

FCC 汽油重馏分氧化-吸附脱硫的研究

刘思彤¹, 石薇薇¹, 曹祖宾^{1*}, 吴迪², 姜永辉³

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;

2. 中国石油抚顺石化分公司石油二厂, 辽宁抚顺 113001;

3. 中国石油抚顺石化公司乙烯厂, 辽宁抚顺 113001)

摘要:在切割温度 90℃ 下对 FCC 汽油进行馏分切割。采用氧化-吸附工艺脱除 FCC 汽油重馏分中的硫化物。以 H₂O₂ 为氧化剂, HCOOH-H₂SO₄ 杂多酸为催化剂, 抚顺二厂混合平衡催化剂为吸附剂, 考察工艺条件对脱硫效果的影响, 并对脱硫前后油品的硫类型分布进行检测分析。结果表明, 在 $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) : V(\text{HCOOH}) = 23 : 1.5 : 3$ 、氧化温度为 60℃、 $m(\text{吸附剂}) : m(\text{油}) = 0.5$ 、吸附温度为 70℃、吸附时间为 60 min 的条件下, 体系脱硫率为 72.4%。

关键词: FCC 汽油; 重馏分; 氧化脱硫; 吸附脱硫

中图分类号: TQ519

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0148-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.04.034

Study on oxidation-adsorption desulfurization of FCC heavy gasoline fractions

LIU Si-tong¹, SHI Wei-wei¹, CAO Zu-bin^{1*}, WU Di², JIANG Yong-hui³

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University,

Fushun 113001, China; 2. The Second Petroleum Plant, PetroChina Fushun Petrochemical Company,

Fushun 113001, China; 3. Ethylene Plant, PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113001, China)

Abstract: Fractions of FCC gasoline are cut at 90℃. Sulfides are removed from heavy fractions of FCC gasoline by oxidation-adsorption process. The influence of technological conditions on the desulfurization efficiency is investigated by using H₂O₂ as oxidant, HCOOH-H₂SO₄ heteropoly acid as catalyst and the self-made hybrid equilibrium catalyst as adsorbent. The sulfur type distribution in the oil products before and after desulfurization is detected and analyzed. The results show that the desulfurization rate can reach 72.4% under the conditions of $v(\text{H}_2\text{O}_2) : v(\text{H}_2\text{SO}_4) : v(\text{HCOOH}) = 23 : 1.5 : 3$, oxidation temperature 60℃, $m(\text{adsorbent}) : m(\text{oil}) = 0.5$, adsorption temperature 70℃ and adsorption time 60 min.

Key words: FCC gasoline; heavy fractions; oxidative desulfurization; adsorption desulfurization

燃料油中含硫化物燃烧产生的 SO_x 对环境的危害日益严重^[1]。低硫和超低硫燃料油的研究及使用已成为国际发展趋势, 许多发达国家明确规定自 2009 年起燃料油中最大含硫质量分数不能超过 10 μg/g (欧 V 标准)^[2]。对此, 我国已于 2010 年制定并全面实行国 V 标准。

加氢脱硫是目前工业生产中最为广泛的脱硫方法, 能高效脱除硫醚、硫醇、二硫化物等, 但对噻吩 (HT) 和苯并噻吩 (BT) 及其衍生物的脱除效果不明显^[3-4], 而噻吩类的硫质量分数在 70% 左右^[5]。因此, 世界各国纷纷致力于非加氢脱硫技术的研究, 目前主要包括光催化^[6-7]、吸附^[8-9]、络合^[10]、生物法^[11-12]和氧化脱硫法^[13-15]等。综合考虑各类因素, 氧化脱硫技术综合竞争力和发展潜力最强, 具备无需氢耗、无需高温高压、脱硫效率高、稳定性好、操作成本低等优点^[16]。

任杰等^[17]将过氧乙酸作为氧化剂和萃取剂, 对

催化柴油脱硫过程进行数学模拟研究。美国 Petrostar 公司^[18]研究开发的乙酸-双氧水的氧化-萃取除硫技术, 可将柴油中的硫质量分数由 4 720 μg/g 降至 70 μg/g, 脱硫效果明显。赵地顺等^[19]采用光催化氧化和萃取技术处理 FCC 汽油, 以十六烷基三甲基氯化铵为相转移剂, 双氧水为氧化剂, 脱硫率高达 92.1%。李英等^[20]在 H₂O₂-有机酸-柴油相同体积比条件下, 同时用功率超声作用于工艺流程, 分别考察了乙酸、甲酸和三氟乙酸的氧化脱硫效果, 结果发现, 三氟乙酸脱硫效果最好。

笔者首先对 FCC 汽油进行馏分切割预处理, 然后采用氧化-吸附工艺对重馏分脱硫。以双氧水为氧化剂, HCOOH-H₂SO₄ 杂多酸为催化剂初步脱硫, 然后以抚顺二厂的混合平衡催化剂作为吸附剂对氧化汽油深度吸附脱硫。考察杂多酸用量、氧化温度、吸附剂用量和吸附温度等因素对脱硫效果的影响, 对比分析脱硫前后油品中的硫质量分数及硫类型。

收稿日期: 2017-09-06

作者简介: 刘思彤 (1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为清洁燃料生产, 349435294@qq.com; 曹祖宾 (1962-), 男, 博士后, 教授, 研究方向为清洁燃料生产和重质油加工, 通讯联系人, caozubin974@163.com。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

以盘锦兴达公司的 FCC 汽油为原料油,其硫质量分数为 274 $\mu\text{g/g}$;吸附剂为抚顺二厂混合平衡催化剂,试剂主要包括 30% 双氧水、98% 浓硫酸和甲酸(均为分析纯)。

利用 WK-2D 型微库仑综合分析仪测定油品中的硫的质量分数;利用 GC-SCD 硫形态分析仪测定硫化物在油品中分布。

1.2 吸附剂的选用

以抚顺二厂的 $m(\text{RHZ}-300) : m(\text{CRC}-1) : m(\text{Y}-15) = 3 : 1 : 1$ 混合平衡催化剂为吸附剂,其具体性质参数如表 1 所示。

表 1 混合平衡催化剂性质

性质	平衡催化剂参数值	性质	平衡催化剂参数值
沉降密度/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.97	金属质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
孔容/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.18	Fe	3579.2
微反活性	53.8	Ni	4024.5
粒度分布/%		Cu	101.9
$d < 20 \mu\text{m}$	2.2	V	112.6
$20 < d < 40 \mu\text{m}$	26.4	Na	7851.0
$40 < d < 80 \mu\text{m}$	56.4	Sb	—
$80 < d < 110 \mu\text{m}$	11.2		
$d > 110 \mu\text{m}$	3.8		

1.3 实验方案

1.3.1 FCC 汽油预处理

FCC 汽油馏分切割情况如表 2 所示。

表 2 FCC 汽油馏分切割

切割馏分/ $^{\circ}\text{C}$	收率/%	硫质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
< 90	27.53	80
> 90	72.47	478

由表 2 可以看出,大量硫化物存在于 FCC 汽油的重馏分(大于 90°C)中,因此,笔者以 FCC 汽油重馏分为研究对象,考察氧化吸附工艺条件对脱硫率的影响。

1.3.2 工艺方法

采用催化氧化法对 FCC 汽油重馏分中的硫化物进行脱除,初步得到脱除硫化物的氧化汽油,再对氧化汽油进行吸附脱硫,以催化裂化催化剂为吸附

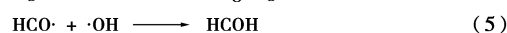
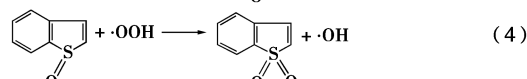
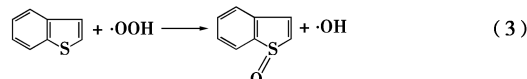
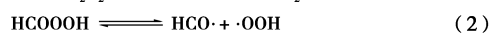
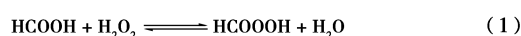
剂,考察吸附剂用量和吸附温度对脱硫效果的影响。

氧化溶液的制备:取一定量的 30% H_2O_2 ,按一定比例加入 HCOOH 和 98% H_2SO_4 溶液,室温下搅拌混合 10 min,混合均匀,得到氧化溶液。

FCC 汽油氧化-吸附脱硫工艺包括氧化、水洗、吸附、水洗 4 个步骤。首先,将氧化剂加入蒸馏烧瓶中,按一定质量比加入 FCC 汽油,在恒温水浴槽中搅拌、充分反应一定时间后,静置分层,得到的氧化汽油经吸附剂吸附、水洗,得到精制汽油。

1.4 反应机理

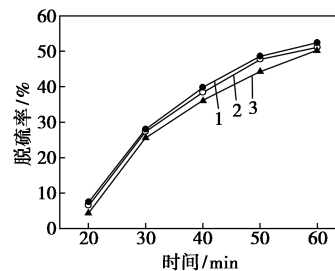
催化氧化反应机理反应式如下:



2 结果与讨论

2.1 HCOOH 用量对脱硫率的影响

在氧化温度为 60°C , $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15.33$ 的条件下,考察甲酸加入量不同时,脱硫率随氧化时间的变化情况,结果如图 1 所示。



1— $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCOOH}) = 5.75$;

2— $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCOOH}) = 7.67$;

3— $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCOOH}) = 11.50$

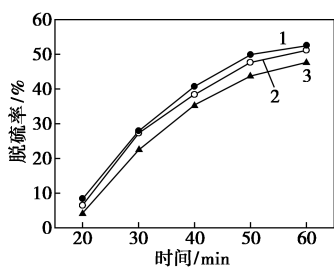
图 1 甲酸加入量对脱硫率的影响

从图 1 可以看出,当甲酸用量逐渐增加时,脱硫率逐渐升高;当 $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCOOH})$ 从 7.67 增加到 5.75 时,脱硫效果显著,但脱硫率幅度变化较小,吸附 60 min 后,脱硫率仅仅提高了 1.3%。由于甲酸成本略高,综合考虑脱硫率和操作成本, $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCOOH})$ 最适宜的体积比为 7.67。

2.2 H_2SO_4 用量对脱硫率的影响

在氧化温度为 60°C , $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCOOH}) = 11.5$ 的条件下,考察浓硫酸加入量不同时,脱硫率

随氧化时间的变化情况,结果如图 2 所示。



- 1— $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 11.50$;
- 2— $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 15.33$;
- 3— $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 23.00$

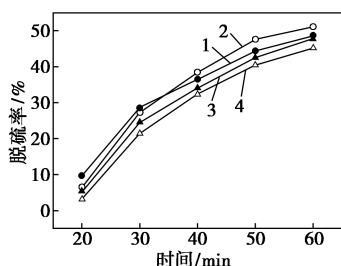
图 2 硫酸加入量对脱硫率的影响

从图 2 可以看出,当体系中甲酸加入量不变,氧化时间为 60 min, $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 15.33 时,脱硫率达到 51.1%; $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 23 时,脱硫率从 4.3% 提高到 47.6%,增加了 43.3%; $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 15.33 时,脱硫率从 6.5% 提高到 51.1,提高了 44.6%; $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 为 11.5 时,脱硫率从 8.4% 提高到 52.4%,增加了 44%。

从反应机理可以得知,反应体系中 H^+ 越多, H_2O_2 的氧化能力越强,而少量浓硫酸的加入可以电离产生大量的 H^+ ,从而提高 H_2O_2 氧化脱硫率。硫酸还能与 H_2O_2 反应生成过二硫酸,使更多的噻吩类物质转变成亚砷或砷类物质。但是浓硫酸的加入量不宜过大,否则不仅不会提高脱硫率,还会导致脱硫率下降。因此,选择 $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 的体积比为 15.33。

2.3 氧化温度对脱硫率的影响

在 $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCOOH}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 23 : 1.5 : 3$ 条件下,考察不同氧化温度下,脱硫率随反应时间的变化情况,结果如图 3 所示。



- 1—70℃; 2—60℃; 3—50℃; 4—40℃

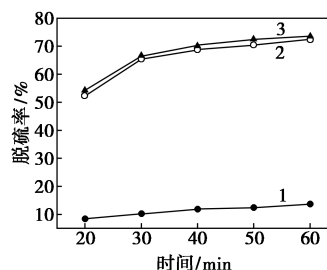
图 3 氧化温度对脱硫率的影响

从图 3 可以看出,当氧化温度低于 60℃ (以 50℃ 为例) 时,随反应温度的升高,脱硫率从 5.31% 升至 47.93%。这是因为当温度低于 60℃ 时, H_2O_2

不能充分激发催化剂的催化活性,导致催化剂的反应活性较低,与氧化剂有效碰撞的几率较小;随着氧化温度逐渐升高,催化剂催化活性增强,使氧化反应顺利进行^[23]。当温度升至 70℃ 时,脱硫率开始下降。这是因为高温使 H_2O_2 的分解速率加快^[24],脱硫率反而下降。因此,最佳氧化温度为 60℃,此时脱硫率达到 51.1%。

2.4 吸附剂用量对脱硫率的影响

在 $V(\text{H}_2\text{O}_2) : V(\text{HCOOH}) : V(\text{H}_2\text{SO}_4) = 23 : 1.5 : 3$,氧化温度为 60℃,氧化时间为 60 min,吸附剂为混合平衡催化剂,吸附温度为 60℃ 的条件下, $m(\text{吸附剂}) : m(\text{氧化汽油})$ 对氧化汽油脱硫率的影响如图 4 所示。



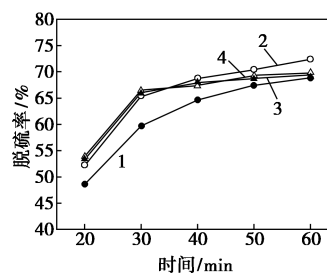
- 1— $m(\text{吸附剂}) : m(\text{油}) = 0.5$;
- 2— $m(\text{吸附剂}) : m(\text{油}) = 0.5$;
- 3— $m(\text{吸附剂}) : m(\text{油}) = 1.0$

图 4 吸附剂用量对脱硫率的影响

从图 4 可以看出,不进行吸附脱硫时,体系沉降 60 min 后,脱硫率仅为 12.41%;随着吸附剂质量的增加,脱硫率有所提高,但增长幅度不大。当 $m(\text{吸附剂}) : m(\text{油})$ 为 0.5,吸附时间为 60 min 时,脱硫率达到 68.3%;当 $m(\text{吸附剂}) : m(\text{油})$ 为 1,吸附时间为 60 min 时,脱硫率为 70.36%,提高了 2.06%。从成本角度和吸附脱硫率角度考虑,选择 $m(\text{吸附剂}) : m(\text{油})$ 为 0.5。

2.5 吸附温度对脱硫率的影响

在 $m(\text{吸附剂}) : m(\text{油}) = 0.5$ 的条件下,在不同吸附温度下考察氧化汽油脱硫率随吸附时间的变化情况,结果如图 5 所示。



- 1—60℃; 2—70℃; 3—80℃; 4—90℃

图 5 吸附温度对脱硫率的影响

从图5可以看出,随着吸附温度的升高,脱硫率先升高后降低,这是因为硫化物质量分数的减少会使传质推动力降低,脱硫速率下降。当吸附温度为70℃时,体系脱硫率为72.4%。

3 氧化-吸附脱硫前后油品的硫类型分布

采用GC-SCD硫形态分析仪对原料油精制前后硫类型分布进行定性分析,考察各类硫化物脱除的难易程度。原料油和精制油中的硫类型分布及脱硫率如表3所示。

表3 原料油和精制油中硫类型分布

组分	原料油硫 质量分数/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	精制油硫 质量分数/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	脱硫率/ %
噻吩	54.18	20.44	62.27
C ₃ 噻吩	7.31	3.24	55.68
2-甲基噻吩	43.20	17.12	60.37
3-甲基噻吩	75.04	27.99	62.70
乙基噻吩	16.11	5.33	66.91
2,4-二甲基噻吩	70.25	15.01	78.63
2,5-二甲基噻吩	61.40	10.89	82.26
苯并噻吩	56.81	5.11	91.01
甲基苯并噻吩	12.79	1.98	84.52

由表3可以看出,苯并噻吩和甲基苯并噻吩等苯并噻吩类化合物更易被脱除;而噻吩、C₃噻吩、2-甲基噻吩、3-甲基噻吩、2,4-二甲基噻吩、2,5-二甲基噻吩很难被氧化吸附脱除,特别是噻吩、C₃噻吩分子硫原子附近密度小、电子效应弱^[25],很难被氧化成相应的砜类物质。总体而言,氧化-吸附脱硫效果显著,实验效果较好。

4 结论

采用氧化-吸附脱硫工艺脱除FCC汽油重馏分中的硫化物。GC-SCD硫形态分析仪结果表明,苯并噻吩、甲基苯并噻吩等苯并噻吩类化合物更易被脱除。以H₂O₂为氧化剂,HCOOH-H₂SO₄杂多酸为催化剂,抚顺二厂混合平衡催化剂为吸附剂,确定最佳工艺条件为:V(H₂O₂):V(H₂SO₄):V(HCOOH)=23:1.5:3,氧化温度为60℃,氧化时间为60 min,m(吸附剂):m(油)=0.5,吸附温度为70℃,吸附时间为60 min,体系的脱硫率为72.4%。

参考文献

- [1] Dong Y, Nie Y, Zhou Q. Highly efficient oxidative desulfurization of fuels by Lewis acidic ionic liquids based on iron chloride[J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(3): 435-442.
- [2] Chen X, Song D, Asumana C, et al. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride [J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2012, 359: 8-13.
- [3] Mondal S, Hangun-Balkir Y, Alexandrova L, et al. Oxidation of sulfur components in diesel fuel using Fe-TAML[®] catalysts and hydrogen peroxide[J]. Catalysis Today, 2006, 116(4): 554-561.
- [4] Wu J, Gao Y, Zhang W, et al. Deep oxidation desulfurization with a new imidazole-type acidic ionic liquid polymer[J]. Rsc Advances, 2014, 4(102): 58800-58804.
- [5] 殷长龙, 夏道宏. 催化裂化汽油中类型硫含量分布[J]. 燃料化学学报, 2001, (3): 256-258.
- [6] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271.
- [7] Inturi S N R, Suidan M, Smirniotis P G. Influence of synthesis method on leaching of the Cr-TiO₂ catalyst for visible light liquid phase photocatalysis and their stability[J]. British Medical Journal, 2016, 180(3): 351-361.
- [8] Kim J H, Ma X, Zhou A, et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism [J]. Catalysis Today, 2006, 111(1-2): 74-83.
- [9] Hernandez S P, Fino D, Russo N. High performance sorbents for diesel oil desulfurization[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(1): 603-609.
- [10] Yan X, Lei J, Liu D, et al. Oxidation reactivities of organic sulfur compounds in fuel oil using immobilized heteropoly acid as crystal [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2007, 22(2): 320-324.
- [11] 吕志凤, 战凤涛, 李林, 等. 用H₂O₂-有机酸氧化脱除催化裂化柴油中的硫化物[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2001, 25(3): 26-29.
- [12] 杨洪云, 赵德智, 毛微, 等. 柴油碱洗-络合萃取脱硫工艺[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2003, 23(1): 45-48.
- [13] 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): 750-753.
- [14] Mei H, Mei B W, Yen T F. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization [J]. Fuel, 2003, 82(4): 405-414.
- [15] Li C, Jiang Z, Gao J, et al. Ultra-deep desulfurization of diesel: Oxidation with a recoverable catalyst assembled in emulsion[J]. Chemistry-A European Journal, 2004, 10(9): 2277-2280.
- [16] Cedeño-Caero L, Alvarez-Amparan M A. Performance of molybdenum oxide in spent hydrodesulfurization catalysts applied on the oxidative desulfurization process of dibenzothiophene compounds[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2014, 113(1): 115-131.
- [17] 任杰, 李延博, 慎炼, 等. 过氧乙酸处理催化柴油脱硫过程的数学模拟[J]. 石油学报石油加工, 2007, 23(3): 52-57.

(下转第153页)

条件下,升温至 105~110℃,保温反应一段时间后,根据中和度补加碱液,将剩余羧基中和,即可得到主要含亚氨基二琥珀酸四钠盐的白色浆状混合物。反应过程如图 1 所示。

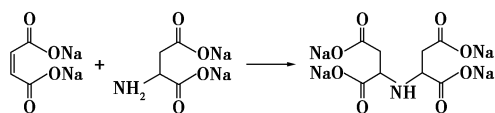


图 1 亚氨基二琥珀酸反应过程

1.2.2 亚氨基二琥珀酸的精制

亚氨基二琥珀酸四钠盐浆状混合物→调节 pH 至 2→过滤→无水乙醇洗涤滤饼→过滤→干燥→5%稀盐酸重结晶→干燥。

1.2.3 钙螯合能力测试

亚氨基二琥珀酸是一个五齿配体,与金属离子以 1:1 的形式螯合,该过程是一个含水络合过程,亚氨基二琥珀酸分子中 4 个羧基上的 O、N 的孤对电子以及水分子中 O 提供的第 6 对孤对电子会和金属离子形成一个八面体结构,但亚氨基二琥珀酸与碱土金属的结合不稳定^[11]。

钙螯合能力测试方法^[12]:根据固含量 w ,称取相当于 1.00 g(精确至 0.1 mg)IDS 固体的样品于锥形瓶中,加入去离子水 90 mL,再加入 10 mL 氨-氯化铵缓冲溶液调节 pH 至 10~11,加入约 0.03 g 钙指示剂(酸性铬蓝 K+萘酚绿 B+氯化钾,质量比为 1:2:40),混合均匀后立即用 0.25 mol/L 醋酸钙标准溶液滴定,至溶液由亮蓝色变为紫红色,即达到终点,记录所消耗的钙标准溶液的体积。钙螯合能力以每克样品螯合 Ca^{2+} 的量(以 CaCO_3 计)表示,单位为 mg/g,计算式为:

$$\omega(\text{CaCO}_3) = \frac{[c(\text{钙标液}) \times V(\text{钙标液}) \times 100.1] / [m(\text{样品}) \times w]}{100}$$

2 结果与讨论

2.1 中和度对产品钙螯合能力的影响

在原料摩尔比为 n (顺丁烯二酸酐): n (天冬氨酸): n (水)=1:1:11,反应时间为 12 h 的条件下,通过控制加入碱液的量调节中和度,研究对产品钙螯合能力的影响。其中中和度的计算式为:

$$\text{中和度} = \frac{\text{碱金属的氢氧化物所含氢氧根的总物质的量}}{\text{马来酸和天冬氨酸所含羧基的总物质的量}}$$

研究发现,当中和度为 1.0 时,IDS 的钙螯合能力最好(179.36 mg/g)。当中和度低于 1.0 时,反应得到的产品钙螯合能力明显降低,因为在中和度不足的情况下,反应会生成其他副产物,使得产品液成橙黄色,钙螯合能力也较差。但是当中和度高于 1.0 时,亚氨基二琥珀酸的 4 个羧基已经完全中和,而反应结束后的产品中还有过剩的 NaOH,影响产品的纯度,使得性能下降。并且使用时还将大量的碱带入其中,影响使用效果,还会增加对环境危害。因此,最适宜的反应中和度为 1.0。中和度对钙螯合能力的影响如表 1 所示。

表 1 中和度对钙螯合能力的影响

中和度	钙螯合能力/(mg·g ⁻¹)	产品外观
0.5	131.12	橙黄色透明溶液
0.75	156.40	白色浆液
1.0	179.36	白色浆液

2.2 保温时间对产品钙螯合能力的影响

在原料摩尔比为 n (顺丁烯二酸酐): n (天冬氨酸): n (NaOH): n (水)=1:1:4:11,即中和度为 1.0 的条件下,考察了保温时间对产品的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,随着保温时间的增加,

(上接第 151 页)

[18] Dolbear G E, Skov E R. Selective oxidation as a route to petroleum desulfurization[J]. Preprints-American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, 2000, 45(2):375-378.

[19] 赵地顺,刘翠微,马四国. FCC 汽油光催化氧化脱硫的实验室研究[J]. 石油炼制与化工, 2006, 37(1):31-34.

[20] 李英,赵德智,袁秋菊. 在超声条件下过氧化氢-三氟乙酸对柴油氧化脱硫性能的研究[J]. 炼油技术与工程, 2005, (4):36-39.

[21] Dai Y, Qi Y, Zhao D, et al. An oxidative desulfurization method using ultrasound/Fenton's reagent for obtaining low and/or ultra-low sulfur diesel fuel[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89

(10):927-932.

[22] 熊杰明,齐云霞,任晓光,等. α -甲基萘的脱硫精制[J]. 石油化工, 2007, 36(6):614-617.

[23] 于凤丽,王睿. 有机-无机型杂多酸相转移催化氧化脱硫性能研究[J]. 化学学报, 2013, 72(1):105-113.

[24] Dai B, Wu P, Zhu W, et al. Heterogenization of homogenous oxidative desulfurization reaction on graphene-like boron nitride with a peroxomolybdate ionic liquid[J]. RSC Advances, 2016, 6(1):140-147.

[25] Levent M, Kaya Ö, Kocakerim M, et al. Optimization of desulfurization of Artvin-Yusufeli lignite with acidic hydrogen peroxide solutions[J]. Fuel, 2007, 86(7):983-992. ■