

研究论文

催化汽油氧气氧化脱硫的反应动力学

任 杰, 袁海宽, 吴利军, 慎 炼

(浙江工业大学化工与材料学院, 浙江 杭州 310014)

摘要: 以氧气作为氧化剂, 开展催化汽油氧化萃取脱硫实验及氧化动力学研究。实验结果表明, 氧气氧化萃取脱硫对催化汽油具有较好的脱硫效果; 随着相转移催化剂用量增加、温度提高、氧气分压增大、时间延长、水与汽油体积比增大, 汽油脱硫率持续提高, 而汽油收率呈现降低的变化趋势。根据反应动力学方程和萃取相平衡原理, 确定了脱硫率和汽油收率模型, 并开展模型参数估值、统计检验和预测分析。研究结果显示, 所建模型具有较高的模拟精度, 预测结果与脱硫实验结果的变化趋势相同。

关键词: 催化汽油; 脱硫; 氧化; 萃取; 反应动力学

中图分类号: TE 624.5

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2010) 01-0066-07

Reaction kinetics for oxygen oxidation desulfurization of catalytic cracking gasoline

REN Jie, YUAN Haikuan, WU Lijun, SHEN Lian

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China)

Abstract: Using oxygen as oxidant, the desulfurization of catalytic cracking gasoline by oxygen oxidation and solvent extraction is carried out, and oxidation kinetics is also studied. The experimental results show that the conversion of organic sulfides goes up with increasing amount of phase transfer catalyst, oxidation temperature, oxygen pressure, reaction time and the ratio of water to gasoline. The enhancement of oxidation conditions is in favor of desulfurization rate, but leads to decrease of gasoline recovery yield. Based on oxidation kinetics and principles of extraction phase equilibrium, two models, one for desulfurization rate and the other for gasoline recovery yield, are deduced. The parameters in the models are calculated and statistical test is carried out. The prediction analysis with the models show that both fit well with experimental results.

Key words: catalytic cracking gasoline; desulfurization; oxidation; extraction; reaction kinetics

引 言

与欧美发达国家相比, 我国催化汽油所占的比例较高, 大约为 75%。由于催化汽油硫含量较高, 降低催化汽油硫含量是降低成品汽油硫含量的关

键。催化汽油的硫化物主要是噻吩类化合物, 还包括少量的硫醇、硫醚和二硫化物^[1]。噻吩类化合物的加氢脱硫比较困难, 且加氢后烯烃饱和会引起汽油辛烷值降低和操作费用提高。另外, 噻吩类化合物较容易被氧化成砜和亚砜类化合物, 需经溶剂萃

取等过程实现脱硫，因此氧化脱硫已经成为汽油非加氢脱硫的发展方向^[2]。

国内外普遍采用过氧化氢作氧化剂，开展燃料油氧化脱硫研究。Matsuzawa 等^[3]开展了二苯并噻吩的氧化转化反应研究；吕志凤等^[4]用 30% H_2O_2 -HCOOH 对催化裂化柴油进行氧化，经过溶剂萃取，开展柴油的脱硫研究；任杰等^[5]对过氧乙酸处理催化柴油脱硫过程进行了研究；赵地顺等^[6-7]采用双氧水作为氧化剂，开展了催化裂化汽油光化学氧化脱硫以及噻吩催化氧化脱硫研究；田桂芝等^[8]开展了甲酸催化氧化萃取催化裂化汽油脱硫研究。

本文以氧气作为氧化剂，进行了催化汽油氧化及萃取脱硫实验，并开展了氧化脱硫的动力学模型及模型预测研究。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

原料：催化汽油，硫含量为 $172 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ，来自某炼油厂催化裂化装置；聚乙二醇-400，分析纯，上海浦东高南化工厂；四丁基溴化铵，分析纯，中国胶体化工厂。

仪器：WHF-1 型高压反应釜，威海自控反应釜有限公司；RPA-200 型微库仑仪，江苏江环分析仪器公司。

1.2 实验方法

采用四丁基溴化铵作为相转移催化剂。取一定量的催化汽油、蒸馏水及相转移催化剂加入反应釜，搅拌转速设定为 $600 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ，将反应物加热升温至反应温度，通入氧气进行氧化处理；反应后将反应物系冷却至 20°C 左右，取出反应物，倒入分液漏斗，静置分层 10 min，得到氧化处理汽油；在室温下对氧化汽油水洗 10 min；用聚乙二醇-400 溶剂萃取 15 min，重复第一次水洗过程，得到脱硫汽油；结合硫含量测定，得到汽油脱硫率 (X_S) 和汽油收率 (Y)。

2 结果与讨论

催化汽油中硫化物的充分氧化是氧化萃取脱硫的关键，主要影响因素包括氧化温度、氧化时间、氧气分压、相转移催化剂用量、水体积和汽油体积等。对催化汽油进行了氧化及萃取处理，实验结果见表 1。

表 1 催化汽油脱硫实验结果

Table 1 Experimental results of catalytic cracking gasoline desulfurization under different oxidation conditions

T/K	P_{O_2}/MPa	t/min	m_{CAT}/g	V_w/ml	V_Y/ml	Y/%		$X_S/\%$	
						Experimental	Calculated	Experimental	Calculated
413	1.0	40	0.5	200	600	84.61	90.49	48.33	41.64
413	1.0	40	1.0	200	600	86.23	88.60	50.57	45.15
413	1.0	40	2.0	200	600	86.28	85.28	54.50	51.50
413	1.0	40	3.0	200	600	86.81	82.48	56.08	57.06
413	1.0	40	0.5	200	600	82.99	89.17	52.08	44.45
413	1.0	40	1.0	200	400	83.74	86.56	53.13	49.36
413	1.0	40	2.0	200	400	83.66	82.23	56.26	57.82
413	1.0	40	3.0	200	400	84.98	78.88	58.85	64.75
413	1.0	10	0	200	200	93.79	95.61	33.88	35.82
413	1.0	20	0	200	200	93.92	93.96	36.04	38.06
413	1.0	30	0	200	200	93.35	92.40	39.20	40.22
413	1.0	40	0	200	200	93.39	90.94	41.73	42.30
413	1.0	10	1.0	200	200	89.33	92.23	42.77	41.56
413	1.0	20	1.0	200	200	86.60	87.98	48.95	48.58
413	1.0	30	1.0	200	200	82.70	84.45	52.11	54.69
413	1.0	40	1.0	200	200	75.41	81.52	63.47	60.02
413	1.0	10	2.0	200	200	91.96	89.26	45.23	46.75
413	1.0	20	2.0	200	200	86.91	83.33	53.98	57.18
413	1.0	30	2.0	200	200	78.71	79.01	59.02	65.41
413	1.0	40	2.0	200	200	75.36	75.85	75.22	71.88
413	1.0	10	3.0	200	200	89.66	86.64	57.08	51.44
413	1.0	20	3.0	200	200	78.71	79.74	64.76	64.22

Table 1 (continued)

T/K	P _{O₂} /MPa	t/min	m _{CAT} /g	V _w /ml	V _Y /ml	Y/%		X _S /%	
						Experimental	Calculated	Experimental	Calculated
413	1.0	30	3.0	200	200	73.00	75.30	67.27	73.34
413	1.0	40	3.0	200	200	71.78	72.45	85.39	79.83
413	0.5	40	3.0	200	200	77.41	79.36	71.99	65.35
413	1.0	40	3.0	200	200	71.80	72.45	85.40	79.82
413	1.5	40	3.0	200	200	70.56	69.52	86.57	87.35
413	2.0	40	3.0	200	200	67.66	68.26	91.57	91.34
423	1.0	10	0	200	200	92.38	95.44	40.63	37.36
423	1.0	20	0	200	200	92.43	93.65	43.84	40.98
423	1.0	30	0	200	200	91.77	91.97	44.63	44.37
423	1.0	40	0	200	200	91.42	90.39	46.19	47.56
423	1.0	10	1.0	200	200	87.42	91.32	46.50	44.24
423	1.0	20	1.0	200	200	83.34	86.50	51.21	53.13
423	1.0	30	1.0	200	200	81.54	82.64	56.39	60.50
423	1.0	40	1.0	200	200	77.73	79.56	64.07	66.60
423	1.0	10	2.0	200	200	86.44	87.81	54.04	50.32
423	1.0	20	2.0	200	200	81.82	81.29	61.43	62.61
423	1.0	30	2.0	200	200	78.90	76.84	67.77	71.58
423	1.0	40	2.0	200	200	75.52	73.81	80.52	78.15
423	1.0	10	3.0	200	200	83.29	84.81	59.91	55.68
423	1.0	20	3.0	200	200	76.89	77.50	68.84	69.98
423	1.0	30	3.0	200	200	74.66	73.24	74.67	79.20
423	1.0	40	3.0	200	200	68.14	70.76	91.64	85.15

从表 1 可以看出，随着相转移催化剂用量增加、氧化温度升高、时间延长、氧气分压增大、水油体积比增大，汽油脱硫率均持续提高，而汽油收率呈现相反的变化趋势。在相转移催化剂用量 $7.5 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、温度 413 K、氧气分压 2.0 MPa 的条件下对催化汽油氧化处理 40 min，然后经油剂比 4 : 1 的溶剂萃取，催化汽油的脱硫率是 91.57%，而收率为 67.66%。强化氧化条件有利于催化汽油脱硫，但会降低汽油收率。这是因为，随着汽油氧化处理条件的强化，更多的硫化物转化为极性较高的砒类物质，提高了极性溶剂萃取的脱硫效果。烯烃经分子氧氧化可生成环氧化物及其他含氧化合物^[9-13]。我国催化汽油的烯烃含量一般在 35% 左右，在氧化反应过程中，汽油中的烯烃等组分可被氧气氧化为环氧化物等，极性较高的环氧化物易溶于极性萃取溶剂，导致氧化萃取脱硫的汽油收率降低。另外，未经氧化处理，直接进行相同条件的溶剂萃取，汽油脱硫率为 27.73%，收率为 97.06%，而催化汽油经过氧化及萃取处理，汽油脱硫率明显提高，收率有所降低。

3 脱硫过程数学模拟

3.1 氧化反应动力学方程的确定

汽油氧化系统存在氧气在汽油和水两相的溶解、硫化物在两相间传质及氧化反应。考虑非催化氧化和催化氧化过程对硫化物氧化反应均有贡献，假设氧气在两个液相中处于溶解平衡，原始硫化物 (RS) 转化为砒类硫化物 (RSO) 的氧化反应为 1 级反应，则汽油相中硫化物的氧化速率可表示为^[14-15]

$$\left(-\frac{dC_{RS}}{dt}\right)_Y = \left(k_0 + k_1 \frac{m_{CAT}}{V_Y}\right) P_{O_2} C_{RS} \quad (1)$$

在搅拌转速确定的情况下，与传质界面面积有关的单位水体积的传质速率常数 k_C 一定，则硫化物传质速率可表示为

$$-\frac{dC_{RS}}{dt} V_Y = k_C V_W (C_{RS} - C_{RSW}) \quad (2)$$

水相中硫化物的氧化速率可表示为

$$-\frac{dC_{RSW}}{dt} V_W = k_2 P_{O_2} C_{RSW} V_W \quad (3)$$

假设硫化物传质速率与在水相中的氧化速率相等，由式 (2) 和式 (3) 可得出水相传质及原始硫化物

浓度变化速率

$$-\left(\frac{dC_{RS}}{dt}\right)_w = \frac{1}{1 + \frac{k_2 P_{O_2}}{k_c}} \frac{V_w}{V_Y} k_2 P_{O_2} C_{RS} \quad (4)$$

由式 (1) 和式 (4) 可得到原始硫化物总的氧化速率为

$$-\frac{dC_{RS}}{dt} = \left[k_0 + k_1 \frac{m_{CAT}}{V_Y} + \frac{1}{1 + \frac{k_2 P_{O_2}}{k_c}} k_2 \frac{V_w}{V_Y} \right] P_{O_2} C_{RS} \quad (5)$$

在氧气分压和相转移催化剂用量不变时, 对式 (5) 积分可得

$$C_{RS} = C_{RS,0} \exp \left[- \left[k_0 + k_1 \frac{m_{CAT}}{V_Y} + \frac{1}{1 + \frac{k_2 P_{O_2}}{k_c}} k_2 \frac{V_w}{V_Y} \right] P_{O_2} t \right] \quad (6)$$

$$C_{RSO} = C_{RS,0} \left\{ 1 - \exp \left[- \left[k_0 + k_1 \frac{m_{CAT}}{V_Y} + \frac{1}{1 + \frac{k_2 P_{O_2}}{k_c}} k_2 \frac{V_w}{V_Y} \right] P_{O_2} t \right] \right\} \quad (7)$$

3.2 萃取相平衡方程的确定

假设萃取时原始硫化物和砒类硫化物均处于溶解相平衡状态, 则两者的相平衡常数可分别表示为 $K_{CRS} = \frac{C_{RSR}}{C_{RSY}}$ 和 $K_{CRSO} = \frac{C_{RSOR}}{C_{RSOY}}$, 由萃取相平衡和硫化物物料平衡方程可推导出如下方程

$$C_{RSR} V_R = \frac{K_{CRS}}{K_{CRS} + \frac{V_Y}{V_R}} C_{RS} V_Y \quad (8)$$

$$C_{RSOR} V_R = \frac{K_{CRSO}}{K_{CRSO} + \frac{V_Y}{V_R}} C_{RSO} V_Y \quad (9)$$

3.3 脱硫率模型方程的确定

将萃取溶剂相中原始硫化物和砒类硫化物的含量之和与汽油原始硫化物含量之比作为催化汽油氧化萃取的脱硫率, 表示为

$$X_S = \frac{C_{RSR} V_R}{C_{RS,0} V_Y} + \frac{C_{RSOR} V_R}{C_{RS,0} V_Y} \quad (10)$$

将式 (8) 和式 (9) 代入式 (10), 并结合式 (6) 和式 (7), 得到脱硫率模型方程

$$X_S = \frac{K_{CRSO}}{K_{CRSO} + \frac{V_Y}{V_R}} + \left[\frac{K_{CRS}}{K_{CRS} + \frac{V_Y}{V_R}} - \frac{K_{CRSO}}{K_{CRSO} + \frac{V_Y}{V_R}} \right] \times \exp \left[- \left[k_0 + k_1 \frac{m_{CAT}}{V_Y} + \frac{1}{1 + \frac{k_2 P_{O_2}}{k_c}} k_2 \frac{V_w}{V_Y} \right] P_{O_2} t \right] \quad (11)$$

3.4 汽油收率模型方程的确定

在催化汽油的氧化处理过程中, 汽油中的烯烃等组分发生氧化反应, 生成含氧化合物, 假设这些氧化反应与硫化物的氧化反应具有相同的动力学规律, 考虑汽油中的烃类 (H) 和含氧化合物 (HO, 包括砒类硫化物) 在萃取溶剂中均发生某种程度的溶解, 得到脱硫汽油收率的数学模型方程为

$$Y = 1 - \frac{K_{HO}}{K_{HO} + \frac{V_Y}{V_R}} + \left[\frac{K_{HO}}{K_{HO} + \frac{V_Y}{V_R}} - \frac{K_H}{K_H + \frac{V_Y}{V_R}} \right] \times \exp \left[- \left[k_{0H} + k_{1H} \frac{m_{CAT}}{V_Y} + \frac{1}{1 + \frac{k_{2H} P_{O_2}}{k_{cH}}} k_{2H} \frac{V_w}{V_Y} \right] P_{O_2} t \right] \quad (12)$$

3.5 模型参数估值及统计检验

利用表 1 中数据, 进行高斯-牛顿法迭代计算, 确定式 (11) 的模型参数, 得到原始硫化物和砒类硫化物的萃取相平衡常数 $K_{CRS} = 2.0149$ 和 $K_{CRSO} = 94.7239$, 传质速率常数和反应速率常数的估值结果见表 2。砒类硫化物的萃取相平衡常数远大于原始硫化物的萃取相平衡常数 ($K_{CRSO} \gg K_{CRS}$), 说明溶剂对砒类硫化物的萃取脱硫能力远大于原始硫化物。催化汽油的氧化处理将原始硫化物转化为砒类物质, 有利于汽油萃取脱硫。

采用相同的参数估值方法, 由表 1 中的实验数据确定式 (12) 的模型参数, 得到烃类和烃类氧化物的萃取相平衡常数 $K_H = 0.1084$ 和 $K_{HO} = 1.9435$, 传质速率常数和反应速率常数的估值结果见表 3。由于 K_{HO} 数值远大于 K_H , 烃类氧化物在萃取溶剂中的溶解度远大于烃类。

表 2 脱硫率模型参数估值和统计检验结果

Table 2 Parameters of desulfurization rate model and statistical analysis

T/K	$k_c \times 10^3$ /min ⁻¹	$k_0 \times 10^4$ /(MPa·min) ⁻¹	k_1 /(g·ml ⁻¹ ·MPa·min) ⁻¹	$k_2 \times 10^2$ /(MPa·min) ⁻¹	$Q \times 10^2$	F	$F_{0.01}$	R^2
413	3.9201	8.3168	2.0045	1.2152	4.6337	47.51	3.81	0.9314
423	3.9141	28.9999	2.5000	3.1000	1.7025	53.12	5.95	0.9508

表 3 汽油收率模型参数估值和统计检验结果

Table 3 Parameters of gasoline recovery yield model and statistical analysis

T/K	$k_{CH} \times 10^3$ /min ⁻¹	$k_{OH} \times 10^3$ /(MPa·min) ⁻¹	k_{1H} /(g·ml ⁻¹ ·MPa·min) ⁻¹	$k_{2H} \times 10^2$ /(MPa·min) ⁻¹	Q_Y	F_Y	$F_{Y0.01}$	R_Y^2
413	3.1579	3.5560	2.5415	1.0926	248.099	35.52	3.81	0.8607
423	3.0219	4.0860	3.1648	1.4777	62.588	77.24	5.95	0.9508

表 1 还列出了脱硫率和汽油收率的计算值，从中可看出，脱硫率和汽油收率的模型计算值与实验值均较接近。为了进一步讨论模型的计算精度，对所建立的数学模型进行统计检验，结果见表 2 和表 3，脱硫率模型和汽油收率模型的显著性水平均为 $\alpha=0.01$ ，具有较高的模拟计算精度。

4 模型预测分析

4.1 氧化时间和温度的影响

为了考察脱硫率和汽油收率的变化趋势，进行了模型的预测分析。在相转移催化剂用量 1.0 g、氧气分压 2.0 MPa、汽油体积 200 ml、水油体积比 1:1、氧化温度 413 K 或 423 K、油剂体积比 4:1 条件下，由模型预测不同氧化时间的脱硫率和汽油收率，结果如图 1 所示。由图可看出，随着氧化时间延长和温度提高，汽油脱硫率增大，而收率降低；如果脱硫率一定，较高的温度所要求的氧化时间短，而汽油收率差别不大。

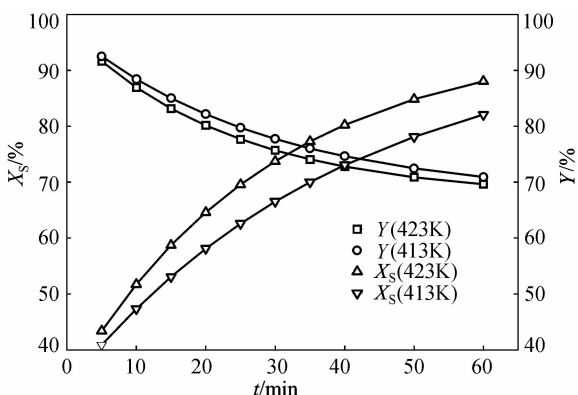


图 1 氧化温度及时间对脱硫率和汽油收率的影响

Fig. 1 Effects of oxidation temperature and time on desulfurization rate and gasoline recovery yield

4.2 相转移催化剂用量和氧气分压的影响

在氧化温度 423 K、氧化时间 20 min、汽油体积 200 ml、水油体积比 1:1、油剂体积比 4:1 条件下，用模型预测不同相转移催化剂用量、氧气分压的脱硫效果，结果如图 2 所示。从图可看出，随着氧气分压提高和相转移催化剂用量增大，汽油脱

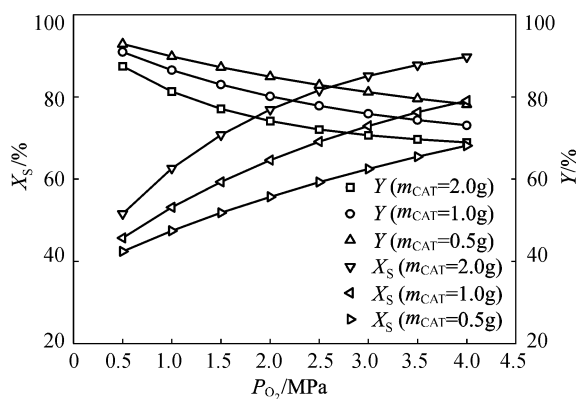


图 2 氧气分压及相转移催化剂用量对脱硫率和汽油收率的影响

Fig. 2 Effects of oxygen pressure and amount of phase transfer catalyst on desulfurization rate and gasoline recovery yield

硫率变大，而汽油收率降低。若达到一定程度的脱硫效果，降低相转移催化剂用量需要适当提高氧气分压。

4.3 水油比和油剂比的影响

在氧化温度 423 K、氧气分压 4.0 MPa、相转移催化剂用量 0.5 g、氧化时间 20 min、汽油体积 200 ml 条件下，用模型预测氧化水油体积比和油剂体积比的影响，结果如图 3 所示。由图可看出，随着氧化水油比增大或萃取油剂比减小，汽油脱硫率逐渐提高，而收率持续降低；若达到一定程度的脱硫效果，可适当增大氧化水油比或减小油剂比。

综合上述预测分析结果，随着氧化时间延长、温度升高、氧气分压提高、相转移催化剂用量增大、氧化水油体积比增大和萃取油剂体积比减小，汽油脱硫率增大，而汽油收率降低，预测结果与实验结果的变化趋势相同。

5 结 论

(1) 催化汽油脱硫的实验结果表明，随着相转移催化剂用量增加、氧化温度升高、氧气分压增大、氧化时间延长、氧化水油体积比增大，汽油脱硫率均持续提高，而汽油收率逐渐降低。在相转移

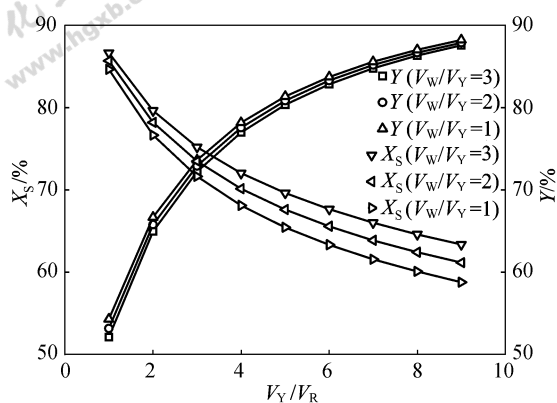


图3 氧化水油比及萃取油剂比对
脱硫率和汽油收率的影响

Fig. 3 Effects of water to gasoline ratio and
gasoline to solvent ratio on desulfurization
rate and gasoline recovery yield

催化剂用量 3.0 g、温度 413 K、氧气分压 2.0 MPa、汽油量 200 ml、水油体积比 1:1 条件下对催化汽油氧化处理 40 min，然后进行溶剂萃取，脱硫率为 91.57%，而收率为 67.66%。

(2) 考虑氧化系统存在原始硫化物在汽油和水两相间传质，硫化物在汽油和水相中同时发生氧化反应，确定了硫化物的氧化反应动力学方程，结合原始硫化物和砒类硫化物的溶剂萃取过程模拟，确定了催化汽油氧化萃取脱硫率模型方程，并确定了脱硫汽油收率模型方程。

(3) 利用实验数据进行模型参数估值，确定了硫化物、烃类和含氧化合物的萃取相平衡常数，以及硫化物和烃类的传质速率常数和氧化反应速率常数。研究表明，脱硫率模型和汽油收率模型的显著性水平均是 $\alpha=0.01$ ，所建模型具有较高的模拟计算精度；模型预测的汽油脱硫率和汽油收率变化趋势与实验结果相同。

符号说明

- C_{RS} ——原始硫化物的硫浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $C_{RS,0}$ ——原始硫化物的初始硫浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 C_{RSO} ——砒类化合物的硫浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 C_{RSOR} ——溶剂相中砒类化合物的硫浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 C_{RSOY} ——油相中砒类化合物的硫浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 C_{RSR} ——溶剂相中原始硫化物的硫浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 C_{RSY} ——油相中原始硫化物的硫浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 F ——脱硫率的 F 统计量计算值

$F_{0.01}$ ——显著性水平 $\alpha=0.01$ 、自由度分别为 M_p 和 $M_e - M_p - 1$ 的 F 统计量表值 (M_p 为待估参数个数， M_e 为实验组数)

F_Y ——汽油收率的 F_Y 统计量计算值

$F_{Y0.01}$ ——显著性水平 $\alpha=0.01$ 、自由度分别为 M_p 和 $M_e - M_p - 1$ 的 F_Y 统计量表值

K_{CRS} ——原始硫化物萃取相平衡常数

K_{CRSO} ——砒类硫化物萃取相平衡常数

K_H ——烃类萃取相平衡常数

K_{HO} ——烃类氧化物萃取相平衡常数

k_C ——硫化物传质速率常数， min^{-1}

k_{CH} ——烃类传质速率常数， min^{-1}

k_0 ——原始硫化物的非催化氧化反应速率常数， $(\text{MPa} \cdot \text{min})^{-1}$

k_1 ——原始硫化物的催化氧化反应速率常数， $(\text{g} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{MPa} \cdot \text{min})^{-1}$

k_2 ——氧化反应速率常数， $(\text{MPa} \cdot \text{min})^{-1}$

k_{0H} , k_{1H} , k_{2H} ——烃类氧化反应速率常数

m_{CAT} ——相转移催化剂用量，g

P_{O_2} ——氧气分压，MPa

Q ——脱硫率模型计算值与实验值残差平方和

Q_Y ——汽油收率模型计算值与实验值残差平方和

R^2 ——脱硫率模型计算值与实验值相关系数平方

R_Y^2 ——汽油收率模型计算值与实验值相关系数平方

T ——氧化温度，K

t ——氧化时间，min

V_R , V_w , V_Y ——分别为溶剂、水、汽油体积，ml

References

- [1] Yin Changlong (殷长龙), Xia Daohong (夏道宏). Distribution of sulfur compounds in the full-range FCC and RFCC gasoline. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2001, **29** (3): 256-258
- [2] Li Haiyan (李海燕), Song Hua (宋华), Li Feng (李峰), et al. Progress in research of oxidative desulphurization of fuel oil. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2006, **35** (11): 1110-1114
- [3] Matsuzawa S, Tanaka J, Satao S. Photocatalytic oxidation of dibenzothiophenes in acetonitrile using TiO_2 : effect of hydrogen peroxide and ultrasound irradiation. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002 (149): 183-189
- [4] Lü Zhifeng (吕志凤), Zhan Fengtao (战凤涛), Li Lin (李林), et al. Desulfurization of catalytic diesel oil by hydroperoxide organic acid oxidation system. *Journal of the University of Petroleum: Edition of Natural Science* (石

- 油大学学报: 自然科学版), 2001, **25** (3): 26-29
- [5] Ren Jie (任杰), Li Yanbo (李延博), Shen Lian (慎炼), *et al.* Mathematical simulation for FCC diesel desulfurization through peracetic acid treatment. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 2007, **23** (3): 52-57
- [6] Zhao Dishun (赵地顺), Li Fatang (李发堂), Liu Wenli (刘文丽). Photochemical oxidative desulfurization of fluidized catalytic cracking gasoline. *Petrochemical Technology* (石油化工), 2006, **35** (10): 963-966
- [7] Chen Lanju (陈兰菊), Guo Shaohui (郭绍辉), Zhao Dishun (赵地顺). Oxidative desulfurization of thiophene in fluid catalytic cracking gasoline. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2007, **58** (3): 653-655
- [8] Tian Guizhi (田桂芝), Wang Dongjun (王东军). Desulfurization of catalytic cracking gasoline by formic acid catalytic oxidation-extraction. *Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology* (辽宁石油化工大学学报), 2007, **27** (3): 11-13
- [9] Kholdeeva O A, Grigoriev V A, Maksimov G M, *et al.* Polyfunctional action of transition metal substituted heteropolytungstates in alkene epoxidation by molecular oxygen in the presence of aldehyde. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1996, **114** (1/2/3): 123-130
- [10] Yoshiyuki N, Yoshinao N, Noritaka M. High turnover numbers for the catalytic selective epoxidation of alkenes with 1 atm of molecular oxygen. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2001, **40** (19): 3639-3641
- [11] Sun Y, Xi Z W, Cao G Y. Epoxidation of olefins catalyzed by $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ with molecular oxygen and a recyclable reductant 2-ethylantrahydroquinone. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2001, **166** (2): 219-224
- [12] Nijhuis T A, Musch S, Makkee M, *et al.* The direct epoxidation of propene by molten salts. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2000, **196** (2): 217-224
- [13] Monnier J R. The direct epoxidation of higher olefins using molecular oxygen. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, **221** (1/2): 73-91
- [14] Zhou Erpeng (周二鹏), Zhao Dishun (赵地顺), Liu Huiru (刘会茹), *et al.* Application study of thiophene removal by phase transfer catalytic oxidation. *Chemical Engineering* (化学工程), 2008, **36** (4): 34-36
- [15] Zhao Dishun (赵地顺), Ma Siguo (马四国), Liu Cuiwei (刘翠微), *et al.* Studies on desulfurization from cracking of gasoline catalyzed by phase transfer catalyst. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2006, **27** (1): 144-146