

非硫有机组分对 Pd/MIL-101(Cr) 复合材料氧化脱硫性能的影响

朱悦芸^{1,2}, 张肖^{1,2}, 王庆^{1,2*}, 马晓利^{1,2}, 赵志西^{1,2}

(1. 新疆师范大学化学化工学院, 新疆乌鲁木齐 830054;

2. 新疆储能与光电催化材料重点实验室, 新疆乌鲁木齐 830054)

摘要:以 Pd/MIL-101(Cr) 为催化剂, 在非硫有机组分(环己烷、环己烯、1-辛烯、对二甲苯)存在的情况下, 考察了反应时间、催化剂质量、反应温度等因素对脱硫效率的影响, 并通过分析脱硫后 Pd/MIL-101(Cr) 的红外光谱阐述其作用机理。结果表明, 在 Pd/MIL-101(Cr) 质量为 0.1 g、温度为 50℃、非硫有机组分占油样的质量分数为 5%~10% 时, 脱硫效率达到最高。由红外光谱分析可知, 环己烯、1-辛烯和对二甲苯会占据 Pd/MIL-101(Cr) 上的活性位点, 而且对二甲苯还会与体系中原位产生的氧化物发生反应, 使脱硫效率从 76.27% 降到 39.07%。

关键词: 燃油脱硫; 金属有机骨架材料; 非硫有机组分; 脱硫机理

中图分类号: TE991.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0161-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.029

Effect of non-sulfur organic components on oxidative desulfurization performance of Pd/MIL-101(Cr) composites

ZHU Yue-yun^{1,2}, ZHANG Xiao^{1,2}, WANG Qing^{1,2*}, MA Xiao-li^{1,2}, ZHAO Zhi-xi^{1,2}

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China;

2. Xinjiang Key Laboratory of Energy Storage and Photoelectrocatalytic Materials, Urumqi 830054, China)

Abstract: Taking Pd/MIL-101(Cr) as catalyst, the effects of reaction time, catalyst dosage, reaction temperature and other factors on desulfurization efficiency are investigated in the presence of non-sulfur organic components (cyclohexane, cyclohexene, 1-octene and p-xylene). The action mechanism is described preliminarily through analyzing the infrared spectrum of Pd/MIL-101(Cr) after desulfurization. It is shown that the desulfurization efficiency reaches the highest when the dosage of Pd/MIL-101(Cr) is 0.1 g, the temperature is 50℃, and the mass fraction of non-sulfur organic components in oil sample is 5%–10%. It is known from infrared spectrum analysis that cyclohexene, 1-octene and p-xylene occupy the active sites on Pd/MIL-101(Cr), and p-xylene reacts with oxides generated in the original site of Pd/MIL-101(Cr), reducing the desulfurization efficiency from 76.27% to 39.07%.

Key words: desulfurization for fuel oil; metal organic frameworks materials; non-sulfur organic components; desulfurization mechanism

燃油中有机硫化合物在燃烧时形成的硫氧化物(SO_x)和颗粒物(Particulate Matter, PM)可引发酸雨和雾霾天气,造成严重的环境污染^[1-3]。为改善环境,各国对汽车尾气的排放要求越来越严苛,高品质燃油是实现汽车尾气高标准排放的决定性因素^[4],而燃油中硫质量分数的有效控制是实现高品质燃油最关键的技术问题。

传统的加氢脱硫技术操作条件苛刻、设备投资昂贵、需耗费大量的H₂、易引起燃油辛烷值的损失,且对燃油中的大分子稠环噻吩类硫化物及其衍生物的脱除非常困难^[5]。而氧化脱硫因其操作过程条件温和,既能避免传统加氢脱硫方法造成的辛烷值

下降的问题,又能实现对燃油中稠环噻吩类硫化物及其衍生物的深度脱除。所以,氧化脱硫为燃油的超深度脱硫提供了新的更为有效的技术路径^[6]。

氧化脱硫过程中较常用的催化剂是以多孔材料为载体的复合型催化剂,其中金属有机骨架材料因其突出的比表面积和孔容、能够实现催化剂在载体上高度均匀分布、极大地增加催化剂的活性点位、提升催化效果而成为燃油催化剂的重要载体。金属有机骨架材料中代表性的材料 MIL-101 作为一种新型多孔聚合材料,拥有金属有机骨架稳定性好、比表面积大等优点,逐渐成为燃油催化剂载体研究的热门材料之一。但目前关于 MIL-101(Cr) 在燃油氧

收稿日期:2022-07-13;修回日期:2023-04-04

基金项目:新疆维吾尔自治区自然科学基金面上项目(2019D01A72)

作者简介:朱悦芸(1998-),女,硕士研究生,研究方向为模拟燃油氧化脱硫,809465109@qq.com;王庆(1980-),男,博士,副教授,研究方向为环境功能材料的开发与应用,通讯联系人,wangqing2002108@163.com。

化脱硫中的研究主要是集中于催化剂种类的选择、硫化物与脱硫剂间的相互作用^[7-10]。而对于燃油中占有一定含量的非硫有机组分(如烯烃、芳烃、苯等有机化合物)与脱硫剂间相互作用的研究还很少。

由于真实燃油中存在大量的烯烃、芳烃类物质,其与噻吩类硫化物之间存在着竞争吸附,会极大地影响脱硫剂对燃油中噻吩类硫化物及其衍生物的脱除效果^[11-12]。因此,从含有大量烯烃/芳烃的燃油中高效生产超低硫燃油成为燃油脱硫行业所面临的更严峻的难题。笔者采用浸渍法制备 Pd/MIL-101(Cr) 催化剂,以异丙醇为相转移剂、乙腈为萃取剂,环己烷、环己烯、1-辛烯、对二甲苯代表模拟燃油中典型的非硫有机组分,通过单因素法考察在非硫有机组分存在的情况下,反应时间、催化剂质量、反应温度等因素对模拟燃油脱硫效率的影响,并考察催化剂的稳定性和循环再生性能,揭示了在非硫有机组成存在的情况下, Pd/MIL-101(Cr) 原位催化氧化脱除模拟燃油中的噻吩类有机硫化化合物的反应机理。

1 实验部分

1.1 主要试剂

九水硝酸铬[Cr(NO₃)₃·9H₂O]、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、对苯二甲酸(H₂BDC)、醋酸钯[Pd(CH₃COO)₂]、硼氢化钾(KBH₄)、无水乙醇、二苯并噻吩、异辛烷、异丙醇、乙腈、丙酮、环己烷、环己烯、1-辛烯、对二甲苯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 MIL-101(Cr) 的制备

通过水热合成法制备 MIL-101(Cr):称取九水硝酸铬(4.00 g)和对苯二甲酸(1.66 g)放入 100 mL 的烧杯中,量取乙酸(7.5 mL)和去离子水(48.0 mL)倒入烧杯中,搅拌混合均匀;再转入 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢自升压反应釜中,将反应釜旋紧后放入鼓风烘箱中,升温至 220℃ 恒温反应 8 h 后,自然冷却至室温;所得反应液及产物移至离心管中,7 000 r/min 条件下离心分离 15 min。沉淀物用 DMF 和无水乙醇反复洗涤 5 次,直至上层为清液为止,然后将样品 120℃ 真空干燥 6 h,即得 MIL-101(Cr)。

1.3 Pd/MIL-101(Cr) 的制备

通过浸渍法合成 Pd/MIL-101(Cr):称取 Pd(CH₃COO)₂(0.22 g)加入到丙酮中并搅拌至溶解,再加入新制的 MIL-101(Cr) 转入锥形瓶中密

封。在集热式磁力搅拌器中 30℃ 恒温 6 h,然后加入 5.0 mL DMF,再放置在集热式磁力搅拌器中 90℃ 恒温 4 h,烘干后得到的固体物质转入含有 0.10 g KBH₄ 的乙醇溶液中,在冰浴中 0℃ 还原 2 h,所得反应液及产物移至离心管中,7 000 r/min 条件下离心分离 15 min,沉淀物用无水乙醇洗涤 5 次,然后放入到真空干燥箱中 120℃ 真空干燥 6 h,最终得到黑色的粉末状固体 Pd/MIL-101(Cr)。

1.4 MIL-101(Cr) 和 Pd/MIL-101(Cr) 的表征

利用 Bruker D8 Advance 型全自动 X 射线衍射分析仪(XRD)进行物相分析,Cu 靶 Kα 辐射源(λ = 0.151 18 nm),测试电压为 40 kV,电流为 30 mA,扫速为 10°/min,扫描范围为 3~45°。利用 NEXUS 470 红外光谱仪(FT-IR)分析样品的官能团,KBr 压片,扫描范围 4 000~400 cm⁻¹。

1.5 Pd/MIL-101(Cr) 的原位氧化脱硫性能

以二苯并噻吩为硫源、异辛烷为模拟油样,取模拟油样(20 mL)放入圆底烧瓶中,加入非硫有机组分(环己烷、1-辛烯、环己烯或对二甲苯),超声使其分散均匀;取乙腈(10 mL)、异丙醇(10 mL)及 0.1 g 的 Pd/MIL-101(Cr) 加入圆底烧瓶中,在带有回流装置的集热式恒温磁力搅拌器内连续反应 50 min,每隔 10 min 用一次性无菌注射器取上清液 1 mL,用 0.45 μm 有机滤头过滤,最后通过 JF-TSN-3000 型全自动硫氮测定仪进行硫质量分数测定,并计算脱硫率 X:

$$X = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中:X 为模拟油样脱硫率;C₀ 为未脱硫前模拟油样硫质量分数,μg/g;C_t 为脱硫反应进行到 t 时刻时的硫质量分数,μg/g。

1.6 Pd/MIL-101(Cr) 的循环再生性能测试

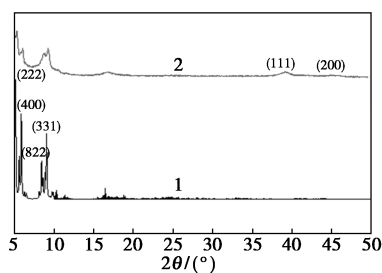
在催化剂的循环再生实验中,无水乙醇/Pd/MIL-101(Cr) 催化剂的质量比为 14/0.05,使用过的催化剂在无水乙醇中浸泡 3 h,再用无水乙醇清洗 3 次后,在真空干燥箱中 60℃ 真空干燥 6 h;然后按照 1.5 中所述的方法进行脱硫实验,以此类推进行催化剂的循环再生性能测试。

2 结果与讨论

2.1 MIL-101(Cr) 和 Pd/MIL-101(Cr) 的表征

MIL-101(Cr) 和 Pd/MIL-101(Cr) 的 XRD 图谱如图 1 所示。

由图 1 中可以看出, MIL-101(Cr) 在 5.22、5.88、8.48° 和 9.10° 处出现 4 个明显的特征衍射峰,



1—MIL-101(Cr); 2—Pd/MIL-101(Cr)

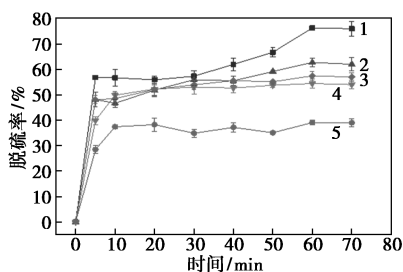
图1 MIL-101(Cr)和Pd/MIL-101(Cr)的XRD图谱

分别对应于 MIL-101(Cr) 的(222)、(400)、(822)、(331)晶面,这与文献[13-14]中的报道一致。在负载 Pd 后,峰位置与峰型在小角度处与 MIL-101(Cr)保持一致,表明在此过程中并没有破坏 MIL-101(Cr)的结构;并且在 40.23、46.8° 处的 2 个峰分别对应 Pd 晶体的 Pd(111)、Pd(200)晶面,与文献[15-16]中的报道一致,证明 MIL-101(Cr)负载 Pd 成功;且 Pd/MIL-101(Cr)样品在 17.5° 处均未出现明显的对苯二甲酸的特征峰,说明所制备的催化剂不含未反应的对苯二甲酸杂质。

2.2 非硫有机组分对 Pd/MIL-101(Cr) 氧化脱硫性能的影响

2.2.1 脱硫时间的影响

在 20.0 mL 模拟油样中,环己烷/环己烯/1-辛烯/对二甲苯加入质量分数为 10%、异丙醇用量为 10.0 mL、乙腈用量为 10.0 mL、催化剂质量为 0.1 g、反应温度为 50℃ 时,考察反应非硫有机组分存在下脱硫时间对 Pd/MIL-101(Cr) 脱硫性能的影响,如图 2 所示。



1—模拟燃油; 2—模拟燃油+环己烷; 3—模拟燃油+环己烯; 4—模拟燃油+1-辛烯; 5—模拟燃油+对二甲苯

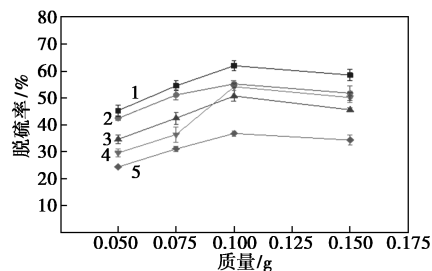
图2 非硫有机组分存在下脱硫时间对 Pd/MIL-101(Cr) 脱硫性能的影响

由图 2 可知,加入环己烷、环己烯、1-辛烯和对二甲苯的模拟燃油的脱硫率分别由 76.27% 分别降至 62.69%、57.43%、54.44%、39.07%,脱硫效果的

影响大体趋势均表现为抑制作用,具体表现为对二甲苯>1-辛烯>环己烯>环己烷。在纯模拟燃油和含有环己烷的模拟燃油进行脱硫时,在前 60 min,油样的脱硫率随着反应时间的增加而提高;60 min 后,脱硫反应已基本完成,脱硫率几乎不再发生波动,确定后续反应时间为 60 min。在有环己烯、1-辛烯和对二甲苯存在时,在反应 20 min 内,油样的脱硫率随着反应时间的增加而提高;20 min 后,脱硫效率几乎不再增加,确定后续反应时间为 20 min。

2.2.2 催化剂质量的影响

在 20.0 mL 模拟油样中,非硫有机组分质量分数为 10%、异丙醇用量为 10.0 mL、乙腈用量为 10.0 mL、反应温度为 50℃ 时,考察非硫有机组分存在条件下 Pd/MIL-101(Cr) 的质量对脱硫反应的影响,结果如图 3 所示。



1—模拟燃油; 2—模拟燃油+环己烷; 3—模拟燃油+1-辛烯; 4—模拟燃油+环己烯; 5—模拟燃油+对二甲苯

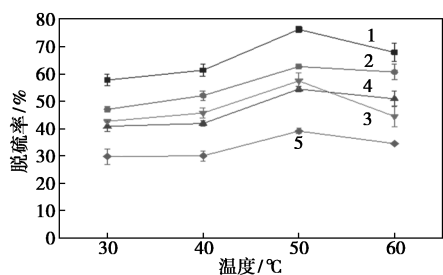
图3 非硫有机组分存在条件下 Pd/MIL-101(Cr) 的质量对脱硫反应的影响

由图 3 可知,随着催化剂质量的增多,脱硫率提高,在催化剂质量为 0.100 g 时,脱硫率达到最大。原因是催化剂质量的增大,使得活性位点增加,促进 H₂O₂ 的有效利用,从而提高脱硫率^[17]。当催化剂质量超过 0.100 g,脱硫率无明显提升,且综合考虑模拟燃油脱硫率和成本的原因,选择最佳的催化剂质量为 0.100 g。

2.2.3 温度的影响

在 20.0 mL 模拟油样中,非硫有机组分质量分数为 10%、异丙醇用量为 10.0 mL、乙腈用量为 10.0 mL、催化剂质量为 0.1 g 时,考察非硫有机组分存在下温度对 Pd/MIL-101(Cr) 脱硫反应的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,温度对加入环己烷、环己烯、1-辛烯和对二甲苯的 4 种模拟燃油脱硫效果的影响趋势为 50℃>60℃>40℃>30℃。说明温度是决定反应进行的一个决定性因素。30℃ 及 40℃ 时的脱硫效率明显低于 50℃,说明反应温度越高,氧化脱硫速



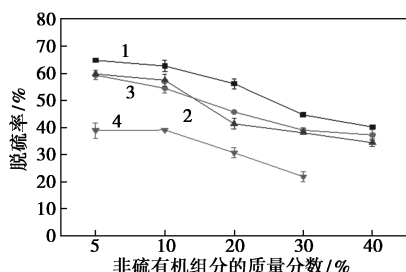
1—模拟燃油;2—模拟燃油+环己烷;3—模拟燃油+环己烯;
4—模拟燃油+1-辛烯;5—模拟燃油+对二甲苯

图 4 非硫有机组分存在下温度对 Pd/MIL-101(Cr) 脱硫反应的影响

率越高。这是因为温度的升高会加速分子扩散,提高反应物分子间的接触效率,提高催化剂的活性,增加原位过氧化物的产生,因此,脱硫率随温度的升高呈上升趋势;然而温度为 60℃时,原位产生的 H₂O₂ 会产生部分分解^[18],从而产生过氧化氢浓度有所下降。因此,最佳温度为 50℃。

2.2.4 非硫有机组分的质量分数的影响

在 20.0 mL 模拟油样中,异丙醇用量为 10.0 mL、乙腈用量为 10.0 mL、催化剂质量为 0.1 g、反应温度为 50℃时,考察非硫有机组分的质量分数对 Pd/MIL-101(Cr) 原位脱硫的影响,结果如图 5 所示。



1—模拟燃油+环己烷;2—模拟燃油+环己烯;
3—模拟燃油+1-辛烯;4—模拟燃油+对二甲苯

图 5 非硫有机组分的质量分数对 Pd/MIL-101(Cr) 原位脱硫的影响

由图 5 可知,非硫有机组分的质量分数对模拟燃油脱硫效果的影响趋势为 40% > 30% > 20% > 10% > 5%。值得注意的是,非硫有机组分占油样的质量分数为 5% 和 10% 的脱硫率相差不大,说明在非硫有机组分占油样的质量分数为 5% ~ 10% 时,烯烃、芳烃对燃油脱硫的抑制效果减弱,使脱硫率达到最佳。

2.3 Pd/MIL-101(Cr) 循环再生性能进行测试

按照 1.6 中所述的方法对材料进行处理,在 20.0 mL 模拟油样中,环己烷/环己烯/1-辛烯/对二甲苯的质量分数为 10%、异丙醇用量为 10.0 mL、乙

腈用量为 10.0 mL、催化剂质量为 0.1 g、反应温度为 50℃时,考察 Pd/MIL-101(Cr) 循环使用性能,结果如表 1 所示。

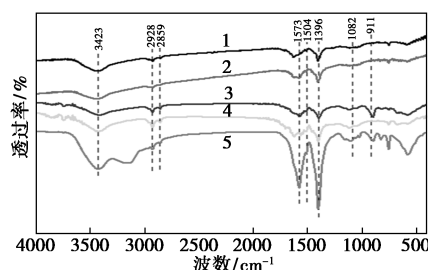
表 1 不同典型烯烃、芳烃对 Pd/MIL-101(Cr) 循环再生性能的影响(脱硫效率) %

次数	模拟燃油	模拟燃油+环己烷	模拟燃油+环己烯	模拟燃油+1-辛烯	模拟燃油+对二甲苯
1	76.27	62.69	57.43	54.44	39.07
2	75.48	62.05	56.54	54.11	38.62
3	74.85	60.90	55.12	53.68	38.16
4	74.26	59.67	53.99	52.95	37.58
5	73.63	59.25	53.18	52.28	36.98

由表 1 可知,环己烷/环己烯/1-辛烯/对二甲苯的添加会对脱硫产生抑制作用,但对催化剂的循环再生性能没有影响。Pd/MIL-101(Cr) 循环使用 5 次,脱硫效率仅有小幅度的下降,说明催化剂具有良好的循环再生性能。这是由于降解产物少量附着在催化剂表面,使得催化剂活性位点减少,从而导致脱硫率略微下降。

2.4 机理分析

Pd/MIL-101(Cr) 对不同模拟燃油脱硫后的红外光谱图如图 6 所示。



1—模拟燃油;2—模拟燃油+环己烷;3—模拟燃油+1-辛烯;
4—模拟燃油+环己烯;5—模拟燃油+对二甲苯

图 6 Pd/MIL-101(Cr) 对不同模拟燃油脱硫后的红外光谱图

由图 6 可见,以二苯并噻吩为硫源的模拟油样, Pd/MIL-101(Cr) 脱硫后在 3 423 cm⁻¹ 处均出现 Pd/MIL-101(Cr) 催化剂上 O—H 键的伸缩振动峰。在 2 928 cm⁻¹ 及 2 859 cm⁻¹ 处出现的吸收峰归属于 —CH₃ 及 —CH₂ 的伸缩振动;说明硫化物在吸附到 Pd/MIL-101(Cr) 的过程中,分子结构发生了变化,经历了开环过程^[19]。分子结构中的 C=C 伸缩振动红移至 1 396 cm⁻¹ 附近,这是由于噻吩类硫化物通过其 π 电子与金属阳离子吸附活性中心作用产生的^[20]。Pd/MIL-101(Cr) 对含有环己烷的模拟燃

油进行脱硫后的 FT-IR 光谱与 Pd/MIL-101(Cr) 吸附模拟燃油后的红外光谱图相对照发现,其出峰位置与变化规律相似,表明环己烷对 Pd/MIL-101(Cr) 的脱硫过程影响不大,与脱硫实验结果相符合。

Pd/MIL-101(Cr) 对含有 1-辛烯的模拟燃油进行脱硫后的 FT-IR 光谱中,在 $2\ 928$ 、 $2\ 859\ \text{cm}^{-1}$ 处出现归属于甲基饱和键上的伸缩振动的强吸收峰增强。 $911\ \text{cm}^{-1}$ 附近代表 $=\text{CH}_2$ 面外摇摆振动的特征峰。对照 1-辛烯的红外谱图可知, $3\ 080\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $=\text{C}-\text{H}$ 不饱和伸缩振动峰和 $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 处 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动的吸收峰在吸附后消失^[21];据此可知,在 1-辛烯吸附到 Pd/MIL-101(Cr) 的过程中有部分 1-辛烯的 $\text{C}=\text{C}$ 结构遭到了破坏。由此可以断定,此时 1-辛烯占据了 Pd/MIL-101(Cr) 上的部分活性位点,其存在影响了二苯并噻吩在 Pd/MIL-101(Cr) 上的吸附,从而导致 Pd/MIL-101(Cr) 的脱硫效率降低。Pd/MIL-101(Cr) 对含有环己烯的模拟燃油进行脱硫后的 FT-IR 光谱与 Pd/MIL-101(Cr) 吸附含有环己烯的模拟燃油后的对照可发现,烯烃的出峰位置与变化规律相似,说明不论是 1-辛烯还是环己烯其与 Pd/MIL-101(Cr) 的作用方式是一样,在含噻吩模拟油中加入烯烃后两者在催化剂上都存在竞争吸附。

Pd/MIL-101(Cr) 对含有对二甲苯的模拟燃油进行脱硫后的 FT-IR 光谱中,在 $1\ 504\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 573\ \text{cm}^{-1}$ 附近的谱带可以确定为吸附在吸附剂上的甲苯环骨架振动谱带(对二甲苯芳香环振动峰);与 $1\ 498\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 605\ \text{cm}^{-1}$ 的气态甲苯相比,其分别增加了 $6\ \text{cm}^{-1}$ 和 $32\ \text{cm}^{-1}$ ^[22]。 $1\ 082\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是醇类物质的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰,归结于对苯二甲醇。在吸附过程中不仅观察到对二甲苯的相关特征峰,而且观察到对二甲苯预氧化产物醇类物质,表明在催化剂表面吸附了对二甲苯,并且部分对二甲苯与表面的 $\text{O}-\text{H}$ 基团发生了化学反应^[23]。对二甲苯不仅占据了 Pd/MIL-101(Cr) 上大部分的活性位点,而且会与原位产生的氧化物发生反应,从而在很大的程度上影响脱硫效率。

3 结论

以 Pd/MIL-101(Cr) 为催化剂,通过单因素法得到了最优氧化脱硫条件:反应时间为 20 min(环己烯/1-辛烯/对二甲苯+模拟燃油)/60 min(无添加非硫有机组分的模拟燃油和环己烷+模拟燃油)、催化剂质量为 0.1 g、反应温度为 50℃ 和非硫有机

组分的质量分数小于 10%。在无添加非硫有机组分和含有环己烷、环己烯、1-辛烯、对二甲苯的模拟燃油中,Pd/MIL-101(Cr) 的氧化脱硫效率分别达到 76.27%、62.69%、57.43%、54.44% 和 39.07%,表明非硫有机组分对 Pd/MIL-101(Cr) 的脱硫性能有明显的抑制作用,具体表现为对二甲苯>1-辛烯>环己烯>环己烷。

不同种类的非硫有机组分与 Pd/MIL-101(Cr) 的作用机理也有所不同,对比多种模拟燃油中脱硫后的 Pd/MIL-101(Cr) 的红外谱图可发现,烯烃在 Pd/MIL-101(Cr) 催化剂上与噻吩类硫化物存在竞争吸附,导致脱硫率降低;而对二甲苯不仅会占据 Pd/MIL-101(Cr) 上的活性位点,而且会与体系中原位产生的氧化物发生反应,从而使脱硫效率大幅度降低。

参考文献

- [1] Liao J, Wang Y, Chang L, *et al.* A process for desulfurization of coking benzene by a two-step method with reuse of sorbent/thiophene and its key procedures[J]. *Green Chemistry*, 2015, 5(17): 3164-3175.
- [2] Zhang W, Zhang H, Xiao J, *et al.* Carbon nanotube catalysts for oxidative desulfurization of a model diesel fuel using molecular oxygen[J]. *Green Chemistry*, 2014, 1(61): 211-220.
- [3] Li C, Li D, Zou S, *et al.* Extraction desulfurization process of fuels with ammonium-based deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2013, 10(15): 2793-2799.
- [4] 丁高照我国车用汽油标准发展趋势的研究[J]. *广东化工*, 2021, 48(18): 105-106.
- [5] Al-Degs Y S, El-Sheikh A H, Al-Bakain R Z, *et al.* Conventional and upcoming sulfur-cleaning technologies for petroleum fuel: A review[J]. *Energy Technology*, 2016, 4(6): 679-699.
- [6] Lim X B, Ong W J. A current overview of the oxidative desulfurization of fuels utilizing heat and solar light: from materials design to catalysis for clean energy[J]. *Nanoscale Horizons*, 2021, 6(8): 588-633.
- [7] Julião D, Gomes A C, Pillinger M, *et al.* Desulfurization of model diesel by extraction/oxidation using a zinc-substituted polyoxometalate as catalyst under homogeneous and heterogeneous (MIL-101(Cr) encapsulated) conditions[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 131: 78-86.
- [8] Ribeiro S, Granadeiro C M, Silva P, *et al.* An efficient oxidative desulfurization process using terbium-polyoxometalate@MIL-101(Cr)[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(9): 2404.
- [9] Li X, Ying M, Kunyue L, *et al.* Enhancement of oxidative desulfurization performance over amorphous titania by doping MIL-101(Cr)[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 254: 114-120.

(下转第 171 页)

- from oil in water emulsions[J].Chemosphere,2021,291:133099.
- [7] Nadella Mahith, Sharma Ramesh, Chellam Shankaraman. Fit-for-purpose treatment of produced water with iron and polymeric coagulant for reuse in hydraulic fracturing: Temperature effects on aggregation and high-rate sedimentation [J]. Water Research, 2020, 170: 115330.
- [8] Tang Qian, Chen Wei, Dai Xinning, *et al.* Exploring the perspective of nano-TiO₂ in hydrophobic modified cationic flocculant preparation: Reaction kinetics and emulsified oil removal performance[J]. Chemosphere, 2021, 263: 128066.
- [9] 王永军, 吕学良, 郭海军. 疏水改性阳离子高分子絮凝剂的合成及其絮凝性能[J]. 工业水处理, 2017, 37(3): 85-88.
- [10] 郭睿, 王映月, 土瑞香, 等. 氟碳改性阳离子聚丙烯酰胺的合成及絮凝机理[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(4): 21-31.
- [11] 张华, 沈一丁, 杨凯, 段望望. 自交联阳离子丙烯酸酰胺共聚物合成及应用[J]. 化工进展, 2020, 39(11): 4581-4588.
- [12] Zhao Chuanliang, Zheng Huaili, Gao Baoyu, *et al.* Ultrasound-initiated synthesis of cationic polyacrylamide for oily wastewater treatment: Enhanced interaction between the flocculant and contaminants[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 42: 31-41.
- [13] 丁丽芹, 冯豪, 郭萧, 等. 甲基丙烯酸十二酯-甲基丙烯酸十八酯共聚物的可控合成及其降凝性能[J]. 石油学报(石油加工), 2021, 37(3): 593-600.
- [14] 乔宇, 郭睿, 郑淑华, 等. 疏水缔合阳离子型高分子絮凝剂合成与表征[J]. 精细石油化工, 2013, 30(3): 51-54.
- [15] 丁丽芹, 李孟阁, 念利利, 等. 聚甲基丙烯酸十八酯的合成及其降凝性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(4): 990-995.
- [16] Jia Minli, Cuan Shanhu, Jian Mingshao, *et al.* Fabricating ternary hydrogels of P(AM-co-DMAEMA)/PVA/ β -CD based on multiple physical crosslinkage[J]. Polymer, 2017, 119: 152-159.
- [17] Wang Haiwang, Zhang Yukai, Ma Yun, *et al.* A Molecular-based design of RGO/TiO₂-PAM composite flocculant with photocatalytic self-degrading characteristics and the application of the oil sand tailings flocculant[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(7): 6758-6768.
- [18] Suh Seokjin, Choi Kyeong-Ok, Yang Seung-Chul, *et al.* Adsorption mechanism of alkyl polyglucoside (APG) on calcite nanoparticles in aqueous medium at varying pH[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2017, 251: 122-130.
- [19] Zhang Huili, Yu Hailin, Sun Chunlong, *et al.* Evaluation of new hydrophobic association inorganic composite material as coagulant for oilfield wastewater treatment[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 275: 119126.
- [20] Ma Jiangya, Fu Kun, Fu Xue, *et al.* Flocculation properties and kinetic investigation of polyacrylamide with different cationic monomer content for high turbid water purification[J]. Separation & Purification Technology, 2017, 182: 134-143.
- [21] 杨伟, 刘芳, 樊丰涛, 等. 循环水排污水中杀菌剂、缓蚀阻垢剂对混凝效果的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(5): 1211-1217.
- [22] Zhou Yuhao, Zheng Huaili, Huang Yaoyao, *et al.* Hydrophobic modification of cationic microblocked polyacrylamide and its enhanced flocculation performance for oily wastewater treatment[J]. Journal of Materials Science, 2019, 54(13): 10024-10040.
- [23] Ma Jiangya, Xia Wei, Zhang Rui, *et al.* Flocculation of emulsified oily wastewater by using functional grafting modified chitosan: The effect of cationic and hydrophobic structure [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 403: 123690. ■
-
- (上接第 165 页)
- [10] Lu Y K, Yue C L, Liu B X, *et al.* The encapsulation of POM clusters into MIL-101(Cr) at molecular level: LaW₁₀O₃₆@MIL-101(Cr), an efficient catalyst for oxidative desulfurization [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2021, 311: 110694.
- [11] He M, Li Y X, Zhang J, *et al.* Desulfurization of gasoline by condensation of thiophenes with formaldehyde in a biphasic system using aqueous phase of acids[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2017, 25(2): 166-170.
- [12] Yu G, Wu X, Wei L, *et al.* Desulfurization of diesel fuel by one-pot method with morpholinium-based Brnsted acidic ionic liquid [J]. Fuel, 2021, 296(7): 120551.
- [13] Teo H, Chakraborty A, Kayal S. Evaluation of CH₄ and CO₂ adsorption on HKUST-1 and MIL-101(Cr) MOFs employing Monte Carlo simulation and comparison with experimental data [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 110: 891-900.
- [14] Kong T F, Guo Q G, Pan J G, *et al.* Polystyrene sulfonate threaded in MIL-101Cr(III) as stable and efficient acid catalysts[J]. Dalton Transactions, 2016, 45(45): 18084-18088.
- [15] 王紫璇, 姜媛媛, 周茹茹, 等. 双功能 Pd/ZrHP 催化剂的制备及其在苯酚选择性加氢反应中的应用[J]. 无机化学学报, 2022, 38(5): 812-820.
- [16] Li Z, Li J, Zheng Z, *et al.* Roles of hydroxyl and oxygen vacancy of CeO₂·xH₂O in Pd-catalyzed ethanol electro-oxidation[J]. Science China(Chemistry), 2022, 65(5): 877-884.
- [17] Qiu L, Cheng Y, Yang C P, *et al.* Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a catalyst of molybdenum supported on modified medicinal stone [J]. RSC Advances, 2016, 6(21): 17036-17045.
- [18] Wang Q, Wang S, Yu H. Oxidative desulphurization of model fuel by in situ produced hydrogen peroxide on palladium/active carbon [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2016, 95(1): 136-141.
- [19] 张晓彤, 徐静, 宋丽娟, 等. 烯烃对 CeY 分子筛脱硫效果影响的红外光谱研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(1): 91-95.
- [20] Gil B, Mierzyńska K, Szczerbińska M, *et al.* In situ IR and catalytic studies of the effect of coke on acid properties of steamed zeolite Y [J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2007, 99(3): 328-333.
- [21] 续晶星. 烷基化降低煤沥青中毒性多环芳烃含量的探索[D]. 太原: 太原理工大学, 2021.
- [22] Han X, Li H, Huang H, *et al.* effect of olefin and aromatic on thiophene adsorption desulfurization over modified niy zeolites by metal pd rsc advances accepted manuscript rsc advances accepted manuscript[J]. RSC Advances, 2016, 6(78): 75006-75013.
- [23] 陈瑞敏. SnO₂ 光催化降解苯系物的性能及开环机理研究[D]. 重庆: 重庆工商大学, 2021. ■