

纳米片状钼酸铋的制备及其催化氧化脱硫性能研究

林程涛¹, 陈 婵¹, 林 海², 单书峰¹, 曾兴业^{1*}

(1. 广东石油化工学院, 劣质油加工广东省高校重点实验室, 广东 茂名 525000;

2. 湛江海关技术中心, 广东 湛江 524022)

摘要:通过水热-退火法和溶剂热-退火法制备了 4 种钼酸铋样品, 采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、X-射线衍射 (XRD)、电子扫描显微图像 (SEM)、能量色散光谱 (EDS) 和 N_2 等温吸附-脱附等分析方法对其结构组成、表面形貌和比表面积进行了表征。在不同反应温度、催化剂 (钼酸铋) 用量、萃取剂 (乙腈) 用量、氧化剂 (H_2O_2) 用量、硫含量等条件下进行模拟油脱硫性能测试。结果表明, 制备的钼酸铋均为纳米片状结构, 水热-退火法制备的钼酸铋具有最佳脱硫性能; 在反应温度为 $60^\circ C$ 、钼酸铋为 0.025 g、乙腈为 5 mL、 H_2O_2 为 0.12 mL、反应时间为 75 min 时, 对硫含量为 500、800、1 100 和 1 500 mg/L 的二苯并噻吩模拟油的脱硫率均可达 99.2% 以上。动力学分析表明, 当反应温度在 $40\sim 60^\circ C$ 时, 拟合的反应速率方程线性关系良好 ($R^2 > 0.99$), 推算得到的反应表观活化能为 30.82 kJ/mol。

关键词:钼酸铋; 水热-退火法; 油品脱硫; 二苯并噻吩

中图分类号: TE65

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0228-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.045

Preparation of bismuth molybdate nano flake and study on its catalytic oxidative desulfurization performance

LIN Cheng-tao¹, CHEN Chan¹, LIN Hai², SHAN Shu-feng¹, ZENG Xing-ye^{1*}

(1. Key Laboratory of Inferior Crude Oil Processing of Guangdong Provincial Higher Education Institutes,

Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China;

2. Technology Center, Zhanjiang Customs, Zhanjiang 524022, China)

Abstract: Four kinds of bismuth molybdate samples are prepared through hydrothermal-annealing method and solvothermal-annealing method, respectively. The structural composition, surface morphology and specific surface area of samples are characterized by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and N_2 isotherm adsorption-desorption analysis methods. The performance of prepared bismuth molybdate samples for desulfurization of oil products are tested under different reaction temperature, catalyst (bismuth molybdate) dosage, extractant (acetonitrile) dosage, oxidant (H_2O_2) dosage and sulfur content. The results suggest that the prepared bismuth molybdate has a nano-flake structure. The sample prepared by hydrothermal-annealing method exhibits the best desulfurization performance. The optimal reaction conditions are as follows: the temperature is at $60^\circ C$, bismuth molybdate dosage is 0.025 g, acetonitrile dosage is 5 mL, H_2O_2 dosage is 0.12 mL, and reaction lasts for 75 min. The desulfurization rates exceed 99.2% for dibenzothiophene model oil which contains 500, 800, 1 100, and 1 500 $mg \cdot L^{-1}$ of sulfur. It is indicated through kinetic analysis that the fitted reaction rate equation has a good linear relationship ($R^2 > 0.99$) as the reaction temperature is between $40^\circ C$ and $60^\circ C$. The calculated apparent activation energy of the reaction is 30.82 $kJ \cdot mol^{-1}$.

Key words: bismuth molybdate; hydrothermal-annealing method; desulfurization of oil products; dibenzothiophene

油品中的含硫化合物通过燃烧转化为硫氧化物排至大气中, 引起酸雨、雾霾等环境问题, 对人类健康存在潜在威胁。为减少硫化物的排放, 遏制其对环境的破坏, 各国对油品含硫量的标准日益严格。2021 年, 我国在全国范围内实施第六阶段国家机动

车排放标准 (汽、柴油硫含量不超过 10 mg/kg), 油品的深度脱硫技术受到广泛关注。当前炼化厂大都采用催化加氢脱硫技术脱除硫醚、硫醇、二硫醚等硫化物^[1], 工艺能耗大、成本高, 且对油品硫化物中占主导的噻吩类化合物脱除效果不佳。噻吩类化合物

收稿日期: 2022-02-18; 修回日期: 2022-04-13

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金 (2020A1515110729, 2021A1515010278); 广东省普通高校特色创新项目 (2018KTSCX149); 青年创新人才项目 (2018KQNCX158); 广东石油化工学院博士启动项目 (2020bs002); 海关总署科技计划项目 (2020HK246)

作者简介: 林程涛 (1995-), 男, 本科, 助理实验师, 研究方向为催化剂制备及油品脱硫, linct@gdupt.edu.cn; 曾兴业 (1982-), 男, 博士, 高级实验师, 研究方向为石油产品的清洁化利用和乙烯裂解, 通讯联系人, zengxingye@gdupt.edu.cn。

占柴油中总硫化物的80%以上,占催化裂化汽油中总硫化物的90%以上^[2]。而氧化脱硫则可以解决这一难题,将一个或两个氧原子连接到难溶于极性溶剂的噻吩类化合物的硫原子上,增大其偶极矩,使其易溶于极性溶剂从而被有效脱除^[3]。同时,氧化脱硫使用的氧化剂仅为 H_2O_2 ,成本低、环境友好、原子效率高^[4],是一种有发展前景的深度脱硫技术。

氧化脱硫技术的核心是高效催化剂的制备,当前研究致力于寻找高性能、低污染和可循环的氧化脱硫催化剂,以进一步提升催化氧化脱硫的效率。钼酸铋(BMO)具有独特的晶体结构和电子结构,在可见光区有较陡峭的能带吸收边^[5],因此常用作光催化剂,如光催化分解水中的亚甲基蓝^[6]、阿特拉津^[7]和罗丹明B^[8]等有机污染物,其具有催化活性高、反应快、无二次污染的优点。然而在油品氧化脱硫催化剂领域仅有零星报道,如邢鹏飞等^[9]报道了BMO在离子液体中深度氧化脱硫的研究。因此,继续开展BMO在此方面的探索可为开发新型高效的氧化脱硫催化剂提供参考。

1 实验部分

1.1 实验试剂

主要试剂为 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ 、NaOH、 HNO_3 、无水乙醇、苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)、4-甲基二苯并噻吩(4-MDBT)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)、正癸烷、十四烷、乙腈和30% H_2O_2 ,均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。稀 HNO_3 和1 mol/L NaOH溶液为实验配制,去离子水为实验室自制。

1.2 BMO的制备

1.2.1 水热法和水热-退火法

取2 mmol $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶于20 mL 1 mol/L的稀 HNO_3 中;取0.173 g $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}] \cdot 4H_2O$ 溶解于40 mL去离子水中。将 $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 溶液在超声环境下缓慢滴入 $Bi(NO_3)_3$ 溶液中,强烈搅拌30 min,用1 mol/L NaOH溶液调节pH至8.6左右,然后转移至聚四氟乙烯内衬反应釜中,在160℃下水热反应12 h^[10]。取出后通过离心机将沉淀分离,将沉淀用去离子水洗3次、无水乙醇洗1次。置于120℃烘箱中干燥12 h,取出研磨后继续在80℃干燥3~5 h,得到样品记为BMO-1。水热-退火法的操作为:取适量BMO-1样品置于坩埚中,随后将坩埚转入马弗炉中,在500℃下焙烧2 h,样品记为ABMO-1。

1.2.2 溶剂热法和溶剂热-退火法

将 $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶于40 mL乙二醇中^[11],后续步骤同1.2.1,得到的样品记为BMO-2。溶剂热-退火法的操作为:取适量BMO-2样品置于坩埚中,随后将坩埚转入马弗炉中,在500℃下焙烧2 h,样品记为ABMO-2。

1.3 样品的表征

采用赛默飞世尔科技有限公司 Nicolet iS50 型红外光谱仪在400~4 000 cm^{-1} 波数范围内确定样品的官能团,KBr压片;采用日本理学株式会社的ULTIMAIV-258EX型X射线衍射仪进行物相分析,X射线衍射仪的管电压为40 kV,管电流为40 mA, 2θ 的扫描角度在5°~80°范围,扫描模式为 $2\theta/\theta$,扫描速度为10(°)/min,步长为0.02°;采用日立Regulus 8220场发射扫描电子显微镜对样品进行表面形貌表征,加速电压为5 kV;采用德国布鲁克纳米有限公司XFlash6160能谱仪进行能谱分析;采用麦克ASAP 2460自动快速比表面积与孔隙度分析仪进行比表面积和孔径分析。

1.4 脱硫性能评价

1.4.1 模拟油的配制

选择DBT为模型硫化物,以正癸烷为溶剂和十四烷为内标物配制含硫模拟油。具体操作为:取10 mL十四烷于烧杯中,加入1.439 5 g DBT,将该溶液转移至500 mL容量瓶中,用正癸烷定容至刻度线,得到硫含量为500 mg/L的模拟油。采用相同方法配制了其他硫化物(BT、4-MDBT和4,6-DMDBT)的模拟油。

1.4.2 脱硫测试

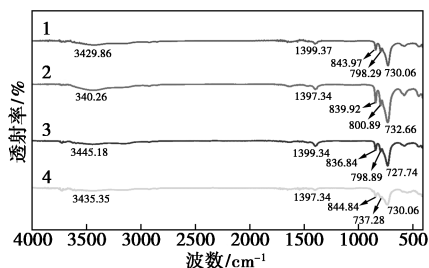
取BMO样品,以乙腈为萃取剂、30% H_2O_2 为氧化剂,分别在不同的反应温度、催化剂用量、萃取剂用量、氧化剂用量、硫含量和不同硫化物等条件下对模拟油进行脱硫测试。例如:取模拟油10 mL,加入5 mL乙腈(剂油比1:2),反应温度为60℃下,加入0.025 g BMO样品进行脱硫测试。 H_2O_2 以氧硫比8:1的比例分4步加入(每次0.03 mL),每15 min一次。在第一次加入 H_2O_2 后的第5、15、30、45、60和75 min取样,用气相色谱仪进行硫含量测定,根据模拟油的硫含量计算脱硫率。

2 表征结果

2.1 FT-IR

对BMO-1、BMO-2、ABMO-1和ABMO-2样品

进行 FT-IR 分析,见图 1。由图 1 可知,在 850~700 cm^{-1} 处出现 3 个 BMO 的特征吸收峰,其中,730 cm^{-1} 附近的是 Mo—O 键的不对称拉伸振动峰^[12],而 844~798 cm^{-1} 的两个吸收峰则是 Bi—O 键和 Mo—O 键的拉伸振动峰^[13],此外,在 3 440 和 1 399 cm^{-1} 附近的吸收峰可能是由于样品测试过程中吸附的水分子的 O—H 键的拉伸振动导致。

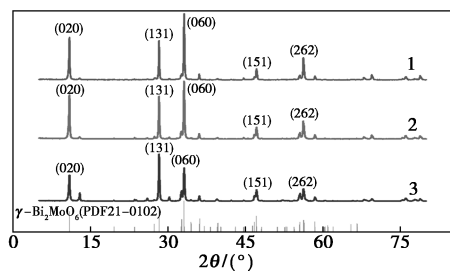


1—BMO-1;2—ABMO-1;3—BMO-2;4—ABMO-2

图 1 4 种 BMO 样品 FT-IR 谱图

2.2 XRD

对 BMO-1、ABMO-1 和 BMO-2 样品进行 X 射线衍射表征,结果见图 2。与标准 BMO 的特征衍射峰对比,所有特征衍射峰与斜方晶系中的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (PDF21-0102) 的标准衍射峰相对应, 2θ 为 10.9°、28.3°、33.1°、47.0°和 56.3°时的衍射峰分别对应于(020)、(131)、(060)、(151)和(262)晶面。同时,制备的 BMO 样品衍射峰的峰强度较大,峰形窄且尖锐,无杂峰,说明样品纯度较高,具有良好的晶形。其中 BMO-1 和 ABMO-1 的衍射峰比 BMO-2 的强度更大,峰形更加尖锐,说明 BMO-1 和 ABMO-1 晶型发育更加完整^[14]。



1—BMO-1;2—ABMO-1;3—BMO-2

图 2 BMO 样品的 XRD 谱图

2.3 表面形貌

如图 3 所示,扫描电子显微图表明制备的 BMO 样品均为表面光滑、多层板状结构的纳米片,样品退火后表面均变得更加平整锐利。其中 BMO-1 和 BMO-2 样品厚度分别为 50~70 nm 和 40~70 nm,

与已报道的 BMO 样品厚度 52 nm 的结果基本一致^[14]。经过退火后的 ABMO-1 纳米片厚度略微增加(约 20 nm),而 ABMO-2 厚度增加较多(约 50 nm)。

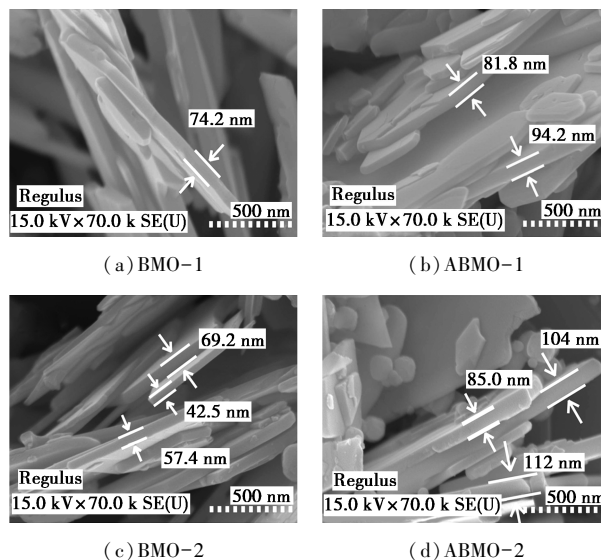
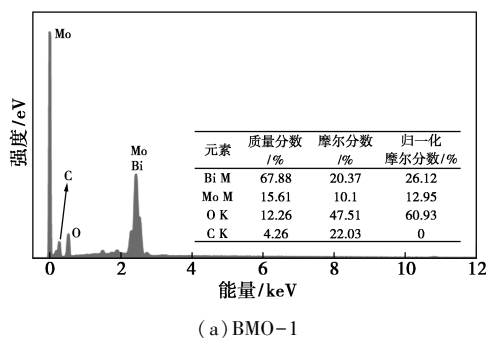


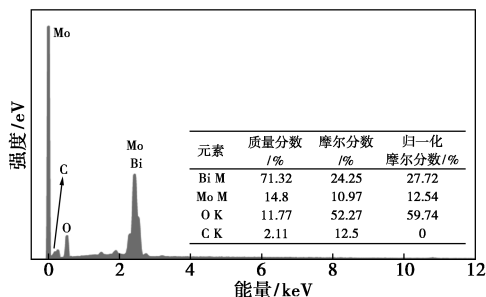
图 3 4 种 BMO 样品的扫描电子显微图

2.4 EDS

对 BMO-1、BMO-2、ABMO-1 和 ABMO-2 样品进行能谱分析,如图 4 所示。由图 4 可知,4 组 BMO 样品均由 Bi、Mo 和 O 元素构成,而 C 元素可能由测试过程中的污染物导致。用归一法计算 Bi、Mo 和 O 3 种元素的原子比均接近于 BMO 的原子组成 2:1:6。经过退火处理后,O 和 C 原子的比例均下降,而 ABMO-2 的 O 原子比例下降较多。



(a) BMO-1



(b) ABMO-1

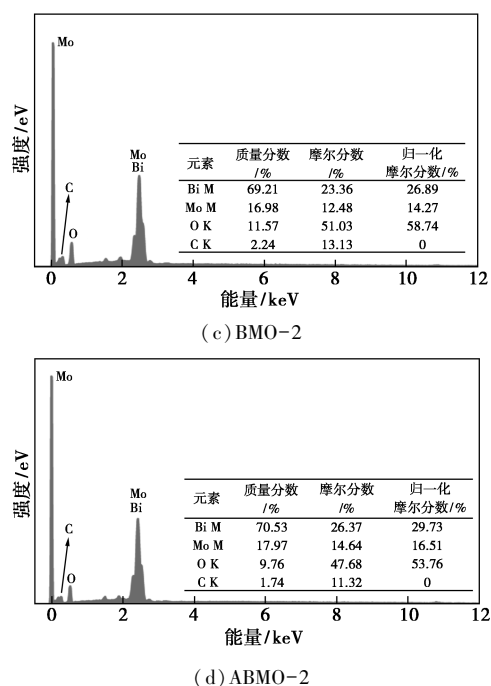
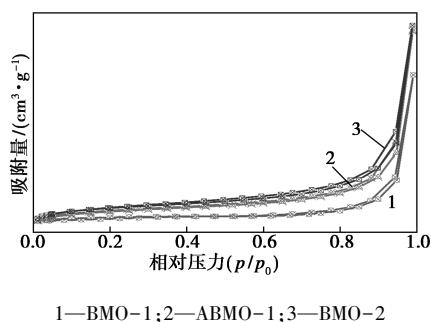


图 4 4 种 BMO 样品 EDS 谱图

2.5 比表面积

BMO-1、ABMO-1 和 BMO-2 的 N_2 吸附-脱附等温曲线如图 5 所示。通过 BET 方程推算得到的比表面积分别为 3.1、4.5 和 5.2 m^2/g , 3 种 BMO 样品比表面积有逐渐增加的趋势。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的建议, 3 种样品的吸附-脱附等温曲线下凹, 无拐点, 吸附气体量随相对压力升高而增大, 属于典型的 III 型吸附等温线。说明 3 种样品均属于无孔结构材料。

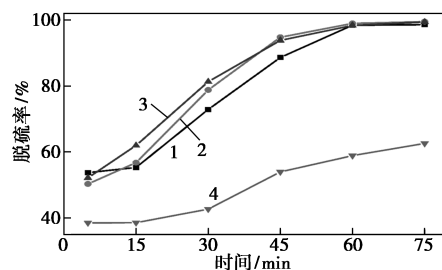
图 5 3 种 BMO 样品的 N_2 吸附-脱附等温曲线

3 脱硫性能

3.1 4 种 BMO 样品的脱硫率

以制备的 BMO 样品为催化剂, 对硫含量为 500 mg/L 的 DBT 模拟油进行氧化脱硫测试, 脱硫性能如图 6 所示。BMO-1、ABMO-1 和 BMO-2 的脱硫率分别为 98.6%、99.5% 和 99.4%, 这与 ABMO-1 和 BMO-2 比表面积比 BMO-1 略大的结果一致。

而 ABMO-2 脱硫率仅为 62.6%, 这可能是由于该样品较厚, 影响了其与硫化物的接触面积, 因而催化活性略有下降。在进一步的脱硫性能测试中, 选择活性最高的 ABMO-1 作为测试催化剂。



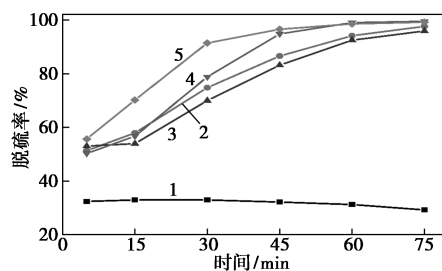
1—BMO-1; 2—ABMO-1; 3—BMO-2; 4—ABMO-2

反应条件: 温度 60℃; BMO 用量 0.025 g; 模拟油 10 mL; 乙腈 5 mL; H_2O_2 0.03 mL \times 4。

图 6 4 种 BMO 样品的脱硫率

3.2 ABMO-1 用量的影响

ABMO-1 用量与脱硫率的关系如图 7 所示。当无催化剂时, 脱硫率仅为 29.3%, 当 ABMO-1 用量从 0.015 g 增加到 0.025 g 时脱硫率从 97.6% 上升至 99.5%, 这是由于催化剂用量增加, 增大了体系中反应活性位点的数量, 有利于脱硫率的提高。继续增加 ABMO-1 用量至 0.03 g 时, 脱硫率无明显增加, 这可能是由于催化剂增加到一定数量时, 造成了堆积而无法很好地与硫化物接触^[15]。同时, 脱硫率还受硫化物从油相转移到萃取相的传质速率以及萃取剂和氧化剂用量等其他因素的影响。因此, 选择较适宜的催化剂用量为 0.025 g。



1—0 g; 2—0.015 g; 3—0.02 g; 4—0.025 g; 5—0.03 g

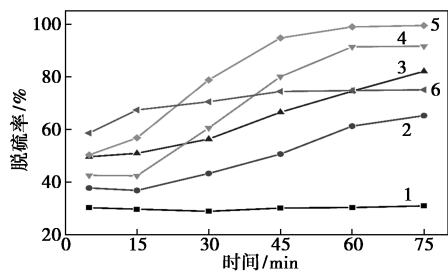
反应条件: 温度 60℃; 模拟油 10 mL; 乙腈 5 mL; H_2O_2 0.03 mL \times 4。

图 7 不同 ABMO-1 用量对脱硫率的影响

3.3 H_2O_2 用量的影响

H_2O_2 用量的影响如图 8 所示。当一次性加入 0.12 mL H_2O_2 时, 可观察到反应体系快速产生大量气泡, 反应在 75 min 时的脱硫率仅为 75.0%; 而采用分 4 步加入 H_2O_2 的方法时, 加入总量 0.06 mL (0.015 mL \times 4) 时脱硫率就可超过一次性加入

0.12 mL 的效果,达到 82.1%。这个结果是因为 H_2O_2 过快过多地加入,会导致其直接被 BMO 催化氧化,发生自分解反应造成消耗,无法完全参与 DBT 的氧化。当分步加入 H_2O_2 总量为 0.12 mL (0.03 mL×4) 时,脱硫率达到 99.5%,推测此时体系的氧化剂达到最佳浓度水平,能极大程度地参与到 DBT 的氧化中。



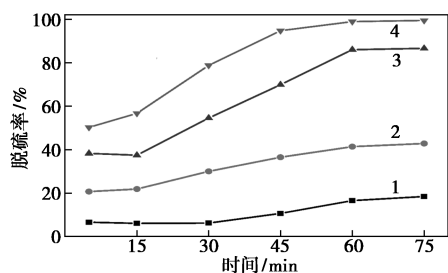
1—0 mL; 2—0.011 mL×4; 3—0.015 mL×4; 4—0.022 mL×4;
5—0.030 mL×4; 6—0.12 mL

反应条件: 温度 60℃; ABMO-1 用量 0.025 g; 模拟油 10 mL; 乙腈 5 mL。

图 8 不同 H_2O_2 用量对脱硫性能的影响

3.4 乙腈用量的影响

乙腈用量的影响如图 9 所示。在不加入乙腈时,脱硫率仅为 18.5%。这是由于油相中的硫化物难以与极性较强的 BMO 和 H_2O_2 接触,反应速度非常缓慢。加入乙腈后,从油相中不断地萃取硫化物,催化氧化反应在乙腈相中发生,极大提高了脱硫率。在乙腈加入量为 5 mL 时,脱硫率达到 99.5%,已具有非常好的脱硫性能。



1—0 mL; 2—1.25 mL; 3—2.5 mL; 4—5 mL

反应条件: 温度 60℃; ABMO-1 用量 0.025 g; 模拟油 10 mL; H_2O_2 0.03 mL×4。

图 9 不同乙腈用量对脱硫率的影响

3.5 反应温度的影响及反应动力学

由图 10(a) 可知,温度从 40℃ 上升至 60℃ 时,脱硫率从 94.6% 上升至 99.5%;继续升温至 65 和 70℃,脱硫率反而下降至 99.4% 和 98.4%。这是由于过高的温度加快了 H_2O_2 的自分解,同时,反应温度接近乙腈的沸点 81.6℃,乙腈汽化速度加快而导

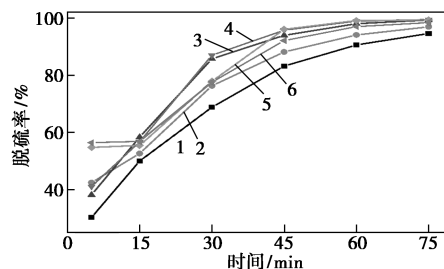
致萃取效果变差。

先前的研究表明,在 H_2O_2 过量的情况下,DBT 氧化的反应动力学符合准一级动力学方程^[16]:

$$\ln(1-x_A) = -kt \quad (1)$$

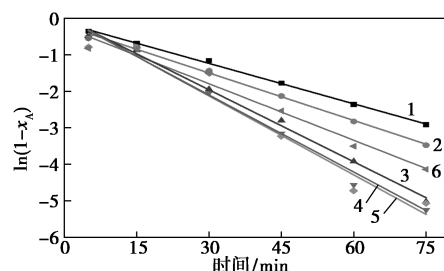
其中: x_A 为脱硫率,%; t 为反应时间,min; k 为反应速率常数, min^{-1} 。

由图 10(b) 可知,在反应温度为 40、50、55 和 60℃ 时,反应时间与 $\ln(1-x_A)$ 拟合的线性方程的相关系数(R^2) 均大于 0.99,说明在这些温度下该反应速率方程符合一级动力学特征,通过速率方程的斜率得到在 40、50、55 和 60℃ 时的反应速率常数分别为 0.036 9、0.043 3、0.065 7 和 0.072 1 min^{-1} 。根据阿伦尼乌斯方程可进一步估算该反应的表现活化能为 30.82 kJ/mol。而在反应温度为 65 和 70℃ 拟合的线性方程 R^2 均低于 0.98,线性关系较差,这是由于温度高时 H_2O_2 的自分解加速^[17],影响了反应级数。



1—40℃; 2—50℃; 3—55℃; 4—60℃; 5—65℃; 6—70℃

(a) 不同反应温度下的脱硫率



1—40℃, $\ln(1-x_A) = -0.0369t - 0.1330$, $R^2 = 0.9983$;
2—50℃, $\ln(1-x_A) = -0.0433t - 0.2023$, $R^2 = 0.9949$;
3—55℃, $\ln(1-x_A) = -0.0657t + 0.0079$, $R^2 = 0.9956$;
4—60℃, $\ln(1-x_A) = -0.0721t + 0.0335$, $R^2 = 0.9902$;
5—65℃, $\ln(1-x_A) = -0.0704t + 0.0066$, $R^2 = 0.9507$;
6—70℃, $\ln(1-x_A) = -0.0516t - 0.2464$, $R^2 = 0.9738$

(b) 反应动力学方程拟合

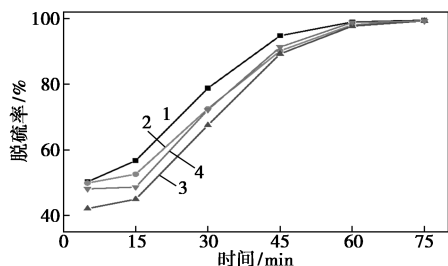
反应条件: ABMO-1 用量 0.025 g; 模拟油 10 mL; 乙腈 5 mL; H_2O_2 0.03 mL×4。

图 10 温度对脱硫率的影响及反应动力学拟合

3.6 对不同硫含量 DBT 模拟油的脱硫率

ABMO-1 对不同硫含量 DBT 模拟油的脱硫率

如图 11 所示。硫含量分别为 500、800、1 100 和 1 500 mg/L 的模拟油的脱硫率在 60 min 内均达到 97.7% 以上, 75 min 时达到 99.2% 以上, 对不同硫含量的模拟油均表现出了较好的脱硫效果。在实际生产过程中, 油品的硫含量因原料来源或生产工艺的不同, 通常出现较大的波动, 当前脱硫体系对不同硫含量模拟油均表现出较快且一致的脱硫速率, 因此可能在实际生产中具有潜在的应用价值。

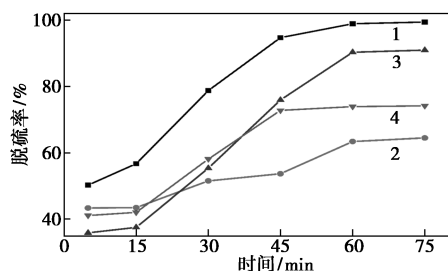


1—500 mg/L; 2—800 mg/L; 3—1 100 mg/L; 4—1 500 mg/L
反应条件: 温度 60℃; ABMO-1 用量 0.025 g; 模拟油 10 mL; 乙腈 5 mL; H₂O₂ 0.03 mL×4。

图 11 ABMO-1 对不同硫含量 DBT 模拟油的脱硫率

3.7 对不同硫化物模拟油的脱硫率

由图 12 可见, ABMO-1 在 75 min 时对 500 mg/L 的 DBT、4,6-DMDBT、4-MDBT 和 BT 模拟油脱硫率分别为 99.5%、91.0%、74.2% 和 64.5%, 脱硫率的顺序为: DBT>4,6-DMDBT>4-MDBT>BT, 说明不同硫化物因其自身的结构及反应活性的差异表现出不同的脱硫率。根据文献报道, DBT、4,6-DMDBT、4-MDBT 和 BT 中 S 原子电子密度分别为 5.758、5.760、5.759 和 5.739^[18], 可知 BT 最不容易发生氧化反应; 4,6-DMDBT 的电子密度最高, 但由于 4,6-DMDBT 分子 4 和 6 位甲基的空间位阻^[19], 催化活性不如 DBT; 而 4-MDBT 电子密度比 4,6-DMDBT 略低, 且存在空间位阻, 催化活性不如 4,6-DMDBT。

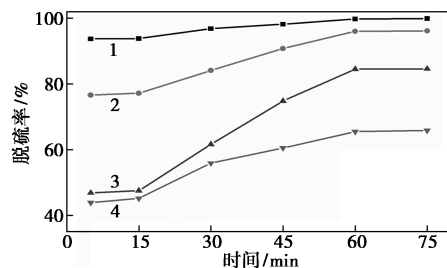


1—DBT; 2—BT; 3—4,6-DMDBT; 4—4-MDBT
反应条件: 温度 60℃; ABMO-1 用量 0.025 g; 模拟油 10 mL; 乙腈 5 mL; H₂O₂ 0.03 mL×4。

图 12 ABMO-1 对不同硫化物的脱硫率

3.8 循环脱硫测试

ABMO-1 在第一次脱硫反应结束后, 分离上层油层, 再次加入相同量的模拟油进行脱硫测试, 按照此方法进行循环脱硫测试, 结果如图 13 所示。第一次和第二次循环测试后的脱硫率分别为 96.1% 和 84.6%, 而第三次循环后的脱硫率显著下降至 65.8%。这可能是由于萃取剂趋于饱和以及生成硫类化合物吸附在催化剂表面造成其活性下降^[20]。



1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次; 4—第 4 次
反应条件: 温度 60℃; ABMO-1 用量 0.025 g; 模拟油 10 mL; 乙腈 5 mL; H₂O₂ 0.03 mL×4。

图 13 ABMO-1 循环脱硫性能

4 结论

(1) 通过水热-退火法和溶剂热-退火法制备了 4 种 BMO 催化剂, 其中水热-退火法制备的 BMO 具有最佳的脱硫性能。在反应温度为 60℃、BMO 用量 0.025 g、乙腈用量 5 mL、30% H₂O₂ 用量为 0.012 mL 时, 对 500~1 500 mg/L 硫含量的 DBT 模拟油脱硫率均达到 99.2% 以上。

(2) 水热-退火法制备的 BMO 对 DBT 的脱硫反应, 在 40、50、55 和 60℃ 时的一级反应速率常数分别为 0.036 9、0.043 3、0.065 7 和 0.072 1 min⁻¹, 计算得到的表观活化能为 30.82 kJ/mol。

(3) 水热-退火法制备的 BMO 在优化的反应条件下对不同硫化物的脱硫速率顺序为 DBT>4,6-DMDBT>4-MDBT>BT, 对多环类硫化物表现出较好的脱硫活性。

参考文献

- [1] 赵帅, 刘亚亚, 马博文, 等. TiO₂-β/SBA-15 复合分子筛光催化氧化脱硫[J]. 现代化工, 2018, 38(7): 145-149.
- [2] 张怿涵, 姚培, 徐洋, 等. 聚乙烯基溴代咪唑离子液体的制备及其油品脱硫性能[J]. 现代化工, 2021, 41(12): 120-124.
- [3] 李海燕, 宋华, 李锋, 等. 燃料油氧化脱硫的研究进展[J]. 石油化工, 2006, 35(11): 1110-1114.
- [4] 高爽, 葛登文, 于悦, 等. 配体功能化负载型磷钼酸催化剂的制备及其氧化脱硫性能研究[J]. 现代化工, 2022, 42(1): 121-126, 131.

(下转第 238 页)

参考文献

- [1] Guo H, Gu J, Wang X, *et al.* Responses of antibiotic and heavy metal resistance genes to bamboo charcoal and bamboo vinegar during aerobic composting [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 252: 1097–1105.
- [2] Liang R, Tang F, Wang J, *et al.* Photo-degradation dynamics of five neonicotinoids: Bamboo vinegar as a synergistic agent for improved functional duration [J]. *PLoS One*, 2019, 14(10): 1–18.
- [3] 蓝蔚青, 刘嘉莉, 许巧玲, 等. 植酸与竹醋液对冰藏大黄鱼品质、微生物与水分迁移的影响 [J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(7): 173–179.
- [4] Zhang H Y, He P, Kang H B, *et al.* Antioxidant and antimicrobial effects of edible coating based on chitosan and bamboo vinegar in ready to cook pork chops [J]. *LWT-Food Sci Technol*, 2018, 93(7): 470–476.
- [5] 陈双贵. 关于竹醋液及其功效开发 [J]. *环境与可持续发展*, 2017, 42(1): 174–176.
- [6] 国家环境保护局. GB 14554—1993 恶臭污染物排放标准 [S]. 1993.
- [7] Parr R G, Yang W. Density functional approach to the frontier-electron theory of chemical reactivity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1984, 106(14): 4049–4050.
- [8] 李亚莎, 周筱, 谢云龙, 等. 外电场下 $c-C_4F_8$ 和 C_3F_7CN 分子福井函数与电负性研究 [J]. *原子与分子物理学报*, 2019, 36(5): 722–730.
- [9] Ghosh S, Banerjee P, Nandi P K. Heterolytic N—H bond activation of ammonia by dinuclear $[M(\mu-O)Me]_2$ complexes ($M = Sc-V$ and $Mn-Ni$): A theoretical investigation [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2018, 1145: 44–53.
- [10] Mu L, Fan W, Yuan X A, *et al.* Mechanistic insights into the C(sp^3)-H heteroarylation of amides and Fukui function analysis of regioselectivity [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 502. DOI: 10.1016/j.mcat.2021.111394.
- [11] 卢天, 陈飞武. 原子电荷计算方法的对比 [J]. *物理化学学报*, 2012, 28(1): 1–18.
- [12] Frisch M, Trucks G, Schlegel H, *et al.* Gaussian 16 [Z]. Gaussian, Inc. Wallingford, CT. 2016.
- [13] Lee C, Yang W, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 1988, 37(2): 785–789.
- [14] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2011, 32(7): 1456–1465.
- [15] Tian L, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [16] Wang H F, Wang J L, Wang C, *et al.* Effect of bamboo vinegar as an antibiotic alternative on growth performance and fecal bacterial communities of weaned piglets [J]. *Livestock Science*, 2012, 144(1/2): 173–180.
- [17] 宋丽, 王进, 曹先爽, 等. 吹扫捕集-热脱附-气质联用法分析竹醋蒸馏液成分及其水果采后防腐研究 [J]. *天然产物研究与开发*, 2018, 30(11): 1994–1999.
- [18] 何鹏晖, 钱杨, 杨建涛, 等. 竹醋液成分分析及其对食源性致病菌抑制特性的研究 [J]. *食品科技*, 2017, 42(4): 256–261.
- [19] Akakabe Y, Tamura Y, Iwamoto S, *et al.* Volatile organic compounds with characteristic odor in bamboo vinegar [J]. *Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan*, 2006, 70(11): 2797–2799.
- [20] 徐寿昌. 有机化学 (第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1993. ■
- (上接第 233 页)
- [5] 王伟华, 叶红齐, 覃涛, 等. 含铋光催化材料的研究进展 [J]. *化工进展*, 2014, 33(6): 1475–1485.
- [6] 潘杰, 莫剑荣, 任晓芳, 等. Bi_2MoO_6 耦合过硫酸盐降解亚甲基蓝 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(8): 122–126.
- [7] Shen Z Y, Zhou H Y, Pan Z C, *et al.* Degradation of atrazine by Bi_2MoO_6 activated peroxymonosulfate under visible light irradiation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123187.
- [8] 刘唱, 炳荣, 张新, 等. 多维石墨烯与钨酸铋纳米颗粒复合材料的制备与光催化性能 [J]. *大连工业大学学报*, 2019, 38(5): 354–359.
- [9] 邢鹏飞, 李秀萍, 赵荣祥. Bi_2MoO_6 的制备及其在离子液体中深度氧化脱硫的应用 [J]. *现代化工*, 2017, 37(2): 81–85.
- [10] 崔小蕾, 王哲禹, 刘莹莹, 等. 水热法制备钨酸铋及其光催化性能 [J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2020, 40(22): 95–97.
- [11] 王静玲, 董曼茹, 张起程, 等. 镂空 Bi_2MoO_6 微球的制备及其对氧氟沙星抗生素的降解性能 [J]. *无机化学报*, 2020, 36(5): 827–834.
- [12] 张霞, 李艳, 李丹青, 等. 银耳状钨酸铋纳米花的合成及其锂离子电池性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2019, 47(1): 132–135.
- [13] Tian G H, Chen Y J, Zhou W, *et al.* Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi_2MoO_6 hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 21(3): 887–892.
- [14] 王敏, 杨长秀, 郑浩岩, 等. 反应温度对钨酸铋粉体形貌和可见光催化性能的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(11): 1643–1649.
- [15] 李宇慧, 冯丽娟, 王景刚, 等. MoO_3 /介孔 $Al_2O_3-H_2O_2$ 体系用于柴油催化氧化脱硫 [J]. *化工进展*, 2010, 29(S1): 659–661.
- [16] Chen Y, Song H Y, Lu Y Z, *et al.* Unified catalytic oxidation-adsorption desulfurization process using cumene hydroperoxide as oxidant and vanadate based polyionic liquid as catalyst and sorbent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(39): 10394–10403.
- [17] Dai B. Heterogenization of homogenous oxidative desulfurization reaction on graphene-like boron nitride with a peroxomolybdate ionic liquid [J]. *RSC Advances*, 2015, 6(1): 140–147.
- [18] 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.
- [19] Yang P, Zhou S Y, Du Y, *et al.* Synthesis of ordered meso/macroporous $H_3PW_{12}O_{40}/SiO_2$ and its catalytic performance in oxidative desulfurization [J]. *RSC Advance*, 2016, 6: 53860–53866.
- [20] Wu J, Li J, Liu J, *et al.* A novel Nb_2O_5/Bi_2WO_6 heterojunction photocatalytic oxidative desulfurization catalyst with high visible light induced photocatalytic activity [J]. *RSC Advance*, 2017, 7(81): 51046–51054. ■