

文章编号: 0253-2409(2015)05-0607-07

四氟硼酸改性活性炭的制备及其吸附脱除二苯并噻吩性能

王晓静¹, 刘超², 董悦¹, 李发堂¹, 赵君¹, 李玉佩¹

(1. 河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018;

2. 石家庄经济学院宝石与材料学院, 河北石家庄 050031)

摘要: 采用浸渍法制备了四氟硼酸(HBF₄)改性活性炭,并研究了其对模拟油中二苯并噻吩(DBT)的吸附脱除性能。利用傅里叶红外光谱(FT-IR)、差示热分析仪(TG-DTA)、X射线光电子能谱(XPS)以及N₂吸附技术对吸附剂的表面态和孔结构进行了表征,考察了四氟硼酸浓度、热处理温度以及模拟油中DBT浓度对吸附脱硫效果的影响。结果表明,经质量分数0.5%的HBF₄溶液浸渍、140℃热处理后,在剂油比1:100条件下,活性炭的吸附容量为352 mg/g,较未改性活性炭提高了72.5%。

关键词: 吸附脱硫; 改性活性炭; 四氟硼酸; 二苯并噻吩

中图分类号: TE 624 **文献标识码:** A

Modification of activated carbon with tetrafluoroboric acid and its performance in adsorption desulfurization of dibenzothiophene

WANG Xiao-jing¹, LIU Chao², DONG Yue¹, LI Fa-tang¹, ZHAO Jun¹, LI Yu-pe¹

(1. College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;

2. College of Gemology and Material Technics, Shijiazhuang University of Economic, Shijiazhuang 050031, China)

Abstract: The activated carbon adsorbent was modified with tetrafluoroboric acid (HBF₄) by impregnation and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and N₂ physisorption. The performance of modified activated carbon in adsorption desulfurization of dibenzothiophene (DBT) in model diesel fuel was investigated and the influences of HBF₄ concentration, calcination temperature and the initial DBT concentration on the sulfur removal efficiency were considered. The results show that the adsorbent modified with 0.5% HBF₄ solution and calcined at 140℃ performs best in DBT desulfurization; when the adsorbent/oil ratio is 1:100, the HBF₄-modified adsorbent exhibits an adsorption capacity of 352 mg/g, which is 72.5% higher than that of the unmodified activated carbon.

Key words: adsorptive desulfurization; modified activated carbon; tetrafluoroboric acid; dibenzothiophene

油品中的含硫化合物燃烧后生成SO_x,不仅是酸雨的主要来源,且会加剧NO_x和颗粒物的排放,严重污染环境^[1],是造成雾霾天气的原因之一。传统的加氢脱硫技术较为成熟,但是其需在高温高压条件下进行,消耗大量氢气,投资与操作费用相对较高,且易造成油品辛烷值降低^[2]。为了应对新的挑战,新型加氢脱硫技术^[3]、吸附脱硫^[4]、氧化脱硫^[5,6]、萃取脱硫^[7]、催化裂化原位脱硫^[8]、生物脱硫^[9]以及萃取-氧化联用脱硫^[10]等技术不断得到开发与研究。吸附脱硫因其常温及非氢化的特点被认为是具有发展前景的技术^[11,12]。

燃油中噻吩类硫化物大多为Lewis碱,依据Lewis酸碱理论机理,如在吸附剂表面复合具有Lewis酸性的金属物质,通过Lewis酸碱对形成的络合键将有助于提高金属基复合吸附剂对噻吩类硫

化物的吸附选择性。如Hernandez-Maldonado等^[13,14]采用离子交换法和单层分散法等制备了负载Cu(I)、Ni(II)以及Zn(II)的沸石脱硫吸附剂,系统研究了π键络合吸附对航空煤油、汽油、柴油的吸附脱硫性能;Wang等^[15,16]考察了炭基吸附剂负载不同金属卤化物后对模拟汽油中的苯并噻吩和2-甲基苯并噻吩的吸附,结果表明,PdCl₂/AC对硫化物的吸附量高于CuCl/AC和Pd/AC。

活性炭以其丰富的孔结构、较高的比表面积以及众多的表面化学基团,对传统加氢脱硫难以脱除的噻吩及其衍生物展现了较高的吸附效果^[17-20]。目前,通过氧化改性^[21,22]、金属离子^[23-26]或金属化合物负载^[17,27]等手段均可提高活性炭对噻吩类化合物的吸附。金属基Lewis酸表面修饰成本较高且有污染油品的风险,但目前使用非金属Lewis酸改

收稿日期: 2014-10-29; 修回日期: 2015-01-30。

基金项目: 国家自然科学基金(21406054, 21376061); 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-12-0686); 河北省自然科学基金(B2015208005, B2015208010)。

联系作者: 李发堂, Tel(Fax): 0311-81668528, E-mail: lifatang@126.com。

性活性炭作为吸附剂吸附脱硫的研究较少。HBF₄酸性较强,其分解产物BF₃为较强的非金属Lewis酸,BF₃系物质常被固载于载体表面用于有机催化体系中^[28];而将BF₃系物质固载于活性炭表面用于吸附脱硫的研究报道极少。研究以椰壳活性炭为吸附剂,使用HBF₄对其进行改性,研究了HBF₄浓度、热处理温度以及二苯并噻吩(DBT)浓度对改性活性炭吸附DBT性能的影响,并初步探讨了DBT在改性活性炭表面的吸附机理。

1 实验部分

1.1 活性炭吸附剂的制备

将80~100目的椰壳活性炭使用去离子水洗涤,并加热至煮沸2 h。抽滤后,按文献方法使用10%浓度的盐酸进行处灰分处理^[29,30],以去除活性炭孔道内部少量的金属氧化物,并洗涤至中性,然后110℃下在烘箱中干燥12 h,密封备用。

HBF₄改性活性炭采用浸渍法制备。称取1 g处理后的活性炭,加入到25 mL不同浓度的HBF₄溶液(0.25%~5%)中搅拌12 h,待吸附平衡后放入烘箱中90℃,干燥12 h后,转入马弗炉中于不同温度(120~180℃)下热处理3 h,冷却后密封保存。根据所用HBF₄溶液浓度将制备材料编号为0.25% HBF₄/AC、0.5% HBF₄/AC、1% HBF₄/AC、2.5% HBF₄/AC、5% HBF₄/AC。

1.2 吸附剂的表征

吸附剂的孔结构参数使用Quantachrome NOVA2000氮气吸附仪测定,基于吸附-脱附等温线,使用BET方程和BJH法计算材料的比表面积、平均孔径和孔容。使用PHI 1600 ESCA光电子能谱仪系统吸附剂表面元素价态及含量。使用Thereto Nicolet Nexus 912A红外分析仪,采用KBr压片法,在波数400~4 000 cm⁻¹内对材料进行红外分析获得材料表面官能团信息。差热分析在

Thermo Plus -8120 TG/DTA热分析仪上进行,气氛为空气,温度30~500℃,升温速率10℃/min。

1.3 吸附脱硫实验

将一定量的DBT溶解在正辛烷中,配成不同硫含量的模拟油。采用静态吸附法评价吸附剂吸附脱硫DBT的性能。

称取分别0.2 g未被改性和改性的活性炭,按剂油比1:100 g/mL加入至模拟油中恒温25℃搅拌,间隔1 h取样。取样过滤后,采用紫外荧光定硫仪(THA-2000S型,泰州金行分析仪器有限公司)根据外标法测定吸附脱硫后模拟油中的硫含量;吸附平衡时的脱硫率由下式计算:

$$\eta = (c_0 - c_t) / c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为模拟油的脱硫率; c_0 为模拟油的初始浓度,mg/g; c_t 为模拟油脱硫后的浓度,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 改性对活性炭孔结构的影响

表1为140℃热处理后,不同浓度HBF₄改性活性炭的BET比表面积、孔容和平均孔径的结构参数。由表1可知,经HBF₄改性后,活性炭的BET比表面积、孔容和平均孔径都略有下降,随着HBF₄浓度的增大而减小。这表明,经热处理后,HBF₄的分解产物在活性炭表面并没有完全脱附。同时,HBF₄改性并没有导致活性炭载体孔结构的坍塌和明显的改变。活性炭的吸附脱硫能力与其表面性质和孔结构有关,活性炭中大量微孔结构的保持有利于含硫化合物的吸附^[31]。图1为改性前后活性炭的N₂吸附-脱附等温线,由图1可知,改性前活性炭的N₂吸附-脱附等温线均属于Langmuir I-II结合型曲线,表明活性炭同时具有中孔和微孔结构^[32];经HBF₄改性后,材料的N₂吸附-脱附等温线并未发生明显的改变,说明HBF₄改性保持了活性炭原有丰富的中-微孔结构。

表1 改性前后活性炭的BET比表面积和孔结构

Table 1 Specific surface area and pore structure parameters of the activated carbon adsorbents before and after modification

| Adsorbent | $A_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | Pore volume $v / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | Average pore diameter d / nm |
|----------------------------|---|---|---------------------------------------|
| AC | 1 199.9 | 0.603 | 2.85 |
| 0.25% HBF ₄ /AC | 1 014.3 | 0.572 | 2.85 |
| 0.5% HBF ₄ /AC | 966.19 | 0.541 | 2.83 |
| 1.0% HBF ₄ /AC | 946.17 | 0.527 | 2.81 |
| 2.5% HBF ₄ /AC | 921.42 | 0.511 | 2.80 |
| 5.0% HBF ₄ /AC | 904.23 | 0.503 | 2.80 |

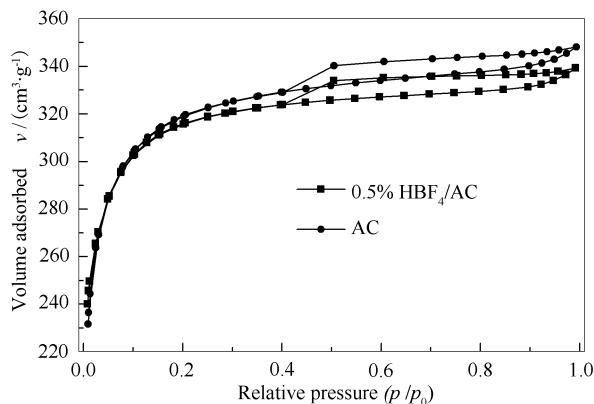


图1 改性前后活性炭的N₂吸附-脱附等温线
Figure 1 N₂ adsorption-desorption isotherms of the activated carbon before and after modification

2.2 改性活性炭的表面性质

利用傅里叶红外光谱研究了 HBF₄ 改性后活性炭表面性质的变化。图 2 为改性前后活性炭的红外吸收光谱谱图。由图 2 可知,经 0.5% 的 HBF₄ 浸渍,140 °C 热处理后,活性炭在 1 080 和 1 470 cm⁻¹ 处出现强弱两个峰,分别对应于氟硼键和硼氧键的伸缩振动^[33];这表明热处理后,活性炭表面的 B 元素主要以键合的方式存在于活性炭表面;其中, B-F 键的吸收明显强于 B-O 键,这表明在活性炭表面,大量的 B 元素可能仍以 B-F 键的形式存在;而 B-O 键的存在表明氟硼化合物与活性炭表面可能存在有化学键的作用。

为了进一步证明吸附活性物种在活性炭表面的存在形式,使用 X 射线光电子能谱(XPS)对材料进行了表面元素分析,结果见图3。由图3(a)可知,

改性后活性炭表面引入了 B 和 F 元素。为了研究两种元素的存在形式,进一步进行了高分辨能谱分析。图 3(b) 为 B 1s 的高分辨能谱谱图。由图 3(b) 可知,在电子结合能为 193.5 eV 处出现明显的拐点(即极大值),表明活性炭表面的 B 元素主要以 B-F 键存在^[33];另外,F 元素的高分辨能谱谱图(图 3(c)) 显示,F 元素在电子结合能为 685.9 eV 处出现了明显的拐点(即极大值),同样表明活性炭表面的 F 元素的主要存在形式为 B-F 键^[34]。Mark 等^[35] 在研究 BF₃ 在 SnO₂ 的表面吸附时,也发现 BF₃ 在固体表面吸附后,B 和 F 的结合能分别在 193.4 和 685.9 eV 出现极大值。以上结果表明,经低温热处理后,HBF₄ 发生了分解,分解产物主要以 BF₃ 形式复合于活性炭表面和孔道中;而 B-O 键的存在表明 BF₃ 与活性炭表面存在有化学键的作用。

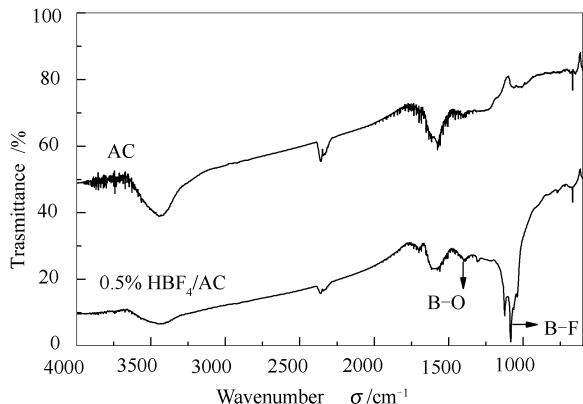


图2 改性前后活性炭的红外吸收光谱谱图
Figure 2 FT-IR spectra of the activated carbon before and after modification

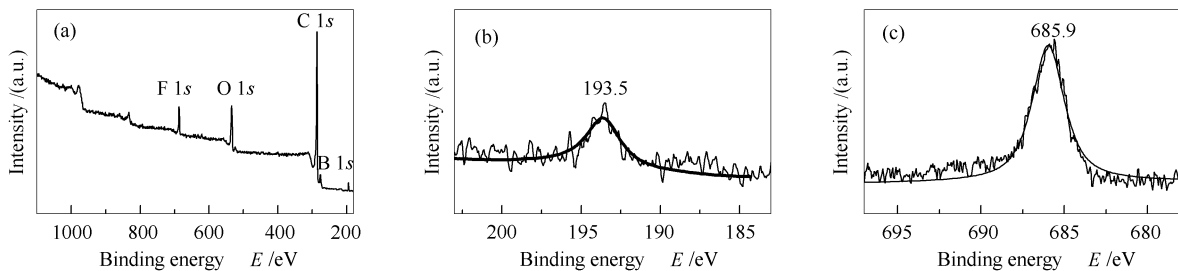


图3 0.5% HBF₄/AC 的 X 射线光电子能谱谱图
Figure 3 XPS spectra of 0.5% HBF₄/AC
(a): survey; (b): B 1s; (c): F 1s

2.3 改性活性炭的热稳定性

图 4 为 90 °C 干燥后,未经热处理的 0.5% HBF₄/AC 在空气气氛中的差热热重曲线。由图 4 中 TG 曲线可以看出,100 °C 之前出现第一个微弱的失重过程(约 3%),伴随 DTA 曲线的吸热峰出现,

此过程归结于活性炭中微量的水分挥发所致。温度在 110 ~ 150 °C 出现第二个明显的失重峰(约 7%),DTA 曲线在 140 ~ 150 °C 出现微弱的吸热峰,这可能是活性炭表面吸附的 HBF₄ 分子的挥发和分解所致。温度继续升高至 400 °C 时,活性炭的质量变化

很小,并没有明显的吸热峰出现;结合上节热处理后材料表面性质的分析,可以推断,当热处理温度达到 140 °C 以上时,吸附于活性炭表面的 HBF_4 部分发生分解,分解产物 BF_3 与活性炭表面官能团发生相互作用而保留在了活性炭的表面和孔道内。从 TG-DTA 结果上看,热处理温度继续升高并没有导致活性炭质量的明显下降,这表明在 140 ~ 400 °C 通过与活性炭表面官能团的相互作用, BF_3 可以较为稳定的存在于活性炭表面。当温度高于 450 °C 时出现明显的失重,此为活性炭在空气中的氧化所致。

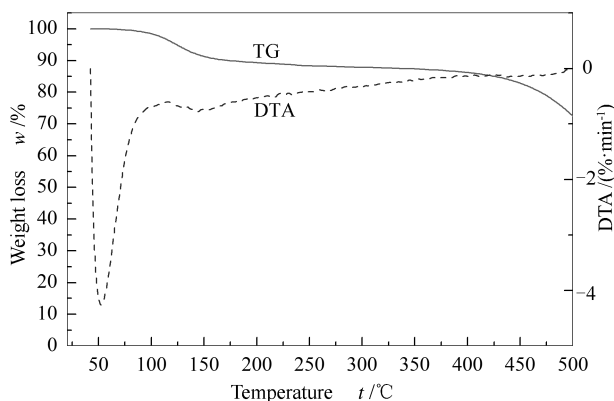


图4 0.5% HBF_4/AC 的差热热重曲线
Figure 4 TG-DTA profiles of 0.5% HBF_4/AC

2.4 改性条件对二苯并噻吩脱除率的影响

2.4.1 四氟硼酸浓度对脱硫率的影响

在热处理温度为 140 °C 的条件下,固定模拟油中 DBT 的浓度为 100 mg/g,考察了 HBF_4 浓度对 DBT 脱除性能的影响,结果见图 5。

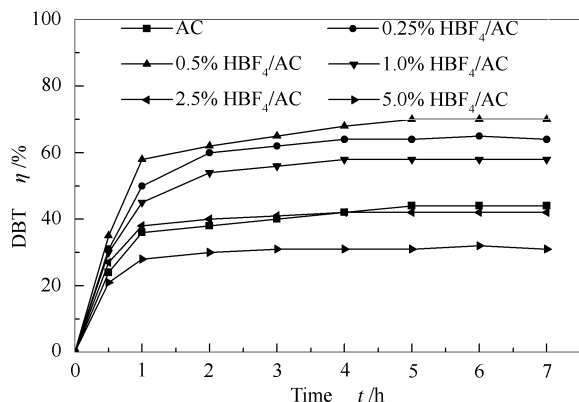


图5 四氟硼酸浓度对 DBT 脱除性能的影响
Figure 5 Influence of HBF_4 concentration on the adsorption behavior of modified activated carbon towards DBT

由图 5 可以看出,经一定浓度 HBF_4 处理过的活性炭对模拟油吸附脱硫的性能明显高于未处理的活性炭。这应该是在热处理过程中, HBF_4 受热分

解,一部分 BF_3 分子与活性炭表面官能团发生作用而被固载于活性炭孔道和表面,由于 BF_3 为 Lewis 酸,有利于与噻吩类化合物中芳烃环或 S 原子形成配位键,从而增强了活性炭对含有孤对电子的硫化物的吸引,有助于脱硫过程的进行。然而, HBF_4 的浓度并非越大越好,当其质量分数为 0.5% 时,所制备的活性炭对 DBT 的吸附脱除率最高。当 HBF_4 质量分数低于 0.5% 时,随着其浓度的升高,在活性炭表面的活性位数逐渐增多;如果 HBF_4 浓度进一步增大,活性组分之间的相互作用可能会导致吸附活性位的减少,进而导致吸附剂对 DBT 的吸附脱除率下降。

2.4.2 热处理温度对脱硫率的影响

固定 HBF_4 质量分数为 0.5%,模拟油中 DBT 的浓度为 100 mg/g,考察了后期热处理温度对吸附剂吸附脱除 DBT 性能的影响,结果见图 6。

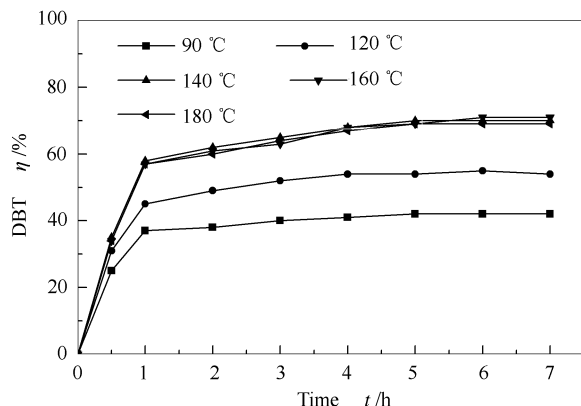


图6 热处理温度对 DBT 脱除性能的影响
Figure 6 Influence of calcination temperature on the adsorption behavior of modified activated carbon towards DBT

由图 6 可知,吸附剂如未经后续热处理,与未处理的活性炭近似,吸附脱硫效率较低。随着后续热处理温度的升高,吸附剂对二苯并噻吩脱除性能明显增大。当热处理温度达到 140 °C 时,吸附剂的脱硫率达到最高。如温度进一步升高,吸附剂的吸附脱硫率变化不大。这是由于温度较低时, HBF_4 依然以分子状态吸附于活性炭表面,其 Lewis 酸性较弱,对 DBT 的吸附性能较弱。当随着热处理温度升高, HBF_4 发生分解产生了 Lewis 酸性较强的 BF_3 分子,这些活性分子固载于活性炭的表面,从而提高了活性炭对 DBT 吸附脱除率。当热处理温度继续升高,吸附剂的吸附活性并没有明显下降,表明活性炭表面的活性物质稳定性较好,高温并未使之发生明显的脱附,这与 TG-DTA 的分析结果一致。

2.4.3 二苯并噻吩在吸附剂上的吸附等温线

图7为DBT在改性活性炭和0.5% HBF₄/AC上的吸附等温线。由图7可知,在不同浓度的DBT模拟油中,0.5% HBF₄/AC吸附剂的吸附性能明显高于未处理的活性炭。此外,按照Brunauer吸附等温线的分类,DBT在吸附剂上的吸附等温线为上凸型Langmuir吸附曲线,这表明在液相中DBT浓度较低时,吸附剂对其有很高的吸附平衡量,说明吸附剂对DBT有较强的吸附作用^[36];采用Langmuir模型(式(2))对实验所测得的数据进行关联^[37],使用 $\frac{1}{q_e}$ 对 $\frac{1}{w_e}$ 作图,通过截距可求算吸附剂的吸附容量,拟合结果见图8。

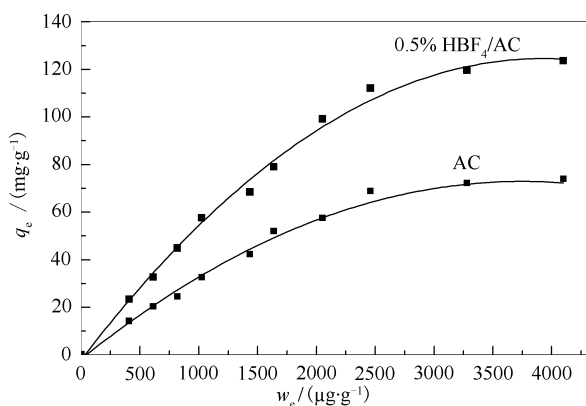


图7 不同吸附剂上二苯并噻吩的吸附等温线

Figure 7 Adsorption isotherms of DBT on different adsorbents

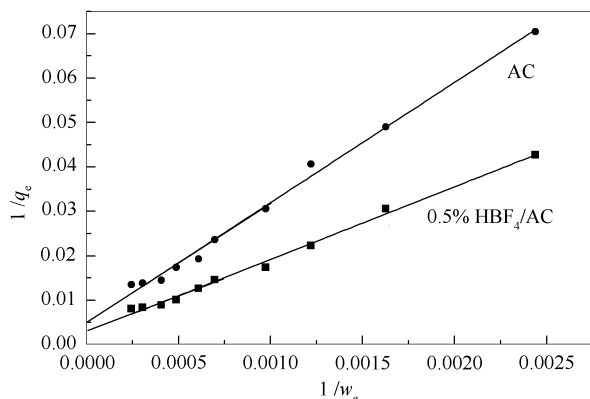


图8 不同吸附剂上吸附等温线的拟合曲线

Figure 8 Fitted curves of the adsorption isotherms on different adsorbents

$$q_e = \frac{q_m b w_e}{1 + b w_e} \quad (2)$$

式中, q_m 为DBT的吸附容量,mg/g, w_e 为模拟

油中DBT的浓度, $\mu\text{g/g}$, q_e 为平衡时DBT的吸附量,mg/g; b 为吸附系数 $\text{g}/\mu\text{g}$;拟合计算可得,未改性活性炭对DBT的吸附容量为204 mg/g;经0.5% HBF₄改性后,活性炭的吸附容量为352 mg/g,较未改性活性炭提高了72.5%。改性活性炭对DBT较高的吸附容量与其在改性过程中孔结构的保持以及表面Lewis酸性增强有关。

2.5 二苯并噻吩脱除机理

从上述结果可知,活性炭经HBF₄处理后,对二苯并噻吩的吸附效果高于未处理活性炭,这表明,经HBF₄浸泡和热处理后,活性炭表面形成了新的活性位点,这些活性位点主要是HBF₄的分解产物BF₃。一方面,活性炭本身具有大量的中孔(2~50 nm)和微孔结构(<2 nm),其中,中孔控制着吸附过程的动力学;而吸附作用最大的是活性炭中的微孔,它对噻吩类化合物的吸附量起支配作用;就孔径而言,如果吸附剂的孔径略大于吸附剂的分子直径,吸附质则被吸附剂强烈地吸附^[23]。二苯并噻吩的动力学直径为0.9 nm,因此,活性炭中的微孔对二苯并噻吩也有较强的吸附性能;另一方面,对于改性活性炭,经HBF₄溶液浸泡后,由于HBF₄分子直径较小,主要被吸附于活性炭的微孔孔道中,当其受热分解后,其分解产物BF₃与活性炭表面官能团相作用,被固载在了活性炭的微孔孔道中。由于BF₃分子在活性炭的孔道中分布均匀且具有较强的Lewis酸性,有利于与噻吩类化合物中芳烃环或S原子通过 π 键配位作用而实现噻吩类硫化物的吸附脱除。两方面的共同作用使得HBF₄改性活性炭具有较高的吸附脱除DBT的能力,但是两方面的协同吸附机理以及吸附富集后的含硫化合物的回收利用等问题仍待进一步研究。

3 结论

使用不同浓度的HBF₄溶液对活性炭进行了表面改性,改性后,活性炭对DBT的吸附容量明显增强。最佳的HBF₄改性质量分数为0.5%,适量的HBF₄改性没有明显的影响到活性炭的孔结构;最佳的热处理温度为140℃,热处理后,HBF₄的分解产物BF₃与活性炭表面官能团发生作用而被固载于活性炭表面,增强了活性炭表面的Lewis酸性,进而增强了活性炭对二苯并噻吩的吸附能力。

参考文献

- [1] LI F T, KOU C G, SUN Z M, HAO Y J, LIU R H, ZHAO D S. Deep extractive and oxidative desulfurization of dibenzothiophene with C₅H₉NO·SnCl₂ coordinated ionic liquid[J]. J Hazard Mater, 2012, 205-206: 164-170.

- [2] 孙林平, 李飞, 张龙. 稀土金属氧化物对 Y 分子筛吸附脱硫性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(4): 499-505. (SUN Lin-ping, LI Fei, ZHANG Long. Effects of rare-earth metal oxides on the desulfurization of Y zeolite[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(4): 499-505.)
- [3] BOAHENE P E, SONI K K, DALAI A K, ADJAYE J. Hydroprocessing of heavy gas oils using FeW/SBA-15 catalysts: Experimentals, optimization of metals loading, and kinetics study[J]. Catal Today, 2013, **207**: 101-111.
- [4] ZHANG Y L, YANG Y X, HAN H X, YANG M, WANG L, ZHANG Y N, JIANG Z X, LI C. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance[J]. Appl Catal B: Environ, 2012, **119**: 13-19.
- [5] LU H Y, REN W Z, WANG H Y, WANG Y, CHEN W, SUO Z H. Deep desulfurization of diesel by ionic liquid extraction coupled with catalytic oxidation using an Anderson-type catalyst[(C₄H₉)₄N]₄NiMo₆O₂₄H₆[J]. Appl Catal A: Gen, 2013, **453**: 376-382.
- [6] NIE Y, DONG Y X, LU B, DONG H F, ZHANG X P. Fast oxidative desulfurization of fuel oil using dialkylpyridinium tetrachloroferrates ionic liquids[J]. Fuel, 2013, **103**: 997-1002.
- [7] BAN L L, LIU P, MA C H, DAI B. Deep extractive desulfurization of diesel fuels by FeCl₃/ionic liquids[J]. Chin Chem Lett, 2013, **24**(8): 755-758.
- [8] WEN Y S, WANG G, XU C M, GAO J S. Study on in situ sulfur removal from gasoline in fluid catalytic cracking process[J]. Energy Fuels, 2012, **26**(6): 3201-3211.
- [9] CALZADA J, HERAS S, ALCON A, SANTOS V E, GARCIA-OCHOA F. Biodesulfurization of dibenzothiophene (DBT) using pseudomonas putida CECT 5279: A biocatalyst formulation comparison[J]. Energy Fuels, 2009, **23**: 5491-5495.
- [10] SONG H Y, GAO J J, CHEN X Y, HE J, LI C X. Catalytic oxidation-extractive desulfurization for model oil using inorganic oxysalts as oxidant and Lewis acid-organic acid mixture as catalyst and extractant[J]. Appl Catal A: Gen, 2013, **456**: 67-74.
- [11] ZHANG Y L, YANG Y X, HAN H X, YANG M, WANG L, ZHANG Y N, JIANG Z X, LI C. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on Ni/ZnO: The effect of ZnO particle size on the adsorption performance[J]. Appl Catal B: Environ, 2012, **119**: 13-19.
- [12] 董世伟, 秦玉才, 阮艳军, 王源, 于文广, 张磊, 范跃超, 宋丽娟. 改性 Y 型分子筛对 FCC 汽油脱硫性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(3): 341-346. (DONG Shi-wei, QIN Yu-cai, RUAN Yan-jun, WANG Yuan, YU Wen-guang, ZHANG Lei, FAN Yue-chao, SONG Li-juan. Performance of adsorptive desulfurization for FCC gasoline over modified Y zeolites[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(3): 341-346.)
- [13] HERNADEZ-MALDONADO A J, YANG R T. Desulfurization of diesel fuels by adsorption via π -complexation with vapor-phase exchanged Cu(I)-Y zeolites[J]. J Am Chem Soc, 2004, **126**(4): 992-993.
- [14] HERNADEZ-MALDONADO A J, YANG F H, QI G S, YANG R T. Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites[J]. Appl Catal B: Environ, 2005, **56**(1/2): 111-126.
- [15] WANG Y, YANG R T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration[J]. Langmuir, 2007, **23**(7): 3825-3831.
- [16] WANG Y H, YANG F H, YANG R T. Desulfurization of high-sulfur jet fuel by π -complexation with copper and palladium halide sorbents[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, **45**(22): 7649-7655.
- [17] WANG L F, SUN B D, YANG F H, YANG R T. Effects of aromatics on desulfurization of liquid fuel by π -complexation and carbon adsorbents[J]. Chem Eng Sci, 2012, **73**: 207-217.
- [18] XIAO J, SONG C S, MA X L, LI Z. Effects of aromatics, diesel additives, nitrogen compounds, and moisture on adsorptive desulfurization of diesel fuel over activated carbon[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, **51**(8): 3436-3443.
- [19] 余漠鑫, 姬乔娜, 方媛, 宋国胜, 李忠. 活性炭催化氧化脱除汽油和柴油中噻吩类硫化物的选择性[J]. 化工学报, 2009, **60**(4): 1007-1016. (YU Mo-xin, JI Qiao-na, FANG Yuan, SONG Guo-sheng, LI Zhong. Selectivity of oxidative desulfurization of gasoline and diesel fuel using catalytic oxidation method with activated carbon[J]. J Chem Ind Eng, 2009, **60**(4): 1007-1016.)
- [20] 查庆芳, 高南星, 李兆丰, 卓海波, 张玉贞. 石油焦系活性炭的吸附脱硫[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(2): 192-197. (ZHA Qing-fang, GAO Nan-xing, LI Zhao-feng, ZHUO Hai-bo, ZHANG Yu-zhen. Adsorption desulfurization by activated carbon from petroleum coke[J]. J Fuel Chem Technol, 2007, **35**(2): 192-197.)
- [21] ZHOU A N, MA X L, SONG C S. Effect of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel[J]. Appl Catal B: Environ, 2009, **87**(3/4): 190-199.
- [22] SHALABY C, MA X, ZHOU A N, SONG C S. Preparation of organic sulfur adsorbent from coal for adsorption of dibenzothiophene-type compound in diesel fuel[J]. Energy Fuels, 2009, **23**(5): 2620-2627.
- [23] SEREDYCH M, BANDOSZ T J. Selective adsorption of dibenzothiophenes on activated carbons with Ag, Co, and Ni species deposited on their surfaces[J]. Energy Fuels, 2009, **23**(7): 3737-3744.
- [24] SELVAVATHI V, CHIDAMBARAM V, MEENAKSHISUNDARAM A. Adsorptive desulfurization of diesel on activated carbon and nickel supported systems[J]. Catal Today, 2009, **141**(1/2): 99-102.
- [25] 李文秀, 崔安磊, 范俊刚, 孙向乐, 张志刚. 载铜球形活性炭的制备及其吸附脱硫性能的研究[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(5): 613-618. (LI Wen-xiu, CUI An-lei, FAN Jun-gang, SUN Xiang-le, ZHANG Zhi-gang. Synthesis of spherical activated carbon supported copper catalyst and its performance for adsorptive desulfurization[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(5): 613-618.)
- [26] ANIA C O, BANDOSZ T J. Metal-loaded polystyrene-based activated carbons as dibenzothiophene removal media via reactive adsorption[J]. Carbon, 2006, **44**(12): 2404-2412.
- [27] 唐晓东, 李林, 曾雪玲, 赖先熔. 汽油活性炭基脱硫吸附剂的制备与评价[J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(5): 629-634. (TANG Xiao-dong, LI Lin, ZENG Xue-ling, LAI Xian-rong. Preparation and evaluation of gasoline activated carbon-based desulfurization

- adsorbent[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2009, **37**(5): 629-634.)
- [28] 周仁贤, 莫流业, 赵少芬, 王月娟, 郑小明. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{MCM-41}$ 固体酸催化剂及其催化性能的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2001, **22**(9): 1576-1577.
(ZHOU Ren-xian, MO Liu-ye, ZHAO Shao-fen, WANG Yue-juan, ZHENG Xiao-ming. Studies on the $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}/\text{MCM-41}$ solid acid catalyst and its catalytic performance[J]. *Chem J Chin Univ*, 2001, **22**(9): 1576-1577.)
- [29] BOEHM H P. Some aspects of the surface chemistry of carbon black and other carbons[J]. *Carbon*, 1994, **32**(5): 759-762.
- [30] 李林, 李培明. 改性活性炭用于汽油吸附脱硫工艺的研究[J]. *炼油与化工*, 2013, **23**(5): 21-23.
(LI Lin, LI Pei-ming. Study on adsorptive desulfurization of gasoline by modified activated carbon[J]. *Ref Chem Ind*, 2013, **23**(5): 21-23.)
- [31] 余漠鑫, 范梁威, 张晨, 何孝军, 郑明东, 李忠. 活性炭吸附柴油中多环噻吩硫研究进展[J]. *功能材料*, 2013, **6**(44): 772-779.
(YU Mo-xin, FAN Liang-wei, ZHANG Chen, HE Xiao-jun, ZHENG Ming-dong, LI Zhong. Advances in adsorption of polycyclic thiophenic compounds from diesel by activated carbon[J]. *J Funct Mater*, 2013, **6**(44): 772-779.)
- [32] WANG X J, LIU Y F, HU Z H, CHEN Y J, LIU W, ZHAO G H. Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities[J]. *J Hazard Mater*, 2009, **169**(1/3): 1061-1067.
- [33] MORRIS B A, DEVI H. Infra-red studies of reactions on oxide surfaces part I: Boron trifluoride on silica[J]. *J Am Chem Soc*, 1972, **68**(3): 403-422.
- [34] MARK W A, DAVID F C. BF_3 Adsorption on $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (1012): Probing the lewis basicity of surface oxygen anions[J]. *J Phys Chem B*, 2001, **105**: 375-380.
- [35] MARK W A, DAVID F C. BF_3 adsorption on stoichiometric and oxygen-deficient SnO_2 (110) surfaces[J]. *J Phys Chem B*, 2003, **107**(8): 1814-1820.
- [36] 王广建, 刘影, 付信涛, 仙保震, 刘辉. 改性活性炭负载铈吸附剂的制备及其脱硫性能[J]. *石油化工*, 2014, **6**(43): 625-630.
(WANG Guang-jian, LIU Ying, FU Xin-tao, XIAN Bao-zhen, LIU Hui. Preparation of cerium supported on modified activated carbon as adsorbent and its application in desulfurization[J]. *Petrochem Technol*, 2014, **6**(43): 625-630.)
- [37] 彭安忠, 周林, 居沈贵, 韩微微, 姜亦超, 陈敬文. 碱土金属元素 Mg 对 $\text{Cu}^+ \cdot 13\text{X}$ 分子筛吸附脱硫性能的影响[J]. *高校化学工程学报*, 2014, **28**(1): 184-189.
(PENG An-zhong, ZHOU Lin, JU Shen-gui, HAN Wei-wei, JIANG Yi-chao, CHEN Jing-wen. Effect of alkaline earth metal element Mg on adsorption desulfurization performance of $\text{Cu}^+ \cdot 13\text{X}$ molecular sieve[J]. *J Chem Eng Chin Univ*, 2014, **28**(1): 184-189.)