

申请上海交通大学博士学位论文

基于硼氢化钠还原的燃料脱硫新方法研究

**学 校：**上海交通大学  
**院 系：**环境科学与工程学院  
**班 级：**A1116091  
**学 号：**0111609013  
**作 者：**舒陈华  
**专 业：**环境科学与工程  
**导 师：**孙同华（研究员）

上海交通大学环境科学与工程学院

2014 年 11 月

**A Dissertation Submitted to Shanghai Jiao Tong University for the  
Degree of Ph.D**

**STUDY ON NEW METHODS FOR FUELS  
DESULFURIZATION BASED ON REDUCTION  
WITH SODIUM BOROHYDRIDE**

**Author:** Chenhua Shu

**Specialty:** Environmental Science and Engineering

**Advisor:** Prof. Tonghua Sun

School of Environmental Science and Engineering

Shanghai Jiao Tong University

Shanghai, P.R.China

November, 2014

# 上海交通大学

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：舒陈华

日期：2014 年 11 月 11 日

# 上海交通大学

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通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，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在\_\_\_年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密 。

(请在以上方框内打“√”)

学位论文作者签名: 舒陈华

指导教师签名: 孙明华

日期: 2014年11月11日

日期: 2014年11月11日

# 上海交通大学学位论文答辩决议书

姓名	舒陈华	学号	0111609013	所在学科	环境科学与工程
指导教师	孙同华	答辩日期	2014.11.09	答辩地点	环境科学楼 B207
论文题目	基于硼氢化钠还原的燃料脱硫新方法研究				

投票表决结果: 5/5/5 (同意票数/实到委员数/应到委员数) 答辩结论:  通过  未通过

**评语和决议:**

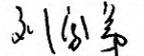
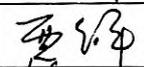
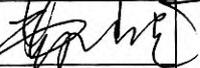
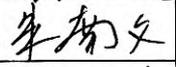
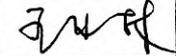
针对传统燃油脱硫技术和煤燃前脱硫技术存在的问题, 论文提出了基于硼氢化钠还原的燃料脱硫新方法的研究。论文选题前沿, 具有重要的理论与现实意义。

论文以  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫方法为基础, 结合离子液体萃取和  $\text{NaBH}_4$  电化学还原, 分别建立了萃取—还原脱硫和  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生新方法, 用于燃油或煤的脱硫, 探讨了各反应条件对脱硫效率的作用机制, 初步揭示了脱硫反应机理, 结果表明两种脱硫新方法可为燃油和煤的脱硫工业提供新的选择。

论文研究方案正确, 实验设计合理, 工作量饱满, 数据丰富翔实可靠, 结论可信; 论文结构合理, 图文规范, 研究成果有较高的应用价值, 表明作者已经较好地掌握了本学科的基础理论和专业知识, 具有良好的实验技能和独立从事科学研究的能力。

答辩过程中叙述清楚, 回答问题正确。答辩委员会认为该论文是一篇优秀的博士学位论文, 经无记名投票表决, 全票同意通过论文答辩, 建议授予舒陈华同学博士学位。

2014年11月9日

	职务	姓名	职称	单位	签名
答辩委员会成员签名	主席	奚旦立	教授	东华大学	
	委员	刘勇弟	教授	华东理工大学资源与环境工程学院	
	委员	贾金平	教授	上海交通大学环境科学与工程学院	
	委员	曹心德	教授	上海交通大学环境科学与工程学院	
	委员	朱南文	教授	上海交通大学环境科学与工程学院	
	秘书	王亚林	高级工程师	上海交通大学环境科学与工程学院	

## 基于硼氢化钠还原的燃料脱硫新方法研究

### 摘要

在我国的能源消耗结构中,煤、石油等化石能源的消耗占了绝大部分。煤和石油中都含有相当数量的硫化物,其燃烧后产生大量的硫氧化物,排放到大气中会带来一系列环境污染问题,如酸雨、雾霾等。而且,燃油中硫化物还会引起机动车尾气处理系统中的催化剂中毒。为了减缓日益严重的环境污染问题,对煤、燃油进行脱硫是非常有必要的。而且,世界各国对于燃油中硫含量制定了越来越严格的标准。我国也正加快油品质量的升级,对燃油中硫含量要求已逐步接近世界发达国家的水平。传统的燃油加氢脱硫技术和煤燃前脱硫技术都存在一些缺点。因此,近年来世界各国都致力于开发脱硫效率高、费用低的新脱硫技术用于对燃油和煤进行脱硫。本研究以硼氢化钠( $\text{NaBH}_4$ )还原脱硫方法为基础,联合离子液体萃取脱硫方法或 $\text{NaBH}_4$ 电化学还原制备方法,分别建立了萃取-还原脱硫新方法和 $\text{NaBH}_4$ 还原脱硫-电化学再生新方法,用于对燃油或煤进行脱硫,对脱硫反应条件及脱硫机理进行了考察,以期建立新的燃油和煤的脱硫方法,为燃油和煤的脱硫工业提供新的选择。本论文主要研究内容及结果如下:

(1)以离子液体1-丁基-1-甲基吡咯烷三氟甲磺酸盐( $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{OTf}]$ )为萃取剂,以 $\text{NaBH}_4$ 和镍盐为还原剂,通过萃取-还原联合法对模型和实际汽油进行脱硫。对影响脱硫效率的反应条件及离子液体的再生性能进行了考察。结果表明,最佳的反应条件为: $\text{B/S}$ 摩尔率=9, $\text{Ni/S}$ 摩尔

率=3, 离子液体含水量=5%, 油/离子液体体积比=3, 反应时间=50 min, 在此条件下, 模型油品的脱硫效率达到 97.2%, 实际汽油的脱硫效率仅为 93.3%。离子液体[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]在实际汽油中几乎无溶解, 而实际汽油在离子液体中溶解度约为 4.5 wt%。再生离子液体与原始离子液体具有相似的 <sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C 和 <sup>19</sup>F 核磁共振谱, 这说明离子液体经脱硫和再生后结构没有发生变化。而且, 对再生离子液体的脱硫性能也进行了考察, 结果表明每再生循环一次, 脱硫效率仅产生轻微的降低。

(2) 对萃取—还原联合法的脱硫反应机理及反应动力学进行了考察。萃取—还原过程对不同有机硫化物的脱硫活性顺序为: 苯并噻吩(二苯并噻吩)>3-甲基苯并噻吩>4,6-二甲基二苯并噻吩, 说明萃取—还原脱硫法对不同有机硫化物的脱硫活性主要受位阻控制。通过气相色谱—质谱联用仪对模型硫化物的脱硫产物进行分析, 确定了各模型硫化物的脱硫反应路径。不同镍盐的脱硫有效性顺序为: NiCl<sub>2</sub>(Ni(OAc)<sub>2</sub>)>NiSO<sub>4</sub>>Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>。通过对反应过程产生的各水溶液中元素含量分析结果表明, 几乎大部分脱除的硫转化为了 S<sup>2-</sup>, 由反应物 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 提供的 Ni 几乎都沉淀为 Ni<sub>2</sub>B, 大部分的 NaBH<sub>4</sub> 用于水解产生活性氢, 小部分的 NaBH<sub>4</sub> 用于与 NiCl<sub>2</sub> 反应制备 Ni<sub>2</sub>B。通过对模型有机硫化物和实际汽油的脱硫反应动力学考察, 结果表明模型有机硫化物和实际汽油的脱硫反应都较好的符合准一级动力学。

(3) 以掺硼金刚石薄膜电极为工作电极、石墨为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 以脉冲电压为电解电压, 通过 NaBH<sub>4</sub> 还原脱硫—电化学再生联合法对模型和实际柴油进行脱硫。对电化学还原 NaBO<sub>2</sub> 制备 NaBH<sub>4</sub> 过程的电解电压范围及影响脱硫效率的反应条件进行了考察。循环伏安分析结果表明, 电化学还原 NaBO<sub>2</sub> 制备 NaBH<sub>4</sub> 过程的电压范围应

在 $-1.2$ 至 $-1.8$  V 之间。对影响脱硫效率的反应条件考察结果表明, 最佳反应条件为:  $-1.5$  V 正向脉冲电压,  $0.3$  V 逆向脉冲电压,  $1.5$  s 正向脉冲时间,  $0.5$  s 逆向脉冲时间,  $0.2$  mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度,  $1.2$  mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度,  $1/3$  油/电解液体积比,  $1.5$  h 反应时间。在最佳反应条件下, 模型油品的脱硫效率达到  $93\%$  以上, 实际柴油的脱硫效率达到  $86\%$  以上。

(4) 对  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生联合法的脱硫反应机理及反应动力学进行了考察。通过  $^{11}\text{B}$  核磁共振分析证实, 以掺硼金刚石薄膜电极为工作电极, 通过脉冲电压电解, 电化学还原  $\text{NaBO}_2$  确实制备了  $\text{NaBH}_4$ 。利用气相色谱—质谱联用仪对模型油品的脱硫产物进行了分析, 确定了各模型硫化物的脱硫反应路径。通过对反应过程产生的各水溶液进行元素含量分析, 结果表明, 几乎大部分脱除的硫都转移到了电解液中, 反应物  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  提供的 Ni 几乎都生成了沉淀  $\text{Ni}_2\text{B}$ , 大部分的硼 (B) 仍残留在电解液中, 即大部分的 B 可以实现循环利用。基于以上分析提出了脱硫反应机理。同时, 考察了模型有机硫化物和实际柴油的脱硫反应动力学, 结果表明模型有机硫化物和实际柴油的脱硫反应都较好的符合准一级反应动力学。

(5) 以掺硼金刚石薄膜电极为工作电极、石墨为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 以脉冲电压为电解电压, 通过  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生联合法对煤进行脱硫。对影响脱硫效率的反应条件及脱硫后煤特性变化情况进行了考察。实验结果表明, 最佳反应条件为:  $-1.5$  V 正向脉冲电压,  $0.5$  V 逆向脉冲电压,  $2$  s 正向脉冲时间,  $1$  s 逆向脉冲时间,  $0.2$  mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度,  $0.8$  mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度,  $50$  g/L 煤浓度,  $2.5$  h 反应时间。在最佳反应条件下, 煤的总硫脱除效率达到  $64.1\%$ , 其中硫化铁硫的脱除效率最高, 达到  $81.9\%$ , 硫酸盐硫次之, 脱除效率为  $78.9\%$ , 有机硫

的脱除效率最低，仅为 52.5%。通过对脱硫前后煤的物理化学和燃烧特性进行比较分析，结果表明，脱硫后煤的热值增加了 1.8%，着火点降低了 10℃。以上结果表明通过  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生联合法对煤脱硫，不仅可获得较高的脱硫效率，而且脱硫过程不会对煤的品质造成破坏。

**关键词：**汽油，柴油，煤，还原脱硫，萃取，电化学再生

---

---

## STUDY ON NEW METHODS FOR FUELS DESULFURIZATION BASED ON REDUCTION WITH SODIUM BOROHYDRIDE

### ABSTRACT

The consumption of coal and oil accounts for the major part of the total energy consumption in China. Both coal and oil contain a larger amount of sulfides which will be transferred into large amounts of sulfur oxides after combustion. So many sulfur oxides emitted into the atmosphere will bring about a lot of environmental pollution problems such as acid rain, haze. Furthermore, the sulfides in fuel oils can poison the catalyst in automotive exhaust treatment system. In order to mitigate the increasingly serious environmental pollution problems, it is very necessary to desulfurize coal and oil. On the other hand, most countries around the world have established more stringent regulation to restrict the sulfur content in fuel oil. China also is accelerating the upgrading of the quality of fuel oil. The standard of the sulfur content in fuel oil is gradually approaching the level of developed countries. Both the hydrodesulfurization for the desulfurization of fuel oil and the traditional technologies for the desulfurization of coal prior to combustion have their drawbacks. Therefore, recently all countries around the world are devoted to the development of new technologies for the desulfurization of coal and fuel oil. In this study, based on the reduction desulfurization method with  $\text{NaBH}_4$ , two new methods were established for the desulfurization of coal and fuel oil. One is the extraction-reduction method which is a

combination of reduction desulfurization method with  $\text{NaBH}_4$  and extraction method with ionic liquid (IL). The other one is  $\text{NaBH}_4$  reduction desulfurization-electrochemical regeneration method which is a combination of reduction desulfurization method with  $\text{NaBH}_4$  and regeneration method of  $\text{NaBH}_4$  by electrochemical reduction. The conditions of desulfurization reactions and desulfurization mechanism were investigated. The aim of this study is to establish new desulfurization methods of fuel oil and coal and provide new options for the desulfurization industries of fuel oil and coal. The main research contents and results are as follows:

(1) Model and real gasoline were desulfurized by extraction-reduction method in which the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium trifluoromethanesulfonate ( $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{OTf}]$ ) was used as the extractant and  $\text{NaBH}_4$  and nickel salts was used as the reductant. The factors that influenced desulfurization efficiency and the regeneration performance of IL were investigated. Results indicated that desulfurization efficiency reached more than 97% for model gasoline and more than 93% for real gasoline under the conditions of B/S molar ratio = 9, Ni/S molar ratio = 3, oil/IL volume ratio = 3, water content in IL = 5%, reaction time = 50 min. The IL  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{OTf}]$  has negligible solubility in real gasoline whereas the solubility of real gasoline in  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{OTf}]$  was 4.5 wt%. The  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of the recycled ILs were nearly similar to that of the original ILs, which indicated that the ILs maintained their original structures after desulfurization and regeneration. On the other hand, the desulfurization performance of the recycled ILs was also investigated and results showed that the desulfurization

efficiency suffered from a slight decrease after every recycle.

(2) Desulfurization mechanism and reaction kinetics of extraction-reduction method were investigated. The desulfurization reactivity of organosulfur compounds followed the order of BT (DBT) > 3-MBT > 4,6-DMDBT, which indicated that the desulfurization reactivity is significantly affected by steric hindrance. The products of different model organosulfur compounds after desulfurization were analyzed by Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) and their corresponding reaction routes were proposed. The effectiveness of different nickel salts followed the order of  $\text{NiCl}_2$  ( $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ) >  $\text{NiSO}_4$  >  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Elements contents of various aqueous solutions from desulfurization process were analyzed. Results showed that most of the removed sulfur (S) was transformed into  $\text{S}^{2-}$  and almost all the Ni from  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was precipitated as nickel boride. A large part of  $\text{NaBH}_4$  hydrolyzed to produce active hydrogen and a small part of  $\text{NaBH}_4$  reacted with  $\text{NiCl}_2$  to give nickel boride. Finally, desulfurization kinetics was also probed and results showed that desulfurization reactions of both model sulfur compounds and real gasoline could be treated as pseudo-first-order reactions.

(3) Model and real diesel fuel were desulfurized by  $\text{NaBH}_4$  reductive desulfurization-electrochemical regeneration method in which the working electrode, counter electrode and reference electrode were the boron-doped diamond (BDD) thin film electrode, graphite electrode and saturated calomel electrode, respectively. Pulse voltage was supplied for the electrolysis. The voltage range for electroreduction of  $\text{NaBO}_2$  into  $\text{NaBH}_4$  and the factors that

influenced desulfurization efficiency were investigated. The result of cyclic voltammetry analysis showed that the voltage range for electroreduction of  $\text{NaBO}_2$  into  $\text{NaBH}_4$  should be from  $-1.2\text{ V}$  to  $-1.8\text{ V}$ . Desulfurization efficiency reached more than 93% for model diesel fuel and more than 86% for real diesel fuel under the conditions of  $-1.5\text{ V}$  forward pulse voltage,  $0.3\text{ V}$  reverse pulse voltage,  $1.5\text{ s}$  forward pulse duration,  $0.5\text{ s}$  reverse pulse duration,  $0.2\text{ mol/L}$   $\text{NaBO}_2$  concentration,  $1.2\text{ mmol/L}$   $\text{NiCl}_2$  concentration, 1/3 volume ratio of oil to electrolyte,  $1.5\text{ h}$  electrolytic time.

(4) Desulfurization mechanism and reaction kinetics of  $\text{NaBH}_4$  reductive desulfurization-electrochemical regeneration method were investigated. The result of  $^{11}\text{B}$  Nuclear Magnetic Resonance (NMR) confirmed that  $\text{NaBO}_2$  was converted into  $\text{NaBH}_4$  by electroreduction. The products of model diesel fuel after desulfurization were analyzed by GC-MS and their corresponding reaction routes were proposed. Elements contents of various aqueous solutions from desulfurization process were analyzed. Results showed that most of the removed S was transferred to the electrolyte and almost all the Ni from  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  was precipitated as nickel boride. Most of the boron (B) still remained in the electrolyte, i.e., most of the B can be recycled. Desulfurization mechanism was proposed based on the above analysis. Finally, desulfurization kinetics was also probed and results showed that desulfurization reactions of both model organosulfur compounds and real diesel fuel could be treated as pseudo-first-order reactions.

(5) Coal was desulfurized by  $\text{NaBH}_4$  reductive desulfurization-electrochemical regeneration method in which the working electrode, counter

electrode and reference electrode were the boron-doped diamond thin film electrode, graphite electrode and saturated calomel electrode, respectively. Pulse voltage was supplied for the electrolysis. The factors that influenced desulfurization efficiency and the change of characteristics of coal after desulfurization were investigated. Results indicated that the optimal reaction conditions were as follows.  $-1.5$  V forward pulse voltage,  $0.5$  V reverse pulse voltage,  $2$  s forward pulse duration,  $1$  s reverse pulse duration,  $0.2$  mol/L  $\text{NaBO}_2$  concentration,  $0.8$  mmol/L  $\text{NiCl}_2$  concentration,  $50$  g/L coal concentration and  $2.5$  h electrolytic time. Under the optimal reaction conditions, the removal efficiency of total sulfur reached  $64.1\%$ . Thereinto, the removal efficiency of iron sulfide ( $81.9\%$ ) was highest, the removal efficiency of sulfate ( $78.9\%$ ) took second place and the removal efficiency of organic sulfur ( $52.5\%$ ) was lowest. The analytical results of physicochemical and combustion characteristics of coal before and after desulfurization indicated that the calorific value of coal increased by  $1.8\%$  and the ignition temperature of coal decreased  $10$  °C after desulfurization. All these results indicated that high desulfurization efficiency of coal could be obtained by  $\text{NaBH}_4$  reductive desulfurization-electrochemical regeneration method. Furthermore, the quality of coal could not be destroyed after desulfurization.

**Keywords:** Gasoline, Diesel fuel, Coal, Reductive desulfurization, Extraction, Electrochemical regeneration

---

---

## 目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT .....	V
第一章 绪论 .....	1
1.1 燃料脱硫必要性 .....	1
1.2 燃料中硫化物的类型 .....	5
1.3 燃油脱硫方法.....	6
1.3.1 加氢脱硫.....	7
1.3.2 吸附脱硫.....	9
1.3.3 萃取脱硫.....	10
1.3.4 氧化脱硫.....	11
1.3.5 生物脱硫.....	15
1.3.6 烷基化脱硫.....	18
1.3.7 渗透汽化膜脱硫 .....	19
1.4 煤燃前脱硫方法 .....	21
1.4.1 物理法 .....	21
1.4.2 化学法 .....	22
1.4.3 生物法 .....	24
1.5 课题的目的、意义及研究内容 .....	24
1.5.1 课题的目的、意义 .....	24
1.5.2 研究内容.....	26
第二章 油品萃取—还原脱硫过程条件优化 .....	28
2.1 前言 .....	28
2.2 实验部分 .....	30

---

2.2.1 材料、试剂与仪器 .....	30
2.2.2 离子液体[C <sub>4</sub> mpyr][OTf]的合成 .....	31
2.2.3 脱硫实验 .....	31
2.2.4 离子液体的再生 .....	32
2.2.5 分析方法 .....	32
2.2.5.1 模型油品中硫含量的测定 .....	32
2.2.5.2 实际汽油中硫含量的测定 .....	32
2.2.5.3 离子液体在实际汽油中的溶解性 .....	32
2.2.5.4 离子液体[C <sub>4</sub> mpyr][OTf]的结构分析 .....	33
2.3 结果与讨论 .....	33
2.3.1 NaBH <sub>4</sub> /硫 (B/S) 摩尔率对脱硫效率的影响 .....	33
2.3.2 NiCl <sub>2</sub> /硫 (Ni/S) 摩尔率对脱硫效率的影响 .....	34
2.3.3 离子液体含水量对脱硫效率的影响 .....	35
2.3.4 油/离子液体体积比对脱硫效率的影响 .....	36
2.3.5 离子液体与实际汽油相互溶解性 .....	37
2.3.6 离子液体的回收利用 .....	37
2.3.7 实际汽油的脱硫 .....	40
2.4 本章小结 .....	41
第三章 油品萃取—还原脱硫机理及动力学 .....	42
3.1 前言 .....	42
3.2 实验部分 .....	42
3.2.1 材料、试剂与仪器 .....	42
3.2.2 脱硫实验 .....	43
3.2.3 分析方法 .....	44
3.2.3.1 模型油品中硫含量的测定 .....	44
3.2.3.2 模型有机硫化物脱硫后产物分析 .....	44

3.2.3.3 实际柴油中有机硫化物分析 .....	44
3.2.3.4 实际汽油中硫含量的测定 .....	45
3.2.3.5 水溶液中 $S^{2-}$ 含量的测定 .....	45
3.2.3.6 水溶液中元素含量分析 .....	45
3.3 结果与讨论 .....	45
3.3.1 不同有机硫化物的脱硫 .....	45
3.3.2 模型有机硫化物的反应路径 .....	47
3.3.3 实际柴油脱硫前后的硫化物分析 .....	49
3.3.4 不同镍盐对脱硫效率的影响 .....	51
3.3.5 质量平衡 .....	52
3.3.6 萃取—还原脱硫机理 .....	53
3.3.7 脱硫反应动力学 .....	54
3.4 本章小结 .....	56
第四章 油品 $NaBH_4$ 还原脱硫—电化学再生过程条件优化 .....	58
4.1 前言 .....	58
4.2 实验部分 .....	60
4.2.1 材料、试剂与仪器 .....	60
4.2.2 掺硼金刚石薄膜电极的制备 .....	61
4.2.3 脱硫实验 .....	61
4.2.4 分析方法 .....	62
4.2.4.1 模型油品中硫含量的测定 .....	62
4.2.4.2 实际柴油中硫含量的测定 .....	63
4.2.4.3 电化学还原 $NaBO_2$ 制备 $NaBH_4$ 过程的电压分析 .....	63
4.3 结果与讨论 .....	63
4.3.1 电化学还原 $NaBO_2$ 制备 $NaBH_4$ 过程循环伏安分析 .....	63
4.3.2 脉冲参数对脱硫效率的影响 .....	64

---

4.3.2.1 正向脉冲电压 .....	64
4.3.2.2 逆向脉冲电压 .....	65
4.3.2.3 正向脉冲时间 .....	66
4.3.2.4 逆向脉冲时间 .....	67
4.3.3 NaBO <sub>2</sub> 浓度对脱硫效率的影响 .....	68
4.3.4 NiCl <sub>2</sub> 浓度对脱硫效率的影响 .....	69
4.3.5 油/电解液体积比对脱硫效率的影响 .....	70
4.3.6 实际柴油脱硫 .....	71
4.4 本章小结 .....	72
第五章 油品 NaBH <sub>4</sub> 还原脱硫—电化学再生过程机理及动力学 .....	73
5.1 前言 .....	73
5.2 实验部分 .....	73
5.2.1 材料、试剂与仪器 .....	73
5.2.2 脱硫实验 .....	74
5.2.3 分析方法 .....	75
5.2.3.1 模型油品中硫含量的测定 .....	75
5.2.3.2 NaBH <sub>4</sub> 的定性与定量检测 .....	75
5.2.3.3 模型油品脱硫后产物分析 .....	75
5.2.3.4 实际柴油中硫含量的测定 .....	76
5.2.3.5 水溶液中元素含量分析 .....	76
5.3 结果与讨论 .....	76
5.3.1 电化学还原 NaBO <sub>2</sub> 制备 NaBH <sub>4</sub> 过程 <sup>11</sup> B 核磁共振分析 .....	76
5.3.2 模型有机硫化物的反应路径 .....	77
5.3.3 质量平衡 .....	79
5.3.4 油品 NaBH <sub>4</sub> 还原脱硫—电化学再生过程机理 .....	80
5.3.5 脱硫反应动力学 .....	81

---

5.4 本章小结.....	83
第六章 NaBH <sub>4</sub> 还原脱硫—电化学再生过程应用于煤脱硫.....	84
6.1 前言.....	84
6.2 实验部分.....	85
6.2.1 材料、试剂与仪器.....	85
6.2.2 脱硫实验.....	86
6.2.3 分析方法.....	86
6.2.3.1 煤的工业分析及元素分析.....	86
6.2.3.2 煤的硫分分析.....	86
6.2.3.3 煤的发热量和起燃温度测定.....	86
6.3 结果与讨论.....	87
6.3.1 脉冲参数对脱硫效率的影响.....	87
6.3.1.1 正向脉冲电压.....	87
6.3.1.2 逆向脉冲电压.....	88
6.3.1.3 正向脉冲时间.....	89
6.3.1.4 逆向脉冲时间.....	90
6.3.2 NaBO <sub>2</sub> 浓度对脱硫效率的影响.....	91
6.3.3 煤浓度对脱硫效率和硫脱除总量的影响.....	92
6.3.4 NiCl <sub>2</sub> 浓度对脱硫效率的影响.....	93
6.3.5 煤脱硫前后的特性分析.....	94
6.4 本章小结.....	95
第七章 总结与展望.....	97
7.1 结论.....	97
7.2 创新点.....	99
7.3 展望.....	100

---

---

参 考 文 献.....	101
致 谢 .....	117
攻读博士学位期间所取得的成果.....	119

## 第一章 绪论

### 1.1 燃料脱硫必要性

随着我国经济的快速发展,对能源的需求也不断增加。目前,世界的能源结构主要由煤、石油、天然气等化石能源以及水电,风能、太阳能、生物质能等可再生能源组成。而在我国的能源消耗结构中,煤、石油等化石能源的消耗占了绝大部分。如图 1.1 所示,2013 年,我国能源消耗结构中,煤所占比例为 67.5%,石油所占比例为 17.8%,两者之和占了总能源消耗的 85.3%<sup>[1]</sup>。然而,无论是煤还是石油,都含有相当数量的硫化物,其燃烧后会产生大量的硫氧化物。据统计,2013 年我国二氧化硫排放总量为 2043.9 万吨<sup>[2]</sup>。如此大量的硫氧化物排放到大气中会带来一系列环境污染问题,如酸雨、雾霾等。酸雨会改变土壤结构,影响植物的正常生长,使农作物大幅度减产,并对人体健康造成极大危害及导致建筑物的污损。2013 年,环境保护部对全国 473

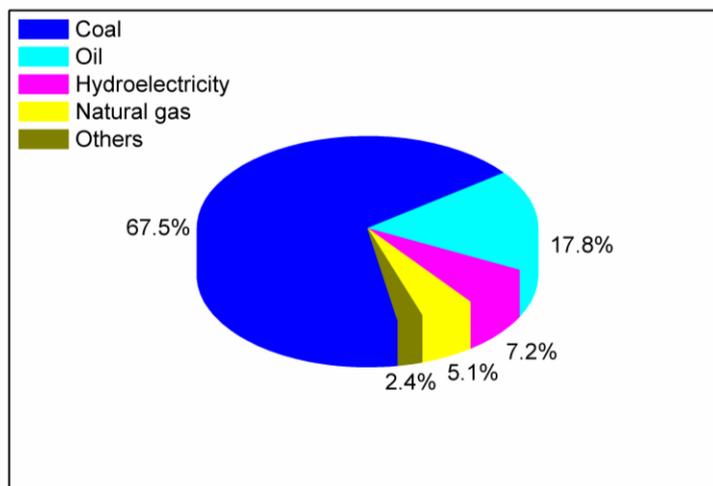


图 1.1 2013 年中国能源消耗结构

Fig. 1.1 The structure of energy consumption in china in 2013

个监测降水的城市中，出现酸雨的城市比例达到 44.4%，酸雨频率在 25% 以上的城市比例为 27.5%，酸雨频率在 75% 以上的城市比例为 9.1%，酸雨区面积约占国土面积的 10.6%<sup>[2]</sup>。另外，资料显示我国降水的化学组成中，主要阴离子为硫酸根，其占降水中离子总当量的 25% 以上<sup>[2]</sup>。近年来，雾霾引起国内及国际社会的广泛关注。煤、石油等化石能燃料燃烧产生的二氧化硫在大气中反应产生的硫酸盐颗粒物是组成雾霾的主要成分之一。2013 年全国平均霾日数为 35.9 天，比上年增加 18.3 天，为 1961 年以来最多。中东部地区雾和霾天气多发，华北中南部至江南北部的大部分地区雾和霾日数范围为 50~100 天，部分地区超过 100 天。2013 年 12 月 1 日至 9 日，中东部地区集中发生了严重的灰霾污染过程，造成 74 城市发生 271 天次的重度及以上污染天气，其中重度污染 160 天次，严重污染 111 天次。污染较重的区域主要为长三角区域、京津冀及周边地区和东北部分地区，长三角区域为污染最重地区<sup>[2]</sup>。雾霾的危害是非常严重的。人长期生活在雾霾天气中会引起一系列呼吸系统、心血管系统相关的疾病，并且灰暗的天空容易使人情绪低落，导致抑郁、失眠等症状；此外，雾霾天气还会降低大气能见度，容易导致交通拥堵，甚至引起交通事故<sup>[3]</sup>。相关研究对北京、上海雾霾天 PM<sub>2.5</sub> 的化学组成分析结果表明，硫酸盐颗粒是上述地区 PM<sub>2.5</sub> 的主要化学成分<sup>[4,5]</sup>。基于以上分析，无论是酸性降水中的硫酸根还是雾霾中的硫酸盐颗粒，都是由煤、石油中硫化物燃烧产生的二氧化硫排放到大气环境中通过反应而形成的，因此，为了减缓当前日益严重的酸雨、雾霾等环境问题，对煤、石油进行脱硫是非常必要的。

燃油中的硫化物除了在燃烧后产生二氧化硫造成危害外，在原油的加工过程和成品油燃烧过程中，也具有极大的危害性。在炼油过程中，原油中的硫化物会引起炼油的管道、泵等设备腐蚀，并导致炼油催化剂中毒。在成品油燃烧过程中，即使微量的硫化物存在就会引起机动车尾气处理系统中的催化剂中毒，导致机动车尾气中 NO<sub>x</sub>、CO 和 HC 等有害物质的增加，对人体和环境造成危害<sup>[6,7]</sup>。正是迫于当前越来越严重的环境污染问题，世界各国对燃油中硫含量制定了越来越严格的标准。表 1.1 所示为 2001-2012 年世界各主要国家的汽柴油硫含量标准。近十年以来，欧盟对汽柴油中硫

含量的限制不断降低,从初始的 150 ppm 降低至 50 ppm,2008 年降低到 10 ppm;日本的汽柴油硫含量限制也从初始时的 500 ppm 降低至 50 ppm,2008 年降低到 10 ppm;美国在 2005 年就要求炼油企业生产的汽油中的硫含量降低到 30 ppm 的标准,2008 年要求柴油中硫含量不超过 15 ppm。新加坡也于 2005 年要求柴油中硫含量必须低于 50 ppm<sup>[8,9]</sup>。

表 1.1 世界各主要国家的汽柴油硫含量标准

Table 1.1 The sulfur content standard of gasoline and diesel fuel in the world (ppm)

Country	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12
USA <sup>a</sup>	350				30							
USA <sup>b</sup>	350				50			15				
EU	150				50			10				
Japan	500				50			10				
India <sup>a</sup>					500				150			
India <sup>b</sup>					500				350			
Singapore <sup>a</sup>	500											
Singapore <sup>b</sup>	500				50							

<sup>a</sup>gasoline; <sup>b</sup>diesel

与欧美日等发达国家相比,我国在汽柴油标准的制定和执行上相对滞后。表 1.2 和表 1.3 所示分别为我国车用汽油和车用柴油的质量标准近年来更新变化情况。在车用汽油方面,2000 年实施的车用无铅汽油标准(GB17930-1999)限制汽油中硫含量在 1000 ppm 以下;2006 年对 GB17930-1999 进行了修订,确定了车用汽油(II)和车用汽油(III)的硫含量需在 500 ppm 和 150 ppm 以下;然后,分别于 2011 年和 2013 年对汽油标准进行了进一步修订,规定车用汽油(IV)和车用汽油(V)的硫含量需在 50 ppm 和 10 ppm 以下<sup>[10, 11]</sup>。在车用柴油方面,2000 年我国发布了轻柴油国家标准(GB252-2000),其硫含量限定在 2000 ppm 以下;2003 年,我国发布的第一个专门针对车用柴油的国家推荐标准(GB/T 19147-2003)规定车用柴油硫含量在 500 ppm 以下;2009 年,我国第一个车用柴油强制性标准(GB19147-2009)发布,规定车用柴油(III)的硫含量需在 350 ppm 以下;然后,2013 年对车用柴油标准进行了修订,规

定了车用柴油(IV)和车用柴油(V)的硫含量标准为 50 ppm 和 10 ppm<sup>[12]</sup>。除了以上国家标准,在几个主要大中城市相继制定了各自的地方汽柴油质量标准,如,北京于 2012 年 5 月 31 日率先在全国实施相当于欧 V 标准的车用汽油标准 (DB11/238-2012),即“京 V 汽油”标准,限制汽油含硫量在 10 ppm 以下;此外,上海 2013 年 9 月 1 日实施车用汽油地方标准 (DB31/427-2013) 以及江苏省 2013 年 10 月 31 日实施的车用汽油地方标准 (DB32/2354-2013),都是相当于欧 V 的汽油标准<sup>[13]</sup>。由上可知,在早期阶段,我国的汽柴油标准与发达国家相比,确实有较大的差距,但随着近年来国家对环境保护的重视,加强了环境标准的制定和实施工作,我国的车用汽柴油标准已经逐步缩小了与发达国家的距离,甚至有些地区已经全面实现了与国际接轨。面对日益严格的汽柴油质量标准,要满足这些标准对汽柴油中硫含量的要求,当前迫切需要开发脱硫效率高、费用低的新脱硫技术。

表 1.2 我国车用汽油硫含量标准

Table 1.2 The sulfur content standard of gasoline in china

标准	执行时间	硫含量 (ppm)
GB17930-1999 《车用无铅汽油》	2000 年 1 月 1 日	1000/800
GB17930-2006 《车用汽油(II)》	2006 年 12 月 6 日	500
GB17930-2006 《车用汽油(III)》	2010 年 1 月 1 日	150
GB17930-2011 《车用汽油(IV)》	2014 年 1 月 1 日	50
GB17930-2013 《车用汽油(V)》	2018 年 1 月 1 日	10

表 1.3 我国车用柴油硫含量标准

Table 1.3 The sulfur content standard of diesel fuel in china

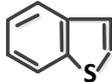
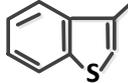
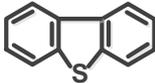
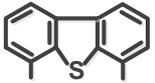
标准	执行时间	硫含量 (ppm)
GB252-2000 《轻柴油》	2002 年 1 月 1 日	2000
GB/T19147-2003 《车用柴油(II)》	2003 年 10 月 1 日	500
GB19147-2009 《车用柴油(III)》	2011 年 7 月 1 日	350
GB19147-2013 《车用柴油(IV)》	2015 年 1 月 1 日	50
GB19147-2013 《车用柴油(V)》	2018 年 1 月 1 日	10

## 1.2 燃料中硫化物的类型

原油中所含的硫化物种类较多,除少量的硫化氢、单质硫等无机硫化物外,其余大部分为有机硫化物,目前原油中已具有确定结构的有机硫化物就超过 200 种。在原油炼化加工过程中,随蒸馏温度的不同,这些硫化物分别进入不同的馏分油中。汽油、柴油等轻质油品中所含的有机硫化物主要分为两大类:非杂环类硫化物和杂环类硫化物。非杂环类硫化物主要包括硫醇、硫醚和二硫化物等有机硫化物。杂环类硫化物主要包括噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩及其烷基衍生物。表 1.4 所示为汽柴油中所含的典型有机硫化物类型及其结构式。

表 1.4 汽柴油中所含的典型有机硫化物类型及其结构式

Table 1.4 Typical organosulfur compounds in gasoline and diesel fuel

硫化物类型	结构式	硫化物类型	结构式
硫醇	R-SH	苯并噻吩	
硫醚	R-S-R	3-甲基苯并噻吩	
二硫化物	R-SS-R'	二苯并噻吩	
噻吩		2, 8-二甲基二苯并噻吩	
2-甲基噻吩		4, 6-二甲基二苯并噻吩	

非杂环类硫化物上的硫原子电子密度很高, C-S 键较弱, 通过传统加氢脱硫技术可以很轻易的实现脱硫, 而杂环类硫化物上的硫原子孤对电子能与噻吩上的  $\pi$  电子形成共轭结构, C-S 键较难断裂, 因而通过常规的加氢脱硫技术很难实现脱硫<sup>[14]</sup>。汽油按工艺不同主要可分为直馏汽油、催化裂化汽油 (Fluid Catalytic Cracking, FCC) 和焦化汽油等几类。而目前我国所用的车用汽油中, 80% 以上都是 FCC 汽油。FCC 汽

油中所含的有机硫化物主要为硫醇、硫醚、二硫化物及噻吩类硫化物。其中，噻吩类硫化物占 70% 以上，而硫醇、硫醚和二硫化物的含量相对较少。柴油按工艺不同主要分为直馏柴油、FCC 柴油、加氢柴油和焦化柴油等几类<sup>[15]</sup>。柴油中所含的主要有机硫化物为苯并噻吩类硫化物和二苯并噻吩类硫化物，其占柴油总含硫量的 85% 以上<sup>[16]</sup>。

煤中的含硫化合物分为无机硫和有机硫两大类。无机硫包括硫化物、硫酸盐及少量的硫单质。硫化物以黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ ) 为主，也包括闪锌矿 ( $\text{ZnS}$ )、方铅矿 ( $\text{PbS}$ )、黄铜矿 ( $\text{CuFeS}_2$ ) 等。硫酸盐主要包括石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、重晶石 ( $\text{BaSO}_4$ )、绿矾 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 等。有机硫包括硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩类化合物及硫醚等<sup>[17]</sup>。中国不同地区煤的硫含量差异较大，从 0.2% 的最低硫含量到 8% 的最高硫含量都有分布。总体上来看，中国煤的硫含量自北向南、由东向西逐渐增加。其中，低硫煤（含硫量低于 0.5%）中所含硫多数以有机硫为主，而高硫煤（含硫量大于 2%）中所含硫大部分为黄铁矿硫（约 60-70%），少部分为有机硫（30-40%），硫酸盐含量不会超过 0.2%<sup>[18]</sup>。表 1.5 所示为中国主要地区高硫煤中平均硫含量及其形态分布<sup>[19]</sup>。

表 1.5 中国主要地区高硫煤中平均硫含量及其形态分布

Table 1.5 Average sulfur content and distribution of sulfur forms in coal from china

地区	全硫 $S_t$ , d(%)	黄铁矿硫 $S_p$ , d(%)	硫酸盐硫 $S_s$ , d(%)	有机硫 $S_o$ , d(%)
东北	2.70	1.91	0.17	0.62
华北	2.50	1.39	0.13	0.98
西北	2.82	1.14	0.09	1.59
华东	2.16	1.09	0.09	0.98
中南	3.20	1.62	0.12	1.46
西南	3.54	2.69	0.11	0.74

### 1.3 燃油脱硫方法

目前，燃油脱硫方法主要分为加氢脱硫和非加氢脱硫两类。非加氢脱硫方法主要包括吸附脱硫、萃取脱硫、氧化脱硫、生物脱硫、烷基化脱硫和渗透汽化膜脱硫等。

### 1.3.1 加氢脱硫

加氢脱硫法 (Hydrodesulfurization, HDS) 是指在催化剂的存在下, 氢气与燃油中的硫化物反应生成  $H_2S$  和无硫的碳氢化合物。加氢脱硫一般需在高温 (300–450°C) 和高压 (3.0–5.0 MPa) 下进行<sup>[20, 21]</sup>。

加氢脱硫主要经由两条路径实现脱硫。一条路径是有机硫化物先进行加氢饱和再脱硫 (hydrogenation desulfurization, HYD); 另一条路径是有机硫化物直接进行脱硫 (direct desulfurization, DDS)<sup>[22]</sup>。两条脱硫路径在脱硫过程中同时进行, 不同的硫化物、不同的催化剂类型和反应条件决定了两条路径中哪一条起主要作用。以二苯并噻吩脱硫为例, 其加氢脱硫反应路径如图 1.2 所示。HYD 脱硫路径为二苯并噻吩先氢化为四氢二苯并噻吩 (tetrahydrodibenzothiophene, THDBT) 或六氢二苯并噻吩 (hexahydrodibenzothiophene, HHDBT), 然后再脱硫得到苯基环己烷 (cyclohexylbenzene, CHB); 而 DDS 路径为二苯并噻吩直接脱硫得到联苯 (biphenyl, BP), 然后氢化得到苯基环己烷。经两条路径得到的苯基环己烷会进一步氢化为联环己烷 (Bicyclohexyl, BCH)<sup>[23]</sup>。

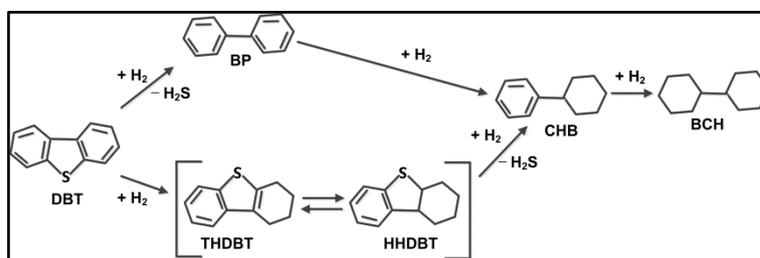


图 1.2 二苯并噻吩加氢脱硫反应路径<sup>[23]</sup>

Fig. 1.2 Reaction route of desulfurization of dibenzothiophene by HDS

不同的硫化物加氢脱硫活性相差很大。对于硫醇、硫醚及二硫化物等脂肪族硫化物, 由于其碳硫键较弱, 容易实现加氢脱硫。而对于苯并噻吩、二苯并噻吩等芳香性硫化物, 因其硫原子上的孤对电子与噻吩上的  $\pi$  电子形成较稳定的共轭结构, 较难实现加氢脱硫。而且, 不同的芳香硫化物加氢脱硫活性也存在差异。Nag N. K. 等以  $CoO-MoO_3/c-Al_2O_3$  为催化剂进行有机硫化物加氢脱硫, 结果表明有机硫化物的加氢脱硫

活性顺序为：噻吩 > 苯并噻吩 > 苯萘噻吩 > 四氢苯萘噻吩 > 二苯并噻吩<sup>[24]</sup>。Kilanowski D. R.等用 CoMo/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为催化剂在常压下对含甲基的二苯并噻吩类硫化物进行加氢脱硫，结果表明硫化物脱硫活性顺序为：2, 8-二甲基二苯并噻吩 > 二苯并噻吩 > 4-甲基二苯并噻吩 > 4, 6-二甲基二苯并噻吩。而且，燃油中的芳香化合物、含氮及含氧的化合物都会对加氢脱硫产生抑制作用<sup>[25]</sup>。Egorova M.等研究表明在 340 °C 和 5 MPa 的反应条件下，即使微量的萘存在就会严重抑制二苯并噻吩和 4, 6-二甲基二苯并噻吩的加氢脱硫活性<sup>[26]</sup>。

加氢脱硫催化剂一般由金属活性组分和惰性载体组成。常用的金属活性组分多来源于 V II B 族和 VIII 族金属，如过渡金属 Co、Ni、Mo、W 和贵金属 Pt、Pd 等。常用的惰性载体有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、无定形硅酸铝、TiO<sub>2</sub>、MgO、活性炭、硅藻土和沸石分子筛等。加氢脱硫催化剂多由二元或多元金属活性组分共同组成，可起到协同作用。已有大量的研究对多元金属催化剂的协同效应进行了探讨。Isoda T.等比较了 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成的混合催化剂与 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ru/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在催化 4, 6-二甲基二苯并噻吩加氢脱硫的活性，结果表明混合催化剂具有最高的加氢脱硫速率<sup>[27]</sup>。Lecrenay E.等的研究表明 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化 4, 6-二甲基二苯并噻吩加氢脱硫的活性是 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的三倍，原因在于 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有更高的氢化活性<sup>[28]</sup>。

加氢脱硫是目前炼油工业上最普遍采用的脱硫工艺。然而，加氢脱硫工艺也存在许多缺点。例如，此工艺对燃油中苯并噻吩、二苯并噻吩类芳香族硫化物脱硫效果不佳，特别是含有 4 位或 6 位取代基的二苯并噻吩，脱硫效果很差。传统的加氢脱硫工艺很难获得低含硫量 (<10 ppm) 的油品。要获得低含硫量的油品，必须提供更苛刻的反应条件，如增加反应氢压，提高反应温度等。这将导致脱硫成本和操作费用大大增加。而且，加氢脱硫的同时也会使燃油中烯烃饱和，从而导致油品的辛烷值大大降低，影响燃油品质<sup>[29]</sup>。因此，面对日益严格的燃油硫含量标准，寻找可取代传统加氢脱硫工艺的新脱硫技术已刻不容缓。

### 1.3.2 吸附脱硫

吸附脱硫是指利用固体吸附剂对燃油中有机硫化物进行选择性的吸附,从而将其从燃油中去除。根据有机硫化物与吸附剂之间的作用机理不同,可分为物理吸附脱硫和化学吸附脱硫。物理吸附脱硫是通过吸附剂与有机硫化物之间的物理作用力,如范德华力,来实现脱硫的技术,吸附剂的再生容易。化学吸附脱硫则是通过吸附剂与有机硫化物之间发生强烈的化学作用来实现脱硫的技术,吸附剂的再生较为困难。当前,吸附脱硫过程常用的吸附剂主要是以活性炭材料、分子筛、硅胶、黏土或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等为载体,通过金属负载、离子交换等改性方法进行修饰而制得。Lee S. H. D.等考察了10种不同来源的活性炭材料用于燃油吸附脱硫的效果,结果表明用椰子壳制备的活性炭比用煤或木质材料制备的活性炭的脱硫效果好<sup>[30]</sup>。硅胶材料因很容易与单分子层的有机配体反应而进行表面修饰,也常作为燃油脱硫的吸附剂。Park J. G.等研究了介孔硅 SBA-15 负载 Ni 纳米颗粒材料对商业柴油的脱硫性能,结果表明, Ni 纳米颗粒在 SBA-15 上的负载量达到 30 wt%,对于高硫含量(240 ppmw)的柴油,动态吸附容量达到 1.7 mg/g,而对于低硫含量(11.7 ppmw)柴油,动态吸附容量达到 0.47 mg/g<sup>[31]</sup>。Etemadi O.等通过扫描电镜研究了无定型酸性氧化铝和纳米氧化铝粉体的表面特性,并用于吸附有机硫化物,结果表明,尽管无定型酸性氧化铝的表面积比纳米氧化铝粉体的要小,但无定型酸性氧化铝的吸附容量确是纳米氧化铝粉体的 1.6 倍<sup>[32]</sup>。表 1.6 总结了不同吸附剂的吸附脱硫性能。除了以上提到的一些传统吸附材料,近年来,一些新型吸附材料陆续被开发用于燃油的吸附脱硫,例如,金属有机骨架材料、分子印迹聚合物等。Cychosz K. A.等研究了不同金属有机骨架材料对模型油品中有机硫化物的吸附性能<sup>[33]</sup>。Chang Y. H.等通过分子印迹技术合成了二苯并噻吩分子印迹聚合物,用于处理模型油品的吸附容量最大值达到 22.69 mg/g<sup>[34]</sup>。

吸附脱硫可在常温常压下进行,不需消耗昂贵的氢气,且对燃油中烯烃无影响。因此,与加氢脱硫相比,吸附脱硫反应条件温和,投资和操作费用低,不会造成燃油辛烷值的降低。但是,吸附脱硫也存在一些缺点,如吸附剂的选择性差,在吸附燃油中有机硫化物的同时也会吸附其中的芳香化合物,从而对燃油质量造成影响;吸附剂

的再生困难等。未来研究的重点将着眼于开发高吸附量、高选择性和易再生的吸附剂。

表 1.6 不同吸附剂的吸附脱硫性能

Table 1.6 Desulfurization performance of different adsorbents

Sample	Adsorbent	System	S content (ppm)	S removal (%)	Reference
DBT	activated Carbon	batch	178	95	[35]
thiophene+ BT	zeolites from coal fly ash	batch	500	63	[36]
4,6-DMDBT	NiMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NaY zeolites	fixed Batch	450	56	[37]
4,6-DMDBT	Gallium+Y zeolite	fixed bed	500	97	[38]
commercial diesel	Ni nanoparticles supported on silica	fixed bed	11.7	99	[38]
thiophene	Cu-zirconia	fixed bed	2000	99	[39]
JP-5 fraction	CuCl and PdCl <sub>2</sub> supported on the MCM-41 and SBA-15	fixed bed	841	94	[40]
gas oil	activated carbon	packed bed	300	88	[41]

### 1.3.3 萃取脱硫

萃取脱硫是根据燃油中的有机硫化物在某一特定溶剂中溶解度高于其在油相中的溶解度的特点,通过把燃油与溶剂充分混合,使油相中的有机硫化物转移到溶剂中,从而达到燃油脱硫的目的。常用的传统萃取剂有丙酮、乙醇、乙二醇以及乙腈、二甲基亚砜、吡咯烷酮等。陈娜等考察了二甲基亚砜、环丁砜、四甘醇、二甘醇四种萃取剂对模拟汽油和 FCC 汽油切割馏分的萃取脱硫效果,结果表明环丁砜的脱硫效果较好<sup>[42]</sup>。Otsuki S.等用甲醇、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、乙腈对实际汽油萃取脱硫,结果表明二甲基甲酰胺是最有效的脱硫萃取剂<sup>[43]</sup>。

除了以上提到的一些传统萃取剂,一些新的、更有效的脱硫萃取剂被不断开发出来。其中最典型的就离子液体。离子液体是由阴阳离子组成的,在常温常压下呈液态的溶剂。离子液体因具有蒸汽压低、热稳定和化学稳定性好、极性等优点,已被广泛应用于萃取分离及化工催化领域。在燃油脱硫领域,离子液体也已经受到越来越多的关注。Eber J.等研究了几种中性离子液体对模型油品和实际柴油萃取脱硫性能,

结果表明离子液体对噻吩和苯并噻吩类芳香性硫化物的萃取能力远高于对硫醇和硫醚类化合物的萃取能力,因此推断离子液体与有机硫化物之间主要通过  $\pi$ - $\pi$  键相互作用。另外,该研究还重点考察了两种不含卤素且价格相对低廉的离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑辛硫酸盐和 1-乙基-3-甲基咪唑乙硫酸盐用于燃油脱硫,取得了较好的脱硫效果<sup>[44]</sup>。最近,一类新型离子液体—低共熔溶剂—也被用于燃油的萃取脱硫。Li C. P. 等合成了几种以铵盐作为氢键接受体的低共熔溶剂用于模型油品的脱硫,结果表明在最佳条件下,单次萃取效率达到 82.82%,5 次循环萃取的效率达到 99.48%,低共熔溶剂与有机硫化物之间形成的氢键是导致高萃取效率的主要原因<sup>[45]</sup>。

萃取脱硫的优点是反应条件温和、能耗低、无需消耗氢气,而且对油品的成分不会造成破坏,避免了传统加氢脱硫技术的许多缺点。但是,萃取脱硫也存在不足之处,例如杂环硫化物与相对应的芳香烃在结构和极性上相似,萃取剂在萃取杂环硫化物的同时也会去除部分燃油中的芳香烃物质,从而对油品的质量造成影响;单独的萃取操作往往脱硫效率较低,需要与其他处理工艺(如氧化)联合使用;萃取剂的价格昂贵,特别是离子液体,不具有实际工业应用性,萃取剂的再生困难等。因此,未来研究的重点应集中在开发萃取效率高、选择性好、价格低廉、易再生的萃取剂上。

### 1.3.4 氧化脱硫

氧化脱硫是利用化学氧化剂或其他物理化学氧化手段将燃油中的有机硫化物氧化为亚砷和砷类强极性物质,然后通过溶剂萃取或吸附方法去除这些强极性物质,从而到达脱硫的目的。氧化脱硫一般包括两个步骤,即有机硫化物的氧化过程和氧化产物的分离过程。根据氧化方式的不同,氧化过程可分为化学氧化、超声辅助氧化、光催化氧化、电化学催化氧化及等离子体氧化等。

化学氧化是研究最多的有机硫化物氧化方式,所使用的氧化剂有  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、有机过氧化物等。其中, $\text{H}_2\text{O}_2$  因其环境友好,价格低廉的优点成为使用最普遍的氧化试剂。单独的  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化效率一般较低。为了提高氧化效率,一般需把  $\text{H}_2\text{O}_2$  与有机酸(如甲酸、乙酸等)或金属催化剂联合使用。Ali M. F. 等研究了  $\text{H}_2\text{O}_2$  联合甲酸或乙

酸对 FCC 汽油和柴油进行氧化脱硫,并用乙氧对氧化后的产物进行萃取,结果表明以甲酸作为辅助催化的脱硫效果最佳,柴油的脱硫效率在反应温度为 50 °C 时达到 92%<sup>[46]</sup>。Al-Shahrani F. 等用钨酸钠 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ), 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  和乙酸组成催化氧化体系对柴油脱硫,结果发现在反应温度为 70 °C, 反应时间少于 1 h 的条件下模型油品中二苯并噻吩和 4, 6-二甲基二苯并噻吩有机硫化物 100% 转化为相应的砷和亚砷<sup>[47]</sup>。Garcia-Gutierrez J. L. 等制备了  $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂,以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂用于柴油脱硫,结果表明脱硫活性主要由催化剂上的七钼酸或八钼酸物质和极性质子溶剂决定,增加磷酸盐可显著提高脱硫效率,在温度为 333 K 和常压条件下,可把柴油中的硫含量从 320 ppm 降低至 10 ppm 以下<sup>[48]</sup>。Cedeno-Caero L. 等分别以氧化铝、氧化钛、氧化铈、氧化铌、氧化硅为载体合成了一系列五氧化二钒 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) 催化剂,结果表明砷的产率与催化剂的结构和钒的含量不存在比例关系,而不同的催化剂载体对于二苯并噻吩的氧化效率影响较大,其影响顺序为氧化铝 > 氧化钛 > 氧化铌 > Al-Ti 复合氧化物 > SBA-15。所有上面的催化剂对不同有机硫化物的脱硫活性顺序都为 DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > BT<sup>[49]</sup>。除了  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 空气或纯氧气也是常用的氧化剂。相比于  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 空气和氧气化学稳定性好,对设备无腐蚀,成本更低。尤其是空气,既经济又环保,是将来氧化脱硫领域的一个研究重点。Zhou X. R. 等以分子氧为氧化剂对含 DBT 的模型油品进行脱硫,考察了  $\text{FePc}(\text{NO}_2)_4$ 、 $\text{FePc}(\text{NO}_2)_3\text{NH}_2$  和  $\text{FePc}(\text{NH}_2)_4$  三种催化剂对脱硫效率的影响,结果表明,三种催化剂的催化活性顺序为  $\text{FePc}(\text{NO}_2)_4 > \text{FePc}(\text{NO}_2)_3\text{NH}_2 > \text{FePc}(\text{NH}_2)_4$ 。以  $\text{FePc}(\text{NO}_2)_4$  为催化剂处理 DBT 含量为 50 ppm 的模型燃油,处理后模型燃油的硫含量最低可达到 4 ppm<sup>[50]</sup>。Zhang J. 等制备了一系列  $\text{CoPc}(\text{Cl})_n$  催化剂,以空气为氧化剂,离子液体为萃取剂,用于模型油品和实际汽油的脱硫。结果表明,催化剂的催化活性顺序为  $\text{CoPc}(\text{Cl})_4 < \text{CoPc}(\text{Cl})_8 < \text{CoPc}(\text{Cl})_{12} < \text{CoPc}(\text{Cl})_{16}$ , 以  $\text{CoPc}(\text{Cl})_{16}$  为催化剂时,在常温常压下,模型油品中 DBT 的去除率可达到 90%, 硫含量为 1000 ppm 的实际汽油脱硫后可降低至 30 ppm<sup>[51]</sup>。

超声辅助氧化脱硫是指在反应体系施加超声波以提高氧化效率的脱硫新技术。众所周知,超声波能使液体产生空化效应,增大液液接触界面,提高反应物质在接触界

面间的传递,从而提高反应速率。而且,空化效应还能造成液体中局部形成高温高压的极端微环境,从而在反应体系中生成大量的活性中间体,有助于反应的进行。Deshpande A.等以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  为催化剂,在超声辅助下脱除模型油品中的 4,6-二甲基二苯并噻吩,考察了反应温度、氧化剂用量、催化剂用量等因素对脱硫效率的影响,结果表明,在最优条件下,4,6-二甲基二苯并噻吩的去除率达到 90% 以上<sup>[52]</sup>。Duarte F. A.等在 20 kHz、750 W 的超声波辅助下,以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂,以甲醇为萃取剂,在最佳条件下,模型燃油的脱硫效率达到 99%,实际柴油的脱硫效率达到 75%。然而,在无超声波的条件下,模型燃油的脱硫效率仅有 82%,实际柴油的脱硫效率仅有 55%。这说明超声辅助能显著提高氧化脱硫的效果<sup>[53]</sup>。Mei H.等以  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂,  $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$  和  $\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  为催化剂,在 20 kHz 超声波辅助下,模型油品中二苯并噻吩的转化率在 1 min、3 min 和 7 min 时分别达到 85%、95% 和 100%。而在没有施加超声波的条件下,二苯并噻吩的转化率在 1 min 时仅有 21%,7 min 时也只有 80%。这也说明超声辅助能显著提高氧化脱硫的效果<sup>[54]</sup>。

光催化氧化脱硫是通过光化学反应把燃油中的有机硫化物转化为砷或亚砷后,再用萃取剂分离达到脱硫的目的。Zhao D. S.等以 500 W 的高压汞灯作为光源,考察了正辛烷/水体系中噻吩光催化氧化的动力学和机理,结果表明,正辛烷中的噻吩在常温常压下被光降解为噻吩砷、草酸、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{CO}_2$ ,并转移到水相中;在光照 5 h 后噻吩的去除率达到 58.9%,向 100 ml 的反应溶液中加入 0.15 g 的沸石作为吸附剂后,脱硫效率可以增加至 92.3%;噻吩的光催化氧化动力学符合一级反应动力学,表观速率常数为  $0.5047/\text{h}$ <sup>[55]</sup>。Lin F.等研究了以  $\text{Pt-RuO}_2/\text{BiVO}_4$  为催化剂,分子氧为氧化剂,在可见光照射下,用于脱除模型油品中的杂环有机硫化物,结果表明,仅需在  $\text{BiVO}_4$  上负载 0.03 wt% Pt 和 0.01 wt%  $\text{RuO}_2$  就可获得很高的催化活性,在最优反应条件下,噻吩的转化率可以达到 99%;反应后噻吩被氧化成  $\text{SO}_3$ 。通过电子自旋共振 (Electron Paramagnetic Resonance, ESR) 对光催化氧化过程进行了检测,表明氧化体系中产生了活性氧物质<sup>[56]</sup>。Robertson J.等制备了  $\text{TiO}_2$ /蒙脱土纳米薄膜光催化剂,用于处理含二苯并噻吩的模型油品,并把它和商业  $\text{TiO}_2$  催化剂 P25 进行比较。结果表明,在 300

nm 时, 光催化氧化主要进行零级间接光分解反应, 而在 245 nm 时主要进行一级直接光分解反应。脱硫后的氧化产物用硅胶吸附, 油品中硫含量可降低至 10 ppm 以下<sup>[57]</sup>。电化学催化氧化脱硫是通过电化学氧化使油品中的有机硫化物转化为高极性的砷和亚砷类物质, 从而达到脱硫的目的。王文波等以负载铜粉的多孔复合材料作为阴极电极, 负载 Pb/PbO<sub>2</sub> 的多孔复合材料作为阳极, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液作为电解液, 通入直流电, Ce<sup>3+</sup>被氧化为 Ce<sup>4+</sup>, 得到 Ce<sup>4+</sup>的将油品中的硫化物氧化为易溶于水的物质而去除。结果表明, 在最优条件下, 催化裂化汽油的脱硫效率达到 55%<sup>[58]</sup>。汪远昊等以负载 Pb/PbO<sub>2</sub> 和 ZnO 的多孔复合材料为阳极, 铜柱为阴极, 考察了不同的纯酸及不同的酸与盐复配体系对汽油脱硫效率的影响。研究表明, 在纯酸体系中, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系脱硫率较高, 最大脱硫效率可达 23% 左右; 在酸性复配体系中, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+MnSO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub>+Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的脱硫效率较高<sup>[59]</sup>。

等离子体氧化脱硫技术因其功耗高、脱硫效果欠佳, 目前相关的研究比较少。Liu W. Y. 等研究等离子体对模型油品中的硫醇、硫醚和噻吩氧化脱硫效果, 结果表明, 等离子体功率和反应时间是影响脱硫效率的主要因素, 在温度为 -85 °C 时, 硫醇、硫醚、噻吩及它们的混合物的脱硫效率分别为 99%、80%、79%、和 88%<sup>[60]</sup>。

表 1.7 总结了不同氧化过程的脱硫性能。氧化脱硫的优点是反应条件温和, 无需消耗昂贵的氢气, 投资和操作费用低; 氧化脱硫能够脱除传统的加氢脱硫法难以去除的杂环类有机硫化物, 可以作为传统加氢脱硫技术的补充, 以实现油品的深度脱硫; 氧化脱硫不会对油品的烯烃造成饱和, 避免了油品辛烷值的降低。因此, 氧化脱硫是一项非常有应用前景的脱硫技术。但是, 目前, 氧化脱硫技术还存在一些问题, 例如, 氧化剂的选择性不高, 在氧化油品中有机硫化物的同时, 也会氧化其中碳氢化合物, 对油品质量造成影响; 萃取剂的萃取效率和选择性不高, 对硫化物氧化产物的分离不彻底, 或萃取硫化物氧化产物的同时也会萃取油品中的其他碳氢化合物, 都会影响油品的质量; 另外, 有些氧化剂或萃取剂存在有毒性, 价格高等缺点, 这些都需要未来做进一步的研究和探索。

表 1.7 不同氧化过程的脱硫性能

Table 1.7 Desulfurization performance of different oxidation processes

Process	Sample	Reagent	S content (ppm)	S removal (%)	Reference
Oxidation- Adsorption	DBT	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + activated carbon	800	99	[61]
Oxidation	DBT	CYHPO + W/D152	400	99	[62]
Oxidation	BTs	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + amphiphilic catalyst	500	98	[63]
Oxidation	DBT+4,6-D MDBT	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> COOH	500	100	[64]
Oxidation	DBTs	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> based catalysts	500	99	[65]
Oxidation- Adsorption	DBT	t-BuOOH + HPWA-SBA-15	174	97	[66]
Radiation Oxidation	Crude Oil	—	3000	90	[67]
Ultrasound Oxidation	DBT	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + MoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1000	98	[68]
Electrochemical Oxidation	Gasoline	CeO <sub>2</sub> /C based anode	310	83	[69]

### 1.3.5 生物脱硫

生物脱硫是通过某些特定微生物的新陈代谢作用来实现燃油脱硫的技术。微生物以有机硫化物作为代谢所需的碳源或硫源，导致有机硫化物发生 C-C 键或 C-S 键的裂解，从而达到脱硫的目的。按照脱硫路径不同，生物脱硫可分为以碳代谢为中心的 Kodama 路径和以硫代谢为中心的 4S 路径。Kodama 路径通过氧化作用使有机硫化物中的某一 C-C 键发生断裂，从而达到脱硫的目的，尤其是针对苯环上的 C-C 键<sup>[70]</sup>。图 1.3 所示为二苯并噻吩的 Kodama 脱硫路径。如图所示，二苯并噻吩的 Kodama 脱硫路径主要由羟基化、环裂解和水解三个步骤组成<sup>[71]</sup>。最终得到 3-羟基-2-羧基-苯并噻吩（3-hydroxy-2-formyl-benzothiophene, HFBT）和丙酮酸（pyruvic acid, PA）。4S

路径是通过氧化作用使有机硫化物中的 C-S 键发生断裂。之所以称为“4S”，是因为有机硫化物脱硫过程依次生成四种含硫的中间物质：亚砷(sulfoxide)—砷(sulfone)—亚磺酸盐(sulfinic acid)—磺酸盐(sulfate)。图 1.4 所示为二苯并噻吩的 4S 脱硫路径。二苯

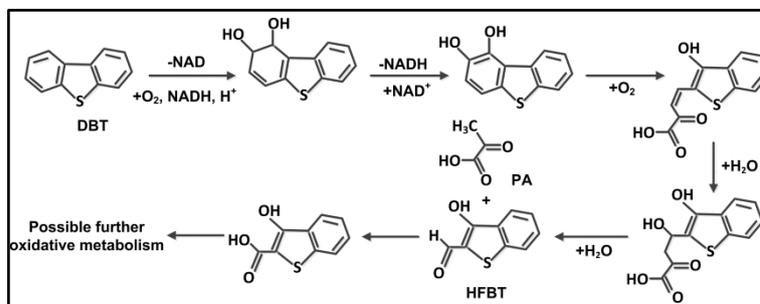


图 1.3 二苯并噻吩的 Kodama 脱硫路径<sup>[72]</sup>

Fig. 1.3 Kodama enzymatic pathway of dibenzothiophene

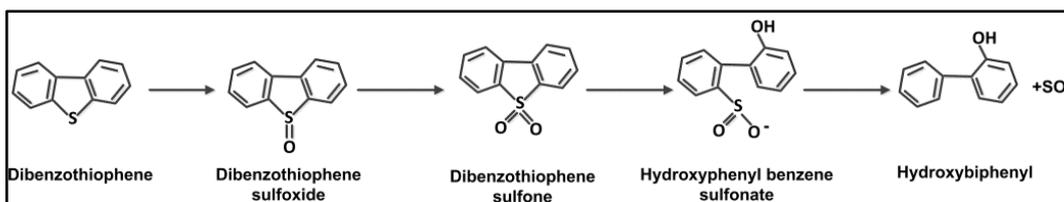


图 1.4 二苯并噻吩的 4S 脱硫路径<sup>[71]</sup>

Fig. 1.4 The '4s' pathway for the biological desulfurization of dibenzothiophene

并噻吩的 4S 脱硫路径主要包括四个连续的反应过程：（1）二苯并噻吩氧化为二苯并噻吩亚砷；（2）二苯并噻吩亚砷氧化为二苯并噻吩砷；（3）二苯并噻吩砷转化成亚磺酸酯；（4）亚磺酸酯水解得到羟基联苯和亚硫酸盐或硫酸盐<sup>[71, 73-76]</sup>。与 Kodama 路径相比，4S 脱硫路径仅仅选择性的脱除了有机硫化物上的硫元素，而有机硫化物的碳骨架没有被破坏，因此，4S 脱硫路径对燃油的品质影响较小，更具有工业应用前景。

Kodama 路径和 4S 路径都属于氧化脱硫范畴。另外，有些厌氧菌属可以通过生物还原反应导致有机硫化物上的 C-S 键断裂，从而实现脱硫。例如，*desulfovibrio desulfuricans* 菌属可通过代谢脱除二苯并噻吩上的硫，转化为  $H_2S$ <sup>[72]</sup>。Kim H. Y. 等用 *desulfovibrio desulfuricans M6* 厌氧菌属处理模型油品中的苯并噻吩和二苯并噻吩，结果表明，苯并噻吩和二苯并噻吩的去除率分别达到 96% 和 42%，通过对代谢产物的分析发现二苯并噻吩转化为了联苯和  $H_2S$ <sup>[77]</sup>。传统的炼油工艺过程通常在高温下进行，

为了省去冷却工序,一些嗜热微生物被用来对炼化工工艺出来的高温燃油直接进行脱硫。Li F. L.等利用一种兼性嗜热菌属 *Mycobacterium goodii* X7B 处理模型油品,在 40 ℃ 时,处理 24 h 后模型油品中的硫含量从 200 ppm 降至 2 ppm,处理 48 h 后实际原油中的硫含量从 3600 ppm 降至 1478 ppm<sup>[78]</sup>。表 1.8 所示为不同微生物的脱硫性能。

表 1.8 不同微生物的脱硫性能

Table 1.8 Desulfurization performance of different microorganisms

Sample	Microorganism	System	S content (ppm)	S removal (%)	Reference
DBT+4,6-DMDBT	<i>Mycobacterium</i> <i>sp.</i> ZD-19	batch	92	100	[79]
DBT	<i>Rhodococcus erythropolis</i> IGTS8	batch	100	80	[80]
DBTs	<i>Gordonia alkanivorans</i> strain 1B	batch	100	63	[81]
DBTs	<i>Bacillus subtilis</i> WU-S2B	batch	100	50	[82]
DBTs	<i>Mycobacterium phlei</i> WU-F1	batch	150	99	[83]
DBT	<i>Rhodococcus sp.</i> strain P32C1	batch	1000	75	[84]
DBT	<i>Rhodococcus erythropolis</i> ATCC 53968	interface bioreactor	184	90	[85]
DBT	<i>Mycobacterium sp.</i> X7B	batch	535	86	[86]
DBT	<i>Microbacterium</i> strain ZD-M2	batch	36	94	[87]
DBT	<i>Pseudomonas stutzeri</i> UP-1	batch	500	74	[88]
Gas oil	<i>Sphingomonas subarctica</i> T7b	fermentor	280	94	[89]
DBT	<i>Bacterium</i> , strain RIPI-22	batch	100	77	[90]
Diesel	<i>Pseudomonas delafieldii</i> R-8	fermenter	591	47	[91]

生物脱硫技术的优点在于投资和操作费用低,对传统加氢脱硫技术难以去除的杂环有机硫化物具有专一脱除效果。但是,目前,生物脱硫因存在一些缺陷阻止了它的工业化应用。例如,慢的传质过程限制了生物脱硫速率,脱硫过程需要另外添加大量的生物质供细菌生长(一般为 2.5 g 生物质/g 硫),微生物对生存环境(如温度、pH、溶解氧等)要求苛刻,系统难以维持稳定;脱硫后微生物和燃油的分离困难等。因此,未来的研究将着重在培育高活性的生物菌种,设计高性能的生物反应器以提高生物脱硫速率,寻找好的油水分离方法等方面。

### 1.3.6 烷基化脱硫

烷基化脱硫是指在酸性催化剂的存在下,使杂环类有机硫化合物与燃油中的烯烃进行烷基化反应,生成高沸点的烷基化硫化物,然后利用沸点差通过蒸馏以去除燃油中的硫化物。以噻吩与己烯的烷基化反应为例,如图 1.5 所示,噻吩的沸点是 84 °C,而其烷基化产物 3-己基噻吩(3-hexylthiophene)的沸点达到 221 °C,因此通过蒸馏可以很容易就把它们进行分离<sup>[92]</sup>。英国石油公司首先用该方法对 FCC 汽油进行脱硫,即 olefinic alkylation of thiophenic sulfur(OATS)技术。图 1.6 所示为 OATS 的流程图。它有预处理、OATS 反应器及产品分离三部分组成。噻吩硫化物在 OATS 反应器中通过酸催化进行烷基化反应,所用的酸催化剂通过  $\text{BF}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$  或  $\text{SbCl}_5$  负载在硅、氧化铝或硅/氧化铝上制得。FCC 汽油经烷基化后,进入蒸馏塔蒸馏,被分成无硫的轻油组分和重的富硫组分,轻油组分可直接作为汽油,而富硫组分需继续进入加氢脱硫。通过 OATS 技术,脱硫效率可达到 99.5%,而辛烷值仅仅降低 2 个单位。近年来,一些新的酸催化剂被开发出来应用于烷基化脱硫。曹赞等合成了一种 Brønsted 酸性离子液体  $[\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{mim}] \text{HSO}_4$  用于对 FCC 汽油烷基化脱硫,在反应温度为 75 °C,离子液体用量为 10%,二烯烃用量为 3%,反应 2 h 后 FCC 汽油的硫含量由 186 ppm 降至 90 ppm,脱硫效率达到 51.6%<sup>[93]</sup>。熊小龙等合成了一系列超顺磁负载型催化剂  $\text{HPW}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ,用于催化噻吩与 1-辛烯组成的模型油品进行烷基化脱硫,在温度为 160 °C,反应 2 h 后噻吩转化率达到 85.5%,催化剂可循环使用<sup>[94]</sup>。

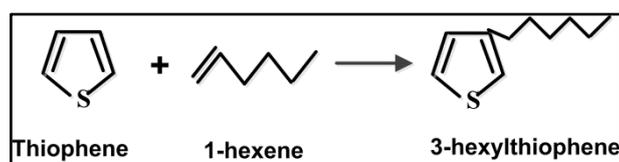
图 1.5 噻吩与己烯的烷基化反应<sup>[92]</sup>

Fig. 1.5 Alkylation of thiophene with 1-hexene

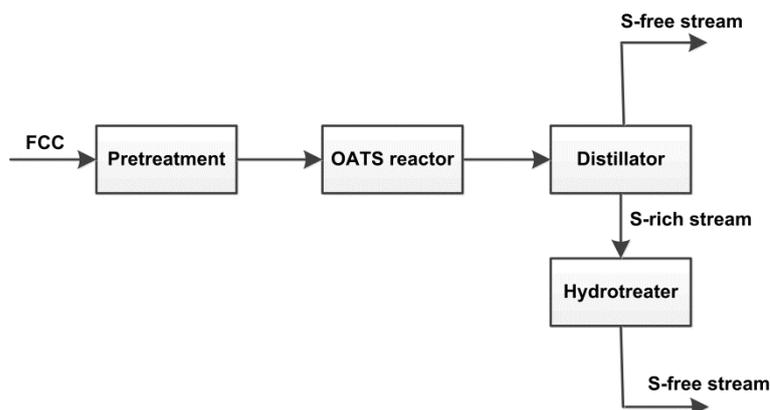
图 1.6 OATS 的流程图<sup>[92]</sup>

Fig. 1.6 Schematic diagram of the OATS process

烷基化脱硫具有反应条件较温和，设备投资费用少，操作费用低的优点。但是，烷基化脱硫也存在一些缺点，如烯烃与噻吩硫化物反应的同时，也会与芳香烃反应，甚至会发生烯烃的聚合，从而影响油品质量；烷基化后的硫化物产物进入加氢脱硫阶段，需要更苛刻的反应条件（更高温度和更高氢压）才能实现脱硫，增加后续处理的费用；另外，催化剂的机械强度和使用寿命也有待进一步提高。

### 1.3.7 渗透汽化膜脱硫

渗透汽化膜法是利用特定的聚合物膜对燃油中不同组分，如有机硫化物和碳氢化合物的溶解与扩散性能不同，在混合物中组分蒸汽压差推动下，实现分离有机硫化物的目的。图 1.7 所示为渗透汽化膜脱硫过程示意图。由图可知，渗透汽化膜脱硫过程一般分为三个步骤：（1）燃油中有机硫化物选择性的在膜表面吸附、溶解；（2）被吸附在膜表面的有机硫化物在膜内部扩散、渗透；（3）渗透到膜反面的有机硫化物通过汽化作用实现脱附，从而与膜分离。

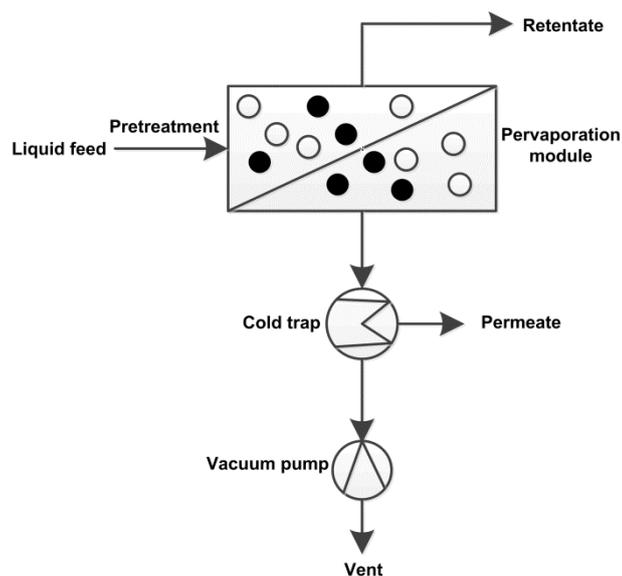
图 1.7 渗透汽化膜脱硫过程示意图<sup>[95]</sup>

Fig. 1.7 Schematic diagram of the pervaporation process

膜是渗透汽化脱硫技术的关键，制备高性能的膜材料对于脱硫效果的优劣起至关重要的作用。评价膜材料性能的两个主要因素是硫富集因子和渗透通量。目前，所使用的膜材料主要包括聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、聚脲/氨酯（PUU）、聚二甲基硅氧烷（PDMS）、聚酰亚胺（PI）、聚乙二醇（PEG）、和有机-无机杂化膜等。Minhas M. S. 等用亲水的 PVP 膜对 FCC 汽油进行脱硫，取得了较好的脱硫效果<sup>[96]</sup>。Qi R. B. 等制备了 PDMS/PAN 复合膜，用于处理含噻吩和 2-甲基噻吩的模型油品，结果表明，升高温度将提高膜的渗透通量，降低膜对模型硫化物的选择性。在温度为 30 °C，膜对噻吩和 2-甲基噻吩的总渗透通量分别为 1.5 和 1.4 kg/(m<sup>2</sup>·h)，而分离系数分别为 4.9 和 2.5，膜对噻吩的选择性要高于 2-甲基噻吩<sup>[97]</sup>。Wang L. H. 等制备了 PI 非对称膜，并用于处理正庚烷和噻吩组成的模型油品，结果表明，在 40-70 °C 之间，膜的硫富集因子在 3.12-2.24 之间，渗透通量在 0.56~1.68 kg/(m<sup>2</sup>·h) 之间<sup>[98]</sup>。为了提高膜材料的性能，通常要对膜材料进行交联、共混及填充等改性操作。Lin L. G. 等制备了聚乙二醇膜用于燃油脱硫，并通过交联改性以增强膜的耐溶胀性能和耐溶解性能，结果表明，经交联改性后的聚乙二醇膜硫富集因子大大提高，对模型和实际 FCC 汽油的硫富集因子分别到达 7.31 和 3.05，而且聚乙二醇膜在超过 500 h 的实验中性能保持稳定<sup>[99]</sup>。

Lin L. G.等制备了 PEG 与 PU 的共混膜,用于处理 FCC 汽油,硫富集因子达到 4.03,渗透通量达到  $2.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,高于单一的膜材料<sup>[100]</sup>。目前,渗透汽化膜脱硫技术的工业应用也已有初步的尝试,其中最典型的就是 Grace Davison 公司的 S-Brane 技术。2001 年,Mathpro 公司与 Grace Davison 公司合作,将渗透汽化膜技术应用于低、中沸点 FCC 汽油脱硫。2003 年,S-Brane 的示范工艺装置在 ConocoPhillips 公司的 Bayway 炼油厂进行试运行,取得较好的效果<sup>[95]</sup>。

渗透汽化膜脱硫技术仅涉及物理过程,脱硫过程没有化学反应的发生,并且都在低温、低压下进行,因此对燃油的品质影响小,不会造成燃油辛烷值的降低。而且运行和操作费用低,设备简单,是一种非常有工业化前景的脱硫新技术。但是,目前关于膜材料的开发缺乏完善的理论设计方法,所使用的膜材料经常存在硫富集因子低、渗透通量小甚至机械强度和使用寿命等问题,限制了渗透汽化膜脱硫技术的工业应用。由于经该过程脱除的有机硫化物被浓缩到很小体积的燃油中,需要进行进一步加氢脱硫处理。因此,研究把渗透汽化膜脱硫技术与加氢脱硫技术联合起来使用将是未来的重点。

## 1.4 煤燃前脱硫方法

根据脱硫过程所处的阶段不同,煤的脱硫可分为燃前脱硫、燃中脱硫和燃后脱硫三种情况。燃前脱硫是指在煤燃烧前通过洗选等操作去除煤中的部分无机硫和灰分。燃中脱硫是指在煤的燃烧过程中加入定量的石灰石或白云石脱硫剂,其中所含的  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MgCO}_3$  受热分解为  $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  与烟气中的  $\text{SO}_2$  反应生成相应的硫酸盐,从而达到脱硫的目的。燃后脱硫主要是利用碱性物质对煤燃烧后产生的  $\text{SO}_2$  进行吸收已达到脱硫的目的,一般分为干法、半干法和湿法脱硫三种。煤的燃前脱硫根据原理不同可分为物理法、化学法和生物法。

### 1.4.1 物理法

物理法主要是根据煤中的含硫物质(主要指硫化铁硫)与煤基体在密度、电性、

磁性、表面性质等物理或物理化学特性的不同,将含硫物质从煤中分离出来的方法。常用的有重选法<sup>[101]</sup>、浮选法<sup>[102]</sup>、磁选法<sup>[103]</sup>、选择性絮凝法<sup>[104]</sup>等。物理法脱硫的优点是工艺过程简单,可实现大规模工业化应用。但物理法只能脱除煤中部分无机硫,对煤中高度分散的无机硫和有机硫的脱除效果不佳。

#### 1.4.2 化学法

化学法可分为熔融碱法、氧化法、溶剂萃取法、热解脱硫法、电化学法等。

熔融碱法是把煤粒与 KOH、NaOH 等苛性碱混合,加热至高温使碱熔融,煤中的硫化物与熔融碱反应生成硫化物或硫酸盐,再通过酸洗达到脱硫的目的。Baruah B. P.等对氧化后的印度北部高硫煤进行碱熔融处理,可脱除煤中全部的无机硫及 33%的有机硫<sup>[105]</sup>。碱熔融处理通常会对煤质造成较大破坏。

氧化法是通过化学氧化剂与煤在一定条件下发生化学氧化反应,把煤中的硫化物氧化为可溶物,从而达到脱硫的目的。所使用的化学氧化剂有  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 、NaClO、 $\text{HNO}_3$  等。Li W. D.等用 NaClO 对 Pittsburgh No. 8 和 Illinios No. 6 煤进行脱硫,结果表明在 0.49 M NaClO、0.4 M NaOH、90 °C 条件下, Pittsburgh No. 8 煤的硫化铁硫脱除率达 70%,在 0.4 M NaClO、0.3 NaOH、90 °C 条件下, Illinios No. 6 煤的有机硫脱除率达到 37.8%<sup>[106]</sup>。Sonmez O.等用  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$  处理土耳其褐煤,考察了煤颗粒尺寸、反应温度、反应时间及超声辅助对脱硫效率的影响,结果表明,该方法可以脱除煤中所有的无机硫和部分的有机硫,总硫去除率达到 37%-75%<sup>[107]</sup>。Karaca S.等用  $\text{HNO}_3$  水溶液处理土耳其褐煤,考察了煤粒尺寸、反应温度、反应时间、 $\text{HNO}_3$  浓度、搅拌速率对脱硫效率的影响,结果表明,在 103 °C、25%  $\text{HNO}_3$  条件下,煤中所有的无机硫都被脱除<sup>[108]</sup>。氧化法能脱除煤中几乎所有的无机硫和大部分有机硫,但它在氧化煤中硫化物的同时也会氧化其中的碳氢化合物,从而对煤的品质造成破坏。

溶剂萃取法是基于特定的有机溶剂分子能与煤中的含硫官能团之间发生物理和化学作用,把有机溶剂与煤混合并通过加热或加压处理,从而将煤中的硫化物萃取出来。目前常用的溶剂萃取脱硫法包括 PCE 脱硫法、乙醇超临界萃取脱硫法及 TCA 脱

硫法等。赵景联等用四氯乙烯对山西煤进行萃取脱硫,考察了煤的粒度、煤浓度、反应温度、反应时间等因素对脱硫效率的影响,结果表明,在最佳条件下,煤的有机硫脱除效率可达 50.2%<sup>[109]</sup>。李文等采用乙醇超临界萃取法对山西主焦煤进行脱硫,结果发现煤的脱硫效率随反应温度、时间和压力的增大而提高,脱硫后的煤发热量高于原煤<sup>[110]</sup>。溶剂萃取法因要使用大量的有机溶剂,费用较高,且大部分有机溶剂具有毒性,因而无法大规模工业应用。

热解脱硫法是在高温高压下,充入氢气使煤中的硫转化为  $H_2S$ ,从而达到脱硫的目的。张国杰等研究了沟底高硫煤的加氢热解脱硫,结果发现增加氢气流速、提高最终温度和延长反应停留时间可以提高脱硫效率,热解过程可以分为两个阶段,第一阶段(450 °C 以前)为黄铁矿和较易分解的有机硫化物(如硫醇、硫醚等)的脱除,第二阶段(450 °C 以后)对应于硫铁矿和杂环类硫化物的脱除<sup>[111]</sup>。周强研究了煤的性质和反应条件对煤的热解行为和产物分布的影响,考察了气体预处理对煤热解脱硫效果的影响<sup>[112]</sup>。

电化学法是借助煤在电解槽阳极发生电化学氧化反应或在阴极发生电化学还原反应以实现脱硫的方法。其中,电化学氧化脱硫使用较为普遍。李登新在无隔膜电解池中,以不同煤系黄铁矿为处理对象,研究了电解条件对脱硫效率的影响,探讨了电化学氧化脱硫机理及脱硫反应动力学,并考察了电解过程对煤质的影响<sup>[113]</sup>。郎中敏等在无隔膜电解池中,以  $MnSO_4$  为催化剂,考察了煤浆浓度、电解电位、pH 值等电解条件对脱硫效率的影响,结果发现在最佳条件下,最高脱硫率达到 88%<sup>[114]</sup>。Markby R. E. 等在乙二胺体系中,并加入  $LiCl$ ,通过电化学还原进行煤脱硫<sup>[115]</sup>。刘旭光等在非隔离电解槽中,分别以以铅和铂为阴极和阳极,在  $C_2H_5OH+H_2O+Bu_4NBr$  为电解体系中,对孝义高硫煤进行电化学还原脱硫,结果发现脱硫效率达到 36.3%,且脱硫后煤的 H/C 原子比有所增加<sup>[116]</sup>。电化学脱硫技术仍处于实验室初步研究阶段,低的脱硫效率限制了其工业化应用。

### 1.4.3 生物法

生物法脱硫分为生物浮选脱硫和生物浸出脱硫。生物浮选脱硫技术是浮选技术与生物技术的联合,利用微生物或其代谢产物对黄铁矿的选择吸附作用以改变黄铁矿的表面性质,再通过浮选技术把煤和黄铁矿分离。Nagaoka T.等通过氧化亚铁硫杆菌对煤/黄铁矿混合物进行脱硫,结果发现,在无氧化亚铁硫杆菌参与时,硫含量为 10.1%的煤/黄铁矿混合物经浮选脱硫后,硫含量减少到 6.7-7.4%,在增加氧化亚铁硫杆菌后,硫含量可减少至 1.3-1.4%<sup>[117]</sup>。周长春等利用红假单胞菌对硫含量为 3.38%的煤进行微生物-浮选脱硫,考察了预处理时间、煤浆浓度、体系 pH 值和微生物浓度等因素对脱硫效果的影响,结果发现在最佳条件下,煤脱硫率达到 80%<sup>[118]</sup>。生物浸出脱硫是通过微生物的直接酶解氧化或其代谢产生的氧化物间接氧化煤中的硫化物,从而达到脱硫的目的。Cara J.等对生物堆浸法煤脱硫过程进行了实验室小试和现场中试,中试实验结果表明,煤中硫化铁硫的脱除率达到 39%,而总硫脱除率达到 23%<sup>[119]</sup>。Mishra S.等利用采自当地煤矿场地的菌种 *Sinomonas flava* 1C 对印度煤进行脱硫,结果发现经脱硫后,煤的硫含量从 6.17%减少到 3.08%,脱硫过程对煤质没有影响,而且煤的热值从 26208 J/g 增加至 29481 J/g<sup>[120]</sup>。

微生物法脱硫目前仍处于实验室研究阶段,实际工业应用的例子还很少。微生物繁殖慢,脱硫周期长是制约其工业应用的主要因素。而且,目前研究比较多的是好氧嗜酸的菌种,它必须在酸性的环境下进行改性和分选,从而引起腐蚀问题,后处理困难。未来应在研究开发稳定、高效的脱硫菌株方面进一步探索。

## 1.5 课题的目的、意义及研究内容

### 1.5.1 课题的目的、意义

煤、石油等化石能燃料中的含硫化合物燃烧后产生大量的二氧化硫,排放到环境中引起酸雨、雾霾等一系列环境问题。而燃油中含硫化合物的危害,除了其燃烧产生

二氧化硫外,还会引起炼油设备腐蚀、汽车尾气处理系统中的催化剂中毒等问题。世界各国对燃油中硫含量制定了越来越严格的标准。面对日益恶化的环境污染问题和不断严格的燃油硫含量标准,开发温和、高效的燃料脱硫技术具有非常重要的现实意义。目前,在燃油脱硫方面,工业上最普遍采用的脱硫工艺为加氢脱硫。但传统的加氢脱硫工艺对燃油中苯并噻吩、二苯并噻吩类杂环硫化物脱硫效果不佳,很难获得低含硫量(<10 ppm)的油品,而且,加氢脱硫会使燃油中烯烃饱和,导致油品的辛烷值大大降低,影响燃油品质。而其它的非加氢脱硫技术,如,吸附脱硫、氧化脱硫、萃取脱硫、生物脱硫等,也都存在破坏油品质量或脱硫效率低等缺点和不足,从而限制了它们的工业化应用。在煤的燃前脱硫方面,现有的脱硫方法主要包括物理法、化学法和生物法,但这些脱硫方法也都存在脱硫效率低或破坏煤的品质等方面的缺点和不足。

$\text{NaBH}_4$ 是一种强还原剂,在有机化学上常用于将醛、酮、酰氯还原成醇。在镍盐或钴盐的存在下, $\text{NaBH}_4$ 常用于对有机硫化物进行还原脱硫。Truce W. E.等以 $\text{NaBH}_4$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,用于对硫醇、硫化物和亚砷进行脱硫<sup>[121]</sup>。Back T. G.等以 $\text{NaBH}_4$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在甲醇-四氢呋喃体系中,对苯并噻吩、二苯并噻吩及其衍生物、硫醇进行脱硫,可获得较高的脱硫效率<sup>[122, 123]</sup>。Khurana J. M.等以 $\text{NaBH}_4$ 和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在甲醇或甲醇-四氢呋喃体系中,对硫脲、二硫化物、硫巴比妥酸盐进行脱硫<sup>[124, 125]</sup>。本课题组前期通过 $\text{NaBH}_4$ 对水煤浆和燃油进行还原脱硫,初步的研究结果表明,在常温常压条件下,以硼氢化钠作为还原剂,对低硫水煤浆进行脱硫,脱硫效率达到57%;以水为溶剂,对汽油进行脱硫,脱硫效率达到88%。因此,该脱硫方法应用于燃油和煤脱硫可获得较好的脱硫效果,且脱硫过程反应条件温和,不会对燃料品质造成破坏,具有较好的应用前景<sup>[126-128]</sup>。

本研究在前期工作的基础上,对于 $\text{NaBH}_4$ 在燃料脱硫领域的应用进一步深入研究。以 $\text{NaBH}_4$ 还原脱硫方法为基础,联合离子液体萃取脱硫法或 $\text{NaBH}_4$ 电化学还原制备方法,建立了萃取—还原脱硫新方法和 $\text{NaBH}_4$ 还原脱硫—电化学再生新方法,用于对燃油和煤进行脱硫,对脱硫过程的反应条件及脱硫机理进行考察,以期建立新的燃油和煤的脱硫方法,为燃油和煤的脱硫工业提供新的选择。

### 1.5.2 研究内容

本论文的研究内容主要包括以下五个方面：

#### 一、油品萃取—还原脱硫过程条件优化

以离子液体为萃取剂，以  $\text{NaBH}_4$  和镍盐为还原剂，通过萃取—还原联合法对模型和实际汽油进行脱硫。考察反应过程中  $\text{NaBH}_4$  用量、镍盐用量、离子液体用量、离子液体含水量及反应时间等因素对脱硫效率的影响。分别通过高效液相色谱仪和重量法考察离子液体与实际汽油的相互溶解性。并通过核磁共振仪对原始离子液体和再生后离子液体的结构进行分析，考察离子液体的再生及循环使用性能。

#### 二、油品萃取—还原脱硫机理及动力学

以离子液体为萃取剂，以  $\text{NaBH}_4$  和镍盐为还原剂，通过萃取—还原联合法对模型和实际汽油进行脱硫。考察不同有机硫化物的脱硫活性和不同镍盐的脱硫有效性。并通过气相色谱—质谱联用仪对不同模型有机硫化物的脱硫产物进行分析，以确定各模型有机硫化物的脱硫反应路径。通过对反应过程产生的各水溶液中元素含量进行分析，以确定各反应物及油品中硫脱除后的存在形态。同时，对模型有机硫化物和实际汽油的脱硫反应动力学进行考察。

#### 三、油品 $\text{NaBH}_4$ 还原脱硫—电化学再生过程条件优化

把电化学还原制备  $\text{NaBH}_4$  过程与  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫过程联合起来，以掺硼金刚石薄膜电极为工作电极、石墨为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，以脉冲电压为电解电压，对模型和实际柴油进行脱硫。通过循环伏安法对电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的电解电压范围进行分析。并考察脱硫反应过程中脉冲电压、脉冲时间、 $\text{NaBO}_2$  用量、镍盐用量、油/电解液体积比等因素对脱硫效率的影响。

#### 四、油品 $\text{NaBH}_4$ 还原脱硫—电化学再生过程机理及动力学

把电化学还原制备  $\text{NaBH}_4$  过程与  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫过程联合起来，以掺硼金刚石薄膜电极为工作电极、石墨为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，以脉冲电压为电解电压，对模型和实际柴油进行脱硫。通过核磁共振波谱仪对电解前后的  $\text{NaBO}_2$  溶液进行检测，以确定是否产生了  $\text{NaBH}_4$ 。通过气相色谱—质谱联用仪对模型有机硫化

物的脱硫产物进行分析，以确定模型有机硫化物的脱硫反应路径。利用等离子发射光谱仪对脱硫后产生的各水溶液进行元素分析，以确定各反应物质及硫的转化路径。同时，对模型有机硫化物和实际柴油的脱硫反应动力学进行考察。

#### 五、 $\text{NaBH}_4$ 还原脱硫—电化学再生过程应用于煤脱硫

把电化学还原制备  $\text{NaBH}_4$  过程与  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫过程联合起，以掺硼金刚石薄膜电极为工作电极、石墨为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，以脉冲电压为电解电压，对煤样进行脱硫。考察反应过程中脉冲电压、脉冲时间、 $\text{NaBO}_2$  用量、煤浓度、镍盐用量等因素对脱硫效率的影响。并对脱硫前后煤的物理化学和燃烧特性进行分析，以考察该脱硫过程对煤质的影响。

本论文的技术路线图如图 1.8 所示。

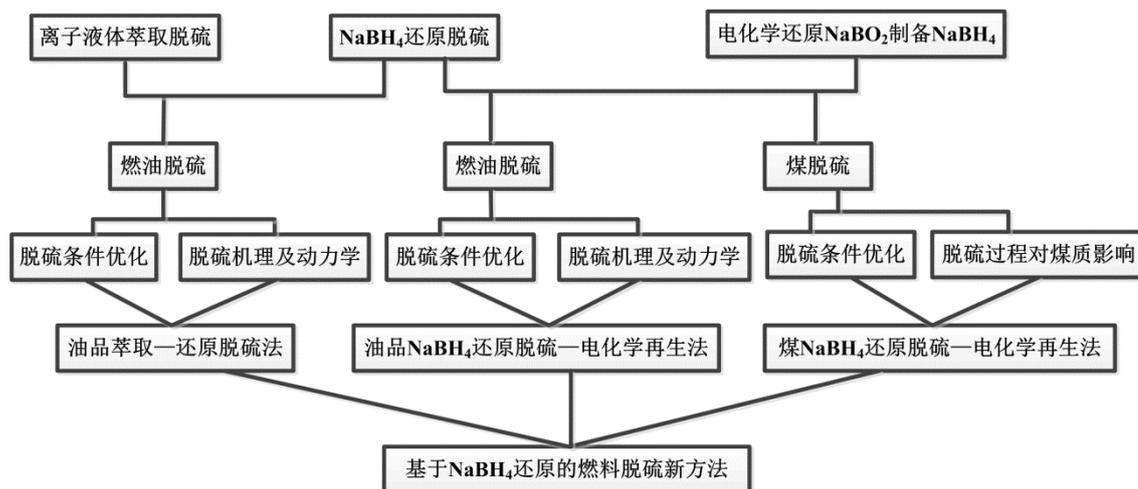


图 1.8 本论文的技术路线

Fig. 1.8 Technical route of this dissertation

## 第二章 油品萃取—还原脱硫过程条件优化

### 2.1 前言

离子液体 (ionic liquid, IL) 是在室温或接近室温条件下呈液态的熔融盐。它完全由阴、阳离子组成, 阳离子主要包括咪唑类、吡啶类、季铵盐类及季磷盐类等; 阴离子主要有  $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  等。离子液体因具有蒸汽压低、热稳定性和化学稳定性好、不可燃、可设计性等优点, 已被广泛应用于萃取分离及化工催化领域。近年来, 离子液体在燃油脱硫上的应用也受到越来越多的关注。Zhang S. G. 等把 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ( $\text{EMIM}^+\text{BF}_4^-$ )、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ( $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ ) 和 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ( $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ ) 用于模型和实际油品的脱硫, 结果表明  $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$  和  $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$  的脱硫性能要好于  $\text{EMIM}^+\text{BF}_4^-$ , 离子液体对杂环硫化物的脱硫性能要好于非杂环类硫化物<sup>[129]</sup>。Gao H. S. 等用吡啶类离子液体 N-丁基吡啶四氟硼酸盐 ( $\text{BPy}^+\text{BF}_4^-$ )、N-己基吡啶四氟硼酸盐 ( $\text{HPy}^+\text{BF}_4^-$ )、N-辛基吡啶四氟硼酸盐 ( $\text{OPy}^+\text{BF}_4^-$ ) 用于油品脱硫, 结果表明阳离子结构和大小对萃取性能有较大的影响, 三种离子液体的萃取效率顺序为  $\text{BPy}^+\text{BF}_4^- < \text{HPy}^+\text{BF}_4^- < \text{OPy}^+\text{BF}_4^-$ , 而离子液体对不同硫化物的选择性顺序为噻吩 < 苯并噻吩 < 二苯并噻吩<sup>[130]</sup>。单一通过离子液体萃取步骤很难获得高的脱硫效率。通常需要将萃取脱硫和氧化脱硫联合起来应用, 可大大提高脱硫效率。Lo W. H. 等以 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ( $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$ ) 和 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ( $\text{BMIM}^+\text{BF}_4^-$ ) 为萃取剂, 以  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  为氧化剂, 通过萃取-氧化联合法对模型和实际油品脱硫, 结果表明, 仅仅用  $\text{BMIM}^+\text{PF}_6^-$  对模型油品萃取脱硫, 脱硫效率仅为 47%, 而通过萃取-氧化联合法, 模型油品脱硫效率达到 99%。用萃取-氧化联合法处理实际油品时, 硫含量从 8040 ppm 降低到 1300 ppm<sup>[131]</sup>。Zhu W. S. 等把钨过氧配合物

( $[\text{WO}(\text{O}_2)_2 \text{Phen H}_2\text{O}]$ ) 和钼过氧配合物 ( $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2 \text{Phen}]$ ) 固定在 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ( $\text{Bmim}^+\text{BF}_4^-$ )、1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ( $\text{Omim}^+\text{BF}_4^-$ )、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ( $\text{Bmim}^+\text{PF}_6^-$ ) 和 1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ( $\text{Omim}^+\text{PF}_6^-$ ) 离子液体上, 用于模型油品脱硫, 结果表明, 仅仅通过离子液体萃取脱硫, 脱硫率仅为 12.2-22.0%, 30 wt %  $\text{H}_2\text{O}_2$  和离子液体联合使用时, 脱硫率达到 30.0-63.0%, 然而, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $[\text{WO}(\text{O}_2)_2 \text{Phen H}_2\text{O}]$  和  $\text{Bmim}^+\text{BF}_4^-$  联合使用时, 脱硫效率达到 98.6%<sup>[132]</sup>。

由上可知, 通过萃取-氧化联合法可获得相当高的脱硫效率。但是, 由于大多数氧化剂的选择性不高, 在氧化油品中有机硫化物的同时, 也会氧化其中部分碳氢化合物, 从而破坏油品质量; 而且, 油品中的有机硫化物氧化为亚砷和砷后被除去, 即有机硫化物中碳氢部分和硫一起被脱除, 这将导致油品数量的减少; 另外, 有机硫化物的氧化产物为亚砷和砷的混合物, 其后处理也比较困难。

$\text{NaBH}_4$  还原脱硫反应条件温和, 不会破坏油品质量。油品中的有机硫化物经还原脱硫后, 转化为碳氢化合物和硫化氢。其中的碳氢化合物可重新回到油品中作为洁净油的组成, 从而不会减少油品数量。且脱硫副产物硫化氢容易收集和处理。因此, 鉴于萃取-氧化联合法中氧化脱硫存在许多缺点, 本研究以  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫代替氧化脱硫, 通过把离子液体萃取方法与  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫方法结合起来, 组成萃取-还原联合脱硫方法, 用于对燃油脱硫, 以克服萃取-氧化联合脱硫法的缺点。

在离子液体的选择方面, 主要需考虑两点: 一方面,  $\text{NaBH}_4$  是强还原剂, 部分离子液体, 如含  $\text{AlCl}_4^-$  或  $\text{BF}_4^-$  阴离子的离子液体, 会与  $\text{NaBH}_4$  反应, 造成离子液体和  $\text{NaBH}_4$  的损失, 因此, 这类离子液体不适合用于萃取-还原脱硫过程; 另一方面,  $\text{NaBH}_4$  与镍盐反应制备硼化镍 ( $4\text{NaBH}_4 + 2 \text{Ni}(\text{OAc})_2 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_2\text{B} + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{Na}(\text{OAc}) + 12.5\text{H}_2$ ) 和水解产生活性氢 ( $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + \text{H}_2$ ), 都需要质子溶剂 (如  $\text{H}_2\text{O}$ ), 因此, 选择与水互溶的离子液体有利于硼化镍、活性氢与有机硫化物的相互接触, 提高脱硫效率, 而与水不互溶的离子液体不适合用于该脱硫过程。综合以上分析, 本研究中选用 1-丁基-1-甲基吡咯烷三氟甲磺酸盐 ( $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{OTf}]$ ) 作为离子液体, 通过萃取-还原联合法对模型和实际汽油进行脱硫。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 材料、试剂与仪器

模型油品通过溶解等摩尔量的 2-甲基噻吩和苯并噻吩于正辛烷中制得, 硫含量为 500 ppmw。实际汽油由中国石化上海石油化工股份有限公司提供, 硫含量为 406 ppmw。部分离子液体[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]从上海成捷化学有限公司购置 (950 元/100g)。本章实验所使用主要试剂如表 2.1 所示。本章实验所使用的主要仪器如表 2.2 所示。

表 2.1 本章实验所用主要试剂

Table 2.1 Chemical reagents used in this chapter

试剂名称及规格	生产厂家
1-氯丁烷 (分析纯)	阿拉丁试剂有限公司
1-甲基吡咯烷 (分析纯)	阿拉丁试剂有限公司
三氟甲磺酸锂 (分析纯)	阿拉丁试剂有限公司
2-甲基噻吩 (分析纯)	阿拉丁试剂有限公司
苯并噻吩 (分析纯)	阿拉丁试剂有限公司
正辛烷 (分析纯)	阿拉丁试剂有限公司
硼氢化钠 (分析纯)	国药集团化学试剂有限公司
氯化镍 (NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O, 分析纯)	国药集团化学试剂有限公司

表 2.2 本章实验所用主要仪器

Table 2.2 Experimental Instruments used in this chapter

仪器名称及型号	生产厂家
电子天平 (AB204-N)	梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司
磁力搅拌器 (85-2)	常州国华电器有限公司
真空干燥箱 (DZF-6050)	上海申贤恒温设备厂
气相色谱仪 (GC-2010)	Shimadzu, 日本
硫氮分析仪 (Antek 9000)	Antek, 美国
高效液相色谱仪 (2487)	Waters, 美国
核磁共振波谱仪 (Avance III 400 MHz)	Bruker, 瑞士

## 2.2.2 离子液体[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]的合成

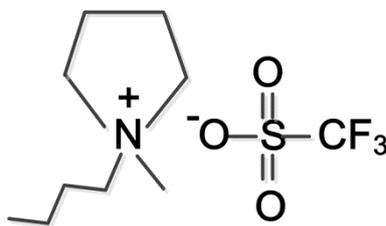


图 2.1 离子液体[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]的分子结构

Fig. 2.1 Molecular structure of the IL [C<sub>4</sub>mpyr] [OTf]

参考相关文献的报道，[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]的合成程序为：首先用 1-氯丁烷与 1-甲基吡咯烷反应制得氯化 1-丁基-1-甲基吡啶，然后用制得的氯化 1-丁基-1-甲基吡啶与三氟甲磺酸锂反应制备[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]<sup>[133]</sup>。制备的[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]在真空干燥箱中干燥 12 小时备用。[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]的分子结构如图 2.1 所示。通过核磁共振仪对所制备的[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]进行了分析。所得到的核磁共振谱图如图 2.6、2.7 和 2.8 所示。相对应的核磁共振谱图数据如下：<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, 298 k) δ<sub>H</sub> (ppm): 3.39–3.32 (4H, m), 3.21–3.17 (2H, m), 2.91 (3H, s), 2.08 (4H, s), 1.63 (2H, m), 1.26 (2H, m), and 0.84 (3H, t); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, 298 k) δ<sub>C</sub> (ppm): 63.98 (s), 63.28 (s), 47.74 (s), 25.12 (s), 21.15 (s), 19.24 (s) and 12.83 (s); <sup>19</sup>F-NMR(376 MHz, 298 k) δ<sub>F</sub> (ppm): 79.03 (3F, s)。核磁共振谱图数据与相关文献报道是一致的<sup>[133, 134]</sup>。

## 2.2.3 脱硫实验

向反应器中依次加入模型或实际汽油、离子液体、NaBH<sub>4</sub>，打开磁力搅拌器，搅拌几分钟，然后，向反应器中缓慢的滴加配制好的 NiCl<sub>2</sub> 水溶液，所加入的 NiCl<sub>2</sub> 和水的量需符合实验考察的要求。所有的脱硫实验都是在室温（10 - 30 °C）室压下进行。反应结束后，对反应混合物进行过滤，取滤液的上层油相测定硫含量。脱硫效率的计算公式如下：

$$\text{Desulfurization efficiency}(wt\%) = \frac{TS_1 - TS_2}{TS_1} \times 100\% \quad (2-1)$$

其中,  $TS_1$  为原始油品中的硫含量,  $TS_2$  为脱硫后油品中的硫含量。

#### 2.2.4 离子液体的再生

依据 2.2.3 节所述脱硫实验结束后, 对反应混合物进行过滤, 滤液下层为 IL + H<sub>2</sub>O 相, 加入等体积的蒸馏水, 搅拌几分钟后, 静置, 混合液分层, 上面较薄的一层为残留在离子液体中的油相, 下层为离子液体的水溶液。用分液漏斗进行分离, 得到的离子液体水溶液通过减压蒸馏以除去水分。减压蒸馏后的离子液体在真空干燥箱中干燥 12 小时, 即可重新用于脱硫。

#### 2.2.5 分析方法

##### 2.2.5.1 模型油品中硫含量的测定

采用气相色谱仪 (Gas Chromatography, GC) 测定模型油品的硫含量, 气相色谱仪配备氢火焰电离检测器 (Flame Ionization Detector, FID 检测器), 毛细管柱 DB-FFAP (0.25 mm × 30 m)。进样口温度为 340 °C, 检测器温度为 250 °C, 柱温升温程序为以 15 °C/min 的速率从 100 °C 升温至 250 °C, 进样量为 1 μL。

##### 2.2.5.2 实际汽油中硫含量的测定

采用硫氮分析仪 (Sulfur-Nitrogen Analyzer) 测定实际汽油的硫含量。

##### 2.2.5.3 离子液体在实际汽油中的溶解性

采用高效液相色谱仪 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) 对离子液体饱和的实际汽油和离子液体水溶液进行分析。高效液相色谱仪配备紫外—可见检测器。检测波长为 200 nm, C-18 柱, 流动相为 80/20 甲醇/水, 流速为 1.0 mL/min。

### 2.2.5.4 离子液体[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]的结构分析

采用核磁共振波谱仪 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 对合成的[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]结构进行分析。分别检测[C<sub>4</sub>mpyr][OTf]的 <sup>1</sup>H、<sup>13</sup>C、<sup>19</sup>F 谱。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 NaBH<sub>4</sub>/硫 (B/S) 摩尔率对脱硫效率的影响

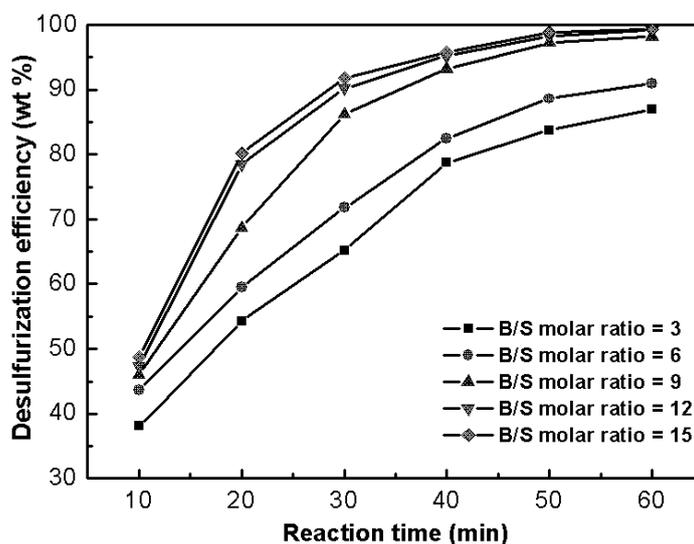


图 2.2 B/S 摩尔率对脱硫效率的影响 (反应条件: Ni/S 摩尔率=3, 离子液体含水量=5%, 油/离子液体体积比=3)

Fig. 2.2 Effect of B/S molar ratio on desulfurization efficiency

在脱硫过程中, NaBH<sub>4</sub> 具有双重作用。一方面, NaBH<sub>4</sub> 与 NiCl<sub>2</sub> 反应以制备 Ni<sub>2</sub>B (4NaBH<sub>4</sub> + 2NiCl<sub>2</sub> + 9H<sub>2</sub>O → Ni<sub>2</sub>B + 3H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + 4NaCl + 12.5H<sub>2</sub>); 另一方面, NaBH<sub>4</sub> 水解以产生大量的活性氢 (NaBH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O → NaBO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> (H\*)). 以上两个方面是决定脱硫过程能否实现的关键因素。因此, 考察 NaBH<sub>4</sub> 的用量对脱硫效率的影响是非常有必要的。图 2.2 所示为 B/S 摩尔率对脱硫效率的影响。由图可知, 对于任意的

B/S 摩尔率，脱硫效率初始时随着反应时间的增加而迅速提高，当反应一定时间后，脱硫效率随反应时间的提高逐渐减缓，最后趋于稳定。另一方面，对于某一确定的反应时间，脱硫效率随着 B/S 摩尔率的增加也逐渐增加。例如，在反应时间为 50 min 时，当 B/S 摩尔率=3 时，脱硫效率为 84.1%，而当 B/S 摩尔率=9 时，脱硫效率增加到 97.2%。然而，当 B/S 摩尔率进一步增加至超过 9 时，脱硫效率的增加不再明显。因此，在后续的脱硫实验中 B/S 摩尔率都确定为 9。

### 2.3.2 NiCl<sub>2</sub>/硫 (Ni/S) 摩尔率对脱硫效率的影响

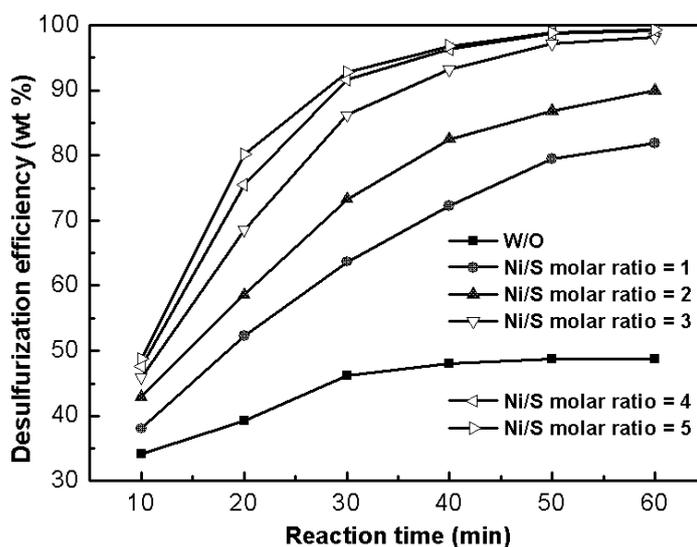


图 2.3 Ni/S 摩尔率对脱硫效率的影响 (反应条件: B/S 摩尔率=9, 离子液体含水量=5%, 油/离子液体体积比=3)

Fig. 2.3 Effect of Ni/S molar ratio on desulfurization efficiency

如前所述，NiCl<sub>2</sub> 的作用是与 NaBH<sub>4</sub> 反应制备 Ni<sub>2</sub>B。NiCl<sub>2</sub> 的加入量少，反应生成的 Ni<sub>2</sub>B 不足，脱硫效率降低；NiCl<sub>2</sub> 的加入量过多，反应生成的多余的 Ni<sub>2</sub>B 对脱硫效率无影响，造成资源的浪费。图 2.3 所示为 Ni/S 摩尔率对脱硫效率的影响。由图可知，在没有添加 NiCl<sub>2</sub> 时，脱硫效率非常低。当加入 NiCl<sub>2</sub> 后，脱硫效率即有了很大的提高。对于任意的 Ni/S 摩尔率，脱硫效率初始时随着反应时间的增加而迅速提高，当反应一定时间后，脱硫效率随时间的提高逐渐减缓，最后趋于稳定。另外，对

于某一确定的反应时间，脱硫效率随着 Ni/S 摩尔率的增加也逐渐增加。例如，在反应时间为 50 min 时，当 Ni/S 摩尔率=1 时，脱硫效率为 79.5%，而当 Ni/S 摩尔率=3 时，脱硫效率增加到 97.2%。随着 Ni/S 摩尔率的进一步增加至超过 3 时，脱硫效率的增加不再明显。因此，在后续的脱硫实验中 Ni/S 摩尔率都确定为 3。

### 2.3.3 离子液体含水量对脱硫效率的影响

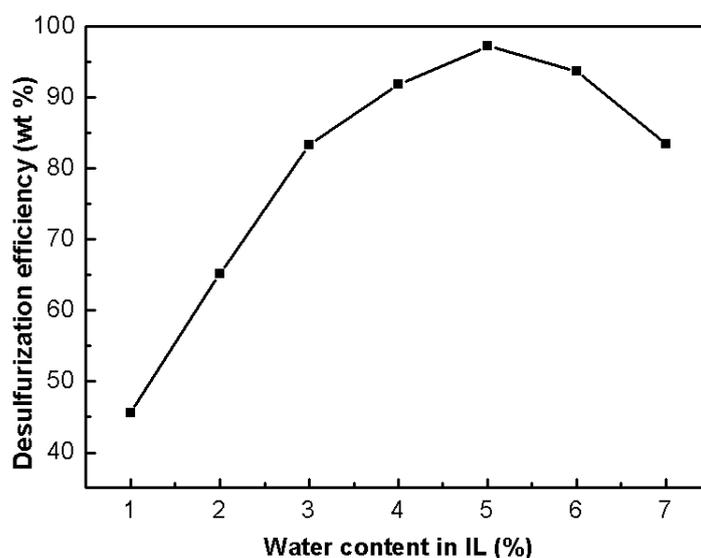


图 2.4 离子液体含水量对脱硫效率的影响（反应条件：B/S 摩尔率=9，Ni/S 摩尔率=3，油/离子液体体积比=3）

Fig. 2.4 Effect of water content in IL on desulfurization efficiency

增加离子液体的水含量会带来两方面矛盾的作用。一方面，对于  $\text{NaBH}_4$  的水解 ( $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + \text{H}_2$ ) 和  $\text{Ni}_2\text{B}$  的制备 ( $4\text{NaBH}_4 + 2\text{NiCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_2\text{B} + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{NaCl} + 12.5\text{H}_2$ ) 来说，适当的质子溶剂（如  $\text{H}_2\text{O}$ ）的存在是必须的，即离子液体应含有一定的水量；而另一方面，增加离子液体的含水量会降低有机硫化物在离子液体与油相之间的分配系数<sup>[135-137]</sup>，从而降低离子液体对油相中有机硫化物的萃取能力，这将导致脱硫效率的降低。因此，离子液体的含水量应确定为一个最佳值。图 2.4 所示为离子液体含水量对脱硫效率的影响。由图可见，随着离子液体含水量的

增加, 脱硫效率先逐渐增加, 然后又逐渐降低。在离子液体含水量为 5% 时, 脱硫效率达到最大值。

### 2.3.4 油/离子液体体积比对脱硫效率的影响

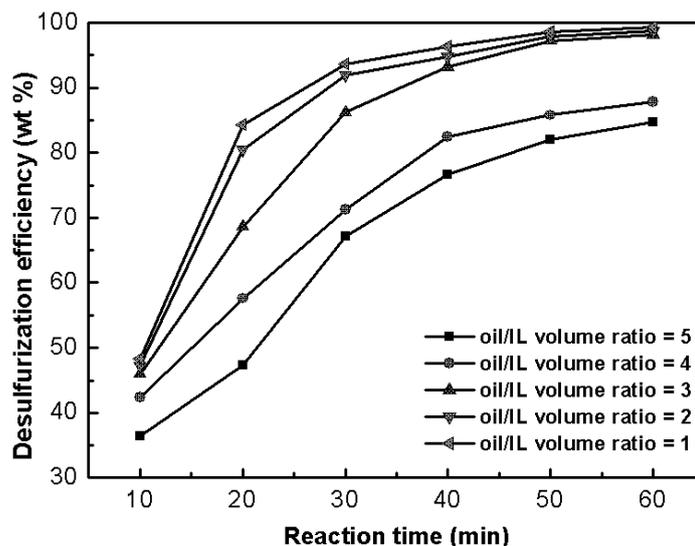


图 2.5 油/离子液体体积比对脱硫效率的影响 (反应条件: B/S 摩尔率=9, Ni/S 摩尔率=3, 离子液体含水量=5%)

Fig. 2.5 Effect of oil/IL volume ratio on desulfurization efficiency

由于离子液体与油品是不混溶的, 在反应体系中形成两相, 因此油和离子液体的体积分配直接影响反应体系中物质的传递。图 2.5 所示为油/离子液体体积比对脱硫效率的影响。由图可见, 在某一确定的反应时间, 随着油/离子液体体积比的减少, 脱硫效率逐渐提高, 例如, 在反应时间为 50 min 时, 当油/离子液体体积比=5 时, 脱硫效率为 82.1%, 而当油/离子液体体积比=3 时, 脱硫效率增加到 97.2%。这可能是因为离子液体体积的增加可提高其对油相中有机硫化物的萃取能力, 从而提高脱硫效率。而且, 当离子液体含水量为一确定值的条件下, 增加离子液体体积也会相应增加反应体系中总的水质量, 这有利于  $\text{NaBH}_4$  的水解和  $\text{Ni}_2\text{B}$  的制备, 从而提高脱硫效率。然而, 随着油/离子液体体积比的进一步减少至低于 3 时, 脱硫效率的增加不再明显。

因此，最佳的油/离子液体体积比应为 3。

### 2.3.5 离子液体与实际汽油相互溶解性

考察离子液体与油品之间的相互溶解性是非常必要的。因为若离子液体在油品中具有显著的溶解性，则脱硫过程溶解于油品中离子液体将对脱硫后的洁净油品造成污染，影响燃油品质，而且离子液体中含有氮元素，和燃油一起燃烧后转化为  $\text{NO}_x$ ，排放到大气中将对环境造成污染。反之，若油品在离子液体中溶解度较高，则脱硫过程将造成油品数量的大量损失，而且，也将增加回收离子液体的操作费用。

为了考察离子液体在实际汽油中的溶解性，本研究用一定量的离子液体和实际汽油混合，使离子液体与汽油样品充分溶解，以得到离子液体饱和的实际汽油样品，然后通过高效液相色谱仪对制得的离子液体饱和实际汽油样品进行分析，通过与离子液体水溶液的高效液相色谱图进行比较，从而确定离子液体是否溶解于实际汽油中。结果发现，在离子液体饱和的实际汽油的液相色谱图中没有离子液体峰的存在。这说明离子液体  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{OTf}]$  在实际汽油中几乎无溶解。

另一方面，实际汽油在离子液体中的溶解性通过重量法测定。称取一定质量的纯离子液体，把它与实际汽油进行混合，使实际汽油在离子液体中达到饱和，然后称量实际汽油饱和了的离子液体质量，与初始的纯离子液体进行比较，从而计算出汽油在离子液体中的溶解度。实验结果表明实际汽油在离子液体中溶解度约为 4.5 wt%。

### 2.3.6 离子液体的回收利用

由于离子液体价格昂贵，一种离子液体是否容易再生及是否具有较好的循环利用性能，决定了该离子液体在实际工业应用上是否具有可行性。在本研究中，使用后的离子液体与蒸馏水混合，除去残留的油品后，通过减压蒸馏及真空干燥以实现回收利用。具体的离子液体再生过程见 2.2.4 节所述。为了考察脱硫过程及再生过程是否会使得离子液体的结构发生变化，利用核磁共振仪对原始离子液体和再生离子液体的结构进行分析。图 2.6、2.7 和 2.8 所示分别为原始离子液体和再生离子液体的  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$

核磁共振谱。由图可知，再生离子液体的 $^1\text{H}$ ， $^{13}\text{C}$ ， $^{19}\text{F}$ 核磁共振谱与原始离子液体相应的图谱是几乎一致的。这表明再生离子液体在结构上没有发生任何变化的，即脱硫过程及再生过程不会导致离子液体的结构发生变化。

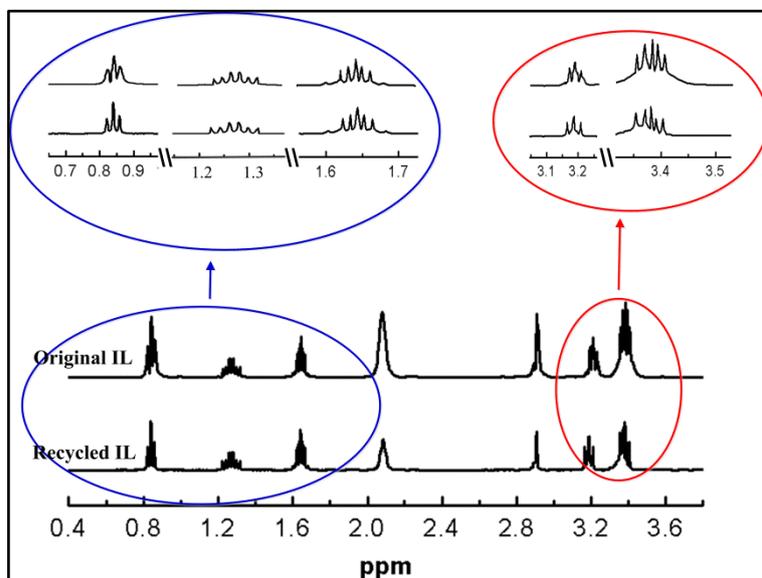


图 2.6 原始离子液体和再生离子液体的 $^1\text{H}$ 核磁共振谱

Fig. 2.6  $^1\text{H}$  NMR spectra of original and recycled ILs

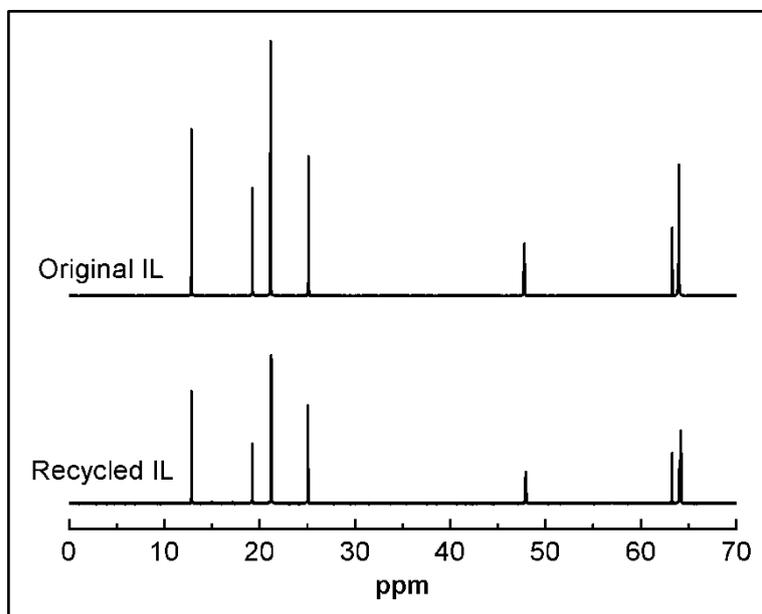


图 2.7 原始离子液体和再生离子液体的 $^{13}\text{C}$ 核磁共振谱

Fig. 2.7  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of original and recycled ILs

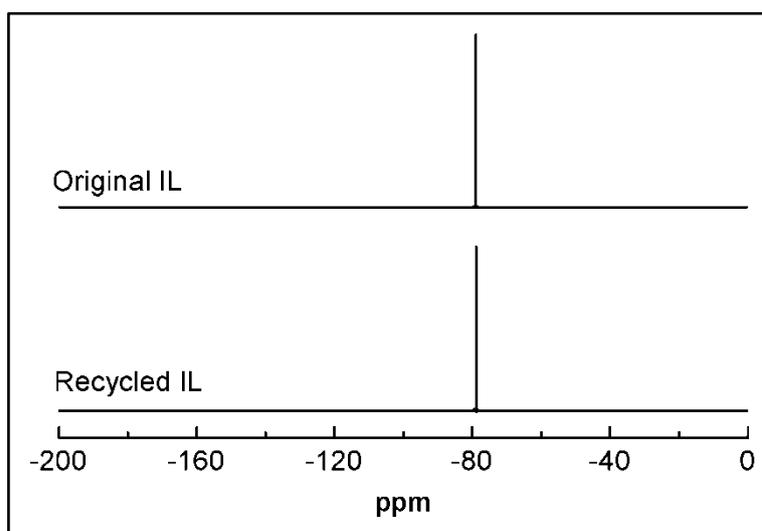
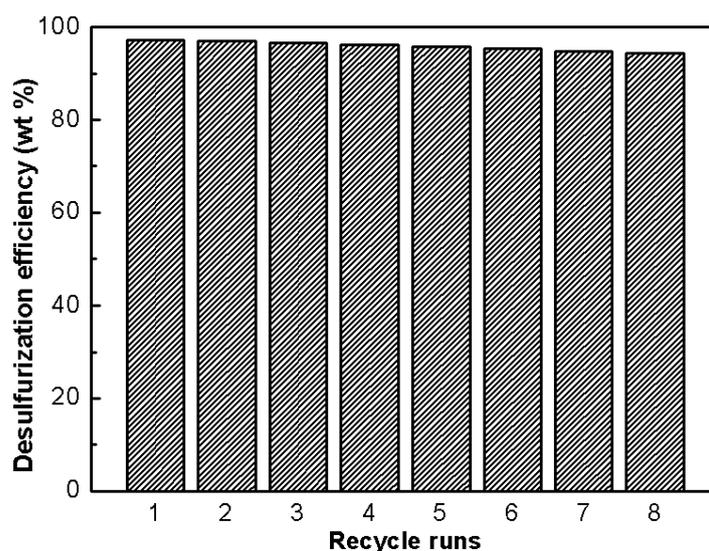
图 2.8 原始离子液体和再生离子液体的  $^{19}\text{F}$  核磁共振谱Fig. 2.8  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of original and recycled ILs

图 2.9 离子液体循环次数对脱硫效率的影响 (反应条件: B/S 摩尔率=9, Ni/S 摩尔率=3, 离子液体含水量=5%, 油/离子液体体积比=3, 反应时间=50 min)

Fig. 2.9 Effect of recycle runs of ILs on desulfurization efficiency

另一方面,为了考察离子液体循环使用次数对其脱硫性能的影响,对循环多次使用的离子液体的脱硫效率进行了考察。如图 2.9 所示,离子液体每再生循环一次,脱硫效率仅产生轻微的降低。在循环使用 8 次后,脱硫效率从 97.2%降低到 94.3%。根

据推测,造成脱硫效率降低的原因可能是在脱硫和再生过程中,不可避免的会导致离子液体在数量上有所损失,从而引起脱硫效率的降低。

### 2.3.7 实际汽油的脱硫

在本研究中,对于萃取—还原联合过程应用于实际汽油脱硫的性能也进行了考察。图 2.10 所示为实际汽油的脱硫效率随时间的变化曲线。由图可知,脱硫效率初始时随反应时间的增加而迅速提高,反应一段时间后,脱硫效率的提高逐渐趋于减缓。反应 50 min 后,脱硫效率基本稳定,达到 93.3%。实际汽油脱硫效率随时间的变化趋势与模型有机硫化物脱硫的变化趋势是基本一致的(如图 2.2, 2.3 所示)。但与模型油品相比,实际汽油的最大脱硫效率有所降低。这可能是由于实际汽油所含的成分更为复杂,从而对其中有机硫化物的脱硫反应造成干扰的结果。另外,该结果与本课题组的前期工作相比(仅以水为溶剂)<sup>[128]</sup>,脱硫效率有了较大的提高。

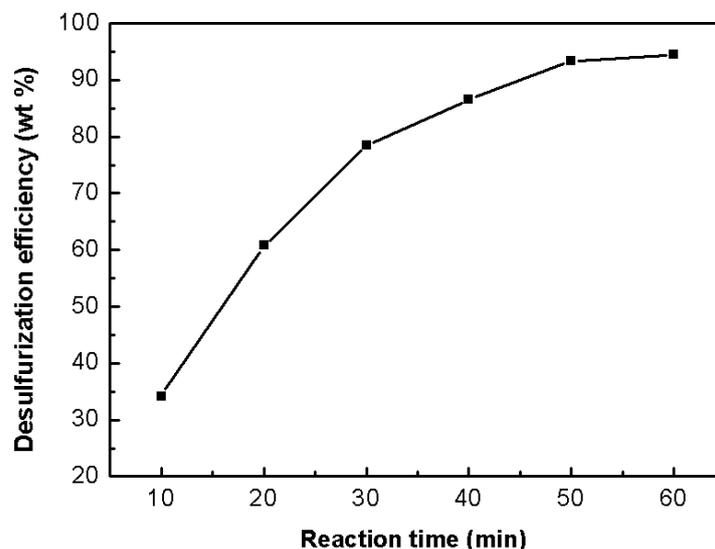


图 2.10 反应时间对实际汽油脱硫效率的影响(反应条件: B/S 摩尔率=9, Ni/S 摩尔率=3, 离子液体含水量=5%, 油/离子液体体积比=3)

Fig. 2.10 Effect of reaction time on desulfurization efficiency for the desulfurization of real gasoline

## 2.4 本章小结

本章对油品萃取—还原脱硫的反应条件及离子液体的再生性能进行了考察。实验结果表明，最佳的反应条件为： $B/S$  摩尔率=9， $Ni/S$  摩尔率=3，离子液体含水量=5%，油/离子液体体积比=3，反应时间=50 min，在此条件下，模型油品的脱硫效率达到 97.2%，实际汽油的脱硫效率仅为 93.3%。离子液体 $[C_4mpyr][OTf]$ 在实际汽油中几乎无溶解，而实际汽油在离子液体中溶解度约为 4.5 wt%。通过核磁共振仪对原始离子液体和再生离子液体的结构进行了分析，结果表明，与原始离子液体相比，再生离子液体在结构上没有发生任何变化。而且，再生离子液体也具有较好的脱硫性能，每再生循环一次，脱硫效率仅产生轻微的降低。

## 第三章 油品萃取—还原脱硫机理及动力学

### 3.1 前言

前一章对油品萃取—还原脱硫的反应条件及离子液体的再生性能进行了考察。然而，为了全面而深入的研究萃取—还原脱硫过程，还有很多问题需要解决。例如，油品中的有机硫化物脱硫后转化为了什么？有机硫化物上脱除的硫最终又以什么形式存在？反应物  $\text{NaBH}_4$  和镍盐最终转化为了什么？要回答以上这些问题，需要对萃取—还原脱硫过程的机理进行深入的研究。

本章对萃取—还原脱硫过程处理不同有机硫化物的脱硫活性进行考察。并利用气相色谱—质谱联用仪对脱硫后的模型油品进行分析，以确定模型有机硫化物的脱硫转化路径。对不同镍盐前驱体的脱硫有效性进行了考察。通过气相色谱仪对脱硫前后的实际柴油进行分析，以确定实际柴油经脱硫后，其中所含硫化物的变化情况。利用等离子发射光谱仪及国标法对脱硫后产生的各水溶液中相关元素进行分析，以确定各反应物及硫的转化路径。同时，对萃取—还原脱硫过程的动力学进行考察。

### 3.2 实验部分

#### 3.2.1 材料、试剂与仪器

模型油品通过溶解 2-甲基噻吩、苯并噻吩、3-甲基苯并噻吩、二苯并噻吩、4,6-二甲基二苯并噻吩中的一种或几种于正辛烷中配制而成，硫含量均为 500 ppmw。实际汽油及实际柴油由中国石化上海石油化工股份有限公司提供，硫含量分别为 406 ppmw 和 458 ppmw。部分离子液体 $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{OTf}]$ 从上海成捷化学有限公司购置，部分为自制，制备程序见 2.2.2 节。本章实验所使用的部分试剂如表 2.1 所示。另需部

分试剂如表 3.1 所示。本章实验所用部分主要仪器如表 2.2 所示，另需其他分析仪器如表 3.2 所示。

表 3.1 本章实验所用主要试剂

Table 3.1 Chemical reagents used in this chapter

试剂名称及规格	生产厂家
3-甲基苯并噻吩（分析纯）	阿拉丁试剂有限公司
二苯并噻吩（分析纯）	阿拉丁试剂有限公司
4,6-二甲基二苯并噻吩（分析纯）	阿拉丁试剂有限公司
乙酸镍（Ni(OAc) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O，分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
硫酸镍（NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O，分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
硝酸镍（Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O，分析纯）	国药集团化学试剂有限公司

表 3.2 本章实验所用主要仪器

Table 3.2 Experimental instruments used in this chapter

仪器名称及型号	生产厂家
气相色谱—质谱联用仪（7890A-5975C）	Agilent, 美国
气相色谱—火焰光度检测器（GC-2010）	Shimadzu, 日本
电感耦合等离子体质谱仪（7500A）	Agilent, 美国

### 3.2.2 脱硫实验

向反应器中依次加入模型或实际油品、离子液体、NaBH<sub>4</sub>，打开磁力搅拌器，搅拌几分钟后，向反应器中缓慢的滴加配制好的镍盐水溶液，所加入的镍盐和水的量需符合实验考察的要求。实验中所产生的气体用氢氧化钠溶液进行收集。所有的脱硫实验都是在室温（10 - 30℃）室压下进行。反应结束后，对反应混合物进行过滤。过滤后得到的沉淀（P1）用盐酸溶液溶解后进行元素含量的分析，得到的滤液包含两相，上层为脱硫后的汽油相（OP1），下层为 IL + H<sub>2</sub>O 相。向 IL + H<sub>2</sub>O 相中加入等体积的蒸馏水，搅拌几分钟后，静置，混合液分层，上面较薄的一层为残留在离子液体中的油相（OP2），下层为离子液体的水溶液。用分液漏斗进行分离，离子液体水溶液

通过减压蒸馏以除去水分。在减压蒸馏时,会有一些白色的沉淀(P2)产生。减压蒸馏后的离子液体在真空干燥箱中干燥 12 小时,即可重新用于脱硫。得到的白色沉淀 P2 用盐酸溶解后进行元素含量分析。脱硫效率按公式(2-1)计算。

### 3.2.3 分析方法

#### 3.2.3.1 模型油品中硫含量的测定

采用气相色谱仪(Gas Chromatography, GC)测定模型油品的硫含量,气相色谱仪配备氢火焰电离检测器(Flame Ionization Detector, FID 检测器),毛细管柱 DB-FFAP (0.25 mm × 30 m),进样口温度为 340 °C,检测器温度为 250 °C,柱温升温程序为以 15 °C/min 的速率从 100 °C 升温至 300 °C,进样量为 1 μL。

#### 3.2.3.2 模型有机硫化物脱硫后产物分析

采用气相色谱—质谱联用仪(Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS)对模型油品脱硫后的产物进行分析。

色谱条件:DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),载气为氦气,流速为 1 mL/min。进样口温度为 270 °C,柱温升温程序为:60 °C 保持 5 min,然后以 20 °C/min 的速率从 60 °C 升温至 300 °C,分流比为 200:1,进样量为 0.1 μL。

质谱条件:EI 模式,离子源能量为 70 eV,离子源温度为 230 °C,四级杆温度为 150 °C,全扫描方式,扫描质量范围为 20-400 amu,化合物定性分析采用 NIST 2011 标准图库检索。

#### 3.2.3.3 实际柴油中有机硫化物分析

采用气相色谱—火焰光度检测器(Gas Chromatography-Flame Photometric Detection, GC-FPD)对脱硫前后的实际柴油中所含有机硫化物进行分析。

色谱条件:DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.32 mm × 0.25 μm)。进样口温度为 300 °C,

柱温升温程序为：以 5 °C/min 的速率从 50 °C 升温至 300 °C。分流比为 20:1，进样量为 1 μL。

#### 3.2.3.4 实际汽油中硫含量的测定

采用硫氮分析仪（Sulfur-Nitrogen Analyzer）测定实际汽油的硫含量。

#### 3.2.3.5 水溶液中 S<sup>2-</sup>含量的测定

NaOH 水溶液吸收液和回收的离子液体水溶液中的 S<sup>2-</sup>含量通过亚甲基蓝分光光度法（GB/T 16, 489-1996）进行测定。

#### 3.2.3.6 水溶液中元素含量分析

采用电感耦合等离子体质谱仪（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS）测定沉淀 P1 和 P2 的消解液中 S、B、Ni 含量。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 不同有机硫化物的脱硫

油品中有机硫化物种类很多。不同的脱硫方法因脱硫原理不同，脱硫过程所受的主要作用机制不同，从而对不同有机硫化物的脱硫活性存在较大差异。例如，传统的加氢脱硫一般受有机硫化物上取代基的位阻影响较大<sup>[138]</sup>，即主要受位阻效应的影响，所谓位阻效应是指有机硫化物分子结构上取代基的存在对硫原子造成一定的空间遮蔽，从而阻碍反应活性物质进攻硫原子而进行脱硫反应，造成脱硫效率的降低；而大多数离子液体萃取脱硫则主要受噻吩环上的电荷密度的影响<sup>[139]</sup>。本研究中，通过离子液体萃取和 NaBH<sub>4</sub> 还原联合过程对燃油脱硫，因此，考察该脱硫过程对不同有机硫化物的脱硫活性是非常有必要的。

分别溶解一定量的苯并噻吩 (Benzothiophene, BT)、3-甲基苯并噻吩 (3-methylbenzothiophene, 3-MBT)、二苯并噻吩 (Dibenzothiophene, DBT)、4,6-二甲基二苯并噻吩 (4,6-dimethyldibenzothiophene, 4,6-DMDBT) 于正辛烷中, 配制成四种硫含量均为 500 ppmw 的模型油品。在相同反应条件下进行脱硫反应。图 3.1 所示为不同模型有机硫化物的脱硫效率。由图可见, 4,6-二甲基二苯并噻吩的脱硫效率远远低于其它三种有机硫化物。3-甲基苯并噻吩的脱硫效率虽高于 4,6-二甲基二苯并噻吩, 但低于苯并噻吩和二苯并噻吩。而苯并噻吩和二苯并噻吩的脱硫效率几乎相等。四种模型有机硫化物的脱硫活性顺序为: 苯并噻吩 (二苯并噻吩) > 3-甲基苯并噻吩 > 4,6-二甲基二苯并噻吩。由此可推断, 有机硫化物结构上取代基的数量和位置对脱硫效率有较大的影响, 即萃取—还原脱硫法对不同有机硫化物的脱硫活性主要受有机硫化物上取代基的位阻控制。

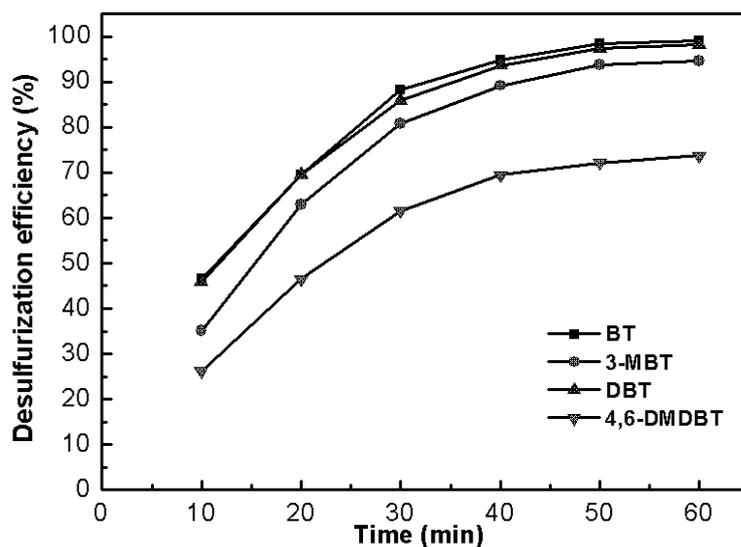


图 3.1 苯并噻吩、3-甲基苯并噻吩、二苯并噻吩、4,6-二甲基二苯并噻吩的脱硫效率 (反应条件:

B/S 摩尔率=9,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2/\text{S}$  摩尔率=3, 离子液体含水量=5%, 油/离子液体体积比=3)

Fig. 3.1 Desulfurization efficiency of BT, 3-MBT, DBT and 4,6-DMDBT

### 3.3.2 模型有机硫化物的反应路径

分别溶解一定量的 2-甲基噻吩 (2-Methylthiophene, 2-MT)、苯并噻吩 (Benzothiophene, BT) 于正辛烷中, 配制成硫含量为 500 ppmw 的模型油品, 进行脱硫反应。利用气相色谱—质谱联用仪对脱硫后的模型油品进行分析, 从而确定各模型有机硫化物的反应路径。图 3.2 所示为模型油品脱硫后的总离子流色谱图。由图可知, 模型有机硫化物 2-甲基噻吩和苯并噻吩脱硫后的产物主要包括正戊烷 (n-pentane)、反式-2-戊烯 (trans-2-pentene)、顺式-2-戊烯 (cis-2-pentene), 少量的 1-戊烯 (1-pentene)、1,3-戊二烯 (1,3-pentadiene)、2-甲基四氢噻吩 (2-methyltetrahydrothiophene, 2-MTHT)、乙基苯 (ethylbenzene, EB), 另外, 还有少量的 2-甲基噻吩和苯并噻吩残留。

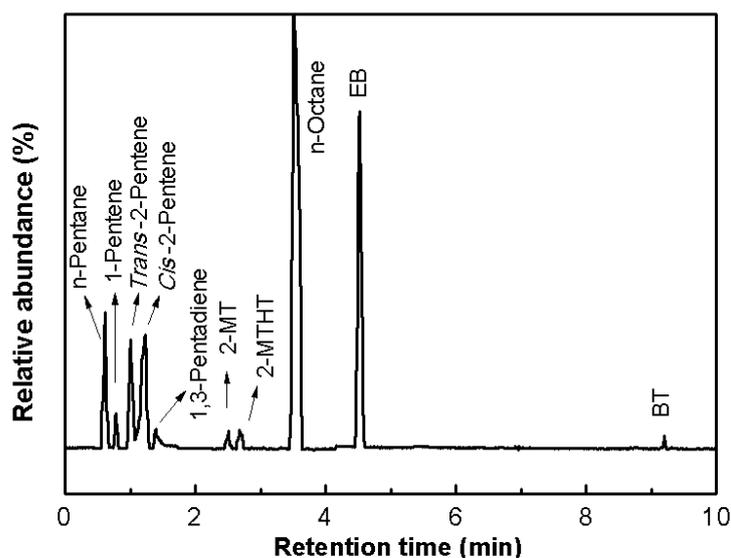


图 3.2 模型硫化物 2-甲基噻吩和苯并噻吩脱硫后的总离子流色谱图 (反应条件: B/S 摩尔率=9, Ni/S 摩尔率=3, 离子液体含水量=5%, 油/离子液体体积比=3, 反应时间=50 min)

Fig. 3.2 Total ion chromatogram of model sulfides 2-methylthiophene and benzothiophene after desulfurization

结合相关文献的报道<sup>[140-143]</sup>, 可以推断出模型有机硫化物 2-甲基噻吩和苯并噻吩的脱硫反应路径。如图 3.3 所示, 苯并噻吩的脱硫仅通过直接脱硫 (Direct

Desulfurization, DDS)来实现, 脱硫后得到乙基苯。而 2-甲基噻吩的脱硫经由两条反应路径实现。一条反应路径为 2-甲基噻吩首先经碳硫键断裂得到 1, 3-戊二烯, 然后经初步氢化得到 1-戊烯或 2-戊烯, 再进一步氢化得到正戊烷; 另一条反应路径为 2-甲基噻吩首先经氢化 (Hydrogenation, HYD) 得到 2-甲基四氢噻吩, 然后经碳硫键断裂得到 1-戊烯或 2-戊烯, 再进一步氢化得到正戊烷。

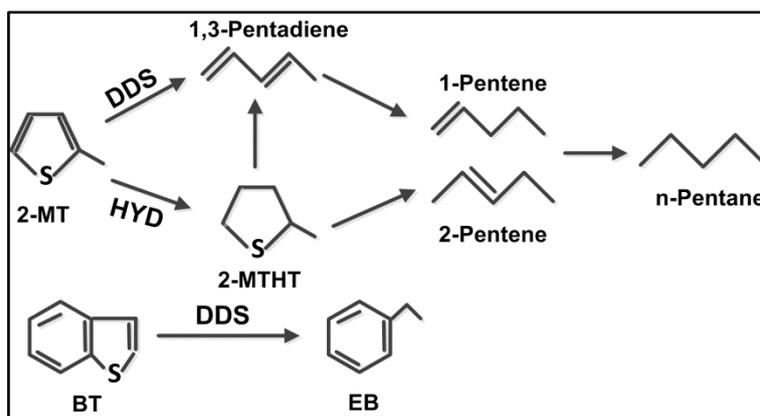


图 3.3 模型硫化物 2-甲基噻吩和苯并噻吩脱硫反应路径

Fig. 3.3 Reaction routes of model sulfides 2-methylthiophene and benzothiophene

溶解一定量的 4, 6-二甲基二苯并噻吩于正辛烷中, 配制成硫含量为 500 ppmw 的模型油品, 进行脱硫反应。图 3.4 所示为 4, 6-二甲基二苯并噻吩脱硫后的总离子流色谱图。由图可知, 4, 6-二甲基二苯并噻吩脱硫后的产物主要包括 3, 3'-二甲基联苯 (3, 3'-dimethylbiphenyl, 3, 3'-DMBP)、3, 3'-二甲基苯基环己烷 (3, 3'-dimethylcyclohexylbenzene, 3, 3'-DMCHB), 少量的 4, 6-二甲基四氢二苯并噻吩 (4, 6-dimethyltetrahydrodibenzothiophene, 4, 6-DM-TH-DBT) 和 4, 6-二甲基六氢二苯并噻吩 (4, 6-dimethylhexahydrodibenzothiophene, 4, 6-DM-HHDBT)。另外, 还有部分未反应的 4, 6-二甲基二苯并噻吩残留。

根据相关文献的报道<sup>[144]</sup>, 可以推测 4, 6-二甲基二苯并噻吩主要经由两条反应路径实现脱硫。图 3.5 所示为 4, 6-二甲基二苯并噻吩的脱硫反应路径。由图可知, 一条反应路径为 4, 6-二甲基二苯并噻吩首先经碳硫键断裂得到 3, 3'-二甲基联苯, 然后经氢化得到 3, 3'-二甲基苯基环己烷; 另一条反应路径为 4, 6-二甲基二苯并噻吩首先经氢化得到 4, 6-二甲基四氢二苯并噻吩和 4, 6-二甲基六氢二苯并噻吩, 然后经碳硫键

断裂后得到 3,3'-二甲基苯基环己烷。

另外, 根据脱硫后模型油品的产物分析结果表明, 油品中的有机硫化物脱硫后生成的碳氢化合物确实返回到了油品中, 因此, 萃取—还原脱硫法不会减少油品数量。

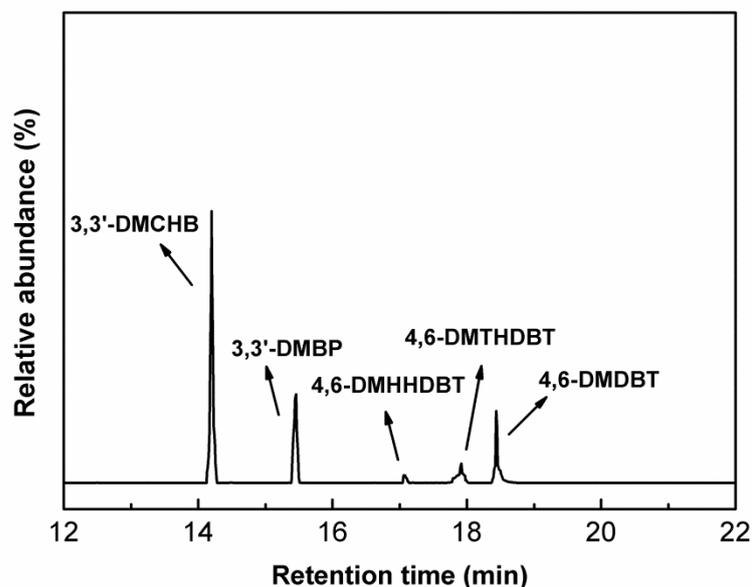


图 3.4 模型硫化物 4,6-二甲基二苯并噻吩脱硫后的总离子流色谱图 (反应条件: B/S 摩尔率=9, Ni/S 摩尔率=3, 离子液体含水量=5%, 油/离子液体体积比=3, 反应时间=50 min)

Fig. 3.4 Total ion chromatogram of model sulfide 4,6-dimethyldibenzothiophene after desulfurization

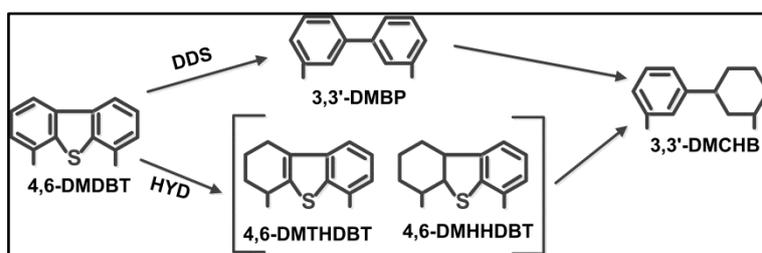


图 3.5 模型硫化物 4,6-二甲基二苯并噻吩脱硫反应路径

Fig. 3.5 Reaction route of model sulfide 4,6-dimethyldibenzothiophene

### 3.3.3 实际柴油脱硫前后的硫化物分析

为了考察实际柴油经脱硫后, 其中所含硫化物的变化情况。本研究通过 GC-FPD

对脱硫前后的实际柴油中硫化物进行分析。图 3.6 所示为原始柴油与脱硫后柴油的 GC-FPD 谱图。由图可知，在原始柴油样品中，主要含有苯并噻吩类硫化物（benzothiophenes, BTs）和二苯并噻吩类硫化物（dibenzothiophenes, DBTs）。而经脱硫反应后，有机硫化物的峰明显减弱。这表明通过萃取—还原联合过程可以脱除实际柴油中所含的大部分有机硫化物。但是，由谱图也可知，有部分的有机硫化物，主要是二苯并噻吩类硫化物未被脱除，仍残留在油品中，这说明二苯并噻吩类硫化物的脱除相对较困难。

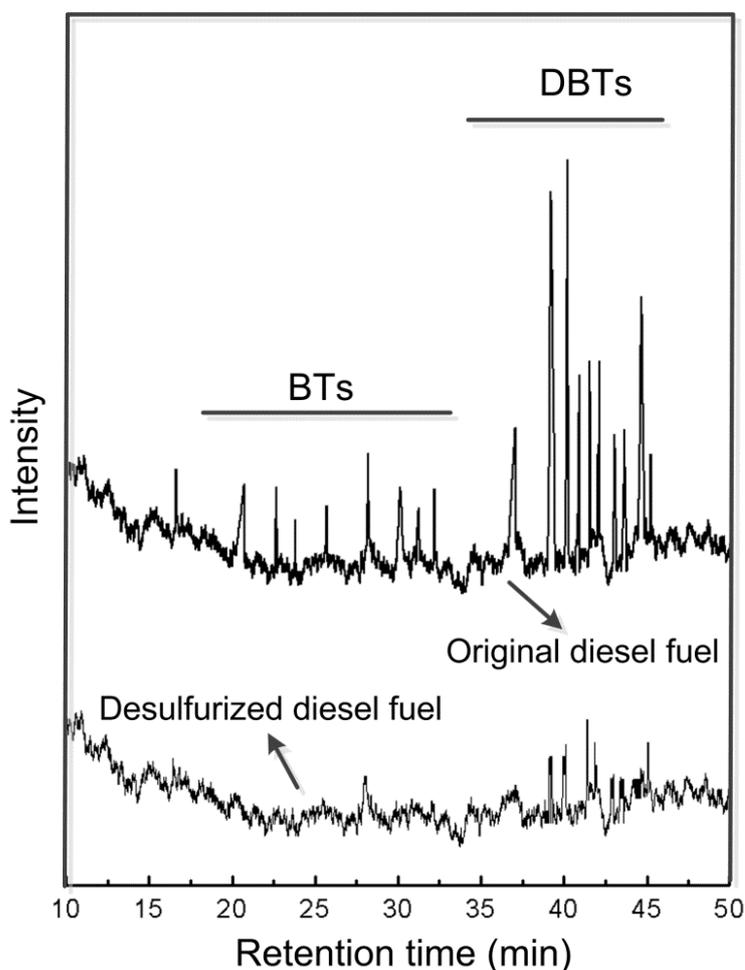


图 3.6 原始柴油与脱硫后柴油的 GC-FPD 谱图（反应条件：B/S 摩尔率=9，Ni/S 摩尔率=3，离子液体含水量=5%，油/离子液体体积比=3，反应时间=50 min）

Fig. 3.6 GC-FPD chromatograms of original real diesel fuel and desulfurized real diesel fuel

### 3.3.4 不同镍盐对脱硫效率的影响

如前所述，镍盐的作用是与  $\text{NaBH}_4$  反应制备  $\text{Ni}_2\text{B}$ 。然而， $\text{Ni}_2\text{B}$  的表面结构与所采用的制备方式，特别是所使用的镍盐前驱体有着密切的关系。根据相关研究表明，在硼化镍的表面存在三种形式的镍，即金属镍、氧化镍和硼键镍<sup>[145]</sup>。其中，仅仅硼键镍对有机硫化物的脱硫起主要作用。而使用不同的镍盐前驱体，所制备的硼化镍表面三种形式镍所占的比例不同，从而影响硼化镍的脱硫性能。因此，考察不同镍盐前驱体对脱硫效率的影响是非常必要的。

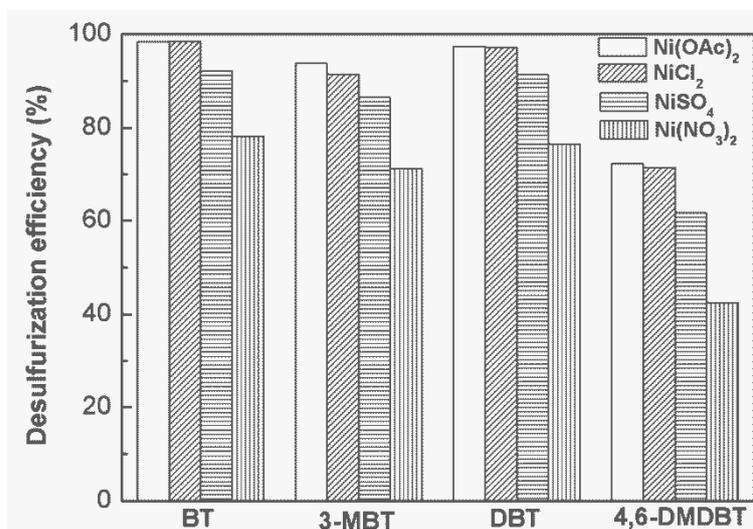


图 3.7 不同镍盐对脱硫效率的影响（反应条件：B/S 摩尔率=9，Ni/S 摩尔率=3，离子液体含水量=5%，油/离子液体体积比=3，反应时间=50 min）

Fig. 3.7 Effect of different nickel salts on desulfurization efficiency

分别溶解一定量的苯并噻吩、3-甲基苯并噻吩、二苯并噻吩、4,6-二甲基二苯并噻吩于正辛烷中，配制成四种硫含量均为 500 ppmw 的模型油品。分别以  $\text{NiCl}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  作为镍盐前驱体，进行脱硫反应。不同模型硫化物的脱硫效率如图 3.7 所示。由图可知，以  $\text{NiCl}_2$  和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  作为镍盐前驱体时，各模型硫化物的脱硫效率均较高，而以  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  作为镍盐前驱体时，脱硫效率较低。不同镍盐对模型硫化物脱硫的有效性顺序为： $\text{NiCl}_2$  ( $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ) >  $\text{NiSO}_4$  >  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。根据相关研究表明，以  $\text{NiCl}_2$  和  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  作为镍盐前驱体时，所制备的  $\text{Ni}_2\text{B}$  的表面具有更

多的硼键镍<sup>[145]</sup>，而正是硼键镍对有机硫化物的脱硫起主要作用。因此，本研究的结果与相关文献的报道<sup>[145]</sup>是一致的。

### 3.3.5 质量平衡

为了进一步探讨萃取—还原脱硫过程的机理，对有机硫化物中硫脱除后的存在形态，以及  $\text{NaBH}_4$ 、镍盐等反应物质的最终转化形态进行考察是必要的。因此，本研究中以 2-甲基噻吩、苯并噻吩为模型硫化物，溶于正辛烷中制成硫含量为 500 ppmw 的模型油品，进行脱硫反应，然后分别对反应后得到的相关产物进行元素分析，以确定各反应物质的最终转化形态。模型油品经脱硫反应后，脱硫效率达到 97.2%。反应过程产生的各水溶液中 S、B、Ni 元素含量及油相 OP2 中 S 含量如表 3.3 所示。由表 3.3 可知，总脱除硫的检测值 = NaOH 水溶液中 S 含量 + 离子液体水溶液中 S 含量 + 沉淀 P1 的消解液中 S 含量 + 油相 OP2 中 S 含量 = 1.22 + 7.19 + 1.47 + 0.24 = 10.12 mg。然而，总脱除硫的计算值 = 脱硫效率(wt%) × 油品硫含量(ppmw) × 油品质量(mg) = 97.2% × 500 × 10<sup>6</sup> × 21000 mg = 10.21 mg。显然，总脱除硫的检测值与其计算值是基本一致的。而且，几乎大部分脱除的硫以  $\text{S}^{2-}$  的形态存在（即 NaOH 水溶液中  $\text{S}^{2-}$  和离子液体水溶液中  $\text{S}^{2-}$ ）。反应物镍盐提供的 Ni 几乎都用于产生  $\text{Ni}_2\text{B}$ （即沉淀 P1 的消解液中 Ni）。而大部分的  $\text{NaBH}_4$  用于水解产生活性氢（即沉淀 P2 的消解液中 B），小部分的  $\text{NaBH}_4$  用于与  $\text{NiCl}_2$  反应制备  $\text{Ni}_2\text{B}$ （即沉淀 P2 的消解液中 B）。另外，反应结束后仍有少量含硫化物残留于离子液体中（即油相 OP2 中的硫）。

表 3.3 各水溶液中元素含量及油相 OP2 中硫含量

Table 3.3 Elements content of aqueous solutions and S content of OP2

	S (mg)	B (mg)	Ni (mg)
NaOH aqueous solution	1.22 ( $\text{S}^{2-}$ )		
IL aqueous solution	7.19 ( $\text{S}^{2-}$ )		
digestion solution of P1	1.47	9.44	57.58
digestion solution of P2		22.38	0.11
OP2	0.24		

### 3.3.6 萃取—还原脱硫机理

基于以上各部分分析结果，可初步确定萃取—还原过程的脱硫机理。图 3.8 所示为萃取—还原过程原理图。由图可见，其脱硫过程主要包括 5 个步骤：

- (1) 油品中有机硫化物被萃取到 IL + H<sub>2</sub>O 相中；
- (2) 在 IL + H<sub>2</sub>O 相, NaBH<sub>4</sub> 与镍盐反应制备 Ni<sub>2</sub>B(以 NiCl<sub>2</sub> 为例,  $4\text{NaBH}_4 + 2\text{NiCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_2\text{B} + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{NaCl} + 12.5\text{H}_2$ );
- (3) NaBH<sub>4</sub> 水解产生活性氢 ( $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + \text{H}_2 (\text{H}^*)$ );
- (4) 在 Ni<sub>2</sub>B 和 H\* 的共同作用下, 被萃取到 IL + H<sub>2</sub>O 相中的有机硫化物通过反应转化为相应的碳氢化合物和硫化物;
- (5) 有机硫化物脱硫后产生的碳氢化合物返回到油相中。

关于步骤 (4), 已有相关文献对其机理进行了深入的研究<sup>[122, 123]</sup>。基于这些文献的报道, 硼化镍脱硫过程机理如图 3.9 所示。首先, 在 NaBH<sub>4</sub> 与镍盐反应制备硼化镍的过程中, 由于硼原子上的部分电子转移到镍原子上, 形成了一类富电子状态的镍。然后, 该富电子状态镍能吸附由 NaBH<sub>4</sub> 水解产生的活性氢和燃油中有机硫化物上的硫原子。再次, 吸附在镍原子表面的活性氢将会与镍原子形成一种镍氢中间产物, 该镍氢中间产物将促使有机硫化物的碳硫键断裂, 生成相应的碳氢化合物和硫化物, 从而达到脱硫的目的。

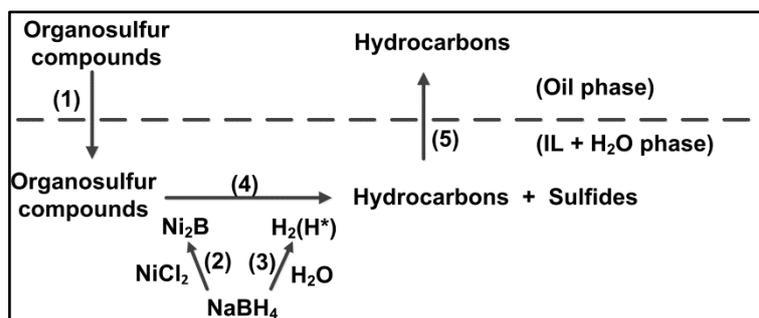


图 3.8 萃取—还原过程原理图

Fig. 3.8 Schematic illustration for the extraction-reductive process

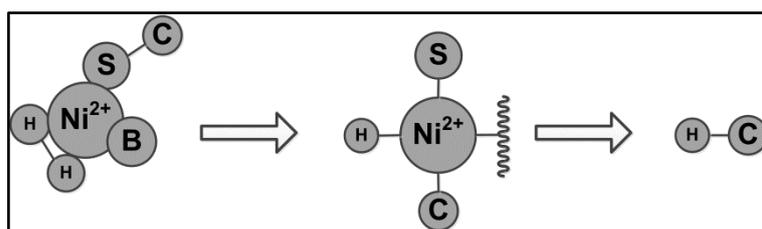


图 3.9 硼化镍脱硫机理

Fig. 3.9 Possible mechanism of desulfurization with nickel boride

### 3.3.7 脱硫反应动力学

一种脱硫方式要实现工业化应用,对其反应动力学的研究是必要的。在本研究中,对于萃取—还原脱硫过程用于处理模型硫化物和实际汽油的反应动力学也进行了考察。为了考察模型硫化物的脱硫反应动力学,以 2-甲基噻吩、苯并噻吩为模型硫化物,溶于正辛烷中配制成硫含量为 500 ppmw 的模型油品。按 3.2.2 节步骤进行脱硫反应。测定不同反应时间 2-甲基噻吩和苯并噻吩的去除率。然后,根据 2-甲基噻吩和苯并噻吩的去除率,假定不同的准反应级数,建立相对应的公式并绘制动力学曲线。

对于准 1 级反应,  $-\ln(1-x)=kt$ ;

对于准 1.5 级反应,  $(1-x)^{-0.5}-1=kt$ ;

对于准 2 级反应,  $x(1-x)^{-1}=kt$ ;

其中,  $x$  为 2-甲基噻吩或苯并噻吩的去除率,  $t$  为反应时间,  $k$  为表观速率常数。各反应级数所对应的动力学曲线如图 3.10 所示。由图可知,无论是 2-甲基噻吩还是苯并噻吩,不同反应级数所得到的相关系数值都是随所假定反应级数的增加而减小的。例如,苯并噻吩对于准 1、1.5 及 2 级反应的相关系数值分别为 0.99357、0.88062 及 0.70397。当假定为准 1 级反应时,2-甲基噻吩和苯并噻吩的相关系数值最高。因此,2-甲基噻吩和苯并噻吩的脱硫反应更符合准 1 级反应动力学。另一方面,从图 3.10 可知,对于任何假定的反应级数,苯并噻吩脱硫反应的表观速率常数都大于 2-甲基噻吩脱硫反应的表观速率常数,这说明苯并噻吩的脱硫活性高于 2-甲基噻吩。这也进一步证明了 3.3.1 节中得出的推论,即萃取—还原脱硫法对不同有机硫化物的脱硫活性

主要受有机硫化物上取代基的位阻控制。

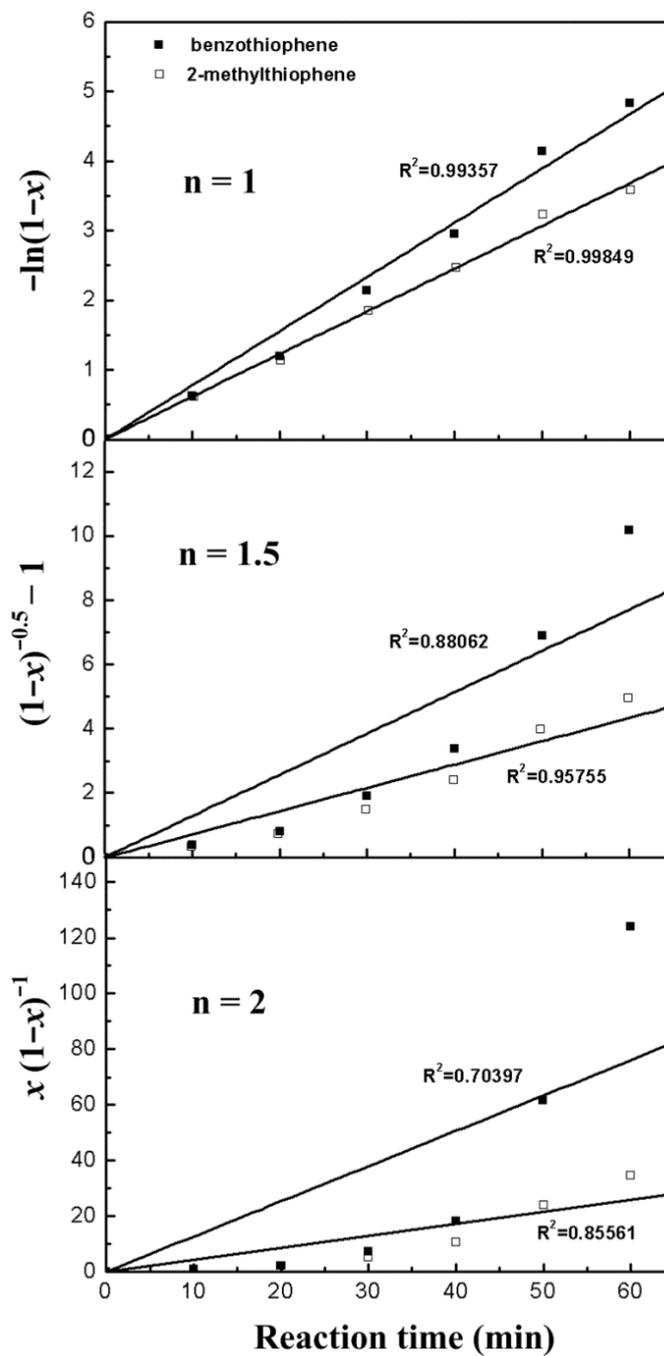


图 3.10 2-甲基噻吩和苯并噻吩的脱硫反应动力学（反应条件：B/S 摩尔率=9，Ni/S 摩尔率=3，离子液体含水量=5%，油/离子液体体积比=3）

Fig. 3.10 Different reaction orders for the desulfurization kinetics of 2-MT and BT

为了考察实际汽油脱硫的反应动力学，以实际汽油的脱硫效率（ $x$ ）与反应时间（ $t$ ）按准 1 级反应  $-\ln(1-x)=kt$  建立关系式，并绘制动力学曲线。图 3.11 所示为实际汽油脱硫准一级反应动力学。由图可知，准一级反应动力学具有较高的相关系数（0.99688）。因此，实际汽油的脱硫过程也能较好的与准一级反应动力学相符合。

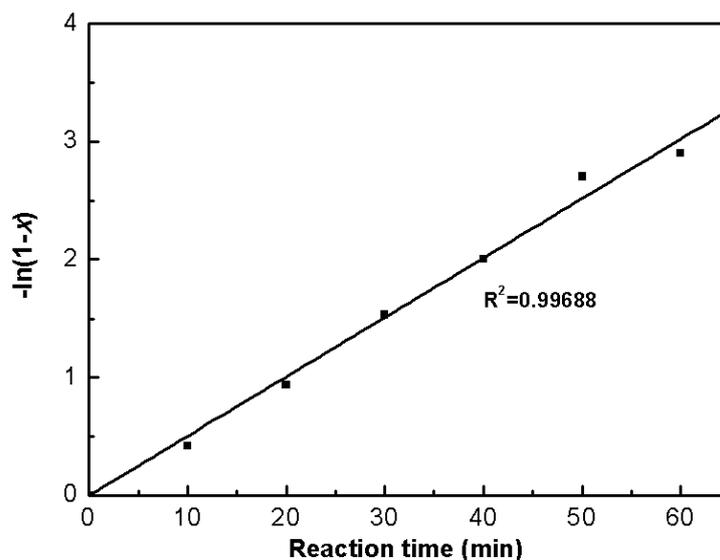


图 3.11 实际汽油脱硫准一级反应动力学（反应条件：B/S 摩尔率=9，Ni/S 摩尔率=3，离子液体含水量=5%，油/离子液体体积比=3）

Fig. 3.11 pseudo-first-order kinetics plots for the desulfurization of real gasoline

### 3.4 本章小结

本章对萃取—还原脱硫过程的机理及反应动力学进行了考察。通过对不同的模型有机硫化物的脱硫结果表明，有机硫化物的脱硫活性顺序为：苯并噻吩（二苯并噻吩）> 3-甲基苯并噻吩 > 4,6-二甲基二苯并噻吩，说明萃取—还原脱硫法对不同有机硫化物的脱硫活性主要受有机硫化物上取代基的位阻控制。利用气相色谱—质谱联用仪对 2-甲基噻吩、苯并噻吩和 4,6-二甲基二苯并噻吩的脱硫产物进行分析，确定了各模型硫化物的脱硫反应路径，而且，分析结果表明油品中的有机硫化物脱硫后生成的碳氢化合物确实返回到了油品中，作为洁净油的组成，因此，萃取—还原脱硫法不会大大

减少油品数量。通过 GC-FPD 对脱硫前后实际柴油中的硫化物分析结果表明, 经脱硫后, 实际柴油中的大部分有机硫化物已被脱除。不同镍盐对脱硫的有效性顺序为:  $\text{NiCl}_2$  ( $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ) >  $\text{NiSO}_4$  >  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。通过对反应过程产生的各水溶液中元素含量分析结果表明, 有机硫化物上脱除的硫几乎大部分都以  $\text{S}^{2-}$  的形态存在, 反应物镍盐提供的 Ni 几乎都用于产生  $\text{Ni}_2\text{B}$ , 大部分的  $\text{NaBH}_4$  用于水解产生活性氢, 小部分的  $\text{NaBH}_4$  用于与  $\text{NiCl}_2$  反应制备  $\text{Ni}_2\text{B}$ 。通过对模型硫化物和实际汽油的反应动力学考察, 结果表明模型硫化物和实际汽油的脱硫反应都能较好的符合准一级动力学。

## 第四章 油品 NaBH<sub>4</sub> 还原脱硫—电化学再生过程条件优化

### 4.1 前言

在前两章中, NaBH<sub>4</sub> 作为原料直接用于燃油脱硫。但是, NaBH<sub>4</sub> 价格昂贵, 大量应用于实际燃油脱硫, 将大大增加脱硫费用, 难以实现工业化应用。根据相关文献的报道, NaBH<sub>4</sub> 可以由 NaBO<sub>2</sub> 通过电化学还原制备<sup>[146-151]</sup>。例如, Cooper H. B. H. 用镍、硼化镍、铂、钴或雷尼镍等作为阴极材料, 电解 NaBO<sub>2</sub> 溶液制备了 NaBH<sub>4</sub>, 且获得了较高的转化效率<sup>[147]</sup>。Sanli A. E. 等用 Ag 电极电解 NaBO<sub>2</sub> 溶液制备 NaBH<sub>4</sub>, 通过循环伏安法确定了 NaBO<sub>2</sub> 转化为 NaBH<sub>4</sub> 的还原峰, 并通过碘量法检测证实了有 NaBH<sub>4</sub> 生成<sup>[150]</sup>。电化学还原 NaBO<sub>2</sub> 制备 NaBH<sub>4</sub> 的反应如下<sup>[146-151]</sup>:



相关文献对 NaBO<sub>2</sub> 制备 NaBH<sub>4</sub> 过程的反应热力学进行了分析<sup>[152, 153]</sup>。由反应物质的标准生成焓、标准生成吉布斯函数、标准熵及热容值, 计算 NaBO<sub>2</sub> 制备 NaBH<sub>4</sub> 过程 ( $\text{BO}_2^- (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) \rightarrow \text{BH}_4^- (\text{aq}) + 2 \text{O}_2 (\text{g})$ ) 的反应热力学函数值分别为:  $\Delta H_m^\ominus = 767.77 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta S^\ominus = 305.56 \text{ kJ/(mol}\cdot\text{K)}$ ,  $\Delta G_m^\ominus = 663.94 \text{ kJ/mol}$ 。由计算结果可知, NaBO<sub>2</sub> 制备 NaBH<sub>4</sub> 过程的  $\Delta G_m^\ominus > 0$ , 这表明该反应在标准状态下是不能自发进行的。然而, 通过施加电功电解该反应过程是否能实现呢? 相关文献对于电解 NaBO<sub>2</sub> 制备 NaBH<sub>4</sub> 过程的可行性进行了理论分析<sup>[152, 153]</sup>, 依据反应吉布斯函数与电池电动势的关系式 ( $\Delta G = -zFE$ ), 计算了该反应过程的电解电压, 结果表明, 依据不同的  $\alpha[\text{BO}_2^-]/\alpha[\text{BH}_4^-]$ , 施加相对低的外加电压值, 可以使反应的  $\Delta G < 0$ , 即通过施加电功电解后该反应可以发生, 这从理论上证明了电化学还原 NaBO<sub>2</sub> 制备 NaBH<sub>4</sub> 过程

是能够实现的。

$\text{NaBO}_2$  是  $\text{NaBH}_4$  的水解产物 ( $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + \text{H}_2$ )。在  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫过程中,  $\text{NaBH}_4$  水解为脱硫反应提供氢源, 同时产生  $\text{NaBO}_2$  副产物。如果能够通过电化学还原把  $\text{NaBH}_4$  水解产生的  $\text{NaBO}_2$  副产物转化为  $\text{NaBH}_4$ , 然后, 新生成的  $\text{NaBH}_4$  又重新运用于还原脱硫过程, 如此周而复始, 就可以实现  $\text{NaBH}_4$  的循环利用。基于此, 本研究把  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫和  $\text{NaBH}_4$  电化学再生联合起来, 在实现燃油脱硫的同时, 使部分  $\text{NaBH}_4$  得以循环利用, 从而大大降低还原脱硫的费用, 为实现  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫的工业化奠定基础。

由电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  的电极反应可知,  $\text{BO}_2^-$  是在阴极上被还原为  $\text{BH}_4^-$ 。然而, 在向阴极施加恒电压时, 由于电荷排斥作用, 带负电的  $\text{BO}_2^-$  难以靠近到阴极表面, 导致  $\text{NaBO}_2$  转化为  $\text{NaBH}_4$  的产率较低, 这必将影响后续的燃油脱硫效率。因此, 本研究为了提高电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  的转化率, 向工作电极上施加脉冲电压, 即在工作电极上交替的施加正向脉冲电压与逆向脉冲电压。当向工作电极施加逆向脉冲电压时, 电解液中  $\text{BO}_2^-$  被吸引到工作电极表面, 而向工作电极施加正向脉冲电压时, 吸引到工作电极表面的  $\text{BO}_2^-$  被立即还原为  $\text{BH}_4^-$ 。这样不断循环往复, 可提高电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  的转化率。但是, 值得注意的是, 在向工作电极施加正向脉冲电压与逆向脉冲电压的时候, 即在进行  $\text{BO}_2^-$  的电化学还原反应和对  $\text{BO}_2^-$  进行吸引的同时, 析氢反应 ( $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + 2\text{OH}^-$ ) 和析氧反应 ( $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ ) 也有可能同步发生。因此, 为了避免析氢反应和析氧反应的发生, 需要采用具有较宽电化学窗口的电极材料作为工作电极。掺硼金刚石 (boron-doped diamond, BDD) 薄膜电极是一种典型的具有宽电化学窗口的电极, 其电化学窗口可达 3V 以上, 而且, 它还具有背景电流低、化学和电化学稳定性高、抗污染、耐腐蚀等优点<sup>[154-157]</sup>。因此, 本研究采用掺硼金刚石薄膜电极作为脱硫过程的工作电极。

综合以上分析, 本研究把  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫和  $\text{NaBH}_4$  电化学再生联合起来, 以掺硼金刚石薄膜电极作为工作电极, 通过脉冲电压电解, 建立  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化

学再生新方法，对模型和实际柴油进行脱硫。在燃油脱硫的同时实现部分  $\text{NaBH}_4$  循环利用，从而大大降低脱硫费用，为实现  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫的工业化奠定基础。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 材料、试剂与仪器

模型油品通过溶解等摩尔量的 3-甲基苯并噻吩和二苯并噻吩于正辛烷中制得，硫含量为 493 ppmw。实际柴油由中国石化上海石油化工股份有限公司提供，硫含量为 458 ppmw。本章实验所用主要试剂如表 4.1 所示。本章实验所使用的主要仪器如表 4.2 所示。

表 4.1 本章实验所用主要试剂

Table 4.1 Chemical reagents used in this chapter

试剂名称及规格	生产厂家
3-甲基苯并噻吩（分析纯）	阿拉丁试剂有限公司
二苯并噻吩（分析纯）	阿拉丁试剂有限公司
正辛烷（分析纯）	阿拉丁试剂有限公司
偏硼酸钠（ $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，分析纯）	国药集团化学试剂有限公司
氯化镍（ $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，分析纯）	国药集团化学试剂有限公司

表 4.2 本章实验所用主要仪器

Table 4.2 Experimental Instruments used in this chapter

仪器名称及型号	生产厂家
电子天平（AB204-N）	梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司
磁力搅拌器（85-2）	常州国华电器有限公司
电化学工作站（PGSTAT30）	瑞士万通
电化学工作站（CHI832b）	辰华，上海
气相色谱仪（GC-2010）	Shimadzu，日本
硫氮分析仪（Antek 9000）	Antek，美国

## 4.2.2 掺硼金刚石薄膜电极的制备

掺硼金刚石薄膜电极由本课题组通过热丝化学气相沉积法 (hot filament chemical vapor deposition, HFCVD) 制备。以钽为基底材料, 丙酮为碳源, 硼酸三甲酯为硼源。具体制备程序如下:

(1) 钽丝的碳化。将钽丝用钼质螺丝固定, 真空室气压调节至  $-97.3 \text{ kPa}$ , 氢气流量约为  $200 \text{ sccm}$ , 丙酮流量约为  $60 \text{ sccm}$ , 热丝功率约为  $1650 \text{ W}$ , 偏压为  $10 \text{ V}$ , 约  $30 \text{ min}$  后, 关闭碳源气体, 在氢气环境下使钽丝冷却至室温即可。

(2) 基底预处理。基底材料先进行清洗, 然后用  $0.5 \mu\text{m}$  的金刚石膏对待沉积的一面进行打磨  $30 \text{ min}$ , 以在该表面产生有利于于金刚石沉积的划痕, 之后用超声波清洗  $30 \text{ min}$ , 并用丙酮进一步清洗后用氮气吹干。

(3) 金刚石形核。将基底材料放置在基台上, 装上碳化后的钽丝作为热丝, 然后输入氢气与丙酮, 在基底表面上进行金刚石的形核过程。形核过程主要工艺条件为: 热丝功率为  $1600 \text{ W}$ , 偏电流  $4 \text{ A}$ , 气体压力  $5.3 \text{ kPa}$ , 碳源浓度  $1.16\% \text{ C/H}$ , 热丝温度  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  以上, 热丝与基底距离  $8\text{-}10 \text{ mm}$ , 沉积时间  $30 \text{ min}$ 。

(4) 掺硼金刚石薄膜生长。在形核完成后, 将氢气通入掺有硼酸三甲酯的丙酮溶液中, 通过鼓泡作用, 使携带有碳源和硼源的氢气进入真空室, 从而进行沉积生长。生长过程主要工艺条件为: 气体压力  $5.3 \text{ kPa}$ , 偏电流  $4 \text{ A}$ , 碳源浓度  $1.16\% \text{ C/H}$ , 掺硼浓度  $8 \times 10^{-3} \text{ B/C}$ , 热丝温度  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  以上, 热丝与基底距离  $8\text{-}10 \text{ mm}$ , 沉积时间  $7 \text{ h}$ 。

## 4.2.3 脱硫实验

如图 4.1 所示, 所有的燃油脱硫实验在一个隔离式电解池中进行。电解池由阳离子交换膜 (Cation exchange membrane) 分隔成工作电极 (Working Electrode, WE) 室和对电极室 (Counter Electrode, CE)。工作电极为掺硼金刚石薄膜电极 ( $40 \times 10 \text{ mm}$ ), 对电极为石墨电极 ( $40 \times 10 \text{ mm}$ ), 参比电极为饱和甘汞电极。电解电压由电化学工作站提供。所有的脱硫实验都在室温 ( $10\text{-}30 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 室压下进行。

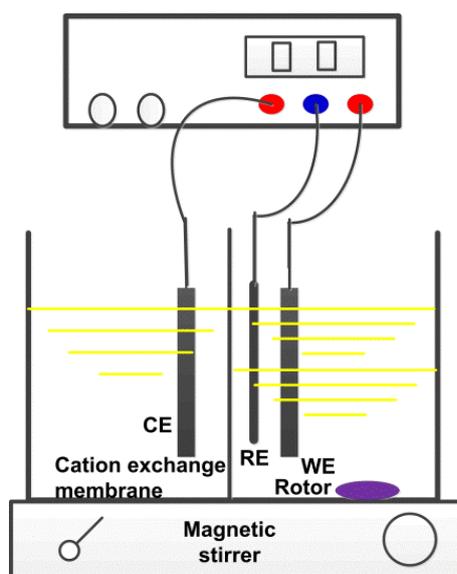


图 4.1 燃油脱硫实验装置示意图

Fig. 4.1 Schematic setup of desulfurization experiment of fuel oil

脱硫实验程序为：首先，分别向对电极室加入一定量的  $\text{NaOH}$  溶液，向工作电极室加入一定量的  $\text{NaOH}$  与  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液，然后，再向工作电极室加入一定量的模型或实际油品。开启磁力搅拌器进行搅拌，同时接通电化学工作站，脱硫反应即开始。几分钟后，往工作电极室缓慢的加入  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。反应结束后，工作电极室的电解液进行过滤。滤液用分液漏斗分离，得到的油相进行硫含量分析。脱硫效率按公式 (2-1) 计算。

## 4.2.4 分析方法

### 4.2.4.1 模型油品中硫含量的测定

采用气相色谱仪测定模型汽油的硫含量，气相色谱仪配备氢火焰电离检测器 (Flame Ionization Detector, FID 检测器)，毛细管柱 DB-FFAP (0.25 mm × 30 m)。进样口温度为 340 °C，检测器温度为 250 °C，柱温升温程序为以 15 °C/分钟的速率从 100 °C 升温至 300 °C，进样量为 1  $\mu\text{L}$ 。

#### 4.2.4.2 实际柴油中硫含量的测定

采用硫氮分析仪 (Sulfur-Nitrogen Analyzer) 测定实际柴油的硫含量。

#### 4.2.4.3 电化学还原 $\text{NaBO}_2$ 制备 $\text{NaBH}_4$ 过程的电压分析

采用上海辰华 CHI832b 型电化学工作站对电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程进行循环伏安分析, 以确定电化学还原过程的电压范围。循环伏安扫描速率为  $5 \text{ mV/s}$ 。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 电化学还原 $\text{NaBO}_2$ 制备 $\text{NaBH}_4$ 过程循环伏安分析

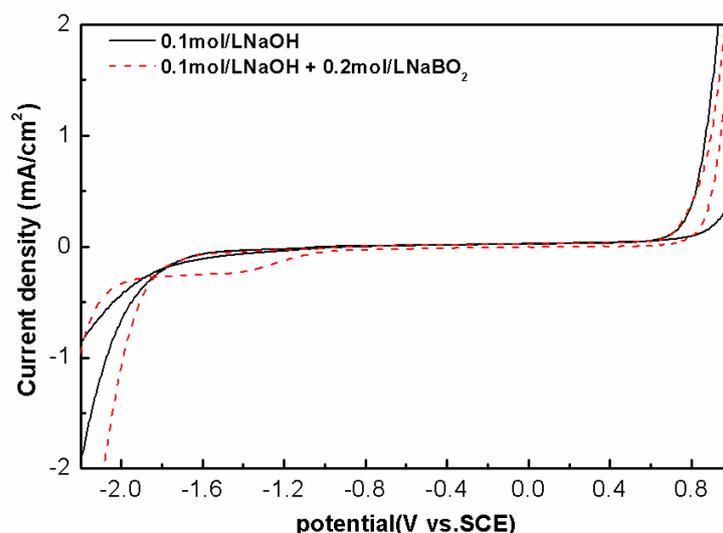


图 4.2 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  溶液中 BDD 薄膜电极的循环伏安图

Fig. 4.2 Cyclic voltammogram of a BDD film electrode in 0.1 mol/L NaOH and 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  aqueous solutions

循环伏安分析的目的是为了确定电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的电压范围。图 4.2 所示为分别在 0.1 mol/L NaOH 和 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  溶液中掺硼金刚石薄膜电极的循环伏安图。由图 4.2 可知, 在 0.1 mol/L NaOH 水溶液中, 没有出现任何的还原峰。然而, 在 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  溶液中, 从  $-1.2 \text{ V}$

到 $-1.8\text{ V}$  之间出现一个明显的还原峰。因此, 比较以上结果可以推断, 电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的电压范围应该在 $-1.2\text{ V}$  到 $-1.8\text{ V}$  之间。另一方面, 根据图 4.2 可知, 在  $0.1\text{ mol/L NaOH} + 0.2\text{ mol/L NaBO}_2$  溶液中, 当电压低于 $-1.8\text{ V}$  时, 析氢反应开始发生, 而当电压高于  $0.6\text{ V}$  时, 析氧反应开始发生。这表明, 为了避免析氢反应和析氧反应的发生, 在向工作电极施加脉冲电压时, 正向脉冲电压应高于 $-1.8\text{ V}$ , 而逆向脉冲电压应低于  $0.6\text{ V}$ 。

### 4.3.2 脉冲参数对脱硫效率的影响

#### 4.3.2.1 正向脉冲电压

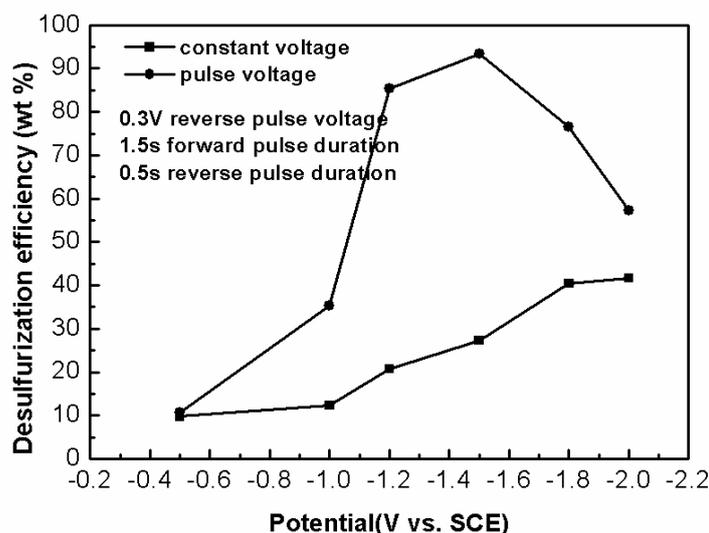


图 4.3 正向脉冲电压对脱硫效率的影响 (反应条件:  $0.2\text{ mol/L NaBO}_2$  浓度,  $1.2\text{ mmol/L NiCl}_2$  浓度,  $1/3$  油/电解液体积比,  $1.5\text{ h}$  反应时间)

Fig. 4.3 Effect of forward pulse voltage on desulfurization efficiency

正向脉冲电压的作用是电化学还原  $\text{BO}_2^-$  为  $\text{BH}_4^-$ 。根据循环伏安分析的结果, 电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的电压范围应该在 $-1.2\text{ V}$  到 $-1.8\text{ V}$  之间。尽管低正向脉冲电压有利于提高脱硫效率, 但是当正向脉冲电压太低时, 将会引发析氢反应。图 4.3 所示为正向脉冲电压对脱硫效率的影响, 并与恒电压电解的脱硫效率进行了比

较。由图 4.3 可知, 当向工作电极施加恒电压时, 脱硫效率初始随恒电压的增加而增加, 当恒电压增加至  $-1.8 \text{ V}$  时, 脱硫效率基本达到最大值, 约为 48%。然而, 当向工作电极施加脉冲电压时, 在正向脉冲电压为  $-1.5 \text{ V}$  时, 脱硫效率的最大值可达到 93%。因此, 脉冲电压电解的效果要远远优于恒电压电解。当正向脉冲电压继续降低, 脱硫效率开始逐渐降低, 这可能是由于电压过低引发析氢反应, 从而导致电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的转化率降低。此实验结果与循环伏安分析结果是一致的。因此, 在后续的脱硫实验中都取  $-1.5 \text{ V}$  作为最佳的正向脉冲电压。

#### 4.3.2.2 逆向脉冲电压

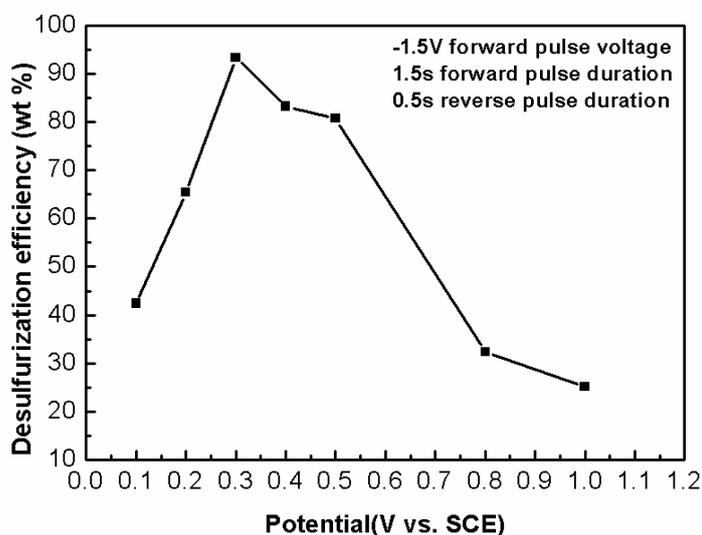


图 4.4 逆向脉冲电压对脱硫效率的影响 (反应条件:  $0.2 \text{ mol/L NaBO}_2$  浓度,  $1.2 \text{ mmol/L NiCl}_2$  浓度,  $1/3$  油/电解液体积比,  $1.5 \text{ h}$  反应时间)

Fig. 4.4 Effect of reverse pulse voltage on desulfurization efficiency

逆向脉冲电压的作用是吸引  $\text{BO}_2^-$  到工作电极表面以进行电化学还原反应。虽然, 较高的逆向脉冲电压更有利于溶液中的  $\text{BO}_2^-$  向工作电极表面转移。但是, 太高的逆向脉冲电压也会带来负面影响。一方面, 根据循环伏安分析结果, 太高的逆向脉冲电压将引发析氧反应; 另一方面, 随着逆向脉冲电压的升高,  $\text{BH}_4^-$  的电化学氧化也不断加剧, 即在电化学还原过程中产生的  $\text{BH}_4^-$  并没有用于燃油的脱硫而直接被电化学氧

化作用消耗掉,从而导致脱硫效率降低。反之,如果逆向脉冲电压太低,又不足以吸引溶液中的  $\text{BO}_2^-$  到工作电极表面上,导致电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  的转化率降低,从而也将降低脱硫效率。图 4.4 所示为逆向脉冲电压对脱硫效率的影响。由图 4.4 可知,脱硫效率初始时随着逆向脉冲电压的增加而增加,然后又逐渐降低。当逆向脉冲电压为 0.3V 时,脱硫效率达到最大值。

#### 4.3.2.3 正向脉冲时间

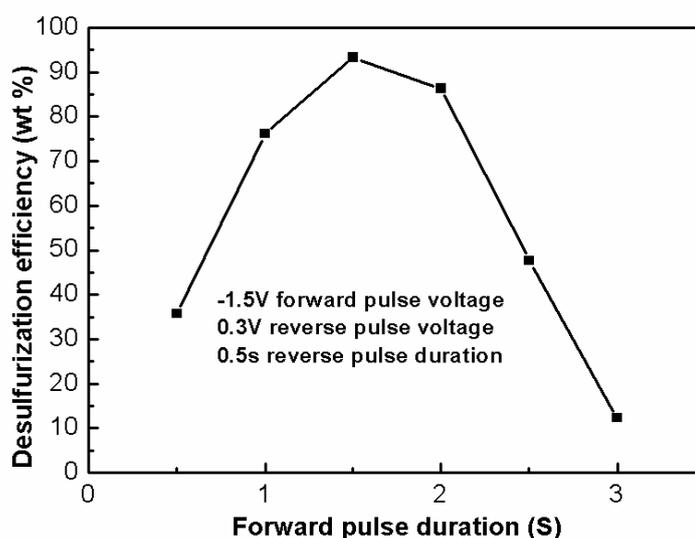


图 4.5 正向脉冲时间对脱硫效率的影响 (反应条件: 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度, 1.2 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度, 1/3 油/电解液体积比, 1.5h 反应时间)

Fig. 4.5 Effect of forward pulse duration on desulfurization efficiency

增加正向脉冲时间也就是延长电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的时间。一定范围内增加正向脉冲时间可提高脱硫效率。但是,过长的正向脉冲时间也会带来负面影响。因为总电解时间包括总正向脉冲时间和总逆向脉冲时间。即总电解时间可按下式计算: 总电解时间 = 正向脉冲时间  $\times$  循环次数 + 逆向脉冲时间  $\times$  循环次数 = (正向脉冲时间 + 逆向脉冲时间)  $\times$  循环次数。根据此公式可知,在总电解时间和逆向脉冲时间一定的条件下,增加正向脉冲时间,将会导致循环次数的减少,这将导致总正向脉冲时间的减少,从而导致脱硫效率降低。因此,总正向脉冲时间应保持在一定范围

之内。图 4.5 所示为正向脉冲时间对脱硫效率的影响。从图 4.5 可见，脱硫效率初始随着正向脉冲时间的增加而增加，然后又逐渐降低。当正向脉冲时间为 1.5 S 时，脱硫效率达最大值。因此，本研究以 1.5 S 作为最佳的正向脉冲时间。

#### 4.3.2.4 逆向脉冲时间

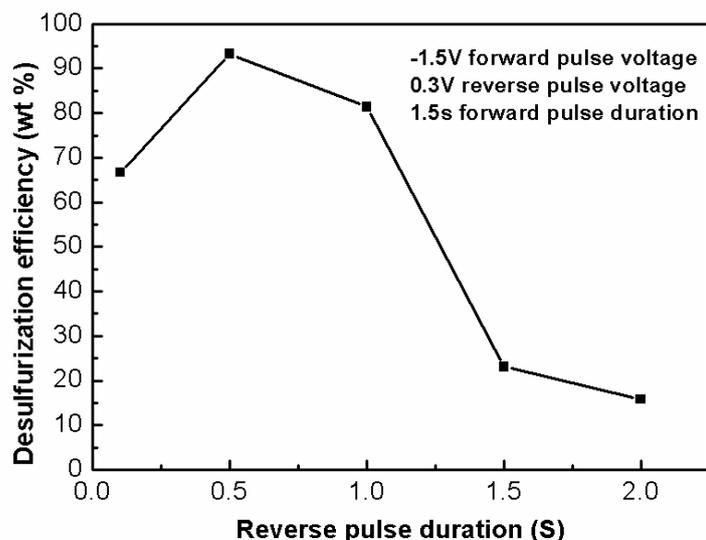


图 4.6 逆向脉冲时间对脱硫效率的影响（反应条件：0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度，1.2 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度，1/3 油/电解液体积比，1.5 h 反应时间）

Fig. 4.6 Effect of reverse pulse duration on desulfurization efficiency

如前所述，逆向脉冲电压的作用主要是吸引溶液中的  $\text{BO}_2^-$  到工作电极表面以进行电化学还原制备  $\text{BH}_4^-$ 。如果逆向脉冲时间太短，则没有足够的时间以供溶液中的  $\text{BO}_2^-$  迁移到工作电极表面，从而降低电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  的转化率，相应的将导致脱硫效率的降低。另一方面，在向工作电极施加逆向脉冲电压的时候，也会引起由  $\text{BO}_2^-$  通过电化学还原制备的  $\text{BH}_4^-$  的电化学氧化 ( $\text{BH}_4^- + 8 \text{OH}^- \rightarrow \text{BO}_2^- + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^-$ )，如果逆向脉冲时间太长， $\text{BH}_4^-$  的电化学氧化增加，从而导致大量由电化学还原过程中制备的  $\text{BH}_4^-$  并没有用于油品的脱硫而直接被电化学氧化作用消耗掉，这也必将导致脱硫效率的降低。图 4.6 所示为逆向脉冲时间对脱硫效率的影响。从图 4.6 可见，脱硫效率初始随着逆向脉冲时间的增加而增加，然后又逐渐降低。当逆向脉冲

时间为 0.5 S 时, 脱硫效率达到最大值。

### 4.3.3 $\text{NaBO}_2$ 浓度对脱硫效率的影响

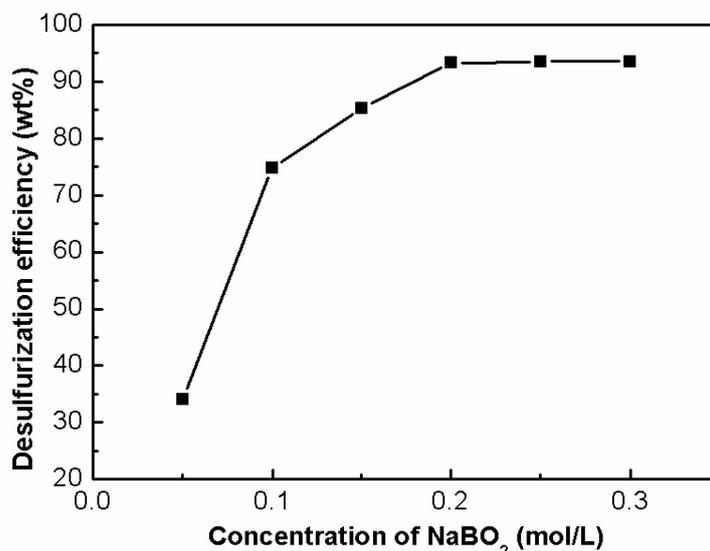


图 4.7  $\text{NaBO}_2$  浓度对脱硫效率的影响 (反应条件: -1.5 V 正向脉冲电压, 0.3 V 逆向脉冲电压, 1.5 s 正向脉冲时间, 0.5 s 逆向脉冲时间, 1.2 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度, 1/3 油/电解液体积比, 1.5 h 反应时间)

Fig. 4.7 Effect of  $\text{NaBO}_2$  concentration on desulfurization efficiency

$\text{NaBO}_2$  是制备  $\text{NaBH}_4$  的前驱物质, 电解液中  $\text{BO}_2^-$  的浓度直接影响电化学还原  $\text{BO}_2^-$  制备  $\text{BH}_4^-$  的转化率。另一方面, 如前所述, 电化学还原制备的  $\text{BH}_4^-$  除了小部分与镍盐反应外, 大部分则通过水解反应以产生活性氢 ( $\text{H}^*$ ) 用于燃油的脱硫 ( $\text{BH}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BO}_2^- + \text{H}_2 (\text{H}^*)$ ), 此外, 当施加逆向脉冲电压时, 电化学还原制备的  $\text{BH}_4^-$  还会通过电化学氧化作用而被消耗掉 ( $\text{BH}_4^- + 8 \text{OH}^- \rightarrow \text{BO}_2^- + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^-$ )。因此, 加入反应体系中的镍盐一定的条件下, 电解液中  $\text{BH}_4^-$  浓度主要由电化学还原  $\text{BO}_2^-$  转化为  $\text{BH}_4^-$  的产率、 $\text{BH}_4^-$  的水解速率及  $\text{BH}_4^-$  的电化学氧化消耗速率三方面共同决定。增加反应体系中  $\text{NaBO}_2$  的浓度可提高反应体系中电化学还原  $\text{BO}_2^-$  制备  $\text{BH}_4^-$  的转化率, 当  $\text{BO}_2^-$  向  $\text{BH}_4^-$  的转化率超过  $\text{BH}_4^-$  的水解速率时, 体系中  $\text{BH}_4^-$  的浓度将不断增加, 而体系中  $\text{BH}_4^-$  浓度的增加将相应的加速  $\text{BH}_4^-$  的电化学氧化消耗速率。这意味着过高

浓度的  $\text{NaBO}_2$  电化学还原制备的  $\text{BH}_4^-$  没有用于油品脱硫而直接被电化学氧化消耗掉, 对油品脱硫效率的提高不起作用。因此,  $\text{NaBO}_2$  浓度应设置在一定范围内。图 4.7 所示为  $\text{NaBO}_2$  浓度对脱硫效率的影响。由图 4.7 可见, 脱硫效率初始随着反应体系中  $\text{NaBO}_2$  浓度的增加而增加, 当  $\text{NaBO}_2$  浓度增加至  $0.2 \text{ mol/L}$  时, 脱硫效率不再增加, 基本维持稳定。

#### 4.3.4 $\text{NiCl}_2$ 浓度对脱硫效率的影响

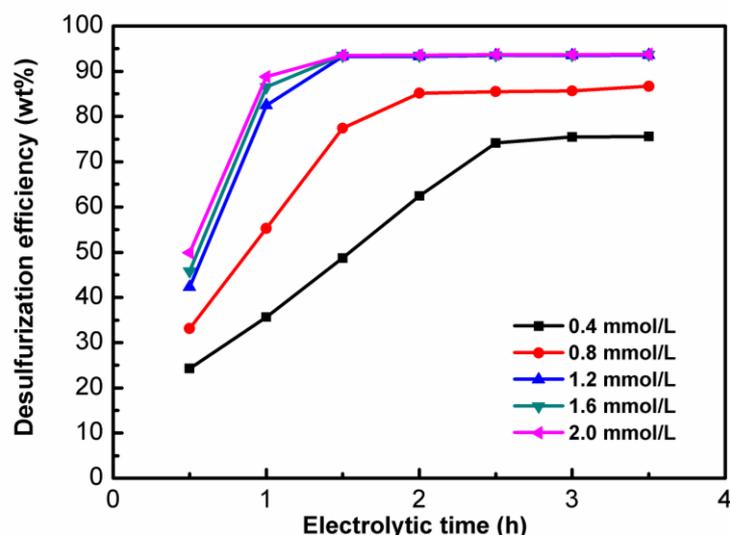


图 4.8  $\text{NiCl}_2$  浓度对脱硫效率的影响 (反应条件:  $-1.5 \text{ V}$  正向脉冲电压,  $0.3 \text{ V}$  逆向脉冲电压,  $1.5 \text{ s}$  正向脉冲时间,  $0.5 \text{ s}$  逆向脉冲时间,  $0.2 \text{ mol/L}$   $\text{NaBO}_2$  浓度,  $1/3$  油/电解液体积比)

Fig. 4.8 Effect of  $\text{NiCl}_2$  concentration on desulfurization efficiency

$\text{NiCl}_2$  的作用是与电化学还原制备的  $\text{NaBH}_4$  反应以产生硼化镍 ( $4\text{NaBH}_4 + 2\text{NiCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_2\text{B} + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{NaCl} + 12.5\text{H}_2$ ), 用于油品脱硫。 $\text{NiCl}_2$  的加入量太少时, 反应生成的硼化镍量太少, 满足不了油品脱硫的需求, 脱硫效率降低; 反之,  $\text{NiCl}_2$  的加入量过多时, 反应生成的硼化镍量过剩, 对脱硫效率提高无影响, 反而造成资源的浪费。因此,  $\text{NiCl}_2$  的加入量应确定一个合适值。图 4.8 所示为  $\text{NiCl}_2$  浓度对脱硫效率的影响。由图可知, 对于任一确定的  $\text{NiCl}_2$  浓度, 脱硫效率初始时随着反应时间的增加而迅速提高, 而当反应一段时间后, 脱硫效率随时间的提高逐渐减缓, 最后趋于

稳定。另一方面，对于某一确定的反应时间，脱硫效率随着  $\text{NiCl}_2$  浓度的增加而逐渐增加。例如，在反应时间为 1.5 h 时，当  $\text{NiCl}_2$  浓度为 0.4 mmol/L 时，脱硫效率仅仅为 48.7%，而当  $\text{NiCl}_2$  浓度增加为 1.2 mmol/L 时，脱硫效率也增加到 93.3%。然而，随着  $\text{NiCl}_2$  浓度的进一步增加至超过 1.2 mmol/L 时，脱硫效率随  $\text{NiCl}_2$  浓度的增加不再明显。因此， $\text{NiCl}_2$  浓度的最佳值应为 1.2 mmol/L。

#### 4.3.5 油/电解液体积比对脱硫效率的影响

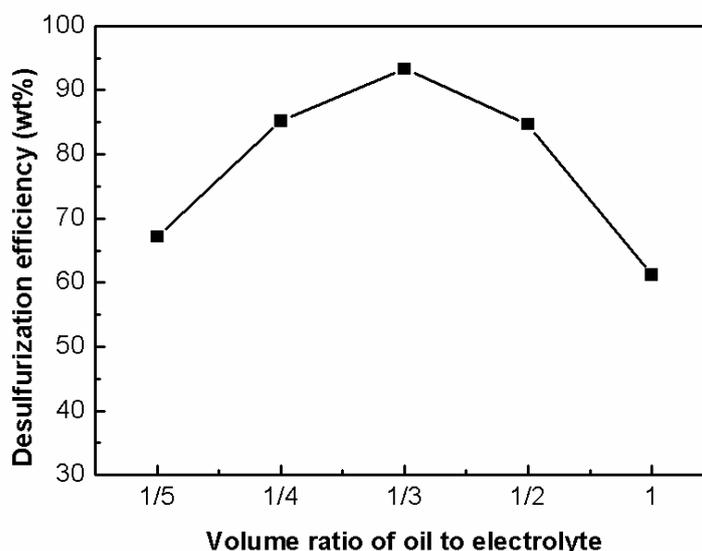


图 4.9 油/电解液体积比对脱硫效率的影响（反应条件：-1.5 V 正向脉冲电压，0.3 V 逆向脉冲电压，1.5 s 正向脉冲时间，0.5 s 逆向脉冲时间，0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度，1.2 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度，1.5 h 反应时间）

Fig. 4.9 Effect of volume ratio of oil to electrolyte on desulfurization efficiency

由于反应体系是由油和电解液组成的两相反应体系，油和电解液的体积分配将直接影响反应物质在体系中传递。当油相的体积较少时，适量的增加油相的体积，可提高体系中的还原性物质与油品中有机硫化物的接触概率，从而有利于提高脱硫效率。然而，当体系中油相的体积过高时，一方面会因油相体积的增加阻碍电解液中的  $\text{BO}_2^-$  向工作电极表面迁移，从而导致  $\text{BO}_2^-$  转化为  $\text{BH}_4^-$  的产率降低，相应的降低燃油脱硫效率；另一方面油相体积的增加也会增加体系的电阻而降低反应体系的电流密度，从

而降低  $\text{BO}_2^-$  转化为  $\text{BH}_4^-$  的产率，相应的降低油品脱硫效率。因此，油/电解液体积比应控制在一个合适值。图 4.9 所示为油/电解液体积比对脱硫效率的影响。由图 4.9 可见，脱硫效率初始随着油/电解液体积比的增加而增加，然后又逐渐降低。当油/电解液体积比为 1/3 时，脱硫效率达最大值。

#### 4.3.6 实际柴油脱硫

本研究对于  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生联合过程用于实际柴油的脱硫性能也进行了考察。图 4.10 所示为实际柴油的脱硫效率随时间的变化曲线。由图可知，脱硫效率初始时随时间的增加而迅速提高，而反应一段时间后，脱硫效率的提高趋缓。在反应 1.5 h 后，脱硫效率基本稳定，达到 86.3%。实际柴油脱硫效率随反应时间的变化趋势与模型硫化物脱硫的变化趋势是基本一致的（如图 4.8 所示）。但与模型油品相比，最大脱硫效率有较大的降低。这可能是由于实际柴油所含的成分更为复杂，从而对其中有机硫化物的脱硫反应造成干扰的结果。

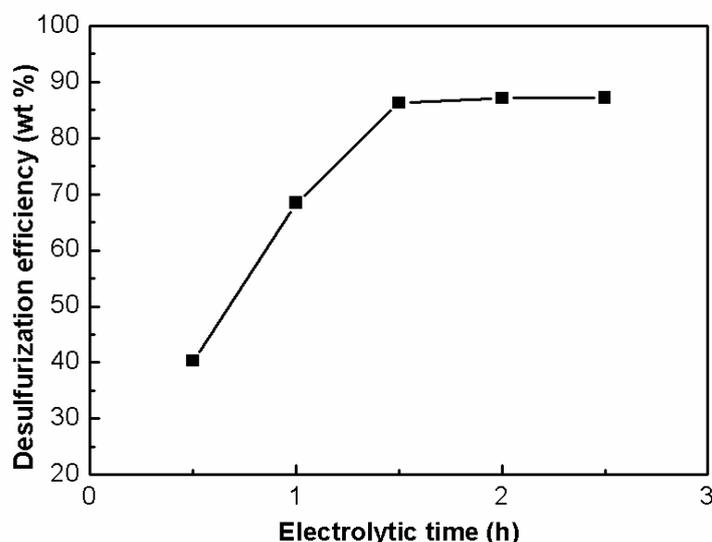


图 4.10 电解时间对实际柴油脱硫效率的影响（反应条件：-1.5 V 正向脉冲电压，0.3 V 逆向脉冲电压，1.5 s 正向脉冲时间，0.5 s 逆向脉冲时间，0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度，1.2 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度，1/3 油/电解液体积比）

Fig. 4.10 Effect of electrolytic time on desulfurization efficiency for real diesel fuel

#### 4.4 本章小结

本章对电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的电解电压范围及油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程的反应条件进行了考察。循环伏安分析结果表明,以掺硼金刚石薄膜电极为工作电极,电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的电解电压范围应在  $-1.2\text{ V}$  至  $-1.8\text{ V}$  之间。油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程的最佳反应条件为:  $-1.5\text{ V}$  正向脉冲电压,  $0.3\text{ V}$  逆向脉冲电压,  $1.5\text{ s}$  正向脉冲时间,  $0.5\text{ s}$  逆向脉冲时间,  $0.2\text{ mol/L}$   $\text{NaBO}_2$  浓度,  $1.2\text{ mmol/L}$   $\text{NiCl}_2$  浓度,  $1/3$  油/电解液体积比,  $1.5\text{ h}$  反应时间。在此最佳反应条件下,模型油品的脱硫效率达到  $93.3\%$ ,实际柴油的脱硫效率达到  $86.3\%$ 。

## 第五章 油品 $\text{NaBH}_4$ 还原脱硫—电化学再生过程机理及动力学

### 5.1 前言

前一章对电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的电解电压范围以及油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程的反应条件进行了考察。然而,为了全面而深入的对油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程进行研究,还有很多问题需要解决。例如,电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程是否确实产生了  $\text{NaBH}_4$ ? 模型油品中的有机硫化物经脱硫反应后转化为了什么? 有机硫化物中脱除的硫最终又以什么形态存在? 要回答以上这些问题,需要对油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程的机理进行深入的分析。

本章利用核磁共振波谱仪对电解前后的  $\text{NaBO}_2$  溶液进行检测,以确定是否产生了  $\text{NaBH}_4$ 。利用气相色谱—质谱联用仪对脱硫后的模型有机硫化物的产物进行分析,以确定模型有机硫化物的转化路径。利用等离子发射光谱仪对脱硫后产生的各水溶液进行元素分析,以确定各反应物质及硫的转化路径。同时,对油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程的反应动力学进行考察。

### 5.2 实验部分

#### 5.2.1 材料、试剂与仪器

模型油品通过溶解等摩尔量的 3-甲基苯并噻吩和二苯并噻吩于正辛烷中制得,硫含量为 493 ppmw。实际柴油由中国石化上海石油化工股份有限公司提供,硫含量为 458 ppmw。本章实验所用的主要试剂如表 4.1 所示。本章实验所用部分主要仪器如表 4.2 所示,另需其他主要分析仪器如表 5.1 所示。

表 5.1 本章实验所用主要仪器

Table 5.1 Experimental Instruments used in this chapter

仪器名称及型号	生产厂家
核磁共振波谱仪 (Avance III 400 MHz)	Bruker, 瑞士
气相色谱—质谱联用仪 (QP2010)	Shimadzu, 日本
电感耦合等离子体质谱仪 (7500A)	Agilent, 美国

### 5.2.2 脱硫实验

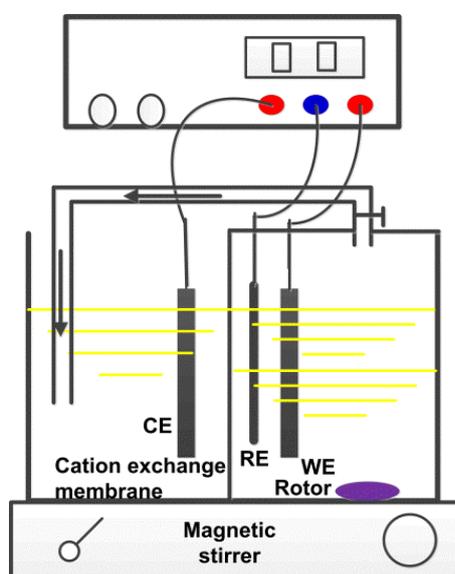


图 5.1 燃油脱硫实验装置示意图

Fig. 5.1 Schematic setup of desulfurization experiment of fuel oil

脱硫实验装置如图 5.1 所示。该实验装置与上一章脱硫实验装置基本一致(图 4.1), 具体的实验装置配置情况见 4.2.3 节。但不同的是, 为了收集反应过程中产生的气体以进行元素分析, 本实验装置的工作电极室是密封的, 产生气体通过管道导入对电极室。工作电极上的脉冲电压由电化学工作站提供。所有的脱硫实验都在室温(10–30 °C)室压下进行。

脱硫实验程序为: 首先, 分别向对电极室加入一定量的  $\text{NaOH}$  溶液, 向工作电极室加入一定量的  $\text{NaOH}$  与  $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的混合溶液, 然后, 再向工作电极室加入一

定量的模型或实际油品。开启磁力搅拌器进行搅拌，同时接通电化学工作站，脱硫反应立即开始。几分钟后，往工作电极室缓慢的加入  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。反应结束后，工作电极室的电解液进行过滤，得到沉淀用磷酸消解后分析其元素含量。滤液用分液漏斗分离，得到的油相进行硫含量分析，水相进行元素分析，同时，对电极室的电解液也进行元素分析。脱硫效率按公式 (2-1) 计算。

### 5.2.3 分析方法

#### 5.2.3.1 模型油品中硫含量的测定

模型油品中硫含量的测定方法见 4.2.4.1 节。

#### 5.2.3.2 $\text{NaBH}_4$ 的定性与定量检测

采用核磁共振波谱仪 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 对溶液中  $\text{NaBH}_4$  进行定性检测，即通过核磁共振仪对电解前后的 0.1 mol/L  $\text{NaOH}$  + 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  溶液进行  $^{11}\text{B}$  谱分析，从而确定电化学还原过程是否有  $\text{NaBH}_4$  生成。 $^{11}\text{B}$  谱的检测频率为 128.3776 MHz，检测温度为 330 K。

通过碘量法对溶液中  $\text{NaBH}_4$  进行定量检测。首先用过量的  $\text{KIO}_3$  氧化待测液中的  $\text{NaBH}_4$ ，然后加入  $\text{KI}$  在酸性条件中与剩余的  $\text{KIO}_3$  反应生成  $\text{I}_2$ ，最后以淀粉作指示剂，用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液滴定生成的  $\text{I}_2$ 。根据反应关系式换算即可计算  $\text{NaBH}_4$  的浓度。

#### 5.2.3.3 模型油品脱硫后产物分析

采用气相色谱—质谱联用仪 (Gas Chromatography-Mass Spectrometer, GC-MS) 对模型油品脱硫后的产物进行分析。

色谱条件: RTX-5 ms 毛细管柱(30 m × 0.25 mm), 载气为氦气, 流速为 1 mL/min。进样口温度为 250 °C, 柱温升温程序为 50 °C 保持 2 min, 然后以 20 °C/min 的速率从 50 °C 升温至 300 °C, 进样量为 1  $\mu\text{L}$ 。

质谱条件为：EI 模式，离子源能量为 70 eV，离子源温度为 200 °C，全扫描方式，扫描质量范围为 33-650 amu，扫描速率为每 0.5 s 扫一次，化合物定性采用 NIST147 和 NIST27 标准图库检索。

#### 5.2.3.4 实际柴油中硫含量的测定

采用硫氮分析仪（Sulfur-Nitrogen Analyzer）测定实际柴油的硫含量。

#### 5.2.3.5 水溶液中元素含量分析

采用电感耦合等离子体质谱仪（Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer, ICP-MS）测定各水溶液中 S、B、Ni 含量。

### 5.3 结果与讨论

#### 5.3.1 电化学还原 $\text{NaBO}_2$ 制备 $\text{NaBH}_4$ 过程 $^{11}\text{B}$ 核磁共振分析

为了验证电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程是否确实产生了  $\text{NaBH}_4$ ，本研究以掺硼金刚石薄膜电极为工作电极，石墨电极为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，以 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  溶液为电解液，通过脉冲电压进行电解。然后，利用核磁共振波谱仪对电解前后的电解液进行  $^{11}\text{B}$  核磁共振分析，通过比较可确定电解前后电解液中所含硼化物的差异，从而可确定是否有  $\text{NaBH}_4$  生成。图 5.2 所示为 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  溶液电化学还原前后的  $^{11}\text{B}$  核磁共振图谱。根据相关文献的报道，化学位移（Chemical shift）1.6 ppm 处应为  $\text{NaBO}_2$  的特征共振信号<sup>[158]</sup>，而化学位移 42 ppm 附近应为  $\text{NaBH}_4$  的特征共振信号<sup>[159]</sup>。由图 5.2 可知， $\text{NaBH}_4$  的特征共振信号只出现在电解后的电解液中。这表明 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  溶液经电解后确实生成了  $\text{NaBH}_4$ 。另一方面，通过碘量法测定电解后溶液中的  $\text{NaBH}_4$  浓度，计算出电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  的转化率约为 15%。因此，以上结果表明，以掺硼金刚石薄膜电极为工作电极，通过脉冲电压电解，电化学还原  $\text{NaBO}_2$  过

程确实制备了  $\text{NaBH}_4$ ，这也说明在后续的燃油脱硫过程中确实有  $\text{NaBH}_4$  的参与。

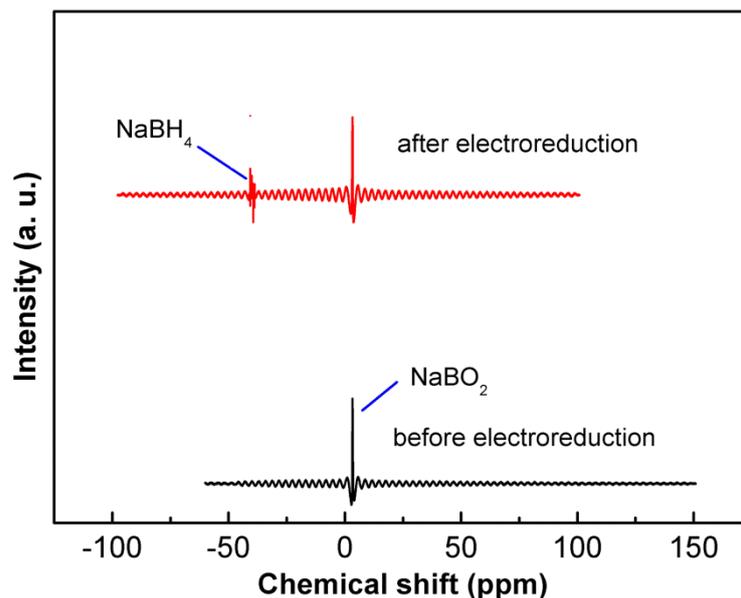


图 5.2 0.1 mol/L NaOH + 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  溶液电解前后的  $^{11}\text{B}$  核磁共振图谱 (反应条件: -1.5 V 正向脉冲电压, 0.3 V 逆向脉冲电压, 1.5 s 正向脉冲时间, 0.5 s 逆向脉冲时间, 1.5 h 电解时间)

Fig. 5.2  $^{11}\text{B}$  NMR spectrogram of electrolytes before and after electroreduction

### 5.3.2 模型有机硫化物的反应路径

为了考察油品中有机硫化物的脱硫反应路径, 本研究通过气相色谱—质谱联用仪对模型油品脱硫后的反应产物进行了分析。图 5.3 所示为模型油品脱硫后的总离子流色谱图。由图可知, 模型油品脱硫后的产物主要有异丙基苯 (isopropylbenzene, IPB)、联苯 (biphenyl, BP)、苯基环己烷 (cyclohexylbenzene, CHB), 少量的四氢二苯并噻吩 (tetrahydrodibenzothiophene, THDBT) 和六氢二苯并噻吩 (hexahydrodibenzothiophene, HHDBT), 另有少量未反应的模型有机硫化物 3-甲基苯并噻吩 (3-methylbenzothiophene, 3-MBT) 和二苯并噻吩 (Dibenzothiophene, DBT) 残留。结合相关文献的报道, 可以推断出模型有机硫化物 3-甲基苯并噻吩和二苯并噻吩的反应路径<sup>[25, 144, 160, 161]</sup>。图 5.4 所示为 3-甲基苯并噻吩和二苯并噻吩的反应路径。

由图可知, 3-甲基苯并噻吩的脱硫仅仅通过直接脱硫 (Direct Desulfurization, DDS) 来实现, 脱硫后得到异丙基苯。而二苯并噻吩的脱硫经由两条反应路径实现。一条反应路径为二苯并噻吩首先经直接脱硫得到联苯, 然后经氢化得到苯基环己烷; 另一条反应路径为二苯并噻吩首先经氢化 (Hydrogenation, HYD) 得到四氢二苯并噻吩或六氢二苯并噻吩, 然后经脱硫后得到苯基环己烷。另外, 根据图 5.3 可知, 二苯并噻吩脱硫的主要产物为联苯和苯基环己烷, 而且联苯要远远多于苯基环己烷。由此可以推断出两点结论: 一方面, 二苯并噻吩经直接脱硫路径进行脱硫的反应速率应该快于经氢化路径进行脱硫的反应速率, 因为如果氢化路径的反应速率快于直接脱硫路径的反应速率的话, 反应产物应得到更多的苯基环己烷; 另一方面, 经直接脱硫路径脱硫后得到的联苯进一步氢化为苯基环己烷应该还是比较困难的, 因为如果联苯进一步氢化为苯基环己烷比较容易的话, 大量的联苯将在反应过程中转化为苯基环己烷, 这必将导致最终产物中苯基环己烷的数量大大多于联苯的数量。

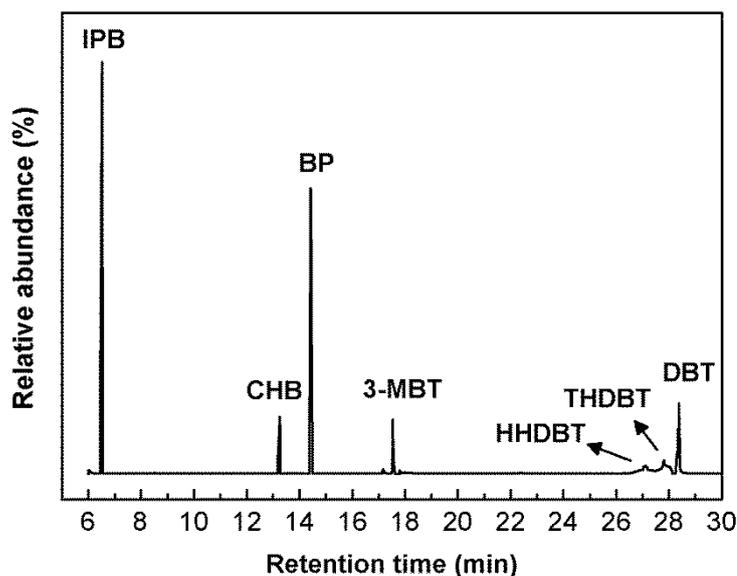


图 5.3 模型油品脱硫后的总离子流色谱图(反应条件:-1.5 V 正向脉冲电压, 0.3 V 逆向脉冲电压, 1.5 s 正向脉冲时间, 0.5 s 逆向脉冲时间, 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度, 1.2 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度, 1/3 油/电解液体积比, 1.5 h 反应时间)

Fig. 5.3 Total ion chromatogram of model oil after desulfurization

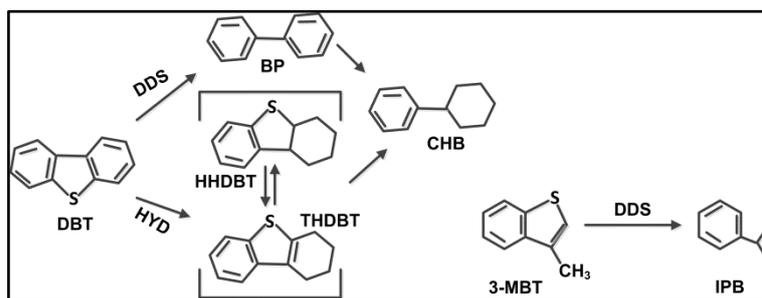


图 5.4 模型硫化物 3-甲基苯并噻吩和二苯并噻吩的脱硫反应路径

Fig. 5.4 Reaction routes of model sulfides 3-methylbenzothiophene and dibenzothiophene

### 5.3.3 质量平衡

为了探讨油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程的机理，对有机硫化物中硫脱除后的转化形式以及各反应物质的转化路径进行考察是必要的。以 3-甲基苯并噻吩和二苯并噻吩为模型硫化物配制模型油品，以  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为镍盐，按 5.2.2 节步骤对模型油品进行脱硫反应。脱硫反应后得到一系列相关产物，通过电感耦合等离子体质谱仪对其中的元素 S、B、Ni 的含量进行测定，并与初始加入的反应物质的量进行比较，从而确定各反应物质的最终转化形态。模型油品经脱硫反应后，脱硫效率可达到 93.3%。反应过程产生的各水溶液中 S、Ni、B 元素含量如表 5.2 所示。由表 5.2 可知，总脱除硫的检测值 = 反应后工作电极室 (Working electrode compartment) 电解液中硫含量 + 反应后对电极室 (Counter electrode compartment) 电解液中硫含量 + 沉淀消解液 (Digestion solution of precipitate) 中硫含量 =  $4.12 + 3.82 + 0.02 \text{ mg} = 7.96 \text{ mg}$ 。然而，总脱除硫的计算值 = 脱硫效率 (wt%)  $\times$  油品硫含量 (ppmw)  $\times$  模型油品质量 (mg) =  $93.3\% \times 493 \times 10^{-6} \times 17500 \text{ mg} = 8.05 \text{ mg}$ 。显然，总脱除硫的检测值与其计算值是基本一致的。这说明有机硫化物上脱除的硫几乎大部分都转移到了电解液中。另一方面，反应物  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  提供的 Ni 几乎都用于产生  $\text{Ni}_2\text{B}$  (及反应后沉淀消解液中的 Ni)。大部分的 B 仍残留在电解液中 (即反应后工作电极室电解液中 B)，这说明大部分的 B 可以实现循环利用。

表 5.2 电解液和沉淀消解液的 ICP 分析

Table 5.2 ICP analysis of electrolytes and digestion solution of precipitate<sup>a</sup>

Elements		Before reaction (mg) <sup>b</sup>	After reaction (mg)
Working electrode compartment	S		4.12
	Ni	70.4	
	B	216.2	213.37
Counter electrode compartment	S		3.82
	Ni		0.2
Digestion solution of precipitate	Ni		69.9
	B		2.49
	S		0.02

<sup>a</sup> 反应条件: -1.5 V 正向脉冲电压, 0.3 V 逆向脉冲电压, 1.5 s 正向脉冲时间, 0.5 s 逆向脉冲时间, 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度, 1.2 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度, 1/3 油/电解液体积比, 1.5 h 反应时间

<sup>b</sup> 理论值

### 5.3.4 油品 $\text{NaBH}_4$ 还原脱硫—电化学再生过程机理

基于以上各部分分析结果, 可初步确定油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程的机理。图 5.5 所示为油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程的原理图。由图可见, 其脱硫过程主要包括 4 个步骤:

- (1)  $\text{NaBO}_2$  通过电化学还原制备  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{BO}_2^- + 6 \text{H}_2\text{O} + 8 \text{e}^- \rightarrow \text{BH}_4^- + 8 \text{OH}^-$ );
  - (2) 制得的  $\text{NaBH}_4$  与  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  反应制备  $\text{Ni}_2\text{B}$  ( $4\text{NaBH}_4 + 2\text{NiCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}_2\text{B} + 3\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{NaCl} + 12.5\text{H}_2$ );
  - (3)  $\text{NaBH}_4$  水解产生活性氢 ( $\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 + \text{H}_2 (\text{H}^*)$ );
  - (4) 在  $\text{Ni}_2\text{B}$  和  $\text{H}^*$  的共同作用下, 有机硫化物转化为相应的碳氢化合物和硫化物。
- 步骤 (4) 中硼化镍和活性氢 ( $\text{H}^*$ ) 共同作用对有机硫化物进行脱硫的过程机理在 3.3.6 节已进行了论述, 其脱硫机理如图 3.9 所示。

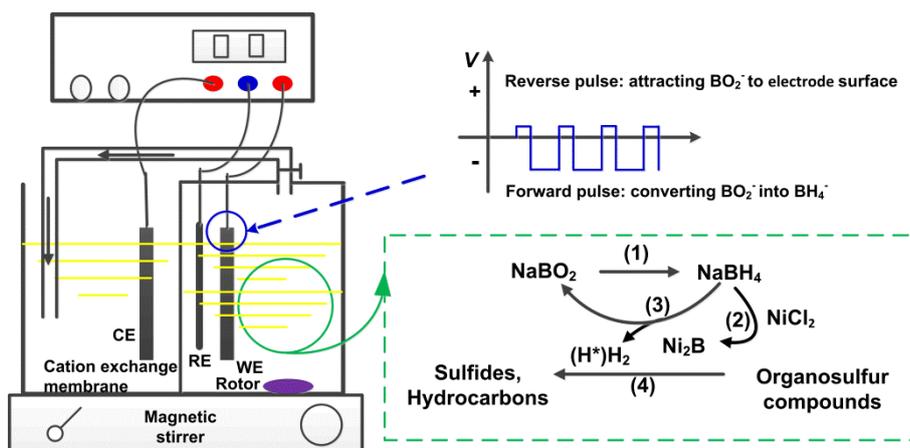


图 5.5 油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程原理图

Fig. 5.5 Schematic illustration for the desulfurization of oil by  $\text{NaBH}_4$  reductive desulfurization-electrochemical regeneration technology

### 5.3.5 脱硫反应动力学

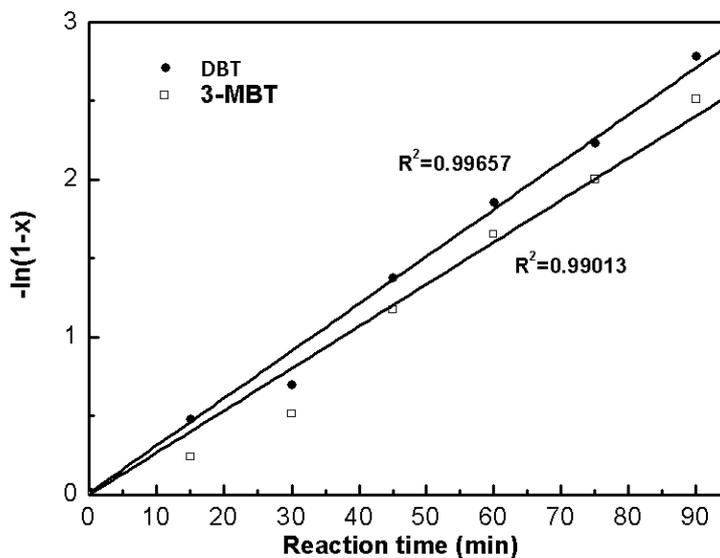


图 5.6 3-甲基苯并噻吩、二苯并噻吩脱硫的准一级动力学曲线(反应条件:  $-1.5\text{ V}$  正向脉冲电压,  $0.3\text{ V}$  逆向脉冲电压,  $1.5\text{ s}$  正向脉冲时间,  $0.5\text{ s}$  逆向脉冲时间,  $0.2\text{ mol/L NaBO}_2$  浓度,  $1.2\text{ mmol/L NiCl}_2$  浓度,  $1/3$  油/电解液体积比)

Fig. 5.6 pseudo-first-order kinetics plots for the desulfurization of 3-MBT and DBT

本研究对于  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程用于处理模型有机硫化物和实际柴油的反应动力学也进行了考察。为了考察模型有机硫化物的脱硫反应动力学，按 5.2.2 节步骤对模型油品进行脱硫。测定不同反应时间模型有机硫化物 3-甲基苯并噻吩和二苯并噻吩的去除率(x)。然后，以  $-\ln(1-x)$  对反应时间(t)建立准一级动力学公式，并绘制动力学曲线。图 5.6 所示为模型有机硫化物 3-甲基苯并噻吩 (3-methylbenzothiophene, 3-MBT) 和二苯并噻吩 (Dibenzothiophene, DBT) 脱硫的准一级动力学曲线。由图可知，无论是 3-甲基苯并噻吩还是二苯并噻吩，都具有较高的相关系数值。这表明 3-甲基苯并噻吩和二苯并噻吩的脱硫反应都较好的符合准一级反应动力学。而且，由图可知，二苯并噻吩的表观速率常数应略大于 3-甲基苯并噻吩的表观速率常数，这说明二苯并噻吩比 3-甲基苯并噻吩更容易脱硫。

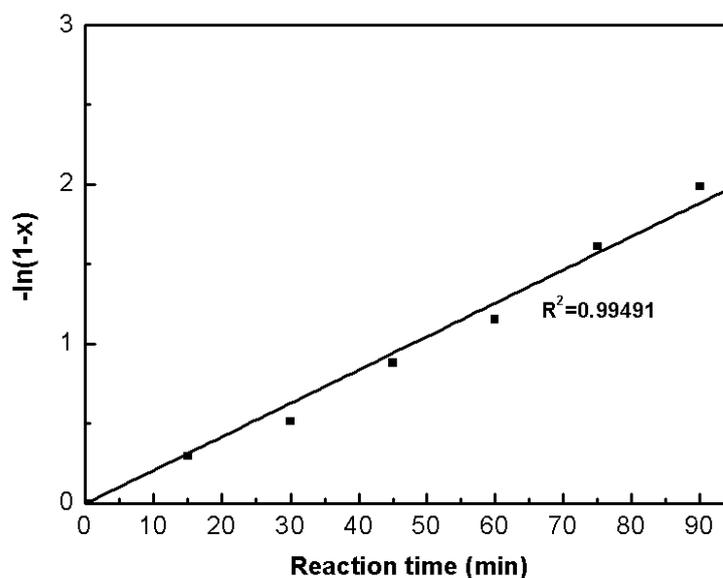


图 5.7 实际柴油脱硫的准一级动力学曲线(反应条件: -1.5 V 正向脉冲电压, 0.3 V 逆向脉冲电压, 1.5 s 正向脉冲时间, 0.5 s 逆向脉冲时间, 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度, 1.2 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度, 1/3 油/电解液体积比)

Fig. 5.7 Pseudo-first-order kinetics plots for the desulfurization of real diesel fuel

为了考察实际柴油的脱硫反应动力学，按 5.2.2 节步骤对实际柴油进行脱硫反应。以实际柴油的脱硫效率 (x) 与反应时间 (t) 按准一级反应动力学  $-\ln(1-x)=kt$  建立关

系式，并绘制动力学曲线。图 5.7 所示为实际柴油脱硫的准一级反应动力学曲线。由图可知，准一级反应动力学曲线具有较高的相关系数值。因此，实际柴油的脱硫过程也符合准一级反应动力学。

## 5.4 本章小结

本章对油品  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程机理及反应动力学进行了考察。通过  $^{11}\text{B}$  核磁共振分析证实，以掺硼金刚石薄膜电极为工作电极，通过脉冲电压电解，电化学还原  $\text{NaBO}_2$  确实制备了  $\text{NaBH}_4$ 。利用气相色谱—质谱联用仪对模型油品的脱硫产物进行了分析，确定了各模型硫化物的脱硫反应路径。通过对反应过程产生的各水溶液中进行元素含量分析，结果表明，几乎大部分脱除的硫都转移到了电解液中，反应物  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  提供的 Ni 几乎都用于产生  $\text{Ni}_2\text{B}$ ，大部分的 B 仍残留在电解液中，即大部分的 B 可以实现循环利用。基于以上分析提出了脱硫反应机理。同时，考察了模型有机硫化物和实际柴油的脱硫反应动力学，结果表明模型有机硫化物和实际柴油的脱硫反应都较好的符合准一级反应动力学。

## 第六章 NaBH<sub>4</sub> 还原脱硫—电化学再生过程应用于煤脱硫

### 6.1 前言

我国是世界上最大的煤炭生产和消耗国,煤炭在我国的一次能源消耗中占到 70% 左右,而美国、日本等发达国家的煤炭消耗量占一次能源消耗的比例仅为 25% 左右<sup>[162]</sup>。随着中国经济的快速发展,能源需求量的不断增加,今后很长时间内,煤炭仍然将作为我国的主要能源来源。而我国煤炭资源的一个重要特点就是高硫煤(硫含量 > 2%) 所占比例较大。每年因煤炭燃烧产生的二氧化硫占排放到大气中总二氧化硫的一大部分,仅燃煤发电排放的二氧化硫就几乎占总排放量的一半以上,成为引发酸雨、雾霾等污染的主要原因<sup>[163]</sup>。因此,降低煤的硫含量对解决当前日益严重的酸雨、雾霾等环境问题具有非常重要的意义。

在绪论部分,对煤燃前脱硫的各类方法已经进行了综述。在煤的燃前脱硫方法中,应用比较普遍的是物理法,但物理法只能脱除煤中部分无机硫,对煤中高度分散的无机硫和有机硫的脱除效果不佳。大部分化学法都在一定程度上会对煤的结构造成破坏,而且有的化学法脱硫效率较低。生物法脱硫因微生物繁殖慢,脱硫周期长制约了其实际工业应用。为了克服传统的煤燃前脱硫方法的缺点,为煤的燃前脱硫寻找新的替代技术。本课题组前期以 NaBH<sub>4</sub> 作为还原剂,对水煤浆进行还原脱硫,在较温和的反应条件下取得了较高的脱硫效率,且脱硫过程不会对煤结构造成破坏,不会影响煤的品质<sup>[126, 127, 164]</sup>。但是,NaBH<sub>4</sub> 价格昂贵,大量应用于实际煤炭脱硫,将大大增加脱硫费用,难以实现工业化应用。

为了降低脱硫费用,本研究把 NaBH<sub>4</sub> 还原脱硫和 NaBH<sub>4</sub> 电化学再生过程联合起来,建立 NaBH<sub>4</sub> 还原脱硫—电化学再生新方法,应用于煤的燃前脱硫。与前面的燃油脱硫过程类似,电解过程所用工作电极也为掺硼金刚石薄膜电极,所施加电解电压

为脉冲电压。在实现煤脱硫的同时，使部分  $\text{NaBH}_4$  得以循环利用，从而降低脱硫费用。本研究对脱硫过程中影响脱硫效率的脉冲电压、脉冲时间、 $\text{NaBO}_2$  用量、煤浓度、镍盐用量等因素进行了考察，以确定最佳的脱硫反应条件；并且对脱硫前后煤样的物理化学及燃烧特性进行了分析，以考察该脱硫过程对煤质的影响。

## 6.2 实验部分

### 6.2.1 材料、试剂与仪器

实验所用煤样取自贵州省遵义市某煤矿。煤样使用前需先经烘箱烘干、然后研磨至一定粒径，经分样筛筛选后备用。煤样的工业分析和元素分析如表 6.3 所示。本章实验所用的主要试剂如表 6.1 所示。掺硼金刚石薄膜电极为本课题组自制，制备程序见 4.2.2 节。本章实验所用主要仪器如表 6.2 所示。

表 6.1 本章实验所用主要试剂

Table 6.1 Chemical reagents used in this chapter

试剂名称及规格	生产厂家
偏硼酸钠 ( $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯)	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠 (分析纯)	国药集团化学试剂有限公司
氯化镍 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 分析纯)	国药集团化学试剂有限公司

表 6.2 本章实验所用主要仪器

Table 6.2 Experimental Instruments used in this chapter

仪器名称及型号	生产厂家
电子天平 (AB204-N)	梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司
磁力搅拌器 (85-2)	常州国华电器有限公司
电化学工作站 (PGSTAT30)	瑞士万通
元素分析仪 (Vario EL III)	Elementar, 德国
电感耦合等离子体质谱仪 (7500A)	Agilent, 美国

## 6.2.2 脱硫实验

脱硫实验装置如图 4.1 所示。具体的实验装置配置情况见 4.2.3 节。电解电压由电化学工作站提供。所有的脱硫实验都在室温（10–30 °C）室压下进行。

脱硫实验程序为：首先，分别向对电极室加入一定量的 NaOH 溶液，向工作电极室加入一定量的 NaOH 与 NaBO<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 的混合溶液，然后，再向工作电极室加入一定量的预处理后的煤样。开启磁力搅拌器进行搅拌，同时接通电化学工作站，脱硫反应立即开始。几分钟后，往工作电极室缓慢的加入 NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。反应结束后，工作电极室的电解液进行过滤，过滤后得到脱硫后煤样进行硫含量分析，得到的滤液进行元素分析，同时，对电极室的电解液也进行元素分析。脱硫效率的计算公式如下：

$$Desulfurization\ efficiency(wt\%) = \frac{TS_1 - TS_2}{TS_1} \times 100\% \quad (6-1)$$

其中，TS<sub>1</sub> 为原始煤的硫含量，TS<sub>2</sub> 为脱硫后煤的硫含量。

## 6.2.3 分析方法

### 6.2.3.1 煤的工业分析及元素分析

根据 GB/T 212-2001 对煤样进行工业分析。采用元素分析仪（Elemental Analyzer, EA）测定煤的 C、H、N 元素含量，并通过差减法计算煤的 O 含量。

### 6.2.3.2 煤的硫分分析

煤的总硫含量采用元素分析仪（Elemental Analyzer, EA）进行分析。煤的硫酸盐硫、硫化铁硫含量根据 GB/T 215-2003 进行测定。煤的有机硫含量通过总硫含量减去硫酸盐硫、硫化铁硫含量计算得到。

### 6.2.3.3 煤的发热量和起燃温度测定

煤的发热量和起燃温度分别根据 GB/T 213-2003 和 GB/T 18511-2001 测定。

## 6.3 结果与讨论

### 6.3.1 脉冲参数对脱硫效率的影响

#### 6.3.1.1 正向脉冲电压

图 6.1 所示为正向脉冲电压对煤脱硫效率的影响。由图可知，脱硫效率初始时随正向脉冲电压的降低而逐渐增加，当正向脉冲电压降低至  $-1.5\text{ V}$  时，脱硫效率达到最大值，继续降低正向脉冲电压，脱硫效率反而逐渐降低。这是因为正向脉冲电压主要通过电化学还原转化  $\text{BO}_2^-$  为  $\text{BH}_4^-$  的作用，在一定范围内，适度低的正向脉冲电压有利于  $\text{BO}_2^-$  电化学还原制备  $\text{BH}_4^-$ ，从而提高煤的脱硫效率。但是，当正向脉冲电压太低时，将导致工作电极上开始发生析氢反应，从而导致电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的转化率降低，相应的，煤的脱硫效率也随之降低。因此， $-1.5\text{ V}$  应作为正向脉冲电压的最佳值。

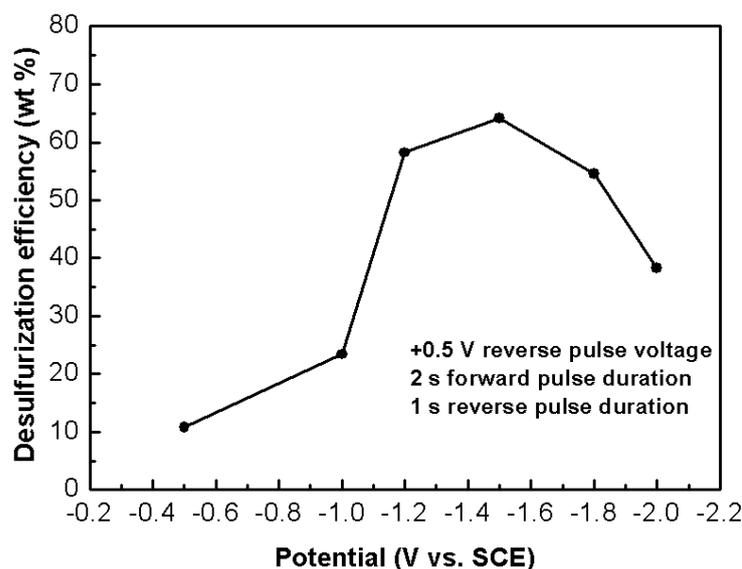


图 6.1 正向脉冲电压对脱硫效率的影响（反应条件： $0.2\text{ mol/L NaBO}_2$  浓度， $0.8\text{ mmol/L NiCl}_2$  浓度， $50\text{ g/L}$  煤浓度， $2.5\text{ h}$  反应时间）

Fig. 6.1 Effect of forward pulse voltage on desulfurization efficiency

### 6.3.1.2 逆向脉冲电压

图 6.2 所示为逆向脉冲电压对煤脱硫效率的影响。由图可知，脱硫效率初始随着逆向脉冲电压的增加而逐渐增加，然后又逐渐降低。这是因为逆向脉冲电压主要起吸引溶液中  $\text{BO}_2^-$  到工作电极表面以进行电化学还原反应的作用，在一定范围内，适度高的逆向脉冲电压有利于吸引溶液中的  $\text{BO}_2^-$  向工作电极表面转移。但是，如果逆向脉冲电压过高，将会带来不利影响：一方面，从循环伏安分析的结果（图 4.2）可知，太高的逆向脉冲电压将导致工作电极上产生析氧反应 ( $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$ )，从而降低脱硫效率；另一方面，逆向脉冲电压越高， $\text{BH}_4^-$  的电化学氧化越剧烈，即由  $\text{BO}_2^-$  通过电化学还原反应制备的  $\text{BH}_4^-$  并没有用于煤样的脱硫而直接被电化学氧化作用消耗掉，从而导致煤脱硫效率的降低。由图可知，当逆向脉冲电压为 0.5 V 时，脱硫效率达到最大值。

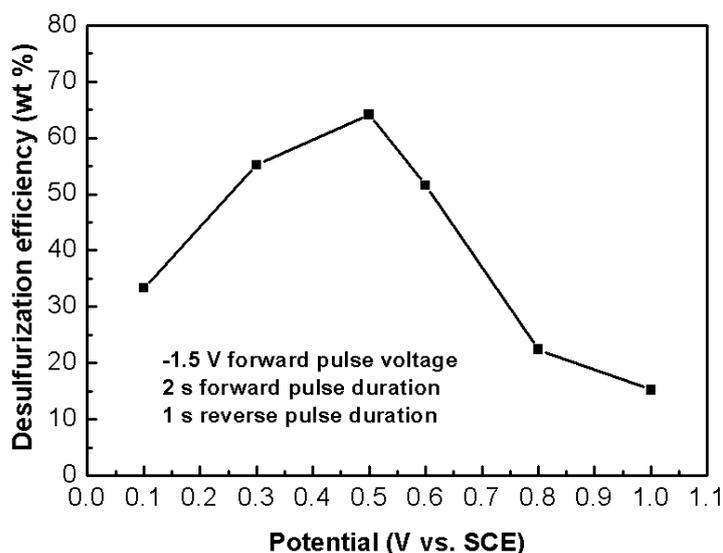


图 6.2 逆向脉冲电压对脱硫效率的影响（反应条件：0.2 mol/L NaBO<sub>2</sub> 浓度，0.8 mmol/L NiCl<sub>2</sub> 浓度，50 g/L 煤浓度，2.5 h 反应时间）

Fig. 6.2 Effect of reverse pulse voltage on desulfurization efficiency

### 6.3.1.3 正向脉冲时间

图 6.3 所示为正向脉冲时间对煤脱硫效率的影响。由图可知，脱硫效率初始随着正向脉冲时间的增加而逐渐增加，然后又逐渐降低。这是因为增加正向脉冲时间即延长电化学还原 NaBO<sub>2</sub> 制备 NaBH<sub>4</sub> 过程的时间。一定范围内，适度增加正向脉冲时间可提高脱硫效率，但是，如果正向脉冲时间过长，也会带来不利影响。因为总电解时间包括总正向脉冲时间和总逆向脉冲时间。总电解时间可按下式计算：总电解时间 = 正向脉冲时间 × 循环次数 + 逆向脉冲时间 × 循环次数 = (正向脉冲时间 + 逆向脉冲时间) × 循环次数。根据此公式可知，在总电解时间和逆向脉冲时间一定的条件下，增加正向脉冲时间，将会导致循环次数的减少，这将导致总正向脉冲时间的减少，从而导致脱硫效率的降低。由图可知，当正向脉冲时间为 2S 时，脱硫效率达到最大值。

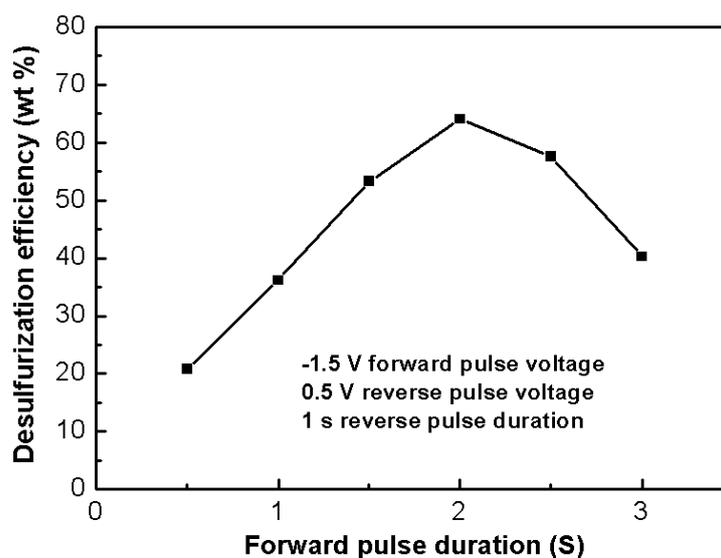


图 6.3 正向脉冲时间对脱硫效率的影响 (反应条件: 0.2 mol/L NaBO<sub>2</sub> 浓度, 0.8 mmol/L NiCl<sub>2</sub> 浓度, 50 g/L 煤浓度, 2.5 h 反应时间)

Fig. 6.3 Effect of forward pulse duration on desulfurization efficiency

### 6.3.1.4 逆向脉冲时间

图 6.4 所示为逆向脉冲时间对煤脱硫效率的影响。由图可知，随着逆向脉冲时间的增加，脱硫效率初始时逐渐增加，然后又逐渐降低。如 6.3.1.3 节所述，与正向脉冲时间类似，在总电解时间和正向脉冲时间一定的条件下，逆向脉冲时间也应保持在一定范围内。另一方面，当逆向脉冲时间太短时，则没有足够的时间使溶液中的  $\text{BO}_2^-$  向工作电极表面迁移，从而导致电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  的转化率降低，相应的也将降低脱硫效率。而且，在向工作电极施加逆向脉冲电压的时候，也可能会引起  $\text{BH}_4^-$  的电化学氧化，逆向脉冲时间越长， $\text{BH}_4^-$  的电化学氧化越多，从而导致大量的  $\text{BH}_4^-$  并没有用于煤样的脱硫而直接被电化学氧化作用消耗掉，这也将导致脱硫效率的降低。当逆向脉冲时间为 1S 时，脱硫效率达最大值。

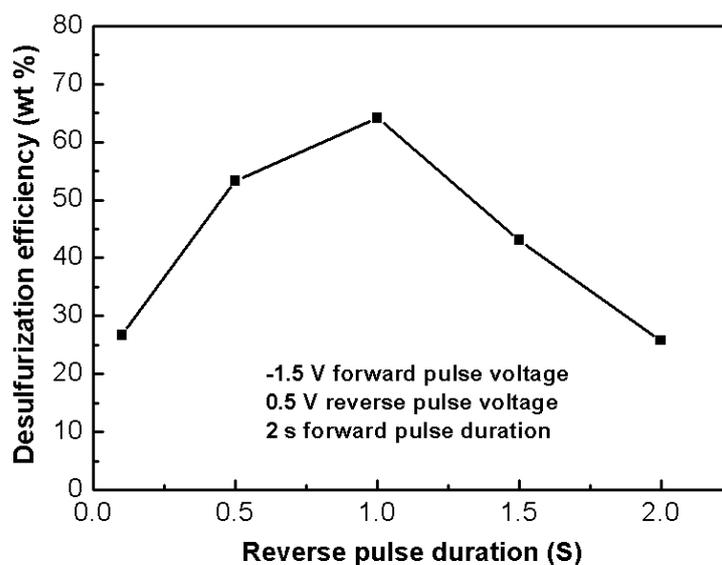


图 6.4 逆向脉冲时间对脱硫效率的影响（反应条件：0.2 mol/L NaBO<sub>2</sub> 浓度，0.8 mmol/L NiCl<sub>2</sub> 浓度，50 g/L 煤浓度，2.5 h 反应时间）

Fig. 6.4 Effect of reverse pulse duration on desulfurization efficiency

### 6.3.2 $\text{NaBO}_2$ 浓度对脱硫效率的影响

图 6.5 所示为  $\text{NaBO}_2$  浓度对煤脱硫效率的影响。由图可见，随着  $\text{NaBO}_2$  浓度的增加，脱硫效率初始时逐渐增加，而当  $\text{NaBO}_2$  浓度增加到 0.2 mol/L 时，脱硫效率不再增加，基本保持恒定。这是因为电化学还原  $\text{BO}_2^-$  制备得到的  $\text{BH}_4^-$  除了小部分与镍盐反应外，大部分则通过水解产生活性氢 ( $\text{H}^*$ ) 用于煤的脱硫，此外，当施加逆向脉冲电压时，电化学还原制备的  $\text{BH}_4^-$  还会通过电化学氧化作用而被消耗掉。当加入反应体系中的镍盐一定的条件下，电化学还原  $\text{BO}_2^-$  转化为  $\text{BH}_4^-$  的产率、 $\text{BH}_4^-$  的水解速率及  $\text{BH}_4^-$  的电化学氧化消耗速率三各因素决定了电解液中  $\text{BH}_4^-$  浓度。电化学还原  $\text{BO}_2^-$  制备  $\text{BH}_4^-$  的转化率随反应体系中  $\text{NaBO}_2$  的浓度的增加而增加，当  $\text{BO}_2^-$  向  $\text{BH}_4^-$  的转化率超过  $\text{BH}_4^-$  的水解速率时，体系中  $\text{BH}_4^-$  的浓度将不断增加，而体系中  $\text{BH}_4^-$  浓度的增加将相应的加速  $\text{BH}_4^-$  的电化学氧化消耗速率。这意味着过高浓度的  $\text{NaBO}_2$  电化学还原制备的  $\text{BH}_4^-$  没有用于脱硫而直接被电化学氧化消耗掉，对煤脱硫效率的提高不起作用的。因此， $\text{NaBO}_2$  最佳浓度应为 0.2 mol/L。

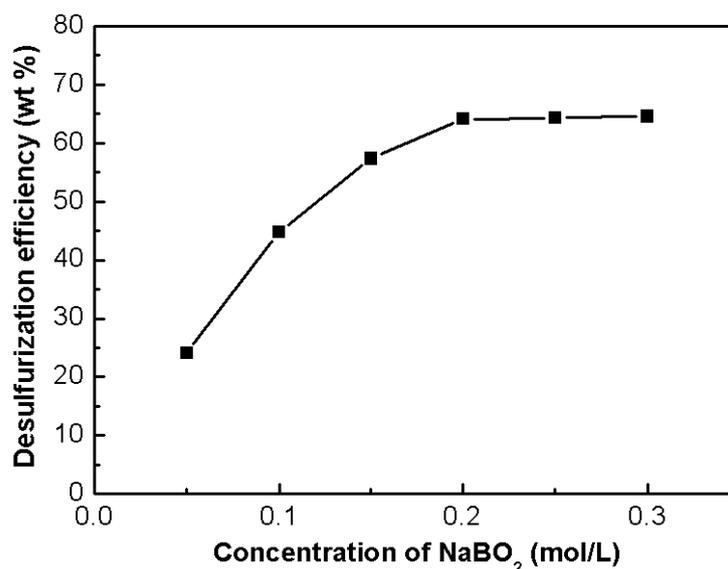


图 6.5  $\text{NaBO}_2$  浓度对脱硫效率的影响 (反应条件: -1.5 V 正向脉冲电压, 0.5 V 逆向脉冲电压, 2 s 正向脉冲时间, 1 s 逆向脉冲时间, 0.8 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度, 50 g/L 煤浓度, 2.5 h 反应时间)

Fig. 6.5 Effect of  $\text{NaBO}_2$  concentration on desulfurization efficiency

### 6.3.3 煤浓度对脱硫效率和硫脱除总量的影响

由于反应体系是由煤和电解液组成的两相体系，体系中煤的浓度将直接影响反应物质在体系中传递和体系的电流密度。当煤的浓度较低时，适量的增加煤的浓度，可提高体系中的还原性物质与煤中有机硫的接触概率，从而提高脱硫效率。然而，当体系中煤的浓度过高时，一方面会因煤浓度的增加阻碍溶液中  $\text{BO}_2^-$  向工作电极表面迁移而导致  $\text{BO}_2^-$  转化为  $\text{BH}_4^-$  的产率降低，从而降低脱硫效率；另一方面也会增加体系的电阻而降低电流密度，从而降低  $\text{BO}_2^-$  转化为  $\text{BH}_4^-$  的产率，相应的降低脱硫效率。因此，煤的浓度应存在一个最佳值。图 6.6 所示为煤浓度对脱硫效率和硫脱除总量的影响。由图可见，脱硫效率和硫脱除总量都是初始时随着煤浓度的增加而增加，然后又逐渐降低。当煤的浓度为 50 g/L 时，脱硫效率达最大值。而硫脱除总量在煤的浓度为 60 g/L 时才达到最大值。本研究以 50 g/L 作为最佳的煤浓度。

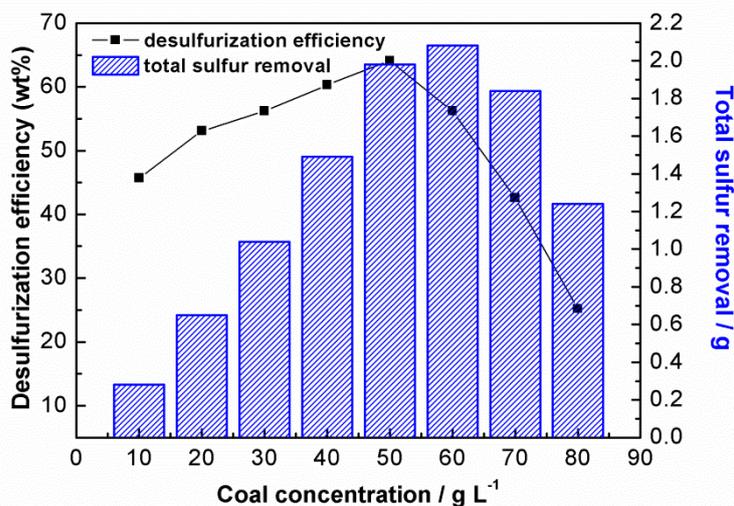


图 6.6 煤浓度对脱硫效率和硫脱除总量的影响（反应条件：-1.5 V 正向脉冲电压, 0.5 V 逆向脉冲电压, 2 s 正向脉冲时间, 1 s 逆向脉冲时间, 0.2 mol/L NaBO<sub>2</sub> 浓度, 0.8 mmol/L NiCl<sub>2</sub> 浓度, 2.5 h 反应时间）

Fig. 6.6 Effect of coal concentration on desulfurization efficiency and total sulfur removal

### 6.3.4 $\text{NiCl}_2$ 浓度对脱硫效率的影响

如前所述,  $\text{NiCl}_2$  的作用是与  $\text{NaBH}_4$  反应以制备硼化镍, 用于煤样中有机硫化物的脱硫。当  $\text{NiCl}_2$  的投加量较少时, 硼化镍的生成量也较少, 不足以提供煤脱硫的所需, 脱硫效率较低; 反之,  $\text{NiCl}_2$  的投加量过多时, 硼化镍的生成量过剩, 对脱硫效率的提高无贡献, 反而导致资源的浪费。因此,  $\text{NiCl}_2$  的投加量应控制在一个合适值。图 6.7 所示为  $\text{NiCl}_2$  浓度对煤脱硫效率的影响。由图可知, 在没有添加  $\text{NiCl}_2$  时, 脱硫效率非常低。然而, 当加入  $\text{NiCl}_2$  后, 脱硫效率立即有了很大的提高。对于任一确定的  $\text{NiCl}_2$  浓度, 随着反应时间的增加, 脱硫效率初始时迅速提高, 而当反应一定时间后, 脱硫效率的提高逐渐趋于减缓, 最后基本维持稳定。另一方面, 在一确定的反应时间, 随着  $\text{NiCl}_2$  浓度的增加, 脱硫效率逐渐增加。而且, 随着  $\text{NiCl}_2$  浓度的增加, 脱硫效率达到最大值所需的反应时间减少。需要指出的是, 煤中的含硫化合物主要包括硫化铁、硫酸盐等无机硫化物及有机硫化物, 而  $\text{NiCl}_2$  的用量仅仅影响其中有机硫的脱除效率。当  $\text{NiCl}_2$  浓度达到 0.8 mmol/L 时, 脱硫效率的最大值趋于稳定。

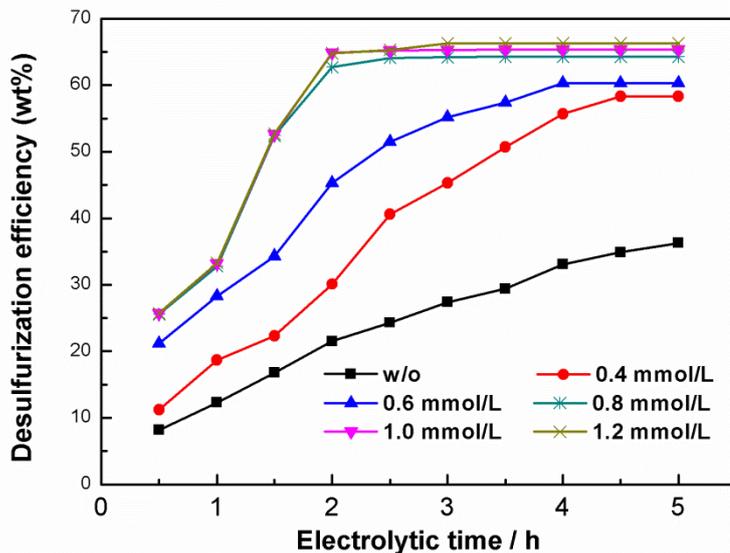


图 6.7  $\text{NiCl}_2$  浓度对脱硫效率的影响 (反应条件: -1.5 V 正向脉冲电压, 0.5 V 逆向脉冲电压, 2 s 正向脉冲时间, 1 s 逆向脉冲时间, 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度, 50 g/L 煤浓度)

Fig. 6.7 Effect of  $\text{NiCl}_2$  concentration on desulfurization efficiency

### 6.3.5 煤脱硫前后的特性分析

评价一种煤脱硫方法的优劣,除了需要评价该脱硫方法是否能获得较高的脱硫效率外,还需要评价该脱硫方法是否会对煤的品质造成破坏。大多数化学脱硫法,如熔融碱法、氧化法、热解法等,虽然可以获得较高的脱硫效率,但是,这些脱硫方法都会不同程度的对煤结构及其相关特性造成影响,从而降低煤的品质。因此,大多数化学脱硫法并不具有高的实际应用可行性。

表 6.3 煤的物理化学及燃烧特性分析结果

Table 6.3 Analytical results of coal physicochemical and combustion characteristics<sup>a</sup>

Parameters	Original coal	Treated coal
Ultimate analysis (wt %, db)		
C	71.27	69.29(-2.8%)
H	6.04	7.13
N	1.02	0.84
S	6.16	2.21(-64.1%)
O <sub>diff.</sub>	15.51	20.53
Sulfur content of different forms (wt %, db)		
Pyritic sulfur(PS)	1.93	0.35(-81.9%)
Sulfate sulfur (SS)	0.57	0.12(-78.9%)
Organic sulfur (OS) <sub>diff.</sub>	3.66	1.74(-52.5%)
Combustion characteristic		
Calorific value (J g <sup>-1</sup> )	24267	24703(+1.8%)
Ignition T/°C	483	473(-10)
Proximate analysis (wt %, db)		
Ash	20.1	13.8(-31.3%)
Volatile matter	8.2	6.5
Moisture <sup>b</sup>	1.6	1.4
Fixed carbon <sub>diff.</sub>	70.1	78.3(+11.7%)

<sup>a</sup> 反应条件: -1.5 V 正向脉冲电压, 0.5 V 逆向脉冲电压, 2 s 正向脉冲时间, 1 s 逆向脉冲时间, 0.2 mol/L NaBO<sub>2</sub> 浓度, 50 g/L 煤浓度, 0.8 mmol/L NiCl<sub>2</sub> 浓度, 2.5 h 反应时间

<sup>b</sup> 大气环境

本研究为了考察  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程对煤品质的影响,对煤脱硫前后的各相关特性进行了分析。表 6.3 所示为煤脱硫前后的物理化学和燃烧特性分析结果。由表可知,在脱硫效率方面,经脱硫反应后,煤中的硫化铁硫、硫酸盐硫和有机硫都有较大程度的脱除,其中硫化铁硫的脱除效率最高,达到 81.9%,硫酸盐硫次之,有机硫的脱硫效率最低,仅为 52.5%。总硫脱除效率达到 64.1%。该脱硫结果虽低于部分化学氧化法的脱硫效率<sup>[106-108]</sup>,但明显高于物理法的脱硫效率<sup>[101-104]</sup>。

在物理化学特性方面,经脱硫反应后,煤中的各主要元素含量发生了不同程度的改变,例如,碳含量降低了 2.8%,氮含量也有轻微的降低,而氢和氧含量都有一定程度的增加。另外,经脱硫反应后,煤的灰分含量下降了 31.3%,而固定碳含量升高了 11.7%。

在燃烧特性方面,众所周知,热值和着火温度是描述煤燃烧特性的两个重要参数,而这两个参数值又主要与煤的碳含量、灰分含量及固定碳含量相关<sup>[105, 165]</sup>。由表 6.3 可见,经脱硫后,煤的热值从 24267 J/g 增加到 24703 J/g,增加了 1.8%,而煤的着火点从 483℃ 降低到 473℃,降低了 10℃。煤的燃烧特性变化结果与其物理化学特性的变化结果是相符合的。例如,煤的固定碳含量升高与其热值升高是相符的;煤的碳含量尽管有轻微的降低,但煤的灰分含量降低的程度远远大于碳含量的降低,两者的综合效果也必然导致煤热值的升高。综合以上分析, $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程应用于煤脱硫,可获得较高的脱硫效率,脱硫后不仅不会对煤的品质造成破坏,而且对煤的燃烧特性有一定的提高作用。

## 6.4 本章小结

本章对  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生联合技术应用于煤脱硫过程进行了考察。实验结果表明,最佳反应条件为: -1.5 V 正向脉冲电压, 0.5 V 逆向脉冲电压, 2 s 正向脉冲时间, 1 s 逆向脉冲时间, 0.2 mol/L  $\text{NaBO}_2$  浓度, 0.8 mmol/L  $\text{NiCl}_2$  浓度, 50 g/L 煤浓度, 2.5 h 反应时间。在此最佳反应条件下,煤的总硫脱除效率达到 64.1%,其中硫化铁硫的脱除效率最高,达到 81.9%,硫酸盐硫次之,脱除效率为 78.9%,有机硫

的脱除效率最低, 仅为 52.5%。通过对脱硫前后煤的物理化学和燃烧特性进行比较分析, 结果表明, 脱硫后煤的灰分含量下降了 31.3%, 固定碳含量升高了 11.7%, 热值增加了 1.8%, 着火点降低了  $10^\circ\text{C}$ 。以上结果表明,  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生联合技术应用于煤脱硫, 可获得较高的脱硫效率, 脱硫后不仅不会对煤的品质造成破坏, 而且对煤的燃烧特性有一定的提高作用。

## 第七章 总结与展望

### 7.1 结论

$\text{NaBH}_4$  是强还原性物质, 在镍盐存在下, 可用于有机硫化物的还原脱硫。基于此, 本研究以  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫为基础, 建立了两种新的脱硫方法, 用于对燃油和煤进行脱硫。一方面, 为了克服萃取-氧化法破坏油品质量、减少油品数量及产物后处理困难的缺点, 以  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫法代替氧化脱硫法, 建立了萃取-还原联合脱硫方法, 用于对燃油脱硫。另一方面, 为了降低脱硫费用, 把  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫方法和  $\text{NaBH}_4$  电化学还原制备方法联合起来, 建立了  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生新方法, 用于对燃油和煤进行脱硫, 在燃料脱硫的同时实现部分  $\text{NaBH}_4$  循环利用, 从而大大降低脱硫费用。本论文对于两种新脱硫方法用于燃油和煤脱硫的反应条件、反应机理及脱硫过程对燃料品质的影响进行了考察。找出了最佳的脱硫反应条件, 初步揭示了脱硫反应机理。该两种新脱硫方法的建立, 将为实现  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫的工业化应用奠定基础, 从而为燃油和煤的脱硫工业提供新的选择。本论文主要结论如下:

(1) 通过萃取—还原联合法对模型和实际汽油进行脱硫。所用萃取剂为离子液体  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{OTf}]$ , 利用  $\text{NaBH}_4$  和镍盐进行还原脱硫。对脱硫过程的反应条件及离子液体的再生性能进行了考察, 结果表明, 最佳的反应条件为: B/S 摩尔率=9, Ni/S 摩尔率=3, 离子液体含水量=5%, 油/离子液体体积比=3, 反应时间=50 min, 在此条件下, 模型油品的脱硫效率达到 97.2%, 实际汽油的脱硫效率仅为 93.3%。离子液体  $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{OTf}]$  在实际汽油中几乎无溶解, 而实际汽油在离子液体中溶解度约为 4.5 wt%。通过核磁共振仪对原始离子液体和再生离子液体的结构进行分析, 结果表明, 与原始离子液体相比, 再生离子液体在结构上没有发生任何变化。而且, 再生离子液体也具有较好的脱硫性能, 每再生循环一次, 脱硫效率仅产生轻微的降低。

(2) 对萃取—还原联合法脱硫过程的反应机理及反应动力学进行了考察。结果表明, 不同的有机硫化物脱硫活性顺序为: 苯并噻吩 (二苯并噻吩) > 3-甲基苯并噻吩 > 4, 6-二甲基二苯并噻吩, 说明萃取—还原脱硫法对不同有机硫化物的脱硫活性主要受有机硫化物上取代基的位阻控制。通过对 2-甲基噻吩、苯并噻吩和 4, 6-二甲基二苯并噻吩的脱硫产物进行分析, 确定了各模型有机硫化物的脱硫反应路径, 同时产物分析结果表明油品中的有机硫化物脱硫后生成的碳氢化合物确实返回到了油品中, 说明萃取—还原脱硫法不会大大减少油品数量。不同镍盐前驱体的脱硫有效性顺序为:  $\text{NiCl}_2$  ( $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ ) >  $\text{NiSO}_4$  >  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。对反应过程产生的各水溶液中元素含量进行了分析, 结果表明, 几乎大部分脱除的硫都以  $\text{S}^{2-}$  的形态存在, 镍盐反应物几乎都用于产生  $\text{Ni}_2\text{B}$ , 大部分的  $\text{NaBH}_4$  用于水解产生活性氢, 小部分的  $\text{NaBH}_4$  用于与  $\text{NiCl}_2$  反应制备  $\text{Ni}_2\text{B}$ 。对模型油品和实际汽油的反应动力学进行了考察, 结果表明, 模型有机硫化物和实际汽油的脱硫反应都能较好的符合准一级动力学。

(3) 通过  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程对模型和实际柴油进行脱硫。所用工作电极为掺硼金刚石薄膜电极、对电极为石墨, 参比电极为饱和甘汞电极, 通过脉冲电压进行电解。对电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的电解电压范围及脱硫过程的反应条件进行了考察。通过循环伏安法确定了电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程的电压范围为  $-1.2\text{ V}$  至  $-1.8\text{ V}$ 。对脱硫过程的反应条件考察结果表明, 最佳反应条件为:  $-1.5\text{ V}$  正向脉冲电压,  $0.3\text{ V}$  逆向脉冲电压,  $1.5\text{ s}$  正向脉冲时间,  $0.5\text{ s}$  逆向脉冲时间,  $0.2\text{ mol/L}$   $\text{NaBO}_2$  浓度,  $1.2\text{ mmol/L}$   $\text{NiCl}_2$  浓度,  $1/3$  油/电解液体积比,  $1.5\text{ h}$  反应时间。在此最佳反应条件下, 模型油品的脱硫效率达到  $93.3\%$ , 实际柴油的脱硫效率仅为  $86.3\%$ 。

(4) 对  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程的反应机理及反应动力学进行了考察。 $^{11}\text{B}$  核磁共振分析结果表明, 当工作电极为掺硼金刚石薄膜电极, 电解电压为脉冲电压时, 可以实现电化学还原  $\text{NaBO}_2$  制备  $\text{NaBH}_4$  过程。通过气相色谱—质谱联用仪分析模型油品的脱硫产物, 确定了各模型有机硫化物的脱硫反应路径。对反应过程产生的各水溶液元素含量进行了分析, 结果表明, 几乎大部分脱除的硫都转移到了电解液

中, 镍盐反应物提供的 Ni 几乎都用于产生  $\text{Ni}_2\text{B}$ , 大部分的 B 仍残留在电解液中, 这说明大部分的 B 可以实现循环利用。同时, 考察了模型有机硫化物和实际柴油的脱硫反应动力学, 结果表明模型有机硫化物和实际柴油的脱硫反应都能较好的符合准一级反应动力学。

(5) 通过  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程对煤进行脱硫。所用工作电极为掺硼金刚石薄膜电极、对电极为石墨, 参比电极为饱和甘汞电极, 通过脉冲电压进行电解。对脱硫过程的反应条件及脱硫后煤质变化情况进行了考察。对脱硫过程的反应条件考察结果表明, 最佳反应条件为:  $-1.5\text{ V}$  正向脉冲电压,  $0.5\text{ V}$  逆向脉冲电压,  $2\text{ s}$  正向脉冲时间,  $1\text{ s}$  逆向脉冲时间,  $0.2\text{ mol/L NaBO}_2$  浓度,  $0.8\text{ mmol/L NiCl}_2$  浓度,  $50\text{ g/L}$  煤浓度,  $2.5\text{ h}$  反应时间。在此最佳反应条件下, 煤的总硫脱除效率达到  $64.1\%$ , 其中硫化铁硫的脱除率最高, 达到  $81.9\%$ , 硫酸盐硫次之, 脱除率为  $78.9\%$ , 有机硫的脱除效率最低, 仅为  $52.5\%$ 。对脱硫前后煤的物理化学和燃烧特性进行了比较分析, 结果表明, 脱硫后煤的灰分含量下降了  $31.3\%$ , 固定碳含量升高了  $11.7\%$ , 煤的热值增加了  $1.8\%$ , 着火点降低了  $10^\circ\text{C}$ 。以上结果表明,  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程应用于煤脱硫, 可获得较高的脱硫效率, 脱硫过程不仅不会对煤的品质造成破坏, 而且对煤的燃烧特性还有一定的提高作用。

## 7.2 创新点

本论文的创新点主要包括以下几点:

(1) 把  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫方法和离子液体萃取脱硫方法联合起来, 应用于燃油脱硫, 建立了萃取—还原燃油脱硫新方法。探讨了各反应条件对脱硫效率的作用机制, 并初步揭示了脱硫反应机理;

(2) 把  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫方法和  $\text{NaBH}_4$  电化学还原制备方法联合起来, 应用于燃油和煤脱硫, 建立了  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生的燃油和煤脱硫新方法。探讨了各反应条件对脱硫效率的作用机制, 并初步揭示了脱硫反应机理;

(3) 把掺硼金刚石薄膜电极和脉冲电压引入  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫—电化学再生过程,

在燃料脱硫的同时实现  $\text{NaBH}_4$  循环利用, 降低脱硫费用, 为  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫技术的工业化提供了新思路。

### 7.3 展望

由于时间限制, 有些工作尚需要进一步的改进与探索, 比如:

(1) 本研究仅考察了 1-丁基-1-甲基吡咯烷三氟甲磺酸盐 ( $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{OTf}]$ ) 在萃取-还原脱硫过程的脱硫效果, 该离子液体价格较高, 而且实际油品在该离子液体中具有一定的溶解度, 未来的工作可进一步寻找性能更好、价格更低的离子液体, 以进一步提高脱硫效率, 降低脱硫费用。

(2) 在  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫-电化学再生过程中, 工作电极对于脱硫效率毫无疑问具有至关重要的作用, 本研究仅考察了以钽为基底材料, 通过热丝化学气相沉积法所制得的掺硼金刚石薄膜电极用于  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫-电化学再生过程的脱硫效果, 未来的工作可进一步探索不同制备材料或不同制备方法所制备的掺硼金刚石薄膜电极用于  $\text{NaBH}_4$  还原脱硫-电化学再生过程的脱硫效果, 以及对电极进行表面修饰后对脱硫效率的影响。

(3) 本研究仅在实验室对两类新脱硫方法进行了初步研究, 离工业化应用还有较大距离, 未来的工作可对两类新脱硫方法进行放大研究, 用于处理更大规模的实际油品或煤, 优化工艺参数, 进一步推动新脱硫方法的工业化应用。

## 参 考 文 献

- [1] Brithish Petroleum. BP statistical review of world energy[R]. Brithish Petroleum, 2013.
- [2] 中华人民共和国环境保护部. 2013 中国环境状况公报[R]. 北京: 中华人民共和国环境保护部, 2014.
- [3] 刘鸿志. 雾霾影响及其近期治理措施分析[J]. 环境保护, 2013, (15): 30-32.
- [4] 彭应登. 北京近期雾霾污染的成因及控制对策分析[J]. 工程研究-跨学科视野中的工程, 2013, (3): 233-239.
- [5] 周敏, 陈长虹, 乔利平, 等. 2013 年 1 月中国中东部大气重污染期间上海颗粒物的污染特征[J]. 环境科学学报, 2013, (11): 3118-3126.
- [6] Stanislaus A., Marafi A., Rana M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production [J]. Catalysis Today, 2010, 153(1-2): 1-68.
- [7] 张红星. 模型油中噻吩类硫化物的氧化和吸附脱硫方法研究[D]. 北京化工大学, 2012.
- [8] Asian C. A. Summary of country/city synthesis reports across asia[R]. Manila: Clean Air Asian, 2006.
- [9] Srivastava V. C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels[J]. RSC Advances, 2012, 2(3): 759.
- [10] 李维华. 我国车用汽油标准的清洁化发展历程及展望[J]. 石油商技, 2012, (2): 75-79.
- [11] 乔莉. 车用汽油标准发展趋势及对我国车用汽油标准升级建议[J]. 石油商技, 2012, (1): 76-79.
- [12] 司云航, 朱玉琴, 邹蓉梅, 等. 我国车用柴油标准现状及发展趋势[J]. 石油与天然气化工, 2014, (1): 82-86.

- [13] 张皖, 张志芳, 李玲, 等. 国内外车用汽油标准探析[J]. 交通节能与环保, 2014, (1): 18-20.
- [14] Song C. S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. Catalysis Today, 2003, 86(1-4): 211-263.
- [15] Hua R. X., Li Y. Y., Liu W., et al. Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemiluminescence detector[J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1019(1-2): 101-109.
- [16] Song C. S., Ma X. L. New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2003, 41(1-2): 207-238.
- [17] 崔才喜. 正丙醇脱煤中有机硫的机理分析[D]. 重庆大学, 2007.
- [18] 李成峰, 任建勋, 杜美利. 煤脱硫技术研究进展[J]. 煤炭技术, 2004, (3): 83-85.
- [19] 李文华, 翟炯. 中国煤中硫的分布及控制硫污染的对策[J]. 煤炭转化, 1994, (4): 1-10.
- [20] Kwak C., Lee J. J., Bae J. S., et al. Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. Applied Catalysis A-General, 2000, 200(1-2): 233-242.
- [21] Hermann N., Brorson M., Topsoe H. Activities of unsupported second transition series metal sulfides for hydrodesulfurization of hindered 4, 6-dimethyldibenzothiophene and of unsubstituted dibenzothiophene[J]. Catalysis Letters, 2000, 65(4): 169-174.
- [22] Houalla M., Broderick D. H., Sapre A. V., et al. Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided[J]. Journal of Catalysis, 1980, 61(2): 523-527.
- [23] Houalla M., Nag N. K., Sapre A. V., et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The reaction network[J]. AIChE Journal, 1978, 24(6): 1015-1021.

- [24] Nag N. K., Sapre A. V., Broderick D. H., et al. Hydrodesulfurization of polycyclic aromatics catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The relative reactivities[J]. *Journal of Catalysis*, 1979, 57: 509-512.
- [25] Kilanowski D. R., Teeuwen H., De Beer V. H. J., et al. Hydrodesulfurization of thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene, and related compounds catalyzed by sulfided CoO-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Low-pressure reactivity studies[J]. *Journal of Catalysis*, 1978, 55(2): 129-137.
- [26] Egorova M., Prins R. Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224(2): 278-287.
- [27] Isoda T., Nagao S., Ma X., et al. Hydrodesulfurization pathway of 4,6-dimethyldibenzothiophene through isomerization over Y-zeolite containing CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10(5): 1078-1082.
- [28] Lecrenay E., Sakanishi K., Mochida I. Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: activity and reaction scheme[J]. *Catalysis Today*, 1997, 39(1-2): 13-20.
- [29] Abotsi G. M. K., Scaroni A. W. A review of carbon-supported hydrodesulfurization catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 1989, 22(2): 107-133.
- [30] Lee S. H. D., Kumar R., Krumpelt M. Sulfur removal from diesel fuel-contaminated methanol[J]. *Separation and Purification Technology*, 2002, 26(2-3): 247-258.
- [31] Park J. G., Ko C. H., Yi K. B., et al. Reactive adsorption of sulfur compounds in diesel on nickel supported on mesoporous silica[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2008, 81(3-4): 244-250.
- [32] Etemadi O., Yen T. F. Surface characterization of adsorbents in ultrasound-assisted oxidative desulfurization process of fossil fuels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313(1): 18-25.

- [33] Cychosz K. A., Wong-Foy A. G., Matzger A. J. Liquid phase adsorption by microporous coordination polymers: removal of organosulfur compounds[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(22): 6938-6939.
- [34] Chang Y. H., Zhang L., Ying H. J., et al. Desulfurization of gasoline using molecularly imprinted chitosan as selective adsorbents[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2010, 160(2): 593-603.
- [35] Ania C. O., Parra J. B., Arenillas A., et al. On the mechanism of reactive adsorption of dibenzothiophene on organic waste derived carbons[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(13): 5899-5903.
- [36] Ngamcharussrivichai C., Chatratananon C., Nuntang S., et al. Adsorptive removal of thiophene and benzothiophene over zeolites from Mae Moh coal fly ash[J]. *Fuel*, 2008, 87(10-11): 2347-2351.
- [37] Richard F., Boita T., Perot G. Reaction mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zeolite catalysts[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2007, 32069-79.
- [38] Tang K., Song L. J., Duan L. H., et al. Deep desulfurization by selective adsorption on a heteroatoms zeolite prepared by secondary synthesis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(1): 1-6.
- [39] Baeza P., Aguila G., Gracia F., et al. Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(5): 751-755.
- [40] Wang Y., Yang R. T., Heinzl J. M. Desulfurization of jet fuel by pi-complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(2): 356-365.
- [41] Sano Y., Sugahara K., Choi K. H., et al. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil[J]. *Fuel*, 2005, 84(7-8): 903-910.
- [42] 陈娜, 张文林, 米冠杰, 等. FCC 汽油萃取脱硫过程萃取剂筛选[N]. *化工进展*,

2006: 1345-1348.

[43] 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 & Fuels*, 2000, 14(6): 1232-1239.

[44] Eßer J., Wasserscheid P., Jess A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2004, 6(7): 316-322.

[45] Li C. P., Li D., Zou S. S., et al. Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2793-2799.

[46] Ali M. F., Al-Malki A., El-Ali B., et al. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using non-hydrogen consuming techniques[J]. *Fuel*, 2006, 85(10-11): 1354-1363.

[47] Al-Shahrani F., Xiao T., Llewellyn S. A., et al. Desulfurization of diesel via the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2007, 73(3-4): 311-316.

[48] Garcia-Gutierrez J. L., Fuentes G. A., Hernandez-Teran M. E., et al. Ultra-deep oxidative desulfurization of diesel fuel by the Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: The effect of system parameters on catalytic activity[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2008, 334(1-2): 366-373.

[49] Cedeno-Caero L., Gomez-Bernal H., Fraustro-Cuevas A., et al. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts - Part III. Support effect on vanadium-based catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2008, 133: 244-254.

[50] Zhou X. R., Li J., Wang X. N., et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(2): 317-323.

[51] Zhang J., Li J. P., Ren T. J., et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on air and cobalt phthalocyanine in an ionic liquid[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(7): 3206-3210.

- [52] Deshpande A., Bassi A., Prakash A. Ultrasound-assisted, base-catalyzed oxidation of 4,6-dimethyldibenzothiophene in a biphasic diesel-acetonitrile system[J]. *Energy & Fuels*, 2005, 19(1): 28-34.
- [53] Duarte F. A., Mello P. D. A., Bizzi C. A., et al. Sulfur removal from hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process[J]. *Fuel*, 2011, 90(6): 2158-2164.
- [54] 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: 405-414.
- [55] Zhao D. S., Li F. T., Zhou E. P., et al. Kinetics and mechanism of the photo-oxidation of thiophene by O<sub>2</sub> adsorbed on molecular sieves[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2008, 24(1): 96-100.
- [56] Lin F., Wang D. E., Jiang Z. X., et al. Photocatalytic oxidation of thiophene on BiVO<sub>4</sub> with dual co-catalysts Pt and RuO<sub>2</sub> under visible light irradiation using molecular oxygen as oxidant[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4): 6400-6406.
- [57] Robertson J., Bandosz T. J. Photooxidation of dibenzothiophene on TiO<sub>2</sub>/hectorite thin films layered catalyst[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 299(1): 125-135.
- [58] 王文波, 石生敏, 汪树军, 等. 汽油的电化学-化学氧化耦合法脱硫[J]. *石油学报(石油加工)*, 2005, (5): 41-47.
- [59] 汪远昊, 王文波, 刘红研, 等. 汽油电化学催化氧化脱硫—酸性电解体系的筛选[J]. *石油炼制与化工*, 2006, (8): 29-33.
- [60] Liu W. Y., Lei Z. L., Wang J. K. Kinetics and mechanism of plasma oxidative desulfurization in liquid phase[J]. *Energy & Fuels*, 2001, 15(1): 38-43.
- [61] Yu G. X., Lu S. X., Chen H., et al. Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon[J]. *Carbon*, 2005, 43(11): 2285-2294.
- [62] Long Z. Y., Yang C. P., Zeng G. M., et al. Catalytic oxidative desulfurization of

- dibenzothiophene using catalyst of tungsten supported on resin D152[J]. *Fuel*, 2014, 130: 19-24.
- [63] Lv H. Y., Gao J. B., Jiang Z. X., et al. Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with  $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_4[H_2NaPW_{10}O_{36}]$  catalyst assembled in emulsion droplets[M]. *Journal of Catalysis*, 2006, 239(2): 369-375.
- [64] Al-Shahrani F., Xiao T., Llewellyn S. A., et al. Desulfurization of diesel via the  $H_2O_2$  oxidation of aromatic sulfides to sulfones using a tungstate catalyst[J]. *Applied Catalysis B- Environmental*, 2007, 73(3-4): 311-316.
- [65] Cedeño-Caero L., Gomez-Bernal H., Fraustro-Cuevas A., et al. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts: Part III. Support effect on vanadium-based catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2008, 133-135: 244-254.
- [66] Yang L., Li J., Yuan X. D., et al. One step non-hydrodesulfurization of fuel oil: Catalyzed oxidation adsorption desulfurization over HPWA-SBA-15[J]. *Journal of Molecular Catalysis A- Chemical*, 2007, 262(1-2): 114-118.
- [67] Zaykina R. F., Zaykin Y. A., Mirkin G., et al. Prospects for irradiation processing in the petroleum industry[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63(3-6): 617-620.
- [68] Akbari A., Omidkhah M., Darian J. T. Investigation of process variables and intensification effects of ultrasound applied in oxidative desulfurization of model diesel over  $MoO_3/Al_2O_3$  catalyst. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2014, 21(2): 692-705.
- [69] Wang W. B., Wang S. J., Liu H. Y., et al. Desulfurization of gasoline by a new method of electrochemical catalytic oxidation[J]. *Fuel*, 2007, 86: 2747-2753.
- [70] McFarland B. L., Boron D. J., Deever W., et al. Biocatalytic sulfur removal from fuels: Applicability for producing low sulfur gasoline[J]. *Critical Reviews in Microbiology*, 1998, 24(2): 99-147.
- [71] Gupta N., Roychoudhury P. K., Deb J. K. Biotechnology of desulfurization of diesel: prospects and challenges[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2005, 66(4):

356-366.

[72] Soleimani M., Bassi A., Margaritis A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels[J]. *Biotechnology Advances*, 2007, 25(6): 570-596.

[73] Resnick S. M., Gibson D. T. Regio- and stereospecific oxidation of fluorene, dibenzofuran and dibenzothiophene by naphthalene dioxygenase from pseudomonas sp. strain NCIB 9816-4[J]. *Applied and Environment Microbiology*, 1996, 62(11): 4073-4084.

[74] Watanabe K., Noda K., Konishi J., et al. Desulfurization of 2,4,6,8-tetraethyl dibenzothiophene by recombinant Mycobacterium sp strain MR65[J]. *Biotechnology Letters*, 2003, 25(17): 1451-1456.

[75] Folsom B. R., Schieche D. R., Digrazia P. M., et al. Microbial desulfurization of alkylated dibenzothiophenes from a hydrodesulfurized middle distillate by *Rhodococcus erythropolis* I-19[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1999, 65(11): 4967-4972.

[76] Matsui T., Hirasawa K., Konishi J., et al. Microbial desulfurization of alkylated dibenzothiophene and alkylated benzothiophene by recombinant *Rhodococcus* sp strain T09[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2001, 56(1-2): 196-200.

[77] Kim H. Y., Kim T. S., Kim B. H. Degradation of organic sulfur compounds and the reduction of dibenzothiophene to biphenyl and hydrogen sulfide by *Desulfovibrio desulfuricans* M6[J]. *Biotechnology letter*, 1990, 12,761-764.

[78] Li F. L., Zhang Z. Z., Feng J. H., et al. Biodesulfurization of DBT in tetradecane and crude oil by a facultative thermophilic bacterium *Mycobacterium goodii* X7B[J]. *Journal of Biotechnology*, 2007, 127(2): 222-228.

[79] Chen H., Zhang W. J., Cai Y. B., et al. Elucidation of 2-hydroxybiphenyl effect on dibenzothiophene desulfurization by *Mycobacterium* sp strain ZD-M2[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 6928-6933.

[80] Caro A., Leton P., Garcia-Calvo E., et al. Enhancement of dibenzothiophene biodesulfurization using beta-cyclodextrins in oil-to-water media[J]. *Fuel*, 2007, 86:

2632-2636.

[81] Alves L., Marques S., Matos J., et al. Dibenzothiophene desulfurization by *Gordonia alkanivorans* strain 1B using recycled paper sludge hydrolyzate[J]. *Chemosphere*, 2008, 70(6): 967-973.

[82] Kirimura K., Furuya T., Nishii Y., et al. Biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives through the selective cleavage of carbon-sulfur bonds by a moderately thermophilic bacterium *Bacillus subtilis* WU-S2B[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 91(3): 262-266.

[83] Furuya T., Kirimura K., Kino K., et al. Thermophilic biodesulfurization of dibenzothiophene and its derivatives by *Mycobacterium phlei* WU-F1[J]. *Fems Microbiology Letters*, 2001, 204(1): 129-133.

[84] Maghsoudi S., Vossoughi M., Kheirloom A., et al. Biodesulfurization of hydrocarbons and diesel fuels by *Rhodococcus* sp strain P32C1[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2001, 8(2): 151-156.

[85] Oda S., Ohta H. Biodesulfurization of dibenzothiophene with *Rhodococcus erythropolis* ATCC 53968 and its mutant in an interface bioreactor[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2002, 94(5): 474-477.

[86] Li F. L., Xu P., Ma C. Q., et al. Deep desulfurization of hydrodesulfurization-treated diesel oil by a facultative thermophilic bacterium *Mycobacterium* sp X7B[J]. *Fems Microbiology Letters*, 2003, 223(2): 301-307.

[87] Li W., Zhang Y., Wang M. D., et al. Biodesulfurization of dibenzothiophene and other organic sulfur compounds by a newly isolated *Microbacterium* strain ZD-M2[J]. *Fems Microbiology Letters*, 2005, 247(1): 45-50.

[88] Hou Y. F., Kong Y., Yang J. R., et al. Biodesulfurization of dibenzothiophene by immobilized cells of *Pseudomonas stutzeri* UP-1[J]. *Fuel*, 2005, 84: 1975-1979.

[89] Gunam I. B. W., Yaku Y., Hirano M., et al. Biodesulfurization of alkylated forms of

- dibenzothiophene and benzothiophene by *Sphingomonas subarctica* T7b[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2006, 101(4): 322-327.
- [90] Rashtchi M., Mohebbi G. H., Akbarnejad M. M., et al. Analysis of biodesulfurization of model oil system by the bacterium, strain RIPI-22[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 29(3): 169-173.
- [91] Shan G. B., Zhang H. Y., Xing J. M., et al. Biodesulfurization of hydrodesulfurized diesel oil with *Pseudomonas delafieldii* R-8 from high density culture[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2006, 27(3): 305-309.
- [92] Babich I. V., Moulin J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review[J]. *Fuel*, 2003, 82: 607-631.
- [93] 曹赟, 柯明. 离子液体在 FCC 汽油烷基化脱硫中的应用研究[J]. *应用化工*, 2013, (6): 1070-1074.
- [94] 熊小龙, 刘自力, 许翠霞, 等. 超顺磁催化剂  $H_3PW_{12}O_{40}/Fe_3O_4@SiO_2$  的制备、结构表征及在汽油烷基化脱硫中的应用[J]. *化工学报*, 2014, (3): 921-928.
- [95] Mortaheb H. R., Ghaemmaghami F., Mokhtarani B. A review on removal of sulfur components from gasoline by pervaporation[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2012, 90(3): 409-432.
- [96] Minhas B. S., Chuba M. R., Saxton R. J. Membrane process for separating sulfur compounds from FCC light naphtha[P]. US Patent 6649061, 2003.
- [97] Qi R. B., Zhao C. W., Li J. D., et al. Removal of thiophenes from n-octane/thiophene mixtures by pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 269(1-2): 94-100.
- [98] Wang L. H., Zhao Z. P., Li J. D., et al. Synthesis and characterization of fluorinated polyimides for pervaporation of n-heptane/thiophene mixtures[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(6): 1266-1272.
- [99] Lin L. G., Kong Y., Wang G., et al. Selection and crosslinking modification of membrane material for FCC gasoline desulfurization[J]. *Journal of Membrane Science*,

2006, 285(1-2): 144-151.

[100] Lin L. G., Kong Y., Xie K. K., et al. Polyethylene glycol/polyurethane blend membranes for gasoline desulphurization by pervaporation technique[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 61(3): 293-300.

[101] 赵培樑, 赵培柱, 张覃, 等. 贵州某高硫煤脱硫降灰重选试验研究[J]. 矿物学报, 2012, (2): 300-303.

[102] 张红喜, 白红进, 董宪姝, 等. 超声电化学强化煤浮选脱硫[J]. 应用化学, 2009, (3): 333-336.

[103] 李沙. 煤粉燃前强磁选净化机理及试验研究[D]. 河南理工大学, 2011.

[104] 张明旭, 王晓黎. 用选择性絮凝技术精选细粒高硫煤[J]. 煤炭科学技术, 1998, (8): 28-32.

[105] Baruah B. P., Khare P. Desulfurization of oxidized indian coals with solvent extraction and alkali treatment[J]. Energy & Fuels, 2007, 21(4): 2156-2164.

[106] Li W. D., Cho E. H. Coal desulfurization with sodium hypochlorite[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(2): 499-507.

[107] Sonmez O., Giray E. S. The influence of process parameters on desulfurization of two Turkish lignites by selective oxidation[J]. Fuel Processing Technology, 2001, 70(3): 159-169.

[108] Karaca S., Akyurek M., Bayrakceken S. The removal of pyritic sulfur from Askale lignite in aqueous suspension by nitric acid[J]. Fuel Processing Technology, 2003, 80(1): 1-8.

[109] 赵景联, 张银元, 王洪武, 等. 四氯乙烯溶剂法脱除煤中有机硫的研究[J]. 煤炭转化, 2002, (01): 48-51.

[110] 李文, 郭树才. 煤的乙醇超临界萃取脱硫[J]. 燃料化学学报, 1994, (1): 83-88.

[111] 张国杰, 张永发, 谢克昌. 高硫煤加氢热解脱硫研究[J]. 化学工程, 2006, (4): 55-58.

- [112] 周强. 煤的热解行为及硫的脱除[D]. 大连理工大学, 2004.
- [113] 李登新. 煤的电化学脱硫基础研究[D]. 华东理工大学, 2000.
- [114] 郎中敏, 张永强, 吴刚强, 等. 酸性条件下褐煤电化学脱硫实验研究[J]. 化学工程与装备, 2012, (5): 39-41.
- [115] Markby R. E., Sternberg H. W., Wender I. Extensive reduction of coal by a new electrochemical method[J]. *Nature*, 1963, (4897): 997.
- [116] 刘旭光, 李静, 巩志坚, 等. 孝义煤电化学脱硫研究. III. 电化学还原脱硫行为[J]. 燃料化学学报, 1997, (4): 76-80.
- [117] Nagaoka T., Ohmura N., Saiki H. Desulfurization of coal by microbial flotation in a semicontinuous system[J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 1999, 16(4): 13-18.
- [118] 周长春, 陶秀祥, 刘炯天. 红假单胞菌浮选脱硫影响因素研究[J]. 煤炭转化, 2005, 28(3): 35-37, 42.
- [119] Cara J., Carballo M. T., Moran A., et al. Biodesulphurisation of high sulphur coal by heap leaching[J]. *Fuel*, 2005, 84: 1905-1910.
- [120] Mishra S., Panda P. P., Pradhan N., et al. Effect of native bacteria *Sinomonas flava* 1C and *Acidithiobacillus ferrooxidans* on desulphurization of Meghalaya coal and its combustion properties[J]. *Fuel*, 2014, 117: 415-421.
- [121] Truce W. E., Perry F. M. A new selective desulfurization method[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1965, 30(4): 1316-1317.
- [122] Back T. G. Desulfurization of benzo- and dibenzothiophenes with nickel boride[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1992, 57(7): 1986-1990.
- [123] Back T. G., Baron D. L., Yang K. Desulfurization with nickel and cobalt boride: scope, selectivity, stereochemistry, and deuterium-labeling studies[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1993, 58(9): 2407-2413.
- [124] Khurana J. M., Kukreja G., Bansal G. Desulfurization of thioureas, benzimidazoline-2-thiones and 1, 3-dihydro-1, 3-diaryl-2-thioxopyrimidine-4, 6(2H,5H)-

- diones with nickel boride at ambient temperature[J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 2002, (22): 2520-2524.
- [125] Khurana J. M., Magoo D. Nickel boride-mediated cleavage of 1,3-dithiolanes: a convenient approach to reductive desulfurization[J]. *Synthetic Communications*, 2010, 40(19): 2908-2913.
- [126] Li Z. L., Sun T. H., Jia J. P. An extremely rapid, convenient and mild coal desulfurization new process: Sodium borohydride reduction[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(9): 1162-1167.
- [127] Shen Y. F., Sun T. H., Jia J. P. Novel desulfurization method of sodium borohydride reduction for coal water slurry[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(7): 2963-2967.
- [128] Shen Y. F., Sun T. H., Jia J. P. Indirect hydrodesulfurization of gasoline via sodium borohydride reduction with nickel catalysis under ambient conditions[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(7): 3123-3132.
- [129] Zhang S. G., Zhang Z. C. Novel properties of ionic liquids in selective sulfur removal from fuels at room temperature[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(4): 376-379.
- [130] Gao H. S., Luo M. F., Xing J. M., et al. Desulfurization of fuel by extraction with pyridinium-based ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(21): 8384-8388.
- [131] Lo W. H., Yang H. Y., Wei G. T. One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(5): 639-642.
- [132] Zhu W. S., Li H. M., Hang X., et al. Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 2514-2516.
- [133] Crowhurst L., Lancaster N. L., Pérez Arlandis J. M., et al. Manipulating solute nucleophilicity with room temperature ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical*

Society, 2004, 126(37): 11549-11555.

[134] Ignat'ev N. V., Barthen P., Kucheryna A., et al. A convenient synthesis of triflate anion ionic liquids and their properties[J]. *Molecules*, 2012, 17(5): 5319-5338.

[135] Nie Y., Li C. X., Sun A. J., et al. Extractive desulfurization of gasoline using imidazolium-based phosphoric ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(5): 2083-2087.

[136] Gao H. S., Li Y. G., Wu Y., et al. Extractive desulfurization of fuel using 3-methylpyridinium-based ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2690-2694.

[137] Gao H. S., Luo M. F., Xing J. M., et al. Desulfurization of fuel by extraction with pyridinium-based ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(21): 8384-8388.

[138] Shafi R., Hutchings G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview[J]. *Catalysis Today*, 2000, 59(3-4): 423-442.

[139] Kulkarni P. S., Afonso C. A. M. Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(7): 1139-1149.

[140] Desikan P., Amberg C. H. Catalytic hydrodesulfurization of thiophene: IV. The methylthiophenes[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1963, 41(8): 1966-1971.

[141] Mey D., Brunet S., Canaff C., et al. HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of the addition of potassium[J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 227(2): 436-447.

[142] Brunet S., Mey D., Perot G., et al. On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review[J]. *Applied Catalysis A-General*, 2005, 278(2): 143-172.

[143] Van Parijs I. A., Hosten L. H., Froment G. F. Kinetics of the hydrodesulfurization on a cobalt-molybdenum/ $\gamma$ -alumina catalyst. 2. Kinetics of the hydrogenolysis of benzothiophene[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1986, 25(3): 437-443.

[144] Michaud P., Lemberton J. L., P érot G. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and

- 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst[J]. *Applied Catalysis A- General*, 1998, 169(2): 343-353.
- [145] Okamoto Y., Nitta Y., Imanaka T., et al. Surface characterisation of nickel brite and nickel phosphide catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 1979, 75: 2027-2039.
- [146] Huff G. F., Chapel F., McEiroy A. D., et al. Electrochemical method for the preparation of metal borohydrides[P]. US Patent: 2855353, 1958.
- [147] Cooper H. B. H. Electrolytic process for the production of alkali metal borohydrides.[P]. US Patent: 3734842, 1973.
- [148] Sharifian H., Dutcher J. S. Production of quaternary ammonium and quaternary phosphonium borohydrides[P]. US Patent: 4904357, 1990.
- [149] Hale C. H., Sharifian H. Production of metal borohydrides and organic onium borohydrides[P]. US Patent: 4931154, 1990.
- [150] Sanli A. E., Kayacan İ., Uysal B. Z., et al. Recovery of borohydride from metaborate solution using a silver catalyst for application of direct rechargeable borohydride/peroxide fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(9): 2604-2607.
- [151] Steven A. Electroconversion cell[P]. US Patent: 6497973, 2002.
- [152] 王建强. 电化学还原偏硼酸钠制备硼氢化钠初探[D]. 太原理工大学, 2004.
- [153] 王建强, 孙彦平, 梁镇海. 偏硼酸钠电化学还原制备硼氢化钠初探[J]. *太原理工大学学报*, 2006, (5): 539-542.
- [154] Swain G. M., Ramesham R. The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin film electrodes[J]. *Analytical Chemistry*, 1993, 65(4): 345-351.
- [155] Martin H. B., Argoitia A., Landau U., et al. Hydrogen and oxygen evolution on boron-doped diamond electrodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996, 143(6): L133-L136.

- [156] Panizza M., Cerisola G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(2): 191-199.
- [157] Panizza M., Kapalka A., Comminellis C. Oxidation of organic pollutants on BDD anodes using modulated current electrolysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2289-2295.
- [158] Park E. H., Jeong S. U., Jung U. H., et al. Recycling of sodium metaborate to borax[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(14): 2982-2987.
- [159] Garroni S., Milanese C., Pottmaier D., et al. Experimental evidence of  $\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$  and Na formation in the desorption pathway of the  $2\text{NaBH}_4 + \text{MgH}_2$  system[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(33): 16664-16671.
- [160] Houalla M., Nag N. K., Sapre A. V., et al. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided  $\text{CoO-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ : The reaction network[J]. *AIChE Journal*, 1978, 24(6): 1015-1021.
- [161] Kabe T., Akamatsu K., Ishihara A., et al. Deep hydrodesulfurization of light gas oil. 1. Kinetics and mechanisms of dibenzothiophene hydrodesulfurization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(12): 5146-5152.
- [162] 林伯强. 从调整能源结构入手治理雾霾[N]. *中国电力报*, 2014-03-04(1).
- [163] 林伯强, 孙丁白. 雾霾逼我国加速摆脱"煤依赖"[N]. *中国矿业报*, 2014-04-05(A06).
- [164] Shen Y. F., Sun T. H., Liu X. Y., et al. Rapid desulfurization of CWS via ultrasonic enhanced metal boron hydrides reduction under ambient conditions[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(10): 4189-4197.
- [165] Liu K. C., Yang J., Jia J. P., et al. Desulphurization of coal via low temperature atmospheric alkaline oxidation[J]. *Chemosphere*, 2008, 71(1): 183-188.

## 致 谢

时光飞逝，三年的博士学习和生活即将结束。回首三年的时光，有辛酸、有喜悦，而更需感恩。

首先，要感谢我的导师孙同华高级研究员。论文的每一步工作，如论文选题、实验方案设计、实验材料准备、论文撰写等诸方面，都得到了孙老师的悉心指导和热心帮助，渗透着孙老师的智慧和心血。三年来，孙老师给予我在学习时间上相当大的自由度，使我能全身心的投入的论文工作中去，从而使我能够在尽量短的时间内完成博士阶段的学业。这对于携家带口，渴求早日完成学业的我来说，真的非常重要。在此特向孙老师表示我最衷心的感谢。

同时，要感谢课题组的贾金平教授和王亚林高级工程师。两位老师对我的论文工作中提出过许多宝贵意见，使我受益颇多。感谢学校分析测试中心和环境科学与工程学院实验中心的各位老师在做实验检测和分析工作中给予的大量帮助和支持。衷心祝愿各位老师身体健康、生活幸福。

感谢课题组各位同学在实验过程中给予的支持和帮助。祝各位同学学业有成、生活愉快。

最后，需要感谢我的家人。正是因为有了他们的理解和支持，才能使我安心学习，顺利的完成学业。

感谢科技部 863 计划（2009AA062603）和国家自然科学基金（21377083）对本论文提供的资助

## 攻读博士学位期间所取得的成果

### 1. 发表文章

- [1] **Shu C. H.**, Sun T. H., Guo Q. B., et al. Desulfurization of diesel fuel with nickel boride in situ generated in ionic liquid[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16 (8): 3881–3889. (IF = 6.852)
- [2] **Shu C. H.**, Sun T. H., Zhang H. B., et al. A novel process for gasoline desulfurization based on extraction with ionic liquids and reduction by sodium borohydride[J]. *Fuel*, 2014, 121: 72–78. (IF = 3.406)
- [3] **Shu C. H.**, Sun T. H., Jia J. P., et al. A novel desulfurization process of gasoline via sodium metaborate electroreduction with pulse voltage using a boron-doped diamond thin film electrode[J]. *Fuel*, 2013, 113: 187–195. (IF = 3.406)
- [4] **Shu C. H.**, Sun T. H., Jia J. P., et al. Mild process for reductive desulfurization of diesel fuel using sodium borohydride in situ generated via sodium metaborate electroreduction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52 (23): 7660–7667. (IF = 2.235)
- [5] **Shu C. H.**, Sun T. H., Jia J. P., et al. A coal desulfurization process via sodium metaborate electroreduction with pulse voltage using a boron-doped diamond thin film electrode[J]. *RSC Advances*, 2013, 3: 1476–1485. (IF = 3.708)
- [6] Zhang H. B., Li K., **Shu C. H.**, et al. Enhancement of styrene removal using a novel double-tube dielectric barrier discharge (DDBD) reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 256: 107–118. (IF = 4.058)

### 2. 申请专利

- [1] 孙同华, **舒陈华**. 燃料油电解还原脱硫方法. 中国国家发明专利, 申请号: 201310143888. X.

[2] 孙同华, 舒陈华. 汽油萃取一还原脱硫方法. 中国国家发明专利, 申请号: 201310489420. 6.

### 3. 所获奖励

[1] 2013 年博士研究生国家奖学金 (2013 年第 04833 号)

[2] 上海交通大学 2012 至 2013 年度“三好学生”