

吸附法脱除芳香含硫化合物的研究进展

李望良^{1,2}, 李玉光^{1,2}, 熊小超^{1,2}, 邢建民¹, 李 信³, 刘会洲¹

(1. 中国科学院过程工程研究所分离科学与工程实验室, 北京 100080;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 中国农业科学院研究生院, 北京 100081)

摘要: 吸附法可以脱除加氢汽油、柴油中的芳香含硫化合物, 是超低硫油品的一种具有工业前景的脱硫方法。详细介绍了分子筛吸附剂、氧化物吸附剂、络合吸附剂、分子印迹吸附剂和化学吸附吸附剂等的设计、再生的最新研究进展。吸附脱硫目前的主要问题在于对硫化物的吸附选择性低和再生与重复使用效果不好。

关键词: 吸附脱硫; 芳香含硫化合物; 再生; 吸附剂; 选择性

中图分类号: TQ247; TQ028.15

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0016-05

Research advances in adsorption removal of aromatic sulfur-containing compounds

LI Wang-liang^{1,2}, LI Yu-guang^{1,2}, XIONG Xiao-chao^{1,2}, XING Jian-min¹, LI Xin³, LIU Hui-zhou¹

(1. Laboratory of Separation Science and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences,

Beijing 100080, China; 2. Graduate school of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Aromatic sulfur-containing compounds can be removed from hydrodesulfurized gasoline and diesel by the adsorption method which is a new process with commercial prospect to produce ultra-low sulfur fuels. The design of adsorbents such as molecular sieves, oxides, π complexation adsorbents, molecular imprinting and chemical reaction adsorbents, adsorption mechanism, regeneration of spent adsorbents are summarized. One problem of adsorption desulfurization is the low selectivity of sulfur compounds. The others including regeneration and recycling of adsorbents are to be improved.

Key words: adsorption desulfurization; aromatic sulfur-containing compounds; regeneration; adsorbent; selectivity

油品中的含硫化合物燃烧时会产生硫氧化物, 排放至大气中会造成大气污染; 同时也会造成设备和发动机的腐蚀。随着人们环保意识的增强和环保法规的日益严格, 汽油、柴油等燃料低硫化、清洁化已是大势所趋。目前的主要脱硫方法是加氢脱硫(HDS), 该方法不仅要求高温($> 300^{\circ}\text{C}$)、高压($> 6\text{ MPa}$), 且氢气消耗量大, 而且很难脱除稠环芳香含硫化合物以实现超深度脱硫^[1], 在经济技术方面也存在一些问题, 因此, 其他深度脱硫的方法就应运而生, 如吸附脱硫、离子液体萃取、生物脱硫等。吸附脱硫方法具有简单、方便、快速的优点, 成为引人注目的脱硫技术之一。与工业常用的加氢脱硫相比, 其投资成本及操作费用可降低一半以上, 研究结果表明, 如果吸附剂的使用寿命长达一年, 则吸附脱硫的经济效益是相当吸引人的, 吸附法脱除加氢汽油、柴油中的硫化物将成为生产超低硫、无硫油品的重要方法之一。本文就国内外最新报道的超深度脱硫

吸附剂的设计、吸附机理、再生及存在的问题和工业应用前景进行了综述和展望。

1 吸附剂的设计

相对于硫醇、硫醚等简单硫化物, 加氢汽、柴油中含硫化合物主要以二苯并噻吩(DBT)及其衍生物的形式存在, 这些硫化物与多环芳烃物理性质相似, 存在竞争吸附。因此, 脱硫吸附剂必须满足以下要求: ①选择性吸附芳香含硫化合物; ②具有合适的孔道结构; ③吸附量大; ④容易脱附再生。吸附剂可以通过范德华力或者静电引力、 π 络合或者化学吸附来脱除油品中的含硫化合物。根据吸附剂的组成可以把脱硫吸附剂分为: 分子筛吸附剂、氧化物吸附剂、 π 络合吸附剂、分子印迹吸附剂和化学吸附吸附剂等。

1.1 分子筛吸附剂

分子筛具有规则的孔道结构和大的比表面积和

收稿日期: 2006-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20206032); 国家重点基础研究发展规划项目(No. G200048004)和国家高技术研究发展计划项目(No. 2002AA213041)

作者简介: 李望良(1978-), 男, 博士生; 刘会洲(1962-), 男, 博士生导师, 从事萃取机理研究, 分离耦合过程的绿色化学工艺和工业水污染控制, 生化分离与吸附脱硫、生物脱硫等研究, 通讯联系人, 010-62555005, hzliu@home.ipe.ac.cn。

孔隙,广泛用作各种催化剂载体和吸附剂。Jens 等研究表明,相对于苯,ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、Beta 等分子筛对噻吩没有吸附选择性,而 ZSM-11、ZSM-5 对硫化物具有较高的选择性,这表明吸附剂的孔道结构对硫化物吸附选择性有一定的影响。UOP 公司报道^[2],碱金属或碱土金属离子交换改性的 X 型或 Y 型分子筛如 KX、KY 对芳香性杂环含硫化合物吸附选择性高,经吸附后的催化裂化(FCC)汽油中硫质量分数可降至 5.0×10^{-5} 以下,负载银、铂等贵金属有利于吸附剂的高温氢气还原再生。

Ma 等^[3]和 Song^[4]提出选择性吸附脱硫(SARS)的概念,并进行了系统的研究,用于汽、柴油的深度脱硫以及燃料电池的生产。Velu 等采用离子交换的方法制备了过渡金属(Cu、Ni、Zn、Pd 和 Ce)改性的脱硫吸附剂,其中 Cu、Zn 改性的 HY 分子筛对硫化物的吸附能力下降,Ce-Y 的吸附性能最好。Ce-Y 吸附剂可以选择性吸附硫化物,这主要是因为吸附剂和硫化物相互作用时硫化物可以通过硫原子直接与吸附剂相互作用而不是通过 π 络合吸附。动态吸附结果表明硫化物吸附选择性顺序为:5-甲基苯并噻吩 > 噻吩 > 2-甲基噻吩。分子轨道法计算结果表明,硫化物吸附选择性与硫原子上电子云密度有关^[5-6]。采用湿法浸渍和离子交换法制备不同含量的 NiY 吸附剂,以 NH_4Y 分子筛为载体采用浸渍的方法制备 Ni 质量分数为 30% 的吸附剂,在 80℃ 时,可以吸附脱除 30 mL 油品中的硫化物。用 K^+ 改性的 KY 分子筛制备的吸附剂,吸附脱硫性能较好,这主要是因为表面的 K^+ 有利于 Ni 在表面的分散,有利于表面 Ni 的还原^[7]。

过渡金属改性的介孔 MCM-41 分子筛和活性炭为吸附剂,MCM-41 为载体的吸附剂的饱和吸附量为 3.5 mg(S)/g ,而活性炭的饱和吸附量达到 12.6 mg(S)/g 。吸附剂的再生是用甲醇和甲苯质量比为 1:1 的混合物在 70℃ 时回流,为了保证吸附剂完全再生,每克吸附剂用 20 mL 溶剂回流,而后在 300℃ 下用一定流量的氮气吹扫吸附剂以除去吸附剂表面的溶剂^[8]。李灿等^[9]报道了用金属钾、钙、镁、铁、钴、镍、铜、锌、银、镧等的硫酸盐、硝酸盐、氯化物、醋酸盐、碳酸盐改性的 Y 型分子筛为吸附剂,吸附剂的饱和吸附量为 65 mg(S)/g ,吸附剂可以在 200~400℃ 时通入 N_2 吹扫 2~6 h 再生吸附剂。

此外,MA 等^[3]和 Song^[4]还提出了选择性吸附脱硫和加氢脱硫的联合脱硫工艺(SARS-HDSCS)。此工艺有以下优点:①选择性吸附脱硫可以在常温

下实现汽油、柴油以及航空煤油的超低硫生产;②可以在常温、常压、无氢气条件下生产,能耗、设备和操作费用低;③加氢脱硫处理含硫化合物浓缩溶液,氢耗和能耗低;④加氢液体中只含有含硫化合物而没有芳烃和烯烃,液体体积很小,因此加氢反应器的体积也很小;另外,含多环芳烃有利于彻底加氢脱硫;最后,吸附脱硫避免了加氢脱硫带来的烯烃饱和,汽油的辛烷值保持不下降。

1.2 氧化物吸附剂

Jeevanandam 等^[10]用银改性的金属氧化物脱除噻吩及其衍生物,Ag 改性的纳米氧化铝比未改性的吸附性能好。Mckinley 等^[11]研究表明,癸烷中的 DBT 和 DMBT 在 Ag/SiO₂ 上优先吸附。Velu 等^[7]采用湿法浸渍,再用氢气还原的方法制备 Ni/SiO₂-Al₂O₃,吸附脱除质量分数分别为 7.36×10^{-4} 和 3.80×10^{-4} 的喷气燃料中的硫化物,生产硫质量分数低于 3.0×10^{-5} 和 1.0×10^{-5} 的燃料,用于燃料电池,在吸附剂床层没有压力的情况下,颗粒粒径为 0.15~0.25 nm 的吸附剂的突破吸附能力达到 11.5 mg(S)/g 。Ma 等^[3,5]在二氧化硅胶体上负载过渡金属为吸附剂吸附脱除硫化物,吸附剂的饱和吸附量为 15 mg(S)/cm^3 。

Zhang 等^[12]研究了吸附剂 Zn-Fe-O/Al₂O₃ 中 Ce 的含量对汽油中吸附脱硫性能的影响,结果表明,吸附剂各组分的质量分数为 4.54% ZnO、2.25% Fe₂O₃ 和 2.5% CeO₂,吸附剂可以在 250℃ 下用空速为 2400 h^{-1} 、含有质量分数 6.0% 水蒸气的空气混合气处理进行再生。

1.3 碳分子筛吸附剂

碳气凝胶(Carbon Aerogels)是碳分子筛的 1 种,可以通过改变制备方法改变其孔径大小。Haji 等^[13]以不同孔径的碳气凝胶为吸附剂考察了模拟柴油中二苯并噻吩的吸附性能,结果表明,孔径较大的碳气凝胶吸附二苯并噻吩的速率较大、饱和吸附量较大。相对于多环芳烃萘,碳气凝胶可以选择性吸附二苯并噻吩。模型化合物溶液中加入萘,二苯并噻吩的吸附量下降。浓硫酸高温处理活性炭可以增大 DBT 的吸附量^[14]。活性炭纤维(ACF)是新一代高效活性吸附材料和环保功能材料,是活性炭的更新换代产品。ACF 另一引人注目的结构是具有发达的比表面积,丰富的微孔径。一般 ACF 的比表面积可达 $1000 \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$,微孔体积为 90% 左右,其微孔孔径为 $10 \sim 40 \text{ \AA}$ 。Yosuke 等^[15]以活性炭纤维为吸附剂吸附脱除加氢直馏汽油中的硫化物,生产超

低硫汽油。

1.4 π 络合吸附剂

近年来,基于化学络合作用的一些新的吸附剂的研究得到广泛的重视。所谓的 π 络合是化学络合的 1 种,它的形成与过渡金属元素(元素周期表中的从 Sc 到 Cu、Ag,从 La 到 Au)密切相关,对于 π 络合吸附剂,主要指在吸附剂中含有主族(d 区)过渡金属元素,在吸附剂与吸附质相互作用时,金属离子常常用 s 轨道形成 σ 键,其 d 轨道可以反馈电子云到反键 π 轨道,这样吸附剂表面的金属离子可以通过 π 键与吸附质相互作用。在吸附脱硫过程中,吸附剂和硫化物的作用力过强,会发生反应性吸附或不可逆吸附,可以通过改变温度或者压力等操作参数实现吸附质脱附。形成 π 键的键能比范德华力强而且可逆,其吸附剂可脱附再生。为此,基于化学络合作用的吸附剂具有广泛的应用前景而用于烷烃/芳烃、烷烃/烯烃、硫化物和氮化物等吸附分离和脱除。

尽管许多过渡金属离子可以用于制备 π 络合吸附剂,但是 Ag^+ 和 Cu^+ 是最常用的过渡金属离子。要制备性能较好的脱硫吸附剂,就需要把金属离子均匀分布于载体表面。 π 络合吸附剂的制备方法有:离子交换法^[16-19]和单层分散法^[20]。离子交换方法又可以分为液相离子交换法和固相离子交换法。固相离子交换法与液相离子交换法相比,离子交换更加完全,吸附剂的吸附量大,固相离子交换法具有如下优势:不利用大量的过渡金属盐溶液;不存在处理大量的盐溶液问题;金属离子不存在溶剂化问题,因此,金属离子体积较小,可以通过分子筛的小孔道,进行充分离子交换。

Yang 等^[21]通过分子轨道从头计算了 Cu^+ 和 Ag^+ 与苯和噻吩之间的键能,结果表明,对于同一的吸附质,键的相对强度 $\text{Cu}^+ > \text{Ag}^+$;对于同一的吸附剂,键的相对强度噻吩 $>$ 苯。同时在与 Cu 改性的分子筛吸附剂作用时,噻吩环上的甲基和苯环对噻吩环有供电子作用,对于取代的噻吩类化合物吸附能下降的顺序为:4,6-DMDBT \geq DBT $>$ BT \geq 2-甲基噻吩 $>$ 噻吩。

Yang 等^[22-23]研究表明 $\text{Cu}(\text{I})$ 和 Ag 离子交换改性的 Y 分子筛制备的吸附剂吸附脱除噻吩类化合物具有优良的性能,对于不同的吸附剂,从硫质量分数为 7.60×10^{-4} 吸附脱硫突破吸附能力和饱和吸附量的顺序为: $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y} > \text{Ag}-\text{Y} > \text{H}-\text{Y} > \text{Na}-\text{Y}$ 和 $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y} > \text{H}-\text{Y} > \text{Na}-\text{Y} > \text{Ag}-\text{Y}$ 。采用液相离子交换而后在线还原的方法制备了脱硫吸附剂 $\text{Cu}(\text{I})-$

Y,对于硫质量分数 3.35×10^{-4} 的商用汽油, $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y}$ 的突破和饱和吸附量分别为 4.48、12.48 $\text{mg}(\text{S})/\text{g}$ 。对于脱除正辛烷、正辛烷/苯(苯质量分数 20%)中的噻吩(质量分数 2.00×10^{-3}), $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y}$ 的突破吸附量分别为 5.76、7.04 $\text{mg}(\text{S})/\text{g}$,这说明油品中的芳烃和硫化物存在竞争吸附,对吸附剂的吸附性能影响很大。

在 π 络合吸附剂上层加一层薄的活性炭、氧化铝保护层,吸附剂的处理能力大大增强,这是因为保护层不但可以预吸附大量的芳烃而且可以预吸附硫化物^[19-20,24]。研究结果同时表明 $\text{Cu}(\text{I})-\text{ZSM}-5$ 仅能吸附未被取代的 BT 和 DBT 分子,因此,对柴油吸附脱硫性能很差。Hernández-Maldonado 等^[22,25]研究了单分散法制备的 $\text{CuCl}/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 的吸附脱硫性能,由于加入的分散助剂柠檬酸铵堵塞吸附剂孔道结构会造成吸附剂表面积和孔容下降,尽管如此,该吸附剂仍具有很强的吸附脱硫性能,这表明吸附剂通过 π 络合与硫化物相互作用。

以 NaY 分子筛和硝酸铜为原料,采用气相离子交换而后还原的方法制备的吸附剂 $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y}$ 的吸附脱硫,结果表明,采用气相离子交换法制备的吸附剂与液相离子交换法制备的吸附剂相比离子交换更加完全,这主要归因于液相离子交换过程中金属离子生成水化离子很难进入分子筛的孔道结构。固定床吸附结果表明,吸附剂脱硫能力顺序为: $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y}(\text{VPiE}) > \text{Ni}(\text{II})-\text{Y}(\text{SSiE}) > \text{Ni}(\text{II})-\text{X}(\text{LPiE}) > \text{Zn}(\text{II})-\text{X}(\text{LPiE}) > \text{Zn}(\text{II})-\text{Y}(\text{LPiE})$ ^[26]。

π 络合吸附剂可以选择性吸附脱除加氢脱硫很难脱除的噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩及其衍生物,相对于油品中的其他芳烃化合物,吸附剂可以通过 π 络合而对硫化物具有较高的吸附选择性。另外,研究表明, π 络合吸附剂可以选择性吸附脱除油品中的含氮化合物,达到同时脱硫脱氮的目的。

1.5 分子印迹聚合物吸附剂

分子印迹技术是指为获得在空间和结合位点上与某一分子(模板分子、印迹分子)完全匹配的聚合物的制备技术。分子印迹技术具有构效预定性、特异识别性和广泛实用性的特点,因此,在很多领域得到广泛应用,如色谱分析、固相萃取、仿生传感、吸附和膜分离等领域。Aburto 等^[27-28]以壳聚糖水凝胶为载体,二苯并噻吩砜(DBTS)为模板分子,该印迹聚合物可以选择性吸附 DBTS。Castro 等^[29]首先将有机物分子单体与模板分子 DBTS 混合,加入引发剂发生聚合反应,用甲醇除去聚合物中的印迹分子

DBTS,生成具有DBTS孔穴的聚合物。该印迹聚合物可以选择性吸附DBTS,另外,对二苯并噻吩、噻吩以及结构相似的茛类化合物具有吸附选择性。可以看出,分子印迹法吸附脱除油品中的硫化物具有很高的选择性,但是这种脱硫吸附剂聚合物制备过程复杂,需要制备特殊立体结构的聚合物。这种方法仅仅适合脱除二苯并噻吩砜等具有立体结合位的化合物,而且对印迹硫化物的分子结构依赖性很大,因此,这种吸附脱硫方法适合脱除氧化法脱硫之后的油品的吸附脱硫。

1.6 化学吸附吸附剂

吸附剂对硫化物选择性很高。在化学吸附脱硫过程中,吸附剂与有机硫化物作用生成新的化合物或者化学键,但是化学吸附是不可逆的,也就是说,脱硫吸附剂很难再生。

化学脱硫吸附剂可以与油品中的硫化物形成有机金属络合物^[30];与油品中的硫化物反应生成金属硫化物,而硫化物转化为烃类化合物,从而脱除油品中的硫^[31-32];二苯并噻吩可以与甘油四硝基芬酮形成电荷传递络合物(CTC)用于选择性吸附脱硫^[33]。有机卤素化合物可以与有机硫化物反应生成硫-卤素络合物,然后用碱金属或碱土金属改性的分子筛吸附除去这些络合物可以得到硫质量分数低于 0.2×10^{-6} 的油品。在常温、常压下,在 CCl_2 存在下加入烷基化剂如 CH_3I 、 AgBF_4 等与硫化物反应生成沉淀物^[34]。在乙酸催化下氯胺T与硫化物反应生成亚胺类化合物,这些亚胺类化合物溶解于甲醇中而转移到甲醇中,然后用氧化铝等吸附剂吸附生成的亚胺类化合物,使油品中的硫质量分数达到 0.5×10^{-6} 以下。但是这样脱除硫化物选择性不高,而且会引入新的杂质。

不同的吸附剂对硫化物的吸附量和选择性不同,分子筛为载体的吸附剂具有合适的孔道结构,因此,对硫化物的吸附量较大,但是对硫化物的吸附选择性较差; π 络合吸附剂是用过渡金属离子改性的分子筛或氧化物,由于过渡金属离子提供了更多的Lewis酸位,而且可以与硫化物形成 π 键,与硫化物作用力相对较强,因此可以提高硫化物的选择性和吸附量,但是其相对制备过程复杂,再生过程复杂;化学吸附脱硫吸附剂对硫化物的吸附选择性很高,但是硫化物和吸附形成新的化合物,吸附剂再生困难而且会引入新的杂质。

2 吸附剂再生

吸附剂再生效果和再生方法对吸附剂重复使用

影响很大,这对吸附脱硫的使用费用影响很大。目前文献报道的脱硫吸附剂的再生方法有:溶剂洗提法、高温氧化法和生物再生法。

Song等^[4]提出首先用选择性吸附剂吸附脱除油品中的含硫化物,得到超低硫油品;吸附剂上含硫化物用溶剂洗提吸附剂上的硫化物,得到体积不到油品总体积1%的浓缩的高浓度硫化物溶液,然后用加氢脱硫除去浓缩溶液中的含硫化物,可以大大节省操作费用,同时实现吸附剂的再生。Yang等^[17-18]以二甲亚砜(DMF)和四氯化碳(CCl_4)在室温下洗涤吸附剂实现吸附剂的再生,但是再生吸附剂之后需用加热的方法除去表面吸附的有机溶剂,比如 200°C 除去DMF、 350°C 除去 CCl_4 。

Hernández-Maldonado等^[23-24]在空气中 350°C 下氧化吸附硫化物的脱硫吸附剂 $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y}$,然后在He气氛下还原再生 π 络合吸附剂,吸附剂的吸附能力下降5%;而在氮气中 350°C 处理脱硫吸附剂,吸附剂的吸附能力下降30%,这主要是因为氮气处理之后吸附剂表面仍存在吸附剂和噻吩形成的络合物。这种再生方法不适合以活性炭为保护层的吸附剂的再生。

Li等^[35]研究了用选择性脱硫菌株R-8再生脱硫吸附剂,详细考察了脱硫过程中加入油相、细胞浓度等对吸附剂脱硫效果的影响。吸附剂经过生物再生、洗涤和还原等处理,再生吸附剂的吸附能力可以为新鲜吸附剂的90%以上。研究表明,在生物再生过程中加入少量油相可以大大提高吸附剂的脱附,同时随着细胞/吸附剂比值的增大,吸附剂的脱附率增大。对于不同类型的吸附剂,吸附剂与硫化物的作用力不同,吸附剂的生物再生脱附率也不同。吸附过程中同时吸附硫化物和芳烃,生物再生过程中吸附剂的脱附率下降。

溶剂洗提法、高温氧化法和生物再生法等是文献报道较多吸附剂再生的方法,也是应用较多的吸附剂再生方法。对于脱硫吸附剂,几种方法各有优缺点:溶剂洗提法不仅需要合适的有机溶剂而且需要大量的能量,洗提得到的高浓度硫化物溶液需要后处理;高温氧化法需要燃烧掉吸附的硫化物和大量的芳烃化合物,损失油品的热值,有可能造成吸附剂骨架的坍塌,破坏吸附剂;生物再生法是1种新开发的脱硫吸附剂的再生方法,在吸附剂再生过程中需要加入少量的烷烃,需要对再生得到的硫化物及羟基联苯溶液烷烃进行分离处理,其优点是能耗低、可以同时实现吸附剂再生和硫化物脱硫。

3 存在的问题以及前景

汽油与柴油吸附深度脱硫作为 1 种刚刚起步的技术,有可能成为未来汽、柴油清洁生产的核心技术。随着选择性脱硫吸附剂的研制及其再生技术的不断完善,吸附脱硫技术将具有广阔的工业应用前景。脱硫吸附剂主要为分子筛、氧化物和活性炭等载体,通过金属浸渍、离子交换等方法进行表面修饰来提高对硫化物吸附容量和选择性。吸附脱硫技术依然存在以下几个问题:①硫化物吸附选择性低,油品中含有大量的芳烃存在竞争吸附,在吸附脱硫过程中会吸附大量的芳烃,大大降低吸附脱硫效果。②吸附剂再生与重复使用研究深度不够。虽然提出几种不同的吸附剂再生方法,但是都存在不足之处,比如空气中直接燃烧法会造成吸附剂结构破坏;溶剂洗提法需要合适的有机溶剂而且需要大量的能量,洗提得到的高浓度硫化物溶液需要后处理等。加强吸附剂的再生与重复使用研究,以延长吸附剂的使用寿命。深入研究吸附脱硫机理,用于指导工业化生产。③吸附脱硫机理的研究很少。不同类型的吸附剂有不同的吸附机理,而且对吸附剂的吸附机理很少用直接的表征手段进行解释说明。

吸附脱硫具有操作简单、操作费用低、能够实现超深度脱硫和可以多次重复使用等优点,特别是对于将来油品的低硫化趋势,吸附脱硫具有光明的工业应用前景。

参考文献

- [1] Shafi R, Hutchings G J. Hydrodesulfurization of Hindered Dibenzothiophenes: An Overview[J]. Catal Today, 2000, 59: 423 - 442.
- [2] Zimen H A. Removal of organic sulfur compounds from FCC gasoline using regenerable adsorbents: US 5935422[P]. 1999 - 08 - 10.
- [3] Ma X, Sun L, Song C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications[J]. Catal Today, 2002, 77: 107 - 116.
- [4] Song C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. Catal Today, 2003, 86: 211 - 263.
- [5] Ma X, Sprague M, Song C. Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over Nickel-based adsorbent for fuel cell applications[J]. Ind Eng Chem Res. 2005, 44(15): 5768 - 5775.
- [6] Velu S, Ma X, Song C, et al. Desulfurization of JP-8 jet fuel by selective adsorption over a Ni-based adsorbent for micro solid oxide fuel cells [J]. Energy & Fuels, 2005, 19: 1116 - 1125.
- [7] Velu S, Song C, Engelhard M H, et al. Adsorption removal of organic sulfur compounds from jet fuel over K-exchanged NiY zeolites prepared by impregnation and ion exchange[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44: 5740 - 5749.
- [8] Velu S, Watanabe S, Ma X, et al. Regenerable adsorbents for the adsorptive desulfurization of transportation fuels for fuel cell applications [J]. Am Chem Soc, Fuel Chem Div Prepr, 2003, 48: 526 - 528.
- [9] 李灿, 田福平, 蒋宗轩, 等. 深度脱除硫化物的分子筛吸附剂及制法和应用: 中国, 1511629A[P]. 2002 - 12 - 30.
- [10] Jeevanandam P, Klabunde K J, Tetzler S H. Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide [J]. microporous and mesoporous materials, 2005, 79: 101 - 110.
- [11] Mckinley S G, Angelici R J. Deep desulfurization by selective adsorption of dibenzothiophenes on $Ag^+ / SBA-15$ and Ag^+ / SiO_2 [J]. Chem Commun, 2003, 20: 2620 - 2621.
- [12] Zhang J C, Song L F, Hu J Y, et al. Investigation on gasoline deep desulfurization for fuel cell application [J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46: 1 - 9.
- [13] Haji S, Erkey C. Removal of dibenzothiophene from model diesel by adsorption on carbon aerogels for fuel cell applications [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42: 6933 - 6937.
- [14] Jiang Z, Liu Y, Sun X, et al. Activated Carbons Chemically Modified by Concentrated H_2SO_4 for the Adsorption of the Pollutants from Wastewater and the Dibenzothiophene from Fuel Oils [J]. Langmuir, 2003, 19: 731 - 736.
- [15] Yosuke S, Sugahara K, Choi K H, et al. Two-step adsorption process for deep desulfurization of diesel oil [J]. Fuel, 2005, 84: 903 - 910.
- [16] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Desulfurization of diesel fuels by adsorption via π -complexation with vapor-phase exchanged $Cu(I)-Y$ Zeolites [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 992 - 993.
- [17] Yang R T, Hernández-Maldonado A J, Cannella W. Desulfurization of transportation fuels with Zeolite under ambient conditions [J]. Science, 2003, 301: 79 - 81.
- [18] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Denitrogenation of transportation fuels by Zeolites at ambient temperature and pressure [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 1004 - 1006.
- [19] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Desulfurization of commercial liquids fuels by adsorption via π complexation with $Cu(I)-Y$ [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(13): 3103 - 3110.
- [20] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π complexation [J]. AIChE Journal, 2004, 50(4): 791 - 801.
- [21] Yang F H, Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Selective adsorption of organosulfur compounds from transportant fuels by π complexation [J]. Sep Sci Technol, 2004, 39(8): 1717 - 1732.
- [22] Takahashi A, Yang F H, Yang R T. New sorbents for desulfurization by e-complexation: Thiophene/Benzene adsorption [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41: 2487 - 2496.
- [23] Hernández-Maldonado A J, Yang R T. Desulfurization of liquids fuels by adsorption via π complexation with $Cu(I)-Y$ and $Ag-Y$ zeolite [J]. Ind Eng Chem Res., 2003, 42(1): 123 - 129.
- [24] Hernández-Maldonado A J, Stamatidis S D, Yang R T, et al. New sorbents for desulfurization of diesel fuels via π complexation: layered beds and regeneration [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43(3): 769 - 776.

- pl Catal A: General, 2001, 222: 101 – 117.
- [9] Zhao D, Wu M, Kou Y, *et al.* Ionic liquids: applications in catalysis [J]. Catal Today, 2002, 74: 157 – 189.
- [10] Dupont J, de Souza R F, Suarez P A Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis[J]. Chem Rev, 2002, 102 (10): 3667 – 3691.
- [11] Olivier-Bourbigou H, Magna L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions [J]. J Mol Catal, A: Chem, 2002, 182/183: 419 – 437.
- [12] Kubisa P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29: 3 – 12.
- [13] Welton T. Ionic liquids in catalysis[J]. Coordin Chem Rev, 2004, 248: 2459 – 2477.
- [14] Smith G P, Dworkin A S, Pagni R M, *et al.* Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate Aluminum chloride-1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride[J]. J Am Chem Soc, 1989, 111 (2): 525 – 530.
- [15] Campbell J L E, Johnson K E. The chemistry of protons in ambient-temperature ionic liquids: Solubility and electrochemical profiles of HCl in HCl: ImCl: AlCl₃ ionic liquids as a function of pressure[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117(29): 7791 – 7800.
- [16] Chauvin Y, Einloft S, Olivier H. Catalytic dimerization of propene by nickel-phosphine complexes 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/AlEt₂Cl_{3-x} (x = 0, 1) ionic liquids[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34 (4): 1149 – 1155.
- [17] Wasserscheid P, Eichmann M. Selective dimerisation of 1-butene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents: design and application of a continuous loop reactor[J]. Catal Today, 2001, 66 (2): 309 – 316.
- [18] Chauvin Y, Olivier H, Wyrvalski C N, *et al.* Oligomerization of *n*-butenes catalyzed by nickel complexes dissolved in organochloroaluminate ionic liquids[J]. J Catal, 1997, 165: 275 – 278.
- [19] Simon L C, Dupont J, de Souza R F. Two-phase *n*-butenes dimerization by nickel complexes in molten salt media[J]. Appl Catal A: General, 1998, 775: 215 – 220.
- [20] Ellis B, Keim W, Wasserscheid P. Linear dimerisation of but-1-ene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents[J]. Chem Commun, 1999, 625: 337 – 338.
- [21] Einloft S, Dietrich F K, de Souza R F, *et al.* Selective two-phase catalytic ethylene dimerization by Ni^{II} complexes/AlEtCl₂ dissolved in organoaluminate ionic liquids[J]. Polyhedron, 1996, 15 (19): 3257 – 3259.
- [22] Wasserscheid P, Goedon C M, Hilgers C, *et al.* Ionic liquids: polar, but weakly coordinating solvents for the first biphasic oligomerisation of ethene to higher-olefins with cationic Ni complexes [J]. Chem Commun, 2001 (13): 1186 – 1187.
- [23] Silva S M, Suarez P A Z, de Souza R F, *et al.* Selective linear dimerization of 1, 3-butadiene by palladium compounds immobilized into 1-*n*-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids [J]. Polym Bull, 1998, 40: 401 – 405.
- [24] Carlin R T, Robert A, Osteryoung R A, *et al.* Studies of titanium(IV) chloride in a strongly Lewis acidic molten salt: Electrochemistry and titanium NMR and electronic spectroscopy [J]. Inorg Chem, 1990, 29 (16): 3003 – 3009.
- [25] Carlin R T, Wilkes J S. Complexation of Cp₂MCl₂ in a chloroaluminate molten salt: Relevance to homogeneous Ziegler-Natta catalysis[J]. J Mol Catal, 1990, 63: 125 – 129.
- [26] Pinheiro M F, Mauler R S, de Souza R F. Biphasic ethylene polymerization with a diimine nickel catalyst[J]. Macromol Rapid Commun, 2001, 22(6): 425 – 428. ■
- (上接第 20 页)
- [25] Hernández-Maldonado A J, Qi G, Yang R T. Desulfurization of commercial fuels by π -complexation monolayer CuCl/ γ -Al₂O₃[J]. Appl Catal B: Environ, 2005, 61(3/4): 212 – 218.
- [26] Hernández-Maldonado A J, Yang F H, Qi G, *et al.* Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites[J]. Applied Catalysis B: Environmental. 2004, 56 (1/2): 111 – 126.
- [27] Aburto J, Borgne S L. Selective adsorption for dibenzothiophene sulfone by an imprinted and stimuli-responsive chitosan hydrogel[J]. Macromolecules, 2004, 37(8): 2938 – 2943.
- [28] Aburto J, Mendez-Orozco A, Borgne S L. Hydrogels as adsorbents organosulphur compounds currently found in diesel[J]. Chem Eng Proc, 2004, 43(12): 1587 – 1595.
- [29] Castro B, Whitcombe M J, Vulfson E N. Molecular imprinting for the selective adsorption of organosulphur compounds present in fuels[J]. Anal Chim Acta, 2001, 435: 83 – 90.
- [30] Picazo G, Arevalo A, Bernes S, *et al.* Thiaplatinacycles derived from dibenzothiophene-containing phosphites as auxiliary ligands and their role in homogeneous desulfurization reactions [J]. Organometallics, 2003, 22: 4734 – 4738.
- [31] Gyanesh P. Desulfurization with zinc titanate sorbent: US, 6338794[P]. 2002 – 01 – 15.
- [32] 宗保宁, 林海龙, 闵恩泽, 等. 一种汽油吸附脱硫方法: 中国, 1407064 A[P]. 2003 – 04 – 02.
- [33] Alexandra M, Emmanuelle S, Valérie M. Selective elimination of alkylidibenzothiophenes from gas oil by formation of insoluble charge-transfer complexes[J]. Energy & Fuels, 1999, 13: 881 – 887.
- [34] Shiraishi Y, Taki Y, Hirai T. A novel desulfurization process for fuel oils based on the formation and subsequent precipitation of S-alkylsulfonium salts(1): light oil feed-stocks[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 1213 – 1224.
- [35] Li W L, Xing J, Xiong X, *et al.* Bio-regeneration of π -complexation desulfurization adsorbents[J]. Science in China, 2005, 48(6): 538 – 544. ■