

Research  
Green Chemical Engineering—Article

## 双氧原子掺杂的氮化硼材料用于吸附脱硫研究

罗静<sup>a,b</sup>, 魏延臣<sup>c</sup>, 巢艳红<sup>b,d</sup>, 王超<sup>a</sup>, 李宏平<sup>a</sup>, 熊君<sup>a</sup>, 华明清<sup>a</sup>, 李华明<sup>a</sup>, 朱文帅<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> School of Chemistry and Chemical Engineering & Institute for Energy Research, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

<sup>b</sup> State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China

<sup>c</sup> School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

<sup>d</sup> School of Pharmacy, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 19 March 2020

Revised 6 August 2020

Accepted 7 August 2020

Available online 12 March 2022

#### 关键词

聚合物基合成策略

内部取代BN

氧掺杂

吸附脱硫

### 摘要

氧原子普遍共存于六方氮化硼(h-BN)吸附剂中。如何利用h-BN中的氧原子以强化其与吸附质之间的相互作用,从而提高材料的吸附性能,是一个亟待解决课题。本文以聚合法构建氧原子晶格内部取代和边缘羟基化修饰的双氧原子位点改性BN(BN-2O)材料。BN-2O的边缘羟基氧原子能够增强二苯并噻吩(DBT)与其非均匀表面的 $\pi$ - $\pi$ 作用,从而促进多分子层型吸附过程。实验结果表明,相比边缘羟基取代BN(BN-OH)材料,BN-2O材料对燃油中DBT的吸附容量提升了12%。密度泛函理论计算还揭示了BN-2O晶格内部的氧原子可以通过极化吸附质的方式增强其与BN-2O之间的偶极作用,进一步提高BN-2O从富含芳烃的燃油中选择性吸附DBT的能力,使得其在燃油吸附脱硫领域表现出更好的应用前景。吸附结果符合Freundlich模型和准二级动力学模型结果。因此,该聚合法同样可被应用于其他杂原子掺杂体系以提升吸附剂的吸附性能。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

轻质油(LCO)是炼油厂催化裂化(FCC)工艺的重要副产品之一,具有较高的芳烃含量(质量分数高达90%)和硫含量(质量分数高达4.0%),因而在用作燃油之前需要对轻质油进行进一步处理[1]。工业上广泛采用加氢处理和加氢裂化技术处理LCO,通过对LCO组分中的多环芳烃进行加氢、裂化和异构化,将LCO升级为高质量产品[2-3]。然而,对于LCO中芳香族硫化物,如二苯并噻吩(DBT)和4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)

等,加氢反应条件尤为苛刻,导致LCO脱硫成本较高[4]。因此,开发其他的脱硫技术以降低清洁燃油的生产成本尤为重要。目前,多种非加氢脱硫方法,如氧化脱硫[5-10]、萃取脱硫[11-12]和吸附脱硫[13-18]被相继开发,作为现有加氢脱硫方法的补充,旨在去除难处理的芳香族硫化物。其中,吸附脱硫因可在温和条件下吸附芳香族硫化物而受到广泛关注,有望与现有加氢脱硫技术联用以降低LCO的处理成本(图1)。高效吸附剂被认为是影响吸附脱硫性能的关键因素之一[18]。

六方氮化硼(h-BN)是一种二维层状材料,广泛应用于各种领域,如催化、吸附、磁性、导热、生态学和生

\* Corresponding author.

E-mail address: [zhuws@ujs.edu.cn](mailto:zhuws@ujs.edu.cn) (W. Zhu).

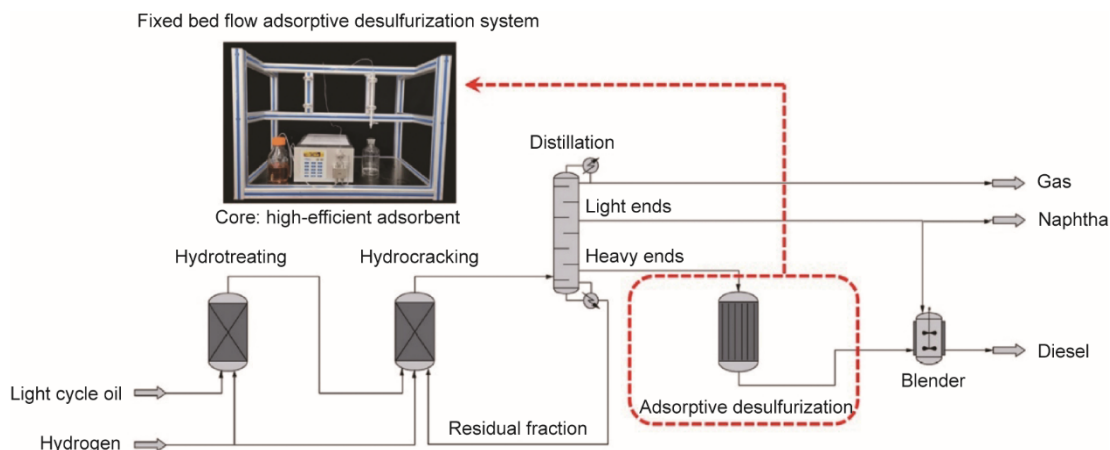


图1. 石油精炼过程示意图[1]。

物学领域等[19–22]。此外，通过对 h-BN 材料的原子结构和电子结构进行改性，还能进一步扩展该材料在氧化[23–24]、超级电容器[25]、电化学合成[26]和吸附分离[27–28]等领域的应用。根据文献报道，氮化硼材料的电子结构和表面结构在储氢和吸附脱硫等应用中也起着重要作用[29–32]。特别是杂原子掺杂的氮化硼材料，与原始氮化硼相比，具有独特的电子结构，因而表现出独特的物理化学性质，如优异的催化活性[33]、较强的电子离域效应[34]和较高的吸附性能[35–36]等。非金属氧原子的电负性高于氮原子，因此氧原子掺杂的 BN 材料显示出独特的性质。迄今为止，已有多重氧掺杂 BN 材料的合成方法被相继报道（见附录 A 中的表 S1）。当在 BN 材料中掺杂氧原子时，低晶格缺陷可能导致 BN 材料在室温具有铁磁性[37]。硼氮氧材料具有良好的稳定性且更强的吸附能，可以作为一种优异的储氢材料[38]。综合考虑，调控 BN 材料的电子和表面结构是一种能够有效而直接地提升吸附脱硫性能的策略。

近来，Weng 等[39]提出将氧原子嵌入 BN 中，用氧原子取代氮原子以调节 BN 的电子结构，提高 BN 的吸电子能力。由于掺氧 BN 吸附剂具有不均匀电子云密度特性，使其表现出高吸附活性[40]。然而，先前的研究主要集中在通过氧原子掺杂改性 BN 来提高吸附脱硫性能[41]，但是关于制备的氧掺杂 BN 材料中氧原子的存在形式是边缘羟基取代（BN–OH）还是氧原子嵌入 BN 面内晶格的问题鲜少提及。因此，本文构建具有边缘羟基氧以及内部取代氧原子的 BN 材料，用以研究不同取代位置对吸附脱硫性能的影响。

本文提出了一种基于聚合物的合成方法来可控地构建原子尺度双氧原子位点修饰的 BN（BN–2O）材料，系统地研究了氧原子的引入对 BN–2O 电子和表面结构的影响，

并将之与吸附脱硫性能相关联。研究发现，BN–2O 材料边缘处的羟基结构可促进吸附剂与吸附质之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用，有利于增强 BN–2O 的吸附脱硫能力。而在 BN–2O 内部晶格的氧原子则可通过极化吸附质的方式，进一步强化 BN–2O 与吸附质之间的偶极作用，使得 BN–2O 对硫化合物表现出良好的吸附选择性。此外，BN–2O 中的多级孔结构也有利于提高吸附性能。本文为氧掺杂 BN 材料的可控合成制备及其吸附脱硫应用提供了深入的见解，并有望为其他杂原子掺杂吸附材料的设计提供思路。

## 2. 材料和方法

### 2.1. BN–2O 和 BN–OH 的合成

称取 0.02 mol 三聚氰氯（ $C_3N_3Cl_3$ ）和 0.06 mol 三聚氰胺（ $C_3H_6N_6$ ）于烧杯中，加入 50 mL 乙腈，搅拌 30 min。然后加入 0.01 mol 硼酸过夜，搅拌后，在 70 °C 下蒸干。将干燥后的样品放在通  $N_2$ （200 mL·min<sup>-1</sup>）的管式炉里，在 900 °C 下保持 2 h，即得 BN–2O（具有边缘羟基氧以及内部取代氧原子，图 2）。

边缘羟基化 BN（BN–OH）的制备方法与 BN–2O 的制备方法相似，但在制备过程中未加入三聚氰氯。

试剂来源以及纯度详见附录 A 中的补充材料。

### 2.2. 表征

材料的形貌表征所用的仪器为场发射扫描电镜（SEM, JSM-7001F, JEOL, Japan）和透射电镜（TEM, JEM-2100, JEOL）。X 射线衍射（XRD）表征所用的仪器为 Shimadzu XRD-6100 X 射线衍射仪（Japan）。 $N_2$  吸附脱附曲线表征所用的仪器为 Micromeritics ASAP 2020 HD88 比表面积和孔隙度分析仪（Micromeritics Instrument Corpo-

ration, USA), 孔径分布所用的分析方法为非定域密度函数理论 (NLDFT)。傅里叶变换红外 (FTIR) 表征所用的仪器为 Nicolet Nexus 470 傅里叶变换红外分光光度计 (Thermo Electron Corporation, USA)。紫外可见漫反射 (UV-Vis DRS) 表征所用的仪器为 UV-2450 分光光度计 (Shimadzu Corporation)。X 射线光电子能谱表征所用的仪器为 VG MultiLab 2000 分光仪 (VG Instruments, UK)。电子顺磁共振 (EPR) 表征所用的仪器为 A300-10/12 (Bruker, Germany)。热重 (TG) 分析表征所用的仪器为 STA 449 C (NETZSCH Corporation, Germany)。

### 2.3. 吸附性能测试

首先, 将 DBT 溶解于正辛烷中, 再加入十四烷作为内标物, 制得初始硫含量分别为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  的模拟燃油。含 4,6-DMDBT 的模拟燃油的制备过程与上述过程类似, 其初始硫含量为  $425 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将对二甲苯或萘 ( $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 作为竞争吸附质, 分别加入上述含 DBT ( $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  硫) 的模拟燃油。

之后, 为了探究 BN-2O 的吸附容量, 将 20 mL 模拟燃油和 0.05 g 吸附剂振荡  $t \text{ min}$ , 收集上清液, 并通过安捷伦气相色谱 (Agilent-7890A, USA) 测量油品中剩余硫含量。

最后, 动态吸附实验过程、吸附容量计算公式、Langmuir 等温线模型、Freundlich 等温线模型、准一级动力学模型和准二级动力学模型详见附录 A 中的补充材料 [42-43]。

## 3. 结果和讨论

在本文中, 以三聚氰氯和三聚氰胺作为前驱体, 通过缩聚法制备聚合物前驱体。在硼酸和聚合物前驱体进行热解的过程中, 硼原子将取代中间产物中的碳原子, 从而得到 BN-2O。图 2 (c) 为 BN-2O 的合成示意图。通过电镜进一步观察制备材料的形貌, BN-2O 呈现出棉花状的形态 [见附录 A 中的图 S1 (a)], BN-2O 主要通过三聚氰氯和三聚氰胺分子聚合而成, 与此形成鲜明对比的是, 所制备的 BN-OH [见附录 A 中的图 S1 (b)] 呈现出纳米线结构。根据 TEM 图结果可知, BN-2O 样品 [见图 2 (d) 及附录 A 中的图 S1 (c) 和图 S1 (d)] 呈现片状形貌, 具有由层褶皱组成的多孔结构, 而 BN-OH 的孔 [图 2 (b)] 仅分布在纳米线中。此外, 可以注意到 BN-2O 和 BN-OH 的晶体结构略有不同。XRD 分析 [图 2 (e)] 显示在  $23^\circ$  处有一个宽

峰, 对应于 BN 的 (002) 晶面 [44-45]。而 BN-2O 在  $42^\circ$  左右的特征峰强度略弱于 BN-OH, 这表明 BN-2O 样品的无序原子排列可能会对其电子和表面结构有影响 [46]。

根据  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线的结果进一步探究缩聚作用对 BN-2O 表面结构的影响 [图 2 (f)]。BN-2O 和 BN-OH 的比表面积分别为  $1306 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $1309 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。BN-2O 的孔径主要集中在  $0.93 \text{ nm}$  处 [图 2 (g)], 这可能源于聚合物的分解 [47]。如图 2 (f) 所示, BN-2O 呈现典型的 IV 型吸附-脱附等温线, 具有 H4 型回滞环, 且在相对压力 ( $P/P_0$ ) 高时吸附不饱和, 表明 BN-2O 存在微孔、介孔和大孔 [48]。这与 TEM 图结果一致。BN-2O 中小于  $1 \text{ nm}$  的微孔有利于吸附过程的进行, 且介孔和大孔可以促进传质 [49-51]。因此, 多级孔结构有利于吸附脱硫过程的进行。

FTIR 图表明三聚氰氯与三聚氰胺的缩聚作用会影响 BN-2O 的化学结构 [图 3 (a)、(b)]。BN-OH 在  $3408 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1387 \text{ cm}^{-1}$  和  $799 \text{ cm}^{-1}$  处的特征峰分别对应 B-OH 振动、面内 B-N 伸缩振动和面外 B-N-B 弯曲振动 [39,52]。与 BN-OH 相比, BN-2O 在  $1040 \text{ cm}^{-1}$  处出现了一个新的峰, 归属于  $\text{sp}^2$  杂化的 B-O 键 [53]。进一步利用 UV-Vis DRS 表征探究 BN-2O 的电子结构 [图 3 (c)]; 与 BN-OH 相比, BN-2O 的吸收光谱发生了显著的变化。如图 3 (c) 所示, BN-OH 和 BN-2O 在  $247 \text{ nm}$  处存在的特征吸收峰归属于 BN 的电子激发 [54]。BN-2O 在  $320 \text{ nm}$  处的另一个吸收峰由空位和杂质产生 [55]。氧原子嵌入 BN-2O 的晶格内部, 形成了不同于 BN-OH 的独特电子结构。氧原子的高电负性可以作为极性中心来增强 BN 与富电子二苯并噻吩类硫化物之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用 [56]。利用 XPS 进一步分析 BN-2O 和 BN-OH 的电子结构 [图 3 (d) ~ (f)] 以及元素组成 (见附录 A 中的表 S2), 结果表明氧含量有明显的增加, 这可能源于初始的缩聚作用。将 BN-2O 的 B 1s 峰分解成三个峰 (位于  $190.8 \text{ eV}$ 、 $191.7 \text{ eV}$  和  $192.6 \text{ eV}$  处), 分别归属于 B-N、B-OH [57] 和 B-O [40]; 表明 BN-2O 比 BN-OH 有更高的 B-OH 含量, 而且 BN-2O 还含有 B-O 结构。此外, BN-2O 的 O 1s XPS 比 BN-OH 具有更低的结合能, 表明 BN-2O 结构中存在更多的晶格内部取代氧原子。以上结果表明通过氧掺杂策略可对 BN-2O 的结构进行可控调节。

采用电子顺磁共振 (EPR) 实验直接表征材料的缺陷结构 [图 4 (a)]。与 BN-OH 相比, 在  $g = 2.0616$  时, BN-2O 显示出较强的信号, 主要是由于 BN 结构中晶格内部取代的氧原子存在大量顺磁缺陷结构和未成对电子 [58]。综上所述, 基于聚合物的合成路线, 具有大量氧掺量的 BN-2O 被成功制备。

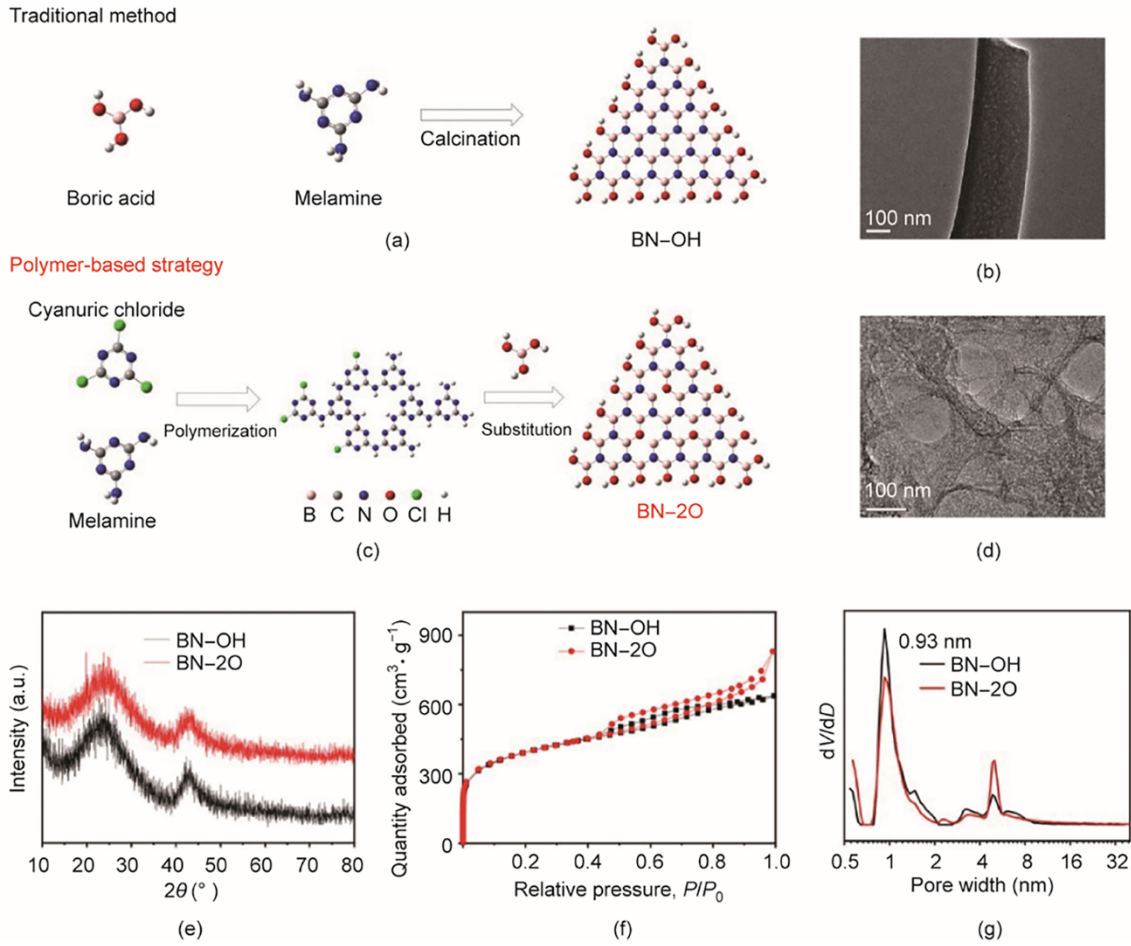


图2. BN-OH [ (a)、(b) ]和BN-2O [ (c)、(d) ]的合成示意图及TEM图；(e) BN-OH和BN-2O的XRD图；BN-OH和BN-2O的 $N_2$ 吸附-脱附曲线(f)及孔径分布图(g)。

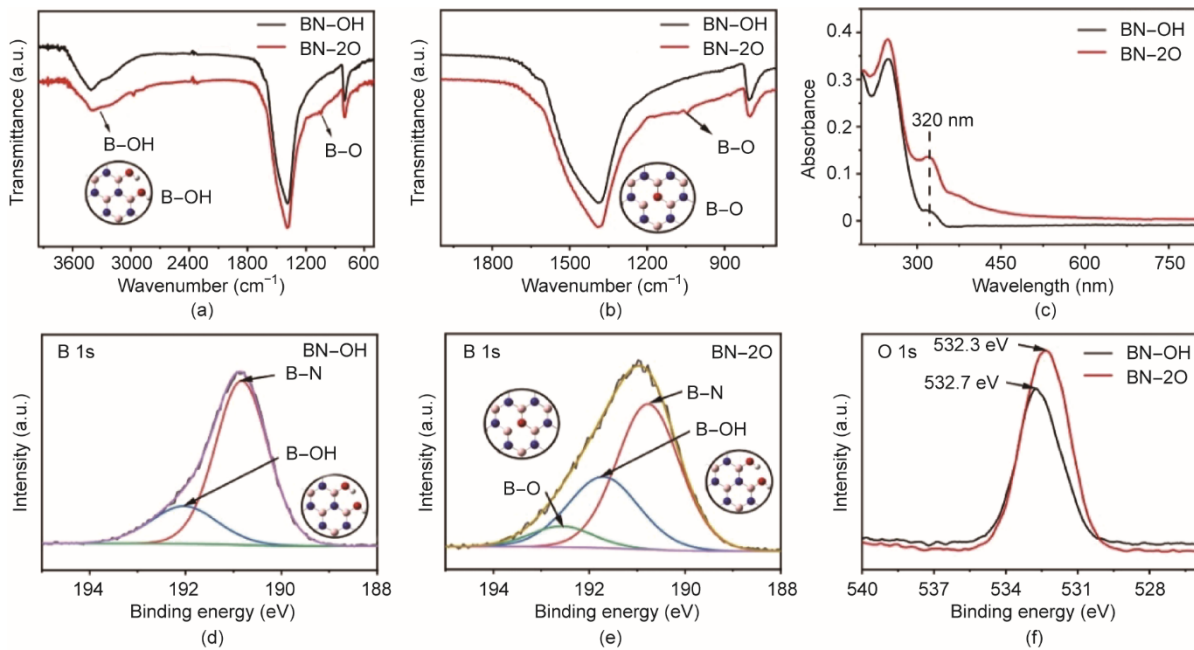


图3. (a)、(b) BN-OH和BN-2O的FTIR图；(c) BN-OH和BN-2O的UV-Vis DRS图；(d)~(f) BN-OH和BN-2O的XPS图；(d) BN-OH-B 1s；(e) BN-2O-B 1s；(f) O 1s。B-OH表示硼原子与边缘羟基相连，B-O表示硼原子与晶格内部氧原子相连。

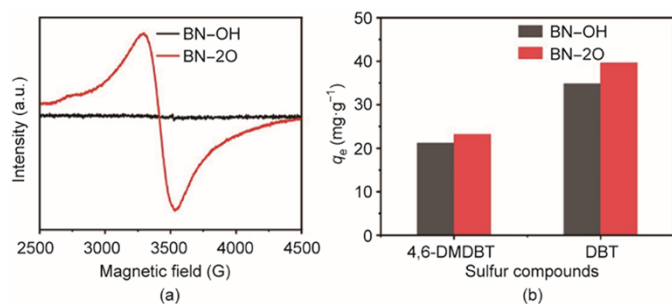


图4. (a) BN-OH和BN-2O的EPR图；(b)对不同硫化化合物的吸附性能图。 $q_e$ : 吸附平衡时的吸附容量 ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )。吸附条件:  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  初始硫含量 (DBT) 和  $425 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  初始硫含量 (4,6-DMDBT)、 $V(\text{fuel}) = 20 \text{ mL}$ 、 $m(\text{adsorbent}) = 0.05 \text{ g}$ 、 $T = 298 \text{ K}$ 、标准大气压。

据文献报道,三聚氰氨和三聚氰胺在缩聚过程中形成中间体,经过一系列反应形成富氮石墨烯[59]。其中碳原子可以被B(OH)官能团或单个硼原子所取代[60]。因此在BN结构中存在着面内晶格取代氧原子和边缘羟基氧原子。硼酸和聚合物中间体形成B-N键需要克服能垒,以去除硼酸中的羟基和聚合物中的其他有机基团[39]。当使用伯胺或仲胺时,煅烧过程中能垒明显降低。然而,当使用叔胺时,B-N键的形成需要克服更高的能垒,以消除叔胺中的有机基团。在这种情况下,部分B-O键以内部含氧官能团的形式存在于制备的BN材料中。为了进一步探索该假设,对不同前驱体进行了TG分析(见附录A中的图S2),结果表明BN-2O的前驱体分解温度高于BN-OH的前驱体分解温度。该结果证实了制备的BN-2O前驱体在缩聚过程中,硼酸和中间体形成B-N键需要克服更高的能垒以去除硼酸中的羟基和聚合物中的其他有机基团。因此,可推测BN结构中氧原子的晶格内部取代和边缘羟基化是通过这种基于聚合物的合成策略实现的。

基于上述分析,具有大量氧掺量和微孔结构的BN-2O被成功制备。对BN-OH和BN-2O吸附DBT和4,6-DMDBT的吸附脱硫性能进行探究,结果如图4(b)所示。BN-2O的吸附容量明显高于BN-OH。与文献报道的吸附剂相比(见附录A中的表S3),BN-2O对DBT具有优异的吸附脱硫性能。BN-2O吸附剂之所以具有优异的吸附脱硫性能主要存在两个因素,即材料的形貌和电子结构[56]。一方面,根据 $\text{N}_2$ 吸附-脱附等温线和孔径分布结果,BN-2O具有很多小于 $1 \text{ nm}$ 的微孔(有利于吸附),且存在的介孔和大孔结构也有利于提升吸附容量[49-50,61]。另一方面,BN-2O的边缘和晶格内部结构中含有大量的氧原子可以增强吸附质与BN-2O的相互作用。

采用理论计算深入探究掺杂氧原子对BN吸附脱硫性能的影响。基于密度泛函理论(DFT)研究芳香族硫化化合物和BN吸附剂(BN、BN-OH和BN-2O)之间的吸附作用(见附录A中的图S3及图5)。晶格内部取代氧原子的掺杂数被定义为BN-2O<sub>x</sub>(x为内部取代氧原子数)。利用M062X-D3方法,在6-31G(d)基组中进行色散校正,计算吸附自由能。发现DBT通过 $\pi$ - $\pi$ 相互作用吸附在BN模型上,吸附自由能为 $-11.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $1 \text{ kcal} = 4.19002 \times 10^3 \text{ J}$ ) [图5(b)]。边缘羟基化后,BN-OH对DBT的吸附增强,吸附自由能为 $-16.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  [图5(c)]。此外,还研究了DBT在BN-2O模型上的吸附[图5(d)~(f)];由于BN存在晶格内部取代氧原子,因此BN-2O模型中存在未成对电子,这与EPR的结果一致。但是,DBT的吸附受到了晶格内部取代氧原子的阻碍,导致BN-2O<sub>1</sub>、BN-2O<sub>2</sub>和BN-2O<sub>3</sub>模型的吸附自由能分别为 $-12.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $-12.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-13.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

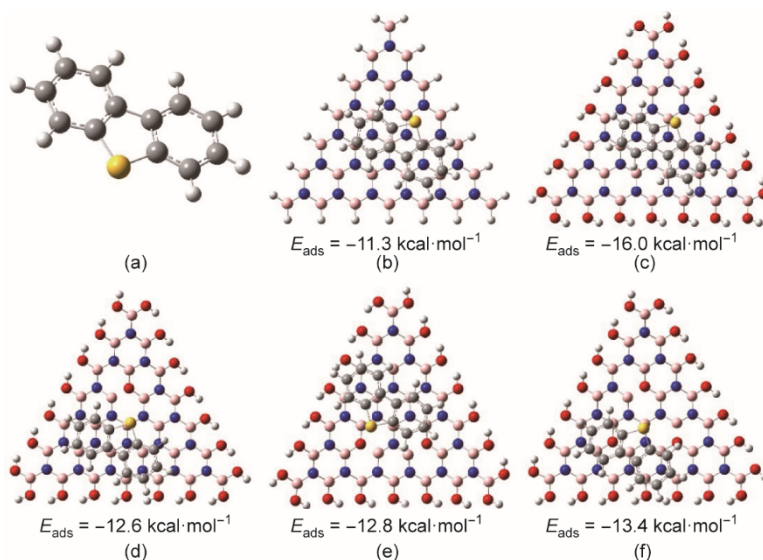


图5. (a) DBT的分子模型; DBT被吸附于BN (b)、BN-OH (c)、BN-2O<sub>1</sub> (d)、BN-2O<sub>2</sub> (e)和BN-2O<sub>3</sub> (f)上的吸附模型。

采用自然布局分析 (NPA) 进一步探究吸附性能提升的原因 (见附录 A 中的图 S4)。研究发现, DBT 被吸附后, 其分子上的 NPA 电荷分布变化较小, 但硫原子上的 NPA 电荷数量明显增加。由于较高的电负性, 掺杂氧可以吸引 BN 上的电子, 降低 BN 主体的电子云密度, 从而促进吸附剂与吸附质之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用。因此, 边缘羟基化可增加吸附剂的吸附容量 (见附录 A 中的图 S1)。由于这种效应, 含有更多 B-OH 键的 BN-2O 表现出更高吸附芳香族硫化化合物的能力。

基于 NPA 结果还研究了 DBT 在 BN-2O<sub>x</sub> 模型上的吸附情况 [见附录 A 中的图 S4 (c) ~ (e)]。可以发现, BN-2O 模型上吸附的 DBT 电荷分布变化明显。一方面, 晶格内部取代氧原子可以作为路易斯碱向 DBT 的共轭环提供电子。另一方面, 不饱和硼原子可以作为路易斯酸位点从 DBT 共轭环中吸引电子。这两种效应降低了 DBT 的共轭, 阻碍了吸附剂与吸附质之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用。此外, 在 DBT 被吸附于 BN-2O<sub>1</sub> 的模型中, DBT 倾向于远离晶格内部取代氧原子, 这进一步表明晶格内部取代氧原子阻碍了  $\pi$ - $\pi$  相互作用 (见附录 A 中的图 S5)。然而, BN-2O 模型中的晶格内部取代氧原子也会增加被吸附 DBT 的分子极性, 导致硫原子和氧原子之间存在偶极相互作用。NPA 研究表明, BN-2O<sub>x</sub> 模型上被吸附的 DBT 中硫原子的电荷顺序如下: BN-2O<sub>1</sub> (0.441)  $\approx$  BN-2O<sub>2</sub> (0.439) < BN-2O<sub>3</sub> (0.456) [与吸

附自由能的顺序相同: BN-2O<sub>1</sub> (-12.6 kcal·mol<sup>-1</sup>)  $\approx$  BN-2O<sub>2</sub> (-12.8 kcal·mol<sup>-1</sup>) < BN-2O<sub>3</sub> (-13.4 kcal·mol<sup>-1</sup>)。这种特殊的偶极相互作用 (见附录 A 中的图 S2) 有利于 BN-2O 从富含芳烃的燃油中选择性吸附 DBT。

附录 A 中的图 S6 显示了模拟燃油在含有一定量芳烃情况下, 吸附剂选择性吸附 DBT 的能力。与模拟燃油相比, 在萘或对二甲苯存在的情况下, BN-2O 仍然表现出较高的吸附性能, 吸附容量分别达到 32.4 mg·g<sup>-1</sup> 和 33.6 mg·g<sup>-1</sup>。这一结果表明晶格内取代氧原子对 BN 选择性吸附 DBT 的重要性, 这与理论计算结果相符。在室温下研究了 BN-2O 对不同初始硫浓度模拟燃油中 DBT 的吸附 [图 6 (a)]。在较高初始 DBT 浓度时, BN-2O 的吸附容量较高, 说明初始浓度在吸附过程中起着至关重要的作用。根据上述结果, 分别用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型来描述 DBT 的吸附实验数据 [见图 6 (b) 和附录 A 中的表 S4]。结果表明, 吸附结果更符合 Freundlich 等温线模型, 说明 DBT 在 BN-2O 不均匀表面上形成多分子层吸附 [62]。

进一步研究 DBT 在 BN-2O 上的吸附动力学, 以研究达到平衡前的吸附速率 [见图 6 (c) 和附录 A 中的图 S7 及表 S5]。采用准一级和准二级动力学模型确定吸附行为, BN-2O 吸附实验数据拟合的准二级动力学系数 ( $R^2$ ) 更接近 1。高初始浓度下的  $h$  值高于低初始浓度下的  $h$  值,

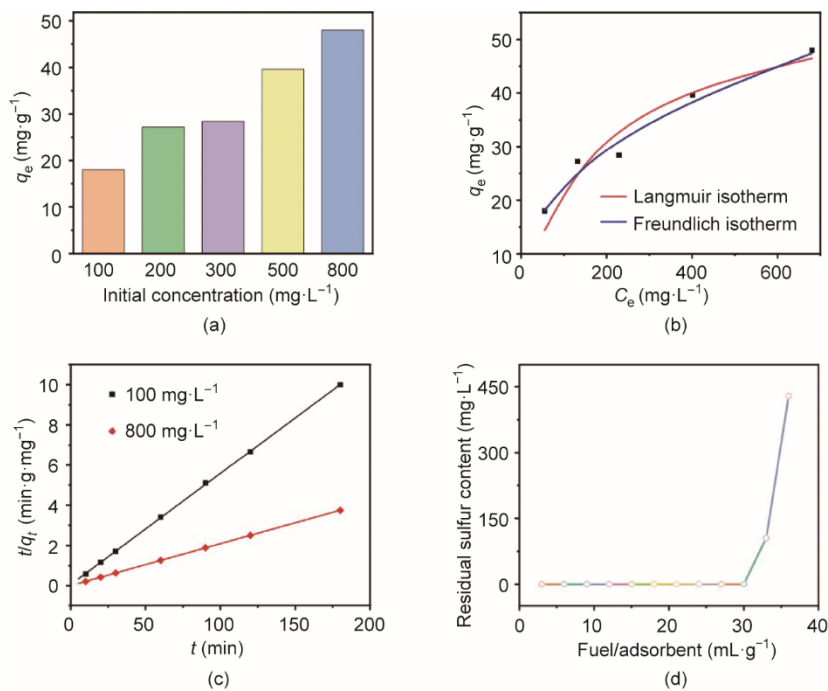


图 6. (a) BN-2O 对不同初始硫含量 DBT 的吸附性能图。(b) DBT 被吸附于 BN-2O 上的 Langmuir 和 Freundlich 等温线拟合曲线。(c) DBT 被吸附于 BN-2O 上的准二级吸附动力学模型。 $C_e$ : 吸附平衡时的浓度 (mg·L<sup>-1</sup>);  $q_t$ : 吸附时间为  $t$  min 时的吸附容量 (mg·g<sup>-1</sup>); 吸附条件:  $V(\text{fuel}) = 20$  mL、 $m(\text{adsorbent}) = 0.05$  g、 $T = 298$  K、标准大气压。(d) DBT 被吸附于 BN-2O 的穿透曲线。

表明初始DBT浓度对吸附速率有显著影响[63]。

对BN-2O进行动态吸附脱硫性能探究[图6(d)]。从图6中可以看出, BN-2O具有较高的吸附脱硫性能, 这是由于其独特的电子结构和多级孔结构。BN-2O经甲苯洗脱吸附的DBT后干燥再生, 对其循环性能进行探究, 4次循环的吸附容量分别为 $39.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $31.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $27.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $24.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此, 该材料在吸附脱硫技术中具有潜在的应用前景。

## 4. 结论

本文报道了以三聚氰氨和三聚氰胺分子缩聚而成的聚合物与硼酸混合热解制备得到的双氧原子位点掺杂BN材料。与BN-OH相比, BN-2O具有更高的吸附容量的原因在于丰富的氧含量以及微孔结构。DBT可能在BN-2O非均匀表面上形成多分子层吸附。理论计算表明, 双氧原子位点改性可以提高BN-2O吸附剂的吸附脱硫性能。经过4次循环后, BN-2O仍具有较高的吸附容量, 因此BN-2O材料可作为高效吸附剂应用于吸附脱硫。本研究为双氧原子位点改性BN的可控合成提供了新的思路, 为杂原子掺杂吸附材料的设计和应用提供了广阔的前景。

## 致谢

本研究由国家重点研究开发计划(2017YFB0306504)、国家自然科学基金项目(22178154、22108105、21722604和21878133)、国家博士后基金项目(2017M611726)和江苏省研究生科研创新计划(KYCX20\_3039)资助。

## Compliance with ethics guidelines

Jing Luo, Yanchen Wei, Yanhong Chao, Chao Wang, Hongping Li, Jun Xiong, Mingqing Hua, Huaming Li, and Wenshui Zhu declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.08.030>.

## References

- [1] Laredo GC, Vega Merino PMV, Hernández PS. Light cycle oil upgrading to high quality fuels and petrochemicals: a review. *Ind Eng Chem Res* 2018; 57(22):7315–21.
- [2] Cao Z, Zhang X, Xu C, Huang X, Wu Z, Peng C, et al. Selective hydrocracking of light cycle oil into high-octane gasoline over bi-functional catalysts. *J Energy Chem* 2021;52:41–50.
- [3] Yang C, Li R, Cui C, Liu S, Qiu Q, Ding Y, et al. Catalytic hydroprocessing of microalgae-derived biofuels: a review. *Green Chem* 2016;18(13):3684–99.
- [4] Stanislaus A, Marafi A, Rana MS. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catal Today* 2010; 153(1–2):1–68.
- [5] Zhang M, Liu J, Yang J, Chen X, Wang M, Li H, et al. Molybdenum-containing dendritic mesoporous silica spheres for fast oxidative desulfurization in fuel. *Inorg Chem Front* 2019;6(2):451–8.
- [6] Wang C, Qiu Y, Wu HY, Yang WS, Zhu Q, Chen ZG, et al. Construction of 2D–2D  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{BNNS}$  nanocomposites for improved aerobic oxidative desulfurization performance. *Fuel* 2020;270:117498.
- [7] Zhu W, Wang C, Li H, Wu P, Xun S, Jiang W, et al. One-pot extraction combined with metal-free photochemical aerobic oxidative desulfurization in deep eutectic solvent. *Green Chem* 2015;17(4):2464–72.
- [8] Jiang W, Jia H, Li H, Zhu L, Tao R, Zhu W, et al. Boric acid-based ternary deep eutectic solvent for extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel. *Green Chem* 2019;21(11):3074–80.
- [9] Jiang W, Zhu K, Li HP, Zhu LH, Hua MQ, Xiao J, et al. Synergistic effect of dual Brønsted acidic deep eutectic solvents for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Chem Eng J* 2020;394:124831.
- [10] Bhadra BN, Jung SH. Well-dispersed Ni or MnO nanoparticles on mesoporous carbons: preparation via carbonization of bimetallic MOF-74s for highly reactive redox catalysts. *Nanoscale* 2018;10(31):15035–47.
- [11] Almashjary KH, Khalid M, Dharaskar S, Jagadish P, Walvekar R, Gupta TCSM. Optimisation of extractive desulfurization using choline chloride-based deep eutectic solvents. *Fuel* 2018;234:1388–400.
- [12] Wagle DV, Zhao H, Deakynne CA, Baker GA. Quantum chemical evaluation of deep eutectic solvents for the extractive desulfurization of fuel. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6(6):7525–31.
- [13] Iravani AA, Gunda K, Ng FTT. Adsorptive removal of refractory sulfur compounds by tantalum oxide modified activated carbons. *AIChE J* 2017; 63(11):5044–53.
- [14] Ren X, Liu Z, Dong L, Miao G, Liao N, Li Z, et al. Dynamic catalytic adsorptive desulfurization of real diesel over ultra-stable and low-cost silica gelsupported  $\text{TiO}_2$ . *AIChE J* 2018;64(6):2146–59.
- [15] Han Y, Sinnwell MA, Teat SJ, Sushko ML, Bowden ME, Miller QRS, et al. Desulfurization efficiency preserved in a heterometallic MOF: synthesis and thermodynamically controlled phase transition. *Adv Sci* 2019;6(7):1802056.
- [16] Khan NA, An HJ, Yoo DK, Jung SH. Polyaniline-derived porous carbons: remarkable adsorbent for removal of various hazardous organics from both aqueous and non-aqueous media. *J Hazard Mater* 2018;360:163–71.
- [17] Sarker M, An HJ, Yoo DK, Jung SH. Nitrogen-doped porous carbon from ionic liquid@Al–metal–organic framework: a prominent adsorbent for purification of both aqueous and non-aqueous solutions. *Chem Eng J* 2018;338: 107–16.
- [18] Qin JX, Tan P, Jiang Y, Liu XQ, He QX, Sun LB. Functionalization of metal–organic frameworks with cuprous sites using vapor-induced selective reduction: efficient adsorbents for deep desulfurization. *Green Chem* 2016;18(11):3210–5.
- [19] Zhu W, Wu Z, Foo GS, Gao X, Zhou M, Liu B, et al. Taming interfacial electronic properties of platinum nanoparticles on vacancy-abundant boron nitride nanosheets for enhanced catalysis. *Nat Commun* 2017;8(1):15291.
- [20] Zhu W, Gao X, Li Q, Li H, Chao Y, Li M, et al. Controlled gas exfoliation of boron nitride into few-layered nanosheets. *Angew Chem Int Ed* 2016;55(36): 10766–70.
- [21] Chao YH, Pang JY, Bai Y, Wu PW, Luo J, He J, et al. Graphene-like BN@ $\text{SiO}_2$  nanocomposites as efficient sorbents for solid-phase extraction of rhodamine B and rhodamine 6G from food samples. *Food Chem* 2020;320:126666.
- [22] Pakdel A, Bando Y, Golberg D. Nano boron nitride flatland. *Chem Soc Rev* 2014;43(3):934–59.
- [23] Lu L, He J, Wu P, Wu Y, Chao Y, Li H, et al. Taming electronic properties of boron nitride nanosheets as metal-free catalysts for aerobic oxidative desulfurization of fuels. *Green Chem* 2018;20(19):4453–60.
- [24] Wu P, Zhu W, Chao Y, Zhang J, Zhang P, Zhu H, et al. A template-free solvent-

- mediated synthesis of high surface area boron nitride nanosheets for aerobic oxidative desulfurization. *Chem Commun* 2016;52(1):144–7.
- [25] Ling Z, Wang Z, Zhang M, Yu C, Wang G, Dong Y, et al. Sustainable synthesis and assembly of biomass-derived B/N Co-doped carbon nanosheets with ultrahigh aspect ratio for high-performance supercapacitors. *Adv Funct Mater* 2016;26(1):111–9.
- [26] Chen S, Chen Z, Siahrostami S, Higgins D, Nordlund D, Sokaras D, et al. Designing boron nitride islands in carbon materials for efficient electrochemical synthesis of hydrogen peroxide. *J Am Chem Soc* 2018;140(25):7851–9.
- [27] Pang J, Chao Y, Chang H, Li H, Xiong J, Zhang Q, et al. Silver nanoparticle-decorated boron nitride with tunable electronic properties for enhancement of adsorption performance. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6(4):4948–57.
- [28] Chao YH, Zhang J, Li HP, Wu PW, Li XW, Chang HH, et al. Synthesis of boron nitride nanosheets with N-defects for efficient tetracycline antibiotics adsorptive removal. *Chem Eng J* 2020;387:124138.
- [29] Xiong J, Zhu WS, Li HP, Yang L, Chao YH, Wu PW, et al. Carbon-doped porous boron nitride: metal-free adsorbents for sulfur removal from fuels. *J Mater Chem A* 2015;3(24):12738–47.
- [30] Nag A, Raidongia K, Hembram KPSS, Datta R, Waghmare UV, Rao CNR. Graphene analogues of BN: novel synthesis and properties. *ACS Nano* 2010;4(3):1539–44.
- [31] Yan Z, Lin J, Yuan X, Song T, Yu C, Liu Z, et al. Desulfurization of model oil by selective adsorption over porous boron nitride fibers with tailored microstructures. *Sci Rep* 2017;7(1):3297.
- [32] Kinaci A, Haskins JB, Sevik C, Cagin T. Thermal conductivity of BN–C nanostructures. *Phys Rev B* 2012;86(11):115410.
- [33] D'yachkov EP, D'yachkov PN. Electronic structure of doped boron nitride nanotubes as potential catalysts of photochemical water splitting. *Russ J Inorg Chem* 2018;63(9):1204–10.
- [34] Huang C, Chen C, Zhang M, Lin L, Ye X, Lin S, et al. Carbon-doped BN nanosheets for metal-free photoredox catalysis. *Nat Commun* 2015;6(1):7698.
- [35] Chen SR, Li P, Xu ST, Pan XL, Fu Q, Bao XH. Carbon doping of hexagonal boron nitride porous materials toward CO<sub>2</sub> capture. *J Mater Chem A* 2018;6(4):1832–9.
- [36] Pang J, Chao Y, Chang H, Li H, Xiong J, He M, et al. Tuning electronic properties of boron nitride nanoplate via doping carbon for enhanced adsorptive performance. *J Colloid Interface Sci* 2017;508:121–8.
- [37] Lu Q, Zhao Q, Yang TY, Zhai CB, Wang DX, Zhang MZ. Preparation of boron nitride nanoparticles with oxygen doping and a study of their room-temperature ferromagnetism. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018;10(15):12947–53.
- [38] Lei W, Zhang H, Wu Y, Zhang B, Liu D, Qin S, et al. Oxygen-doped boron nitride nanosheets with excellent performance in hydrogen storage. *Nano Energy* 2014;6:219–24.
- [39] Weng Q, Kvashnin DG, Wang X, Cretu O, Yang Y, Zhou M, et al. Tuning of the optical, electronic, and magnetic properties of boron nitride nanosheets with oxygen doping and functionalization. *Adv Mater* 2017;29(28):1700695.
- [40] Liu F, Li S, Yu DF, Su YP, Shao NN, Zhang ZT. Template-free synthesis of oxygen-doped bundlelike porous boron nitride for highly efficient removal of heavy metals from wastewater. *ACS Sustain Chem Eng* 2018;6(12):16011–20.
- [41] Xiong J, Yang L, Chao Y, Pang J, Zhang M, Zhu W, et al. Boron nitride mesoporous nanowires with doped oxygen atoms for the remarkable adsorption desulfurization performance from fuels. *ACS Sustain Chem Eng* 2016;4(8):4457–64.
- [42] Qu Z, Wu Y, Zhu S, Yu Y, Huo M, Zhang L, et al. Green synthesis of magnetic adsorbent using groundwater treatment sludge for tetracycline adsorption. *Engineering* 2019;5(5):880–7.
- [43] Bagali SS, Gowrishankar BS, Roy AS. Optimization, kinetics, and equilibrium studies on the removal of lead (II) from an aqueous solution using banana pseudostem as an adsorbent. *Engineering* 2017;3(3):409–15.
- [44] Song Q, Liang J, Fang Yi, Cao C, Liu Z, Li L, et al. Selective adsorption behavior/mechanism of antibiotic contaminants on novel boron nitride bundles. *J Hazard Mater* 2019;364:654–62.
- [45] Li Y, Tian X, Yang W, Li Q, Hou L, Zhu Z, et al. Dielectric composite reinforced by *in-situ* growth of carbon nanotubes on boron nitride nanosheets with high thermal conductivity and mechanical strength. *Chem Eng J* 2019;358:718–24.
- [46] Luo J, Xiong J, Chao Y, Li X, Li H, Pang J, et al. Activated boron nitride ultrathin nanosheets for enhanced adsorption desulfurization performance. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2018;93:245–52.
- [47] Gautam C, Tiwary CS, Jose S, Brunetto G, Ozden S, Vinod S, et al. Synthesis of low-density, carbon-doped, porous hexagonal boron nitride solids. *ACS Nano* 2015;9(12):12088–95.
- [48] Luo J, Chao Y, Tang Z, Hua M, Li X, Wei Y, et al. Design of Lewis acid centers in bundlelike boron nitride for boosting adsorptive desulfurization performance. *Ind Eng Chem Res* 2019;58(29):13303–12.
- [49] Shi YW, Zhang XW, Liu GZ. Activated carbons derived from hydrothermally carbonized sucrose: remarkable adsorbents for adsorptive desulfurization. *ACS Sustain Chem Eng* 2015;3(9):2237–46.
- [50] Sereych M, Lison J, Jans U, Bantoso TJ. Textural and chemical factors affecting adsorption capacity of activated carbon in highly efficient desulfurization of diesel fuel. *Carbon* 2009;47(10):2491–500.
- [51] Chen X, Zhang M, Wei Y, Li H, Liu J, Zhang Q, et al. Ionic liquid-supported 3DOM silica for efficient heterogeneous oxidative desulfurization. *Inorg Chem Front* 2018;5(10):2478–85.
- [52] Moon OM, Kang BC, Lee SB, Boo JH. Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method. *Thin Solid Films* 2004;464:164–9.
- [53] Weng Q, Ide Y, Wang X, Wang X, Zhang C, Jiang X, et al. Design of BN porous sheets with richly exposed (002) plane edges and their application as TiO<sub>2</sub> visible light sensitizer. *Nano Energy* 2015;16:19–27.
- [54] Li H, Zhu S, Zhang M, Wu P, Pang J, Zhu W, et al. Tuning the chemical hardness of boron nitride nanosheets by doping carbon for enhanced adsorption capacity. *ACS Omega* 2017;2(9):5385–94.
- [55] Xiong J, Yang L, Chao Y, Pang J, Wu P, Zhang M, et al. A large number of low coordinated atoms in boron nitride for outstanding adsorptive desulfurization performance. *Green Chem* 2016;18(10):3040–7.
- [56] Tan P, Xue DM, Zhu J, Jiang Y, He QX, Hou ZF, et al. Hierarchical N-doped carbons from designed N-rich polymer: adsorbents with a record-high capacity for desulfurization. *AIChE J* 2018;64(11):3786–93.
- [57] Lee D, Lee B, Park KH, Ryu HJ, Jeon S, Hong SH. Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling. *Nano Lett* 2015;15(2):1238–44.
- [58] Lv C, Qian Y, Yan C, Ding Y, Liu Y, Chen G, et al. Defect engineering metal-free polymeric carbon nitride electrocatalyst for effective nitrogen fixation under ambient conditions. *Angew Chem Int Ed* 2018;57(32):10246–50.
- [59] Yang SJ, Cho JH, Oh GH, Nahm KS, Park CR. Easy synthesis of highly nitrogen-enriched graphitic carbon with a high hydrogen storage capacity at room temperature. *Carbon* 2009;47(6):1585–91.
- [60] Weng Q, Wang B, Wang X, Hanagata N, Li X, Liu D, et al. Highly water-soluble, porous, and biocompatible boron nitrides for anticancer drug delivery. *ACS Nano* 2014;8(6):6123–30.
- [61] Liu FJ, Huang K, Wu Q, Dai S. Solvent-free self-assembly to the synthesis of nitrogen-doped ordered mesoporous polymers for highly selective capture and conversion of CO<sub>2</sub>. *Adv Mater* 2017;29(27):1700445.
- [62] Chang H, Chao Y, Pang J, Li H, Lu L, He M, et al. Advanced overlap adsorption model of few-layer boron nitride for aromatic organic pollutants. *Ind Eng Chem Res* 2018;57(11):4045–51.
- [63] Xiong J, Zhu W, Li H, Ding W, Chao Y, Wu P, et al. Few-layered graphene-like boron nitride induced a remarkable adsorption capacity for dibenzothiophene in fuels. *Green Chem* 2015;17(3):1647–56.