

# 球形聚合物刷对卟啉镍的脱除规律研究

蔡丽军<sup>1</sup>, 沈凯莉<sup>1</sup>, 许军<sup>1\*</sup>, 任满年<sup>2</sup>, 曹发海<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学, 大型工业反应器工程教育部工程研究中心, 上海 200237;

2. 中国石化洛阳分公司, 河南 洛阳 471012)

**摘要:**以八乙基镍卟啉(OEP-Ni)为模型物,探究聚乙烯咪唑刷(PVIm@SiO<sub>2</sub>)、聚乙烯吡咯烷酮刷(PVP@SiO<sub>2</sub>)和聚丙烯酸刷(PAA@SiO<sub>2</sub>)对OEP-Ni的脱除差异性。结果表明,当脱镍温度为110℃、时间为3 h、脱镍剂质量分数为6 000 μg/g时,PVIm@SiO<sub>2</sub>、PVP@SiO<sub>2</sub>和PAA@SiO<sub>2</sub>对OEP-Ni的脱除率分别为28.9%、15.7%和9.8%;同时,3种聚合物刷对模拟原油的脱除率分别为9.9%、6.8%和5.8%。DFT计算结果表明,3种单体对镍的螯合能力为乙烯咪唑(VIm)>乙烯吡咯烷酮(VP)>丙烯酸(AA),与聚合物刷对OEP-Ni的脱除效果一致。以四苯基镍卟啉(TPP-Ni)为模型物,研究PVIm@SiO<sub>2</sub>、PAA@SiO<sub>2</sub>和5%醋酸溶液对TPP-Ni的脱除效果,结果表明,PVIm@SiO<sub>2</sub>和PAA@SiO<sub>2</sub>对TPP-Ni的脱除率分别为7.6%和9.3%,而5%醋酸溶液脱镍率仅为1.6%,因此,聚合物刷是一种比传统小分子酸更有前景的脱金属剂。

**关键词:**脱镍;卟啉镍;聚合物刷;模拟油

**中图分类号:**TE624

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)03-0128-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.03.026

## Study on removal of nickel porphyrin by spherical polymer brush

CAI Li-jun<sup>1</sup>, SHEN Kai-li<sup>1</sup>, XU Jun<sup>1\*</sup>, REN Man-nian<sup>2</sup>, CAO Fa-hai<sup>1</sup>

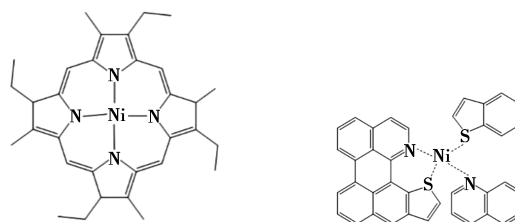
(1. Large Industrial Reactor Engineering Research Center of the Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Sinopec Luoyang Petrochemical Company, Luoyang 471012, China)

**Abstract:** Taking octaethyl nickel porphyrin (OEP-Ni) as a model compound, the differences in the removal of OEP-Ni by polyvinyl imidazole brushes (PVIm@SiO<sub>2</sub>), polyvinylpyrrolidone brushes (PVP@SiO<sub>2</sub>) and polyacrylic acid brushes (PAA@SiO<sub>2</sub>) respectively are explored. The results show that the removal rates of nickel by PVIm@SiO<sub>2</sub>, PVP@SiO<sub>2</sub> and PAA@SiO<sub>2</sub> reach 28.9%, 15.7% and 9.8%, respectively when the temperature is at 110℃, the removal process spends 3 h, and the mass fraction of polymer brush is 6,000 μg·g<sup>-1</sup>. It is also found that the removal rates of these three polymer brushes to the simulated crude oil reach 9.9%, 6.8% and 5.8%, respectively. In addition, DFT calculation results show that among three monomers, vinylimidazole (VIm) has the largest chelating ability to nickel, vinylpyrrolidone (VP) comes next and acrylic acid (AA) has the smallest one, which are consistent with the removal effect of polymer brushes on OEP-Ni. Taking tetraphenyl nickel porphyrin (TPP-Ni) as a model compound, its removal effects by PVIm@SiO<sub>2</sub>, PAA@SiO<sub>2</sub> and 5% acetic acid solution are studied. It is shown that the removal rates of TPP-Ni by PVIm@SiO<sub>2</sub>, PAA@SiO<sub>2</sub> and 5% acetic acid solution reach 7.6%, 9.3% and 1.6%, respectively. It is verified that polymer brush is a more promising de-metalizing agent than traditional small molecule acids.

**Key words:** nickel removal; nickel porphyrin; polymer brushes; simulated oil

原油中的镍虽以微量形式存在,但会造成催化裂化、加氢裂化等装置的催化剂中毒失活,降低产品质量。如何高效脱除原油中的镍,成为学术界关注的热点问题<sup>[1-3]</sup>。原油中Ca、Mg、Fe等金属主要以无机盐或环烷酸盐形式存在,通常可用电脱盐工艺脱除。而镍主要以油溶性卟啉形式存在(如图1所示)<sup>[4-5]</sup>,易与胶质、沥青质形成稳定的π-π缔合体系,难以通过电脱盐工艺有效脱除。

现有的脱镍方法如加氢法、酸抽提法等均存在工艺复杂、成本高等问题<sup>[6-7]</sup>。螯合分离法因无需添加设备、不改变现有工艺流程等优点而成为研究的热点<sup>[8]</sup>。研究人员曾通过改变工艺条件<sup>[9-10]</sup>,考



(a) 镍的卟啉结构

(b) 镍的非卟啉结构

图1 原油中镍的卟啉结构和非卟啉结构

察脱金属剂对不同原料油中卟啉镍的脱除情况,但脱除率始终存在饱和上限的问题,这归因于脱金属剂对不同卟啉镍的脱除存在差异性。

为了探究脱金属剂对卟啉镍的脱除差异,人们

收稿日期:2021-03-26;修回日期:2022-01-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21878098)

作者简介:蔡丽军(1996-),女,硕士研究生,主要从事化学工程与工艺方面的研究,19946260787@163.com;许军(1978-),男,博士,副教授,主要从事石油纯化与加工方面的研究,通讯联系人,xujun@ecust.edu.cn。

做了大量的工作。楚喜丽等<sup>[11]</sup>以卟啉镍为模型化合物,考察了不同类型脱金属剂对卟啉镍的脱除效果。结果发现,一般有机酸或无机酸类化合物不与卟啉镍反应,而聚合酸的盐类复合物可与卟啉镍发生配位螯合作用,表现出良好的脱镍效果。雷云秋<sup>[12]</sup>以金属卟啉模型化合物为研究对象,考察了脱金属剂MDM-H对不同模型化合物的脱除效果。结果表明,四苯基卟啉比八乙基卟啉更难脱除。孟杨<sup>[13]</sup>利用自制四苯基镍卟啉为模型物,考察了单一组分和复配型脱金属剂的最佳脱镍条件,并将筛选出的脱金属剂用于原油脱镍实验。结果表明,脱金属剂对原油的脱镍率远低于模型油。

本课题组前期研究发现,PVIm@SiO<sub>2</sub>、PVP@SiO<sub>2</sub>和PAA@SiO<sub>2</sub>对某原油的脱除规律为PVIm@SiO<sub>2</sub>>PVP@SiO<sub>2</sub>>PAA@SiO<sub>2</sub><sup>[14-16]</sup>,其中,PVP@SiO<sub>2</sub>对镍具有选择性,PVIm@SiO<sub>2</sub>对镍具有较高的吸附容量。但由于原油中存在多种有机镍,其中部分有机镍比较容易脱除,但是八乙基镍卟啉(OEP-Ni)和四苯基镍卟啉(TPP-Ni)结构(如图2所示)的有机镍难以脱除。尤其是后者目前未见同类报道。因此,笔者选取OEP-Ni和TPP-Ni作为模型物,采用常规加热强化脱金属的方法研究聚合物刷对模型油的脱镍效果,进而深入分析聚合物刷对不同卟啉结构有机镍的脱除规律性。

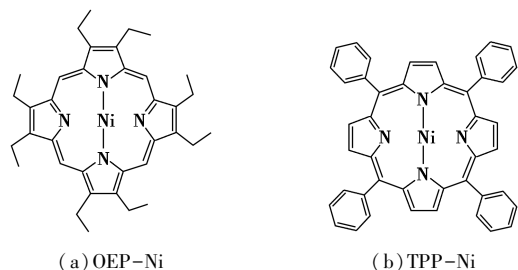


图2 镍的模型化合物

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

八乙基镍卟啉(OEP-Ni),上海百灵威科技有限公司生产;四苯基镍卟啉(TPP-Ni),上海笛柏化学品技术有限公司生产;四氢萘(AR,97%),上海阿拉丁试剂有限公司生产;脱镍剂PVIm@SiO<sub>2</sub>、PVP@SiO<sub>2</sub>和PAA@SiO<sub>2</sub>,自制。

### 1.2 模型油脱镍实验

#### 1.2.1 模型油的配制

将一定质量的OEP-Ni加入四氢萘中,超声波辅助溶解6h后,加热至130℃,搅拌条件下溶解12h,配成含OEP-Ni为30 μg/mL的模型油。

#### 1.2.2 脱镍实验

取50 mL模型油于250 mL三口烧瓶中搅拌,加热回流。加入一定量的脱镍剂和水,升温至所需温度并维持一定时间。结束后冷却静置12 h,待体系稳定后取少量上层溶液,用于检测。

### 1.3 模拟原油脱镍实验

#### 1.3.1 模拟原油的配制

将溶有OEP-Ni的四氢萘溶液加入至一定量的辽河原油中,利用高速剪切机剪切20 min,确保混合均匀,静置一夜,配成含OEP-Ni为100 μg/mL的模拟原油。

#### 1.3.2 脱镍实验

将模拟原油在90℃下预热30 min,加入一定量的水、脱镍剂和破乳剂,并以8 000 r/min转速剪切2 min形成稳定水/油乳液。然后,将上述乳液迅速转移至电极管中进行电脱盐(YS-3型)。操作条件:130℃恒温10 min,低电场(500 V/cm)脱盐20 min,高电场(1 300 V/cm)脱盐10 min,沉降60 min。

电脱盐工艺结束后,取3 g原油进行焙烧、灰化、酸化和定容。溶液中的镍质量分数通过等离子体发射光谱仪(ICP)测定。

### 1.4 金属卟啉的分析方法

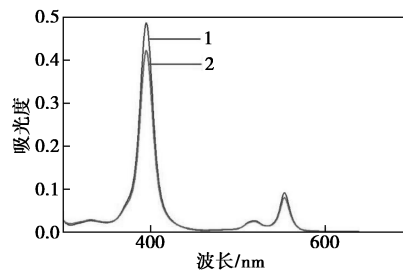
金属卟啉在波长300~700 nm有特征紫外吸收峰<sup>[17-18]</sup>。脱镍实验前后,分别取200 μL模型油稀释至10 mL,配成空白和脱镍后待测样品。利用TU-1810型紫外-可见分光光度计测定样品中的镍浓度。扫描波长范围为800~200 nm,狭缝宽度为2.0 nm,石英比色皿内径为1 cm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 八乙基镍卟啉脱镍效果的评价方法

#### 2.1.1 定性方法

取50 mL质量浓度为30 μg/mL OEP-Ni模型油,加入6 000 μg/g的脱镍剂和5 g去离子水,加热3 h,上层溶液的紫外光谱如图3所示。



1—脱金属前;2—脱金属后

图3 OEP-Ni脱金属前后四氢萘相紫外-可见光谱图

从图 3 可知,脱镍前后,模型油在 395、520 nm 和 553 nm 处均有 OEP-Ni 的特征吸收峰,因此可判断存在 OEP-Ni。

### 2.1.2 定量计算方法

由朗伯比尔定律可知,吸光度与溶质质量浓度成正比。因此,卟啉镍的吸收峰强度随其相对质量浓度的增高而增强。因此,可根据吸光度大小定量计算卟啉镍中镍的脱除率。向 25  $\mu\text{g/g}$  的 OEP-Ni 标准溶液中逐渐加入溶剂,根据卟啉镍质量浓度与其在 395 nm 处的吸光度的对应关系绘制吸光度随质量浓度变化曲线,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,OEP-Ni 的质量浓度与 395 nm 处紫外吸收峰的强度基本成线性关系。

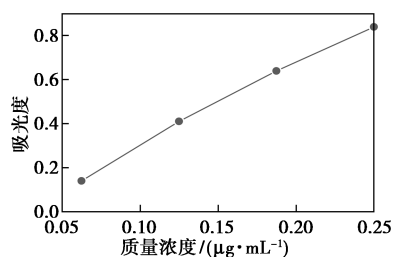


图 4 OEP-Ni 质量浓度与吸光度变化曲线

### 2.2 不同类型脱镍剂对八乙基镍卟啉脱除率的影响

通过平行实验探究了脱镍温度、时间和脱镍剂质量分数对 PVIm@SiO<sub>2</sub> 脱镍率的影响,实验结果表明,当脱镍温度为 110℃、时间为 3 h 和脱镍剂质量分数为 6 000  $\mu\text{g/g}$  时,PVIm@SiO<sub>2</sub> 脱镍率达到 28.9%。因此,在相同的脱镍条件下,研究了不同类型聚合物刷对 OEP-Ni 脱除效果的影响,结果如表 1 所示。从表 1 中可知,PVIm@SiO<sub>2</sub> 的脱镍率最高,达到了 28.9%,而 PVP@SiO<sub>2</sub> 和 PAA@SiO<sub>2</sub> 的脱镍率分别为 15.7% 和 9.8%。PVIm@SiO<sub>2</sub> 和 PVP@SiO<sub>2</sub> 利用聚合物刷层的杂环基团和镍之间形成配位键,即通过螯合作用进行脱镍。而 PAA@SiO<sub>2</sub> 可通过羧基的配位和库伦作用力 2 种方式进行脱镍。但是,这 2 种作用力并没有提升 PAA@SiO<sub>2</sub> 的脱镍率。此外,3 种聚合物刷与金属镍螯合的有效配体分别为咪唑、吡咯烷酮和羧基,由于环状配体咪唑和吡咯烷酮的螯合能力远强于羧基,且与 OEP-Ni 的空间位阻效应较小,因此,可以有效地和 OEP-Ni 进行配位螯合,将金属镍从卟啉环中竞争出来,形成稳定的水溶性化合物,后续通过离心、沉降实现油水分离。对于 PVIm@SiO<sub>2</sub> 和 PVP@SiO<sub>2</sub>,二者的有效配体分别通过 N、O 和 Ni 进行配位,由于吡咯

烷酮环中氮原子和氧原子存在一定的空间位阻,影响 O 与 Ni 之间的配位过程,从而导致其吸附性能低于 PVIm@SiO<sub>2</sub>。此外,聚合物刷中含有的有效官能团密度越高,其螯合吸附能力越强。因此,三者聚合物刷对 OEP-Ni 的脱除效果为:PVIm@SiO<sub>2</sub>>PVP@SiO<sub>2</sub>>PAA@SiO<sub>2</sub>。

表 1 不同类型聚合物刷对 OEP-Ni 脱除率的影响

脱镍剂	PVIm@SiO <sub>2</sub>	PVP@SiO <sub>2</sub>	PAA@SiO <sub>2</sub>
脱镍率/%	28.9	15.7	9.8

### 2.3 聚合物刷结构对模拟原油脱镍影响规律

PVIm@SiO<sub>2</sub>、PVP@SiO<sub>2</sub> 和 PAA@SiO<sub>2</sub> 对模拟原油脱镍率的影响如表 2 所示。由表 2 中可以看出,3 种聚合物刷对模拟原油中镍的脱除效果仍符合 PVIm@SiO<sub>2</sub>>PVP@SiO<sub>2</sub>>PAA@SiO<sub>2</sub> 的规律。模拟原油的脱镍效果与模型油规律一致,验证了不同结构聚合物刷对 OEP-Ni 的脱镍差异性。

表 2 不同类型聚合物刷对模拟原油脱镍率的影响

脱镍剂	PVIm@SiO <sub>2</sub>	PVP@SiO <sub>2</sub>	PAA@SiO <sub>2</sub>
脱镍率/%	9.9	6.8	5.8

### 2.4 密度泛函理论计算(DFT)

为了在分子尺度上研究聚合物刷对金属镍的吸附容量和选择性,根据密度泛函理论(DFT)建立了乙基咪唑(VIm)、乙基吡咯烷酮(VP)、丙烯酸(AA)分别和镍的配合物模型<sup>[19-20]</sup>,如图 5 所示。其中,配体数目均为 1。

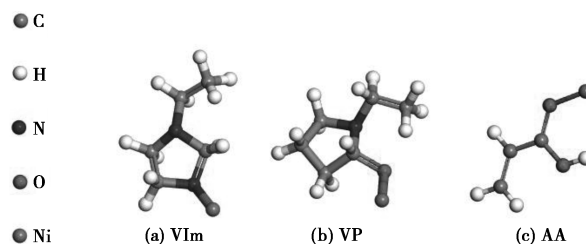


图 5 单个配体与金属镍的 DFT 模型

结合能的计算式为:

$$E_{\text{bind}} = E_{\text{total}} - (nE_{\text{functional}} + E_{\text{metal}}) \quad (1)$$

其中: $E_{\text{bind}}$ 为配合物的结合能; $E_{\text{total}}$ 为配合物所具有的能量; $E_{\text{functional}}$ 为单个配体所具有的能量; $E_{\text{metal}}$ 为金属离子所具有的能量; $n$ 为参与配位的官能团数量。

根据式(1)计算出配体与镍配合物的结合能,结果如表 3 所示。结合能的绝对值越大,其对应的配合物稳定性越高。由表 3 中可以看出,3 种配体对镍的螯合能力大小顺序为:VIm>VP>AA。因此,根据模拟计算,从理论上得出聚合物刷对镍卟啉的

脱除效果依次为:PVIm@ SiO<sub>2</sub>>PVP@ SiO<sub>2</sub>>PAA@ SiO<sub>2</sub>。

表3 配体与金属镍形成配合物的结合能

配体	$E_{Ni}+E_{functional}/$	$E_{total}/$	$E_{bind}/$	$E_{total}/$
	Ha	Ha	Ha	(kJ·mol <sup>-1</sup> )
乙烯基咪唑	-1811.391	-1811.456	-0.064	-168.983
乙烯基吡咯烷酮	-1872.861	-1872.924	-0.063	-166.681
丙烯酸	-1775.029	-1775.088	-0.058	-152.901

模型油实验、模拟原油实验和模拟计算均显示3种聚合物刷对OEP-Ni的脱除效果满足PVIm@ SiO<sub>2</sub>>PVP@ SiO<sub>2</sub>>PAA@ SiO<sub>2</sub>的规律,PVIm@ SiO<sub>2</sub>对于OEP-Ni的脱除效果最好。

### 2.5 不同模型化合物对脱镍率的影响

选取PVIm@ SiO<sub>2</sub>、PAA@ SiO<sub>2</sub>和5%醋酸溶液作为脱镍剂,考察其对TPP-Ni的脱除效果。

#### 2.5.1 吸光度-质量浓度标准曲线

向10 μg/g的TPP-Ni标准溶液中加入溶剂稀释,测定质量浓度与其在416 nm处的吸光度对应关系,并绘制吸光度随质量浓度变化曲线,结果如图6所示。

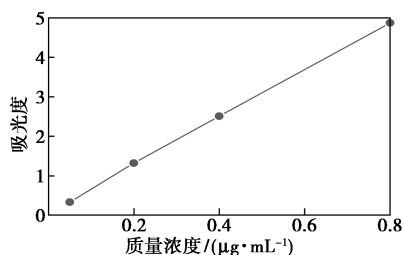


图6 TPP-Ni质量浓度与吸光度变化曲线

#### 2.5.2 聚合物刷结构对四苯基镍卟啉的脱除影响规律

不同类型聚合物刷对TPP-Ni的脱除效果如表4所示。从表4中可知,PVIm@ SiO<sub>2</sub>和PAA@ SiO<sub>2</sub>对TPP-Ni的脱除率远高于5%醋酸溶液。这是因为核壳结构聚合物刷具有Donnan效应,即越接近二氧化硅核部,刷层中的咪唑或羧基基团的密度越高,配位能力越强。而酸性脱镍剂仅靠自身的质子不足以竞争出TPP-Ni中的镍。PVIm@ SiO<sub>2</sub>和PAA@ SiO<sub>2</sub>的具体脱镍原理如图7所示,由于四苯基镍卟啉环上连有4个苯环,具有较强的共轭效应,化学性质非常稳定。因此,PVIm@ SiO<sub>2</sub>利用自身咪唑环进行配位螯合时,由于咪唑环与四苯基镍卟啉间存在较大的空间位阻效应,使得配位效率大为降低。而PAA@ SiO<sub>2</sub>中的羧基配体空间位阻较小,且在脱镍过程中,可通过静电作用将TPP-Ni吸引至油水界

面,在配位和库仑力的协同作用下竞争出镍。因此,对于TPP-Ni,PAA@ SiO<sub>2</sub>的脱镍率高于PVIm@ SiO<sub>2</sub>。

表4 不同类型脱镍剂对TPP-Ni脱除率的影响

脱镍剂	PVIm@ SiO <sub>2</sub>	PAA@ SiO <sub>2</sub>	5%醋酸
脱镍率/%	7.6	9.3	1.6

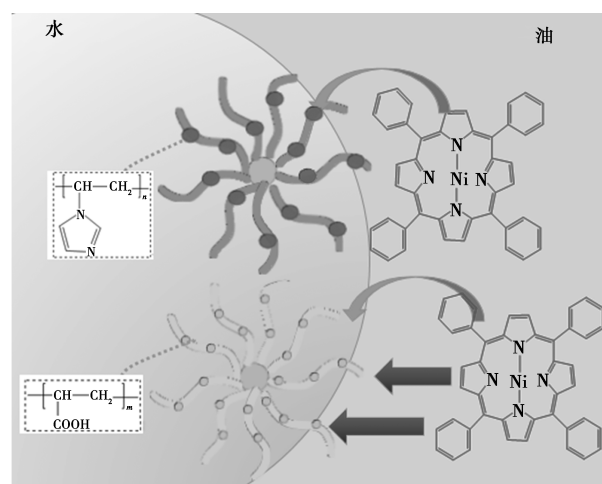


图7 PVIm@ SiO<sub>2</sub>和PAA@ SiO<sub>2</sub>的脱镍过程示意图

通过计算,OEP-Ni和TPP-Ni的结合能如表5所示。由表5中可以看出,TPP-Ni的结合能绝对值大于OEP-Ni的结合能绝对值,说明TPP-Ni的化学性质非常稳定,脱除TPP-Ni较为困难。

表5 有机物与金属镍形成配合物的结合能

有机物	$E_{Ni}+E_{functional}/$	$E_{total}/$	$E_{bind}/$	$E_{total}/$
	Ha	Ha	Ha	(kJ·mol <sup>-1</sup> )
八乙基卟啉	-3124.977	-3125.975	-0.198	-519.171
四苯基卟啉	-3419.944	-3420.164	-0.220	-578.506

## 3 结论

(1)当脱镍温度为110℃、时间为3h和脱镍剂质量分数为6000 μg/g时,PVIm@ SiO<sub>2</sub>、PVP@ SiO<sub>2</sub>和PAA@ SiO<sub>2</sub>对模型油中OEP-Ni的脱除率分别为28.9%、15.7%和9.8%,PVIm@ SiO<sub>2</sub>对OEP-Ni的脱除率最高。

(2)PVIm@ SiO<sub>2</sub>、PVP@ SiO<sub>2</sub>和PAA@ SiO<sub>2</sub>对模拟原油中OEP-Ni的脱除效果规律为:PVIm@ SiO<sub>2</sub>>PVP@ SiO<sub>2</sub>>PAA@ SiO<sub>2</sub>。此外,DFT计算结果显示,3种单体对镍的螯合能力同样符合VIIm>VP>AA的规律,从理论上验证了聚合物刷的脱镍规律。模型油和模拟原油脱镍实验进一步从实验上验证了上述脱镍规律。

(3) 相同条件下, PVIm@ SiO<sub>2</sub>、PAA@ SiO<sub>2</sub> 和 5% 醋酸溶液对模型油中 TPP-Ni 的脱除率分别为 7.6%、9.3% 和 1.6%。基于聚合物刷的结构特性和 Donnan 效应, PVIm@ SiO<sub>2</sub> 和 PAA@ SiO<sub>2</sub> 对 TPP-Ni 的脱除率远高于酸性脱镍剂。但由于 TPP-Ni 自身结构的共轭效应及其与配体间的空间位阻效应, 使得 PVIm@ SiO<sub>2</sub> 的脱镍率低于 PAA@ SiO<sub>2</sub>。此外, 通过比较 OEP-Ni 和 TPP-Ni 的结合能可知, TPP-Ni 的化学性质更为稳定, 脱除较为困难。

### 参考文献

- [1] Ashtai M, Bayat M, Sattarin M. Investigation on asphaltene and heavy metal removal from crude oil using a thermal effect [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(1): 300-306.
- [2] Chen F, Zhu Q, Xu Z, *et al.* Metal porphyrin adsorption onto asphaltene in pentane solution: A comparison between vanadyl and nickel etioporphyrins [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 3592-3601.
- [3] Dechaine G P, Gray M R. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(5): 2795-2808.
- [4] Js R P, C B T, M H R, *et al.* Comprehensive petroporphyrin identification in crude oils using highly selective electron transfer reactions in MALDI-FTICR-MS [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(5): 3899-3907.
- [5] Acevedo D, D'ella Camacho L F, Moncada J, *et al.* Electrochemically assisted demetallisation of model metalloporphyrins and crude oil porphyrinic extracts in emulsified media, by using active permeated atomic hydrogen [J]. *Fuel Guildford*, 2012, 92(1): 264-270.
- [6] Ma S, Cai Z, Zhou Y, *et al.* Synthesis of acrylic acid-allylpolylethoxy amino carboxylate copolymer and its application for removing calcium from crude oil [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(29): 24786-24791.
- [7] Ali M F, Abbas S. A review of methods for the demetallization of residual fuel oils [J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(7): 573-584.
- [8] Zhang Y, Bian T, Zhang Y, *et al.* Chelation resin efficient removal of Cu(II), Cr(III), Ni(II) in electroplating wastewater (Article) [J]. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2018, 26(11): 765-776.
- [9] Wang S, Yang J, Xu X, *et al.* Influence of the microwave method on vanadium removal in crude oil [J]. *Petroleum Science & Technology*, 2009, 27(4): 368-378.
- [10] He X. A review on hazards of nickel and vanadium in crude oil and removal technologies [J]. *Shiyou Huagong Fushi Yu Fanghu*, 2012, 29(4): 1-4.
- [11] 楚喜丽, 沈明欢, 李本高. 脱金属剂对吡啶镍、吡啶钒模型油脱金属效果及规律的研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2010, (9): 19-22.
- [12] 雷云秋. 镍钒吡啶化合物脱金属研究 [D]. 北京: 中国石油大学, 2016.
- [13] 孟杨. 重油中镍化合物的合成及脱金属助剂研究 [D]. 华东: 中国石油大学, 2013.
- [14] Xu J, Chen L, Geng T, *et al.* Spherical polymer brushes bearing imidazole groups as novel nickel remover for crude oil [J]. *Fuel*, 2018, 226: 47-53.
- [15] Geng T, Chen H, Xu J, *et al.* Removal of nicks from crude oil to water by two micro-sized core-shell particles bearing poly(N-vinyl pyrrolidone) [J]. *Fuel*, 2019, 245: 181-187.
- [16] 陈丽妹. 带有咪唑基的球形聚合物刷的合成及其应用于原油脱镍的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2018.
- [17] Milordov D V, Usmanova G S, Yakubov M R, *et al.* Comparative analysis of extractive methods of porphyrin separation from heavy oil asphatenes [J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2013, 49(3): 232-238.
- [18] Banda-Cruza E E, Padrón-Ortega S I, Gallardo-Rivasa N V, *et al.* Crude oil UV spectroscopy and light scattering characterization [J]. *Petroleum Science and Technology*, 2016, 34(8): 732-738.
- [19] Holland J P, Vasdev N. Charting the mechanism and reactivity of zirconium oxalate with hydroxamate ligands using density functional theory: Implications in new chelate design [J]. *Dalton transactions (Cambridge, England; 2003)*, 2014, 43(26): 9872-9884.
- [20] Wang X Q, Li S Y, Zhao L, *et al.* A DFT and TD-DFT study on electronic structures and UV-spectra properties of octaethylporphyrin with different central metals (Ni, V, Cu, Co) [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(2): 532-540. ■
- [13] Lu Q, Zhang Y J, Hu H Y, *et al.* In situ synthesis of a stable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Cellulose nanocomposite for efficient catalytic degradation of methylene blue [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(2): 275.
- [14] Hu H Y, Zhang Y J, Liu X P, *et al.* Structural changes and enhanced accessibility of natural cellulose pretreated by mechanical activation [J]. *Polymer Bulletin*, 2014, 71(2): 453-464.
- [15] Li K, Zhao Y, Janik M J, *et al.* Facile preparation of magnetic mesoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C/Cu composites as high performance Fenton-like catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 396: 1383-1392.
- [16] Ren B, Miao J, Xu Y, *et al.* A grape-like N-doped carbon/CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst in methylene blue degradation [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240: 118143.
- [17] Zhao Y, Song M, Cao Q, *et al.* The superoxide radicals' production via persulfate activated with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ Biochar composites to promote the redox pairs cycling for efficient degradation of o-nitrochlorobenzene in soil [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 122887.
- [18] Jiang B, Lu Z, Liu F, *et al.* Inhibiting 1,3-dinitrobenzene formation in Fenton oxidation of nitrobenzene through a controllable reductive pretreatment with zero-valent iron [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174(1): 258-265.
- [19] 左小梅. 超声波—光芬顿联合降解硝基苯的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2014.
- [20] Duan H, Liu Y, Yin X, *et al.* Degradation of nitrobenzene by Fenton-like reaction in a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/schwertmannite system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 873-879.
- [21] 殷炜昭. 零价铁及其与微生物协同体系修复硝基苯污染地下水 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [22] Sun Y, Yang Z, Tian P, *et al.* Oxidative degradation of nitrobenzene by a Fenton-like reaction with Fe-Cu bimetallic catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 1-10.
- [23] Sun Liang, Song Haiou, Li Qiang, *et al.* Fe/Cu bimetallic catalysis for reductive degradation of nitrobenzene under oxic conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 366-374. ■

(上接第 127 页)