性炭上的吸附等温线

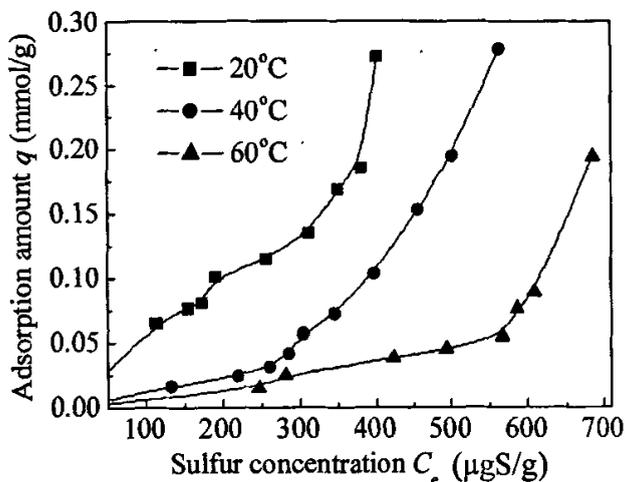


图 3.3 噻吩吸附等温线

Fig. 3.3 Adsorptive isotherms of T molecular on the as-received AC adsorbent

表 3.7 活性炭吸附噻吩的 Freundlich 方程的模型参数

Tab. 3.7 Freundlich parameters of T adsorption on the as-received AC adsorbent

$T/^\circ\text{C}$	$q=K \cdot C_e^n$	K	n	R
20	$q=14.518 C_e^{1.329}$	14.518	1.329	0.9031
40	$q=61.732 C_e^{2.121}$	61.732	2.121	0.9692
60	$q=21.151 C_e^{2.007}$	21.151	2.007	0.9318

不同温度下噻吩在活性炭上的吸附等温线示于图 3.3。从图 3.3 可看出，噻吩在活性炭上的吸附等温线属于典型的 S 型吸附曲线^[3,4]，表明噻吩分子垂直定向吸附在活性炭表面上。采用 Freundlich 方程拟合该吸附等温线，结果示于表 3.7。由表 3.7 可见，在实验浓度范围内，噻吩在活性炭上的吸附可用 Freundlich 吸附模型加以描述。

3.5.1.2 二苯并噻吩在活性炭上的吸附等温线

不同温度下二苯并噻吩在活性炭上的吸附等温线示于图 3.4。从图 3.4 可看出，二苯并噻吩在活性炭上的吸附等温线属于典型的 L 型吸附曲线^[3,4]，说明二苯并噻吩平行吸附在活性炭表面上。将图 3.4 的实验数据采用 Freundlich 方程拟合，拟合结果示于表 3.8。

由表 3.8 可见, 在实验浓度范围内, 二苯并噻吩在活性炭上的吸附也可用 Freundlich 吸附模型加以描述。

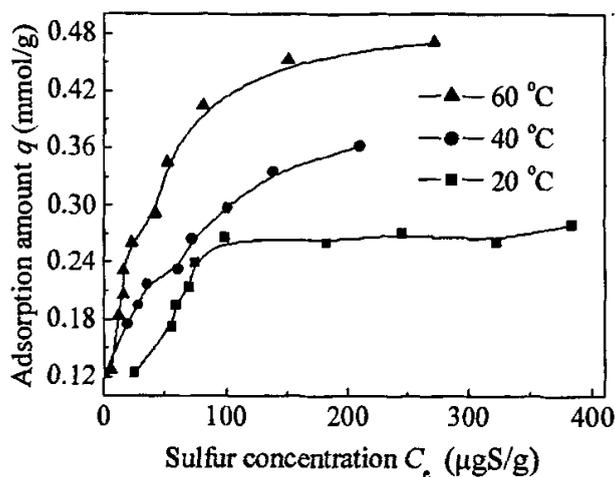


图 3.4 二苯并噻吩吸附等温线

Fig. 3.4 Adsorptive isotherms of DBT molecule on the as-received AC adsorbent

表 3.8 活性炭吸附二苯并噻吩的 Freundlich 方程的模型参数

Tab. 3.8 Freundlich parameters of DBT adsorption on the as-received AC adsorbent

$T/^\circ\text{C}$	$q=K \cdot C_e^n$	K	n	R
20	$q=12.451C_e^{0.253}$	12.451	0.253	0.8686
40	$q=19.184C_e^{0.313}$	19.184	0.313	0.9913
60	$q=27.459C_e^{0.339}$	27.459	0.339	0.9746

3.5.2 吸附热力学

本实验活性炭吸附噻吩和二苯并噻吩的热力学函数自由能变 ΔG 、吸附焓变 ΔH 和吸附熵变 ΔS 分别通过Gibbs^[5]、Van't Hoof和Gibbs-Helmholtz方程计算得到, 具体的公式如下:

$$\Delta G = -RT \ln K_0 \quad (3.1)$$

$$\ln K_0(T_3) - \ln K_0(T_1) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.2)$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T(K)} \quad (3.3)$$

其中, K_0 为平衡常数; R 摩尔气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 、 T_1 和 T_3 为吸附温度, K ; ΔH 为吸附焓变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔG 为吸附自由能变, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; ΔS 为吸附熵变, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

3.5.2.1 噻吩在活性炭上的吸附热力学

噻吩吸附热力学参数依式 (3.1)、(3.2) 和 (3.3) 计算, 其中平衡常数 K_0 通过 $\ln(q/C_e)$ 对 q 作图的截距推出^[6], 结果见表 3.9。由表 3.9 可知, 在实验条件下, 活性炭吸附脱除噻吩的过程是放热、混乱度降低、自发进行的过程。

表 3.9 活性炭吸附噻吩的热力学参数

Tab. 3.9 Thermodynamic parameters of T adsorption on the as-received AC adsorbent

$T/\text{°C}$	K_0	r	$\ln K_0$	ΔH / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔG / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
20	2.649	0.9679	0.9741	-16.304	-2.374	-47.543
40	1.319	0.9905	0.2769	-16.304	-0.721	-49.788
60	4.869	0.9956	1.5829	-16.304	-4.384	-35.796

3.5.2.2 二苯并噻吩在活性炭上的吸附热力学

活性炭吸附二苯并噻吩的热力学参数结果见表 3.10。由表 3.10 可知, 在实验条件下, 活性炭吸附脱除二苯并噻吩的过程不同于噻吩, 虽然该过程是混乱度降低、自发进行的过程, 但该过程的 $\Delta H > 0$, 表明活性炭吸附脱除二苯并噻吩的过程是一个吸热过程。产生上述结果的原因可能是由于随着吸附温度的升高, 二苯并噻吩的活动性和扩散能力增强, 从而使活性炭对其吸附量增加, 使得该过程为吸热过程。而对于小分子硫化物噻吩而言, 虽然吸附温度升高, 噻吩的活动性和扩散能力增强, 但是由于活性炭的孔结构尺寸与噻吩的临界动力学尺寸存在一定的差距, 被吸附到活性炭孔道内的噻吩分子可能很快脱附, 最终高温下活性炭对噻吩的吸附能力也不能得到提高, 从而活性炭吸附脱除噻吩的过程为放热过程。

从活性炭吸附脱除噻吩和二苯并噻吩的热力学数据可见, 低温有利于噻吩硫化物的脱除, 高温有利于二苯并噻吩硫化物的脱除。从实际经济可操作性考虑, 室温条件是活性炭吸附脱除燃油中硫化物的理想选择。

表 3.10 活性炭吸附二苯并噻吩的热力学参数

Tab. 3.10 Thermodynamic parameters of DBT adsorption on the as-received AC adsorbent

$T/^\circ\text{C}$	K_0	r	$\ln K_0$	ΔH / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔG / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
20	15.4127	0.8408	2.735	4.309	-6.666	-37.438
40	16.9919	0.9745	2.833	4.309	-6.905	-35.809
60	17.5356	0.9725	2.864	4.309	-6.980	-33.886

3.6 噻吩类硫化物在活性炭上的吸附机理

吸附机理的探讨是研究吸附脱硫的主要难点之一,为了更好地开发具有高吸附容量和高选择性的吸附剂、设计合理的深度脱硫设备,活性炭吸附脱除硫化物机理的研究就显得十分必要。本节从吸附质的结构和特征分析了活性炭的吸附脱硫机理。

众所周知,活性炭具有大的表面积、良好的孔结构和丰富的表面基团、这些多孔的结构和表面官能团为吸附剂脱除燃油中的硫化物提供了更多的可行性。不过,对于同一种吸附剂吸附转移不同的吸附质而言,吸附质的性质是影响其被转移的难易程度的关键因素。活性炭吸附脱硫的结果也已经证实了这一点。在噻吩和二苯并噻吩的吸附等温线的研究中,我们已经发现,对于不同的硫化物,它们在活性炭上的吸附方式不同,使得活性炭对硫化物的吸附能力不同。硫化物噻吩垂直吸附在活性炭表面时,活性炭和噻吩作用点较少,作用力较弱,使得活性炭对噻吩具有较低的吸附能力。当硫化物二苯并噻吩平行吸附在活性炭表面时,活性炭和硫化物的作用点较多,作用力比较强,使得活性炭对其具有较高的吸附脱除能力。图 3.5 形象地描述了噻吩和二苯并噻吩在活性炭上的吸附方式。

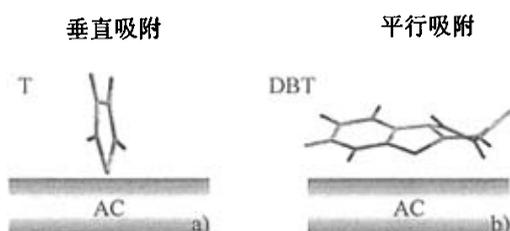


图 3.5 a) 噻吩和 b) 二苯并噻吩在活性炭上吸附方式示意图

Fig. 3.5 Adsorptive modes of a) T and b) DBT molecules on the as-received AC adsorbent

图 3.6 给出了噻吩类硫化物的分子结构及活性炭吸附脱除噻吩类硫化物的特点, 从图 3.6 可以看出苯并噻吩、二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩分子中存在 1 或 2 个甲基和苯基。在吸附脱硫过程中, 噻吩环上苯基和芳香环上甲基的空间位阻效应消失, 而供电子效应起着决定性的作用, 这些具有供电子效应的基团提高了五元环上的电子云密度, 使得活性炭对其吸附脱除能力提高^[7]。而噻吩上电子云密度较上述硫化物低, 因而较难被吸附脱除。

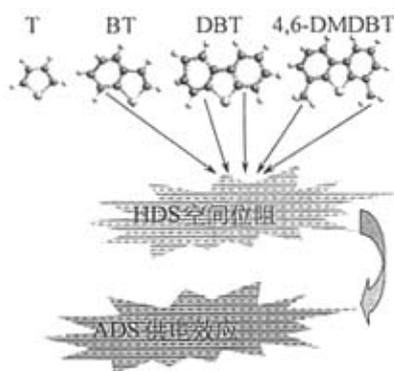


图 3.6 噻吩类硫化物的分子结构及活性炭吸附脱除噻吩类硫化物的特点

Fig. 3.6 Molecular structure of the thiophenic sulfur compounds and adsorptive characteristics of AC for removal of sulfur compounds

3.7 二苯并噻吩的吸附动力学

前面的结果显示了商业活性炭对于大分子硫化物二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩具有较高的吸附脱除能力。为了将其技术应用到工业生产中, 在固定床内研究活性炭的脱硫能力十分必要。本节在固定床连续性吸附器内以二苯并噻吩作为模型硫化物, 系统地研究了二苯并噻吩在活性炭上的吸附动力学。

3.7.1 固定床吸附理论

图 3.7 为固定床反应器吸附过程穿透曲线和穿透时间的情况。透过曲线的形状及其出现的时间影响固定床吸附器的操作, 通常此曲线呈 S 型, 但在某种情况下也会变化。如果透过曲线较陡, 则说明吸附过程较快, 如果吸附过程是飞速的, 则透过曲线将是一条竖直的直线, 这就是理想的吸附波形状。吸附过程的速度和机理、吸附平衡的特性、流体通过床层的流速、进料溶液中溶质的浓度、吸附器床层的高度等对系统的透过曲线形状都会有影响, 特别是在进料液中浓度较高时, 这些因素的影响更显著。通常床层高

度的降低、吸附剂颗粒尺寸的增加、流体流过床层流速的增大、进料液中溶质初始浓度的提高，都会使得突破点出现的时间提前。

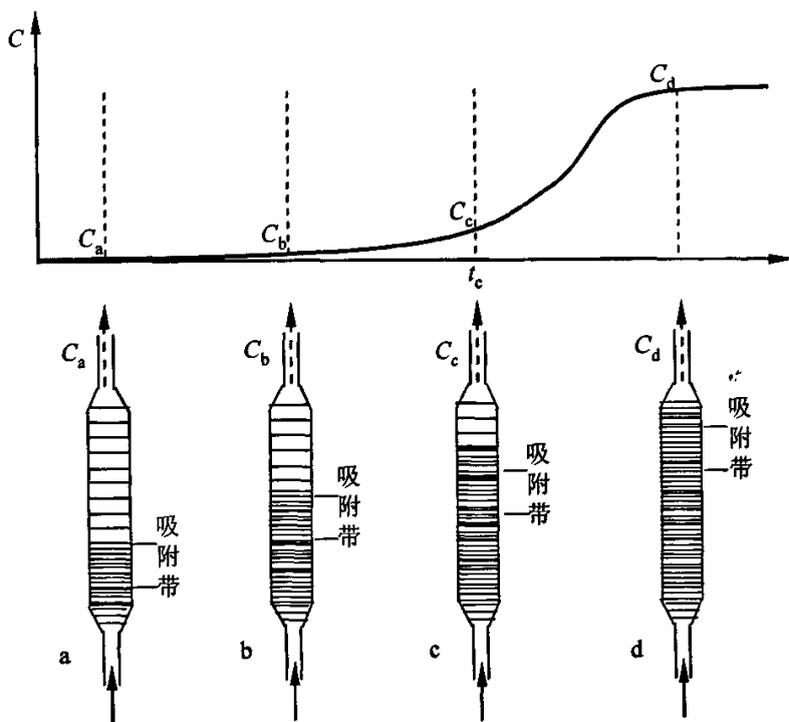


图 3.7 穿透曲线和穿透时间

Fig. 3.7 Breakthrough curve and breakthrough time

固定床吸附操作过程可分为吸附、脱附（再生）和冷却三个阶段：

1) 吸附阶段：一般在常温下进行，原料混合物连续地通过吸附床层，其中某些组分被吸附剂吸附，其余组分通过床层流出。当吸附达到饱和时，停止通入原料，吸附阶段结束：

2) 脱附（再生）阶段：脱附是将吸附组分从吸附剂上解吸下来，使吸附剂再生。通常是通入温度较高的再生气体，使吸附剂受热而脱附，脱附气随再生气流流出床层，吸附剂上的吸附质脱尽后停止通入再生气。

3) 冷却阶段：再生结束的床层立即通入冷却气，使床层温度恢复到吸附温度，为吸附阶段做好准备。

通常，工业上采用两个吸附塔并联，其中一个塔进行吸附，另一个塔进行脱附和冷却，保持生产的连续性，如果冷却时间长的话，也可以用三个吸附塔，分别进行吸附、脱附和冷却。

工业上应用最多的是固定床吸附器，它大多为圆柱形立式筒体设备，在筒体内部支撑的格板或多孔板上，放置吸附剂颗粒，成为固定吸附床层。当预处理的流体通过固定吸附剂床层时，吸附质被吸附在固定吸附剂上，其余流体由出口流出。固定床吸附设备最大的优点是结构简单、造价低、吸附剂磨损少。由于是间歇操作，吸附-脱附操作过程必须不断地周期切换。而在处于生产运行的设备里，为保证吸附区高度有一定富余，需要放置比实际需要更多的吸附剂，因而总吸附剂用量很大。

鉴于固定床吸附工艺的优点，再加上固定床吸附的实验结果可以指导工业实践，本实验考察了二苯并噻吩在活性炭上的吸附动力学，以便了解操作条件对活性炭对燃油中硫化物的处理能力的影响，为指导半工业化及工业化生产提供有利的依据。

3.7.2 固定床吸附器的设计与搭建

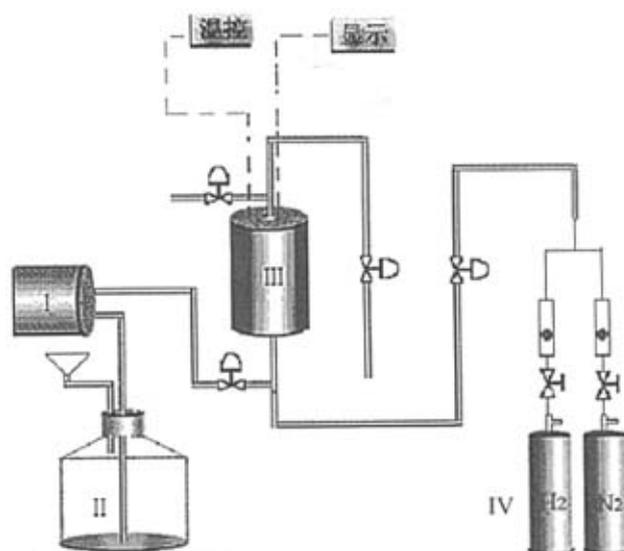


图 3.8 固定床连续吸附装置流程图: I-微量泵 II-储槽 III-吸附器 IV-气体钢瓶

Fig. 3.8 Schematic diagram of fixed-bed continuous flow adsorber: I-pump II-container III-adsorber IV-gas cylinder

结合现有固定床脱硫吸附器的设计特点，我们设计并搭建了一套固定床吸附器装置，具体的实验装置如图 3.8 所示。其中固定床吸附器的材料为不锈钢管，吸附器的内径为 6 mm，管长为 420 mm。采用上述自制的固定床吸附器进行了动态吸附实验，以二苯并噻吩作为模型硫化物，考察了活性炭吸附脱除二苯并噻吩的吸附动力学。在吸附过程中，活性炭吸附剂装填于吸附器中部，吸附器的上部和下部用洁净的石英砂填充。吸附前，在 120 °C 条件下，对吸附剂脱气处理 12 h，待降到吸附温度后，将预先配置好的含有一定量二苯并噻吩的模拟油从吸附器的底部打入，吸附一定时间后，每隔两分钟，对顶部流出模拟油品取样分析，待流出模拟油品的硫含量不再变化后，停止取样。

3.7.3 吸附实验

本实验分别讨论了进料初始浓度、吸附剂用量对商业椰壳活性炭吸附脱除二苯并噻吩硫化物的穿透曲线形状及活性炭吸附处理二苯并噻吩硫化物能力的影响。

3.7.3.1 初始浓度的影响

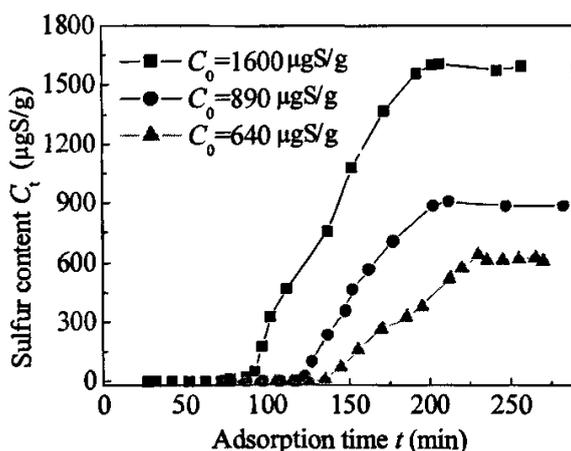


图 3.9 二苯并噻吩初始浓度对穿透曲线的影响

Fig. 3.9 Effect of DBT initial concentration on the breakthrough curves

在吸附温度为 40 °C、吸附剂用量为 0.5 g、进口流速 $v=0.2$ mL/min 下，测定了二苯并噻吩初始浓度分别为 1600、890 和 640 $\mu\text{gS/g}$ 三个条件下的穿透曲线，具体结果见图 3.9。从图 3.9 可以看出，原料浓度中二苯并噻吩的浓度越高，穿透时间越短，穿透之后的曲线越陡。这是由于随着原料中二苯并噻吩初始浓度的增加，液相主体和吸附相间的二苯并噻吩的浓度差增大，使二苯并噻吩的扩散速度加快，因而吸附速度也增加，穿透

时间变短, 穿透之后的曲线变陡。在本实验条件下, 活性炭对不同初始浓度 (1600、890 和 640 $\mu\text{g}/\text{g}$) 的二苯并噻吩的吸附量分别是 1.0193、0.6248 和 0.5276 mmol/g 。

3.7.3.2 吸附剂用量的影响

在吸附温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 、二苯并噻吩初始浓度为 1600 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、进口流速 $v=0.2 \text{ mL}/\text{min}$ 下, 分别测定活性炭装填量为 0.5 g 和 2 g 两个条件下的穿透曲线, 结果见图 3.10。从图 3.10 可以看出, 吸附剂装填量的大小对穿透时间影响很大。随着装填量的增大, 穿透时间变长, 穿透曲线趋于平缓, 但单位质量吸附剂的处理量从 1.0193 mmol/g 降到 0.7286 mmol/g 。因此, 在实际生产中, 应根据处理量和脱硫率的要求, 适当地调节吸附剂的用量, 保证吸附剂有较高的处理量以满足工业化生产的需求。此外, 要把流量控制在一定范围内, 以保证有足够的传质时间。总之, 在实际生产中应根据不同的装置和生产条件进行选择, 既要保证一定的生产量, 又要保证足够的传质时间。

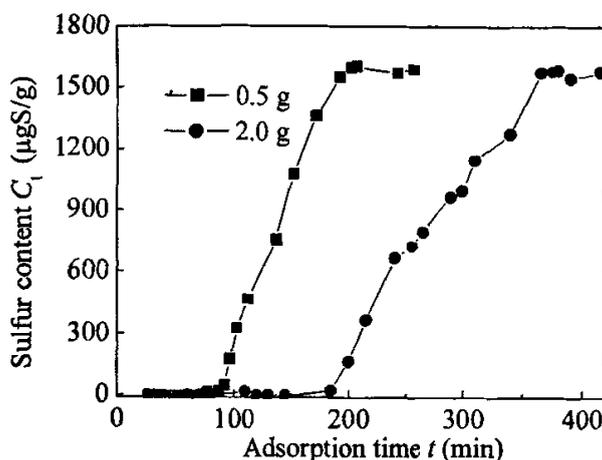


图 3.10 活性炭吸附剂用量对穿透曲线的影响

Fig. 3.10 Effect of amount of the as-received AC adsorbent on the breakthrough curves

和 Sano 等人^[8]采用比表面积为 2972 cm^2 活性炭吸附脱除商业油中难于脱除大分子硫组分的结果 (1.3125 mmol/g) 相比, 比表面积为 1009 cm^2 的商业椰壳活性炭对初始浓度为 1600 $\mu\text{gS}/\text{g}$ 的二苯并噻吩的吸附能力 (1.0193 mmol/g) 低一些, 但是单位比表面积活性炭的吸附处理量是 Sano 等人所采用活性炭的处理量的两倍多。也就是说, 采用商业活性炭吸附脱除燃油中的硫化物具有一定的可行性。现有的研究结果也进一步为以

生产工艺成熟的商业活性炭作为吸附剂吸附脱除燃油中噻吩类硫化物的可行性探索提供了一定的实验基础，有助于指导实验或半工业化的生产。

3.7.4 吸附剂再生

目前活性炭吸附剂的再生方法主要有两种，一种是采用一种或几种惰性气体混合气在高温下处理，另一种是采用溶剂多次洗涤。考虑到溶剂的回收问题，我们采用 N_2 为吹扫气，在 $200 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 下，对吸附饱和后的活性炭吸附剂进行再生处理，具体的过程如下：脱硫吸附过程结束后，关闭原料阀，在脱硫操作温度条件下，通入 N_2 吹扫管线和反应器，检测尾气不含有原料时，升高反应器温度至预定的再生温度，在氮气气氛下再生 5-6 小时后，降到室温测试活性炭的二次吸附能力，具体的结果见图 3.11。从图 3.11 可以看出，再生后的吸附剂仍能保持较好的脱除二苯并噻吩的能力，进一步证实了活性炭液相吸附转移燃油中硫化物的可行性。

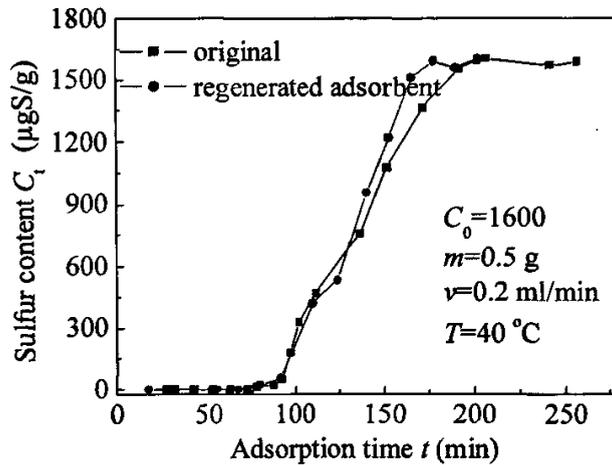


图 3.11 再生前后活性炭的吸附性能

Fig. 3.11 Adsorptive performance of as-received AC adsorbents before and after regeneration

3.8 本章小结

通过对活性炭吸附脱除燃油中噻吩类硫化物的可行性探索，可以得到如下几点结论：

1) 活性炭吸附脱除燃油中的硫化物具有一定的可行性。对比不同分子尺寸的硫化物,发现活性炭更容易脱除大分子硫化物,活性炭吸附脱除硫化物的能力以 4,6-二甲基二苯并噻吩 > 二苯并噻吩 > 苯并噻吩 > 噻吩顺序降低。

2) 活性炭吸附脱除噻吩的适宜工艺条件为:吸附温度为 20 °C 或室温,吸附时间为 3 h,剂油比为 0.09 g/g。

3) 苯和 1-辛烯对二苯并噻吩的脱除几乎没有影响,而萘存在较大的负面影响。当苯少量萘存在时,该吸附剂仍然表现出较高的吸附选择性。

4) 活性炭吸附脱除噻吩和二苯并噻吩的吸附等温线的测试结果显示,噻吩和二苯并噻吩的吸附等温线均可用 Freundlich 等温线进行描述。噻吩垂直定向吸附在活性炭上,而二苯并噻吩平行吸附在活性炭上。吸附热力学结果显示活性炭吸附脱除噻吩的过程是一个放热、熵减、自发的过程,而活性炭吸附脱除二苯并噻吩的过程是吸热、熵减、自发的过程。

5) 二苯并噻吩吸附动力学的实验结果表明,二苯并噻吩的初始浓度、活性炭吸附剂的用量影响着活性炭吸附脱除二苯并噻吩的穿透曲线的形状和活性炭的吸附处理量。在实际生产中,应根据处理量和脱硫率的要求,适当地调节吸附剂的用量的大小来满足工业化生产的需求。

6) 活性炭可通过高温气体吹扫再生,再生后的活性炭表现出良好的二次吸附能力。活性炭脱除燃油中噻吩类硫化物具有一定的可行性。

参 考 文 献

- [1] Lee S H D, Kumar R, Krumpelt M. Sulfur removal from diesel fuel-contaminated methanol[J]. Sep. Purif. Technol., 2002, 26(2-3): 247-258.
- [2] Velu S, Ma X L, Song C S, et al. Desulfurization of JP-8 jet fuel by selective adsorption over a Ni-based adsorbent for micro solid oxide fuel cells[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(3): 1116-1125.
- [3] 赵振国. 胶体与界面化学——概要、演算与习题. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [4] Giles C H, Smith D, Huitson A. General treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical[J]. J. Colloid Interface Sci., 1974, 47(3): 755-765.
- [5] Niwas R, Gupta U, Khan A A, et al. The adsorption of phosphamidon on the surface of styrene supported zirconium (IV) tungstophosphate: a thermodynamic study[J]. Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects, 2000, 164(2-3): 115-119.
- [6] Juang R S, Shiau J Y, Shao H J. Effect of temperature on equilibrium adsorption of phenols onto nonionic polymeric resins[J]. Sep. Sci. Technol., 1999, 34(9): 1819-1831.

- [7] Kim J H, Ma X L, Zhou A N, et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism[J]. Catalysis Today, 2006, 111(1-2): 74-83.
- [8] Sano Y, Choi K H, Korai Y, et al. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization[J]. Appl. Catal. B: Environmental, 2004, 49(4): 219-225.

4 活性炭的表面改性及其对噻吩类硫化物的吸附能力

4.1 前言

活性炭是一种碳质非晶性的固体多孔材料，主要由微细的石墨状微晶构成，其固体部分之间的间隙或孔隙，赋予活性炭特有的吸附性能。视所用初始原料和制备技术的不同，活性炭颗粒和孔隙的表面存在性质不同的官能团以及无机组分（灰分），这些表面官能团和无机组分对活性炭的吸附性能均有不同程度的影响，其影响程度可通过对活性炭进行适当的改性而加以调变。

活性炭的改性方法主要有两种：表面结构改性和表面化学改性。表面结构改性是指在活性炭制备过程中通过物理或者化学的方法来增加活性炭的比表面积、调节孔径的分布，使活性炭的吸附表面结构发生改变，从而提高活性炭的物理吸附性能。该方法主要源于制备过程中，通过控制炭化、活化条件达到最终的目的。

表面化学改性是指通过一定方法改变活性炭表面的官能团及其周边氛围的构造，增加特定吸附过程的活性点。活性炭表面的化学组成对活性炭材料的酸碱性、润湿性、吸附选择性及催化特性等均有影响^[1-4]，因此可以通过表面化学改性调控其亲/疏水性能以及与金属或金属氧化物的结合能力，进而改善活性炭的性能。目前，活性炭表面化学改性可以通过表面氧化、表面还原等方式实现。

表面氧化改性是指利用合适的氧化剂在适当的温度下对活性炭表面进行氧化处理，以提高材料表面含氧官能团的数量，增强材料表面的亲水性，从而改善其对弱极性物质的吸附能力^[4-7]。

表面还原改性是指在高温或氢化处理对活性炭表面进行还原处理，以提高含氧碱性基团的数量，增强表面的非极性，这种活性炭材料对非极性物质具有更强的吸附性能。

由于表面还原改性会增强表面的Lewis碱性，而表面具有Lewis碱性的吸附剂不利于燃油中硫化物的转移。有鉴于此，本章采用表面氧化改性技术对活性炭进行改性，考察了硝酸改性温度、浓度对活性炭的孔结构和表面化学性质的影响，比较了改性前后活性炭对噻吩类硫化物的吸附性能，分析了改性前后活性炭的孔结构和表面化学性质，通过运用能量轨道近似原则，采用密度泛函理论（DFT）的GGA/PW91方法优化了活性炭吸附剂和硫化物的分子结构并计算了硫化物及改性前后活性炭的前线轨道能量差，以此作为理论依据，探讨了活性炭吸附脱除噻吩类硫化物的机理。

4.2 改性方法对活性炭脱除噻吩性能的影响

第三章研究结果表明,在吸附脱除燃油中硫化物(噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩和4,6-二甲基二苯并噻吩)的过程中,商业椰壳活性炭对小分子硫化物噻吩的脱除显示了一定的惰性,因此,有效提高活性炭对小分子硫化物噻吩的吸附能力成为炭材料脱除燃油中硫化物研究的一个难点。而改变并调控活性炭的孔结构和表面化学特征将是提高活性炭对噻吩的吸附能力的一个有效途径。为此,我们首先采用改性技术研究了水、丙酮和硝酸改性对商业椰壳活性炭脱硫性能的影响,结果示于表4.1。从表4.1可以看出,在所选的几种改性剂中,水洗、丙酮洗、硝酸常温浸洗对活性炭吸附噻吩(700 $\mu\text{gS/g}$)性能的影响不大,而在120 $^{\circ}\text{C}$ 下用68%硝酸处理的活性炭吸附性能明显优于其它方法,基于此,我们详细考察了硝酸改性温度和浓度对活性炭吸附性能的影响。

表 4.1 改性方法对活性炭吸附脱硫性能的影响

Tab. 4.1 Effect of modified methods on desulfurization performance of AC adsorbents

改性方法	吸附量 $q / \text{mmol/g}$
未改性	0.049
水洗	0.052
丙酮洗	0.049
硝酸洗	0.040
硝酸(120 $^{\circ}\text{C}$)	0.073

4.3 硝酸改性温度对活性炭吸附性能的影响

本节采用浓硝酸作为改性剂,详细考察了浓硝酸改性前后的活性炭对初始浓度分别为400 $\mu\text{gS/g}$ 的噻吩、1000 $\mu\text{gS/g}$ 的苯并噻吩、900 $\mu\text{gS/g}$ 的二苯并噻吩及900 $\mu\text{gS/g}$ 的4,6-二甲基二苯并噻吩的吸附能力。

表4.2列出了不同改性温度下,浓硝酸改性后的活性炭对噻吩类硫化物的吸附性能。从表4.2可以看出,同未改性商业椰壳活性炭相比,所有的改性活性炭对小分子硫化物噻吩的脱除能力均有提高,且随着硝酸处理温度的升高,噻吩的脱除率明显增加,在90 $^{\circ}\text{C}$ 时,噻吩的转移效率达到最大。而处理温度低于90 $^{\circ}\text{C}$ 的改性活性炭对苯并噻吩的吸附转移能力都高于未改性活性炭,AC-120对苯并噻吩的吸附能力低于未改性活性炭对苯并噻吩的吸附能力。从表4.2也可以看到,低温浓硝酸改性的活性炭对二苯并噻吩和

4,6-二甲基二苯并噻吩两种硫化物的吸附能力高低的影响较小，而高温处理获得的AC-120对二苯并噻吩和4,6-二甲基二苯并噻吩的吸附能力又迅速极低。

上述结果显示，在温和的改性温度下，采用浓硝酸作为改性剂可以提高活性炭对小分子硫化物噻吩和苯并噻吩的吸附能力，而在较高的处理温度下，除了噻吩以外，改性活性炭对硫化物的吸附能力均降低。分析产生上述现象的原因可能是由于适当地提高硝酸处理温度，可以改变活性炭的表面化学特征（表面官能团数量的增加增强了活性炭表面的极性，提高了活性炭和噻吩的作用力）和孔结构特征（适合噻吩的微孔数量可能增加），从而增加了活性炭对噻吩和苯并噻吩的吸附能力，而当改性温度过高时，活性炭孔结构的破坏程度可能较严重，导致活性炭对硫化物的吸附能力有所降低。也就是说，硝酸处理温度影响了活性炭的孔结构和表面化学特征，使得其对硫化物的吸附能力也有不同程度的影响。

表 4.2 浓 HNO₃ 改性前后活性炭对噻吩类硫化物的吸附性能

Tab. 4.2 Adsorptive capabilities of the AC samples before and after modification for the thiophenic sulfur compounds

样品	噻吩		苯并噻吩		二苯并噻吩		4,6-二甲基二苯并噻吩	
	吸附量 $q / \text{mmol/g}$	脱硫率 $x_2 / \%$						
AC	0.0311	21.9	0.2435	66.6	0.2748	89.4	0.2875	97.0
AC-30	0.0508	36.0	0.2777	75.9	0.2675	86.8	0.2877	97.1
AC-60	0.0586	41.6	0.2853	78.1	0.2855	92.5	0.2883	97.1
AC-90	0.0693	49.1	0.2755	75.5	0.2887	93.5	0.2683	90.3
AC-120	0.0436	30.8	0.1551	42.3	0.1913	60.7	0.0063	2.1

4.4 硝酸改性浓度对活性炭吸附性能的影响

表 4.3 给出了 90 °C 下，采用不同浓度硝酸处理的活性炭对初始浓度为 630 $\mu\text{gS/g}$ 噻吩的吸附转移效果。从表 4.3 可以看出，采用 16 mol/L 的硝酸（浓硝酸）处理过的活性炭 AC-16（AC-90）对噻吩的吸附能力最好，与硝酸处理温度相比，硝酸浓度对改性活性炭吸附脱除噻吩的能力影响较小，表明硝酸浓度对活性炭表面和孔结构的调变不能提供有利于噻吩转移的孔结构和表面性质。

表 4.3 硝酸处理浓度对活性炭脱除噻吩性能的影响
Tab. 4.3 Effect of HNO₃ concentration on removal of T molecule

样品	噻吩	
	吸附量 q / mmol/g	吸附脱硫率 x_a / %
AC	0.0443	20.4
AC-2	0.0574	26.4
AC-4	0.0738	34.0
AC-8	0.0666	30.7
AC-12	0.0805	37.1
AC-16	0.0923	42.5

4.5 硝酸改性前后活性炭的表征

上述结果表明, 改性温度对活性炭吸附脱硫效果的影响较显著, 而硝酸浓度的影响较小。那么, 为什么改性温度对活性炭吸附硫化物性能的影响较显著且不同温度下浓硝酸改性后的活性炭对硫化物的吸附能力有所不同呢? 本节将系统表征不同温度下浓硝酸改性前后活性炭的孔结构和表面化学特征, 并将这些表征结果与改性前后活性炭对硫化物的吸附能力进行关联, 为后续分析和探讨活性炭吸附脱除硫化物的机理提供一定的参考。

4.5.1 活性炭的灰分

硝酸改性前后活性炭的灰分含量见表 4.4, 从表 4.4 上可以看出, 对比未改性商业椰壳活性炭的灰分量, 硝酸改性可以去除活性炭 50%左右的灰分, 而改性温度对灰分含量的影响甚微。上述结果表明硝酸氧化可以去除活性炭表面的一些无机组分或灰分。

表 4.4 浓 HNO₃ 改性温度对活性炭灰分含量的影响
Tab. 4.4 Ash content of the as-received and modified AC adsorbents

样品	AC	AC-30	AC-60	AC-90	AC-120
灰分含量 X / %	1.17	0.65	0.59	0.62	0.58

4.4.2 利用 SEM 观察吸附剂的形貌

为了更形象地看到不同温度下浓硝酸改性对活性炭的结构和形貌的影响，本节利用扫描电镜技术观察了改性前后活性炭的孔结构和表面形貌。

活性炭及不同处理温度下获得的改性活性炭的扫描电镜照片示于图 4.1。从图 4.1 可以看出，未改性的活性炭表面存在大量细小的炭颗粒或无机组分（图 4.1a），经过浓硝酸处理后，这些细小颗粒大部分被清除，活性炭的整体结构变得有序，表面孔明显变小，一些炭的层片已经被硝酸苛蚀掉（图 4.1c-e）。对比改性后活性炭样品的表面形貌（图 4.1c-e）发现浓硝酸处理温度对活性炭表面的影响比较小，这一结果与灰分含量的测定结果一致，不过，浓硝酸改性温度对活性炭形貌和孔结构的影响也可能在纳米尺度上，有关这些信息还需要通过氮吸附的方法进一步分析。

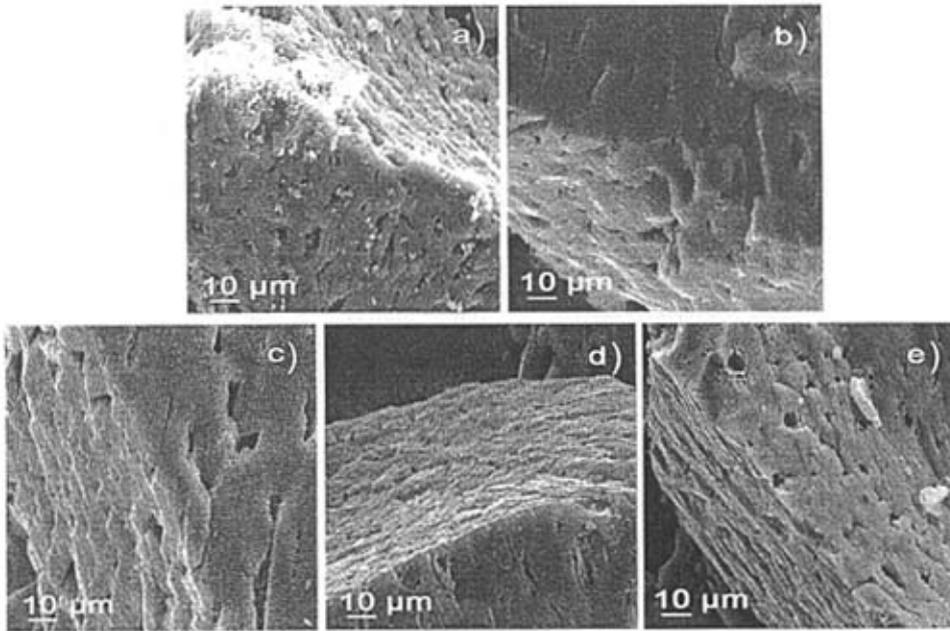


图4.1 浓HNO₃改性前后活性炭的SEM照片

Fig. 4.1 SEM images of the as-received and modified AC adsorbents: a) AC, b) AC-30, c) AC-60, d) AC-90, e) AC-120

4.4.3 低温氮吸附-脱附等温线

图 4.2 显示了浓硝酸改性前后活性炭的低温氮吸附-脱附等温线。根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 对吸附等温线的分类，改性前后活性炭吸附剂均属于 I 类吸附

等温线^[8,9], 表明改性前后活性炭的孔结构主要以微孔为主。从图 4.2 还可以看到, 浓硝酸改性后的活性炭的氮气吸附量均小于未改性活性炭的氮气吸附量, 且以 AC-60 > AC-30 > AC-90 > AC-120 顺序下降。也就是说, 浓硝酸在某种程度上破坏了活性炭的孔结构, 不过, 在温和的处理条件下, 它也可控制和调变着活性炭的孔结构, 这一点将由后续的孔分布结果 (图 4.3) 得以证实。

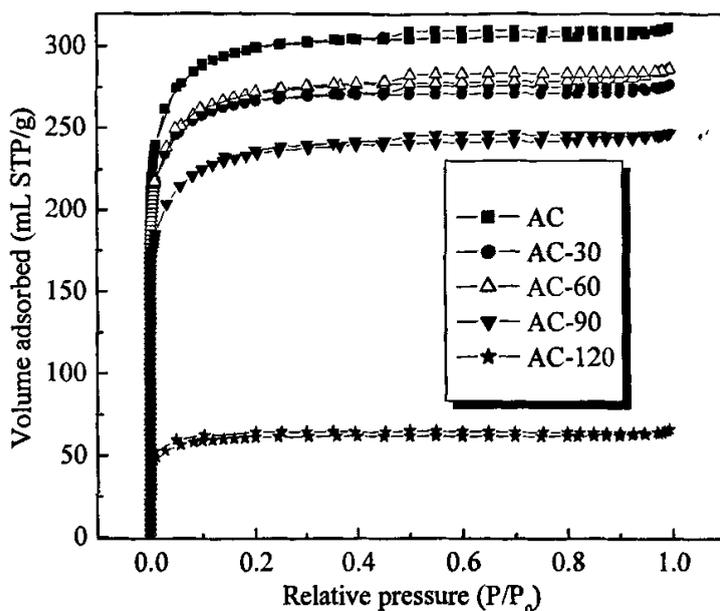


图 4.2 浓 HNO₃ 改性前后活性炭的低温氮吸附-脱附等温线

Fig. 4.2 N₂ adsorption-desorption isotherms of the as-received and modified AC adsorbents

4.4.4 比表面积和孔体积

由氮气吸附-脱附等温线计算获得改性前后活性炭的孔结构参数示于表 4.5, 从表 4.5 可以看出, 浓硝酸处理后活性炭吸附剂的比表面积和孔体积均降低。在浓硝酸处理温度小于 90 °C 时, 与未改性活性炭相比, 改性活性炭的比表面积和孔体积均有一定程度的降低, 但仍具有较高的比表面积和孔体积。当浓硝酸处理温度进一步增加到 120 °C 时, 活性炭所有的物性参数值都急剧地降低, 这可能是由于在高温条件下, 浓硝酸的强氧化作用使活性炭的孔结构严重塌陷所致。

表 4.5 浓 HNO₃ 改性前后活性炭的孔结构参数

Tab. 4.5 Pore structure properties of the as-received and modified AC adsorbents

样品	S_{BET} / m ² /g	S_{mic} / m ² /g	S_{meso} / m ² /g	V_{total} / cm ³ /g	V_{mic} / cm ³ /g	V_{meso} / cm ³ /g
AC	1009	784	225	0.478	0.363	0.115
AC-30	903	711	192	0.424	0.328	0.096
AC-60	919	701	218	0.439	0.324	0.115
AC-90	796	588	208	0.379	0.271	0.109
AC-120	207	160	47	0.098	0.074	0.024

4.4.5 孔分布分析

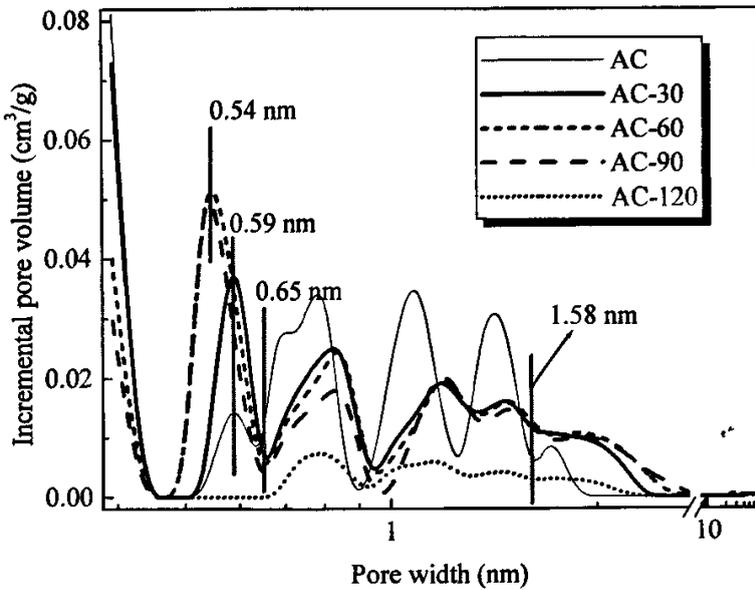


图 4.3 浓 HNO₃ 改性前后活性炭的孔分布结果

Fig. 4.3 Pore size distributions of the as-received and modified AC adsorbents

采用 DFT 方法确定改性前后活性炭的孔分布, 孔分布的分析结果见图 4.3。从图 4.3 可以看出, 未改性活性炭样品的孔分布集中在 0.65 ~ 1.58 nm 范围内, 且存在以 0.59 nm 为中心的少量微孔。浓硝酸改性后, 活性炭在 0.65 ~ 1.58 nm 范围的微孔被破坏, 当改

性温度为 30 °C 时,以 0.59 nm 为中心的微孔数量增多,继续提高改性温度至 60 °C 和 90 °C 时,该尺寸范围的微孔的数量增加但孔分布逐渐向低尺寸范围移动,且转变为以 0.54 nm 为中心的新微孔。当改性温度达到 120 °C 时,0.65 nm 以下的微孔全部消失,AC-120 的孔结构被严重破坏,与氮气吸附-脱附等温线的测定结果相吻合。上述结果表明,浓硝酸改性可以适当地调变活性炭的孔结构特征,特别是在增加小尺寸范围微孔的数量上显示了独特的优势。我们预测,AC-60 和 AC-90 以 0.54 nm 为中心新微孔的出现可能为燃油中临界尺寸为 0.53 nm 的小分子硫化物噻吩的转移提供了更多可能性^[10]。

4.4.6 利用 FT-IR 技术测定吸附剂的表面官能团

为了将活性炭表面性质和活性炭的脱硫能力更好地关联,我们采用傅立叶变换红外光谱技术、热失重技术、电势滴定法和 Boehm 滴定法表征了不同温度浓硝酸改性前后的活性炭的表面化学特征。FT-IR 分析结果示于图 4.4。在 2852 cm^{-1} 和 2921 cm^{-1} 的谱峰应归属于饱和基团 CH、 CH_2 和 CH_3 中的 C-H 对称和反对称伸缩振动,这一谱峰出现在所有的活性炭样品中。在 3600 ~ 3100 cm^{-1} 波数范围内,以 3400 cm^{-1} 为中心的谱带也出现在所有的活性炭样品中,这一谱带应归属于活性炭表面 O-H、COOH 和化学吸附水的 O-H 伸缩振动^[10]。值得注意的是,对于改性活性炭样品,随着浓硝酸改性温度的升高,3400 cm^{-1} 谱带轻微地向低波速漂移,这一漂移峰部分归属于羧基中的 O-H 伸缩振动峰^[11]。

在 2000 cm^{-1} 波数以下,950 ~ 1300 cm^{-1} 的宽带出现在所有的活性炭样品中,这一宽带归属于具有醚链结构的氧化物的对称伸缩振动、醇中 C-O 的伸缩振动以及 O-H 的弯曲振动^[12]。此外,在 1635 cm^{-1} 波数下,源于石墨层中存在于醌中或具有离子自由基结构的高度共轭的羰基振动的谱峰出现在未改性的活性炭样品中。不过,经过浓硝酸改性后,这一谱峰消失且转变成在 1567 和 1719 cm^{-1} 波数下的两个新谱峰。两个谱峰随改性温度略微变化,120 °C 改性后的活性炭样品的谱峰强度最大。在 1567 cm^{-1} 波数下的谱峰归属于芳香环和共轭 C=O 的振动(醌中或具有离子自由基结构的高度共轭的羰基及反对称和对称 COO^- 伸缩振动)^[13];在 1719 cm^{-1} 波数上的这一谱带是羧酸基团中 C=O 的特征伸缩振动谱峰及内酯基的伸缩振动峰^[14]。综合上述的实验结果表明浓硝酸氧化可以使活性炭表面产生更多的含氧官能团,高温更有利于活性炭表面含氧官能团数量的增加。这些含氧官能团可以增加活性炭表面的极性,从而可能会增加活性炭和硫化物的相互作用强度,进一步为噻吩类硫化物的有效转移提供有利的条件。

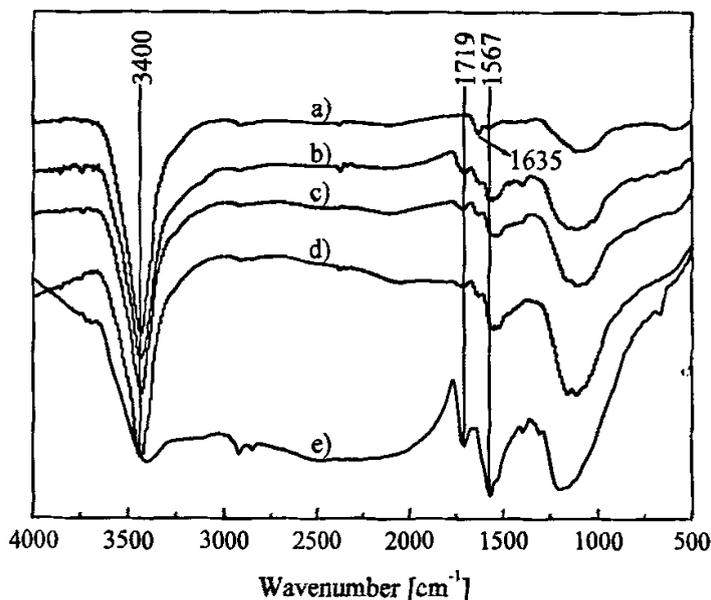
图4.4 浓HNO₃改性前后活性炭的FT-IR谱图

Fig. 4.4 FT-IR spectra of the as-received and modified AC adsorbents: a) AC, b) AC-30, c) AC-60, d) AC-90, e) AC-120

4.4.7 利用 TG 测定吸附剂的表面官能团

浓硝酸改性前后活性炭的微分失重曲线示于图 4.5。从图 4.5 可以看出，三个特征峰出现在改性前后的活性炭的微分失重曲线上。随着浓硝酸改性温度的变化，它们的相对强度略微有些改变。表明浓硝酸改性可以调变活性炭表面的化学特征。以 80 °C 为中心的第一个峰应归属于水的脱附峰，浓硝酸改性后，水的脱附峰略微有些增强，该脱附峰也逐渐向高温段飘移^[15,16]，显示浓硝酸可以增强活性炭表面的亲水性。和第一个水的脱附峰相比，其它两个峰的强度相对较弱，它们归属于活性炭表面含氧官能团的脱附峰。在 200 ~ 400 °C 的范围内的第二个峰应归属于羧基、内酯基和醚基官能团的 CO₂ 脱附峰，随着改性温度的增加，该脱附峰的强度略微增强。在 600 ~ 800 °C 范围内，归属于碳表面的羰基、酰基、酚基和喹啉基官能团的 CO 脱附峰的强度也随着改性温度的增加略有增强^[17-21]。CO₂ 和 CO 脱附峰的增强表明，活性炭表面的含氧官能团的数量随着浓硝酸改性温度的升高明显增加。需要指出的是，与未改性活性炭样品相比，浓硝酸氧化后，CO₂ 脱附峰的强度增强，而 CO 脱附峰的强度降低，表明浓硝酸氧化增加活性炭表面羧基和内酯基官能团的数量，降低了活性炭表面羰基、酚基、酰基和喹啉基官能团的数量，

不同种类的官能团可能在活性炭吸附转移硫化物的过程中起着不同的作用。结合 FT-IR 和 TG 的结果我们发现，硝酸氧化更容易增加活性炭表面羧基含氧官能团的数量，这也是 4.6 节以带有羧基的活性炭的基本结构单元代表改性活性炭的原因。

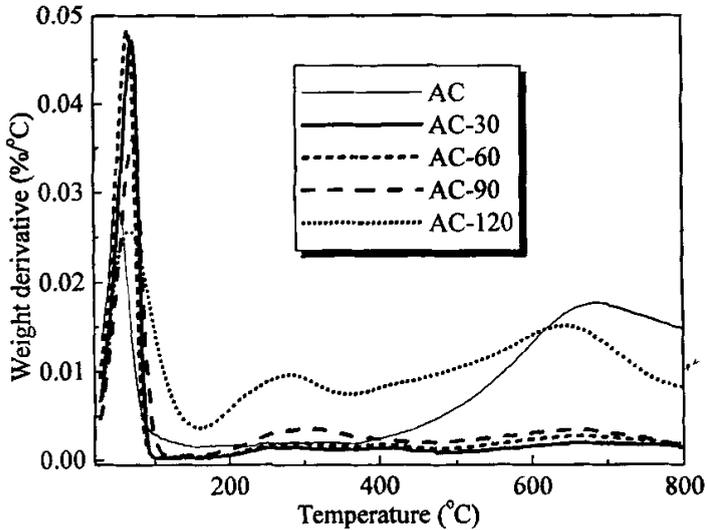


图4.5 浓HNO₃改性前后活性炭吸附剂的DTG曲线

Fig. 4.5 DTG curves of the as-received and modified AC adsorbents

4.4.8 利用 PT 测定吸附剂表面的 pK_a 分布

不同温度浓硝酸改性前后活性炭的质子结合等温线示于图 4.6。从图 4.6 可以看出，未改性活性炭的质子结合等温曲线几乎成与 X 轴平行的直线，表明活性炭表面的含氧官能团数量较少，近乎直线的质子结合曲线也表明活性炭表面的质子结合发生在不同的 pH 值范围内。浓硝酸改性后，所有的改性活性炭样品的质子结合等温曲线也几乎为直线，但随着改性温度的升高，近乎直线的等温曲线的斜率逐渐降低，表明随着改性温度的增加，改性活性炭的表面含氧官能团的数量增加。不过，所有活性炭样品的表面的酸性官能团均位于不同的 pK_a 范围内，这一点将由 pK_a 分布的结果进一步证实。

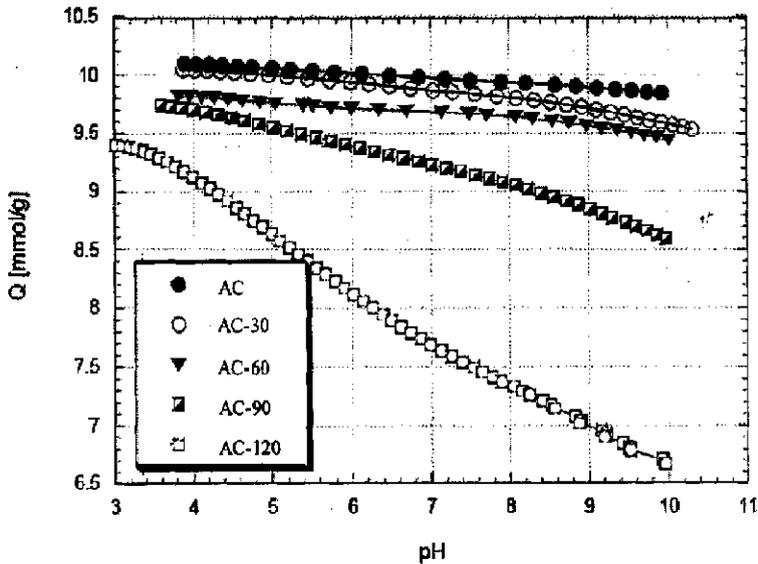


图 4.6 质子结合等温线

Fig. 4.6 Proton binding isotherms

图 4.7 给出了不同温度浓硝酸改性前后活性炭表面的 pK_a 分布结果。从图 4.7 可以看出, 所有活性炭样品的表面酸性官能团位于不同的 pK_a 值范围内, 且随着浓硝酸改性温度的升高, pK_a 略微移动, 表明活性炭表面含氧酸性官能团的强度略有变化。 pK_a 分布下活性炭表面的含氧酸性官能团可做如下分类: 一类是 $pK_a < 8$ 的羧基官能团; 另一类是 pK_a 在 8 以上的酚基官能团。与未改性活性炭样品的 pK_a 分布相比, 在 $pK_a < 8$ 的情况下, AC-30 样品表面的 pK_a 变化相对较小, 即酸性表面官能团的数量变化较小, 但对于 $pK_a > 8$ 时的特征峰明显增强, 也就是说, 在 30 °C 改性条件下, 硝酸氧化增加了表面酚基官能团的数量。当改性温度增加到 60 °C 时, 发现样品的 pK_a 分布向低 pK_a 方向移动, 改性温度提高到 90 °C 时, 移动幅度增强, 继续增加改性温度到 120 °C, pK_a 分布向低 pK_a 方向移动更加明显, 峰值迅速增加。这些结果表明浓硝酸氧化有利于增加活性炭表面羧基酸性官能团的数量, 改性温度调控并影响着活性炭表面酸性官能团的分布情况。

总结图 4.7 浓硝酸改性前后活性炭的 pK_a 分布情况, 将不同 pK_a 下活性炭表面的官能团数量量化, 具体的结果见表 4.6。从表 4.6 可以看出, 与未改性活性炭相比, 浓硝酸改性后活性炭表面的含氧官能团数量增加, 特别是在 $pK_a < 6$ 的情况下, 活性炭表面含氧羧基官能团的数量随着改性温度的增加逐渐增加。

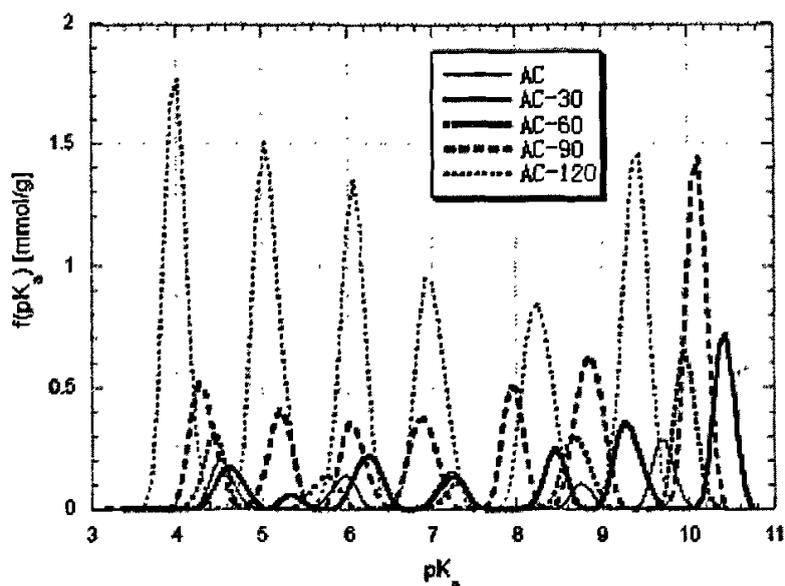


图4.7 浓HNO₃改性前后活性炭吸附剂的pK_a分配

Fig. 4.7 pK_a distributions of the as-received and modified AC adsorbents

表 4.6 电位滴定法测定的改性前后活性炭表面官能团数量的结果

Tab. 4.6 Peak position and numbers of groups (in parentheses; [mmol/g]) for AC adsorbents

Sample	pK _a 3-4	pK _a 4-5	pK _a 5-6	Total (pK _a <6)	pK _a 6-7	pK _a 7-8	pK _a 8-9	pK _a 9-10	pK _a 10-11	Total
AC		4.53 (0.067)	5.26 (0.002)	0.069	5.92 (0.049)	7.21 (0.057)	8.20 (0.007)	8.76 (0.030)	9.70 (0.089)	0.301
AC-30		4.63 (0.071)	5.34 (0.017)	0.088	6.21 (0.090)	7.22 (0.052)	8.45 (0.076)	9.29 (0.132)	10.45 (0.215)	0.653
AC-60		4.34 (0.097)	5.71 (0.052)	0.149		7.27 (0.034)	8.69 (0.116)	9.95 (0.195)		0.494
AC-90		4.30 (0.190)	5.20 (0.136)	0.326	6.05 (0.127)	6.87 (0.152)	7.92 (0.155)	8.84 (0.250)	10.09 (0.430)	1.44
AC-120	3.99 (0.591)		5.06 (0.559)	1.150	6.04 (0.456)	6.97 (0.403)	8.25 (0.365)	9.38 (0.530)		2.904

4.4.9 利用 Boehm 滴定定量分析吸附剂的表面官能团

本节采用 Boehm 滴定法测定了改性前后活性炭表面官能团的变化情况。鉴于在温和条件下，硝酸表面官能团变化不是很明显，我们仅定量测定未改性活性炭、30 °C 和

120 °C 改性活性炭样品的表面含氧官能团数量, 结果见表 4.7。从表 4.7 可以看到, 未经改性的活性炭的表面含氧酸性官能团大都是只能和强碱 NaOH 反应的酚基官能团。采用浓硝酸氧化处理后, 活性炭表面总体官能团数量增加, 例如, 与未改性活性炭相比, AC-120 表面含氧官能团的数量从 0.362 mmol/g 增加到 1.296 mmol/g, 增加近 72%。从表 4.6 也可以注意到, 在活性炭表面的几种酸性官能团中, 羧基官能团的变化趋势最显著, 羧基官能团的数量从未改性活性炭的 0.025 mmol/g 增加到 120 °C 改性活性炭的 0.693 mmol/g, 增加了 96%。虽然 Boehm 滴定的结果与 TG、FT-IR 的结果略有偏差, 但硝酸改性后, 活性炭表面羧基官能团的数量增加这一点不容置疑。

表 4.7 活性炭表面的 Boehm 滴定结果

Tab. 4.7 Surface acidity of the AC adsorbents by Boehm titration method

样品	表面酸性官能团数量 (mmol/g)			
	酚基	内酯基	羧基	总量
AC	0.224	0.113	0.025	0.362
AC-30	0.170	0.133	0.093	0.396
AC-120	0.410	0.193	0.693	1.296

前面的研究已经表明, 硝酸改性不仅调变活性炭的孔结构, 而且还能大大增加活性炭表面酸性含氧官能团的数量。活性炭孔结构和表面化学性质的调变, 有利于提高活性炭对小分子硫化物噻吩的亲合力及吸附容量, 从而活性炭对噻吩的吸附脱除效果有所改善。

4.6 活性炭吸附脱硫的机理

3.6 节从硫化物吸附等温线的特点及硫化物甲基和苯基的供电性质探讨了活性炭的吸附脱硫机理。本节将从改性前后活性炭的孔结构和表面化学特征及改性前后活性炭和噻吩类硫化物的分子的前线轨道理论出发, 继续探讨活性炭及改性活性炭的吸附脱硫机理, 以为活性炭吸附脱除油品中硫化物的研究提供更多的理论基础。

众所周知, 吸附剂的吸附能力与其自身的孔径和吸附质的分子尺寸有关, 活性炭吸附脱除油品中硫化物的过程也不例外。到目前为止, 孔吸附主要有四种形式, 见图 4.8^[22,23]: 1) 当分子尺寸大于吸附剂细孔直径时, 因分子筛分作用, 分子无法进入孔隙, 故不起吸附作用; 2) 当分子尺寸与吸附剂细孔直径相当时, 吸附剂对吸附质分子的捕捉能力强, 吸附能力高, 且适于极低浓度下的吸附; 3) 当分子尺寸小于吸附剂细孔直

径时，吸附质分子在细孔内发生毛细凝聚，吸附量较大；4) 当分子尺寸远小于吸附剂细孔直径时，低浓度下的吸附量比较小，吸附的分子容易发生脱附，且脱附速率快。

参照上述的孔吸附模型及改性前后活性炭的孔分布结果，认为未改性活性炭存在少量与噻吩临界尺寸（0.53 nm）相当的微孔，故其对噻吩的吸附能力较低。而浓硝酸改性后，30 °C 改性的 AC-30 吸附剂在 0.59 nm 尺寸附近的微孔数量增多，所以对噻吩的吸附能力有所提高；随着浓硝酸处理温度的继续升高到 60 °C 和 90 °C，以 0.59 nm 为中心的微孔逐渐向小微孔方向移动，转变成以 0.54 nm 为中心的新微孔，这一尺寸范围的微孔与噻吩的临界尺寸直径接近，微孔尺寸与噻吩临界尺寸越接近，AC-60 和 AC-90 两个吸附剂对噻吩分子的捕捉能力越强，因而对噻吩的吸附脱除能力越高。但是，为什么具有相似孔结构的 AC-90 吸附剂比 AC-60 吸附剂具有更高的吸附脱除噻吩能力？孔结构被严重破坏且不存在与噻吩分子临界尺寸相当微孔的 AC-120 仍对噻吩具有较高的吸附能力？这些现象可由改性后活性炭表面含氧官能团的变化进一步加以诠释。

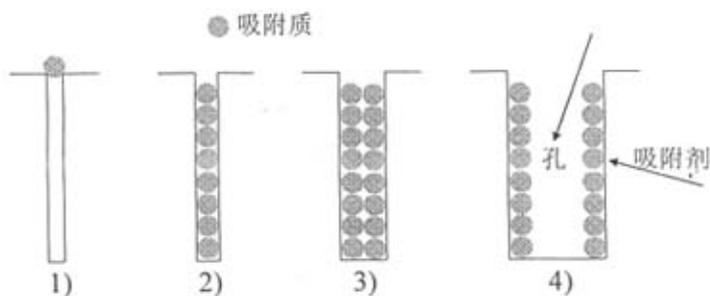


图 4.8 分子尺寸和细孔径之间的关系

Fig. 4.8 Relationship between molecule size and pore diameter

前面的测试结果显示，浓硝酸改性后，活性炭表面羰基、酰基和酚基官能团数量减少，而羧基、内酯基和醚基含氧酸性官能团数量增加，且按如下顺序增加：AC < AC-30 < AC-60 < AC-90 < AC-120。结合改性后活性炭表面羧基、内酯基和醚基含氧酸性官能团数量增加及其对噻吩的吸附能力有所提高的实验结果，表明丰富的羧基、内酯基和醚基含氧酸性官能团有利于噻吩的脱除，这也是孔结构相似的 AC-90 吸附剂比 AC-60 吸附剂对噻吩具有较高吸附能力的原因。按照上述的推理，AC-120 不仅对噻吩的脱除效率有所提高，而且在几种改性活性炭中，它对噻吩的吸附能力应该最高，不过脱硫的实验结果并不是这样。AC-120 对噻吩没有最高的吸附脱除能力主要归因于该样品的孔结构严重破坏且不存在与噻吩临界尺寸相当的微孔，从而 AC-120 对噻吩的吸附能力略低于其它改

性活性炭样品对噻吩的吸附能力。也就是说，活性炭表面羧基、内酯基和醚基含氧酸性官能团的数量及与噻吩临界尺寸相当的微孔的数量共同决定活性炭对噻吩吸附脱除能力的高低。

为了进一步探讨活性炭的吸附脱硫机理，我们从分子轨道理论出发，探讨改性前后活性炭（系列活性炭）及噻吩类硫化物的结构与活性炭吸附性能及硫化物被转移难易程度的关系。采用前线轨道能量差研究了硫化物及系列活性炭各自的稳定性或活性，定量地分析了硫化物分子和系列活性炭分子相互作用的方式及作用强度。系列活性炭和硫化物分子结构的优化及前线轨道能量的计算方法如下：采用美国 Accelrys 公司开发的 Materials Studio 4.0 软件包中的 DMol³ 程序模块中的密度泛函的方法（DFT）分别优化了噻吩类硫化物（噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩）及系列活性炭的分子结构，计算了系列活性炭及噻吩类硫化物各自的前线轨道能量差，即最低空轨道（LUMO）与最高占据轨道（HOMO）的能量差 $\Delta E (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ [24] 及两者相互作用的前线轨道能量差 [25]。结构优化的具体参数设置如下：函数采用基于广义梯度近似（generalized gradient approximation, GGA）的 PW91 方法，PW91 是将 Perdew 和 Wang 的交换泛函和相关泛函结合在一起使用的方法 [26,27]。对所有元素选择可极化的双数字基组（double numerical polarization, DNP），它相当于 Gaussian 程序中的 6-31G**。

系列活性炭的分子结构见图 4.9，其中图 4.9a 代表未改性活性炭的基本结构单元。对比未改性活性炭的分子结构，浓硝酸改性后，活性炭的表面羧基官能团数量增加最明显，为此以加一个羧基的活性炭基本结构单元代表轻度氧化的活性炭（AC-COOH），具体的结构式见图 4.9b，以加两个羧基的活性炭基本结构单元代表相对深度氧化的活性炭（AC-(COOH)₂），见图 4.9c。噻吩类硫化物的分子结构式见第三章图 3.6，这里不再给出。

系列活性炭及噻吩类硫化物的前线轨道能量计算的结果见表 4.8。其中，分子的最低空轨道与最高占据轨道的能量差 ΔE 是分子稳定性或活性的重要指标，其差值越大，稳定性越强，活性越低。反之，分子越不稳定，越容易与其它物质相互作用。由表 4.8 可以看出，随着活性炭表面含氧官能团数量的增加， ΔE 值逐渐减小，表明活性炭表面官能团增加使得活性炭稳定性降低，活性增强。从表 4.8 还可以看出，随着噻吩类硫化物分子尺寸的增加， ΔE 值逐渐减小，表明分子尺寸越大，活性越强。正是由于大分子硫化物高的活性，使得活性炭更容易和大分子硫化物相互作用，从而活性炭对大分子硫化物的脱除率有所提高。而浓硝酸改性后，活性炭的活性增强，使其更容易和噻吩类硫化物相互作用，从而对硫化物的转移效率有所提高。不过需要指出一点，对于大分子硫化物二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩，改性活性炭对其吸附脱除能力的影响较小，

这主要归因于在吸附转移二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩的过程中, 活性炭的多孔结构是影响其对硫化物脱除效率高低的因素。上述结果进一步表明, 除了活性炭的分子结构性质和硫化物自身的性质是影响硫化物脱除率高低的因素外, 多孔的结构也是影响活性炭对硫化物吸附效果的重要因素, 二者共同影响活性炭对噻吩类硫化物的吸附能力。

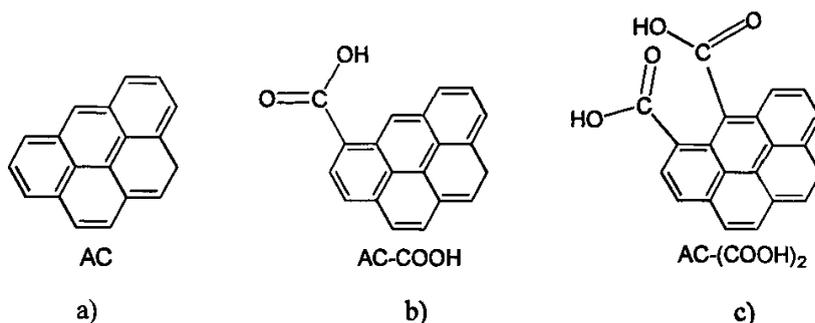


图 4.9 系列活性炭吸附剂的分子结构

Fig. 4.9 Molecular structure of the as-received and modified AC adsorbents

表 4.8 改性前后活性炭和噻吩类硫化物的前线分子轨道能量

Tab. 4.8 Energy of frontier orbital for the AC adsorbents before and after modification and the thiophenic sulfur compounds

	E_{LUMO} / eV	E_{HOMO} / eV	$\Delta E / eV$
AC	-1.5426	-6.0482	4.5056
AC-COOH	-2.2234	-6.3420	4.1186
AC-(COOH) ₂	-2.8866	-6.9445	4.0579
T	1.4437	-8.8545	10.2982
BT	0.5535	-7.8419	8.3954
DBT	0.2216	-7.5022	7.7238
4,6-DMDBT	0.0439	-7.2558	7.2997

通过计算系列活性炭吸附剂与硫化物之间的前线轨道能量差讨论了吸附剂与硫化物之间的作用方式, 系列活性炭和硫化物之间的前线轨道能量差的具体计算结果见表 4.9。根据前线轨道理论^[28], 当分子间相互作用的最高占据轨道与最低空轨道间的能量越接近时, 其相互作用就越强。 ΔE_1 和 ΔE_2 用于判断系列活性炭与硫化物之间相互作用的大小。比较表 4.9 系列活性炭和四种噻吩类硫化物的前线轨道能量差 (ΔE_1 和 ΔE_2)

可知，每一种硫化物与系列活性炭中的一种吸附剂的前线轨道能量差均是 $\Delta E_2 < \Delta E_1$ ，即系列活性炭与油品中的硫化物主要通过噻吩类硫化物的 HOMO 轨道与活性炭的 LUMO 轨道之间发生作用。对比同一吸附剂与不同种类硫化物之间的 ΔE_2 值，发现大分子硫化物与吸附剂之间的前线轨道能量差较小，表明活性炭更容易吸附脱除大分子硫化物。而对比同一种硫化物不同系列活性炭吸附剂的前线轨道能量差 ΔE_2 ，我们发现随着活性炭表面含氧官能团的增加， ΔE_2 逐渐减小，即其与硫化物的作用力增强，从而改性活性炭对硫化物的脱除效率有所提高。系列活性炭与硫化物分子之间的前线轨道能量差为活性炭及改性活性炭对噻吩类硫化物吸附能力的差异提供了一定的理论依据。

表4.9 噻吩类硫化物和改性前后活性炭的前线轨道能量

Tab. 4.9 Orbital energy gap between the thiophenic sulfur compounds and the AC adsorbents

样品	AC		AC-COOH		AC-(COOH) ₂	
	ΔE_1 /eV	ΔE_2 /eV	ΔE_1 /eV	ΔE_2 /eV	ΔE_1 /eV	ΔE_2 /eV
T	7.4919	7.3119	7.7857	6.6311	8.3882	5.9679
BT	6.6017	6.2993	6.8955	5.6185	7.4980	4.9553
DBT	6.2698	5.9596	6.5636	5.2788	7.1661	4.6156
4,6-DMDBT	6.0921	5.7132	6.3859	5.0324	6.9884	4.3692

ΔE_1 噻吩类硫化物的LUMO轨道和系列活性炭的HOMO轨道的能量差；

ΔE_2 系列活性炭的LUMO轨道和噻吩类硫化物的HOMO轨道的能量差

上述分析结果表明，视硫化物的不同，活性炭对硫化物吸附脱除的能力不同，影响其脱除效果的因素也不同。与噻吩临界尺寸相当的微孔数量及活性炭表面羧基、内酯基和醚基含氧酸性官能团的数量是影响噻吩转移的重要因素。AC-120 吸附剂对苯并噻吩显示了较低的吸附能力，而 90 °C 以下浓硝酸改性的活性炭对苯并噻吩的脱除效率提高，表明多孔结构和表面含氧羧基官能团同时影响着活性炭对苯并噻吩的脱除能力。浓硝酸改性后的 AC-30、AC-60 和 AC-90 对二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩的转移效率影响不大，而孔结构被严重破坏的 AC-120 对两种硫化物的吸附能力迅速降低，即多孔结构是影响二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩脱除的重要因素。此外，活性炭的分子结构性质以及硫化物的分子结构和化学性质也是影响活性炭对噻吩类硫化物的吸附能力高低的重要因素。分子前线轨道分析表明系列活性炭与油品中的硫化物主要通过噻吩类硫化物 HOMO 轨道与活性炭的 LUMO 轨道之间发生作用。图 4.12 形象地描述了浓硝酸改性前后活性炭吸附脱除噻吩类硫化物的过程。从图 4.12 可以看出，原始商业椰壳活性

炭通过孔吸附更多的大分子硫化物二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩，而浓硝酸改性后，活性炭的孔结构被调变，表面还产生了一定数量的含氧羧基官能团，活性炭通过这些孔及表面羧基官能团吸附更多的噻吩和苯并噻吩，使得氧化后的活性炭对噻吩和苯并噻吩的脱除率有所提高。

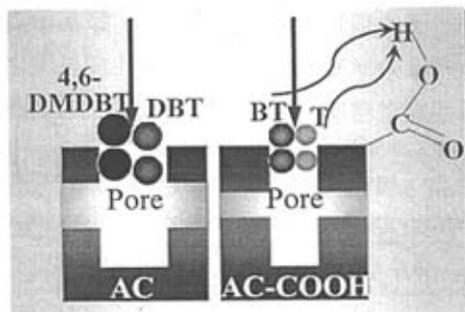


图 4.10 改性前后活性炭吸附转移噻吩类硫化物过程示意图

Fig. 4.10 Schematic chart of adsorption process of the thiophenic sulfur compounds on the as-received and modified AC adsorbents

综上所述，活性炭吸附脱硫机理的探讨为研究者可以有针对性地开发和设计适合硫化物脱除的新型吸附剂提供一定的理论指导。多孔结构是保证吸附剂对硫化物具有较高吸附能力的关键因素，在此基础上，针对硫化物的不同，有效地调变活性炭的孔结构和表面化学性质，从而提高活性炭对硫化物的吸附能力。而系列活性炭及硫化物分子之间的前线轨道能量差的变化为活性炭与硫化物之间作用方式的探讨提供了一定的理论依据。

4.7 本章小结

通过改性剂对活性炭的孔结构和表面化学特征进行调控，研究改性前后活性炭对噻吩类硫化物的吸附能力，探讨改性前后活性炭的吸附脱硫机理，可以得到如下几点结论：

1) 在几种改性剂中，浓硝酸是一种有效的活性炭改性剂。浓硝酸改性温度对活性炭吸附脱硫效果的影响较显著，而硝酸浓度的影响较小。浓硝酸改性可以提高活性炭对小分子硫化物噻吩和苯并噻吩的吸附脱除能力。

2) 浓硝酸氧化可以除去活性炭表面的无机组分，调变活性炭的孔结构和表面羧基含氧官能团的数量。在温和的处理温度下（60℃ 或 90℃），通过浓硝酸改性活性炭在

0.54 nm 尺寸附近产生新微孔, 不过高温处理 (120 °C) 条件下, 浓硝酸的强氧化作用会使活性炭的孔结构严重塌陷, 活性炭的比表面积和孔体积急剧下降。

3) 浓硝酸改性的活性炭对小分子噻吩的吸附脱除能力有所提高可归结于改性活性炭具有与噻吩临界尺寸相当的新微孔且活性炭表面具有丰富的羧基含氧官能团。多孔的结构和丰富的表面含氧羧基官能团影响着活性炭对苯并噻吩的转移效率。而对于二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩, 多孔结构是一个重要的影响因素。

4) 活性炭吸附剂和硫化物主要通过硫化物的最高占据轨道与活性炭的最低空轨道相互作用。随着硫化物分子尺寸和活性炭表面羧基官能团的增加, 它们之间的作用强度增加。

参 考 文 献

- [1] Bae J S, Do D D. Surface diffusion of strongly adsorbing vapors in activated carbon by a differential permeation method[J]. Chem. Eng. Sci., 2003, 58(19): 4403-4415.
- [2] Ania C O, Parra J B, Pis J J. Influence of oxygen-containing functional groups on active carbon adsorption of selected organic compounds[J]. Fuel Process. Technol., 2002, 79(3): 265-271.
- [3] Akmil Başar C, Karagunduz A, Keskinler B, et al. Effect of presence of ions on surface characteristics of surfactant modified powdered activated carbon (PAC) [J]. Appl. Surf. Sci., 2003, 218(1-4): 170-175.
- [4] Aksoylu A E, Faria J L, Pereira M F R. Highly dispersed activated carbon supported platinum catalysts prepared by OMCVD: a comparison with wet impregnated catalysts[J]. Appl. Catal. A: General, 2003, 243(2): 357-365.
- [5] Boehm H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons [J]. Carbon, 1994, 32(5): 759-769.
- [6] 宋燕, 凌立成, 李开喜. 超级活性炭材料的制备和结构及其性能研究进展[J]. 煤炭转化, 2001, 24(2): 27-31.
- [7] Morwski A W, Inagaki M. Application of modified synthetic carbon for adsorption of trihalomethanes from water[J]. Desalination, 1997, 114(1): 23-27.
- [8] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. Pure & Appl. Chem., 1985, 57(4): 603-619.
- [9] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. Pure & Appl. Chem., 1994, 66(8): 1739-1758.
- [10] 路乘风, 崔政斌. 防尘防毒技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

- [11] Biniak S, Szymański G, Siedlewski J, et al. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups[J]. *Carbon*, 1997, 35(12): 1799-1810.
- [12] Jia Y F, Thomas K M. Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in activated carbon[J]. *Langmuir*, 2000, 16(3): 1114-1122.
- [13] Hsieh C T, Teng H S. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions[J]. *Carbon*, 2000, 38(6): 863-869.
- [14] Biniak S, Pakuła M, Szymański G, et al. Effect of activated carbon surface oxygen- and/or nitrogen-containing groups on adsorption of copper(II) ions from aqueous solution[J]. *Langmuir*, 1999, 15(18): 6117-6122.
- [15] Bashkova S, Bagreev A., Bandosz T J. Methyl mercaptan on activated carbons[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, 36 (12), 2777-2782.
- [16] Salame I I, Bandosz T J. Experimental study of water adsorption on activated carbons[J]. *Langmuir*, 1999, 15(2), 587-593.
- [17] Zielke U, Hüttinger K J, Hoffman W P. Surface-oxidized carbon fibers: I. surface structure and chemistry[J]. *Carbon*, 1996, 34(8), 983-998.
- [18] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons[J]. *Carbon*, 1999, 37(9): 1379-1389.
- [19] Zawadzki, J. in *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower P. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1989; vol. 21, p 180.
- [20] Marchon B, Carrazza J, Heinemann H, et al. TDP and XPS studies of O₂, CO₂, and H₂O adsorption on clean polychlystalline graphite[J]. *Carbon*, 1988, 26(4): 507-514.
- [21] Sano Y, Choi K H, Korai Y, et al. Selection and further activation of activated carbons for removal of nitrogen species in gas oil as a pretreatment for its deep hydrodesulfurization[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(3): 644-651.
- [22] 田中荣治. “活性炭における細孔径制御と最適比”, 第32回炭素材料学会料筭会に関する夏期ヒシナー, 1-6.
- [23] 田中荣治. “活性炭”, *エレクトロニク・ヒラミクス*, 1992, 11, 41-46.
- [24] 王淀佐. 浮选剂作用原理及应用[M]. 冶金工业出版社: 北京 1982, 143-159.
- [25] Delley B. From molecules to solids with the DMol³ approach[J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, 113(18): 7756-7764.
- [26] Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy[J]. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1992, 45(23): 13244-13249.
- [27] Becke A D. Multicenter numerical-integration scheme for polyatomic-molecules[J]. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88(4): 2547-2553.
- [28] Fock K, Lowin P O, Pullman B. *Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology*. Academic Press: New York 1964, 513-529.

5 磁性碳包覆铁纳米颗粒的制备及其对噻吩的吸附性能

5.1 前言

在噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩四种噻吩类硫化物中,小分子硫化物噻吩是最稳定、最难脱除的硫化物。前一章的实验结果表明采用表面氧化方法调控活性炭的孔结构和表面化学性质是提高活性炭对小分子硫化物噻吩的吸附能力的一种途径。而提高噻吩脱除率的另一途径是开发具有高吸附能力的新型吸附剂。为此,新型吸附剂的开发成为国内外研究者和石油公司共同关注的课题,且已成为炭材料在燃油脱硫领域应用的一个研究热点课题。

此外,活性炭吸附剂分离和回收难的问题也限制和影响了活性炭在液相吸附脱除燃油中硫化物领域的广泛应用。传统的过滤法虽可分离和回收粉状活性炭吸附剂,但是容易引起筛网堵塞及活性炭的流失。对比传统的过滤法,磁分离是一种简单、高效的分离方法,已经被广泛用于生物化学、分子生物学、微生物学、细胞生物学、分析化学和环境技术等领域^[1]。许多研究者利用磁性粒子加速污泥凝聚^[2]、磁性 CuFe_2O_4 及 $\text{MnO-Fe}_2\text{O}_3$ 粉末去除废水中偶氮染料酸性红^[3,4]和负载聚合物的磁性粒子治理石油污染^[5]。磁性碳包覆金属纳米颗粒 (Carbon-encapsulated metal nanoparticles, 简称为 M@Cs) 作为一种磁性材料,已在磁记录、磁性液体等诸多领域具有广泛的应用前景;其独特的包覆结构更吸引了催化领域研究者的广泛关注,已有研究表明,磁性碳包覆金属纳米颗粒被认为是一种理想的磁性分离催化剂载体^[6-12]。有鉴于此,若磁性易分离的 M@Cs 纳米颗粒能够用于液相燃油吸附脱硫领域,那么,以炭材料作为吸附剂的吸附脱硫技术的前景也将十分乐观。

目前, M@Cs 常见的制备方法有电弧法^[13-18]、离子束法^[19,20]、激光法^[21,22]、催化炭化法^[23-27]和化学气相沉积法等^[28-30]。在众多的制备方法中,催化炭化法由于操作简单、投资费用低、原材料易得等优点,一直被认为是合成碳包覆金属纳米颗粒的有效方法。不过,产品纯度、粒子大小、多孔壳结构的控制和调控及如何在温和操作条件下,采用便宜的碳源大规模生产 M@Cs 都是扩大其应用领域面临的关键问题。

带着如上诸多问题,结合现有研究工作的启发及本人所在课题组过去十几年来,一直从事高性能炭素材料的研究与开发工作,我们开发了以廉价可溶性淀粉为基质制备碳包覆铁纳米颗粒的新方法,寻找了一条可以获得高纯度、尺度均一、且具有完整的核/壳包覆结构的碳包覆铁纳米材料的高效制备途径。以结构表征信息为基础,探讨碳包覆铁纳米颗粒的形成过程;分析碳包覆铁纳米颗粒的孔结构变化和磁学性能,研究其作为

磁性分离吸附剂在吸附脱硫领域的应用的可行性及吸附脱除噻吩的机理。同时开发了一种简单制备碳包覆铁纳米颗粒吸附剂的新途径，即以商业椰壳活性炭为碳源，硝酸铁为金属前驱体，采用催化炭化工艺制备了磁性碳包覆铁纳米颗粒。

5.2 碳包覆铁新型吸附剂的制备

5.2.1 实验装置

制备碳包覆铁纳米颗粒 (Fe@Cs) 新型吸附剂采用的主要实验装置有铁纳米颗粒制备装置 (见图 5.1) 和控温炭化装置 (见图 5.2)。

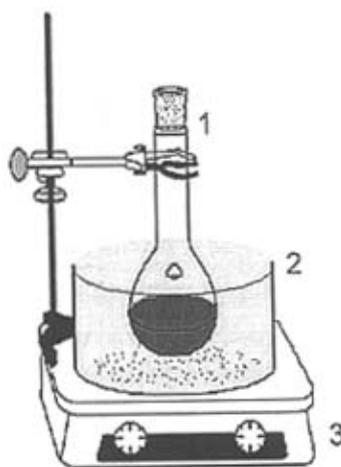


图 5.1 铁纳米颗粒制备装置示意图
(1-反应器, 2-油浴, 3-温控仪)

Fig. 5.1 Schematic chart of apparatus for preparing iron nanoparticles
(1-reactor, 2-oil bath, 3-temperature controller)

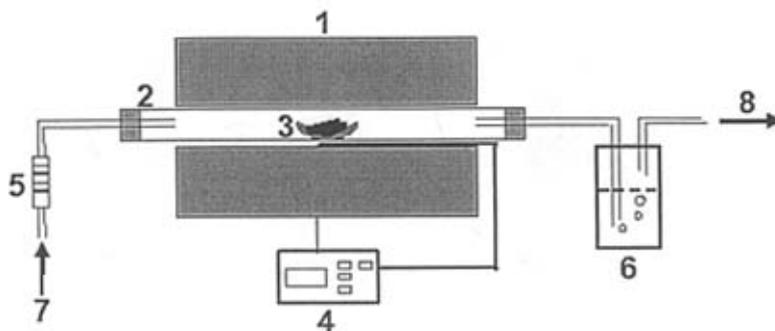


图 5.2 控温炭化装置示意图

(1-管式炉, 2-石英管, 3-石英舟, 4-温控仪, 5-流量计, 6-起泡器, 7-氢气入口, 8-尾气)

Fig. 5.2 Schematic chart of apparatus for controllable carbonization

(1-furnace, 2-quartz tube, 3-quartz boat, 4-temperature controller, 5-flowmeter, 6-bubbler, 7-inlet (hydrogen), 8-outlet)

5.2.2 实验工艺过程

以可溶性淀粉为基质, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为金属前驱体制备了碳包覆铁纳米颗粒, 具体的工艺流程示于图 5.3, 详细过程主要包括以下三个步骤:

1) 铁纳米颗粒的制备

分别称取 0.5 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 0.2 g NaOH 并将其溶解到 20 mL 乙二醇中, 然后在搅拌条件下于 170 ~ 180 °C 油浴中处理 3 h, 得到铁纳米颗粒。

2) 淀粉/铁复合物的制备

称取可溶性淀粉 10 g, 加入 10 mL 去离子水, 搅成糊状。将铁纳米颗粒加入到淀粉糊中 (铁配量, 即铁元素与淀粉质量比, 1 : 144), 经混合搅拌、超声处理 30 min 后, 风干, 然后置于烘箱中, 在 80 °C 下干燥 24 h, 得到淀粉/铁复合物, 研成粉末备用。采用 TG 技术确定淀粉/铁复合物的炭化升温制度。

3) 控温还原炭化

称取 1.0 g 淀粉/铁复合物粉末于石英舟中, 在氢气气氛下 (氢气流率为 30 ~ 40 mL/min), 将淀粉/铁复合物粉末在管式炭化炉内炭化。炭化升温曲线: 以 5 °C/min 由室温升至 300 °C, 恒温 1 h; 然后以 5 °C/min 速度升温至炭化温度 (600、700、800、900 和 1000 °C), 并恒温 4 h, 获得一系列炭化温度下的 Fe@C-T 样品, T 代表最终的炭化温度。自然冷却至室温后得到的黑色粉末状物质, 即为最终产品。将上述产品分别采用 TEM、XRD、氮吸附、FT-IR 和 TG 等技术观测样品的形貌、孔结构和表面化学的性质。

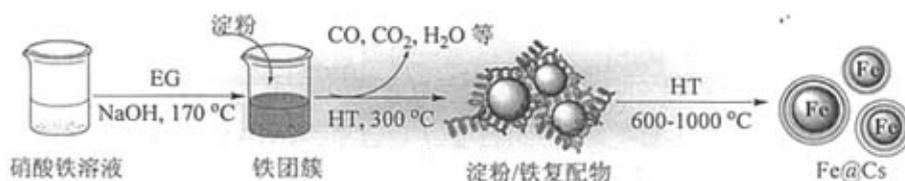


图 5.3 以淀粉为基质制备碳包覆铁纳米颗粒实验工艺流程图

Fig. 5.3 Schematic flow chat for preparation of Fe@Cs based on starch

5.3 实验结果与讨论

5.3.1 淀粉/铁复配物炭化升温制度

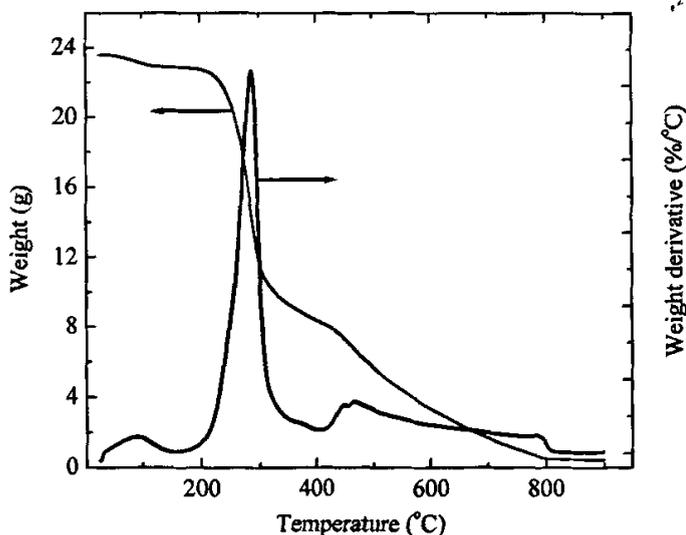


图 5.4 淀粉/铁复配物热失重曲线

Fig. 5.4 TG and DTG curves of the starch/Fe composites

淀粉/铁复配物的热解炭化是一个复杂过程，本节通过热重分析考察了淀粉/铁复配物随热解温度的变化的失重情况，图 5.4 为淀粉/铁复配物的 TG 和 DTG 曲线。从图 5.4 的 DTG 曲线可以看出，淀粉/铁复配物存在三个特征的失重峰。在 100 °C 左右，淀粉/铁复配物开始有一定的失重，这一失重归属于淀粉的物理脱水；当温度达到 200 °C 时，失重加剧，在 285 °C 失重速率达到最大值；高于 300 °C 失重趋于平缓。据文献报道^[31-33]，

淀粉在 300 °C 左右，失重最多，在该温度范围内，淀粉分解出各种小分子化合物（如 H₂O、CO₂、CO 以及含羟基和羰基的低分子有机化合物）和碳活性基（碳活性基随热解温度的升高，经过芳构化形成大分子的碳基材料并完成其炭化过程）。继续增加淀粉热解温度到 460 °C 时，淀粉单元开环，C-O 和 C-C 键断裂成碳活性基，使得淀粉第三个失重峰出现。

通过分析淀粉/铁复配物的 DTG 曲线，结合 Zhang 等^[31]关于淀粉热分解过程的分析，确定了淀粉/铁复配物主要失重温度为 300 °C。淀粉/铁复配物的热解炭化过程进一步证实了上述的结果，因为在 300 °C 左右时，大量挥发性物质凝结在石英管反应器出口处。基于上述的实验结果，确定了淀粉/铁复配物的热解炭化升温制度曲线，具体的升温制度见图 5.5。

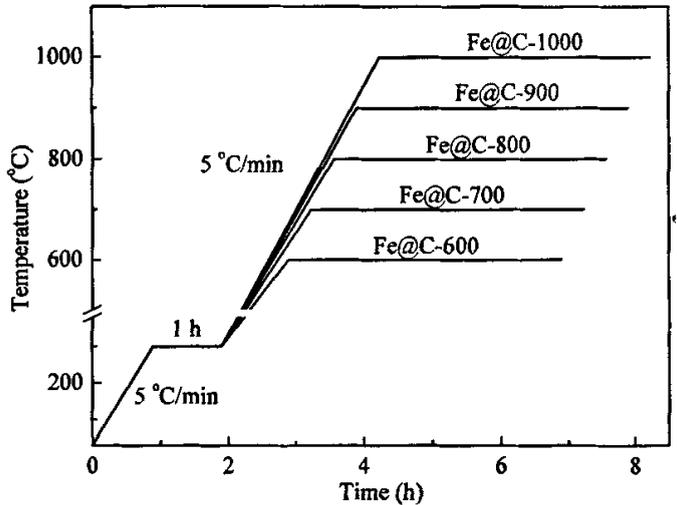


图 5.5 淀粉/铁复配物热解过程示意图

Fig. 5.5 Schematic illustration of the starch/Fe composite pyrolysis

5.3.2 利用 TEM 观察吸附剂的微观形貌

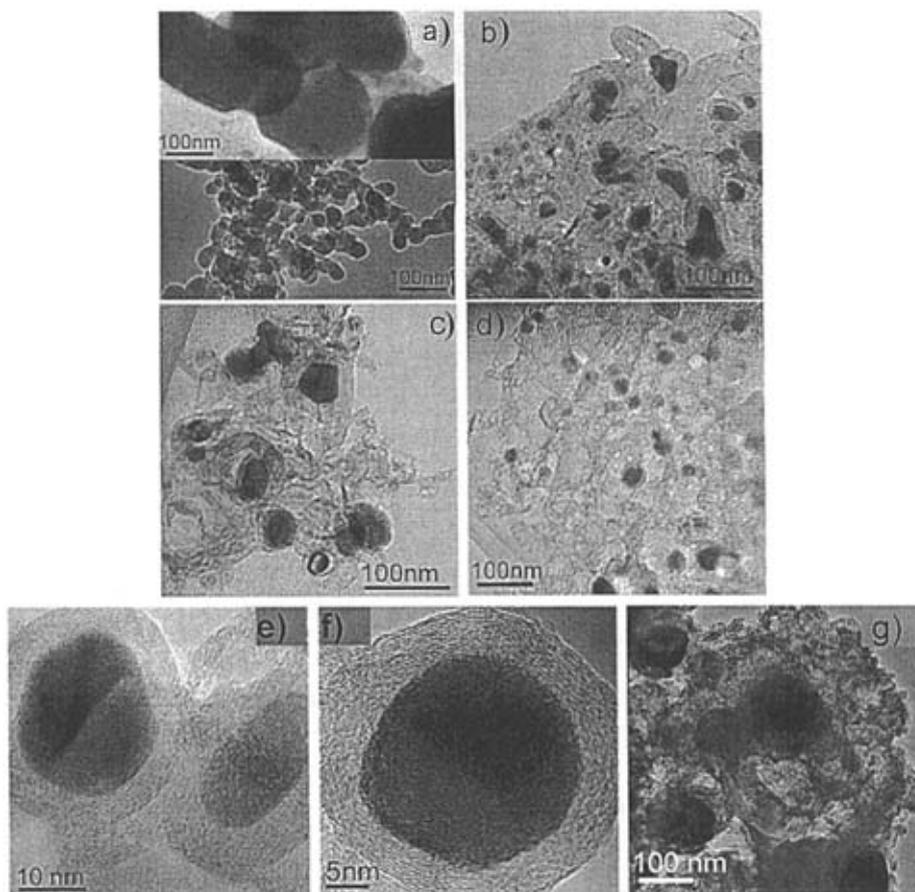


图 5.6 不同炭化温度下获得的 Fe@Cs 样品的 TEM 图片

Fig. 5.6 TEM images of the Fe@Cs samples obtained at different temperatures: a) Fe@C-600; b) Fe@C-700; c) Fe@C-800; d), e), and f) Fe@C-900; g) Fe@C-1000

不同炭化温度下获得的 Fe@Cs 样品的 TEM 图片示于图 5.6。从图 5.6 可以看到，在较低的炭化温度下（600 °C），得不到碳包覆铁纳米材料（见图 5.6a），其中，铁大部分聚集成为大块，尺寸达 300 nm 左右，而碳主要以颗粒形式存在，表明在较低的炭化温度下铁对淀粉的炭化反应不能起到催化作用，热处理过程中铁纳米颗粒相互聚集，而淀粉自身发生热解炭化形成无定形碳颗粒。随着炭化温度升高到 700 °C，铁颗粒尺寸减小至 100 nm 以下且分散较均匀，但形貌差别较大，呈现不规则外形，同时仍伴生大量无定形碳（图 5.6b）；从图 5.6b 也可以看出颗粒已经开始形成金属核/碳壳的包覆结构，包覆碳层部分具有石墨层片结构，但碳层缺陷较多，其厚度在 10~20 nm 之间，表

明在 700 °C 下, 淀粉热解产物已经开始在铁的作用下进行催化石墨化过程。继续升高炭化温度到 800 °C, 产物已经具有明显的包覆结构, 包覆颗粒尺寸分布较均匀介于 30 ~ 70 nm 之间, 形貌上逐渐趋于一致, 呈现出多边形和椭球形, 包覆碳层缺陷减少, 厚度也趋于均匀约为 10 nm (图 5.6c)。当炭化温度达到 900 °C, 深色颗粒状物质的碳包覆铁纳米颗粒呈球形或准球形, 且粒度比较均匀, 粒径分布在 30 ~ 50 nm 之间。颗粒具有较明显的包覆结构 (如图 5.6d-f)。继续升高炭化温度到 1000 °C, 碳包覆铁纳米颗粒聚集变大 (图 5.6g)。

从颗粒的形状和粒径来看, 随着炭化温度的升高, 产物形状趋于球形, 颗粒粒径减小且分布趋于均匀, 说明在温度升高过程中, 纳米粒子发生了相态的变化, 可能经历了准液态过程, 在表面张力的作用下, 使粒子趋于球形。此外这种相态的转变也促进了包覆碳层的生长, 这也是炭化温度影响金属催化活性的一种体现。通过对比不同炭化温度所得到的产物的形态和结构, 选择控制炭化温度在 900 °C 时得到了尺寸均一的碳包覆铁纳米颗粒。

5.3.3 利用 XRD 测定金属和吸附剂的存在状态

图 5.7 给出了不同炭化温度下获得的 Fe@Cs 样品的 XRD 谱图。从图 5.7 可以看出, 不同炭化温度下的产物在 $2\theta=26.0^\circ$ 附近均出现了碳的 (002) 晶面衍射峰, 并且随着炭化终止温度的变化, 该峰的强度略微有些变化。600 °C 和 900 °C 产物在 $2\theta=44.6^\circ$ 、 65.0° 处的两个衍射峰清晰可见, 分别归属于 bcc-Fe 的 (110) (200) 晶面的衍射峰; 700 °C 和 800 °C 产物在 $2\theta=45.0^\circ$ 左右出现连续几个 Fe_3C 的特征峰, 表明 700 °C 和 800 °C 产物中包覆的铁核有两种形式存在, bcc-Fe 和 Fe_3C ; 继续升高炭化温度到 1000 °C, $2\theta=45.0^\circ$ 左右的 Fe_3C 特征峰再次出现。在不同炭化温度获得的样品金属晶相的不同, 间接反映了不同炭化温度条件下反应过程的不同, 结合 TEM 观测结果我们推测: 600 °C 铁和碳不反应, 碳自身热解形成无定形碳, 铁粒子在氢气气氛中被还原成单质铁; 700 °C 左右铁和碳反应形成铁碳共熔体, 经溶解-析出机理, 过饱和的碳原子在共熔体表面析出形成包覆碳层, 内部金属核为 Fe_3C 和 bcc-Fe; 800 °C 反应与 700 °C 类似; 达到 900 °C 时纳米级的 Fe_3C 核可能开始分解^[34], 碳基向外扩散形成了包覆碳层, 金属则留在包覆碳层内部形成单质铁核; 炭化终止温度进一步升高到 1000 °C 时, 基本消失的 Fe_3C 峰再次增强。

此外, 我们采用 Debye-Scherrer 公式估算了碳包覆铁纳米颗粒的 bcc-Fe 和 Fe_3C 核的大小, 通过估算得到包覆的 bcc-Fe 核的大小约为 20 ~ 40 nm, Fe_3C 核的大小约为 30

nm, 不过 700 °C 和 900 °C 获得纳米颗粒的尺寸小于 600 °C 和 1000 °C 获得样品颗粒的尺寸, 符合 TEM 观测结果。

通过以上的讨论可以得出炭化温度是影响碳包覆铁纳米颗粒形貌、尺寸的关键因素之一, 因此在碳包覆铁纳米颗粒的制备过程中需严格控制炭化温度才能有效地制备出理想的碳包覆铁纳米颗粒。

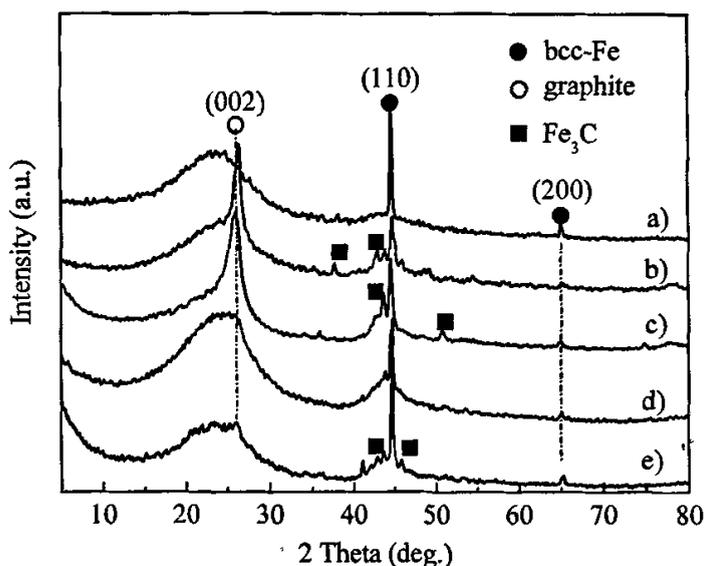


图 5.7 不同温度下获得的 Fe@Cs 样品的 XRD 谱图

Fig. 5.7 XRD patterns of the Fe@Cs samples obtained at different temperatures: a) Fe@C-600; b) Fe@C-700; c) Fe@C-800; d) Fe@C-900; e) Fe@C-1000.

5.3.4 低温氮吸附-脱附等温线

鉴于吸附剂的孔结构和表面化学性质是影响其吸附能力的重要因素, 我们采用 N_2 吸附、FT-IR 和 TG 技术测试了吸附剂的孔结构和表面化学性质。图 5.8 显示了 Fe@Cs 样品的低温氮吸附-脱附等温线。从图 5.8 可以看出, 不同炭化温度下获得的反应产物存在各种各样的滞后环, 表明不同形状的孔存在于 Fe@Cs 样品中。Fe@C-600 和 Fe@C-800 样品的滞后环属于 IUPAC 分类的具有窄狭缝孔的 H4 型; Fe@C-700 和 Fe@C-1000 样品的滞后环是具有狭缝孔的 H3 型; 而 Fe@C-900 样品的滞后环归结于具有墨水瓶或两端开口的细颈广体瓶状孔的 H2 型滞后环^[35,36]。这些不同形状的孔可能为 Fe@Cs 样品对噻吩的不同吸附能力提供有利的证据。此外, 对比不同温度获得的 Fe@C 样品的氮气吸

附量,发现 Fe@C-900 具有较高的氮气吸附量,表明在 900 °C 下获得的 Fe@C-900 样品具有多孔的碳壳结构。

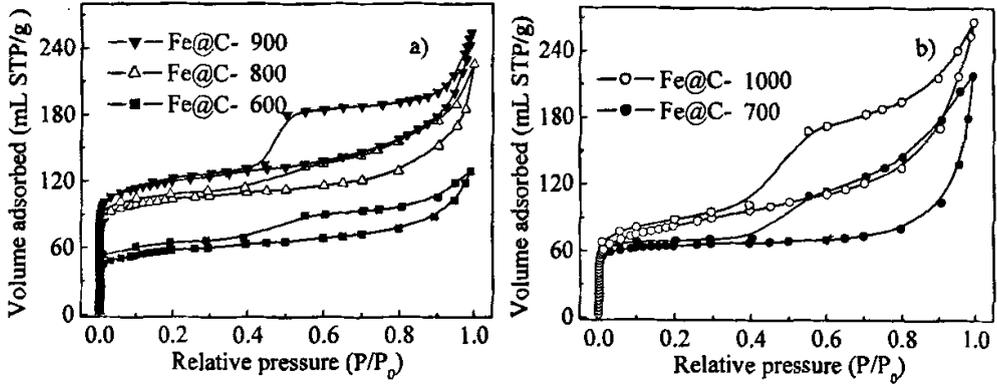


图 5.8 Fe@Cs 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 5.8 N₂ adsorption-desorption isotherms of the Fe@Cs samples: a) Fe@C-600, Fe@C-800, and Fe@C-900; b) Fe@C-700 and Fe@C-1000

5.3.5 比表面积和孔体积

表 5.1 不同温度下获得的 Fe@Cs 样品和商业活性炭的孔结构参数

Tab. 5.1 Pore structure parameters of the as-prepared Fe@Cs samples and the AC sample

样品	S_{BET} / m ² /g	S_{mic} / m ² /g	S_{meso} / m ² /g	V_{total} / cm ³ /g	V_{mic} / cm ³ /g	V_{meso} / cm ³ /g
Fe@C-600	198	112	86	0.183	0.051	0.132
Fe@C-700	222	175	47	0.278	0.080	0.198
Fe@C-800	353	255	98	0.349	0.117	0.232
Fe@C-900	408	278	130	0.338	0.128	0.210
Fe@C-1000	291	110	180	0.393	0.050	0.343
AC	1009	784	225	0.478	0.363	0.115

表 5.1 给出了不同炭化温度下获得的 Fe@Cs 样品的孔结构参数,从表 5.1 可以看出,随着炭化温度的增加, Fe@Cs 样品的比表面积和微孔体积增加,在 900 °C 时,达到最

大值；继续增加炭化温度到 1000 °C，样品的比表面积和微孔体积迅速降低，表明适宜的炭化温度有利于 Fe@Cs 样品多孔碳壳结构的形成，过高的炭化温度会破坏样品的孔结构。

5.3.6 孔分布结果

图 5.9 给出了不同炭化温度下获得的 Fe@Cs 及商业 AC 样品的孔分布结果。从图 5.9 可以看出，商业 AC 样品的孔结构主要是集中在 0.54 ~ 2 nm 尺寸范围的微孔，Fe@Cs 样品除了具有类似的微孔外，还具有一定数量的中孔。此外，除了 Fe@C-700 样品外，其它 Fe@Cs 样品还具有小于 0.54 nm 的微孔，并且 Fe@C-800 和 Fe@C-900 两个样品在这一尺寸范围的微孔更多，而商业 AC 样品不存在此范围的微孔。对比 Fe@C-800 和 Fe@C-900 两个样品，Fe@C-900 样品的微孔以 0.54 nm 为中心，Fe@C-800 样品的微孔以 0.52 nm 为中心。具有 0.54 nm 微孔的 Fe@Cs 样品可能为其对噻吩具有良好的吸附性能提供了有利的支持。

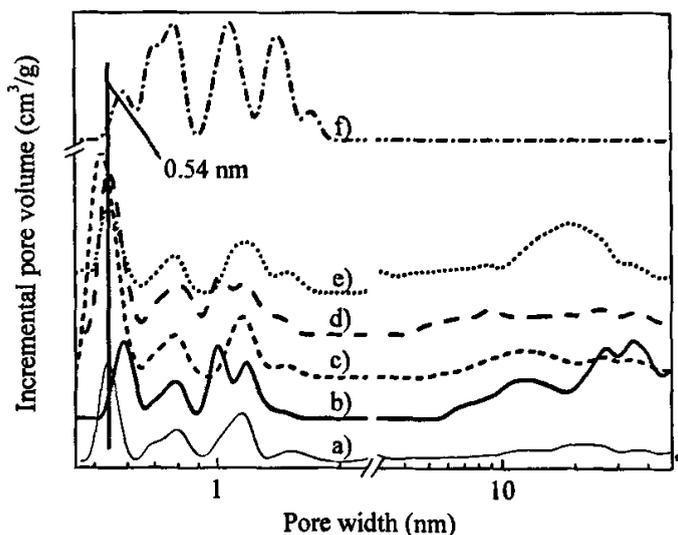


图 5.9 不同炭化温度下获得的 Fe@Cs 样品和商业活性炭的孔分布图

Fig. 5.9 Pore size distributions of the Fe@Cs samples and the commercial AC sample: a) Fe@C-600; b) Fe@C-700; c) Fe@C-800; d) Fe@C-900; e) Fe@C-1000; f) AC

5.3.7 利用 FT-IR 测定吸附剂的表面官能团

本节采用 FT-IR 技术表征了 Fe@Cs 样品的表面化学特征, 以便将 Fe@Cs 样品的性质和其脱硫能力相关联。图 5.10 给出了 Fe@Cs 样品的红外谱图。在红外谱图中, 以 3400 cm^{-1} 为中心的谱带出现在所有的样品中, 应归属于 Fe@Cs 样品表面 O-H、COOH 和化学吸附水的 O-H 的伸缩振动^[37]。

在 2000 cm^{-1} 波数以下, $950\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 的宽带出现在所有的样品中, 它归属于具有醚链结构的氧化物的对称伸缩振动、醇中 C-O 的伸缩振动以及 O-H 的弯曲振动^[38]。在 $1300\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 波段中, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下的样品具有更多谱带峰, 源于淀粉残留物的伸缩振动。继续升高温度到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 甚至更高, 淀粉残留物的伸缩振动峰消失, 转变成在 1635 cm^{-1} 附近的谱峰, 该谱峰归属于在石墨层中存在于醌中或具有离子自由基结构的高度共轭的羰基^[39]。对比商业 AC 的红外谱图, 我们发现 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上获得的 Fe@Cs 样品具有和商业椰壳活性炭类似的表面化学性质, 而 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 获得的 Fe@Cs 样品具有更多的含氧官能团。

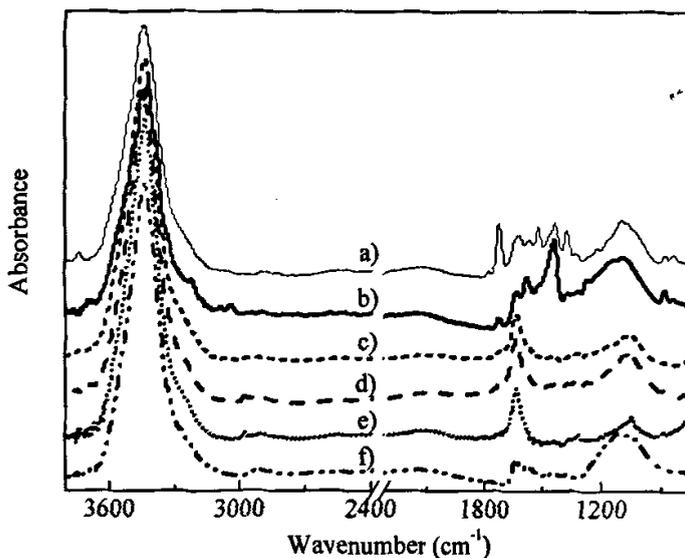


图 5.10 Fe@Cs 样品和商业活性炭的 FT-IR 谱图

Fig. 5.10 FT-IR spectra of the Fe@Cs samples and commercial AC sample: a) Fe@C-600; b) Fe@C-700; c) Fe@C-800; d) Fe@C-900; e) Fe@C-1000; f) AC

5.3.8 利用 TG 测定吸附剂的表面官能团

不同炭化温度下获得的 Fe@Cs 样品的 DTG 曲线示于图 5.11。从图 5.11 可以看出，不同炭化温度获得的 Fe@Cs 样品的 DTG 不同。在 600 °C 和 700 °C 获得的 Fe@Cs 样品在 70 ~ 120 °C 存在一个水的脱附峰，继续升高炭化温度，Fe@Cs 样品水的脱附峰消失。在 600 ~ 800 °C 范围内，归属于碳表面的羰基、酞基、酚基和喹啉基官能团的 CO 脱附峰的强度随着炭化温度的增加逐渐减弱^[40-44]，样品表面含氧官能团数量减少。当炭化温度到达 1000 °C 时，CO 的脱附峰完全消失，样品表面不存在含氧官能团。

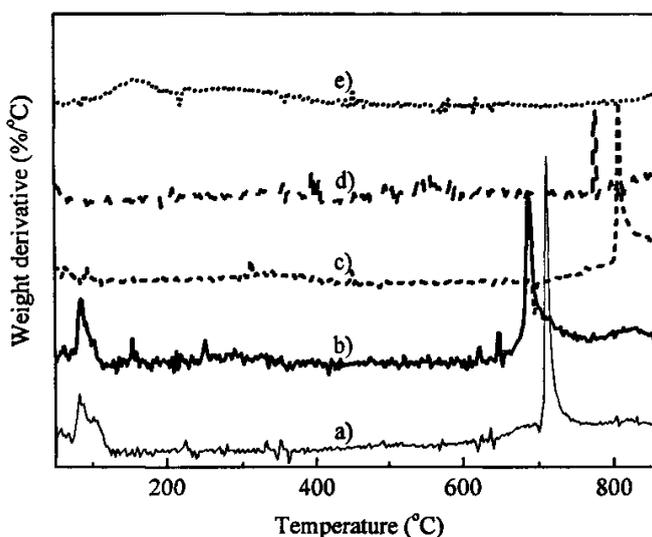


图 5.11 Fe@Cs 样品的 DTG 曲线

Fig. 5.11 DTG curves of the Fe@Cs samples: a) Fe@C-600; b) Fe@C-700; c) Fe@C-800; d) Fe@C-900; e) Fe@C-1000

5.3.9 碳包覆铁纳米颗粒脱除噻吩的性能

图 5.12 给出了不同炭化温度下获得的 Fe@Cs 和活性炭样品对燃油中小分子硫化物噻吩 (660 $\mu\text{gS/g}$) 的吸附能力。由图 5.12 可以看出，除了 Fe@C-600 样品，其它 Fe@Cs 样品均显示了较高的吸附脱除噻吩的能力，且 Fe@C-900 样品对噻吩的吸附能力最高，它能够脱除大约 0.1032 mmol/g 的噻吩。与具有高比表面积和孔体积的商业活性炭相比，Fe@C-900 样品的吸附能力是商业活性炭吸附能力的两倍，噻吩的脱除率也从商业活性炭的 21% 提高到 Fe@C-900 的 45%。上述结果表明 Fe@C-900 样品在液相吸附脱除燃油中噻吩硫化物方面具有一定的潜力。与商业活性炭对噻吩的吸附能力对比，不同炭化温

度下获得的 Fe@Cs 样品显示了不同的吸附能力, 其主要原因与其形成的碳壳的孔结构和表面化学性质有关。Fe@C-600 样品虽形成了与噻吩分子临界尺寸相当的孔结构, 但是较小的比表面积和孔体积抵消了与噻吩临界尺寸相当的微孔的促进作用。与 Fe@C-600 样品相比, Fe@C-700 样品的比表面积和孔体积增加, 虽然该样品没有产生与噻吩大小相当的孔结构, 但是由于淀粉本身是高分子聚合物, 经过热解炭化处理后, 其表面仍然残留大量的含氧官能团, 这些含氧官能团能增加其对噻吩的吸附脱除能力。继续升高炭化温度到 800 °C, Fe@C-800 样品的比表面积和孔体积增加且在 0.54 nm 尺寸附近产生一定数量的微孔, 使得其对噻吩的吸附能力增加。当炭化温度增加到 900 °C, 样品的比表面积增至最大且产生了更多的以 0.54 nm 为中心的微孔, 其对噻吩的吸附能力达到最大。当炭化温度升高到 1000 °C, 样品的比表面积和孔体积降低, 其对噻吩的吸附能力随之降低。

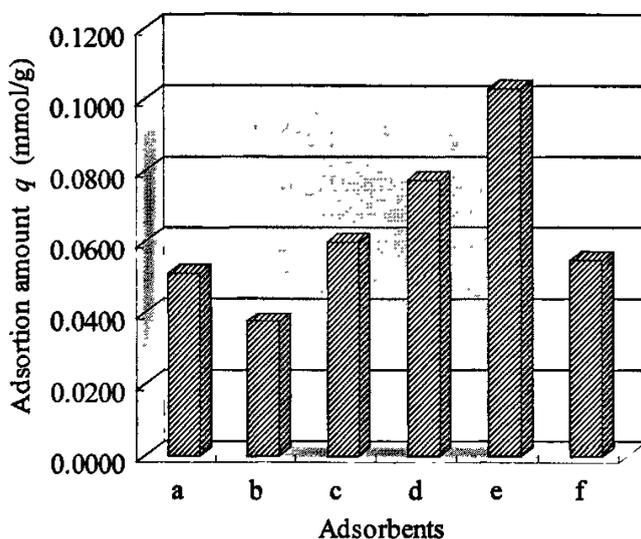


图 5.12 Fe@Cs 样品和商业活性炭吸附能力的对比

Fig. 5.12 Adsorptive capability of the Fe@Cs samples and the AC sample for T molecule; a) AC; b) Fe@C-600; c) Fe@C-700; d) Fe@C-800; e) Fe@C-900; f) Fe@C-1000

5.4 Fe@C 作为磁分离吸附剂的测试

上面的研究结果显示, 900 °C 获得的 Fe@C-900 样品具有相对完美、均一、良好的形貌和多孔壳结构, 并对噻吩具有较高的吸附能力。本节测定了 Fe@C-900 纳米颗粒在室温下的磁滞回线, 具体结果见图 5.13。从图 5.13 可以看出, 碳包覆铁纳米颗粒显示出

独特的磁学性能：饱和磁化强度（Saturation magnetization, M_s ）为 3.33 emu/g，剩余磁化强度（Remanent magnetization, M_r ）为 0.37 emu/g，矫顽力（Coercive force, H_c ）为 284 Oe。此外，磁性质可以通过剩磁比（ M_r/M_s ）来表征^[45]，产物的 $M_r/M_s = 0.11$ ，这个低的剩磁比（ < 0.25 ）表明所得的碳包覆铁纳米颗粒在室温下显示出超顺磁性。碳包覆铁纳米颗粒吸附剂的磁分离通过如下过程来定性检测，示意过程见图 5.14 所示。首先，将碳包覆铁纳米颗粒分散在包括噻吩的模拟油溶液中（图 5.14a），接着，在容器的底部放置一块矩形磁铁，黑色的碳包覆铁纳米颗粒即被磁铁吸附到瓶底上（如图 5.14b 所示），随着时间的延长，Fe@C-900 吸附剂聚集在容器的底部且呈磁铁的形状（如图 5.14c 所示）；图 5.14d 给出了实验过程中所用磁铁的形状。本实验表明，Fe@Cs 磁性纳米颗粒吸附剂具有超顺磁性，在外加磁场的作用下很容易从液相燃油中得以分离和回收。

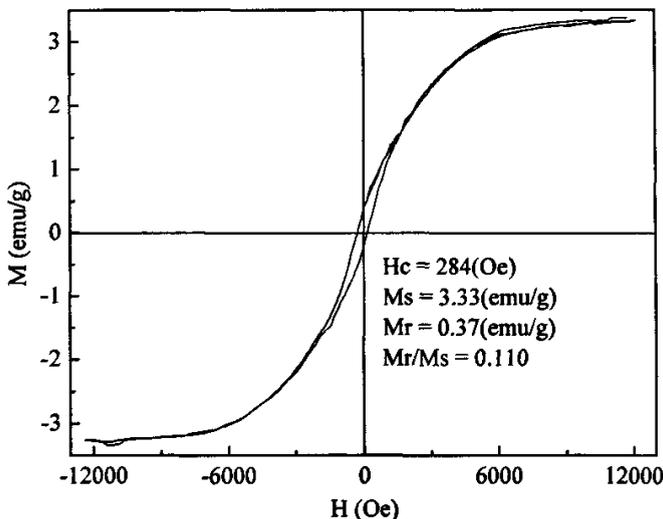


图 5.13 Fe@C-900 在 25 °C 测定的磁滞回线

Fig. 5.13 Hysteresis loop of the Fe@C-900 sample tested at 25 °C

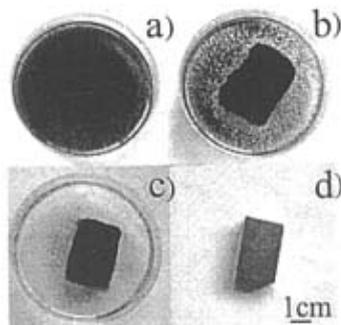


图 5.14 Fe@C 作为磁性分离材料的示意图. a), b) 和 c) 磁分离过程; d) 矩形磁铁

Fig. 5.14 Schematic chart of the Fe@Cs as magnetically separable materials
a), b), and c) magnetic separation process; d) magnet

5.5 Fe@C 的形成和吸附机理

5.5.1 形成机理

碳包覆铁纳米颗粒形成机理的研究有助于清楚地认识纳米颗粒的生长机理, 以便在制备过程中有目的地控制其结构, 由此实现其对燃油中硫化物具有较高的吸附能力。本节通过对淀粉基质的结构和炭化过程的分析, 初步探讨了碳包覆铁纳米颗粒的形成机理。

在淀粉/铁复配物的热解炭化过程中, 水溶性淀粉起到了双重的作用, 一方面作为碳包覆纳米颗粒的碳源, 另一方面, 具有链状螺旋结构的淀粉可将铁纳米粒子缠绕, 从而将铁纳米粒子隔绝开, 使其对铁纳米粒子起到了稳定剂的作用, 避免了炭化过程中铁粒子的聚集。300 °C 恒温 1 h 使淀粉热解得到的小分子物质充分挥发, 同时使淀粉热解得到的碳基与铁粒子连接; 随着炭化温度的升高, 碳基中少量残留氧以各种小分子形式挥发, 到达 700 °C 左右, 铁与碳质熔合形成铁-碳共熔体; 在 700 ~ 800 °C 范围, 铁-碳共熔体中溶解的过饱和的碳质逐步在共熔体表面析出、沉淀形成碳包覆层, 内部铁核仍以 Fe₃C 形式存在; 温度升至 900 °C, 内部的 Fe₃C 核开始分解成为铁单质和碳质, 碳质向外扩散在单质铁表面形成碳包覆层, 最终形成了碳包覆铁纳米颗粒; 当炭化温度增加到 1000 °C, 更多的物质以小分子形式挥发出去, 部分铁纳米粒子从碳壳中脱落积聚, 导致铁纳米粒子部分变大。热解过程主要发生的反应可用式 5.1 表示:



结合淀粉/铁复配物的热解过程及不同炭化温度获得的 Fe@Cs 纳米颗粒的表征结果,参考 Herring 等人^[46]提出的以纤维素为基质制备空心碳球的机理,本文提出了 Fe@Cs 纳米颗粒的形成机理如图 5.15 所示。

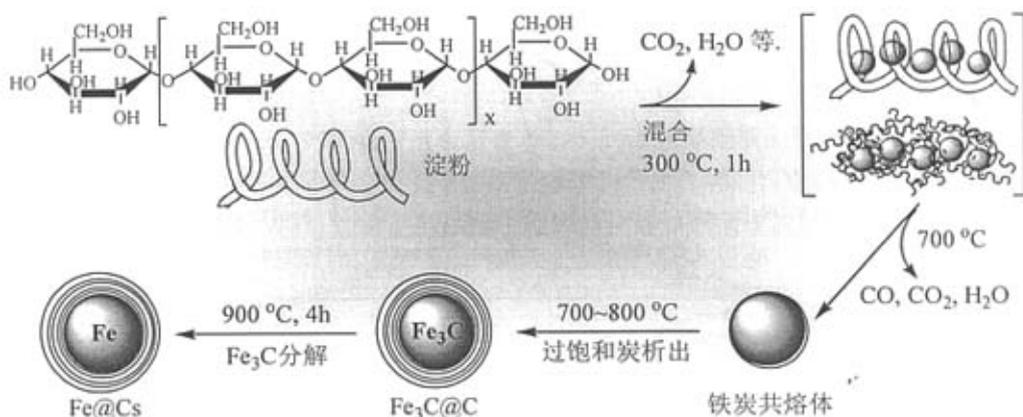


图 5.15 淀粉为基质制备 Fe@Cs 纳米颗粒的形成过程示意图

Fig. 5.15 Schematic illustration of preparation of Fe@Cs based on starch

5.5.2 吸附机理

上述结果显示,具有铁核/多孔壳结构的Fe@Cs纳米颗粒在液相吸附脱除燃油中噻吩硫化物中具有一定的潜在优势,那么为什么这种独特结构的Fe@Cs显示了较好的吸附性能?本节通过分析Fe@Cs样品的孔结构和表面化学性质的变化,结合影响噻吩转移效率的主要因素(与噻吩临界尺寸相当的微孔和丰富表面化学官能团),探讨Fe@Cs的吸附脱硫机理。

5.3.7节的结果已经显示,具有较高吸附能力的Fe@C-900和活性炭的表面化学性质基本相似。Fe@C-900对噻吩具有高的吸附能力可归因于该纳米颗粒吸附剂具有与噻吩的临界尺寸的微孔,这一以0.54 nm为中心的孔结构为噻吩的高效脱除提供了可能。上述推测的结果也是将第四章的孔吸附结构模型加以推广和使用的实例。此外,Fe@C-900存在的滞后曲线归结为H2型滞后曲线,该滞后曲线的孔随其深度而变化,常常是固体表面的开口较狭小,而深入到固体内部孔变大,也可能是两端开口小,中间大的孔,即墨水水瓶或两端开口的细颈广体瓶状的孔结构,上述孔结构形状示于图5.16。Fe@C-900样品的小口使得吸附剂对噻吩有较强的捕捉能力,而肚大可以容纳更多被吸附的噻吩,从而

Fe@C-900具有较好的吸附转移噻吩能力。有关孔形状对噻吩硫化物脱除能力的影响,进一步的研究仍在进行中。

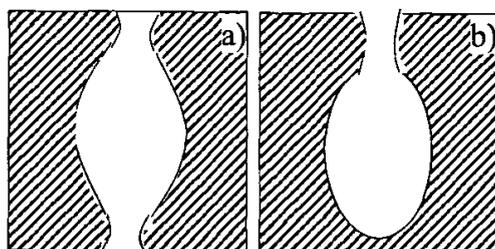


图5.16 Fe@C-900吸附剂的孔形状: a) 细颈广体瓶; b) 墨水瓶

Fig. 5.16 Possible pore structure of the Fe@C-900 sample

此外,吸附剂表面含氧酸性官能团的数量也是影响其对燃油中小分子噻吩硫化物吸附能力的一个重要因素,但是在吸附脱除噻吩的过程中,Fe@C-900样品的表面化学性质没有显示一定的优势。有关调控或活化Fe@C-900样品的表面化学性质,仍有许多工作需要进一步进行,以便进一步提高其对噻吩的吸附脱除能力,同时需要进一步评估该吸附剂脱除其它噻吩类硫化物的能力,拓宽磁性碳包覆铁纳米颗粒在燃油脱硫领域应用的可行性。如果其表面的化学特征能够满足噻吩脱除所需要的环境,那么Fe@C-900作为磁性分离吸附剂分离燃油中小分子噻吩硫化物的前景将十分乐观。

5.6 一个简单的合成新型核壳吸附剂的方法

粉末活性炭具有吸附速度快、价格低廉的优点,但其在实际应用中存在分离困难的问题。而磁性吸附剂具有较好的吸附和分离效果,但因其存在制备工艺过程复杂等问题,从而限制了其在环境领域中的应用。为此,如果把磁性物质与粉末活性炭复合在一起制成磁性吸附剂,既可解决粉末炭的分离难又能解决磁性物质由于制备工艺复杂导致制备费用高的问题。因此,源于活性炭的磁性吸附剂的制备及应用成为国内外研究的热点。国内外研究人员也采用不同的方法制备了各种磁性活性炭^[47-49]。有鉴于此,我们以活性炭为碳源制备磁性活性炭包覆铁纳米颗粒核/壳吸附剂。

5.6.1 实验方法

5.6.1.1 前驱体的制备

前驱体的制备过程如下:首先,用分析天平称取一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 固体于两个磨口瓶中,再分别加入少量的水,获得硝酸铁溶液;然后按照一定的铁炭比(铁炭质

量比 1 : 19) 将活性炭和 AC-120 分别加入到两个磨口瓶中, 浸渍, 超声 (30 min), 密封一晚, 风干备用。

5.6.1.2 吸附剂的制备

称取 1.0 g 上述前驱体粉末于石英舟中, 在氢气气氛下(氢气流率为 30~40 mL/min), 将上述样品在管式炭化炉内炭化。炭化升温曲线: 以 5 °C/min 速度由室温升至 300 °C, 恒温 1 h; 然后以 5 °C/min 速度升温至 900 °C, 并恒温 4 h, 获得 Fe@AC。整个炭化过程保持氢气气氛, 氢气流率为 30~40 mL/min。自然冷却至室温后得到的黑色粉末状物质, 即为最终产品。将上述产品分别采用 TEM、XRD、N₂ 吸附等技术观测样品的形貌、结构特征。

5.6.2 结果与讨论

5.6.2.1 利用 TEM 观察吸附剂的微观形貌

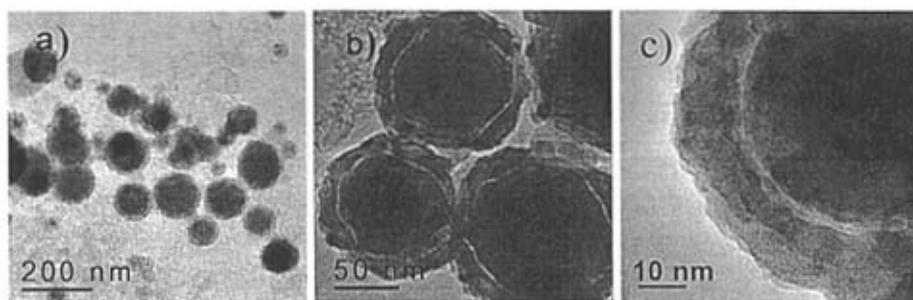


图 5.17 以未改性活性炭作为碳源获得的 Fe@AC 样品的 TEM 照片

Fig. 5.17 TEM images of the Fe@AC samples obtained with the as-received AC sample as carbon source

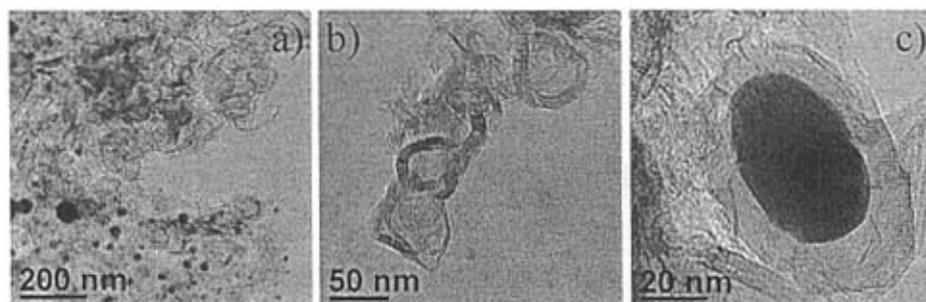


图 5.18 以 AC-120 作为碳源获得的样品的 TEM 照片

Fig. 5.18 TEM images of the samples obtained with the AC-120 sample as carbon source

图 5.17 和 5.18 分别给出了以活性炭和 AC-120 为碳源获得的产品的 TEM 照片。对比两个样品的 TEM 照片，可以看出，两种碳源获得的碳包覆铁形貌完全不同，以未改性活性炭作为碳源获得的碳包覆铁纳米颗粒呈球形或准球形，且粒度比较均匀，粒径分布在 60~100 nm 之间，颗粒具有较明显的包覆结构（图 5.17）。而采用 AC-120 为碳源获得的产品的结构为碳带和部分包覆的铁纳米颗粒（图 5.18）。此外，以活性炭为碳源获得的碳包覆铁纳米颗粒产品的形貌是完全不同于以淀粉为碳源获得的 Fe@Cs 产品的形貌。TEM 和 HRTEM 结果显示以活性炭为碳源获得的碳包覆铁纳米颗粒的壳层主要是无定形碳，这可能由于活性炭自身的无定形结构，即使在高温情况下也难于转变为石墨化结构的碳包覆壳层。不过金属的存在依然促进了核壳碳包覆铁纳米颗粒的形成。碳包覆铁纳米颗粒的磁性测试显示，以活性炭为碳源获得的碳包覆铁纳米颗粒吸附剂具有一定的磁性能。

5.6.2.2 利用 XRD 测定金属和吸附剂的存在状态

本节测试了以未改性活性炭为碳源获得的碳包覆铁纳米颗粒的金属存在形式，结果见图 5.19。从图 5.19 可以看出，在 $2\theta=26.0^\circ$ 附近均出现了碳的 (002) 晶面衍射峰，该衍射峰显示为驼峰状态，这是无定形碳的特征。碳包覆纳米颗粒在 $2\theta=44.6^\circ$ 、 65.0° 处的两个衍射峰清晰可见，分别归属于 bcc-Fe 的 (110) 和 (200) 晶面的衍射；另外产物在 $2\theta=45.0^\circ$ 出现了 Fe_3C 的特征峰。

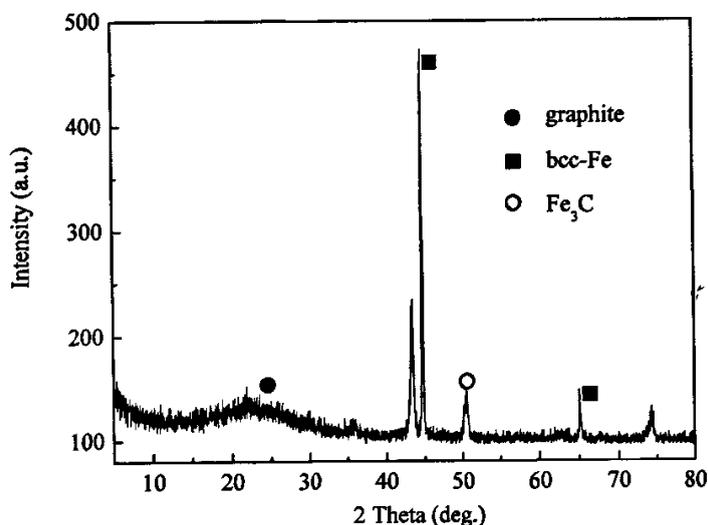


图 5.19 以活性炭为碳源制得的 Fe@AC 样品的 XRD 图

Fig. 5.19 XRD images of the Fe@AC samples obtained with as-received AC sample as carbon source

此外，我们用 Debye-Scherrer 公式估算了包覆 bcc-Fe 和 Fe₃C 核的大小，通过估算得到包覆的 bcc-Fe 核的大小为 85 nm 左右，Fe₃C 核的大小约为 30 nm，基本符合 TEM 观测结果。

5.6.2.3 低温氮吸附-脱附等温线

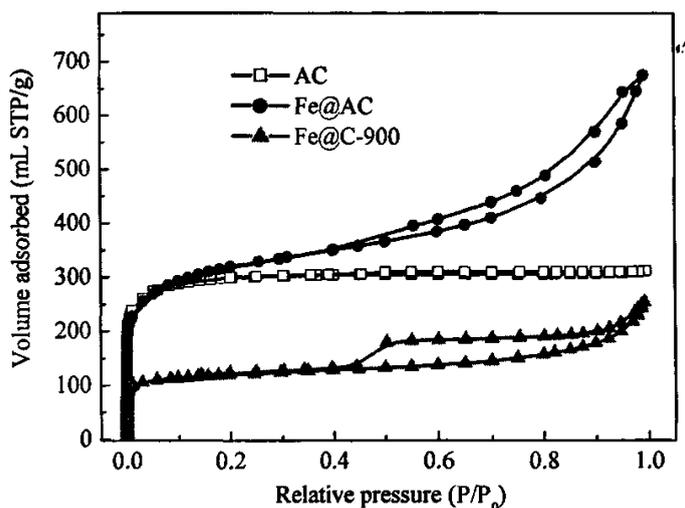


图 5.20 活性炭、Fe@AC 及 Fe@C-900 样品的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig. 5.20 N₂ adsorption-desorption isotherms of the AC, Fe@AC and Fe@C-900 samples

图 5.20 给出了以活性炭为碳源获得的 Fe@AC、原料活性炭及以淀粉为碳源获得的 Fe@C-900 样品的低温氮吸附-脱附等温线。从图 5.20 可以看出，与原料活性炭相比，Fe@AC 样品存在明显的滞后环^[35,36]，从滞后曲线的形状推测该滞后环属于具有狭缝孔的 H3 型。图 5.20 也显示了在相对压力大于 0.1 时，Fe@AC 的氮气吸附量明显增加且高于原料活性炭和 Fe@C-900 样品的氮气吸附量。上述结果表明以活性炭为碳源获得的 Fe@AC 样品具有一定数量的中孔。

5.6.2.4 比表面积和孔体积

表 5.2 给出了以活性炭为碳源获得的 Fe@AC、原料活性炭及以淀粉为碳源获得的 Fe@C-900 样品的孔结构参数。从表 5.2 可以看出，对比原料活性炭的孔结构参数，Fe@AC 样品的比表面积和中孔体积增加，微孔体积减少，其结构参数值也均高于 Fe@C-900 样品。

表 5.2 活性炭、Fe@AC 及 Fe@C-900 样品的孔结构参数

Tab. 5.2 Pore structure parameters of the AC、Fe@AC and Fe@C-900 samples

样品	S_{BET} / m^2/g	S_{mic} / m^2/g	S_{meso} / m^2/g	V_{total} / cm^3/g	V_{mic} / cm^3/g	V_{meso} / cm^3/g
AC	1009	784	225	0.478	0.363	0.115
Fe@AC	1109	559	550	0.478	0.252	0.226
Fe@C-900	408	278	130	0.338	0.128	0.210

5.6.2.5 孔分布结果

图 5.21 给出了以活性炭为碳源获得的 Fe@AC、原料活性炭及以淀粉为碳源获得的 Fe@C-900 样品的孔分布结果。从图 5.21 可以看出,原料活性炭的孔分布主要集中在 0.66 ~ 1.63 nm 范围内,且存在以 0.6 nm 为中心的少量微孔,以其为原料获得的 Fe@AC 样品除了具有与原料活性炭相似的孔结构外,还具有一定数量的中孔和大孔,并且在 0.66 nm 以下的微孔逐渐向低尺寸漂移,产生了以 0.54 nm 为中心的新微孔,这一尺寸范围的微孔可能为噻吩的脱除提供了一定的有利条件。对比 Fe@AC 和 Fe@C-900 样品发现两种碳包覆铁纳米颗粒的孔结构相似,即具有以 0.54 nm 为中心的新微孔和一定数量的中孔,不过 Fe@AC 的孔结构比 Fe@C-900 样品的孔结构发达。

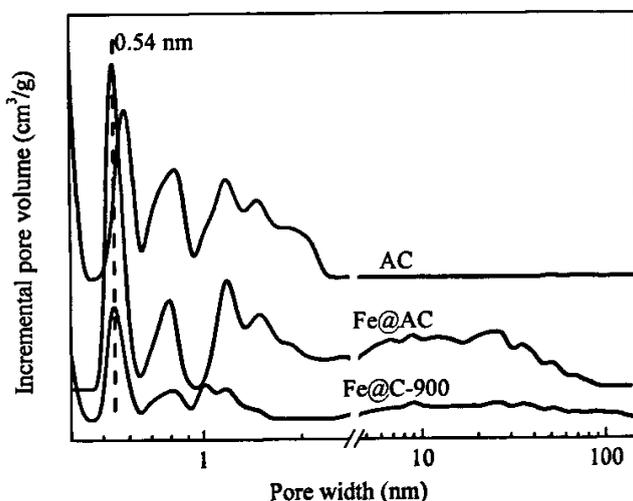


图 5.21 活性炭、Fe@AC 及 Fe@C-900 样品的孔分布图

Fig. 5.21 Pore size distributions of the AC、Fe@AC and Fe@C-900 samples

5.6.2.6 吸附剂脱除噻吩的性能

本节测试了以未改性商业活性炭为碳源,采用催化炭化工艺获得的磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂对燃油中小分子硫化物噻吩的吸附能力,具体的结果见表 5.3,由表 5.3 可以看出,在相同的吸附条件下,Fe@AC 对噻吩的吸附能力为 0.0422 mmol/g,对比原料商业活性炭,吸附能力提高了近 36%。通过分析这两个样品的孔结构和表面化学特征,我们知道,900 °C 高温获得的碳包覆铁纳米颗粒的表面特征和原始商业活性炭比较相似,也就是说高温处理后的碳包覆铁纳米颗粒的孔结构影响着其对噻吩的吸附能力。此外,以活性炭为碳源获得的碳包覆铁纳米颗粒对噻吩的吸附能力低于 Fe@C-900 吸附剂脱除噻吩的结果。这可能是由于利用活性炭为碳源获得的样品的孔结构为狭缝型孔,而 Fe@C-900 吸附剂的孔为墨水瓶或两端开口的细颈广体瓶状的孔结构,Fe@C-900 样品这种肚大口小形状的孔道结构,可能导致该吸附剂对噻吩有较强的捕捉和高的噻吩容纳能力,从而 Fe@C-900 比 Fe@AC 吸附剂对噻吩具有更好的吸附能力。虽然以活性炭为碳源获得的碳包覆铁纳米颗粒对噻吩的吸附能力与以淀粉为碳源获得的碳包覆铁纳米颗粒吸附剂对噻吩的吸附能力存在一定的差距,但它解决了粉末活性炭分离难的问题也解决磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂由于制备工艺复杂导致的制备费用高的问题。碳包覆铁纳米颗粒类似于把磁性物质与粉末活性炭复合在一起制成磁性活性炭,如果该过程能够有效地调控,前景将十分乐观。炭化条件的优化还需进一步进行,使得以活性炭为碳源获得的磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂具有更高、更好的吸附脱除燃油中噻吩及其它噻吩类硫化物的能力。

表 5.3 Fe@AC, 活性炭和 Fe@C-900 对噻吩的吸附性能¹⁾

Tab. 5.3 Adsorptive capability of Fe@AC, AC, and Fe@C-900 samples for removal of T molecule

吸附剂	吸附量 q / mmol/g
AC	0.0311
Fe@AC	0.0422
Fe@C-900	0.0471

¹⁾ C₀: T, 400 μgS/g; 吸附条件: 室温; 吸附时间, 3 h; A/O, 0.09 g/g

5.6.2.7 吸附剂的形成机理

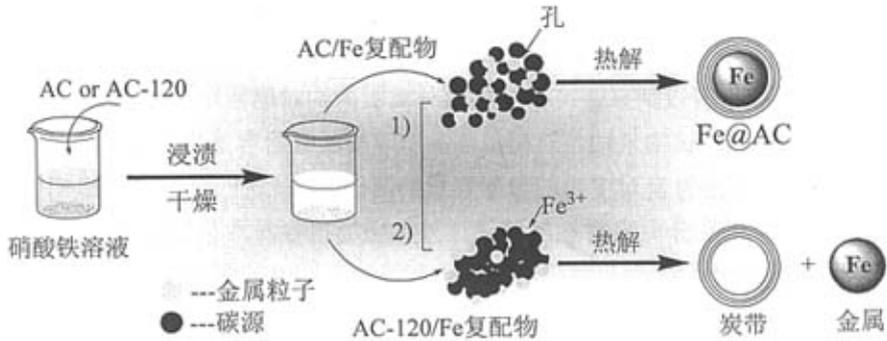


图 5.22 Fe@AC 的形成机理：1) AC；2) AC-120

Fig. 5.22 Mechanism of Fe@AC formation using 1) AC and 2) AC-120 as carbon sources

为什么以不同孔结构的活性炭为碳源获得的产品形貌有所差别？本节通过分析活性炭和 AC-120 两种碳源的孔结构特征（见表 4.5），探索了以活性炭和 AC-120 为碳源获得的碳包覆铁纳米颗粒吸附剂的形成机理。当以具有丰富孔结构的活性炭作为碳源时，活性炭的孔道为铁离子或者纳米离子提供了空间，在炭化过程中存在于活性炭孔道内部的纳米离子催化周围的无定形碳形成准核壳结构的产品。当采用具有少量孔道 AC-120 为碳源时，仅有少量的纳米离子存在于碳源的孔道内，更多的铁离子则吸附在碳源的表面，在炭化过程中，吸附在碳源表面的金属仅能催化周围的无定形碳形成炭带，而少量存在于 AC-120 孔道内的金属催化包围金属的无定形碳形成碳包覆铁纳米颗粒。图 5.22 描述了碳包覆铁纳米颗粒的形成过程及以活性炭和 AC-120 作为碳源形成碳包覆铁纳米颗粒的机理。

5.7 本章小结

通过控温热解炭化工艺，开发并制备了易于脱除高稳定性噻吩的新型易分离的磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂，得到如下几点结论：

1) 以淀粉为基质，硝酸铁为金属前驱体制备的碳包覆铁纳米颗粒具有核壳多孔结构，该纳米颗粒呈球形或准球形，粒度比较均一，约 30~50 nm，碳包覆铁纳米颗粒在室温下显示超顺磁性。

2) 采用 TEM、XRD、氮气吸附、FT-IR、TG 和 VSM 等多种表征手段对产物碳包覆铁纳米颗粒的形态、结构和表面化学等性质进行了表征。结果发现，炭化温度是影响产品的形貌、孔结构和表面化学特征的关键因素。在本文制备工艺过程中，获得多孔核壳、形貌完美的碳包覆铁纳米颗粒的最佳炭化温度为 900 °C，具体的升温曲线为：以 5

°C/min 的速率从室温升至 300 °C 并恒温 1 h, 然后以 5 °C/min 的速率从 300 °C 升至 900 °C 并恒温 4 h。

3) 研究了碳包覆铁纳米颗粒作为磁性分离吸附剂对燃油中小分子硫化物噻吩的吸附能力。结果发现, 该纳米颗粒对模拟油品中噻吩的吸附容量为 0.1032 mmol/g, 几乎为相同吸附条件下活性炭对噻吩的吸附容量的两倍。与传统的过滤分离法相比, 碳包覆铁纳米颗粒作为磁性分离吸附剂能够通过外加磁场很容易地从模拟油溶液中分离和回收。从吸附剂脱除小分子硫化物噻吩的能力和吸附剂回收的两个角度考虑, 碳包覆铁纳米颗粒在液相燃油吸附脱硫领域具有一定的潜力。结合本文实验现象及结果, 发现碳包覆铁纳米颗粒与噻吩临界尺寸接近的微孔及墨水瓶形状的孔为噻吩的转移提供了有利的条件。

4) 采用简单的技术以活性炭为碳源制备了磁性碳包覆铁纳米颗粒, 虽然该吸附剂的吸附能力与以淀粉为碳源获得的碳包覆铁纳米颗粒吸附剂吸附转移噻吩的能力有一定的差距, 但也高于商业椰壳活性炭吸附剂对噻吩的吸附脱除能力。以活性炭为碳源制备磁性碳包覆铁纳米颗粒, 既可解决粉末活性炭分离回收难的问题又能解决磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂由于制备工艺复杂导致的制备费用高的问题, 也为传统活性炭分离回收难的问题提供了新的研究思路。

参 考 文 献

- [1] Safarik I, Nymburska K, Safarikova M. Adsorption of water-soluble organic dyes on magnetic charcoal[J]. Journal of Chemical Technology Biotechnology, 1997, 69 (1):1-4.
- [2] Booker N A, Keir D, Priestley A E A. Sewage clarification with magnetic particles[J]. Water Sci Technol., 1991, 23(7-9): 1703-1712.
- [3] Wu R C, Qu J H, He H E. Removal of azo-dye acid red B(ARB) by adsorption and combustion using magnetic CuFe₂O₄ power[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 48(1): 49-56.
- [4] Wu R C, Qu J H, Chen Y S. magnetic power MnO-Fe₂O₃ -a novel material for the removal of azo-dye from water[J]. Water Research, 2005, 39(4): 630-638.
- [5] Orbell J D, Godhino L, Bigger S W, et al. Oil spill remediation using magnetic particles-An experiment in environmental technology[J]. Journal of Chemical Education, 1977, 74(12):1446-1448.
- [6] Teunissen W, Bol A A, Geus J W. Magnetic catalyst bodies[J]. Catalysis Today, 1999, 48(1-4): 329-336.
- [7] Tsang S C, Caps V, Paraskevas I, et al. Magnetically separable, carbon-supported nanocatalysts for the manufacture of fine chemicals[J]. Angewandte Chemie

- International Edition, 2004, 43(42): 5645-5649.
- [8] Lu A H, Schmidt W, Matoussevitch N, et al. Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(33): 4303-4306.
- [9] Lu A H, Li W C, Kiefer A, et al. Fabrication of magnetically separable mesostructured silica with an open pore system[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(28): 8616-8617.
- [10] Gao X, Yu Kerry K M, Tam K Y, et al. Colloidal stable silica encapsulated nano-magnetic composite as a novel bio-catalyst carrier[J]. *Chemical Communications*, 2003, 24: 2998-2999.
- [11] Yi D K, Lee S S, Ying J Y. Synthesis and applications of magnetic nanocomposite catalysts[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(10): 2459-2461.
- [12] Jun C H, Park Y J, Yeon Y R, et al. Demonstration of a magnetic and catalytic Co@Pt nanoparticle as a dual-function nanoplatfrom[J]. *Chemical Communications*, 2006, 15: 1619-1621.
- [13] Rouff R S, Lorents D C, Chan B et al. Single-crystal metals encapsulated in carbon nanoparticles[J]. *Science*, 1993, 259(5093): 346-348.
- [14] Dravid V P, Host J J, Teng M H, et al. Controlled-size nanaocapsules[J]. *Nature*, 1995, 374(6523): 602-602.
- [15] Si P Z, Zhong Z D, Geng D Y. Synthesis and characteristics of carbon-coated iron and nickel nanocapsules produced by arc discharge in ethanol vapor[J]. *Carbon*, 2003, 41(2): 247-251.
- [16] Schaper A K, Hou H, Greiner A, et al. Copper nanoparticles encapsulated in multi-shell carbon cages[J]. *Applied Physics A*, 2004, 78(1): 73-77.
- [17] Sun X C, Gutierrez A, Yacaman M J, et al. Investigations on magnetic properties and structure for carbon encapsulated nanoparticles of Fe, Co, Ni[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 286(1): 157-160.
- [18] Saito Y. Nanoparticles and filled nanocapsules[J]. *Carbon*, 1995, 33(7): 979-88.
- [19] Hayashi T, Hirono S, Tomita M, et al. Magnetic thin films of cobalt nanocrystals encapsulated in graphite-like carbon[J]. *Nature*, 1996, 381(6585): 772.
- [20] Babonneau D, Cabioc' h T, Naudon A, et al. Silver nanoparticles encapsulated in carbon cages obtained by co-sputtering of the metal and graphite[J]. *Surface Science*, 1998, 409(2): 358-371.
- [21] Oyama T, Takeuchi K. Gas phase synthesis of crystalline B₂C encapsulated in graphitic particles by pulsed laser irradiation[J]. *Carbon*, 1999, 37(3): 433-436.
- [22] Liu C H, Peng W, Sheng L M. Carbon and boron nanoparticles by pulsed-laser vaporization of boron carbide in liquids[J]. *Carbon*, 2001, 39(1):144-147.

- [23] Harris P J F, Tsang S C. Encapsulating uranium in carbon nanoparticles using a new technique[J]. *Carbon*, 1998, 36(12): 1859-1861.
- [24] Walter J, Shioyama H. Quasi Two-Dimensional Palladium nanoparticles encapsulated into graphite[J]. *Phys. Lett. A*, 1999, 254(1-2): 65-71.
- [25] Tsang S C, Qiu J S, Harris P J F, et al. Synthesis of fullerene nanocapsules from bio-molecule carbonization[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 322(6): 553-560.
- [26] Liu B H, Ding J, Zhong Z Y, et al. Large-scale preparation of carbon-encapsulated cobalt nanoparticles by the catalytic method[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 358(1-2): 96-102.
- [27] Lu A H, Li W C, Matoussevitch N, et al. Highly stable carbon-protected cobalt nanoparticles and graphite shells[J]. *Chem. Commun.*, 2005, 1: 98-100.
- [28] Geng J F, Jefferson D A, Johnson B F G. Direct conversion of iron stearate into magnetic Fe and Fe₃C nanocrystals encapsulated in polyhedral graphite cages[J]. *Chem. Commun.*, 2004, 21: 2442-2443.
- [29] Teunissen W, de Groot F M F, Geus J, et al. The structure of carbon encapsulated Ni Fe nanoparticles[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 204(1): 169-174.
- [30] Hou H Q, Schaper A K, Weller F, et al. Carbon Nanotubes and spheres produced by modified ferrocene pyrolysis[J]. *Chem. Mater.*, 2002, 14(9): 3990-3994.
- [31] Zhang X Q, Golding J, Burgar I. Thermal decomposition chemistry of starch studied by ¹³C high-resolution solid-state NMR spectroscopy[J]. *Polymer*, 2002, 43(22): 5791-5796.
- [32] 李平. 中间相沥青基泡沫炭的制备及性能研究:(硕士学位论文)[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [33] 安玉良. 生物基碳纳米材料的制备与性质研究:(博士学位论文)[D]. 大连: 大连理工大学, 2004.
- [34] Holstein W L. The roles of ordinary and sorbet diffusion in the metal-catalyzed formation of filamentous carbon[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 152(1): 42-51.
- [35] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity[J]. *Pure & Appl. Chem.*, 1985, 57(4): 603-619.
- [36] Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, et al. Recommendations for the characterization of porous solids[J]. *Pure&Appl. Chem.*, 1994, 66(8): 1739-1758.
- [37] Biniak S, Szymański G, Siedlewski J, et al. The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups[J]. *Carbon*, 1997, 35(12): 1799-1810.
- [38] Jia Y F, Thomas K M. Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in activated carbon[J]. *Langmuir*, 2000, 16(3): 1114 - 1122.
- [39] Moreno-Castilla C, López-Ramón M V, Carrasco-Marín F. Changes in surface chemistry

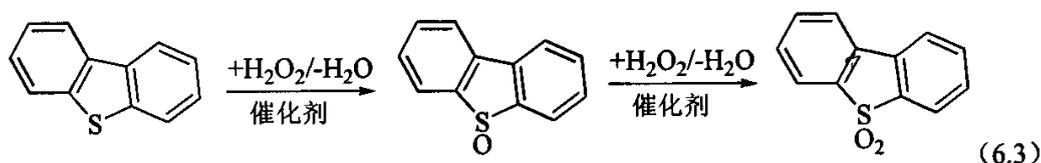
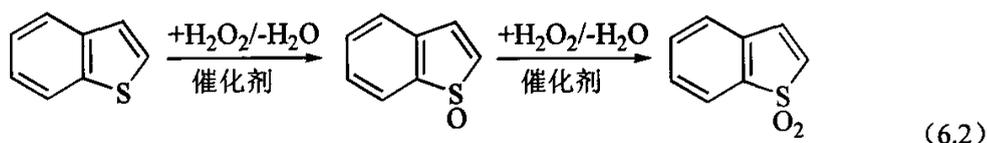
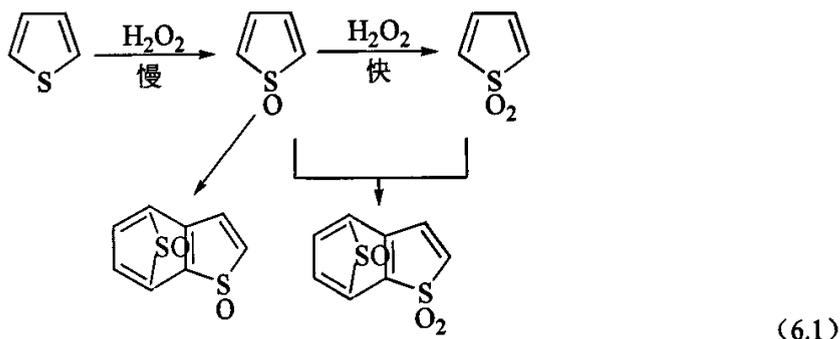
- of activated carbons by wet oxidation[J]. *Carbon*, 2000, 38(11-12): 1995-2001.
- [40] Zielke U, Hüttinger K J, Hoffman W P. Surface-oxidized carbon fibers: I surface structure and chemistry[J]. *Carbon*, 1996, 34(8), 983-998.
- [41] Figueiredo J L, Pereira M F R, Freitas M M A, et al. Modification of the surface chemistry of activated carbons[J]. *Carbon*, 1999, 37(9): 1379-1389.
- [42] Zawadzki, J. in *Chemistry and Physics of Carbon*; Thrower P. A., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1989; vol. 21, p 180.
- [43] Marchon B, Carrazza J, Heinemann H, et al. TDP and XPS studies of O₂, CO₂, and H₂O adsorption on clean polychlystalline graphite[J]. *Carbon*, 1988, 26(4): 507-514.
- [44] Sano Y, Choi K H, Korai Y, et al. Selection and further activation of activated carbons for removal of nitrogen species in gas oil as a pretreatment for its deep hydrodesulfurization[J]. *Energy&Fuels*, 2004, 18(3): 644-651.
- [45] Sajitha E P, Prasad V, Subramanyam S V. Synthesis and characteristics of iron nanoparticles in a carbon matrix along with the catalytic graphitization of amorphous carbon[J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2815-2820.
- [46] Herring A M, McKinnon J T, McCloskey B D, et al. A novel method for the templated synthesis of homogeneous samples of hollow carbon nanospheres from cellulose chars[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(33): 9916-9917.
- [47] Oliveira L C A, Rios R V R A, Fabris J, et al. Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water[J]. *Carbon*, 2002, 40(12): 2177-2183.
- [48] 刘守新, 孙承林. 磁性椰壳活性炭的合成研究[J]. *新型炭材料*. 2002, 17(1): 45-48.
- [49] 单国彬, 张冠东, 田青等. 磁性活性炭的制备与表征[J]. *过程工程学报*. 2004, 4(2): 141-145.

6 活性炭基材料催化氧化脱除噻吩硫的研究

6.1 前言

前面几章的实验结果显示, 在众多的硫化物中, 噻吩是最稳定、最难脱除的硫化物。除了寻找高效的吸附剂外, 有效的氧化脱硫技术也逐渐引起国内外学者的广泛关注。

采用氧化脱硫法脱除燃油中的硫化物的过程中, 噻吩类硫化物经历的反应式如下:



对于噻吩而言, 在反应式 6.1 所示的第一步(噻吩氧化成 1-氧基噻吩)的反应过程中, 噻吩将失去其芳香性, 从而该反应速度比较慢, 通常认为这个反应也是很难进行^[1-4]。其它噻吩类衍生物(苯并噻吩、二苯并噻吩等)的噻吩环的芳香性较低, 取代基的供电子效应影响强于空间位阻效应, 所以比噻吩更容易被氧化成砜^[5,6], 且取代基越多, 电子效应越强, 越容易除去。因此, 采用氧化脱硫工艺, 硫化物脱除的难易程度与采用 HDS 正好相反, 相对于噻吩, 苯并噻吩类硫化物及其衍生物更容易被氧化成极性更强的物质, 实现深度脱除。Otsuki 等^[7]也认为氧化法脱除燃油中的硫化物的脱硫顺序和硫原子的电子云密度有关, 硫原子电子云密度越高越容易被氧化脱除。噻吩和烷基取代的噻吩等硫化物由于噻吩环上电子与硫原子上孤对电子共轭, 其硫原子上电子云密度较低, 其中噻

吩上硫原子电子云密度只有 5.696, 低于硫化物被氧化的最低电子云密度 (5.716-5.739 之间), 因而, 在温和条件下, 双氧水不能将噻吩及其烷基取代硫化物氧化^[7-21]。温和的条件下, 噻吩的催化氧化脱除的研究就显得十分必要, 它也将为噻吩的脱除提供另一个新的渠道。

活性炭具有很大的比表面积、规则的孔径分布以及丰富的表面官能团, 而且由于活性炭材料具有很好的物理化学稳定性, 因此非常适合作为催化剂载体^[22]。人们通常将活性组份负载到活性炭上, 制备得到活性炭负载催化剂, 并用于各种液相氧化反应, 但是用于脱硫反应的报道较少^[23,24]。

借鉴 Fenton 试剂($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$)中 Fe^{2+} 能够促使 H_2O_2 分解为高活性的氧物种及 Fenton 试剂能够在甲酸体系产生过氧酸催化氧化柴油中硫组分的思想^[25], 本章采用浸渍法制备了三种铁族过渡金属活性炭基催化剂, 研究它们催化氧化噻吩的能力, 推测噻吩氧化反应的机理, 探索活性炭基催化剂在燃油氧化脱硫方面的潜在应用。

6.2 负载铁氧化物 AC 的催化氧化性能

6.2.1 催化剂氧化脱除噻吩的性能

本节在固-液-液三相催化体系内研究了 AC、负载铁氧化物活性炭催化剂对噻吩的催化氧化性能, 具体结果见表 6.1。从表 6.1 可以看出, 在本实验条件下, 原始商业椰壳 AC 催化氧化噻吩的脱除率仅为 37.2%, 而负载铁氧化物的活性炭催化剂 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$) 可将噻吩的脱除率从 37.2% 提高到 71.2%, 表明铁基活性炭催化剂具有一定的催化氧化噻吩性能。研究还发现, 噻吩氧化的无机产物是硫酸, 而有机产物的量非常少, 现有的质谱测试范围还不能检测。

表 6.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ 催化剂吸附和催化氧化脱除噻吩的性能
Tab. 6.1 Adsorptive and oxidative removal of T molecule over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$ catalyst

催化剂	吸附脱硫率 ¹⁾ $x_a / \%$	氧化脱硫率 ²⁾ $x_o / \%$
AC	26.7	37.2
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC}$	28.5	71.2

¹⁾ 吸附条件: C_0 , 300 $\mu\text{gS/g}$; 20 $^\circ\text{C}$; 3 h; A/O, 0.09 g/g

²⁾ 氧化条件: C_0 , 300 $\mu\text{gS/g}$; 60 $^\circ\text{C}$; 2 h; 双氧水/硫化物, 1:1; 水油比, 3:1

6.2.2 催化剂制备和活化方法对其氧化脱除噻吩能力的影响

本节考察了催化剂载体性质、活化温度及活化气氛对其催化氧化噻吩能力的影响，结果示于表 6.2。从表 6.2 可以看出，以 68%浓硝酸处理的活性炭为载体，在 350 °C，N₂ 气氛下焙烧的 Fe₂O₃/AC 催化剂具有较高的催化氧化活性，噻吩的脱除率达 80%。这可能是由于硝酸处理增加了活性炭表面含氧酸性官能团数量，使得活性组分与载体之间的作用力增强，提高了活性组分在载体上的分散度，从而提高了噻吩的脱除率^[26]。此外，载体表面的含氧酸性官能团也能够提供活性组分所需的酸性环境，从而有利于噻吩脱除率的提高。

表 6.2 催化剂制备条件对其催化氧化脱除噻吩性能的影响

Tab. 6.2 Effect of the preparation conditions of Fe₂O₃/AC catalysts on oxidative removal of T molecule

催化剂	焙烧温度 /°C	气氛	氧化脱硫率 x_o / %
Fe ₂ O ₃ /AC ¹⁾	550	N ₂	58.0
	350	N ₂	71.2
Fe ₂ O ₃ /AC-H ²⁾	350	N ₂	80.2
	550	N ₂	65.2
Fe ₂ O ₃ /AC-HS ³⁾	350	N ₂	76.7 ⁺⁺
	350	H ₂	70.9
	550	H ₂	55.7

¹⁾ 未经过任何处理的 AC; ²⁾ 在 120 °C 条件下，用硝酸 (68%) 回流处理的 AC-H; ³⁾ 在 250 °C 条件下，用硫酸 (98%) 回流处理的 AC-HS. 氧化条件同表 6.1.

6.2.3 利用 XRD 测定 Fe₂O₃/AC-H 催化剂的存在形式

图 6.1 为 Fe₂O₃/AC-H 催化剂的 XRD 谱图。从图 6.1 可以看出，经过焙烧的 Fe₂O₃/AC-H 催化剂，在 2θ=26.0°和 2θ=43.0°附近出现了两个衍射峰，它们分别归属于活性炭载体的无定形碳 (002) 晶面的衍射峰和活性组分 Fe₂O₃ 的衍射峰，说明活性炭铁基催化剂的活性组分以 Fe₂O₃ 形式存在。Choi 等人^[26]也发现在活性炭铁基催化剂催化氧化苯合成苯酚的过程中，催化剂的活性组分也是 Fe₂O₃。也就是说，在催化氧化反应中，以 Fe₂O₃ 为活性组分的 Fe₂O₃/AC-H 是一种有效的催化剂。

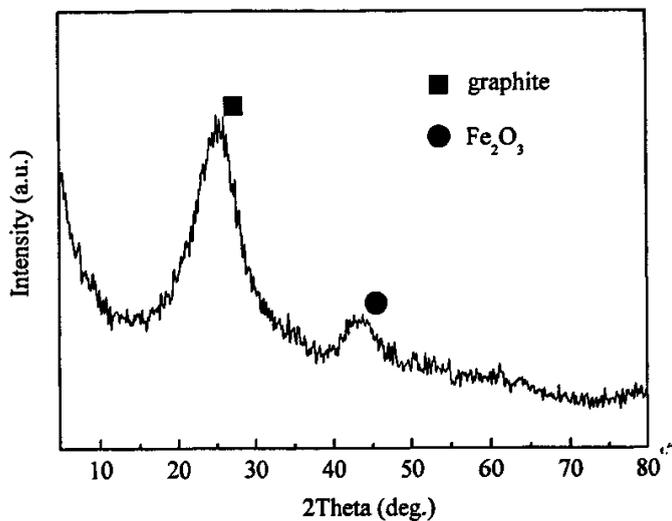


图 6.1 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化剂的 XRD 谱图
 Fig. 6.1 XRD pattern of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ catalyst

6.3 催化剂活性组分对噻吩氧化脱除率的影响

6.3.1 活性组分担载量对噻吩氧化脱除率的影响

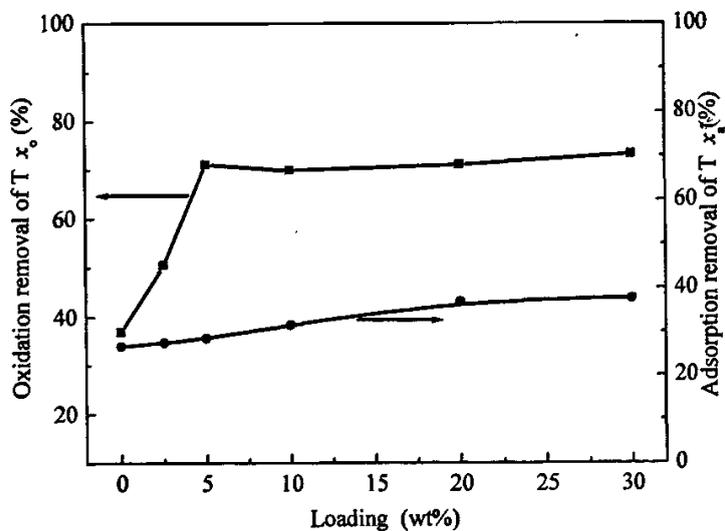


图 6.2 Fe_2O_3 担载量对铁基活性炭催化剂吸附和催化氧化脱除噻吩能力的影响
 Fig. 6.2 Effect of Fe_2O_3 loading amount on adsorptive and oxidative removal of T molecule

图 6.2 反映了噻吩的氧化脱除率随活性组分 Fe_2O_3 担载量的变化规律。从图 6.2 可以看到, 随着 Fe_2O_3 担载量的增加, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化剂的催化氧化活性逐渐增强, 噻吩的氧化脱除率升高, 当担载量增加到 5 wt%, 该催化剂催化氧化噻吩的脱除率增加到最大值, 继续增加 Fe_2O_3 的担载量, 噻吩的脱除率几乎没有变化, 为此, 选定 Fe_2O_3 活性组分的适宜担载量为 5%。担载量对噻吩氧化脱除率的影响可作如下解释: 担载量过小, 催化剂的活性位过少, 噻吩氧化脱除率较低, 当担载量增加到 5% 时, 催化剂的活性位能够满足噻吩氧化所需的位点, 并且活性组分高度分散在活性炭载体的表面, 从而催化剂的催化活性较好。担载量继续增加, 活性组分可能在体表面聚集, 催化剂的活性位减少, 使得噻吩的氧化脱除率降低。此外, 氧化剂用量过少或者氧化剂的利用率过低, 都会导致低的噻吩氧化脱除率。

6.3.2 活性组分种类对噻吩氧化脱除率的影响

和 Fe 一样, Co、Ni 也是第铁族过渡金属元素, 因而我们考察了钴、镍氧化物作为活性组分的 AC 基催化剂催化氧化脱除噻吩的性能, 结果见表 6.3。从表 6.3 可以看到, 在所考察的几种活性组分中, Fe_2O_3 为活性组分的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化剂催化氧化脱除噻吩的能力最强, 钴氧化物作为活性组分的 $\text{Co}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化剂次之, 镍氧化物作为活性组分的 $\text{NiO}/\text{AC-H}$ 催化剂最低。产生上述现象的原因是由于在三种氧化物活性组分中, Fe_2O_3 的氧化能力最强, 高的氧化能力有效地促使过氧化氢分解产生能氧化噻吩的高活性氧物种 ($\text{HO}_2\cdot$), 从而噻吩的氧化脱除率最高。详细的机理将在 6.5 叙述。

表 6.3 活性组分种类对噻吩脱除率的影响¹⁾

Tab. 6.3 Effect of active component species on the removal efficiency of T molecule

催化剂	吸附脱硫率 $x_a / \%$	氧化脱硫率 $x_o / \%$
$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$	20.2	80.2
$\text{Co}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$	18.1	62.9
$\text{NiO}/\text{AC-H}$	25.9	59.7

¹⁾ 活性组分的担载量: 5 wt%; 反应条件同表 6.1

从表 6.3 也可以看出, 活性炭基催化剂对噻吩的吸附能力与其催化氧化噻吩的能力之间不存在对应的关系, 即催化剂对噻吩的高吸附能力不能意味着它对噻吩具有高的催化氧化能力。例如, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 对噻吩具有最高的催化氧化活性, 而 $\text{NiO}/\text{AC-H}$ 对噻吩具有最高的吸附能力。Firth 等人^[27]也认为炭的吸附能力和催化氧化能力不存在直接

的关系,表 6.1 和图 6.2 的结果也证实了这一点。而余国贤等人^[28]认为活性炭对二苯并噻吩的吸附能力越高,其催化氧化活性越高。基于上述的实验结果认为在活性炭基催化剂氧化脱除噻吩的过程中,噻吩的吸附过程不是影响噻吩脱除率的主要因素。更多的原因需要在以后的工作中进一步分析。

6.4 反应条件对噻吩氧化脱除率的影响

反应温度是影响活性炭基催化剂催化氧化脱除噻吩的一个重要因素,根据已有的研究结果可知,在脱除噻吩类硫化物的氧化体系中,氧化反应的温度大都集中在 60 °C,为此本实验也将所有的氧化转移噻吩的反应温度确定为 60 °C,并在该温度下,考察了反应时间、溶剂、双氧水/硫化物的比例等因素对噻吩氧化脱除率的影响。

6.4.1 反应时间的影响

$\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化剂对噻吩的氧化性能随反应时间的变化规律如图 6.3 所示。由图 6.3 可见,随着反应时间的延长,噻吩的氧化脱除率不断升高,2 h 后的噻吩脱除率已经达到 80%以上,继续增加反应时间,噻吩氧化脱除率基本上不再变化,此时认为反应基本结束。考虑反应催化剂的有效利用率及保证较高的噻吩氧化脱除率,选定反应时间为 3 h。

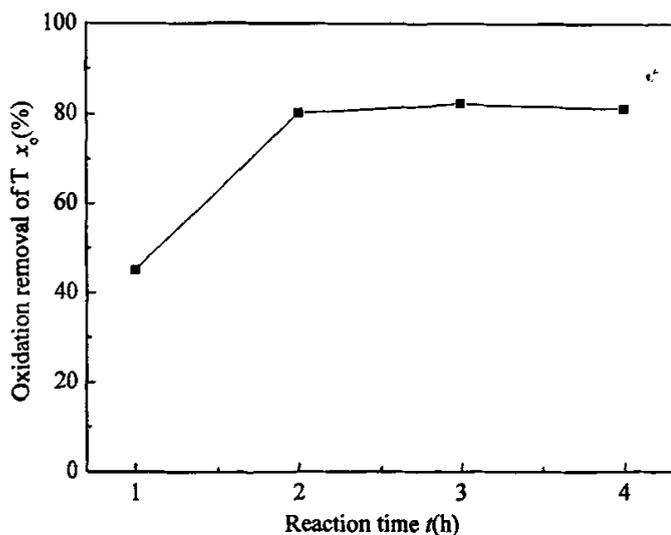


图 6.3 反应时间对噻吩氧化脱除率的影响

Fig. 6.3 Effect of reaction time on oxidative removal of T molecule over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ catalyst

6.4.2 溶剂的影响

本节研究了在 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化氧化反应体系中, 溶剂(甲醇、乙腈和水)对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化剂催化氧化脱除噻吩效果的影响, 具体结果见表 6.4。从表 6.4 可以看出, 当反应体系中没有溶剂存在时, 仅有 45.1% 的噻吩被氧化脱除, 当以甲醇和乙腈分别作为溶剂时, 噻吩的脱除率分别为 62.2% 和 71.1%, 而以水作为溶剂时, 噻吩的脱除率提高到 80.2%, 表明水在氧化脱除噻吩的过程中起着积极的作用。溶剂在噻吩氧化过程中的作用可能来自溶剂对噻吩或者氧化产物的萃取效应。表 6.4 给出了三种溶剂对噻吩的萃取能力和三种溶剂的溶度参数。从表 6.4 可以看出, 在三种溶剂中, 乙腈对噻吩的萃取能力最高, 甲醇次之, 水的萃取能力最低。因此, 溶剂对噻吩的萃取作用不是影响噻吩氧化脱除率的主要原因。从溶剂对产物的萃取效应考虑, 在溶剂水参与的三相氧化反应中, 水对噻吩的氧化产物——硫酸具有较大的溶解度, 随着反应的进行, 在水的作用下, 氧化产物不断向水相转移, 促进了反应的进行, 噻吩的脱除率较高。而甲醇和乙腈对硫酸的溶解度较小, 在它们参与的氧化反应体系中, 氧化产物不能被及时转移, 从而, 在溶剂甲醇和乙腈参与的反应中, 噻吩的氧化脱除率较低。

表 6.4 溶剂对噻吩脱除率的影响¹⁾

Tab. 6.4 Effect of solvents on removal efficiency of T molecule over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ catalyst

溶剂	氧化脱硫率 $x_o / \%$	萃取脱硫率 $x_e / \%$	溶度参数 $/(J/\text{cm}^3)^{1/2}$
—	45.1	0	—
水	80.2	18.6	47.8
甲醇	62.2	53.1	30.2
乙腈	71.1	70.6	24.3 _e

¹⁾ 反应条件同表 6.1

6.4.3 水油比例的影响

由 6.4.2 的实验结果可知, 溶剂水可以提高 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 对噻吩的氧化脱除能力。本节将系统考察水油比例对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化剂催化氧化脱除噻吩效果的影响, 结果见表 6.5。从表 6.5 可以看到, 随着水油比的增加, 噻吩氧化脱除率逐渐升高, 当水油比例增加到 3:1 时, 噻吩的氧化转移率最高。继续增加水油比, 噻吩的氧化脱除率变化较小。

但考虑到过量水的使用会使废水回收费用增加,使得总体脱硫费用增加,为此,选定水油比例为 1:1。

表 6.5 水油比对噻吩氧化脱硫率的影响¹⁾

Tab. 6.5 Effect of ratio of water to oil on oxidative removal of T molecule

水油比	氧化脱硫率 x_o / %
0	45.1
1:1	72.0
2:1	72.9
3:1	80.3
4:1	74.4

¹⁾ 反应条件同表 6.1

6.4.4 双氧水/硫化物比例的影响

表 6.6 列出了双氧水与硫化物的比例对噻吩氧化脱除效果的影响。由表 6.6 可见,随着双氧水与噻吩比例的增加,噻吩的脱除率逐渐增加。当双氧水与噻吩比例从 1:1 增加到 3:1 时,噻吩脱除率从 67.0% 增加到 97.6%,再增加双氧水与噻吩比例到 4:1,噻吩脱除率不再变化,说明双氧水已经过量,足以保证将体系内噻吩氧化脱除。但双氧水的过多消耗会增加噻吩氧化的脱除费用,鉴于实验的经济性考虑,选定的双氧水与噻吩比例为 1:1。

表 6.6 双氧水与硫化物的比例对噻吩氧化脱硫率的影响¹⁾Tab. 6.6 Effect of ratio of H_2O_2 to T on oxidative removal of T molecule

双氧水/硫化物	氧化脱硫率 x_o / %
1:1	67.0
2:1	90.4
3:1	97.6
4:1	97.2

¹⁾ 反应条件同表 6.1

6.5 Fe₂O₃/AC-H 氧化脱除噻吩的机理

上述研究结果表明 Fe₂O₃/AC-H 对燃油中的噻吩具有较高的催化氧化能力。本节通过分析活性炭载体的性质、活性组分及溶剂的性质对噻吩氧化脱除率的影响，探讨噻吩氧化反应过程可能的反应机理。余国贤等认为^[26]在 AC-H₂O₂-HCOOH 催化氧化脱除硫化物的体系中，活性炭起到两方面作用：一方面，活性炭可以催化过氧化氢分解产生能有效氧化噻吩的高活性的氧物种（·OH 和 HO₂·）；另一方面，活性炭分散在油相中，使反应物种的碰撞几率增加，进而硫化物的氧化脱除率增加。此外，活性炭中含有一定量的金属，在催化氧化反应过程中，这些金属可以起到催化剂的作用。Firth 等人^[27]也指出活性炭中含有许多金属（Pt、Ag 及 Pb 等）、金属离子（如 Fe³⁺、Cr³⁺、Cu²⁺和 Ag⁺等）和金属氧化物（MnO₂ 和 Fe₂O₃ 等），这些金属、金属离子和金属氧化物能够催化过氧化氢发生歧化分解反应，该过程类似于 Fenton 试剂的产生机理，即过氧化氢在活性炭表面的金属或氧化物的作用下分解产生氧化电位非常高的自由基（·OH 和 HO₂·）。

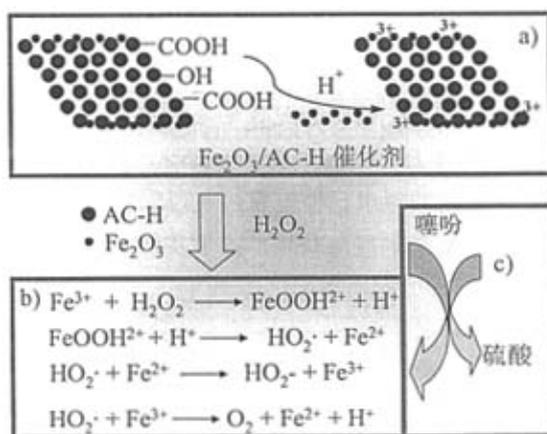


图 6.5 噻吩的氧化机理

Fig. 6.5 Mechanism of T oxidation over the Fe₂O₃/AC-H catalyst

根据本文的实验结果，结合上述文献中有关硫化物在 H₂O₂-AC 或者 Fenton 试剂构成的氧化脱硫体系中的氧化脱硫机制的讨论^[26-30]，我们提出在固-液-液三相催化反应体系中，活性炭载体、活性组分和溶剂在噻吩氧化过程中的作用机理，如图 6.5 所示。首先，活性炭或活性炭载体表面含氧酸性官能团提供活性组分 Fe₂O₃ 所需的酸性环境，使得 Fe₂O₃ 不断转变成 Fe³⁺（图 6.5a），接着，Fe³⁺和过氧化氢发生一系列反应，产生高活性的羟基自由基（图 6.5b），这些高活性自由基促使噻吩氧化成硫酸，随着反应的不

断进行,溶剂水也不断地转移噻吩的氧化产物硫酸到水相,使得氧化产物被及时的移走,从而噻吩得以有效地去除(图 6.5c)。有关水在噻吩氧化过程中的作用可以认为,一方面水可以促进产物在水相中的溶解,另一方面采用水为溶剂时,水不能够进入孔道内部与活性中心结合,因此不会影响噻吩与活性中心之间的作用,噻吩的氧化反应也不会受到影响。

6.6 本章小结

通过对活性炭基催化剂催化氧化脱除燃油中噻吩的可行性探索,得到如下几点结论:

1) 在 H_2O_2 作为氧化剂的催化体系中,以活性炭为载体、过渡金属氧化物为活性组分的活性炭基催化剂催化氧化脱除高稳定性的小分子硫化物噻吩具有一定的可行性。

2) 在三种铁族过渡金属氧化物的活性炭基催化剂中, $Fe_2O_3/AC-H$ 催化剂的催化活性最高, $Co_3O_4/AC-H$ 次之, $NiO/AC-H$ 最低;活性炭基催化剂对噻吩的吸附能力和其氧化脱除噻吩的能力之间不存在对应关系。

3) 在水、甲醇和乙腈三种溶剂中,水在氧化脱除噻吩的过程中起着积极的作用。水能够及时转移噻吩的氧化产物硫酸,使得噻吩有效地去除, $Fe_2O_3/AC-H$ 催化剂对噻吩表现了较好的催化氧化性能。

4) 在固-液-液三相催化体系内,确定了 $Fe_2O_3/AC-H$ 催化剂催化氧化脱除噻吩的适宜工艺条件:反应温度, $60^\circ C$; 反应时间, 3 h; 活性组分担载量, 5 wt%; 水油比, 1:1; 双氧水与噻吩比, 1:1。

5) 活性炭载体表面的含氧酸性官能团有利于活性组分在载体表面的分散,且提供活性组分所需的酸性环境。 $Fe_2O_3/AC-H$ 催化剂催化氧化脱除噻吩的过程类似 Fenton 试剂的氧化过程。在噻吩的氧化过程中,载体活性组分 Fe_2O_3 催化 H_2O_2 产生高活性的 $\cdot OH$ 和 HO_2 自由基,这些自由基将噻吩氧化成硫酸,噻吩得以有效地脱除。

参 考 文 献

- [1] Coffey S. Rodd' s Chemistry of Carbon Compounds. Vo 1. IV, Heterocyclic Compounds, Part A. Elsevier Science, 1973.
- [2] Nakayama J, Nagasawa H, Sugihara Y, et al. Synthesis isolation and full characterization of the parent thiophene 1,1-dioxides[J]. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119(38): 9077-9078.

- [3] Hulea V, Fajula F, Bousquet J. Mild oxidation with H_2O_2 over Ti-containing molecular sieves—a very efficient method for removing aromatic sulfur compounds from fuels[J]. *J. Catal.*, 2001, 198(2): 179-186.
- [4] Jursic B S. Suitability of furan, pyrrole and thiophene as dienes for Diels-Alder reactions viewed through their stability and reaction barriers for reactions with acetylene, ethylene and cyclopropene. An AM1 semiempirical and B3LYP hybrid density functional theory study[J]. *J. Mol. Stru. (THEOCHEM)*, 1998, 454(2-3): 105-116.
- [5] 陈敏为, 甘礼雅. 有机杂环化合物[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
- [6] 邢其毅, 徐端秋, 周政, 等. 基础有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984.
- [7] Otsuki S, Nonaka T, Takashima N, et al. Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction[J]. *Energy&Fuel*, 2000, 14(6): 1232-1239.
- [8] Zannikos F, Lois E, Stournas S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction[J]. *Fuel. Pro. Tech.*, 1995, 42(1): 35-45.
- [9] Bonde S E, Chapados D, Gore W L, et al. Selective oxidation as a route to petroleum desulfurization. National Petrochemical and Refiners Association Preprints, 2000, AM-00-25.
- [10] Gore W L, Bonde S E, Dolbear G E, et al. Method of desulfurization and dearomatization of petroleum liquids by oxidation and solvent extraction[P]. US: 6596914, 2003.
- [11] Bonde S E, Gore W L, Dolbear G E, et al. The conversion extraction desulfurization process: a technology update. Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petro. Chem., 2000, 45(2): 365-372.
- [12] Bonde S E, Gore W L, Dolbear G E. Desulfurization by selective oxidation and extraction of sulfur-containing compounds to economically achieve ultra-low proposed diesel fuel sulfur requirements. Prepr.-Am. Chem. Soc., Div. Petro. Chem., 1999, 44(2): 199-210.
- [13] Sharipov A K, Suleimanova Z A, Faizrakhmanov I S. Oxidation of sulfur compounds of petroleum to sulfones under the foam-emulsion conditions[J]. *Neftekhimiya*, 1994, 34(5): 459-466.
- [14] Shiraishi Y, Tachibana K, Hirai T, et al. Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41(17): 4362-4375.
- [15] Mure T, Fairbridge C, Ring Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate / H_2O_2 and formic acid / H_2O_2 systems[J]. *Appl. Catal. A: General*, 2001, 219(1-2): 267-280.

- [16] Collins F M, Andrew R L, Christopher S. Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis[J]. *J. Mol. Catal. A*, 1997, 117(1-3): 397-403.
- [17] Yatzu K, Yamamoto Y, Furuya T, et al. Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil[J]. *Energy&Fuels*, 2001, 15(6): 1535-1536.
- [18] Mei H, Mei B W, Yen T F. A new method for obtaining ultra—low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization[J]. *Fuel*, 2003, 82(4): 405-414.
- [19] Vasile H, Fajula F, Bousquet J. Mild oxidation with H₂O₂ over Ti-containing molecular sieves—A very efficient method for removing aromatic sulfur compounds form fuels[J]. *J. Catal.*, 2001, 198(2): 179-186.
- [20] Shiraishi Y, Hara H, Hirai T, et al. Oxidative desulfurization process for light oil using titanium silicate molecular sieve catalysts[J]. *J. Chem. Eng. Jp.*, 2002, 35(12): 1305-1311.
- [21] Treiber A, Dansette P M, Ei Amri H, et al. Chemical and biological oxidation of thiophene: preparation and complete characterization of thiophene S-oxide dimers and evidence for thiophene S-oxide as an intermediate in thiophene metabolism in vivo and in vitro[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119(7): 1565-1571.
- [22] <http://www.active-carbons.com/>.
- [23] Nkosi B, Coville N J, Hutchings G J, et al. Hydrochlorination of acetylene using gold catalysts: A study of catalyst deactivation[J]. *J. Catal.*, 1991, 128(2): 366-377.
- [24] Bianchi C, Porta P, Prati L, et al. Selective liquid phase oxidation using gold catalysts[J]. *Topic in Catalysts*, 2000, 13: 231-236.
- [25] 余国贤, 陆善祥, 陈辉, 等. FCC柴油催化氧化深度脱硫的研究[J] *石油炼制与化工*, 2004, (35)4: 63-66.
- [26] Choi J S, Kim T H, Choo K Y, et al. Direct synthesis of phenol from benzene on iron-impregnated activated carbon catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 290(1-2): 1-8.
- [27] Firth J B, Watson F S. The sorption of iodine and catalytic decomposition of hydrogen peroxide solution by Norit charcoals: A comparison of the sorption and catalytic activities[J]. *J. Phys. Chem.*, 1925, 29(8): 987-994.
- [28] Yu G X, Lu S X, Chen H, et al. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid[J]. *Energy &Fuels*, 2005, 19(2): 447-452.
- [29] Elstner E F. Oxygen activation and oxygen toxicity[J]. *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 1982, 33: 73-96.

- [30] Fridovich I. Superoxide radical and superoxide dismutases[J]. Annual Review Biochemistry, 1995, 64: 97-112.

结 论

本论文以活性炭及改性活性炭吸附转移燃油中噻吩类硫化物的可行性探索为目标,考察了改性方法和改性条件对活性炭的孔结构和表面化学特征及活性炭吸附脱除燃油中硫化物的能力的影响。从吸附剂的孔结构、表面化学特征及活性炭和硫化物的分子结构和化学性质出发,探讨了活性炭的脱硫机理。制备了有利于噻吩转移的新型磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂,初探了过渡金属活性炭基催化剂催化氧化脱除噻吩的可行性。研究结果如下:

1) 商业椰壳活性炭能够有效地吸附脱除大分子硫化物二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩,而对小分子硫化物,特别是噻吩显示了较低的吸附脱除能力。噻吩和二苯并噻吩的吸附等温线和吸附热力学研究表明,噻吩垂直定向吸附在活性炭上,而二苯并噻吩平行吸附在活性炭上。活性炭吸附脱除噻吩为放热、熵减、自发的过程,而活性炭吸附脱除二苯并噻吩为吸热、熵减、自发的过程。

2) 浓硝酸改性可提高活性炭对小分子硫化物噻吩和苯并噻吩的吸附脱除能力,而对于二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩脱除效率的影响较小。改性温度对活性炭吸附脱硫效果的影响较显著,而硝酸浓度的影响较小。分析表明,浓硝酸可以除去活性炭表面的无机组分并调控活性炭的孔结构和表面化学特征。浓硝酸氧化有利于活性炭在 0.65 nm 以下的微孔数量增多且在 0.54 nm 尺寸附近产生新微孔,也有利于活性炭表面羧基含氧官能团数量的增加,不过高温(120 °C)会造成活性炭的孔结构塌陷和比表面积减小。

3) 活性炭的孔结构和表面化学性质是影响活性炭对燃油中噻吩类硫化物的吸附能力的重要因素。对于不同的硫化物,影响其脱除率高低的因素也不同。与噻吩临界尺寸相当的微孔的数量和活性炭表面羧基含氧官能团的数量共同决定着活性炭吸附剂对噻吩的吸附脱除效率的高低。多孔的结构和丰富的表面羧基含氧官能团影响着活性炭对苯并噻吩的转移效率。对于二苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩,多孔结构是一个重要的影响因素。此外,活性炭及噻吩类硫化物分子的结构性质也影响了活性炭对燃油中噻吩类硫化物的吸附能力。活性炭和硫化物主要通过硫化物的最高占据轨道与活性炭的最低空轨道相互作用。随着硫化物分子尺寸和活性炭表面羧基含氧官能团的增加,活性炭和硫化物的作用强度增大。

4) 开发了以生物基淀粉为基质,硝酸铁为金属源,采用控温热解炭化工艺制备具有核壳多孔结构的新型磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂的新方法。该纳米颗粒吸附剂为具有核/壳多孔的包覆结构,呈球形或准球形,粒度比较均一,约为 30~50 nm,在室温下

呈现超顺磁性。

5) 新型磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂对活性炭难以脱除的硫化物噻吩具有较高的吸附能力,几乎为相同吸附条件下活性炭对噻吩吸附能力的两倍,在外加的磁场作用下,磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂很容易地从模拟油溶液中分离和回收。从脱硫能力和分离回收两个角度考虑,磁性碳包覆铁纳米颗粒用于液相燃油吸附脱硫具有一定的潜力。从结构上分析,该吸附剂墨水状的多孔壳结构对噻吩具有较强的捕捉能力,使得其对噻吩具有较高的吸附能力,而金属核为吸附剂的磁性分离提供了条件。

6) 提出了一种简单的制备磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂的新方法,即以商业活性炭为碳源,硝酸铁为金属源的催化炭化法。虽然该吸附剂的吸附能力与以淀粉为碳源制得的碳包覆铁纳米颗粒的吸附转移噻吩能力有一定的差距,但也高于商业活性炭吸附剂对噻吩的吸附脱除能力。此研究既可解决粉末活性炭分离回收难的问题又能解决磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂由于制备工艺复杂导致的制备费用高的问题。它也为制备磁性碳包覆金属纳米颗粒吸附剂提供了一个新途径,为传统活性炭分离回收难的问题提供了新的研究思路。

7) 铁族过渡金属活性炭基催化剂催化氧化脱除小分子硫化物噻吩具有一定的可行性。在三种铁族过渡金属催化剂中, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化剂催化氧化脱除噻吩的能力最高,噻吩的脱除率可达到 80.2%。 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AC-H}$ 催化剂催化氧化噻吩的过程类似 Fenton 试剂的氧化机理,水对这一反应具有促进作用。

创新点摘要

1) 以浓硝酸为改性剂，实现了对活性炭孔结构和表面化学性质的有效调控，改善了活性炭对小分子硫化物的吸附脱除能力。通过对改性前后活性炭的孔结构和表面化学性质的分析，提出了活性炭的多孔结构和表面丰富的羧基官能团是影响其对硫化物吸附脱除能力的关键因素；同时，通过对活性炭和硫化物分子性质的计算，发现活性炭和硫化物之间主要通过活性炭的 LUMO 轨道和噻吩类硫化物的 HOMO 轨道相互作用，较全面地诠释了活性炭的吸附脱硫机理。

2) 开发了一种以生物基淀粉为基质，硝酸铁为金属源，以控温热解炭化工艺制备具有核壳多孔结构的新型磁性碳包覆铁纳米颗粒高效噻吩吸附剂的方法，并成功地实现了该吸附剂在外加磁场作用下从油品中的分离和回收。在此基础上，提出了一种以商业活性炭为碳源，硝酸铁为金属源制备磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂的简单工艺。

下一步工作

本论文在多孔炭材料吸附脱除燃油中硫化物方面做了大量的工作，取得了一定的研究成果。有些工作还有待于进一步深入和拓展研究，以下是对以后研究工作提出的一些建议：

1) 本论文采用传统的商业活性炭作为燃油脱硫的吸附剂具有较为广泛的适用性和较大的工业应用潜力。但是，商业活性炭吸附剂对燃油中以其它形式存在的硫化物的吸附脱除能力的研究还有待于进一步扩展和深化。同时将该吸附剂用于燃油中氮化物脱除的研究工作也需要深入开展。

2) 本论文采用浓硝酸作为改性剂，研究了改性温度和硝酸浓度对活性炭孔结构和表面化学特征的影响。在今后的研究中，需进一步深入分析活性炭吸附脱硫的机理，以便有目的地采用合适的改性剂有针对性地调控活性炭的孔结构和表面化学特征，以期进一步提高活性炭在燃油脱硫领域应用的普适性。

3) 对于新型磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂，需要在现有工作的基础上，在该吸附剂表面引入更多的含氧酸性官能团，进一步挖掘该磁性吸附剂在燃油脱硫领域应用的潜力。另外，将采用活性炭作为碳源制备磁性碳包覆铁纳米颗粒吸附剂的吸附脱硫工作系统化。

4) 进一步利用分子模拟技术探索硫化物及燃油中的氮化物在活性炭表面的吸附机理，以此作为理论依据，有目的地进一步开展活性炭吸附脱除燃油中硫氮组分的研究工作。

附录 A 中华人民共和国国家标准

木质活性炭试验方法 GB/T 12496.3—1999
----灰分含量的测定 代替GB/T 12496.11-1990

Test methods of wooden activated carbon-
Determination of ash content

1 范围

本标准规定了木质活性炭灰分的测定方法。

本标准适用于木质活性炭。

2 方法提要

试样于 $650 \pm 20^\circ\text{C}$ 下灰化数小时，用所得灰的质量与原试样质量的百分数表示灰分含量。

3 仪器

3.1 高温电炉，可调至 $650 \pm 20^\circ\text{C}$ 。

3.2 30 mL瓷坩埚。

3.3 分析天平，可称准至0.1 mg。

3.4 干燥器。

4 操作步骤

4.1 将30 mL瓷坩埚置于高温电炉中，于 $650 \pm 20^\circ\text{C}$ 下灼烧至恒重（约1 h），将瓷坩埚置于干燥器中，冷却30 min，称量（称准至0.1 mg）。

4.2 称取经粉碎至 $71\ \mu\text{m}$ 的干燥试样1 g（称准至0.1 mg），置于30 mL已灼烧至恒重的瓷坩埚中。

4.3 将坩埚送入温度不超过 300°C 的高温电炉中，打开坩埚盖，逐渐升高温度，在 $650 \pm 20^\circ\text{C}$ 灰化至恒重。

5 结果计算

$$X = \frac{(m_2 - m_1)}{m} \times 100 \quad (\text{附A1})$$

式中： X — 灰分含量，%；

m_2 — 灰分和坩埚质量，g；

m_1 — 坩埚质量, g;

m — 试样质量, g。

国家质量技术监督局1999—11—10批准

2000—04—01实施

附录 B 碳包覆钴镍纳米颗粒的制备

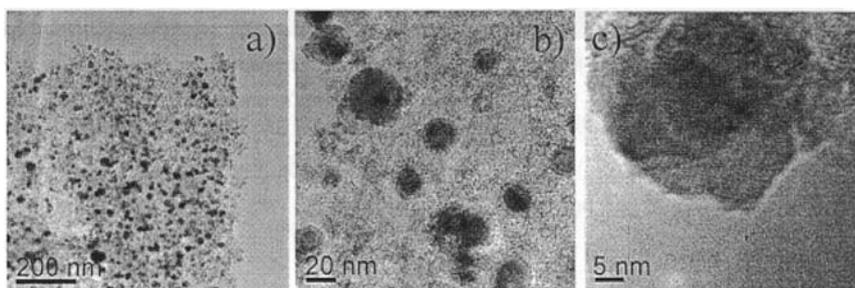
1) 前驱体的制备

前驱体的制备过程如下：首先，用分析天平称取一定量的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体于两个磨口瓶中，再分别加入少量的水，制得硝酸钴和硝酸镍溶液；然后将原始商业椰壳活性炭（金属炭质量比 1:19）分别加入到硝酸钴和硝酸镍溶液中，浸渍，超声（30 min），密封一晚，风干备用。

2) 核壳新型吸附剂的制备

称取 1.0 g 上述前驱体粉末于石英舟中，在氢气气氛下（氢气流率为 30 ~ 40 mL/min），将上述样品在管式炭化炉内炭化。炭化升温曲线：以 5 °C/min 速度由室温升至 300 °C，恒温 1 h；然后以 5 °C/min 速度升温至 900 °C，并恒温 4 h，获得 $\text{Co}@Cs$ 或者 $\text{Ni}@Cs$ 。整个炭化过程保持氢气气氛，氢气流率为 30 ~ 40 mL/min。自然冷却至室温后得到的黑色粉末状物质，即为最终产品。将上述产品分别采用 TEM 技术观测样品的形貌、结构特征。

3) 实验结果与讨论



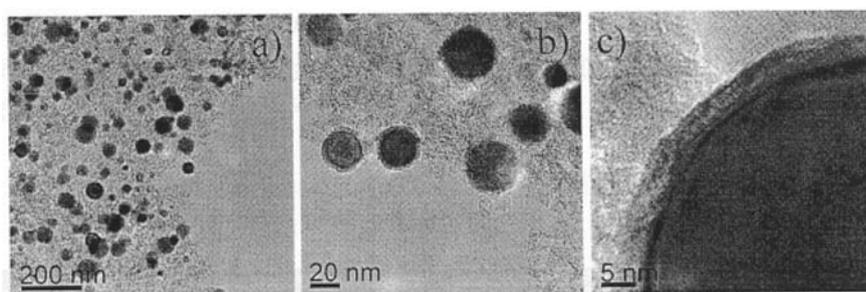
附图 B1 $\text{Co}@Cs$ 样品的 TEM 照片

Fig. B1 TEM images of the $\text{Co}@Cs$ samples

实验中通过 TEM 分析来直接表征碳包覆钴和镍纳米颗粒的微观结构，碳包覆钴和镍纳米颗粒不同放大倍率的 TEM 图片分别见附图 B1 和附图 B2。从附图 B1 可以看出，碳包覆钴纳米颗粒具有与碳包覆铁纳米颗粒相类似的结构，颗粒分散比较均匀，外观上呈球形或准球形，粒径大小分布在 20 ~ 50 nm 之间。实验通过高分辨透射电镜来进一步考察所制备的碳包覆钴纳米颗粒的精细结构，HRTEM 图片如附图 B1c 所示，从中可以看出碳包覆钴纳米颗粒具有明显碳壳/钴核包覆结构，碳包覆层厚度约为 10 nm，金属核

直径约为 10 ~ 40 nm。外部包覆碳壳仍为无定形碳，这些特征都与碳包覆铁纳米颗粒相似。

从附图 B2 可以看出，碳包覆镍纳米颗粒显示出与碳包覆铁、钴纳米颗粒相似的结构特征。包覆颗粒外形上仍然呈球形或准球形，但直径介于碳包覆铁、钴纳米颗粒之间，粒径大小约 40 ~ 60 nm。包覆碳层很薄，约为 3 ~ 4 nm。碳包覆镍纳米颗粒和碳包覆铁、钴纳米颗粒尺寸和结构上的差异可能归结于包覆结构形成过程的差异和热解碳化过程中金属对碳的催化石墨化作用的差异，具体原因仍在探索中。上述结果表明，以多孔活性炭为碳源，铁钴镍金属盐为前驱体制备碳包覆磁性纳米颗粒具有一定的可行性，更多条件仍在探索中。



附图 B2 Ni@Cs 样品的 TEM 照片

Fig. B2 TEM images of the Ni@Cs samples

作者简介

于畅，1979年11月生，辽宁阜新人。2001年毕业于沈阳化工学院化学工艺专业，获工学学士学位。同年考取沈阳化工学院化学工艺专业攻读硕士学位，主要从事燃料电池氢源项目方面的研究工作。2004年考入大连理工大学化学工艺系，攻读博士学位，在导师邱介山教授指导下从事功能纳米炭材料的制备、结构和性能及应用研究。

攻读博士学位期间发表的论文情况

- 1 **Chang Yu, Jieshan Qiu, Yufeng Sun, Xianhui Li, Gang Chen, Zongbin Zhao.** Adsorption removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent: effect of surface chemistry. **J. Porous Mat.** (SCI 检索期刊, 刊物影响因子: 0.742), 2007, in press. 主办单位: Springer 公司. 本文 SCI 检索号: 10.1007/s10934-007-9116-4. (本博士学位论文第四章)
- 2 **Chang Yu, Jieshan Qiu, Zongbin Zhao, Yufeng Sun, Xianhui Li, and Ying Zhou.** Adsorption and oxidation of thiophene over activated carbon-based catalysts. **Oral presentation, 232nd ACS Fuel Chemistry Division Preprints 2006** (SCI 检索会议论文集). 主办单位: 美国化学会. (本博士学位论文第六章)
- 3 于畅, 李贤辉, 邱介山, 孙玉峰. 活性炭液相吸附去除噻吩硫化物的研究. **燃料化学学报** (EI 检索期刊, 刊物影响因子: 1.089), 2007, 35(1): 121-124. 主办单位: 中国科学院山西煤炭化学研究所. 本文 EI 检索号: 025322409 (2007) 0120121204. (本博士学位论文第三章)
- 4 **Chang Yu, Jieshan Qiu, Zongbin Zhao, Yufeng Sun, Xianhui Li.** Large-scale production of carbon-encapsulated iron nanoparticles and their use in adsorption removal of thiophene from oil. **Keynote Talk, 4th Asia Pacific Congress on Catalysis, Singapore, December 2006.** 主办单位: 南洋理工大学等. (本博士学位论文第五章)
- 5 **Chang Yu, Jieshan Qiu, Limei Yu, Zongbin Zhao.** Theoretical study of adsorptive removal of thiophene and dibenzothiophene from oils with activated carbon as adsorbent. **1st International Symposium on Clean Energy Technology, Shanghai, 2007.** 主办单位: 华东理工大学. (本博士学位论文第四章)

- 6 Jieshan Qiu, **Chang Yu**, Zongbin Zhao, Xianhui Li. Carbon-encapsulated iron nanoparticles: preparation and use in adsorption removal of thiophene from liquid fuel. **Adv. Mater.** (SCI 检索期刊, 刊物影响因子: 7.896), 2007, accepted. 主办单位: 德国化学会. (本博士学位论文第五章)
- 7 Jieshan Qiu, Yufeng Sun, **Chang Yu**, Qixiu Li. Preparation of hollow carbon nanocapsules from starch and its adsorption properties for thiophene. **Oral Presentation, Carbon 2006-the international conference on carbon**, Scotland, July 2006. 主办单位: British carbon group. (本博士学位论文第五章)
- 8 李贤辉, 邱介山, 于畅, 赵宗彬. 噻吩类硫化物在改性活性碳纤维上的吸附(全文). 第三届全国化学工程与生物化工年会(百篇优秀论文奖), 2006, 252-253. (本博士学位论文第三章)
- 9 Karifala Kante, Jieshan Qiu, Zongbin Zhao, **Chang Yu**, Teresa J. Bandósz. Development of surface porosity and catalytic activity in metal sludge/waste oil derived adsorbents: effect of heat treatment. **Chem. Eng. J.** (SCI 检索期刊, 刊物影响因子: 1.594), 2007, accepted.
- 10 **Chang Yu**, Jieshan Qiu. Preparation and magnetic properties of carbon-encapsulated cobalt and nickel nanoparticles from starch. **J. Chem. Eng. Res. Des.** (SCI 检索期刊, 刊物影响因子: 0.747), 2007, revised. 主办单位: European Federation of Chemical Engineering. (本博士学位论文第五章)
- 11 **Chang Yu**, Jieshan Qiu, Limei Yu, Zongbin Zhao, Teresa J. Bandosz. Adsorption removal of thiophenic sulfur compounds from oils by activated carbons modified with concentrated HNO₃. **Langmuir** (SCI 刊源), 2007, submitted. 主办单位: 美国化学会. (本博士学位论文第四章)
- 12 于畅, 邱介山, 周颖, 赵宗彬. 燃油吸附脱硫技术研究进展. 化工进展, 2007, 提交. (本博士论文第一章)
- 13 李贤辉, 于畅, 邱介山, 赵宗彬. HPW/ACF 氧化吸附脱除二苯并噻吩的研究. 新型炭材料, 2007, 提交.
- 14 Karifala Kante, Jieshan Qiu, Zongbin Zhao, **Chang Yu**, Teresa J. Bandosz. Role of oil

- derived carbonaceous phase in the performance of sewage sludge based materials as media for desulfurization of digester gas. **Appl. Surf. Sci. (SCI 刊源)**, 2007, submitted.
- 15 Jieshan Qiu, Yufeng Sun, **Chang Yu**, Chuang Wang, Jiawei Li. Carbon encapsulated iron nanocapsule derived from starch as a magnetically separable catalyst support. **J. Mater. Chem. (SCI 刊源)**, 2007, prepared.

致 谢

本论文是在邱介山教授的悉心指导下完成的。三年来邱老师在工作、学习及生活等方面给予我的指导、鼓励和无私的帮助使论文得以顺利完成；邱老师胸怀宽广、为人谦和让我体会到了真正的师道内涵；邱老师活跃的学术思想、高度的责任心、止于至善的治学态度和献身科学的精神是我毕生学习的楷模。凡此种种，都将是我人生的一笔宝贵财富，受益终生，在此谨向恩师致以最崇高的敬意和最真挚的谢意！

在论文工作期间，赵宗彬副教授、梁长海教授和周颖副教授在实验上的指导和学术上的讨论，在文章的撰写，投稿与修改方面的帮助及在论文撰写过程中也提出了很多宝贵意见，都使我受益匪浅，在此向他们表示衷心的感谢。

感谢李钢教授、赵纪军教授和梁长海教授在论文评阅过程中给予的意见和建议。

感谢王秀娜老师在色谱维修及色质联用分析上给予的方便和帮助。

感谢师姐于丽梅在理论计算方面给予的热心帮助。

感谢美国城市大学 Bandosz 教授在电位滴定分析方面给予的帮助。

感谢李兆林、白涛老师在固定床吸附装置搭建过程中给予的帮助。

感谢同门师兄弟孙玉峰、李贤辉、孙天军、王云鹏、张宏哲、李永峰、安玉良、刘贵山、邢丽、毛莉、陈刚、高占明、王治宇、王闯、李杞秀、李佳伟、姚七妹、李平、张艳、杨晓敏、李振涛、邓文雅、沈琳、余桂红、肖正浩和祝巍等在工作和学习中给予的帮助和支持，他们也是我工作和论文的有力支持者。

感谢同窗好友赵薇在学习和生活中给予的帮助。

感谢大连理工大学研究生院及化工学院科研办等部门为作者学习和生活提供的方便。

感谢国家重点基础研究发展规划“973 计划项目”（2003CB615806，G2005CB221203）；教育部“新世纪优秀人才资助项目”（NCET-04-0274）和教育部科学技术重点项目对本文工作的资助。

衷心感谢父母的养育之恩，感谢这么多年我求学路上他们自始至终的无言关怀、理解和支持。我将以最大的努力回报我的亲人们。

感谢所有曾经给予我帮助和鼓励的人，我祝愿他们一生安康快乐！

