

氟改性碳材料在催化 2-甲基萘 选择性氧化中的应用

刘茹, 徐丽*, 刘国际
(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以硫脲聚合物为碳前体,通过高温热解合成了含 N、S 原子的碳材料(NSC),进一步采用 HF 水热法成功制备了 N、S、F 三掺杂的多孔碳(NSFCs),并考察其在 2-甲基萘(2-MN)选择性氧化制备 2-甲基-1,4-萘醌(2-MNQ)反应中的催化性能。利用 SEM、XPS、XRD、BET 等对碳材料进行表征,考察了 HF 处理水热温度对材料催化性能以及反应工艺条件对 2-MNQ 收率的影响。结果表明,经氟化改性后的碳催化剂有利于提高产物选择性,且 NSFC-150(水热温度为 150℃)的催化性能最佳,在反应温度为 90℃、 $m(2-MN):m(NSFC-150)=12:1$ 、反应时间为 4 h 时,2-MNQ 的收率为 85.17%。

关键词:碳催化;水热;氟化;液相氧化;2-甲萘醌;维生素 K₃

中图分类号:0625.46

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)04-0161-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.030

Application of fluorine modified carbon materials in catalyzing selective oxidation of 2-methylnaphthalene

LIU Ru, XU Li*, LIU Guo-ji

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Using thiourea polymer as carbon precursor, N- and S-containing carbon materials (NSC) are synthesized via high-temperature pyrolysis, and then N/S/F tri-doped porous carbons (NSFCs) are successfully prepared through HF hydrothermal method. The catalytic performance of NSFCs is evaluated in selective oxidation of 2-methylnaphthalene (2-MN) to 2-methyl-1,4-naphthoquinone. NSFCs are characterized by means of SEM, XPS, XRD, BET. The influence of HF treatment hydrothermal temperature on the catalytic performance of NSFCs is studied, and the effect of reaction process conditions on the yield of 2-menaquinone is investigated. Results show that the carbon-based catalysts modified by fluorination are beneficial to improve the product selectivity, and NSFC-150 that is made at a hydrothermal temperature of 150℃ has the best catalytic performance, over which the yield of 2-menaquinone reaches 85.17% when reaction temperature is at 90℃, $m(2-MN):m(NSFC-150)=12:1$ and the reaction lasts for 4 h.

Key words: carbon catalysis; hydrothermal; fluorination; liquid phase oxidation; 2-menaquinone; vitamin K₃

维生素 K₃(甲萘醌)即 2-甲基-1,4-萘醌(2-MNQ),作为合成其他 K 类维生素的重要中间体,广泛应用于医药、动物饲料、涂料等领域^[1-3]。传统工业上,2-MNQ 的合成是在硫酸催化下通过铬盐计量氧化 2-甲基萘(2-MN)实现。但该工艺常伴随着大量含铬废水的产生,对环境污染严重,收率一般也较低(30%~60%)^[4]。过氧化氢氧化 2-甲基萘制备 2-甲萘醌是一种绿色的合成方法。Arnold 等^[5]直接在乙酸中用 30% H₂O₂ 氧化 2-甲基萘,80℃ 下得到 2-甲萘醌的产率为 30%。乔琼清等^[6]以 (NH₄)₂S₂O₈ 为引发剂,在乙酸溶液中用 30% H₂O₂ 氧化 2-甲基萘制得 2-甲萘醌粗品的产率为 61.1%。此外,研究人员也相继开发出铁^[7]、钨^[8]、

钼^[9]、钨^[1,3]、铈^[10-11]和金属酞菁^[12-13]等系列金属催化剂用于 2-甲基萘液相氧化,但这些催化剂通常存在选择性较低、分离困难、污染产品等问题。因此,设计合成绿色、高效的催化剂是生产 2-甲萘醌的关键。

多孔碳材料因其独特的结构、来源广泛、成本低廉、稳定性好等优点,在许多液相氧化反应中表现出巨大潜力。由于杂原子的掺入可以显著改变碳基体的电子结构,诱导电荷重新分布和电子自旋密度变化,是一种以低成本提高介孔碳材料催化性能的有效方法。此外,由于 N 与 F、S 等杂原子间的协同作用,多原子掺杂的碳材料具有更高的反应活性^[14]。

笔者以对苯二甲酰氯和硫氰酸钠为原料,经两步反应合成了硫脲聚合物,以此为前驱体高温碳化

收稿日期:2022-04-25;修回日期:2023-02-11

基金项目:河南省骨干教师培养计划(2019GGJS007)

作者简介:刘茹(1997-),女,硕士研究生,主要从事绿色化工研究,liu0108@163.com;徐丽(1981-),女,博士,教授,研究方向为精细化工、材料化工、绿色化工技术,通讯联系人,xuli@zzu.edu.cn。

合成含 N、S 原子的碳材料,通过氢氟酸对其进一步水热氟化得到 N、S、F 三掺杂的多孔碳催化剂,将其用于催化 2-甲基萘选择性氧化制备 2-甲萘醌反应并测试其催化性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

硫氰酸钠、对苯二甲酰氯,AR,上海易恩化学技术有限公司生产;PEG-400,天津科密欧化学试剂有限公司生产;乙二胺,AR,国药集团化学试剂有限公司生产;二氯甲烷,AR,天津市风船化学试剂有限公司生产;2-甲基萘,山东雅鲁生物化工有限公司生产;30% H_2O_2 ,洛阳昊华化学试剂有限公司生产;冰乙酸,AR,天津市永大化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂制备

1.2.1 硫脲聚合物的制备

参照文献[15-16]中所述的制备方法合成硫脲聚合物。将 12.16 g (0.15 mol) 硫氰酸钠、1.92 g PEG-400、12.18 g (0.06 mol) 对苯二甲酰氯和适量二氯甲烷溶液混合,常温下搅拌反应 3.5 h。然后加入 20 mL 溶有 3.06 g (0.06 mol) 乙二胺的蒸馏水,30℃ 油浴下继续反应 2.0 h。反应结束后,常温减压蒸馏除去产物中的有机溶剂,真空冷冻干燥 24 h 后即得硫脲聚合物。

1.2.2 N、S 共掺杂碳材料的制备

取适量硫脲聚合物置于瓷舟中,在 N_2 气氛条件下,以 3℃/min 的升温速率将其在 700℃ 下碳化 2 h,降至室温后用蒸馏水对所得的碳材料进行清洗,然后于 60℃ 真空干燥 24 h,即得到氮、硫共掺杂碳材料,命名为 NSC。

1.2.3 N、S、F 三掺杂碳材料的制备

将一定量 NSC 放入聚四氟乙烯内衬中,加入适量 HF 溶液进行水热反应 10 h,设置水热温度分别为 100、120、150、170℃;降至室温后,将碳材料分散于蒸馏水中进行反复洗涤,直至溶液呈中性,然后于 60℃ 真空干燥过夜。所得的碳材料记为 NSFC- T , T 为水热温度。

1.3 催化剂表征

利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Thermo Scientific, Nicolet is5) 对硫脲聚合物的结构进行分析检测,波长范围为 4 000~400 cm^{-1} 。利用透射电子显微镜 (TEM, FEI TalosF200s)、扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4800) 进行碳材料的形貌测试。利用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对催化剂进

行表征,由 Cu $K\alpha$ 辐射。利用 Quantachrome Autosorb iQ2 并在 77 K 测定碳材料的 N_2 吸附/解吸等温线。利用 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对催化剂进行测试。

1.4 催化剂的性能测试

将 0.3 g 2-甲基萘溶解在 9 mL 乙酸中,然后加入一定量催化剂。待温度稳定后,向其中缓慢滴加 7 mL H_2O_2 (30%),冷凝回流至反应结束。冷却后将反应液中催化剂过滤并除去乙酸,利用 Agilent 7890B 气相色谱仪对产物进行分析。

2 结果讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 傅里叶变换红外光谱分析

硫脲聚合物的 FT-IR 光谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,位于 1 667 cm^{-1} 和 1 259 cm^{-1} 处的红外吸收峰是硫羰基 (C=S) 的特征振动^[15], 1 530 cm^{-1} 为 N—H 键的变形振动吸收峰, 1 674 cm^{-1} 处为酰胺的羰基 (C=O) 的伸缩振动吸收峰^[17], 苯环上的 C—H 伸缩振动峰位于 3 159 cm^{-1} , 3 445 cm^{-1} 处的宽吸收峰为氨基 (N—H) 的伸缩振动^[18]。由此可以确定成功合成了硫脲聚合物 (Tu-polymer)。

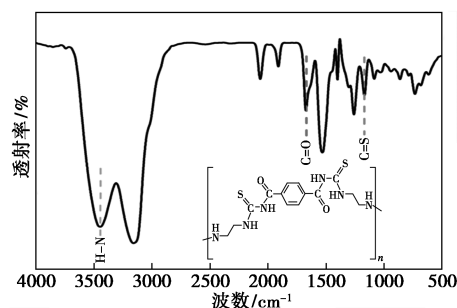
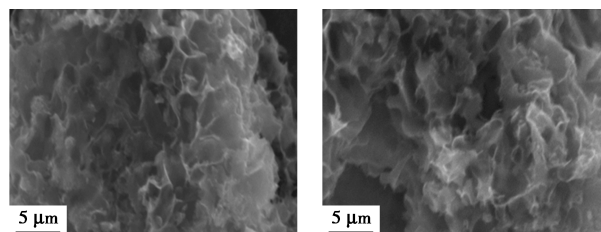


图 1 硫脲聚合物的傅里叶变换红外光谱图

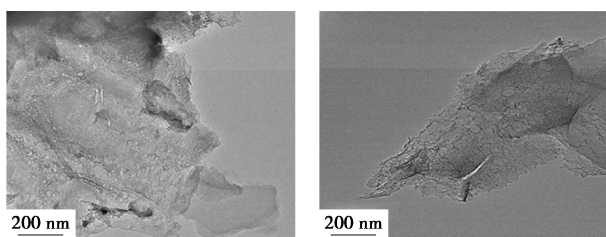
2.1.2 形貌分析

NSC 和 NSFC-150 (简称 NSFC) 的 SEM 和 TEM 图如图 2 所示。从图 2(a)、图 2(b) 中可以看出,氟化前后的样品均呈现出相互连接的多孔蜂窝状结构。从图 2(c)、图 2(d) 中可以看出,NSC 和 NSFC 均表现出互相重叠的片层结构,且氟化后的 NSFC 具有更多的弯曲褶皱。



(a) NSC 的 SEM 图

(b) NSFC 的 SEM 图



(c) NSC 的 TEM 图

(d) NSFC 的 TEM 图

图 2 NSC 和 NSFC 的 SEM 图和 TEM 图

2.1.3 XRD 分析

NSC 和 NSFC 的 XRD 图如图 3 所示。由图 3 可知,样品在 $2\theta = 25^\circ$ 附近均存在 1 个明显的宽峰,对应石墨的(002)晶面,在 43.8° 附近处的低强度宽衍射峰对应石墨的(100)晶面,说明样品均为无定型石墨结构^[19-20]。与 NSC 相比,NSFC 样品的(002)衍射峰向低角度移动,表明 NSFC 具有更大的层间距。此外,NSFC 在 $2\theta = 25^\circ$ 附近有更宽的衍射峰,表明氟化后样品结晶度降低,具有更多缺陷^[21]。

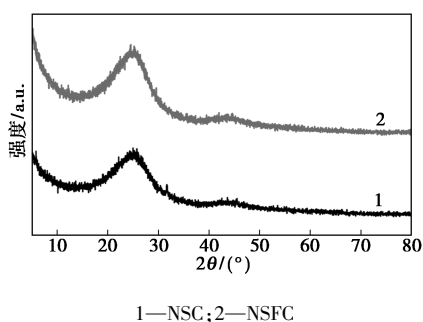


图 3 NSC 和 NSFC 的 X 射线衍射光谱图

2.1.4 XPS 分析

NSC 和 NSFC 样品各元素的 XPS 光谱图如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,在 284.2、284.8、285.7、287.0 eV 和 288.3 eV 处的峰分别归属于 C—S、C—C、C—N、C—O 和 C=O,与 NSC 相比,NSFC 样品中 C—O 键的峰强度明显增加,C=O 键的峰强度降低,表明氢氟酸水热过程中发生了还原。此外,NSFC 的 C 1s 谱图中位于结合能为 289.9 eV 处观察到 1 个新的峰,与 C—F 键的结合能一致,证明经过氢氟酸水热反应 F 原子成功掺入了碳表面。从图 4(b)中可以看出,398.3、400.2 eV 和 401.0 eV 处的 3 个峰对应为吡啶 N、吡咯 N 和石墨 N。这 3 种形式的氮均为结构氮,会改变局部碳原子的电子密度,在碳骨架中形成不同类型的缺陷,使碳材料具有更多的反应活性位点^[22]。氟化后吡啶 N 和吡咯 N 的质量分数降低,而石墨 N 的质量分数却有所增加,这是由于石墨 N 结构具有更高的稳定性^[23]。由

图 4(c)中可以看出,样品中的硫元素以 S 2p_{3/2} (163.9 eV)、S 2p_{1/2} (165.0 eV) 和氧化硫 (C—SO_x—C, 167.9 eV) 3 种形式存在。这是由于硫原子的掺入会引起碳原子的自旋密度增加,为反应提供更多的活性位点^[24]。从图 4(d)中可以看出,NSFC 在 685.2 eV 和 688.5 eV 处出现 2 个峰,分别对应于离子 C—F 键和半离子 C—F 键,这 2 种 C—F 键均具有优于共价 C—F 键的活性,且氟原子的掺入可以进一步增强原子电荷密度,在含有氮、硫原子的碳材料中形成更多的缺陷,产生更有效的协同作用^[25]。同时,NSC 中并未检测到 F 元素的存在。

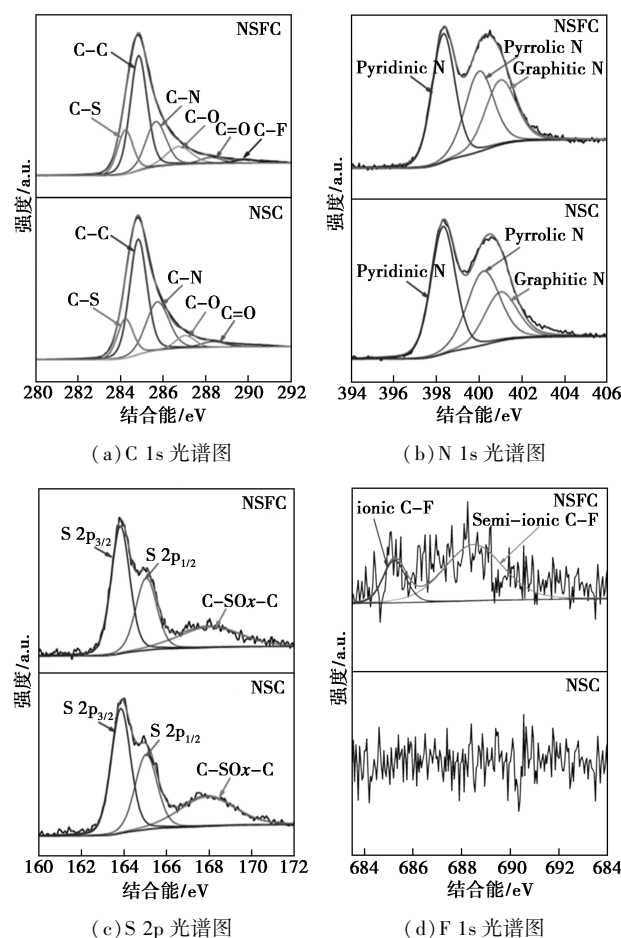
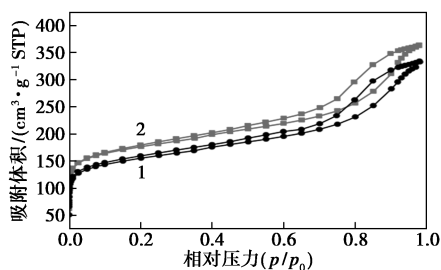


图 4 NSC、NSFC 的 XPS 光谱图

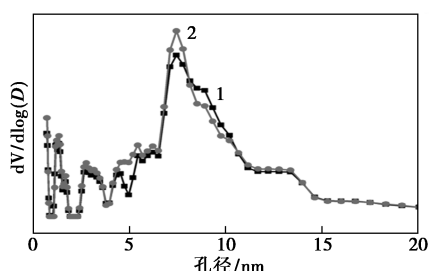
2.1.5 氮气吸附-脱附测试分析

NSC 和 NSFC 样品的吸附-脱附等温线和 DFT 孔径分布曲线如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,样品的吸附-脱附等温曲线均属于典型的 IV 型。在中等压区(p/p_0 为 0.4~0.9)出现明显的 H1 型回滞环,说明材料含有中孔结构。相应地,从图 5(b)中可以看出,样品的孔径分布主要集中在 2~10 nm。NSC 和 NSFC 的比表面积和孔道结构参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,氟化后样品比表面积有所

增加,这是由于氟化过程中形成了更多的褶皱所致。NSFC 较大的比表面积和丰富的介孔结构有利于反应的质量传递,提供更多活性位点,从而提高催化性能。



(a) NSC 与 NSFC 的 N₂ 吸/脱附曲线



(b) DFT 孔径分布曲线

1—NSC; 2—NSFC

图 5 NSC 与 NSFC 的氮气吸/脱附曲线和孔径分布曲线

表 1 NSC 和 NSFC 的比表面积和孔道结构参数

催化剂	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
NSC	569.3	0.54	3.74
NSFC	649.7	0.61	3.81

2.2 催化剂活性测试

水热温度对不同碳材料催化 2-甲基萘选择性氧化性能的影响如表 2 所示。

表 2 不同碳催化剂对催化 2-甲基萘氧化的影响

催化剂	2-MN 转化率/%	2-MNQ 选择性/%	2-MNQ 收率/%
NSC	92.68	76.80	71.18
NSFC-100	90.03	80.67	72.63
NSFC-120	92.86	81.73	74.92
NSFC-150	97.24	83.54	81.24
NSFC-170	93.90	80.51	75.60

注:反应条件:0.3 g 2-MN;0.075 g 催化剂;7 mL H₂O₂;9 mL 乙酸,反应温度为 80℃,反应时间为 4 h。

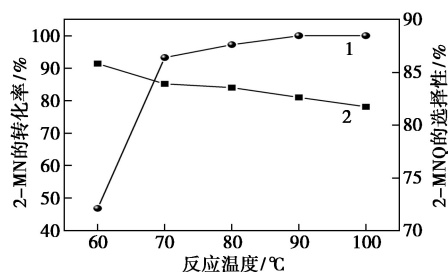
由表 2 可知,HF 水热氟化后 2-MNQ 的选择性均有所提高,并且随着水热温度的升高,2-MN 转化率和 2-MNQ 选择性均先升高后降低,这是因为在

水热过程中同时发生了 2 种不同的反应,分别为氢氟酸与 NSC 中的含氧官能团发生取代反应;以及新形成的 C—F 键断裂,即脱氟反应。当温度相对较低时,主要发生氟原子取代反应,氟化程度增加;较高的温度下,脱氟反应慢慢占据主要地位,样品氟化程度降低^[26]。因此,可以通过改变反应温度来调节 NSFCs 的氟化程度。结果表明,最佳的水热温度为 150℃,在此温度下制备的 NSFC-150 在 2-甲基萘氧化制备 2-甲萘醌反应中具有最佳催化性能。

2.3 2-甲基萘氧化反应工艺考察

2.3.1 反应温度对 2-甲基萘氧化的影响

反应温度对 NSFC 催化 2-甲基萘氧化的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,当反应温度从最初的 60℃ 升高到 70℃ 时,2-甲基萘的转化率急剧上升,随着温度继续升高,2-甲基萘的转化率呈现缓慢增加趋势,在 90℃ 以后基本保持稳定,2-甲萘醌的选择性则随着反应温度的升高不断下降。这是因为反应温度较低时,反应物分子未达到反应所需的活化能,导致转化率较低;而反应温度过高,则使部分反应产物被过度氧化,副产物增加,从而导致 2-甲萘醌的选择性不高。综合考虑,适宜的反应温度选择 90℃。

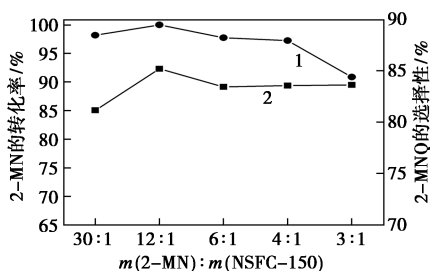


1—2-MN 的转化率;2—2-MNQ 的选择性

图 6 反应温度对 2-甲基萘氧化的影响

2.3.2 原料与催化剂质量比的影响

原料与催化剂质量比对 2-甲基萘氧化的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,反应初始阶段,2-甲基萘的转化率和 2-甲萘醌的选择性均呈先升高后降低的趋势,并且在 $m(2-MN) : m(NSFC-150) = 12 : 1$ 时,底物转化率和 2-甲萘醌选择性最大。继续增加催化剂的用量,2-甲萘醌的选择性缓慢升高,2-甲基萘的转化率一直呈下降趋势。结果表明,在 NSFC 的催化体系中只有少量催化剂在 2-MN 的氧化过程中具有活性。这就是所谓的“催化剂-抑制剂转化”现象^[27]。因此,选择 $m(2-MN) : m(NSFC-150) = 12 : 1$ 作为反应合适的原料与催化剂质量比。

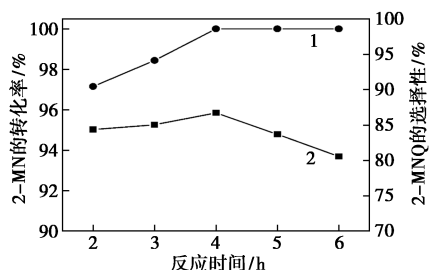


1—2-MN的转化率;2—2-MNQ的选择性

图7 原料与催化剂质量比对2-甲基萘氧化的影响

2.3.3 反应时间对2-甲基萘氧化的影响

反应时间对2-甲基萘氧化的影响如图8所示。从图8中可以看出,随着反应时间的延长,转化率在开始阶段逐渐升高,4 h后趋于稳定(100%),选择性在整个过程中呈先升高后降低的趋势。当反应时间为2 h时,反应时间较短,2-甲基萘没有被充分氧化,所以2-甲基萘的转化率和2-甲萘醌的选择性均较低;而反应时间继续延长,随着反应的进行,体系中的副产物增加,从而导致2-甲萘醌的选择性降低,收率下降。综合反应时间对转化率和选择性的影响,将确定适宜的反应时间为4 h。



1—2-MN的转化率;2—2-MNQ的选择性

图8 反应时间对2-甲基萘氧化的影响

3 结论

以硫脲聚合物为碳前驱体,通过高温热解和改变水热温度制备了NSC和NSFCs催化剂,并将其应用于催化2-甲基萘选择性氧化反应中。在同一反应条件下,水热后的NSFCs表现出优于NSC的催化性能,且水热温度为150℃时,制备的NSFC-150具有最高的2-甲萘醌收率(81.24%)。这是因为NSFC-150具有更大的比表面积和S、N、F三掺杂产生的更有效的协同效应。通过单因素实验得到最佳氧化反应工艺条件为:反应温度为90℃、反应时间为4 h、 $m(2-MN):m(NSFC-150) = 12:1$,此时,2-甲萘醌收率为85.17%。

参考文献

- [1] Shi F, Tse M K, Beller M. A novel and convenient process for the selective oxidation of naphthalenes with hydrogen peroxide[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2007, 349(3): 303-308.
- [2] Kholdeeva O, Zalomaeva O, Shmakov A, et al. Oxidation of 2-methyl-1-naphthol with H_2O_2 over mesoporous Ti-MMM-2 catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 236(1): 62-68.
- [3] Wienhöfer G, Schröder K, Möller K, et al. A novel process for selective ruthenium-catalyzed oxidation of naphthalenes and phenols[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2010, 352(10): 1615-1620.
- [4] Eremin D V, Petrov L A. Optimization of conditions for preparing vitamin K_3 by oxidation of 2-methylnaphthalene with chromium trioxide in acid solutions[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, 82(5): 866-870.
- [5] Arnold R T, Larson R. Quinones by the peroxide oxidation of aromatic compounds[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1940, 5(3): 250-252.
- [6] 乔琼清, 王珀会, 吴金婷, 等. 2-甲基-1,4-萘醌的绿色合成工艺研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(8): 158-161.
- [7] Kowalski J, Płoszyńska J, Sobkowiak A. Iron(III)-induced activation of hydrogen peroxide for oxidation of 2-methylnaphthalene in glacial acetic acid[J]. *Catalysis Communications*, 2003, 4(11): 603-608.
- [8] Yamaguchi S, Inoue M, Enomoto S. Pd(II) ion fixed on sulfonated polystyrene-type resin catalysts for the oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1,4-naphthoquinone with hydrogen peroxide[J]. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1986, 34(2): 445-449.
- [9] Zi G, Chen D, Li B, et al. Liquid phase oxidation of 2-methylnaphthalene to 2-methyl-1,4-naphthoquinone over lanthanum doped MCM-41[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 49: 10-14.
- [10] Adam W, Herrmann W A, Lin J, et al. Homogenkatalytische oxidation von arenen und eine neue synthese von Vitamin K_3 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1994, 106(23-24): 2545-2546.
- [11] Herrmann W A, Haider J J, Fischer R W. Ruthenium-catalyzed oxidation of arenes-An improved synthesis of vitamin K_3 [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 138(2-3): 115-121.
- [12] Sorokin A. B., Mangematin S, Pergrale C. Selective oxidation of aromatic compounds with dioxygen and peroxides catalyzed by phthalocyanine supported catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 182(1): 267-281.
- [13] Sorokin A B, Tuel A. Heterogeneous oxidation of aromatic compounds catalyzed by metallophthalocyanine functionalized silicas[J]. *New Journal of Chemistry*, 1999, 23(5): 473-476.
- [14] Liu S, Chen S, Yu A, et al. Confined pyrolysis of a dye pollutant for two-dimensional F, N, S tri-doped nanocarbon as a high performance oxidative coupling reaction catalyst[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22(22): 7839-7847.
- [15] 王帅, 钟宏, 吴浩, 等. 对苯二甲酰基二异硫氰酸酯的合成工艺研究[J]. *精细化工中间体*, 2005, (5): 21-23.

(下转第170页)

率;160 h 后,则相反,说明 BGT-16 具有良好的耐盐性。

3 结论

(1)以辛基酚聚氧乙烯醚和马来酸酐为原料合成了阴非离子表面活性剂(BGT-16),利用红外光谱和核磁共振氢谱对产物的分子结构进行了表征,结果表明所得产物为设计产物。

(2)通过对 BGT-16 的表界面张力、临界胶束浓度、润湿性能和自发渗吸效率的测试,确定了 BGT-16 的表面张力为 33.88 mN/m,界面张力为 3.52 mN/m,临界胶束浓度为 1.19×10^{-4} mol/L,对疏水载玻片具有良好的润湿性能,且合成的 BGT-16 的渗吸效率受高盐环境影响较小、适用范围广。

参考文献

- [1] 穆海林,刘兴浩,刘江浩,等.非常规储层体积压裂技术在致密砂岩储层改造中的应用[J].天然气勘探与开发,2014,37(2):56-60,63,11.
- [2] 刘鑫,青松.苏里格气田致密性砂岩储层深度改造技术[J].石油化工应用,2018,37(4):79-82,92.
- [3] 段华,邓燕,李枚,等.元坝地区深层致密砂岩储层改造技术分析[J].钻采工艺,2019,42(4):40-43,8.
- [4] 王云龙,胡淳竣,刘淑霞,等.低渗透油藏动态渗吸机理实验研究及数字岩心模拟[J].科学技术与工程,2021,21(5):1789-1794.
- [5] Junjie,Zhong, Ali, *et al.* Nanomodel visualization of fluid injections in tight formations[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(46):21994-22002.
- [6] 王君如,杨胜来,曹庚杰,等.致密油岩心渗吸机理及表面活性剂提高采收率实验[J].科学技术与工程,2020,20(3):1044-1050.
- [7] 王兴坤,刘逸飞,易飞,等.基质-裂缝双重介质表面活性剂渗吸提高原油动用特征[J].油田化学,2022,39(1):108-114.
- [8] Hou B,Zhang F,Wang S,*et al.* Mechanisms of spontaneous imbibition and wettability reversal of sandstone cores by a novel imbibition agent[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(3):1316-1325.
- [9] 李长平,李东胜,张芷豪,等.耐温耐盐复配型表面活性剂应用于油田降压增注的研究进展[J].应用化工,2020,49(12):3199-3204.
- [10] 曹云丽,徐伏,王莉,等.双子表面活性剂的应用研究进展[J].日用化学工业,2011,41(1):46-49.
- [11] 何超.石油开采中表面活性剂驱的应用与展望分析[J].化工管理,2017(36):19.
- [12] 张超,翁景峥,卢玉栋,等.琥珀酸壬基酚聚氧乙烯醚正烷醇双酯磺酸盐的合成与性能[J].福建师范大学学报(自然科学版),2010,26(6):69-72.
- [13] 陈兰,孙铭勤,董雯.砂岩-非离子表面活性剂的润湿性及酸液助排性能[J].承德石油高等专科学校学报,2008,(3):9-13.
- [14] 张永民,牛金平,李秋小.壬基酚聚氧乙烯醚磺酸钠的合成及性能[J].精细石油化工,2009,26(2):4-7.
- [15] 任翠翠,牛金平.壬基酚聚氧丙烯聚氧乙烯醚磺酸盐的应用性能[J].精细化工,2012,29(8):738-741,782.
- [16] 潘永强,李强,鞠玉芹,等.产生物表面活性剂菌 SP-7 发酵液的性能[J].油田化学,2003,20(2):183-185.
- [17] 张健,赵娟,杨光,等.低渗油藏自发渗吸驱油效率测定新方法[J].油田化学,2020,37(4):726-729.
- [18] 王牧邦,蒋林宏,包建银,等.渗吸实验描述与方法适用性评价[J].石油化工应用,2015,(12):102-105.
- [19] 张翼,马德胜,朱友益.化学渗吸采油理论与实验新方法[M].北京:科学出版社,2018:80-83.
- [20] 钟家峻,杨小军,陈燕虎,等.低渗透岩心自然渗吸实验新方法[J].石油化工应用,2013,32(6):61-65.
- [21] Zhong Hua, Yang Xin, Tav Fei, *et al.* Aggregate-based sub-CMC solubilization of n-alkanes by monorhamnolipid biosurfactant[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(3):2028. ■
- [16] 吴再坤.新型硫脲聚合物的合成及其生物活性研究[D].长沙:中南大学,2007.
- [17] 黄运瑞,陈欣,韩文芬.N-苯甲酰基-N'-苯并噻唑硫脲的合成及阴离子识别[J].精细化工,2018,35(8):1267-1270,1319.
- [18] Vaithilingam S, Thangavel Ravivarman R, Muthukaruppan A. Development of cashew nut shell carbon reinforced thiourea based biophenolic benzoxazine-epoxy composites: High performance biobased coating materials[J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(5):1950-1961.
- [19] Liu S, Cai Y, Zhao X, *et al.* Sulfur-doped nanoporous carbon spheres with ultrahigh specific surface area and high electrochemical activity for supercapacitor[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 360:373-382.
- [20] Cai Y, Luo Y, Xiao Y, *et al.* Facile synthesis of three-dimensional heteroatom-doped and hierarchical egg-box-like carbons derived from moringa oleifera branches for high-performance supercapacitors[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(48):33060-33071.
- [21] 黄世争.氮氟共掺杂石墨烯的制备及其电化学性能研究[D].天津:天津大学,2016.
- [22] Qi X, Huang K, Wu X, *et al.* Novel fabrication of N-doped hierarchically porous carbon with exceptional potassium storage properties[J]. *Carbon*, 2018, 131:79-85.
- [23] 朱天宜.氟、氮共掺杂碳基复合材料的制备及其超级电容性能研究[D].上海:东华大学,2019.
- [24] Yang Z, Yao Z, Li G, *et al.* Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(1):205-211.
- [25] Lv Y, Yang L, Cao D. Sulfur nitrogen and fluorine triple-doped metal-free carbon electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *ChemElectroChem*, 2018, 6(3):741-747.
- [26] Wang Z, Wang J, Li Z, *et al.* Synthesis of fluorinated graphene with tunable degree of fluorination[J]. *Carbon*, 2012, 50(15):5403-5410.
- [27] Belkhir I, Germain A, Fajula F, *et al.* Role of cobalt molecular sieves in the liquid-phase oxidation of cyclohexane to adipic acid[J]. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 1998, 94(12):1761-1764. ■

(上接第 165 页)