固载型催化剂 PMo_4@MOF-199 在燃油脱硫中的应用

高 燕*,李艳芳,高文瑞,常浩然
(忻州师范学院化学系,山西 忻州 034000)

摘要:采用水热法制备了基于过氧化磷钼酸盐(PMo_4)为活性组分,金属有机框架 MOF-199 为载体的固载型催化剂 PMo_4@MOF-199。通过电感耦合等离子体(ICP)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、X-射线粉末衍射(XRD)、热重(TG)对合成样品的结构进行了表征分析。结果表明活性组分 PMo_4 成功地嵌入到 MOF-199 材料的孔道内,同时 PMo_4 的引入并未对 MOF-199 的结构造成损坏。随后,以溶解有一定量二苯并噻吩的正癸烷为模拟燃油,1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF_6)和双氧水(H_2O_2)分别为萃取剂和氧化剂,对 PMo_4@MOF-199 的脱硫活性进行了测试,并对影响脱硫反应的多种因素(催化剂剂量、氧化剂剂量及萃取剂用量)进行了优化。测试结果表明在最佳反应条件下,二苯并噻吩(DBT)的脱除率可达到 99.86%。同时,催化剂重复进行 9 次脱硫测试,DBT 脱除率仍可达到 94%以上,表明其具有良好的重复利用性能及工业应用前景。

关键词:过氧化磷钼酸;金属有机框架;催化氧化;燃油脱硫
中图分类号:TQ426 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0131-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.022

Application of supported catalyst PMo_4@MOF-199 in desulfurization of fuel

*GAO Yan**, *LI Yan-fang*, *GAO Wen-rui*, *CHANG Hao-ran*
(Department of Chemistry, Xinzhou Normal University, Xinzhou 034000, China)

Abstract: The supported catalyst PMo_4@MOF-199 based on peroxophosphomolybdate (PMo_4) as the active component and MOF-199 as the support was prepared by hydrothermal method. The structure of the synthesized samples was characterized by inductively coupled plasma (ICP) spectrometry, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (XRD) and thermogravimetry (TG). The results showed that the active component PMo4 was successfully embedded into the pore of MOF-199, and the structure of MOF-199 was not damaged. Subsequently, using n-decane dissolving a certain amount of dibenzothiophene (DBT) as model diesel, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim]PF_6) as extraction agent, hydrogen peroxide (H_2O_2) as oxidant, the desulfurization activity of PMo_4@MOF-199 was tested, and the influence of various factors (catalyst dosage, oxidant dosage and extractant dosage) on desulfurization reaction were optimized. The results show that the removal rate of DBT can reach 99.86% under the optimal reaction conditions. Meanwhile, after 9 consecutive desulfurization tests, the DBT removal rate of the catalyst can still reach over 94%, indicating that the catalyst has good reusability and industrial application prospects.

Key words: peroxophosphomolybdate; metal-organic framework; catalytic oxidation; fuel desulfurization

含硫燃油在燃烧时会释放出 SO_x 气体以及一些硫酸盐固体颗粒物,这些物质排入大气后引发了一系列的环境污染问题,例如酸雨及雾霾[1-2]。这些有害物质的排放还会对人类的呼吸系统造成一定程度的损害[3]。除此之外,燃油中硫化物还会使燃油加工工艺中的炼油设备腐蚀生锈,同时还会毒害昂贵的催化剂(如 Rh 和 Pt)[4]。鉴于燃油中硫化物的种种危害,环境保护机构对燃料中含硫量的最大浓度制定了严格的规定。目前,我国及欧洲等发达国家使用的均是硫浓度低于 10 mg/kg 的燃油[5]。但是,为了改善环境同时保护人体的身体健康,从燃料原料中超深度去除硫化物,开发、使用低硫甚至无硫燃油迫在眉睫[6-7]。

加氢脱硫技术(HDS)作为传统且工艺成熟的技术已经在工业上被广泛应用,但该技术需要在较高的温度(593~673 K)及压力(20~60 bar)下操作,同时需要消耗大量昂贵的氢气,且对芳香族硫化物,如二苯并噻吩的选择性及去除能力较差[8-11]。基于以上 HDS 技术的缺陷,目前人们将目光投向了非加氢脱硫技术。非加氢脱硫技术包括氧化脱硫(ODS)、吸附脱硫(ADS)、生物脱硫(BDS)及萃取氧化脱硫(EODS)等[12-15]。其中,萃取氧化脱硫技术

收稿日期:2026-01-13;**修回日期**:2026-08-12
基金项目:山西省基础研究计划资助项目(202103021223359);山西省高等学校科技创新项目(2021L453);山西省回国留学项目(2023-164)及忻州市科技局基础研究项目(20240510)
作者简介:高燕(1991-),女,博士,副教授,研究方向为功能型多酸催化剂在催化反应中的研究,通讯联系人,gaoyan202109@126.com。

可以在温和的反应条件下实现高效率的脱除硫化物。该技术是将燃油、萃取剂、催化剂混合,然后在氧化剂的存在下将硫化物在萃取剂层氧化成对应的砜类物质,以达到深度脱硫的目的。该技术与其他脱硫技术相比,具有反应条件温和、操作流程简易、生产成本低廉、脱硫效率高等优点,从而引起了科研人员的广泛注意。

在迄今为止报道的脱硫催化剂中,多金属氧酸盐因具有独特的物化性质、结构可调性、稳定性等优点而备受瞩目[16-18]。其中,过氧化磷钼酸盐是由具有 Venturello 结构的阴离子$[PO_4\{MoO(O_2)_2\}_4]^{3-}$和阳离子组成的一种结构独特的多金属氧酸盐,其作为催化剂用于燃油脱硫具有催化活性高、合成方法简单、环保无污染等优势[19]。Xu 等[20]成功合成了催化剂$[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]_3[PO_4\{MoO(O_2)_2\}_4]$,并对其催化剂脱硫活性进行了测试。结果表明该材料用于氧化脱硫时,在 $n(H_2O_2):n(DBT)=3:1$、70℃,0.1 g 催化剂,500 mg/kg DBT 的条件下,反应 120 min 脱硫效率可以达到 95.9%。He 等[21]合成了 3 种基于 Venturello 阴离子的过氧化多金属氧酸盐,$[(C_4H_9)_4N]_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$,$[C_{16}H_{33}NC_5H_5]_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$和$[C_{14}H_{29}N(CH_3)_3]_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$,并将其作为催化剂用于燃油的催化氧化脱硫。测试结果表明催化剂$[(C_4H_9)_4N]_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$的活性最佳,其可以将燃油中 97.3%的 DBT 脱除。尽管过氧化多金属盐在催化氧化脱硫反应中展现出了优异的活性,但是单纯的过氧化多金属盐作为均相催化剂应用时,存在难以回收再利用的缺陷。将过氧化多金属氧酸盐封装于介孔材料,不仅可以维持其高活性,又可以改善其回收利用性。金属有机框架材料具有高比表面积、高孔隙率、孔结构可调控等优点成为了催化剂载体材料的最佳选择之一[22]。MOF-199 是一种由铜离子和均苯三甲酸构筑的具有稳定三维网络结构的材料,其孔径约为 9 Å 可以很好的固载过氧化多金属氧酸盐。

在本工作中,作者合成了具有 Venturello 结构的过氧化多酸盐$(TBA)_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$($PMo_4$),然后将其封装于 MOF-199 孔道内,得到了固载型催化剂 PMo_4@MOF-199。随后,通过多种表征手段对其结构进行了分析验证,并对其脱硫活性进行了测试。

1 仪器及试剂

LC-FA1204 电子天平,上海力辰邦西仪器科技有限公司生产;BPG-9070A 鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产。

磷钼酸($H_3PMo_{12}O_{40}\cdot nH_2O$)、四丁基氯化铵(TBABr)、三水合硝酸铜$[Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O]$、1,3,5-均苯三酸($H_3BTC$)、二苯并噻吩(DBT)和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[Bmim]PF_6$)均购买于阿拉丁试剂有限公司。双氧水(H_2O_2)和癸烷($C_{10}H_{22}$)购买于天津市福晨化学试剂厂。

2 实验方法

2.1 材料的制备

过氧化磷钼酸盐 PMo_4 的制备:将 0.92 g $H_3PMo_{12}O_{40}$与 3 mL 水混合,然后在磁力搅拌下逐滴加入 10 mL 双氧水(30%)。反应 60 min 后,将 3 mL 溶有 0.45 g 四丁基氯化铵(TBABr)的水溶液缓慢加入上述混合溶液中,此时立即有黄色固体生成。滴加完毕后,通过过滤、洗涤、干燥得到最终产物$(TBA)_3\{PO_4[MoO(O_2)_2]_4\}$,标记为 PMo_4。

通过溶剂热法制备得到了固载型催化剂 PMo_4@MOF-199,具体实验流程如下所示:首先,将 0.30 g 活性组分 PMo_4 及合成 MOF-199 所需原料[0.05 g H_3BTC 和 0.27 g $(CH_3)_4NOH\cdot 5H_2O$]溶解于 10 mL DMF 溶液中,得到混合溶液 A。随后,将 0.18 g $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ 溶解于 10 mL 去离子水中,得到溶液 B。将溶液 A 与溶液 B 充分混合后移至高压反应釜中,在 100℃下恒温反应 12 h。反应结束后,通过过滤,洗涤、干燥得到蓝色粉末产物 PMo_4@MOF-199。

2.2 催化剂的表征

利用傅里叶红外光谱仪(EQUINOX-55 型)测定了样品的红外光谱;采用 X 射线衍射仪(D8-Advance 型)对样品的晶型结构进行了分析;通过热分析仪(STA449C 型)测定了样品的稳定性;利用 N_2 吸附-脱附仪(TriStar Ⅱ 3020 型)对样品的物理性质进行检测;通过气相色谱仪(Aglient 6890 型)检测模拟燃油中 DBT 浓度的变化。

2.3 模拟燃油脱硫测试

模拟油的配制:将一定量的二苯并噻吩溶解于正癸烷中得到浓度为 2 000 mg/kg 的模拟油。

脱硫测试:将一定量催化剂 PMo_4@MOF-199、0.75 mL 硫浓度为 2 000 mg/kg 的模拟油、0.75 mL 萃取剂($[Bmim]PF_6$)加入到微反应器中,在 70℃下磁力搅拌 10 min 后加入一定量 H_2O_2,继续搅拌让体系充分反应。反应过程中,周期性的从上层油相

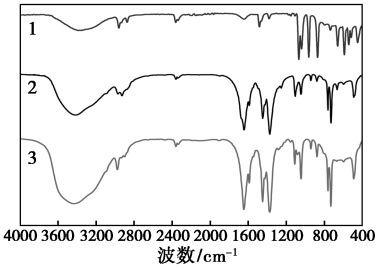
中取样,通过气相色谱仪对硫浓度的变化进行监控。

3　结果与分析

3.1　催化剂的表征结果

3.1.1　红外光谱(FT-IR)分析

所合成催化剂及原材料的红外光谱图如图 1 所示。过氧化磷钼酸盐 PMo_4 的红外谱图在 591、657、876、966、1 034、1 070 cm^{-1}处出现了归属于 Venturello 结构阴离子的特征峰。其中,波数 876 cm^{-1}处是过氧键的伸缩振动峰,表明具有 Venturello 结构的过氧化多金属氧酸盐被成功合成。在 MOF-199 的红外光谱图中,在 1 639、1 368 cm^{-1}处出现归属于羧基特征峰,波数 725、1 106 cm^{-1}处归属于苯环的骨架的特征峰。PMo_4@MOF-199 的红外光谱谱图显示出了归属于 MOF-199 的特征峰,表明活性组分 PMo_4 的引入没有对 MOF-199 的结构引起破坏。

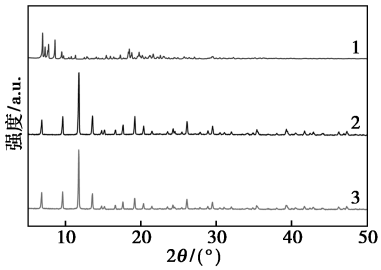


1—PMo_4;2—MOF-199;3—PMo_4@MOF-199

图 1　PMo_4、MOF-199 和 PMo_4@MOF-199 的 FT-IR 谱图

3.1.2　X 射线粉末衍射(XRD)分析

图 2 为所合成材料的 XRD 谱图。PMo_4 的衍射峰主要集中在 6~11°及 17~23°范围内,MOF-199 的 XRD 谱图在 6.9、9.6、11.7、13.5、19.3、26.1°处出现 6 个强衍射峰,表明 PMo_4 及 MOF-199 均被成功合成。固载型催化剂 PMo_4@MOF-199 的 XRD 谱图与单纯 MOF-199 的谱图相一致,进一步验证了活性组分成功地进入到了 MOF-199 材料的孔道内,且对载体材料的结构没有造成破坏。

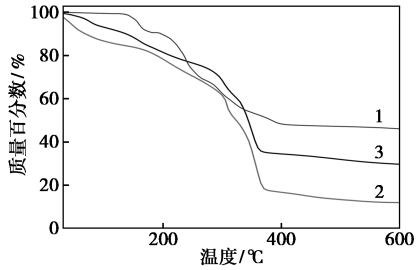


1—PMo_4;2—MOF-199;3—PMo_4@MOF-199

图 2　PMo_4、MOF-199 和 PMo_4@MOF-199 的 XRD 谱图

3.1.3　热重(TG)分析

对 PMo_4、MOF-199 及 PMo_4@MOF-199 进行了热重分析,结果如图 3 所示。MOF-199 在 30~120℃范围内的失重归属于孔道中溶剂分子的脱除;在 200~373℃范围内的显著失重对应于 MOF-199 骨架中有机配体的分解。PMo_4 的热分解曲线显示,在约 130~160℃的失重对应于结晶水的脱除,而在 200~400℃内的失重归因于有机阳离子的分解以及过氧键的断裂。PMo_4@MOF-199 的热重曲线与 MOF-199 相似,但在整个温度范围内表现出略高的残余质量,这主要是由于引入了热稳定性较好的无机活性组分 PMo_4。TG 结果进一步证实了 PMo_4 被成功封装于 MOF-199 孔道中,且复合材料在脱硫反应温度(70℃)下具有足够的热稳定性。

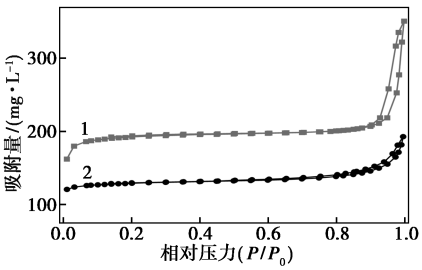


1—PMo_4;2—MOF-199;3—PMo_4@MOF-199

图 3　PMo_4、MOF-199 和 PMo_4@MOF-199 的热重图

3.1.4　BET 分析

如图 4 所示,MOF-199 和 PMo_4@MOF-199 的 N_2 吸附-脱附等温线均属于Ⅳ型,在相对压力(P/P_0)0.9~1.0 范围内出现明显的 H3 型回滞环,这是介孔材料的典型特征,表明 2 种材料均具有介孔结构。对比 2 条等温线可以清晰地看到,PMo_4@MOF-199 的氮气吸附量显著低于纯 MOF-199,这



1—MOF-199;2—PMo_4@MOF-199

图 4　MOF-199 和 PMo_4@MOF-199 的 N_2 吸附-脱附等温线

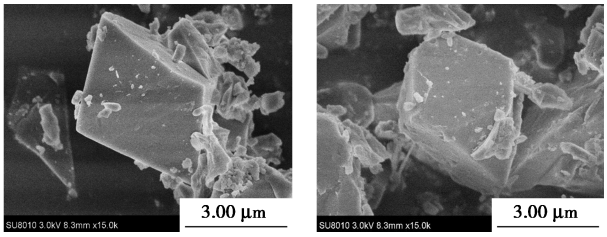
直观地证实了 PMo_4 活性组分已成功负载到 MOF-199 的孔道内部,占据了部分孔道空间,导致材料的总吸附容量下降。这一结果与 BET 比表面积和孔容数据的下降趋势完全吻合,共同证明了 PMo_4 的成功固载(表 1)。

表 1 MOF-199 和 PMo_4@MOF-199 的物理性质参数

样品	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔体积/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm
MOF-199	554	0.36	2.54
PMo_4@MOF-199	273	0.19	2.87

3.1.5 扫描电子显微镜(SEM)分析

通过扫描电子显微镜(SEM)对 MOF-199 及 PMo_4@MOF-199 的形貌进行了观察,结果如图 5 所示。MOF-199 与 PMo_4@MOF-199 均呈现出典型的八面体晶体形貌。SEM 结果进一步表明,活性组分的引入未明显改变 MOF-199 的基本晶体形貌,说明封装过程未破坏载体的整体结构。



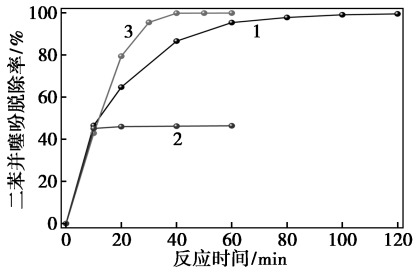
(a) MOF-199 (b) PMo_4@MOF-199

图 5 SEM 图

3.2 催化剂脱硫性能及可能机理分析

3.2.1 催化剂脱硫性能

在初始反应条件下(催化剂用量 32 mg,氧化剂与硫化物摩尔比 H_2O_2/S = 5∶1,反应温度 70℃),评估了 PMo_4、MOF-199 及 PMo_4@MOF-199 对模拟燃油中 DBT 的脱硫性能,结果如图 6 所示。单纯载体 MOF-199 脱硫率几乎无催化活性,其 46.21%的脱硫效果归功于萃取作用;均相催化剂 PMo_4 在 120 min 内脱硫率为 99.50%;而非均相催化剂 PMo_4@MOF-199 表现最佳,反应 40 min 脱硫率可达 99.85%,且较均相 PMo_4 显著提升了反应速率。这说明将 PMo_4 封装于 MOF-199 孔道中,不仅实现了活性组分的非均相化,更借助载体孔道对反应物的富集与传质促进作用,实现了催化效率的显著提高。

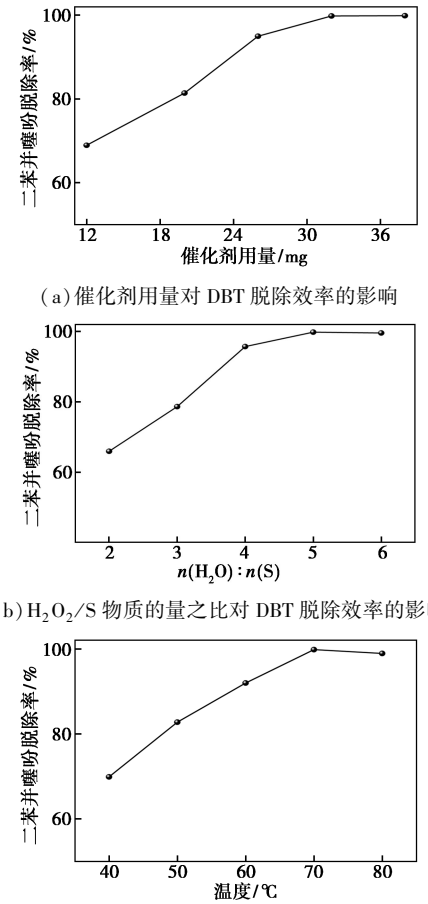


1—PMo_4;2—MOF-199;3—PMo_4@MOF-199

图 6 不同催化剂对 DBT 脱除率的影响

3.2.2 脱硫测试最优条件的探究

为优化 PMo_4@MOF-199 的脱硫工艺,系统考察了催化剂用量、氧化剂用量(H_2O_2/S 摩尔比)及反应温度对脱硫率的影响,结果分别如图 7 所示。



(a) 催化剂用量对 DBT 脱除效率的影响

(b) H_2O_2/S 物质的量之比对 DBT 脱除效率的影响

(c) 反应温度对 DBT 脱除效率的影响

图 7 不同条件下 DBT 的脱除效率

固定反应条件为 H_2O_2/S = 5、70℃、反应时间 40 min,探究了催化剂用量对 DBT 脱除效率的影响。如图 7(a)所示,当催化剂用量从 12 mg 增加至 26 mg 时,脱硫率从 68.95%显著提升至 95.01%以上;继续增加至 32 mg 时,脱硫率达 99.86%的平台;用量超过 30 mg 后,脱硫率增长不再明显。这表明适量催化剂能提供足够的活性位点,但过量催化剂可能导致反应体系传质阻力增加或活性位点利用率下降。综合考虑效率与经济性,最佳催化剂用量确定为 32 mg。

固定催化剂用量 30 mg、温度 70℃、反应时间 40 min,探究了氧化剂用量对 DBT 脱除效率的影响。如图 7(b)所示,当 $n(H_2O_2/S)$ 从 2 提高至 5 时,脱硫率从 65.98% 迅速上升至 99.86%;当 $n(H_2O_2/S)$ 继续提高至 6 时,脱硫率保持在 99.63%。因此,最佳 $n(H_2O_2/S)$ 确定为 5。

固定催化剂用量 30 mg、$n(H_2O_2/S)=5$、反应时间 40 min,探究了反应温度对 DBT 脱除效率的影响。如图 7(c)所示,在 40~70℃范围内,脱硫率随温度升高而显著增加,从 69.87% 提升至 99.86%,说明升温有利于加快反应速率。但当温度升至 80℃时,脱硫率反而出现轻微下降,这可能源于高温下 H_2O_2 的加速分解。故最佳反应温度确定为 70℃。

3.3　催化剂的重复利用性能评价

催化剂的可重复利用性是评估其工业应用潜力的关键指标。为考察 PMo_4@MOF-199 的重复利用性能,在最佳反应条件[催化剂 30 mg,$n(H_2O_2/S)=5$,70℃]下进行连续重复实验。每次反应结束后,通过离心分离回收催化剂,用乙醇洗涤数次以去除表面吸附的产物及残留反应物,并于 60℃真空干燥箱中干燥 12 h 后,用于下一轮脱硫测试。催化剂连续进行 8 次脱硫的效率如图 8 所示。结果表明,PMo_4@MOF-199 表现出良好的稳定性。在前 5 次循环中,DBT 脱除率均保持在 97%以上。随着循环次数进一步增加,脱硫率缓慢下降,但在第 8 次循环时仍可达到 94.01%。活性逐渐衰减的原因可能包括:在重复洗涤与干燥过程中极少量的活性组分 PMo_4 浸出;反应过程中产生的砜类产物在催化剂孔道内少量积累,导致部分活性位点被覆盖或孔道堵塞。尽管如此,经历 9 次循环后催化剂仍保持 94% 以上的脱硫活性,表明 PMo_4 与 MOF-199 载体之间结合牢固,该固载型催化剂具备优异的重复使用性能和实际应用前景。

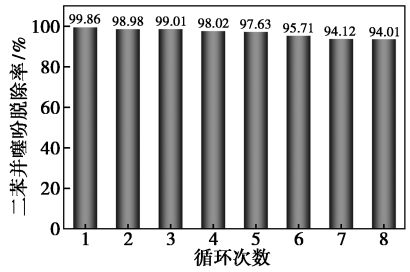


图 8　PMo_4@MOF-199 的重复利用性能

3.4　可能的反应机理

基于实验结果及文献,PMo_4@MOF-199 萃取催化氧化脱硫遵循“萃取-催化氧化”协同机理:离子液体[Bmim]PF_6 首先将油相中 DBT 萃取并富集于 MOF-199 的高比表面孔道内;固载的 PMo_4 活性中心随后活化 H_2O_2,生成高活性氧物种;DBT 在催化剂表面被这些活性氧物种亲电氧化,经亚砜中间体最终转化为二苯并噻吩砜(DBTO$_2$);强极性的 DBTO$_2$ 溶于离子液体相,从而实现硫的深度脱除。该过程融合了 MOF-199 的吸附富集、PMo_4 的催化活化以及离子液体的萃取分离三重功能,在温和条件下实现了高效、快速的脱硫性能。

4　结论

本研究通过水热法成功制备了以过氧化磷钼酸盐(PMo_4)为活性组分、金属有机框架 MOF-199 为载体的固载型催化剂 PMo_4@MOF-199。FT-IR、XRD、TG、BET 及 SEM 等表征结果表明,PMo_4 成功嵌入 MOF-199 的孔道内,且未破坏载体的晶体结构,实现了活性组分的高效固载与稳定分散。在模拟燃油氧化脱硫体系中,PMo_4@MOF-199 表现出优异的催化活性和重复使用性能。在最优条件[催化剂用量 32 mg、$n(H_2O_2/S)=5$、70℃、反应 40 min]下,PMo_4 及 MOF-199 催化下 DBT 脱除率可达 99.86%。催化剂连续使用 9 次后,脱硫率仍保持在 94%以上,体现了良好重复利用性。总而言之,PMo_4@MOF-199 作为一种非均相催化剂,具有制备简便、活性高、稳定性好、易回收等优点,在燃油深度脱硫领域展现出良好的应用前景。

参考文献

[1] 刘志学,杨喜东,屈桂洋,等.碳减排趋势生物质燃料的发展潜力[J].广州化工,2024,52:35-38.

[2] Wang J,Xu Y,Huang E,*et al*.Leveraging lewis acid and π-complexation to boost desulfurization efficiency in bimetallic Al/Cu(Ⅰ)-MOF[J].Journal of Hazardous Materials,2025,492:138231.

[3] 柯淑珠,周竹军.我国船舶大气污染防治现状与问题探讨[J].中国海事,2019:18-21.

[4] Hou X,Wang Y,Dai L,*et al*.Study on the corrosion and wear behaviors of cylinder liner in marine diesel engine burning low sulfur fuel oil[J].Engineering Failure Analysis,2023,147:107151.

[5] Petrova D,Lyubimenko V,Ivanov E,*et al*.Energy basics of catalytic hydrodesulfurization of diesel fuels[J].Catalysts,2022,12:1301.

[6] Zaidi Z,Gupta Y,Gayatri S L,*et al*.A comprehensive discussion on fuel combustion and desulfurization technologies[J].Inorganic Chemistry Communications,2023,154:110964.

[7] Izadi R,Assarian D,Altaee A,*et al*.Investigation of methods for fuel desulfurization wastewater treatment[J].Chemical Engineering Research and Design,2023,190:198-219.

(下转第 144 页)

[8] Fu F L, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 267: 194-205.
[9] Fan D M, O'Brien J G, Tratnyek P G, *et al*. Sulfidation of nano zerovalent iron for improved selectivity during in-situ chemical reduction[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(17): 9558-9565.
[10] Fan D M, Lan Y, Tratnyek P G, *et al*. Sulfidation of iron-based materials: A review of processes and implications for water treatment and remediation[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(22): 13070-13085.
[11] Xu J, Wang Y, Weng C H, *et al*. Reactivity, selectivity, and long-term performance of sulfidized nanoscale zerovalent iron with different properties[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(10): 5936-5945.
[12] 张守秋, 岑洁, 吕德义, 等. 纳米零价铁去除水中重金属铅、铬离子的研究[J]. 高校化学工程学报, 2019, 33(3): 524-532.
[13] Garcia A N, Zhang Y, Ghoshal S, *et al*. Recent advances in sulfidated zerovalent iron for contaminant transformation[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(13): 8464-8483.
[14] 汤晶, 汤琳, 冯浩朋, 等. 硫化纳米零价铁去除水体污染物的研究进展[J]. 化学学报, 2017, 75(6): 575-582.
[15] 梁莉, 李伟英, 周淑云. 硫化纳米零价铁去除重(类)金属研究进展[J]. 水处理技术, 2023, 49(11): 13-20.
[16] 洪梅, 韩旭, 王蔷, 等. 硫化纳米铁对模拟地下水中 Cr(Ⅵ)的去除效果及影响因素[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2018, 48(6): 1821-1830.
[17] 杨思明, 刘爱荣, 刘静, 等. 硫化纳米零价铁研究进展: 合成、性质及环境应用[J]. 化学学报, 2022, 80(11): 1536-1554.
[18] 白子昂, 陈瑞兴, 庞宏伟, 等. 硫化纳米零价铁对水中 U(Ⅵ)的高效去除研究[J]. 化学学报, 2021, 79(10): 1265-1272.
[19] Liang L, Li X, Guo Y, *et al*. The removal of heavy metal cations by sulfidated nanoscale zero-valent iron (S-nZVI): The reaction mechanisms and the role of sulfur[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 404: 124057.
[20] 郝慧茹, 张倩, 李孟, 等. 改性生物炭负载纳米零价铁活化过硫酸盐降解活性蓝 19 的机理及老化研究[J]. 环境科学学报, 2021, 41(2): 477-485.
[21] 李华夏, 林毅, 周小斌, 等. 生物炭负载纳米零价铁去除废水中重金属的研究进展[J]. 环境工程技术学报, 2022, 12(3): 787-793.
[22] Tarekegn M M, Hiruy A M, Dekebo A H. Nano zero valent iron (nZVI) particles for the removal of heavy metals (Cd^{2+}, Cu^{2+} and Pb^{2+}) from aqueous solutions[J]. RSC Advances, 2021, 11(30): 18539-18551.
[23] Tang K, Zhang S Q, Ren D J, *et al*. Study on the removal of Pb(Ⅱ) from water by coated sulfur-modified nanoscale zero-valent iron[J]. Water Science and Technology, 2023, 87(5): 1096-1111.
[24] Shi L Q, Deng Q, Guo L, *et al*. Efficient removal of Cd(Ⅱ), Cu(Ⅱ), and Pb(Ⅱ) in aqueous solutions by exhausted copper slag supported sulfidized nanoscale zerovalent iron[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 314: 123483.
[25] Sepehri S, Kanani E, Abdoli S, *et al*. Pb(Ⅱ) removal from aqueous solutions by adsorption on stabilized zero-valent iron nanoparticles-a green approach[J]. Water, 2023, 15(2): 222.
[26] Wei X P, Guo Z Y, Yin H, *et al*. Removal of heavy metal ions and polybrominated biphenyl ethers by sulfurized nanoscale zerovalent iron: Compound effects and removal mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 414: 125555.
[27] 乔华艺, 赵勇胜, 胡晶. 生物炭负载纳米零价铁对地下水中六价铬的修复效果和影响因素研究[J]. 水文地质工程地质, 2024, 51(1): 190-200.■

(上接第 135 页)

[8] Yunusov M P, Gulomov S, Nasullayev K A, *et al*. Hydrodesulfurization catalysts from aluminium-containing waste[J]. Catalysis Letters, 2024, 154: 4409-4421.
[9] Wang B, Zheng P, Fan H, *et al*. Insights into the effect of solvent on dibenzothiophene hydrodesulfurization [J]. Fuel, 2021, 287: 119459.
[10] 李晓倩, 任申勇, 刘璐, 等. Fe 物种对 NiMo 基催化剂的调控及加氢脱硫性能的影响[J]. 化工进展, 2025, 44: 867-878.
[11] 邹洁, 李翔, 盛强, 等. Al_2O_3 基材作载体制备 MoP 加氢脱硫催化剂的研究[J]. 现代化工, 2024, 44: 101-106.
[12] Madani N, Shayanmehr M, Hemmati A. A comprehensive review on desulfurization from liquid fuels by Mil-125[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13: 118872.
[13] Xu L, Tong Q, Hu B. Silicotungstate@ ZIF-67 as an effective catalyst for an extraction and oxidative desulfurization system[J]. RSC Advances, 2024, 14: 36622-36632.
[14] Saha B, Vedachalam S, Dalai A K. Review on recent advances in adsorptive desulfurization[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 214: 106685.
[15] Ibrahim M H, Hayyan M, Hashim M A, *et al*. The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 76: 1534-1549.
[16] Chen C, Mao S, Tan C, *et al*. General synthesis of ordered mesoporous carbonaceous hybrid nanostructures with molecularly dispersed polyoxometallates[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60: 15556-15562.
[17] Zhao D, Liu Q, Lü H, *et al*. Photocatalytic oxidative desulfurization with Anderson-type polyoxometalates nanoclusters doped carbon nitride[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 699: 134677.
[18] Huang S Y, Zhou Q H, Song Y J, *et al*. Electronic modulation of Mo=O sites in Anderson POMs: A molecular platform for rational catalyst design in oxidation desulfurization[J]. Applied Surface Science, 2026, 718: 164988.
[19] Julião D, Gomes A C, Cunha-Silva L, *et al*. A sustainable peroxophosphomolybdate/H_2O_2 system for the oxidative removal of organosulfur compounds from simulated and real high-sulfur diesels[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 589: 117154.
[20] Xu J, Li H, Wang S, *et al*. Ultra-deep desulfurization via reactive adsorption on peroxophosphomolybdate/agarose hybrids[J]. Chemosphere, 2014, 111: 631-637.
[21] He L, Li H, Zhu W, *et al*. Deep oxidative desulfurization of fuels using peroxophosphomolybdate catalysts in ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47: 6890-6895.
[22] Samaniyan M, Mirzaei M, Khajavian R, *et al*. Heterogeneous catalysis by polyoxometalates in metal-organic frameworks[J]. ACS Catalysis, 2019, 9: 10174-10191.■