

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20160025

## 氧气氧化脱除模拟汽柴油中的稠环噻吩类硫化物

高璐璐, 韩 笑, 张 瀚, 吕树祥  
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

**摘 要:** 在无催化剂的反应体系中, 氧气与烃类反应生成有机过氧化物, 利用有机过氧化物将模拟汽柴油中的稠环噻吩类硫化物氧化. 实验中考察了反应温度、反应时间、氧气分压对二苯并噻吩和噻吩脱除的影响. 实验结果表明: 反应温度 140 °C、反应时间 4 h、初始氧气分压 0.4 MPa 时, 二苯并噻吩的脱除率达到 98.4%; 在反应温度 150 °C、反应时间 4 h、初始氧气分压 0.8 MPa 的条件下, 噻吩的脱除率能达到 81.8%. 利用傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱对二苯并噻吩氧化反应后产生的白色晶体进行了表征, 确定其为二苯并噻吩砒.

**关键词:** 氧气; 氧化; 有机过氧化物; 二苯并噻吩; 噻吩

**中图分类号:** TF741.332      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2017)04-0046-06

## Oxidation of Sulfur Compounds in Model Fuel with Oxygen

GAO Lulu, HAN Xiao, ZHANG Han, LÜ Shuxiang

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology,  
Tianjin 300457, China)

**Abstract:** In a system without catalysts, oxygen reacted with octane to produce hydroperoxides in-situ, which were used as oxidants to oxidize the sulfur compounds in the model fuel. A detailed parametric study was performed with different reaction temperature, reaction time, and initial oxygen partial pressure, to investigate their effects on the removal of dibenzothiophene (DBT) and thiophene (Th). The removal of DBT could reach 98.4% at 140 °C, after 4 h, with initial oxygen partial pressure at 0.4 MPa. The removal of thiophene can reach 81.8% at 150 °C, after 4 h, with oxygen partial pressure at 0.8 MPa. The white crystals were characterized by FTIR and <sup>1</sup>H NMR, and identified as dibenzothiophene sulfone (DBTO<sub>2</sub>).

**Key words:** oxygen; oxidant; hydroperoxides; dibenzothiophene; thiophene

近年来,我国汽车工业发展迅猛,2012 年全国机动车保有量为 2.24 亿辆<sup>[1]</sup>,在汽车工业发展的同时,汽、柴油的消耗也在不断地增加,对环境的污染越来越严重.含硫燃油燃烧时生成的硫氧化物,是大气中主要的污染物之一,与空气中其他物质发生化学反应,形成硫酸盐等细小颗粒,最终成为颗粒物(PM)的一部分,对人的身体健康和环境造成极大的危害.严格控制燃油中的硫含量已经迫在眉睫,世界各国都制定了严格的硫含量标准.欧盟实施的欧 V 标准,将硫含量从 50 μg/g 降至 10 μg/g<sup>[2]</sup>,2013 年我国发布的国 V 标准规定硫含量不得大于 10 μg/g,预计 2018 年在全国范围内实施.面对日益严格的环保法

规,需要开发一种经济高效的脱硫技术来生产超低硫燃油.

加氢脱硫是目前比较成熟的脱硫工艺,能有效地脱除燃油中的硫醇、硫醚、二硫化物等含硫化合物<sup>[3]</sup>,但是很难脱除二苯并噻吩(DBT)、苯并噻吩(BT)等稠环噻吩类含硫化合物<sup>[4]</sup>.加氢脱硫在脱除稠环噻吩类化合物时操作条件苛刻,需要高温、高压,而且消耗大量的 H<sub>2</sub>.继加氢脱硫之后,氧化脱硫(ODS)引起了科研工作者的广泛关注.氧化脱硫在脱除稠环噻吩的过程中操作条件温和,脱硫率高<sup>[5-7]</sup>,在实现超深度脱硫方面是最有应用前景的技术.氧化脱硫是将稠环噻吩类化合物氧化成极性较大的砒,再通过萃

收稿日期: 2016-01-20; 修回日期: 2016-04-05

基金项目: 天津市应用基础与前沿技术研究重点资助项目(14JCZDJC40600)

作者简介: 高璐璐(1989—),女,河北石家庄人,硕士研究生;通信作者: 吕树祥,教授, lshx@tust.edu.cn

取、吸附等手段将其从油品中移除<sup>[8]</sup>. 目前已经开发了多种氧化脱硫体系,在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化体系中有 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/有机酸<sup>[9-10]</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/固体超强酸<sup>[11]</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/杂多酸<sup>[12]</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/离子液体<sup>[13]</sup>等. 然而 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的热稳定性差,极易分解,价格较高. 从经济安全的角度考虑, O<sub>2</sub> 作为一种廉价易得的天然绿色氧化剂,符合“绿色化学”的要求,在氧化脱硫体系中被认为是最有应用前景的氧化剂. Sampanthar 等<sup>[14]</sup>以 MnO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作催化剂,常压下以空气作氧化剂,对模拟油和真实油品进行氧化脱除,在 150 °C 的反应温度下反应 4 h, DBT 的脱除率能达到 70%.

以氧气为氧化剂的脱硫反应是现在具有挑战性的课题,在温和的条件下用氧气很难将稠环噻吩类硫化物氧化. 然而在文献[15-17]中报道的醛作供氧剂时,被氧气氧化为过氧酸,过氧酸将硫化物氧化,这种条件下所需要的氧化温度不高,也能达到较高的脱硫率,但是大量醛类的使用增加了分离难度,增加了操作费用. 碳氢燃料在受热且有溶解氧气的情况下,能发生自氧化反应,产生过氧化物,利用产生的过氧化物将 DBT 氧化<sup>[18-19]</sup>. Sundararaman 等<sup>[20]</sup>研究的两步法先利用 CuO 将油品中存在的芳香族化合物氧化成有机过氧化物,再在 Mo/SiO<sub>2</sub> 的催化作用下用原位生成的有机过氧化物将柴油中硫化物氧化成砜类物质,最后通过萃取将砜类物质除去. 如果能将过氧化物的产生过程和氧化过程集成在一起,就会减少操作,能尽量避免过氧化物的分解. 本文在无催化剂体系中利用烃类自氧化产生的过氧化物将模拟柴油中的 DBT 和模拟汽油中的噻吩(Th)氧化,并对两种硫化物的氧化产物进行了分析.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

正辛烷,分析纯,天津市福晨化学试剂厂; DBT、Th、二苯并噻吩砜(DBT<sub>2</sub>),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氧气(99%),四知气体有限公司.

### 1.2 实验方法

将 0.322 5 g 的 DBT 和 0.147 2 g 的 Th,分别用正辛烷溶解在 250 mL 的容量瓶中,配制成硫含量为 320 μg/g 的模拟柴油和模拟汽油. 取一定量的模拟油加入高压反应釜中,用氧气将釜内的空气完全置换出去;通入氧气至一定压力,将反应釜放入油浴中,加热到规定的温度,在恒温固定转速下进行氧化反应;

反应结束后,停止搅拌,用冷凝水将装置冷却到室温,放出剩余气体后打开反应釜,取一定量反应后的模拟油,用油性滤头过滤样品,测定其硫含量. 反应中生成的白色晶体用甲醇进行清洗,在 60 °C 的烘箱中烘干.

## 1.3 分析方法

### 1.3.1 硫含量分析

采用高效液相色谱法(HPLC),使用 Agilent 1260 Infinity 型液相色谱仪对样品中硫含量进行分析. 液相分析条件:采用 C18 色谱柱(250 mm × 4.6 mm),流动相为体积分数 85% 的甲醇水溶液, DBT 的紫外检测器检测波长为 280 nm, Th 的紫外检测器检测波长为 220 nm.

DBT(或 Th)脱除率通过式(1)进行计算

$$x = \frac{w_0 - w_t}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $x$  为脱除率;  $w_0$ 、 $w_t$  分别为反应初始和反应  $t$  时间后模拟燃油中的硫含量, μg/g.

### 1.3.2 红外光谱分析

采用德国 Bruker 公司 TENSOR27 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行分析, KBr 压片,扫描范围 400 ~ 4 000 cm<sup>-1</sup>.

### 1.3.3 核磁共振氢谱

采用德国 Bruker 公司 ACANCEIII 型核磁共振谱仪测定聚合物的结构,配置 5 mm BBO 探头, C 谱分辨率 0.37 Hz,以氘代氯仿为溶剂.

## 2 结果与讨论

### 2.1 DBT 的氧化脱除

#### 2.1.1 反应温度对 DBT 脱除的影响

在初始氧气压力 0.4 MPa、模拟柴油用量 15 mL 的条件下反应 4 h,探讨反应温度对 DBT 脱除的影响,结果如图 1 所示.

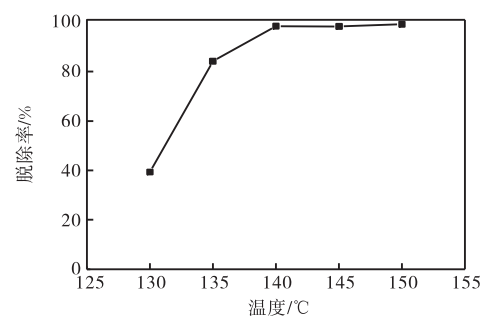


图 1 反应温度对 DBT 脱除的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on DBT removal

由图 1 可知:当反应温度为 130 °C 时, DBT 的脱除率较低, 仅达到 40% 左右, 随着反应温度的提高, DBT 的脱除率逐渐增加, 当反应温度达到 140 °C 时, DBT 的脱除率达到 98.4%. 当温度升高到 150 °C 后, DBT 的脱除率不再增加, 并且会出现过度氧化的现象, 高温下反应结束后的溶液有刺激性气味, 溶液变黄, 底部有少量棕黄色液体, 甚至有褐色胶状沉积物. 正辛烷的氧化反应可能是一个自由基链式反应, 反应温度过低不能提供足够的能量产生活性自由基, 有机过氧化物的产量低, 不足以脱除全部的硫化物. 而温度提高, 生成的有机过氧化物量增多, 可以全部将 DBT 氧化. 然而, 温度过高, 有机过氧化物分解加快, 可能有醛、酮、酯或酸等分解产物生成. 随着氧化反应的进行, 这些产物经过缩合、聚合等形成胶状固体沉积物<sup>[21]</sup>.

反应前以及在 140 °C 和 150 °C 反应后的模拟柴油的红外谱图如图 2 所示. 对比 150 °C 反应温度与反应前和 140 °C 下的红外谱图发现, 150 °C 反应后的模拟柴油在 1717  $\text{cm}^{-1}$  出现新的吸收峰, 该吸收峰为 C=O 的特征吸收振动峰<sup>[22]</sup>, 而在 140 °C 反应后和反应前模拟柴油均没有出现 C=O 的吸收振动峰, 表明在 140 °C 下不会有副产物产生. 由此可以看出温度对该反应影响显著, 温度的提高有利于加快自由基的生成, 提高反应速率, 因此, 较佳的反应温度选为 140 °C.

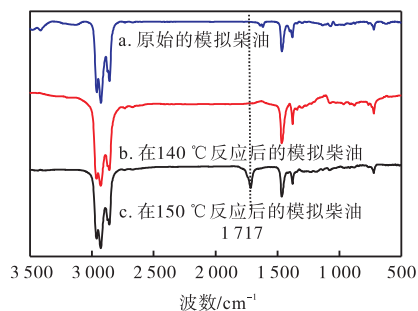


图 2 反应后模拟柴油的红外谱图

Fig. 2 FTIR spectra of the model diesel oil after reaction

### 2.1.2 反应时间对 DBT 脱除的影响

在反应温度 140 °C、初始氧气压力 0.4 MPa, 模拟柴油用量 15 mL 的条件下, 探讨反应时间对 DBT 脱除的影响, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知: 在初始反应 1 h 内 DBT 的脱除率并不高, 这可能是由于正辛烷的氧化反应为自由基反应, 自由基反应一般存在较长的诱导期<sup>[23]</sup>, 在诱导期内过氧化物的产量低. 随着反应时间的延长, 生成的有机过氧化物逐渐增多,

当过氧化物积累到一定浓度时可以将 DBT 完全氧化, 在 4 h 时 DBT 的脱除率达到 98.4%; 当反应时间超过 4 h 时 DBT 的脱除率不再随时间的延长而增加, 甚至会随着反应时间的延长出现过度氧化的情况. 因此, 较佳的反应时间为 4 h.

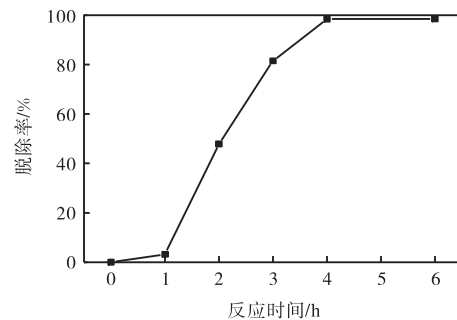


图 3 反应时间对 DBT 脱除的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on DBT removal

### 2.1.3 初始氧气压力对 DBT 脱除的影响

在反应温度 140 °C、模拟柴油用量 15 mL 的条件下反应 4 h, 探讨初始氧气压力对 DBT 脱除的影响, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知: 当初始氧气分压为 0.2 MPa 时, DBT 的脱除率达到 82.6%, 随着初始氧气分压的增加, DBT 的脱除率增加, 当初始氧气分压达到 0.4 MPa 时, DBT 基本被完全脱除. 可见初始氧气分压对 DBT 氧化脱除的影响不大, 在少量氧气的参与下就能达到 82.6% 的脱除效果, 所以要想完全脱除 DBT, 并不需要太多的氧气. 在以氧气为氧化剂的氧化脱硫实验中, 增加氧气的压力可以增大氧气在模拟柴油中的溶解度, 增加氧气与烃类接触反应的机率, 而压力过高则对设备的要求提高, 因此从安全和节约的角度考虑, 较佳的初始氧气分压为 0.4 MPa.

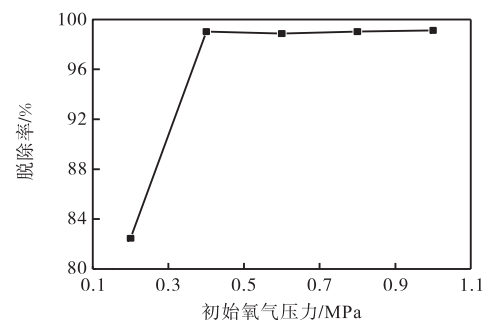


图 4 初始氧气压力对 DBT 脱除的影响

Fig. 4 Effect of initial oxygen pressure on DBT removal

### 2.1.4 DBT 的氧化产物分析

反应后产生的白色晶体与标准的二苯并噻吩砜的红外谱图对比如图 5 所示. 在反应中产生的白色晶体的红外谱图与标准二苯并噻吩砜的红外谱图基

本一致, 在  $1289\text{ cm}^{-1}$  与  $1165\text{ cm}^{-1}$  分别出现 S=O 键的对称和不对称伸缩振动峰<sup>[24-25]</sup>, 证明在无催化剂体系中通过正辛烷的自氧化作用也能将 DBT 氧化成 DBTO<sub>2</sub>, 并且由于 DBTO<sub>2</sub> 在正辛烷中的溶解度较小, 因此氧化产物 DBTO<sub>2</sub> 以白色晶体的形式在反应器底部析出, 不会残留在油相中。

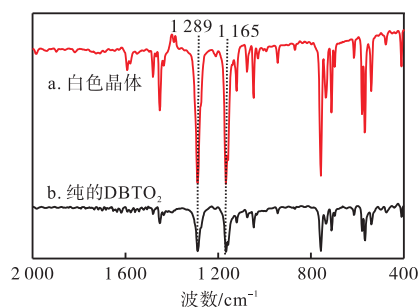


图5 不同样品的红外谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of different samples

DBT 的氧化产物的 <sup>1</sup>H NMR 谱图如图 6 所示。图 6 结果与 DBTO<sub>2</sub> 的结构是一致的, 这也与 Zhou 等<sup>[26]</sup>的核磁表征结果一致, 红外谱图和核磁谱图进一步证明了反应中产生的白色晶体为 DBT 的氧化产物 DBTO<sub>2</sub>。

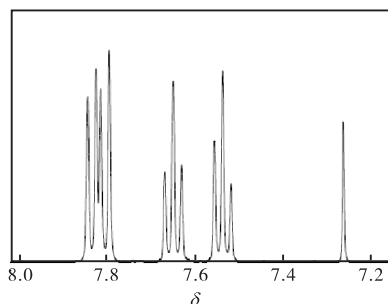


图6 DBT 氧化产物的 <sup>1</sup>H NMR 谱图

Fig. 6 <sup>1</sup>H NMR spectrum of the oxidation products of DBT

## 2.2 Th 的氧化脱除

柴油中主要的稠环噻吩类硫化物是 DBT, 而汽油中稠环噻吩类硫化物的主要成分是 Th<sup>[27]</sup>, 由于 Th 的电子云密度 (5.696) 低于 DBT 的电子云密度 (5.758), 在上述的实验条件下并不能将 Th 氧化, 因此需要进一步探索氧化 Th 的实验条件。

### 2.2.1 反应温度对 Th 脱除的影响

在初始氧气压力 0.4 MPa、模拟汽油用量 15 mL、 $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{模拟汽油}) = 3 : 1$  的条件下反应 4 h, 探讨反应温度对 Th 脱除的影响, 结果如图 7 所示。

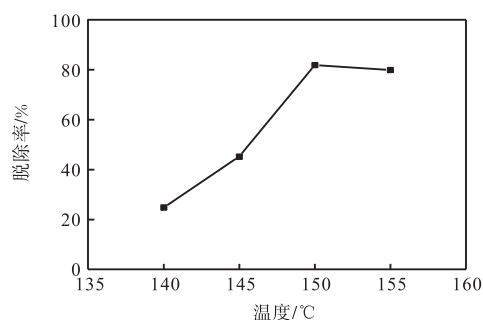


图7 反应温度对 Th 脱除的影响

Fig. 7 Effect of reaction temperature on Th removal

由图 7 可知: 随着反应温度的升高, Th 的脱除率逐渐增加。当反应温度由 140 °C 升高到 150 °C 时, Th 的脱除率由 24.8% 增加到 81.8%; 当反应温度继续升高, Th 的脱除率反而下降, 反应结束后有刺激性气味, 溶液变黄。这可能是随着反应温度的增加, 过氧化物分解加快, 导致 Th 的脱除率下降。过氧化物被分解的产物被进一步氧化, 生成了含有羰基的物质, 如醛、酮等<sup>[21]</sup>。而反应温度低, 产生过氧化物的速率低, 不足以将 Th 氧化。由此可以看出温度对反应影响显著, 温度的提高有利于加快自由基的生成, 提高反应速率。因此, 最佳反应温度为 150 °C。

### 2.2.2 反应时间对 Th 脱除的影响

在反应温度 150 °C、初始氧气压力 0.8 MPa、模拟汽油用量 15 mL、 $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{模拟汽油}) = 3 : 1$  的条件下, 探讨反应时间对 Th 脱除的影响, 结果如图 8 所示。

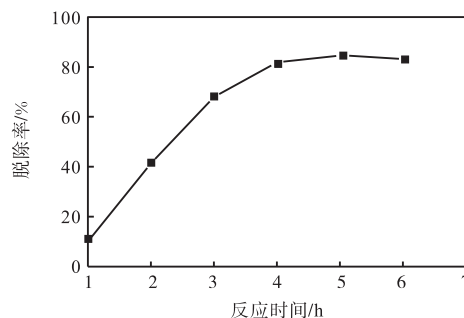


图8 反应时间对 Th 脱除的影响

Fig. 8 Effect of reaction time on Th removal

由图 8 可知: 当反应时间由 1 h 增加到 4 h 时, Th 的脱除率由 9.5% 增加到了 81.8%, 继续延长反应时间, Th 的脱除率不再增加。因此, 脱除 Th 的较佳反应时间为 4 h。

### 2.2.3 初始氧气压力对 Th 脱除的影响

在反应温度 150 °C、模拟汽油用量 15 mL、 $V(\text{H}_2\text{O}) : V(\text{模拟汽油}) = 3 : 1$  的条件下反应 4 h, 探



讨论初始氧气压力对 Th 脱除的影响,结果如图 9 所示. 由图 9 可知:当氧气分压为 0.4 MPa 时,Th 的脱除率达到 61.1%,随着氧气分压的增加,Th 的脱除率增加到 81.8%,再增加氧气分压,Th 的脱除率也不再变化. 由此可见,氧气分压对 Th 的氧化反应影响不大. 因此从安全和节约的角度考虑,最佳的氧气分压为 0.8 MPa.

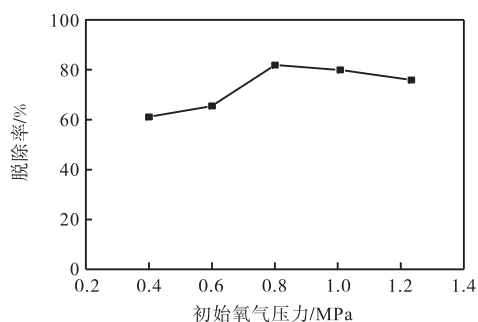


图 9 初始氧气压力对 Th 脱除的影响

Fig. 9 Effect of initial oxygen pressure on Th removal

#### 2.2.4 Th 氧化产物的分析

在 Th 的氧化反应结束后,反应釜底部无晶体产生,取油相进行液相检测并没有发现砷类物质,并且在 GC-MS 的检测中也未发现有砷类物质,可见 Th 的氧化产物不是砷类. 取混合液将其稀释,在其中滴加氯化钡水溶液,发现有白色沉淀生成,且滴加浓硝酸白色沉淀不消失,因此可以认为氧化产物为硫酸根. 这与文献[28–29]中 Th 的氧化产物是一致的.

#### 2.3 氧化反应路径

烃类自氧化脱除噻吩类硫化物的反应路径如图 10 所示. 反应过程中正辛烷首先发生自氧化反应,与氧气反应生成有机过氧化物,然后有机过氧化物再将 DBT 氧化成 DBTO<sub>2</sub>. 而有机过氧化物将 Th 氧化为噻吩砷后,由于噻吩砷的结构不稳定,最终被氧化成硫酸根.

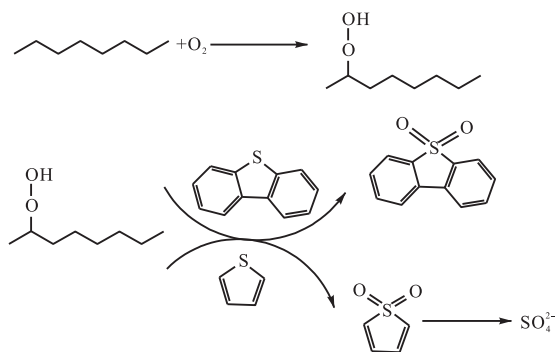


图 10 烃类自氧化脱除噻吩类硫化物的反应路径

Fig. 10 Reaction pathway of hydrocarbon autoxidation to remove sulfur compounds

### 3 结论

(1)以 DBT 为模型物溶解于正辛烷中作为模拟柴油,在无催化剂体系中,以分子氧为氧化剂,进行氧化脱硫反应,较适宜的氧化条件为:反应温度 140 °C、反应时间 4 h、初始氧气分压 0.4 MPa,在该条件下 DBT 脱除率达到 98.4%. 通过对氧化后的产物进行 FTIR 对比分析发现,产生的白色晶体在 1 289 cm<sup>-1</sup> 和 1 164 cm<sup>-1</sup> 出现了 S=O 双键的特征峰,核磁表征也证实白色晶体为 DBTO<sub>2</sub>,进一步说明在无催化剂体系中通过烃类自氧化产生的过氧化物完全可以将 DBT 氧化.

(2)以 Th 为模型物溶解于正辛烷中作为模拟汽油,在无催化剂体系中,以分子氧为氧化剂,进行氧化脱硫反应,较适宜的氧化条件为:反应温度 150 °C、反应时间 4 h、初始氧气分压 0.8 MPa,在该条件下 Th 脱除率达到 81.8%.

#### 参考文献:

- [1] 李鸿雁. 《2013 年中国机动车污染防治年报》发布[J]. 商用汽车, 2014(4): 10–13.
- [2] Song C S. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel[J]. Catalysis Today, 2003, 86(1): 211–263.
- [3] 张淑娟,汪东远,林威宇,等. 过渡金属磷化物加氢脱硫催化剂的研究进展[J]. 天津科技大学学报, 2015, 30(2): 1–5.
- [4] Tang N F, Zhao X P, Jiang Z X, et al. Oxidation of dibenzothiophene using oxygen and a vanadophosphate catalyst for ultra-deep desulfurization of diesels[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(9): 1433–1437.
- [5] Tian Y J, Yao Y, Zhi Y H, et al. Combined extraction-oxidation system for oxidative desulfurization (ODS) of a model fuel[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(2): 618–625.
- [6] Zhang J, Wang A J, Li X, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>[J]. Journal of Catalysis, 2011, 279(2): 269–275.
- [7] Rafiee E, Nobakht N. Keggin type heteropoly acid, encapsulated in metal-organic framework: A heterogeneous and recyclable nanocatalyst for selective oxidation of sulfides and deep desulfurization of model fuels[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 398: 17–25.

- [ 8 ] Lü H, Zhang Y, Jiang Z X, et al. Aerobic oxidative desulfurization of benzothiophene, dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene using an Anderson-type catalyst  $[(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2]_5[Mo_6O_{24}]$  [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(11): 1954–1958.
- [ 9 ] 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.
- [ 10 ] Shiraishi Y, Tachibana K, Hirai T, et al. Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid-liquid extraction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(17): 4362–4375.
- [ 11 ] Nehlsen J, Benziger J, Kevrekidis I. Oxidation of aliphatic and aromatic sulfides using sulfuric acid [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(2): 518–524.
- [ 12 ] Collins F M, Lucy A R, Sharp C. Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, 117(1): 397–403.
- [ 13 ] 高丽霞,戴子林,李桂英. Fe 基离子液体中 Schiff 碱 Co 络合物催化氧化燃油脱硫 [J]. *化工进展*, 2014, 33(12): 3393–3398.
- [ 14 ] Sampanthar J T, Xiao H, Dou J, et al. A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulfur compounds from diesel fuel [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 63(1): 85–93.
- [ 15 ] Murata S, Murata K, Kidena K, et al. A novel oxidative desulfurization system for diesel fuels with molecular oxygen in the presence of cobalt catalysts and aldehydes [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(1): 116–121.
- [ 16 ] Dumont V, Oliviero L, Mauge F, et al. Oxidation of dibenzothiophene by a metal-oxygen-aldehyde system [J]. *Catalysis Today*, 2008, 130(1): 195–198.
- [ 17 ] Rao T V, Sain B, Kafola S, et al. Oxidative desulfurization of HDS diesel using the aldehyde/molecular oxygen oxidation system [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(6): 3420–3424.
- [ 18 ] 常杰,刘靖,王安杰,等. 空气催化氧化二苯并噻吩的研究 [J]. *精细化工*, 2009, 26(11): 1132–1136.
- [ 19 ] 刘宇光,刘巍,唐晓东,等. 复合催化氧化直馏柴油脱硫的研究 [J]. *精细石油化工*, 2007, 24(5): 62–65.
- [ 20 ] Sundararaman R, Song C S. Catalytic oxidative desulfurization of diesel fuels using air in a two-step approach [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(5): 1890–1899.
- [ 21 ] 李丹,方文军,邢燕,等. 吸热型碳氢燃料的自氧化反应研究 [J]. *石油学报:石油加工*, 2007, 23(6): 36–43.
- [ 22 ] Li D, Fang W, Xing Y, et al. Spectroscopic studies on thermal-oxidation stability of hydrocarbon fuels [J]. *Fuel*, 2008, 87(15): 3286–3291.
- [ 23 ] Zhang H X, Gao J J, Meng H, et al. Catalytic oxidative desulfurization of fuel by  $H_2O_2$  in situ produced via oxidation of 2-propanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(13): 4868–4874.
- [ 24 ] Bhasarkar J B, Chakma S, Moholkar V S. Investigations in physical mechanism of the oxidative desulfurization process assisted simultaneously by phase transfer agent and ultrasound [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 24: 98–106.
- [ 25 ] Chamack M, Mahjoub A R, Aghayan H. Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2015, 94: 565–572.
- [ 26 ] Zhou X R, Li J, Wang X N, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene based on molecular oxygen and iron phthalocyanine [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(2): 317–323.
- [ 27 ] 于善青,朱玉霞. 催化裂化汽油中含硫化合物的分析 [J]. *石油化工*, 2005, 34(z1): 853–855.
- [ 28 ] 余国贤,陆善祥,陈辉,等. 活性炭及甲酸催化过氧化氢氧化噻吩脱硫研究 [J]. *燃料化学学报*, 2005, 33(1): 74–78.
- [ 29 ] 田亚杰,姚月,支岩辉,等. 非均相类 Fenton 体系催化氧化脱除模拟汽油中噻吩 [J]. *石油炼制与化工*, 2015, 46(4): 16–21.

责任编辑:周建军