

微波辅助氧化-萃取法脱除煤沥青中硫的研究

孙万兴,郭少青*,刘洋,孙正轩,成伟杰,卫贤贤,高丽兵,曹艳芝
(太原科技大学环境科学与工程学院,山西太原030024)

摘要:在微波辅助条件下,以HCOOH为催化剂、H₂O₂为氧化剂、甲醇为萃取剂,考察了不同H₂O₂体系对煤沥青中硫的脱除效果,并对最佳H₂O₂体系的实验条件进行优化。结果表明,HCOOH-H₂O₂-甲醇组成的氧化-萃取体系可有效脱除煤沥青中含有的硫化物,实验得到的最优脱硫条件为:煤沥青粒度为0.075~0.3 mm、甲醇用量为6 mL、体积比为1:1的HCOOH与H₂O₂共10 mL、微波功率为500 W、温度为40℃、辐射30 min。在此脱硫条件下,煤沥青中硫的去除率可达23.9%。

关键词:沥青;微波;氧化;萃取;脱硫

中图分类号:O626;TQ536.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)04-0177-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.033

Study on removal of sulfur in coal tar pitch by microwave assisted oxidation-extraction

SUN Wan-xing, GUO Shao-qing*, LIU Yang, SUN Zheng-xuan, CHENG Wei-jie,
WEI Xian-xian, GAO Li-bing, CAO Yan-zhi

(School of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology,
Taiyuan 030024, China)

Abstract: Under microwave-assisted conditions, taking HCOOH as catalyst, H₂O₂ as oxidant, and methanol as extractant, the effects of different H₂O₂ systems on removing sulfur from coal tar pitch are studied and the experimental conditions of the optimal H₂O₂ system are optimized. The results show that the oxidation-extraction system composed of HCOOH-H₂O₂-methanol can effectively remove sulfur-containing compounds from coal tar pitch. The optimal desulfurization conditions obtained are as follows: the particle size of coal tar pitch is 0.075-0.3 mm, the dosage of methanol is 6 mL, the dosage of HCOOH and H₂O₂ in a ratio of 1:1 is 10 mL, microwave power is 500 W, temperature is 40℃, and the irradiation has performed for 30 min. Under these desulfurization conditions, the removal rate of sulfur in coal tar pitch can reach 23.9%.

Key words: coal tar pitch; microwave; oxidation; extraction; desulfurization

针状焦作为一种具有优异物理和化学性能(高导电/导热性、机械强度高、耐热/耐化学性)的碳材料,常将其用于电炉炼钢用石墨电极和新能源汽车锂离子电池用负极材料的生产^[1-2]。因此,市场上对针状焦的需求也日益增长^[3]。煤沥青作为炼焦过程的副产物,由于其碳残率高常被用于针状焦生产的原料^[4]。针状焦的性能与其石墨化度相关,而原料煤沥青中所存在的喹啉不溶物、灰分和S、N、O及金属原子等杂质,对针状焦的石墨化度影响很大。硫元素作为其中一个突出影响因素^[2],不仅影响中间相小球体的生长,减少易石墨化结构的生成,而且会使石墨晶体产生不可逆膨胀,降低石墨化度。这将使制备出的针状焦孔隙率和电阻率变大,真密度和热膨胀系数降低,对针状焦质量产生不利影响^[5-6]。因此,对煤沥青中硫元素的脱除十分必要。

目前,加氢法和氧化法已被用于煤沥青脱硫的研究^[6-8]。然而煤沥青中的硫主要以有机硫化物的形式存在,其成分复杂且组成多样,尤以芳香族硫占比最多,芳香族硫由于稳定性强最不易通过加氢去除^[9-11]。此外,加氢脱硫往往需要高温、高压和贵金属催化剂,这将造成生产成本的增加^[6,12]。相较于加氢脱硫,氧化法所需条件温和且芳香族硫化物经氧化处理后易被极性溶剂萃取而脱除^[8]。因此煤沥青氧化脱硫现已成为研究热点^[7]。但已报道的煤沥青氧化脱硫方法存在试剂用量大、反应时间长等局限^[6-8]。煤沥青来自煤,且煤沥青中的含硫化合物与煤中的有机含硫化合物相似,目前对煤中有机硫的去除及氧化机理进行了广泛研究^[13]。为了强化脱硫效果,常借助微波辅助氧化剂(柠檬酸、溴水、氢氧化钠、硝酸、H₂O₂、次氯酸钠、KMnO₄

收稿日期:2022-04-10;修回日期:2023-02-01

基金项目:山西省社会发展重点研发计划(20191079);山西省科技重大专项(20181101018)

作者简介:孙万兴(1995-),男,硕士研究生,研究方向为煤沥青中硫元素的去除,513987493@qq.com;郭少青(1972-),女,博士,教授,研究方向为能源清洁利用、煤基碳材料制备,通讯联系人,guosq@tyust.edu.cn。

等)用于煤脱硫,其对煤沥青的氧化脱硫具有很好的借鉴作用^[14-23]。

笔者以 HCOOH 为催化剂、H₂O₂ 为氧化剂、甲醇为萃取剂,构建了不同的微波辅助 H₂O₂ 体系,并确定了最佳脱硫体系。在最佳脱硫体系下,分别考察了煤沥青粒径、反应温度、微波功率、反应时间、HCOOH 和 H₂O₂ 用量等因素对脱硫效果的影响,确定了最佳的反应条件。

1 材料和方法

1.1 实验原料与试剂

煤沥青来自宁夏某焦化厂,根据国家相关标准(GB/T 26930.10—2014)对其参数进行测定,相关参数如表 1 所示。

表 1 宁夏煤沥青的相应表征参数

软化点/ ℃	QI(喹啉不溶物 质量分数)/%	灰分质量 分数/%	结焦值/ %	硫质量 分数/%
76	7.3	1.14	47.6	1.13

HCOOH、H₂O₂、甲醇,均为分析纯,天津市天利化学试剂有限公司生产。

1.2 仪器

CP214 型电子天平,奥豪斯仪器(上海)有限公司生产;900×1800 型球磨机,河南东方重型机械股份有限公司生产;KZDL-500 型微机全自动测硫仪,鹤壁市瑞普仪器仪表有限公司生产;MDS-6G 型微波消解仪,上海新仪微波化学科技有限公司生产;SHZ-D(Ⅲ)型循环真空泵,邦西仪器科技(上海)有限公司生产;101-00A 型电热鼓风干燥箱,天津市通利信达仪器厂生产。

1.3 实验方法

首先,将沥青用球磨机磨碎并进行筛分,得到实验所需粒径;随后,称取 0.3 g 样品和量取定量所需试剂共同置于微波消解罐中搅拌均匀,在微波条件下进行实验,经氧化反应后的样品用热去离子水反复冲洗,并用抽滤装置进行分离,分离后的样品置于烘箱中;最后对烘干后的样品进行全硫测定。

1.4 分析方法及脱硫率计算

采用 KZDL-500 微机全自动测硫仪进行全硫测定。该设备所用分析测定方法为库仑滴定法。实验开始时,用石英舟称取 50 mg 煤样,通过送样机构送入设定的 1 050℃ 高温段燃烧。煤焦油沥青在高温段燃烧产生的 SO₂ 和 SO₃ 被载气带入探测器,煤沥青中的总硫质量分数(S_T)由分析仪测定和记录。

煤焦油沥青中硫的脱除率计算式为:

$$DR = [(S_{11} - S_{12}) / S_{11}] \times 100\% \quad (1)$$

式中:DR 为脱硫率;S₁₁ 和 S₁₂ 分别为脱硫前后煤沥青样中硫的质量分数, %。

2 结果与讨论

2.1 微波辅助不同 H₂O₂ 体系对煤沥青脱硫的影响

岳等^[24]研究表明,H₂O₂ 与 HCOOH-H₂O₂ 组合体系均为强氧化剂,但 HCOOH-H₂O₂ 体系的氧化性更强。此外,有机硫化物经氧化后因极性增加更易被极性溶剂萃取^[25]。因此,以 H₂O₂ 为氧化剂,分别研究微波条件下 H₂O₂、H₂O₂-甲醇、H₂O₂-HCOOH、H₂O₂-甲醇-HCOOH 体系对煤沥青的脱硫效果。在上述体系中分别加入粒度为 0.075 ~ 0.3 mm 沥青样,5 mL H₂O₂,对应加入 5 mL HCOOH、6 mL 甲醇并搅拌摇匀,在微波功率为 500 W、温度为 40℃、辐射时间为 10 min 条件下,不同体系下的脱硫效果如表 2 所示。由表 2 可知,在 H₂O₂-甲醇-HCOOH 体系下的脱硫效果最好。这是因为 H₂O₂ 在 HCOOH 的催化下产生了 OH⁺,形成过程如式(2)、式(3)所示^[26]。而 OH⁺ 的氧化能力要强于 H₂O₂,使含硫化合物更容易被氧化^[25,27]。此外,甲醇具有分散剂和萃取剂作用^[28]。其作为分散剂,促进了煤沥青中含硫化合物与氧化剂的接触;其作为萃取剂,含硫化合物可被其萃取而脱除^[29]。H₂O₂-甲醇-HCOOH 体系的脱硫机理见式(4)~式(6),这里选择 H₂O₂-甲醇-HCOOH 体系进行煤沥青的脱硫研究^[30]。

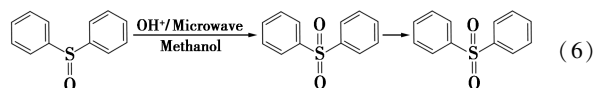
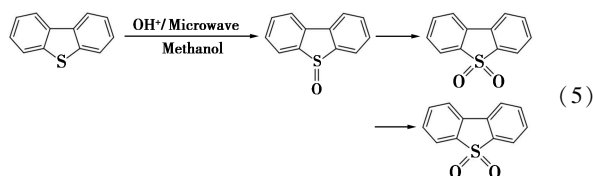
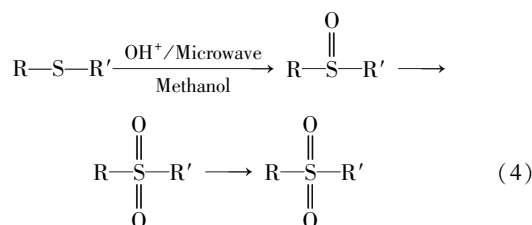


表2 不同 H₂O₂ 体系下的脱硫效果

体系	S ₁₁ /%	S ₁₂ /%	DR/%
H ₂ O ₂	1.13	1.08	4.4
H ₂ O ₂ -甲醇	1.13	1.05	7.0
H ₂ O ₂ -HCOOH	1.13	1.05	7.0
H ₂ O ₂ -甲醇-HCOOH	1.13	1.01	10.6

2.2 H₂O₂-甲醇-HCOOH 体系最佳条件确定

2.2.1 煤沥青粒度对脱硫率的影响

在微波功率为 500 W、温度为 40℃、辐射时间为 10 min、甲醇用量为 6 mL、体积比为 1:1 的 HCOOH 与 H₂O₂ 共 10 mL 条件下,考察不同粒度下的脱硫效果,结果如表 3 所示。由表 3 可知,煤沥青的脱硫率随着粒径的增加呈下降趋势,当粒径为 0.075~0.3 mm 时,脱硫效果最好。一方面煤沥青粒径越小,比表面积越大,有助于与氧化剂充分接触;另一方面粒径越小,微波辐射出来的能量越容易被含硫化合物吸收^[13,31]。因此,选择煤沥青粒度为 0.074~0.3 mm 进行后续实验。

表3 不同粒径下的脱硫效果

粒径/mm	S ₁₁ /%	S ₁₂ /%	DR/%
0.075~0.3	1.13	1.02	9.7
0.3~0.4	1.13	1.04	7.9
0.4~0.5	1.13	1.05	7.0

2.2.2 微波功率对煤沥青脱硫的影响

在微波辐射时间为 20 min、温度为 40℃、粒径为 0.075~0.3 mm、甲醇用量为 6 mL、体积比为 1:1 的 HCOOH 与 H₂O₂ 共 10 mL 条件下,考察不同微波功率下煤沥青的脱硫效果,结果如表 4 所示。由表 4 可知,煤沥青的脱硫率随着微波功率的增加呈先上升后下降趋势,当功率为 500 W 时,脱硫效果最好。这是因为微波辐射可以加热含硫组分,降低反应能垒,使有机硫的 C—S 键更易裂解。同时,随着功率升高,沥青单位面积接受能量也随之增加,分子热运动加剧,促进了氧化剂与试样充分接触。然而

表4 不同微波功率下的脱硫效果

功率/W	S ₁₁ /%	S ₁₂ /%	DR/%
300	1.13	1.00	11.5
400	1.13	0.98	13.3
500	1.13	0.95	15.9
600	1.13	0.96	15.0
700	1.13	0.98	13.3

随着功率进一步升高,微波辐射能量过高,H₂O₂ 作为极性分子对微波能量的吸收增强,受活化的 H₂O₂ 分子数量变多,导致 H₂O₂ 的无效分解加剧,造成煤沥青脱硫效果变差^[13,31-32]。所以,选用 500 W 作为微波辐射的最佳功率并用于后续实验。

2.2.3 反应温度对煤沥青脱硫的影响

在微波功率为 500 W、辐射时间为 30 min、粒径为 0.075~0.3 mm、甲醇用量为 6 mL、体积比为 1:1 的 HCOOH 与 H₂O₂ 共 10 mL 条件下,考察不同温度下煤沥青的脱硫效果,结果如表 5 所示。由表 5 可知,在温度由 30℃ 增加到 40℃ 过程中,煤沥青中含硫化合物的去除率随着温度的升高而增大,这是因为随着温度的升高,加快了分子间的运动,使氧化剂的反应活性提高,有利于煤沥青中硫结构与氧化剂反应^[32]。当温度继续升高时,煤沥青的脱硫率反而降低,这是因为 H₂O₂ 分子受热后导致其无效分解加快。因此,选用 40℃ 作为氧化脱硫的最佳温度并用于后续实验。

表5 不同温度下的脱硫效果

温度/℃	S ₁₁ /%	S ₁₂ /%	DR/%
30	1.13	0.99	12.4
40	1.13	0.86	23.9
50	1.13	0.87	23.0
60	1.13	0.88	22.1
70	1.13	0.90	20.4

2.2.4 甲醇用量对煤沥青脱硫的影响

在微波功率为 500 W、温度为 40℃、辐射时间为 30 min、粒径为 0.075~0.3 mm、体积比为 1:1 的 HCOOH 与 H₂O₂ 共 10 mL 条件下,考察不同甲醇用量下的煤沥青脱硫效果,结果如表 6 所示。由表 6 可知,随着甲醇加入量由 2 mL 增至 6 mL,煤沥青的脱硫率随着甲醇用量的增加而增大,这是因为甲醇的加入降低了沥青的表面张力,增加了煤沥青表面的润湿能力,有利于 OH⁺ 与煤沥青中硫的接触。同时,经 OH⁺ 氧化后煤沥青中含硫化合物的极性增大更易被甲醇萃取^[33]。当甲醇加入量由 6 mL 增至 10 mL 时,煤沥青的脱硫率随着微波功率增加呈下降趋势。这是因为当甲醇用量超过 6 mL 时,甲醇对煤沥青与氧化剂间非均相乳化作用增强,一方面不利于氧化剂与煤沥青间的接触;另一方面不利于氧化产物的萃取^[33]。为了提高甲醇的利用效率,减少资源消耗,所以,选择甲醇最佳添加量为 6 mL 并用于后续实验。

表 6 不同甲醇用量下的脱硫效果

甲醇用量/mL	$S_{11}/\%$	$S_{12}/\%$	$DR/\%$
2	1.13	0.98	13.3
4	1.13	0.93	17.7
6	1.13	0.86	23.9
8	1.13	0.88	22.1
10	1.13	0.89	21.2

2.2.5 HCOOH 与 H₂O₂ 体积比对煤沥青脱硫的影响

在微波功率为 500 W、温度为 40℃、辐射时间为 30 min、粒径为 0.075~0.3 mm、甲醇用量为 6 mL、HCOOH 与 H₂O₂ 共 10 mL 条件下,考察不同 HCOOH 与 H₂O₂ 体积比对煤沥青脱硫效果的影响,结果如表 7 所示。由表 7 可知,当 HCOOH 与 H₂O₂ 体积比从 2:1 逐步降低至到 1:1,煤沥青中含硫化合物的去除效果明显变好,并在 HCOOH 与 H₂O₂ 体积比为 1:1 条件下,煤沥青脱硫率达到最高。此外,当 HCOOH 与 H₂O₂ 体积比进一步降低时,煤沥青的脱硫率也随之降低。这是因为 OH⁺ 的生成量与溶液中的 H⁺ 浓度和 H₂O₂ 含量有关,而 H⁺ 浓度与 HCOOH 的量有关。HCOOH 和 H₂O₂ 体积比过高或过低都不利于 OH⁺ 的生成^[34]。为保证氧化效果,选择 HCOOH 与 H₂O₂ 体积比 1:1 并用于后续实验。

表 7 不同 HCOOH 与 H₂O₂ 配比下的脱硫效果

$V(\text{HCOOH}):V(\text{H}_2\text{O}_2)$	$S_{11}/\%$	$S_{12}/\%$	$DR/\%$
2:1	1.13	0.94	16.8
1.5:1	1.13	0.91	19.5
1:1	1.13	0.86	23.9
1:1.5	1.13	0.89	21.2
1:2	1.13	0.90	20.4

2.2.6 HCOOH 与 H₂O₂ 用量对煤沥青脱硫的影响

在微波功率为 500 W、温度为 40℃、辐射时间为 30 min、粒径为 0.075~0.3 mm、甲醇用量为 6 mL、HCOOH 与 H₂O₂ 体积比为 1:1 条件下,考察不同 HCOOH 与 H₂O₂ 总用量下的煤沥青脱硫效果,结果如表 8 所示。由表 8 可知,煤沥青中含硫化合物的脱除率随着 HCOOH 与 H₂O₂ 用量的增加呈现先上升后减小的趋势。这是因为随着 HCOOH 与 H₂O₂ 用量增加,生成的 OH⁺ 的数量也增多,对煤沥青中含硫化合物的氧化也越充分,所以煤沥青的脱硫率随着 HCOOH 与 H₂O₂ 用量增加而随之增大^[35]。然而随着 HCOOH 与 H₂O₂ 用量进一步增大

脱硫率反而降低,这是因为 HCOOH 与 H₂O₂ 用量增大,而微波输出功率一定,单位时间体系中各物质吸收的能量变相减少,各物质分子热运动降低,对氧化剂与煤沥青样接触的促进作用有限,导致脱硫效果变差^[32]。因此,选用 HCOOH 与 H₂O₂ 总用量为 10 mL 并用于后续实验。

表 8 不同 HCOOH 与 H₂O₂ 用量下的脱硫效果

HCOOH+H ₂ O ₂ 用量/mL	$S_{11}/\%$	$S_{12}/\%$	$DR/\%$
6	1.13	0.93	17.7
8	1.13	0.89	21.2
10	1.13	0.86	23.9
12	1.13	0.87	23.0
14	1.13	0.89	21.2

2.2.7 辐射时间对煤沥青脱硫的影响

在微波功率为 500 W、温度为 40℃、粒径为 0.075~0.3 mm、甲醇用量为 6 mL、体积比为 1:1 HCOOH 与 H₂O₂ 共 10 mL 条件下,考察不同辐射时间下的煤沥青脱硫效果,结果如表 9 所示。由表 9 可知,当微波辐射时间由 10 min 增大到 30 min 时,煤沥青的去除率随着微波辐射时间的增加而变大,这是因为随着反应时间的延长,煤沥青中含硫化合物与氧化剂作用的越充分^[35]。当微波辐射时间由 30 min 继续往后延长时,煤沥青的去除率随着微波辐射时间的延长而降低,这是因为煤沥青属于介孔物质,具有的巨大的比表面积,故部分经甲醇萃取的亚砷和砷可被其吸附并滞留在孔道内^[36]。因此,最佳反应时间为 30 min。

表 9 不同辐射时间下的脱硫效果

时间/min	$S_{11}/\%$	$S_{12}/\%$	$DR/\%$
10	1.13	1.02	9.7
20	1.13	0.95	15.9
30	1.13	0.86	23.9
40	1.13	0.92	18.6
50	1.13	0.95	15.9

3 结论

(1)在微波辅助条件下,采用 H₂O₂、H₂O₂-甲醇、H₂O₂-HCOOH、H₂O₂-甲醇-HCOOH 4 种不同氧化复配体系对煤沥青进行脱硫处理,结果表明,H₂O₂-甲醇-HCOOH 体系对煤沥青的脱硫效果最好,H₂O₂-HCOOH 体系比 H₂O₂-甲醇体系脱硫效果差,单独使用 H₂O₂ 脱硫效果最差。这是由于在微波辅助作用下,H₂O₂-甲醇-HCOOH 体系有助于

OH⁺的产生,且煤沥青中含硫化物经氧化处理后因极性增加更易被甲醇萃取。

(2) 采用单因素分析法研究了 H₂O₂-甲醇-HCOOH 体系下不同粒度、微波功率、反应温度、甲醇用量、HCOOH 与 H₂O₂ 体积比、HCOOH 与 H₂O₂ 用量、辐射时间等因素对脱硫率的影响,结果表明,以上因素均对煤沥青脱硫效果有影响。

(3) 微波辅助条件下, H₂O₂-甲醇-HCOOH 体系最佳的反应条件为:煤沥青粒度为 0.075~0.3 mm、甲醇用量为 6 mL、体积比为 1:1 为的 HCOOH 与 H₂O₂ 共 10 mL、微波功率为 500 W、温度为 40℃,辐射时间为 30 min。此时,煤沥青的脱硫率可达 23.9%。

参考文献

- [1] An J C, Lee Y S, Park J I, *et al.* Study of quinoline insoluble (QI) removal for needle coke-grade coal tar pitch by extraction with fractionalized aliphatic solvents and coke formation thereof[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(7): 2906.
- [2] Jie L, Xue S M, Lou W C, *et al.* Effect of raw material composition on the structure of needle coke[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(4): 546-553.
- [3] Tong Y, Chen X, Xin L Y. Evaluation and analysis of new-energy vehicle industry policies in the context of technical innovation in China[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 281: 125126.
- [4] Kuznetsov P N, Kamenskiy E S, Kuznetsova L I. Comparative study of the properties of the coal extractive and commercial pitches[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5): 5402-5410.
- [5] 蔡闯, 陈莹, 王伏, 等. 煤系针状焦行业发展前景[J]. *燃料与化工*, 2017, 48(6): 1-3.
- [6] Yazu K, Sharma A. Hydrodesulfurization of coal tar pitch using Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts under mild conditions[J]. *Carbon Resources Conversion*, 2019, 2(3): 213-216.
- [7] Jin L, Cao Q, Li J, *et al.* Sulfur removal in coal tar pitch by oxidation with hydrogen peroxide catalyzed by trichloroacetic acid and ultrasonic waves[J]. *Fuel*, 2011, 90(11): 3456-3460.
- [8] Yazu K, Takanohashi T. Oxidative desulfurization of coal tar pitch using a urea-hydrogen peroxide complex/carboxylic anhydride system in THF[J]. *Chemistry Letters*, 2015, 44(2): 169-170.
- [9] Wang Z, Wang Y, Niu Z, *et al.* Structural evaluation of coal tar pitch by multiple techniques[J]. *Petroleum Chemistry*, 2021, 61(1): 52-59.
- [10] Gabdulkhakov R R, Rudko V A, Pyagay I N. Methods for modifying needle coke raw materials by introducing additives of various origin (review)-ScienceDirect[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122265.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Jorjani E, Rezaei B, Vossoughi M, *et al.* Desulfurization of Tabas coal with microwave irradiation/peroxyacetic acid washing at 25, 55 and 85°C[J]. *Fuel*, 2004, 83(7-8): 943-949.
- [14] 元永国, 王瑞, 穆晓刚. 超声辅助 H₂O₂ 脱除炼焦煤中有机硫的方法及机理研究[J]. *煤炭转化*, 2021, 44(5): 88-96.
- [15] 刘晋, 谯自强, 石晨飞, 等. 微波辅助柠檬酸强化脱除煤炭中有机硫的实验研究[J]. *应用化工*, 2018, 47(5): 949-951+955.
- [16] 夏季, 秦梅玲, 高飞, 等. 溴水脱硫对煤自燃特征温度及活性基团的影响[J]. *煤炭转化*, 2022, 45(1): 29-42.
- [17] 谢茂华, 陶秀祥, 许宁. 煤炭微波脱硫前后硫形态的变化规律[J]. *煤炭转化*, 2015, 38(2): 79-82.
- [18] 周丙义, 周涛, 李洋, 等. 微波协同化学助剂强化脱除煤中硫[J]. *洁净煤技术*, 2019, 25(3): 49-55.
- [19] 熊杰明, 迟姚玲, 胡应喜, 等. 过氧化氢/甲酸/硫酸体系氧化脱硫研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2009, 22(3): 1-4.
- [20] 刘松, 汪鹏, 张明旭. 微波氧化脱除煤中有机硫的试验研究[J]. *中国煤炭*, 2014, 40(11): 80-83.
- [21] 刘松, 夏浩, 汪鹏. 高硫炼焦煤微波-KMnO₄ 协同脱硫实验研究[J]. *煤炭转化*, 2015, 38(2): 70-74.
- [22] Yazu K, Yamamoto Y, Furuya T, *et al.* Oxidation of dibenzothiophenes in an organic biphasic system and its application to oxidative desulfurization of light oil[J]. *Energy Fuel*, 2001, 15: 1535-6.
- [23] 王广建, 张晋, 郭娜娜. 氧化-萃取脱除柴油中噻吩类硫化物研究进展[J]. *化学通报*, 2012, 75(5): 425-431.
- [24] 岳劲松, 李梅, 丁宁, 等. 不同方式辅助 H₂O₂ 脱硫结果的比较[J]. *煤炭转化*, 2021, 44(3): 11-20.
- [25] 石振东, 商丽艳, 赵杉林, 等. 微波辅助 H₂O₂-CH₃COOH-DMF 氧化脱硫的研究[J]. *石油化工高等学校学报*, 2008, 21(4): 41-44.
- [26] 邓亚民, 周敏. 添加微波脱硫助剂对新峪焦煤介电特性的影响[J]. *中国矿业*, 2019, 28(3): 148-153.
- [27] 程嗣丹, 李梅, 丁宁, 等. 微波辅助 H₂O₂ 复配体系脱除煤中硫研究[J]. *上海理工大学学报*, 2021, 43(6): 589-596.
- [28] 赵泽馨, 纪颖鹤, 刘晓妹, 等. 基于低共熔溶剂的萃取分离技术及其应用研究进展[J]. *色谱*, 2021, 39(2): 152-161.
- [29] 黄惠阳, 曹祖斌, 韩冬云, 等. 石油焦化学氧化法脱硫[J]. *辽宁石油化工大学学报*, 2020, 40(3): 14-17.
- [30] 赵普杰, 马成, 王际童, 等. 高硫石油焦的湿化学氧化法深度脱硫[J]. *炭素技术*, 2018, 37(6): 41-46.
- [31] Yang X, Liu J, Zhong X, *et al.* Synergistic mechanisms of mechanochemical activation on the mild oxidative desulfurization of superfine pulverized coal[J]. *Fuel*, 2021, 303: 121253.
- [32] 唐龙飞, 陶秀祥, 许宁. 微波辐照下煤中噻吩类物质的氧化脱除规律[J]. *中国科技论文*, 2015, 10(6): 690-694.
- [33] 彭国峰, 赵田红, 黄志宇. 双表面活性剂的合成与氧化柴油脱硫研究[J]. *精细石油化工*, 2013, 30(3): 8-12.
- [34] 孙学文, 赵锁奇. 离子液体耦合有机过氧化物脱除二苯并噻吩的研究[J]. *燃料化学学报*, 2010, 38(4): 434-438.
- [35] 朱俊芳, 王巍杰, 杨嵘晟. 柴油氧化脱硫工艺研究[J]. *精细石油化工进展*, 2015, 16(2): 47-49.
- [36] 王敏, 陈平, 王庆, 等. 催化氧化脱除模拟燃油中的二苯并噻吩反应条件优化及其机理分析[J]. *当代化工*, 2021, 50(12): 2839-2843. ■