

O_3/H_2O_2 协同氧化脱除 FCC 柴油中含硫化合物

高升¹, 韩冬云^{1*}, 乔海燕¹, 石薇薇¹, 曹传洋², 魏云峰²
(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001;
2. 中国石油抚顺石化公司石油二厂, 辽宁抚顺 113004)

摘要:以 O_3 为氧化剂, H_2O_2 为催化剂, 无水甲醇为萃取剂, 通过协同氧化—萃取方式脱除 FCC 柴油中的含硫化合物。利用气相色谱硫化学发光检测器测定 FCC 柴油和精制油中硫化物的分布和含量, 利用傅里叶红外光谱仪对 FCC 柴油、氧化油以及精制油中所含官能团进行分析。同时考察了 H_2O_2 加入量、反应温度以及剂油比对 FCC 柴油脱硫效果的影响。结果表明, 在质量分数为 30% H_2O_2 用量为 5 mL、反应温度为 50℃、反应时间为 50 min 以及剂油比为 1:1 的最佳反应条件下, FCC 柴油中的含硫化合物脱除率可达 90.80%。

关键词: O_3/H_2O_2 ; FCC 柴油; 协同氧化; 氧化脱硫

中图分类号: TQ519

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)10-0137-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.10.030

Removal of sulfur-containing compounds in FCC diesel by O_3/H_2O_2 co-oxidation

GAO Sheng¹, HAN Dong-yun^{1*}, QIAO Hai-yan¹, SHI Wei-wei¹, CAO Chuan-yang², WEI Yun-feng²

(1. College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China; 2. The Second Refinery, PetroChina Fushun Petrochemical Company, Fushun 113004, China)

Abstract: Sulfur-containing compounds in FCC diesel are removed through co-oxidation and extraction way, with H_2O_2 as catalyst, O_3 as oxidation agent and anhydrous methanol as extractant. Gas chromatography with sulfur chemiluminescence detector (GC-SCD) is applied to determine the distribution and concentration in raw FCC diesel and the refined diesel. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) is applied to analyze the functional groups in raw FCC diesel, oxidized diesel and refined diesel. The effects of the adding amount of H_2O_2 , reaction temperature, reaction time and the agent/oil ratio on the desulfurization effect of FCC diesel are investigated. The results indicate that the removal rate of sulfur-containing compounds in FCC diesel reaches 90.8% under the optimal conditions that 5 mL of 30% (W) H_2O_2 is used, reaction temperature is set at 50℃, reaction lasts for 50 min and the ratio of agent/oil is 1:1.

Key words: O_3/H_2O_2 ; FCC diesel; co-oxidation; oxidative desulfurization

高硫原油中的硫化物燃烧后产生的 SO_x 不仅会形成酸雨破坏环境、引发水体污染等一系列严重的生态问题, 还会危害人体健康^[1-2]。因此低硫和超低硫燃料油工艺的研发成为国际发展趋势。目前, 加氢脱硫 (HDS) 是十分成熟的工业化脱硫方法^[3-4], HDS 技术通常在高温 (>300℃)、高压 (2~10 MPa) 的操作条件下将有机硫化物转化为 H_2S 。但由于燃料油中所含的苯并噻吩 (DBT)、4,6 二甲基苯并噻吩 (4,6-DMDBT) 及其衍生物等的空间位阻效应^[5-8], HDS 对这类噻吩类硫化物脱除效果并不理想。因此, 世界各国研究人员纷纷致力于氧化脱硫^[9-11]、吸附脱硫^[12-13] 和萃取脱硫^[14] 等非加氢脱硫技术的研发^[15]。其中氧化脱硫技术 (ODS) 具有对噻吩类硫化物脱除率高、反应条件温和、工艺流程简单、运行成本低、脱硫率高和反应过程中不消耗

氢气等特点而受到广泛关注^[16]。

臭氧 (O_3) 是氧化能力强且不产生二次污染的绿色氧化剂, 但单一的 O_3 氧化存在传质效率低、利用率低等问题。因此, O_3 的高级氧化技术——自由基反应受到研究者的青睐^[17]。自由基反应机理是一种类 Fenton 反应机理, 即 O_3 在催化剂的作用下形成具有强氧化作用的羟基自由基 ($\cdot OH$)。以 Fe^{+} 为例, 由于均相催化氧化的催化剂为金属离子, 在实际应用中需要回收金属离子催化剂, 以避免造成水体的重金属污染和催化剂的浪费, 其操作复杂^[18-20], 类此研究已鲜有报道。

笔者以 H_2O_2 为催化剂催化 O_3 产生 $\cdot OH$, 进而将噻吩硫氧化成砜类硫。与 O_3 单一氧化剂相比, O_3 在 H_2O_2 的作用下形成的 $\cdot OH$ 与噻吩硫的反应速率更快、氧化性更强且不需要金属离子催化, 在根

收稿日期: 2018-12-28; 修回日期: 2019-08-06

基金项目: 辽宁省教育厅项目 (L2017LQN013)

作者简介: 高升 (1992-), 男, 硕士研究生, 研究方向为清洁燃料生产, 1154266809@qq.com; 韩冬云 (1975-), 女, 博士研究生, 副教授, 研究方向为清洁燃料生产, 通讯联系人, hdy_mailbox@163.com。

源上杜绝了重金属污染的问题。

1 实验

1.1 实验原料与仪器

以中国石油抚顺石化公司石化二厂 FCC 柴油为原料油,原料油的性质如表 1 所示;质量分数为 30%的 H₂O₂,分析纯,天津福晨化学试剂厂生产;甲苯,分析纯,辽宁新兴试剂有限公司生产;无水甲醇,分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司生产。

表 1 原料油的性质

物理性质	数值
密度(20℃)/(g·mL ⁻¹)	0.9156
硫含量/(μg·g ⁻¹)	2133
闪点/℃	70
凝点/℃	-7
黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	4.2
十六烷值	31
色度	3
氧化安定性/[mg·(100 mL) ⁻¹]	1.69

利用江苏江分电分析仪器有限公司生产的 WK-2D 型微库仑综合分析仪测定油品中硫的质量分数;利用济南德阜兴业环保设备有限公司生产的 DFO-X-15 型臭氧发生器提供臭氧, O₂ 气源, 臭氧流量为 0.9 L/min。

1.2 分析仪器和方法

利用 Terkin-Elmer 公司生产的 Steztum TMGX 型傅里叶变换红外光谱仪测定 S=O 键的特征峰, 测定范围为 400~4 000 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹, 扫描次数为 16 次。利用 Agilent 公司生产的 7890A 型 GC-SCD 技术测定 FCC 柴油、氧化萃取脱硫后精制柴油中硫化物的类型分布。GC 分析条件: HP-PONA 色谱柱(50 m×0.20 mm×0.5 μm); 进样口温度为 300℃; 检测器温度为 250℃; 柱温初始温度为 120℃, 以 10℃/min 的速率升温至 300℃, 保持 10 min。SCD 分析条件: 检测器压力为 0.190 8 MPa, 进样量为 0.5 μL, 分流比为 100:1, 燃烧器温度为 800℃, H₂ 流量为 30 mL/min。

1.3 实验方法

在配有三口烧瓶的恒温水浴锅中进行氧化反应, 将计量的原料油和 H₂O₂ 加入三口烧瓶中, 加热至 50℃ 后通入流量为 0.9 L/min 臭氧, 反应 50 min, 静止 30 min, 待油水分层后, 取上层氧化油, 用无水甲醇进行萃取, 剂油比为 1:1, 萃取 1 次, 经过旋蒸、水洗、干燥脱溶剂等步骤后得到精制油, 测其总硫质

量分数, 计算氧化脱硫率:

$$Q = [(S_2 - S_1)/S_2] \times 100\% \quad (1)$$

式中: Q 为脱硫率, %; S₁ 为精制油硫质量分数, μg/g; S₂ 为原料油硫质量分数, μg/g。

1.4 羟基自由基产生机理

羟基自由基产生机理如图 1 所示。首先是 H₂O₂ 解离成 HO₂⁻ 和 H⁺; 在 H⁺ 作用下 2 个 O₃ 与 1 个 HO₂⁻ 结合生成 1 个 HO₃[·], HO₃[·] 解离成 ·OH 和 O₂, HO₂⁻ 是 ·OH 产生的促发剂^[19], 其总反应式为 H₂O₂+2O₃ → 2·OH+3O₂, ·OH 进而氧化 FCC 柴油中的噻吩类硫化物。

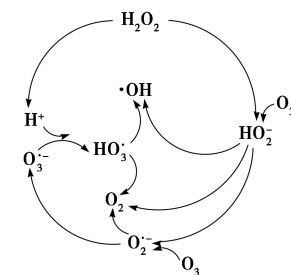
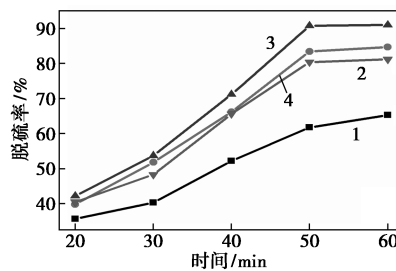


图 1 羟基自由基产生机理

2 结果与讨论

2.1 H₂O₂ 加入量对氧化脱硫效果的影响

H₂O₂ 用量对氧化脱硫效果的影响如图 2 所示。



1—0 mL; 2—4 mL; 3—5 mL; 4—6 mL

图 2 H₂O₂ 用量对氧化脱硫效果的影响

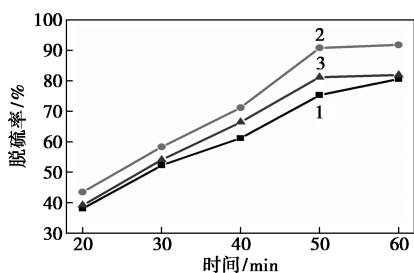
注: 反应条件: 反应温度为 50℃; 反应时间为 50 min; 剂/油比为 1:1。

由图 2 可以看出, H₂O₂ 用量由 0 mL 增加至 5 mL, 在 50 min 内脱硫率上升 29.8%, H₂O₂ 用量为 5 mL 时达到最大, 此时脱硫率为 90.8%。其中臭氧流量为 0.9 L/min, 根据 CJ/T3028.2—1994 测得臭氧质量浓度为 90.76 mg/L, 反应时间为 50 min, 可得进入反应器的臭氧质量为 3.92 g, 由此可得实验中 H₂O₂ 与 O₃ 的最佳摩尔比 [n(H₂O₂)/n(O₃)] 为 0.6。当 H₂O₂ 的加入量低于这个摩尔比时, O₃ 不能有效地转化为 ·OH, 因此, 逐渐增加 H₂O₂ 的加入量,

脱硫率逐渐增加,但继续追加 H_2O_2 , 脱硫率反而下降,这是因为 H_2O_2 也可以与 $\cdot OH$ 比较快地发生反应^[21],从而捕获大量的 $\cdot OH$,使之淬灭失活^[19],以致脱硫率下降。理论上 $n(H_2O_2)/n(O_3)$ 应该为 0.5,但在实际的研究和工程的实践中,由于受到原料油中一些复杂成分以及具体工艺参数的影响,最优 $n(H_2O_2)/n(O_3)$ 势必会与理论计算值有所不同,综上分析, H_2O_2 最佳用量为 5 mL。

2.2 反应温度对氧化脱硫效果的影响

反应温度对氧化脱硫效果的影响如图 3 所示。



1—45℃; 2—50℃; 3—55℃

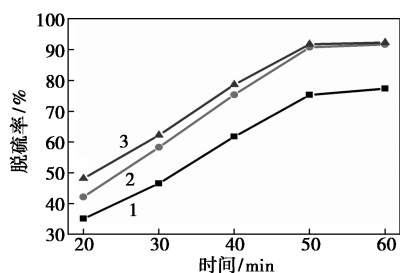
图 3 反应温度对氧化脱硫效果的影响

注:反应条件: H_2O_2 加入量为 5 mL;反应时间为 50 min;剂/油比为 1:1。

由图 3 可以看出,反应温度每升高 5℃,脱硫率增大 11.2%,在 50℃时脱硫率达到最大,为 90.8%。这是因为升高温度,分子运动加剧,噻吩类硫化物分子与羟基自由基的有效接触几率增大^[23-24],有助于催化氧化反应进行。反应温度超过 50℃时,反应温度每升高 5℃,脱硫率下降 5%以上,这因为臭氧在接近 60℃时开始自分解成 O_2 ,以致没有足够的 O_3 转化为 $\cdot OH$,导致脱硫率下降,所以反应温度选择为 50℃。

2.3 剂油比对氧化脱硫效果的影响

剂油比对氧化脱硫效果的影响如图 4 所示。



1—0.5:1; 2—1:1; 3—1.5:1

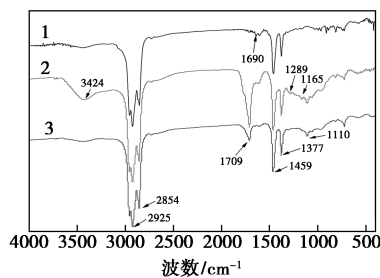
图 4 剂油比对氧化脱硫效果的影响

注:反应条件: H_2O_2 加入量为 5 mL;反应时间为 50 min;反应温度为 50℃。

由图 4 可以看出,剂油比由 0.5:1 扩大到 1:1 时,脱硫率增加 15.5%;当剂油比大于 1:1 时,脱硫率仅增加 1.2%,基本维持不变。在萃取次数为 1 次时,兼顾脱硫率和试剂成本,萃取体系的剂油比选择 1:1 为宜。

2.4 原料油、氧化油以及精制油红外光谱分析

FCC 柴油、氧化油以及精制油红外光谱图如图 5 所示。



1—原料油; 2—氧化油; 3—精制油

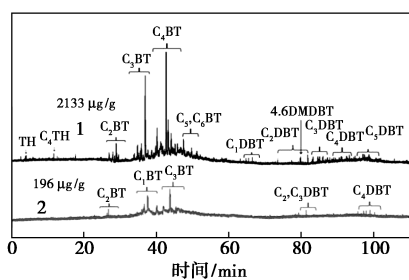
图 5 FCC 柴油、氧化油以及精制油 FT-IR 谱图

由图 5 可以看出,在 2 925、2 854 cm^{-1} 处均出现较强的特征峰,这是亚甲基 ($-CH_2-$) 中的 C—H 伸缩振动吸收峰;而在 1 459 cm^{-1} 和 1 377 cm^{-1} 处出现的特征峰则是甲基 ($-CH_3$) 中的 C—H 弯曲震动吸收峰;图 5 谱线 1 中 1 690 cm^{-1} 为 C=C 双键伸缩振动引起的特征峰,因为催化裂化柴油中含有少量的烯烃;与谱线 1 相比,谱线 2 在 1 709、3 424 cm^{-1} 以及 1 110 cm^{-1} 处出现较强的特征峰,这是由于烯烃被氧化生成饱和和脂肪酸生成的特征峰,1 709 cm^{-1} 为饱和脂肪酸单体中 C=O 的特征峰,1 110 cm^{-1} 为酮 C=O 弯曲震动特征峰;而在 3 424 cm^{-1} 处出现的特征峰宽展圆滑,表明是脂肪酸的—OH 的伸缩振动吸收峰;1 289、1 165 cm^{-1} 处为砒类物质中 S=O 伸缩震动引起特征峰,由此可以证明 $\cdot OH$ 可以将原料油中苯并噻吩及其衍生物氧化成砒类物质;对比谱线 1、谱线 2,谱线 3 在 1 289、1 165 cm^{-1} 以及 3 424 cm^{-1} 处的峰消失,1 110 cm^{-1} 以及 1 709 cm^{-1} 处峰大大减弱,由此可证,甲醇作萃取剂可以脱除氧化油中极性较大的物质,如脂肪酸、砒类物质,以达到精制脱硫的目的。

2.5 氧化脱硫前后柴油中硫化物 GC-SCD 分析

FCC 柴油与氧化萃取精致柴油的 GC-SCD 谱图如图 6 所示。

由图 6 中谱线 1 可以看出,FCC 柴油中 BT、DBT 及其衍生物占总硫质量的 98.64%。对比图 6 中谱线 1,谱线 2 中 $C_{0,1}TH$ 、DBT 及其衍生物的谱峰



1—原料油;2—精制油

图 6 FCC 柴油与精制油 GC-SCD 谱图

消失。FCC 柴油与精制油的硫类型分布如表 2 所示。由表 2 可以看出,单组分的脱除率达 96.10% 以上, $C_{0,1}TH$ 的脱除率达到 100%,这是由于噻吩类硫原子具有 d 轨道电子, $\cdot OH$ 可以很容易使其硫原子上引入氧原子而形成硫氧双键,但由于 BT 及其衍生物中硫原子上的电子密度小、电子效应弱, $\cdot OH$ 中的氧原子很难与硫原子结合生成砜^[22],所以 BT 及其衍生物脱除率只达到 88.93%。

表 2 FCC 柴油与精制油的硫类型分布

组成	FCC 柴油中的 硫质量分数/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	精制 FCC 柴油的 硫质量分数/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	脱除率/ %
TH, C_1TH	29.08	0	100
C_2BT	76.47	5.04	93.41
C_3BT	698.31	73.68	89.45
C_4BT	923.15	104.22	88.93
$C_{5,6}BT$	193.49	8.96	95.37
$C_{1,2}DBT(4,6\text{-DMDBT})$	78.75 (19.72)	2.41 (0.77)	96.94 (96.10)
$C_{3,4,5}DBT$	134.29	2.94	97.81
Total	2133.56	196.48	90.80

2.6 FCC 柴油和精制油性质对比

FCC 柴油及精制油性质对比结果如表 3 所示。

表 3 FCC 柴油及精制油性质对比

物理性质	FCC 柴油	FCC 精制柴油
密度(20℃)/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	0.9156	0.8603
硫质量分数/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	2133	196
闪点/℃	70	73
凝点/℃	-7	-4
黏度/($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	4.2	3.6
十六烷值	31	34
色度	3	3
氧化安定性/($\text{mg}\cdot 100\text{ mL}^{-1}$)	1.69	1.72

3 结论

(1) H_2O_2 催化 O_3 产生 $\cdot OH$, 与 O_3 单一作为氧

化剂相比, $\cdot OH$ 与噻吩硫的反应速率更快、氧化性更强、脱硫效果更好,50 min 内脱硫率可以提高 29.82%。

(2) $\cdot OH$ 可以将 FCC 柴油中的 BT、DBT 及其衍生物氧化成极性较大相应砜类物质。

(3) 以 O_3 为氧化剂, H_2O_2 为催化剂,无水甲醇为萃取剂,在 H_2O_2 用量为 5 mL、反应温度为 50℃、反应时间为 50 min 以及剂油比为 1:1 的最佳反应条件下,通过协同氧化-萃取的方法,使 FCC 柴油的硫质量分数从 2133 $\mu\text{g}/\text{g}$ 降至 196 $\mu\text{g}/\text{g}$,脱硫率可达 90.80%。

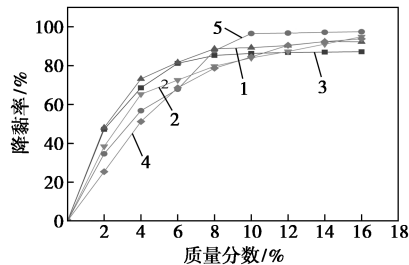
参考文献

- [1] Zhu W, Wang C, Li H, *et al.* One-pot extraction combined with metal-free photochemical aerobic oxidative desulfurization in deep eutectic solvent[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(4): 2464-2472.
- [2] Yu F L, Liu C Y, Yuan B, *et al.* Oxidative-extractive deep desulfurization of gasoline by functionalized heteropoly acid catalyst[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(104): 85540-85546.
- [3] 毛春峰,赵荣祥,李秀萍,等. $CH_3CONH_2/ZnCl_2$ 低共熔溶剂脱除模拟油中的硫化物[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2017, 37(5): 1-7.
- [4] 孙振博,曹祖宾,韩冬云,等. 催化裂化柴油超声氧化脱硫工艺研究[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2016, 36(5): 10-13.
- [5] 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.
- [6] Li C, Li D, Zou S, *et al.* Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2793-2799.
- [7] Mondal S, Hangan-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.
- [8] 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.
- [9] Dunja Margeta, Katica Sertić-Bionda, Lucija Foglar. Ultrasound assisted oxidative desulfurization of model diesel fuel[J]. *Applied Acoustics*, 2016, 103.
- [10] 张红星. 模型油中噻吩类硫化物的氧化和吸附脱硫方法研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [11] 薛飞, 麻荣, 孙亚栋, 等. 羧基功能化苯并三氮唑类离子液体的合成及在萃取-氧化脱硫中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(7): 1298-1303.
- [12] Huang Lichun, Wang Guofu, Qin Zhangfeng, *et al.* In situ XAS study on the mechanism of reactive adsorption desulfurization of oil product over Ni/ZnO[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2011, 106(1): 26-38.
- [13] 刘思彤, 石薇薇, 曹祖宾, 等. FCC 汽油重馏分氧化-吸附脱硫的研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(4): 148-151, 153.

(下转第 145 页)

酸钠也起到了乳化降黏的作用,因此降黏效果优于航煤-水。当加入含有矿渣颗粒的 Pickering 乳状液时,由于固体颗粒使乳状液界面张力降低,乳化稳定性改善,更有利于原油的乳化降黏,降黏效果更好。

制备新疆稠油乳状液(原油-矿化水体积比为3:7),加入相同量的 Pickering 乳状液(质量浓度为1.5 g/L),测定新疆稠油乳状液在40、50、60、70、80℃下的黏度变化,结果如图7所示,由图7可以看出,在不同温度下, Pickering 乳状液对新疆稠油乳状液都能起到很好降黏效果,当质量分数达到10%时,降黏率可达到85%以上。因此该 Pickering 在稠油冷采过程中能降低稠油的黏度,提高原油采收率。



1—40℃;2—50℃;3—60℃;4—70℃;5—80℃

图7 Pickering 乳状液对不同温度稠油-水体系黏度的影响

4 结论

(1)由 S115 型矿渣颗粒和羧乙基纤维素、十二烷基苯磺酸钠协同稳定的航煤-水乳状液是一种水包油型 Pickering 乳状液,具有很好的稳定性。

(2)矿渣颗粒吸附于油水界面与十二烷基苯磺酸钠协同形成单层或多层颗粒膜,增加 Zeta 电位和黏弹性,降低油水界面张力导致其稳定性增加。

(上接第 140 页)

- [14] Li C, Li D, Zou S, *et al.* Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2793-2799.
- [15] Li Z, Xu J, Li D, *et al.* Extraction process of sulfur compounds from fuels with protic ionic liquids[J]. *RSC Adv*, 2015, 5(21): 15892-15897.
- [16] 郭宁, 杨冲, 刘振学, 等. 活性炭负载 $S_2O_8^{2-}/ZrO_2$ 催化剂的制备及其催化氧化脱硫性能[J]. *石油学报(石油加工)*, 2015, 31(6): 1416-1424.
- [17] 王永红, 焦纬洲, 刘有智, 等. RPB- $Mn^{2+}/H_2O_2/O_3$ 处理硝基苯废水[J]. *现代化工*, 2016, 36(11): 98-101, 103.
- [18] Sauleda R, Brillas E. Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe^+ and UVA light[J]. *Appl. Catal. B: Environ.*, 2001, 29(2): 135-145.
- [19] 杨文玲, 郜子兴, 吴超, 等. $CuO-Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3/H_2O_2/O_3$ 催化

(3)针对稠油乳状液的降黏,制备的 Pickering 乳状液具有好的降黏效果,当质量分数达到10%时,在40~80℃范围内,降黏率可达到86%以上,比普通乳状液的降黏效果好。

参考文献

- [1] 魏思宝, 李嘉诚, 刘艳凤, 等. 海藻酸辛酰胺协同纳米二氧化硅稳定 Pickering 乳液[J]. *精细化工*, 2015, 5: 560-564.
- [2] 杨飞, 王君, 蓝强, 等. Pickering 乳状液的研究进展[J]. *化学进展*, 2009, 21(7/8): 1418-1426.
- [3] 周君. Fe_3O_4 纳米颗粒稳定的磁性 Pickering 乳状液的制备与稳定性研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
- [4] Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and suspensions[J]. *Proc Roy Soc*, 1903, 72: 156-164.
- [5] Pickering S U. Emulsions[J]. *J Chem Soc Trans*, 1907, 91: 2001-2021.
- [6] Binks B P. Colloidal particles at liquid interfaces [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(48): 6298-6299.
- [7] Schulman J H, Leja J. Control of contact angles at the oil-water-solid interfaces. emulsions stabilized by solid particles ($BaSO_4$) [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1954, 50: 598-605.
- [8] 易成林, 杨逸群, 江金强, 等. 颗粒乳化剂的研究及应用[J]. *化学进展*, 2011, 23(1): 65-79.
- [9] Rahul Saha, Ramgopal V S. Uppaluri, and Pankaj Tiwari. Silica nanoparticle assisted polymer flooding of heavy crude oil: Emulsification, rheology, and wettability alteration characteristics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57: 6364-6376.
- [10] 陈浩, 张晓优, 徐樟浩, 等. 凹凸棒颗粒稳定的 Pickering 乳状液的制备条件及形成机理研究[J]. *非金属矿*, 2013, 5: 13-17.
- [11] Tushar Sharma, G. Suresh Kumar A, Bo Hyun Chon, *et al.* Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 22: 324-334. ■
- [12] 氧化深度处理制药二级生化出水[J]. *化工进展*, 2018, 37(6): 2399-2405.
- [20] 朱秋实, 陈进富, 姜海洋, 等. 臭氧催化氧化机理及其技术研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(4): 1010-1014, 1034.
- [21] 孙志忠, 马军, 赵雷, 等. 水中内分泌干扰物二苯甲酮的臭氧/蜂窝陶瓷氧化降解效能的研究[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 2005(4): 428-432, 437.
- [22] 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.
- [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. ■