有机-无机型杂多酸相转移催化氧化脱硫性能研究

于凤丽 王睿*

(山东大学环境科学与工程学院 济南 250100)

摘要 合成了四种有机-无机型杂多酸催化剂, 包括 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}]$, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 和 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}]$. 以有机硫的正辛烷溶液为模拟油品, H_2O_2 为氧化剂, 乙腈为萃取剂, 在两相体系中, 考察了上述四种催化剂对模拟油品中二苯并噻吩(DBT)氧化脱硫的催化活性. 结果表明, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 具有最佳的催化活性. 采用 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 进行后续研究发现, 反应完毕, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 以沉淀的形式析出, 可以重复利用且脱硫效果很好. 研究表明, 上述有机-无机型杂多酸属于相转移催化剂, 氧化脱硫反应体系属于反应控制相转移催化体系. 在相同实验条件下, 由于电子云密度和空间位阻效应共同的作用, DBT、噻吩(TH)、苯并噻吩(BT)和 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)脱硫由易到难的顺序为 $\text{DBT} > 4,6\text{-DMDBT} > \text{BT} > \text{TH}$, 并分别通过 GC-MS 分析确定它们的氧化产物. 将 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 进一步应用于柴油氧化脱硫, 其中硫含量由 355 mg/kg (mg/kg 等同于 ppmw) 降至 26 mg/kg, 去除率达 92.7%. 利用上述四种有机-无机型杂多酸作催化剂, 研究 DBT 氧化反应过程动力学, 确定 DBT 的表现反应级数均为一级, 表现活化能为 47.9~55.4 kJ/mol.

关键词 有机硫; 氧化脱硫; 有机-无机型杂多酸; 相转移催化剂

Study on Oxidative Desulfurization Catalyzed by Organic-inorganic Heteropolyacids as Phase Transfer Catalyst

Yu, Fengli Wang, Rui*

(School of Environmental Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract In this paper, organic-inorganic heteropolyacids were prepared, including $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}]$, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ and $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}]$. The efficiency of oxidative desulfurization was investigated on the four kinds of catalysts under the same conditions using the simulated oil prepared by dissolving organo-sulfur in normal octane. The results show that the catalytic activity of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ is the best. The catalytic activity of these heteropolyacids was following the order of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}] > [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}] > [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}] > [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}]$. Under the optimal experimental conditions, pre-reaction time between H_2O_2 and the catalyst being 10 min, reaction temperature being 60 °C, O/S molar ratio being 10, the amount of catalyst being 1 wt% of *n*-octane, and the catalyst being $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$, the dibenzothiophene (DBT) conversion was nearly 100% after 60 min. The catalyst $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ can be reclaimed by auto precipitation due to the exhausting of H_2O_2 . The results show that organic-inorganic heteropolyacids are phase transfer catalyst and oxidative desulfurization system belongs to the phase transfer catalysis system controlled by reaction. The catalytic activity of the recycled $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ is almost the same as the fresh. Then, the efficiency of oxidative desulfurization was investigated with different simulated oils using DBT, thiophene (TH), benzothiophene (BT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT), respectively. Under the same conditions, the efficiencies of oxidative desulfurization decrease in the order of $\text{DBT} > 4,6\text{-DMDBT} > \text{BT} > \text{TH}$, the result was influenced by electron density on the sulfur atoms and the steric hindrance. It showed that the final desulfurization product of TH, BT, DBT and 4,6-DMDBT was SO_4^{2-} , SO_4^{2-} , DBT sulphone and 4,6-DMDBT sulphone, respectively. $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ used in desulfurization of the real diesel and the sulfur removal rate was 92.7%. The sulfur content was reduced from 355 mg/kg to 26 mg/kg. Furthermore, by studying the kinetics of DBT oxidation by H_2O_2 , the reaction order was found to be 1st to DBT. The activation energy ranged from 47.9 kJ/mol to 55.4 kJ/mol by different organic-inorganic heteropolyacids. It indicates the reaction process is quite fast in ODS. The new type of catalysts has a broad development prospect in oil desulfurization.

Keywords organo-sulfur; oxidative desulfurization; organic-inorganic heteropolyacid; phase transfer catalyst

* E-mail: ree_wong@hotmail.com; Tel.: 0531-88366367

Received August 29; published October 31, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 20976097, 21076116, 21211120165, 21311120297), Petro China Scientific and Technical Innovation Project (2010D-5006-0405) and Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2011BM023).

项目受国家自然科学基金(Nos. 20976097, 21076116, 21211120165, 21311120297)、中国石油天然气集团公司石油科技创新基金(2010D-5006-0405)和山东省自然科学基金(ZR2011BM023)资助。

1 引言

燃油燃烧过程中释放的硫氧化物(SO_x)是导致酸雨和气溶胶等污染形成的主要前驱物,还是严重危害人体健康的大气污染物之一。鉴于燃油含硫的危害,世界各国和地区相继颁布了严格的燃油含硫标准。欧盟在2005年将汽油含硫量由350 mg/kg (mg/kg 等同于 ppmw) 降至50 mg/kg, 2009年降至10 mg/kg。根据我国车用汽油国家标准(GB17930-2011), 目前大多数城市均采用“国 III 汽油”, 其含硫标准不高于150 mg/kg。北京、上海等大城市, 早已执行不高于50 mg/kg 的“国 IV 汽油”含硫标准。与欧盟相比较, 我国车用汽油标准还有较大的提高空间。至于柴油, 早在2009年, 新西兰就将柴油含硫量控制在10 mg/kg 以下。我国现行“国 III 柴油”标准含硫量不高于350 mg/kg, “国 IV 柴油”标准含硫量不高于50 mg/kg, 而且一些地方仅提供硫含量标准为2000 mg/kg 的“国 II 柴油”。总之, 目前我国燃油含硫量标准远落后于发达国家, 加快推进燃油质量升级, 开发新型低碳节能、绿色环保脱硫工艺是炼油行业发展的必然选择。

燃油脱硫有多种方法, 其中加氢脱硫(HDS)技术是目前国内外清洁燃油的主要生产工艺。当前的加氢脱硫技术对汽油、柴油产品的深度脱硫效果并不理想, 必须采用更为苛刻的工艺条件(高温、高压和高活性催化剂)才能满足生产超低硫燃油的需要, 这将最终导致生产成本增高, 燃油价格上升, 致使超低硫燃油难以推广。因而, 开发高效低成本脱硫新工艺成为该领域研究焦点。氧化脱硫(ODS)技术与传统加氢脱硫法相比, 具有反应条件温和、脱硫率高、工艺简单、易操作、设备投资少、运行费用低、低碳节能环保等诸多优点, 已经成为超低硫技术开发的一个热点。ODS 技术主要包括氧化和分离两个步骤。目前采用的氧化剂主要包括 H_2O_2 ^[1-4]、 O_2 ^[5-7]、 O_3 ^[8]、叔丁基过氧化氢^[9,10]、 NO_x ^[11]等。 H_2O_2 作为氧化剂, 其腐蚀性小, 反应唯一副产物是水, 从根本上消除了氧化过程的污染源, 是一种理想的清洁氧化剂。以 H_2O_2 为氧化剂的反应, 既有均相反应, 又有非均相反应, 一般需要催化剂^[1-4,12-17]。杂多酸作为一种新型、绿色、环保的催化剂, 近年来被许多研究者用作氧化脱硫的催化剂^[13,18-24]。Yazu 等^[21]利用磷钨酸(HPW)作为催化剂, H_2O_2 为氧化剂, 乙腈为萃取剂, 在有机液液两相中进行氧化脱硫研究。结果表明, 经多次萃取后柴油含硫量由330 mg/kg 降至3 mg/kg。Te 等^[18]在此基础上, 比较了磷钨酸、硅钨酸(HSiW)和硅钼酸(HSiMo)对模拟油品中二苯并噻吩(DBT)、4-甲基二苯并噻吩和4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT)的催化氧化性能。结果发现, HPW/ H_2O_2 体系效果最佳, 反应90 min 后, 模拟油品中 DBT 的去除率达到100%。Trakarnpruk 等^[22]合成 $\text{Na}_2\text{HPM}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Na}_2\text{HPM}_{12}\text{O}_{40}$, $(\text{VO})\text{H}[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ 和 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]$ ($\text{M}=\text{Mo}$ 或 W), 并考察了不同杂

多酸化合物对 H_2O_2 /乙酸体系在含硫模型油中的催化氧化脱硫性能。结果发现, 催化剂中不同阳离子的氧化活性递减顺序为: $\text{Na}^+ > \text{H}^+ > (\text{VO})^+ > (n\text{-Bu}_4\text{N})^+$ 。 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_{3+x}[\text{PW}_{12-x}\text{V}_x\text{O}_{40}]$ ($x=0\sim3$) 的催化活性递减顺序为: $\text{V}_3 > \text{V}_2 > \text{V}_1 > \text{V}_0$ 。在上述催化剂中, $(n\text{-Bu}_4\text{N})_6\text{[PW}_3\text{V}_9\text{O}_{40}]$ 的催化效果最佳。采用其作催化剂, 可将汽油含硫量由5700 mg/kg 降至100 mg/kg, 脱硫率达98.2%。Wang 等^[23]合成了 $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW-Mo}_{11}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PW}_3\text{Mo}_9\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 并将其作为催化剂分别应用于模拟油品氧化脱硫研究。结果发现, $\text{H}_3\text{PW}_6\text{Mo}_6\text{O}_{40}$ 对于模拟油品中噻吩的去除效果最佳, 去除率达90.26%。Li 等^[24]将磷钨酸负载于二氧化铈制备了负载型杂多酸催化剂, 考察了其对于模拟油品的催化氧化脱硫效果。结果发现, 采用 HPW- CeO_2 作催化剂, H_2O_2 作氧化剂, $[\text{C}_8\text{min}]\text{BF}_4$ 作萃取剂, 模拟油品中 DBT 含量由500 mg/kg 降至3 mg/kg, 其催化活性经10次循环利用无降低。

采用单一杂多酸作为氧化脱硫反应催化剂, 虽然脱硫效果很好, 但杂多酸易溶于乙腈等萃取剂中, 无法直接分离回收, 不利于工业化推广。本文首次利用有机-无机型杂多酸作为 ODS 催化剂, 催化氧化脱硫燃油中的硫化物。在常温常压条件下, 催化剂以固体形式存在, 具有亲水亲油性, 但不溶于油水两相。当催化剂与 H_2O_2 发生接触反应时, 生成具有水溶性的过氧酸活性物质, 溶于乙腈相中与含硫化合物发生氧化反应。反应结束后, 其重新转化成为在油水两相中均不溶解的有机-无机型杂多酸, 从油水两相中直接分离出来。该类型催化剂易于回收且操作简单, 重复利用催化性能良好, 既保持了杂多酸优良的催化活性又实现了直接分离的目的, 在炼油行业中具有很好的应用前景。本文考察了有机-无机型杂多酸催化剂的氧化脱硫催化性能, 以期为后续的应用开发奠定理论基础。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

根据文献^[25], Keggin 结构的杂多酸反对称振动伸缩频率分别对应 P-O_a : W 系 1079 cm^{-1} , Mo 系 1064 cm^{-1} ; $\text{M}=\text{O}_d$: W 系 983 cm^{-1} , Mo 系 964 cm^{-1} ; $\text{M-O}_b\text{-M}$: $890\sim850\text{ cm}^{-1}$, M-Oc-M : $880\sim760\text{ cm}^{-1}$ 。本文合成了 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}]$ 和 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{33}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}]$ 四种催化剂, 其红外谱图(见图1)在 $700\sim1100\text{ cm}^{-1}$ 区间分别出现四个征吸收峰(峰值详见表1), 分别与 W 系和 Mo 系杂多酸特征峰值符合, 说明有机-无机型杂多酸具有杂多酸阴离子结构, 与文献报道一致^[26-29]。其中, 四种催化剂对应 $\text{M}=\text{O}_d$ 端氧键特征吸收峰(见表1)分别与 Keggin 结构的杂多酸 W 系 983 cm^{-1} 、Mo 系 964 cm^{-1} 比较都发生了红移。有机-无机型杂多酸中 $\text{M}=\text{O}_d$

特征峰发生红移, 其 $\text{W}=\text{O}_\text{d}$ (或 $\text{Mo}=\text{O}_\text{d}$) 端氧键强度减弱, 更有利于杂多酸与 H_2O_2 反应, 在杂多酸配位原子钨 (或钼) 位置形成过氧基团 $\text{O}-\text{O}$, 生成催化反应中间体——过氧杂多酸^[18,30-32]. 这将增加单位时间内的过氧杂多酸数量, 提高催化剂活性, 促进氧化脱硫反应进行.

2.2 不同催化剂的催化活性比较

选取 DBT 作为典型有机硫组分, 将 DBT 溶于正辛烷配成硫含量为 500 mg/kg 的模拟油品并进行脱硫实验研究. 实验条件: 温度为 60 °C, O/S 物质的量比为 15, 催化剂与 H_2O_2 预接触时间为 10 min, 催化剂用量与正辛烷的质量比为 1%, 剂油比 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{正辛烷}}=1:1$.

由表 2 可知, $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 催化氧化脱硫效果最好. 四种催化剂活性高低次序为: $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}] > [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}] > [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}] > [\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}]$. 在反应过程中, 钨系有机-无机杂多酸的催化活性明显高于钼系, 这是因为单一磷钨酸比磷钼酸催化活性高^[18].

2.3 最佳实验条件筛选

根据上述实验结果, 采用 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ 为催化剂, 进一步研究 H_2O_2 和催化剂预接触时间、催化剂用量、反应温度和 H_2O_2 用量等因素对脱除模拟油品中 DBT 的影响.

改变 H_2O_2 和催化剂预接触时间对脱硫效果的影响如图 2(a) 所示. 当预接触时间由 5 min 增加至 10 min 时, DBT 脱除率明显提高. 当预接触时间大于 10 min 时, DBT 脱除率反而随时间增加而下降. 实验中观察到试管内有微量小气泡生成, 利用带火星的木条接近试管口边缘, 木条复燃, 证明 H_2O_2 发生了分解反应生成氧气. 实验结果表明, 当催化剂与 H_2O_2 预接触时间过长, H_2O_2 发生分解反应, 导致体系中 H_2O_2 总含量减少, 影响氧化反应的最终效果. 因此, 预接触时间不宜过长, 结果证明最佳预接触时间为 10 min.

改变催化剂用量, 考察其对脱硫效果的影响. 从图 2(b) 可知, 在催化剂的加入量从 0.25 wt% 增加到 0.5 wt% 过程中, 体系的脱硫率迅速增加. 当催化剂的加入

图 1 有机-无机杂多酸红外谱图, (a) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$, (b) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$, (c) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$, (d) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$

Figure 1 IR spectra of organic-inorganic heteropolyacids, (a) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$, (b) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$, (c) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$, and (d) $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$

表 1 有机-无机杂多酸红外谱图峰值(cm^{-1})

Table 1 IR spectra band of organic-inorganic heteropolyacid (cm^{-1})

Sample	$\text{P}-\text{O}_\text{a}$	$\text{M}=\text{O}_\text{d}$	$\text{M}-\text{O}_\text{b}-\text{M}$	$\text{M}-\text{O}_\text{c}-\text{M}$
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$	1076	961	882	774
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$	1084	968	839	774
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$	1052	949	883	775
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$	1053	941	874	771

表 2 四种有机-无机杂多酸催化剂对 DBT 转化率(%)的影响

Table 2 The DBT removal percentage (%) with four different organic-inorganic heteropolyacids

反应时间/min	0.5	5	10	30	60	120	180
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$	50.32	60.33	71.87	82.5	91.98	99.87	99.66
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$	57.02	61.89	77.27	90.61	99.14	99.53	99.95
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{25}]_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$	51.35	57.95	63.34	70.04	76.45	80.86	82.53
$[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PMo}_4\text{O}_{16}$	52.13	60.01	69.89	74.73	83.31	92.38	95.23

图2 催化剂与 H_2O_2 预接触时间(a)、催化剂用量(b)、反应温度(c)、O/S 物质的量比(d)对模拟油品脱硫效果的影响(实验条件: 初始硫含量 500 mg/kg、催化剂与 H_2O_2 预接触时间 10 min、O/S 物质的量比 20、反应温度 60 °C、催化剂用量占正辛烷质量 1%)

Figure 2 The effect of the pre-reaction time of H_2O_2 and the catalyst (a), the amount of catalyst (b), temperature (c) and O/S molar ratio (d) on the simulated fuel oil (Experimental conditions: initial sulfur concentration, 500 mg/kg; pre-reaction time of H_2O_2 and the catalyst, 10 min; O/S molar ratio, 20; temperature, 60 °C; catalyst dosage, 1% the mass of *n*-octane)

量继续增加至 1 wt%时,体系的脱硫率继续增加,但增幅明显减小。当催化剂的加入量继续增加至 2 wt%时,体系的脱硫率几乎不再变化。实验结果表明,存在一个合适的催化剂加入量,当过量的催化剂被加入时,体系脱硫效果变化不明显。最合适的催化剂加入量为正辛烷质量的 1%。

改变反应温度,考察其对脱硫效果的影响。从图 2(c)可知,当温度低于 60 °C时,DBT 脱除率随反应温度升高逐渐上升;当温度达到 60 °C时,DBT 去除率达到 100%。这是因为:一是当温度升高时,反应速率常数提高,反应速率加快;二是催化剂活性随温度升高而提高,其与氧化剂有效碰撞的接触概率大大增加;三是温度升高,液体黏度减低,传质阻力减少,有利于萃取和氧化反应发生,从而提高了 DBT 脱除率。当温度高于 60 °C时,DBT 去除无明显提高。这是因为温度升高对整个反应体系产生两方面影响:一方面有利于氧化脱硫反应进行;另一方面过氧化氢分解速率加快,降低氧化物浓度和含量,不利于 DBT 的脱除。因此,最佳反应温度为 60 °C。

改变过氧化氢用量,考察其对脱硫效果的影响。图

2(d)表明,随着 H_2O_2 用量的增加,DBT 脱除率逐渐增加。当 O/S 物质的量比为 5 时,反应体系的最终 DBT 脱除率为 93.3%;当 O/S 物质的量比大于 5 时,反应时间 2 h,体系内的 DBT 可以完全脱除。当 O/S 物质的量比从 10 增加至 20 时,反应 60 min,各个 O/S 物质的量比分别对应的 DBT 脱除率曲线接近重合,说明 DBT 脱除率变化很小。结果表明,当 O/S 物质的量比大于 10 时, H_2O_2 用量过多,脱除率受 O/S 比影响较小。综合权衡氧化剂利用率及经济性两方面因素,最佳 O/S 比为 10。

2.4 催化剂 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ 重复利用及回收后红外谱图表征

催化剂 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ 自身不溶于乙腈,与 30% H_2O_2 反应后,溶解于乙腈中。当反应结束过氧化氢消耗完,催化剂自动从乙腈/正辛烷两相体系中以沉淀的形成析出,实现催化剂回收再利用。催化剂平均回收率为 95.9%(见表 3),平均损失率为 4.1%。在相同的实验条件下,利用回收 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 为催化剂,重复模拟油品脱硫实验研究。结果表明,催化剂经连续三次重复使用反应后,DBT 脱除率仍可到 98%以上,表明了该催化剂在反应过程中是高效稳定的。由图

3 可知,新鲜催化剂 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ 和回收催化剂的 IR 谱图非常接近,均在 $750\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 处出现杂多酸的四个特征峰,回收的 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ 在 840 cm^{-1} 处出现 O—O 键振动吸收峰,证明在催化剂中存在少量催化中间产物 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]\{\text{PO}_4[\text{W}(\text{O})_2(\text{O})]_4\}^{[26]}$.

表 3 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ 回收率(%)

Table 3 The recycled rate of $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$

实验序号	1	2	3	4	5	平均值
催化剂回收率(%)	96.4	96.6	97.1	93.4	95.8	95.9

图 3 回收的 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ (a)和 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ (b)红外谱图

Figure 3 IR spectra of recycled $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ (a) and $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ (b)

上述结果证明,当催化剂与 H_2O_2 发生接触反应时,生成具有水溶性的过氧酸活性物质,其同时具有亲油性的特性,使其在乙腈相中更易于与含硫化合物接近,从而加速发生氧化反应.反应结束后,因 H_2O_2 消耗殆尽,催化剂失去活性,转化成为在油水两相中均不溶解的有机-无机型杂多酸,从油水两相中分离出来,最终以沉淀的形式析出.整个过程表明催化剂发挥作用时具有均相催化的特征,当反应结束后,催化剂发生相的变化而从反应体系中析出,实现催化剂的分离和循环使用.催化剂是随着反应进行的不同阶段呈现“固-液-固”相,其相态受反应进程控制.所以,本文所制备的有机-无机型杂多酸属于相转移催化剂,氧化脱硫反应体系属于反应控制相转移催化体系.

2.5 催化剂对不同噻吩类含硫化合物脱硫效果的影响

利用不同噻吩类含硫化合物, DBT、苯并噻吩(BT)、噻吩(TH)和 4,6-DMDBT 分别溶解于正辛烷制得硫含量相同(500 mg/kg)的模拟油品.考察在上述相同实验条件下,模拟油品中硫化物随时间脱除变化曲线.从图 4 可知,利用 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3\text{PW}_4\text{O}_{16}$ 作为催化剂,反应 120 min 后, DBT 转化率达到 100%,脱硫效果最佳.不同含硫化合物的氧化活性次序为: DBT > 4,6-DMDBT > BT

> TH. Otsuki 等^[4]已经报道了 DBT, 4,6-DMDBT, BT 和 TH 的硫原子电子云密度分别为 5.758, 5.760, 5.739 和 5.696.实验结果表明,影响噻吩类含硫化合物氧化活性顺序的主要因素是其上硫原子的电子云密度,噻吩类含硫化合物的硫原子电子云密度越高,氧化反应活性越高.比较上述四种噻吩类含硫化合物中硫原子电子云密度, 4,6-DMDBT 最高但其脱硫率低于 DBT.这是由于 4,6-DMDBT 中 4 位和 6 位上的甲基表现出空间位阻效应,即阻碍硫原子与过氧酸活性物质的接触,导致其脱硫率低于 DBT.因此,在氧化脱硫反应中,噻吩类硫化物氧化活性难易程度受其本身硫原子电子云密度和空间位阻效应双重作用影响.

图 4 不同含硫化合物的氧化活性比较

Figure 4 The oxidative activity of different sulfur compounds

2.6 模拟油品中含硫化合物氧化产物分析

利用岛津 GCMS-QP2010 型气相色谱-质谱联用仪分别对上述四种模拟油品氧化反应产物进行分析.

对 TH 和 BT 反应后正辛烷/乙腈两相进行 GC-MS 分析,均未出现新的硫化物峰.分别将 BaCl_2 溶液逐滴加入氧化反应后的乙腈相中,均产生白色沉淀.结果表明, TH 和 BT 氧化产物都是 SO_4^{2-} ,与文献报道结果一致^[33~35].

从图 5 可知,对 DBT 模拟油品氧化反应后乙腈相的检测中发现,保留时间 17.885 min 处出现新峰.将此峰的质谱图(见图 6)与标准谱库对照确定该物质为 DBTO₂.因此, DBT 的氧化产物是 DBTO₂,与文献报道相同^[18,36].

图 5 DBT 氧化脱硫产物的总离子流图(保留时间: DBT, 13.85 min; DBT 砜, 17.885 min)

Figure 5 Total ion chromatogram of the product of DBT on ODS (Retention times: DBT, 13.85 min; DBT sulfone, 17.885 min.)

图 6 DBT 氧化产物质谱图(保留时间 17.885 min)

Figure 6 Mass spectrum of the oxidative product of DBT (Retention time 17.885 min)

从图 7 可知, 对 4,6-DMDBT 模拟油品氧化反应后乙腈相的检测中发现, 保留时间 18.93 min 处出现新峰. 将此峰的质谱图(见图 8)与标准谱库对照确定该物质为 4,6-DMDBTO₂. 因此, 4,6-DMDBT 的氧化产物是 4,6-DMDBTO₂, 与文献报道一致^[18].

图 7 4,6-DMDBT 氧化脱硫产物的总离子流图(保留时间: 4,6-DMDBT, 16.052 min; 4,6-DMDBTO₂, 18.93 min)

Figure 7 Total ion chromatogram of the product of 4,6-DMDBT on ODS (Retention times: 4,6-DMDBT, 16.052 min; 4,6-DMDBTO₂ sulfone, 18.93 min.)

2.7 真实油品催化氧化脱硫效果

以中石油济南加油站的 0 号柴油为脱硫研究对象, 实验条件: O/S 物质的量比: 10; 温度: 60 °C; 乙腈用量满足: $V_{\text{乙腈}} : V_{\text{柴油}} = 1 : 1$; 催化剂采用 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_6\text{H}_{13}]_3\text{-PW}_4\text{O}_{16}$, 其用量是柴油质量的 1%, 催化剂与 H₂O₂ 接触

时间: 10 min. 从图 9 可知, 反应 30 min 后, 含硫化合物脱除率出现下降, 这是因为随着加热时间的延长, 柴油中低沸点有机化合物挥发, 导致柴油中含硫化合物含量反而上升. 在上述实验条件下, 柴油含硫量由 355 mg/kg 降至 44.8 mg/kg. 随后采用乙腈萃取(剂油体积比 2 : 1), 蒸馏水洗涤, 无水硫酸钠干燥, 柴油含硫量进一步降至 26 mg/kg, 硫化物去除率达 92.7%.

2.8 反应动力学研究

2.8.1 确定 DBT 氧化脱硫反应级数

DBT 氧化脱硫反应级数通过孤立法(又称过量浓度法)确定, 即在反应体系中, 保持除反应物 A 外其余反应物大大过量(通常需要过量 10 倍以上), 催化剂的量(或浓度)也认为保持不变. 本实验研究采用含 DBT 的正辛烷溶液/有机-无机型杂多酸/乙腈体系, 利用 DBT 配制初始硫含量为 500 mg/kg 的模拟油品, 过氧化氢用量按 O/S 物质的量比 25(满足过量 10 倍原则), 催化剂为有机-无机型杂多酸, 其用量是正辛烷质量的 1%(可视为保持不变), 其在乙腈相中浓度也保持不变. 在检测正辛烷相中 DBT 的浓度时, 每次只取出微量的液体(10 μL)分析, 故认为整个反应体系中总体积和总物质的量比保持不变. 正辛烷相中 DBT 含量处于低浓度范畴, 温

图 8 4,6-DMDBT 氧化产物质谱图(保留时间 18.93 min)

Figure 8 Mass spectrum of the oxidative product of 4,6-DMDBT (Retention time 18.93 min)

图9 柴油氧化脱硫效果

Figure 9 The effect of oxidative desulfurization of diesel

度不变则分配系数不变, 反应过程中, 搅拌剧烈, 即认为正辛烷/乙腈体系内 DBT 在两相间的萃取反应瞬间达到平衡, 利用正辛烷相中的 DBT 含量变化代表乙腈相中 DBT 含量变化, 研究 DBT 反应动力学^[37~39].

反应通式可记为:

式(1)中, A 表示 DBT, B 为 H_2O_2 , P 为反应产物.

忽略逆反应, 则反应速率方程为:

$$r = k c_A^\alpha c_B^\beta \quad (2)$$

式(2)中, r 表示反应速率, k 表示速率常数.

由于反应体系中 H_2O_2 过量, 即认为在反应初始阶段 c_B 浓度保持不变, 而发生变化的只有 A 的初始浓度 (即模拟油品中 DBT 浓度), 则 $k c_B^\beta$ 为常数, 故令 $k' = k c_B^\beta$, 上述表达式可转化为:

$$r = k' c_A^\alpha \quad (3)$$

根据相关文献资料^[37~39], 假定利用 H_2O_2 氧化 DBT 的表观反应为一级反应, 即 $\alpha = 1$, 则式(3)可写成:

$$r = -\frac{dc_A}{dt} = k' c_A \quad (4)$$

积分可得,

$$\ln \frac{c_{A1}}{c_{A1}} = -k't \quad (5)$$

式(5)中, c_{A1} 表示无氧化剂萃取平衡后 ($t=0$) 正辛烷相中 DBT 浓度, c_{At} 表示 t 时刻时正辛烷相中 DBT 浓度.

式(5)中, $\ln(c_{At}/c_{A1})$ 与 t 满足直线关系, 直线斜率表示此反应温度下速率常数.

分别以四种有机-无机型杂多酸为催化剂, 利用催化氧化脱硫反应体系中 DBT 的浓度 $\ln(c_{At}/c_{A1})$ 与 t 作图. 由图 10 可知, $\ln(c_{At}/c_{A1})$ 与 t 均满足直线关系. 因此, 对于以有机-无机型杂多酸为催化剂的 DBT 催化氧化脱硫反应, DBT 表观反应级数都为一级.

图10 不同催化剂时的 DBT 浓度 $\ln(C_{At}/C_{A1})$ 与时间关系 (初始硫含量为 500 mg/kg, 催化剂与 H_2O_2 预接触时间为 10 min, O/S 物质的量比为 25, 反应温度为 60 °C, 催化剂用量与正辛烷的质量比为 1%)

Figure 10 Relationship between DBT concentration and reaction time with different catalysts (initial sulfur concentration, 500 mg/kg; pre-reaction time of H_2O_2 and the catalyst, 10 min; O/S molar ratio, 25; temperature, 60 °C; catalyst dosage, 1% the mass of n -octane)

2.8.2 确定 DBT 氧化反应表观活化能

上述实验结果表明 [见图 3(c)], 反应温度对 DBT 氧化反应有影响, 随着反应温度的不断升高, DBT 转化率也逐渐增加, DBT 转化率与实验温度有关.

反应的表观速率常数与表观活化能之间的关系可用 Arrhenius 式表达:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (6)$$

或,

$$-\ln k = \frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (7)$$

根据上述反应级数作图法, 得出不同反应温度 50~70 °C 下, 对应的 DBT 氧化反应的表观反应速率常数 $k_{(T)}$. 利用反应温度 (T) 和速率常数 $k_{(T)}$ 作图, 获得一条直线. 如图 11 所示, 当分别利用四种有机-无机型杂多酸为催化剂时, 反应温度与速率常数关系图均为直线. 根据式(7), 直线斜率值表示 E_a/R 比值. 计算得, 利用不同催化剂 $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PW_4O_{16}]$, $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PMo_4O_{16}]$, $[\pi-C_5H_5NC_{12}H_{25}]_3[PW_4O_{16}]$ 和 $[\pi-C_5H_5NC_{12}H_{25}]_3[PMo_4O_{16}]$ 氧化模拟油品中 DBT 时, 分别对应 DBT 表观反应活化能 E_a 为 47.9 kJ/mol, 49.7 kJ/mol, 52.6 kJ/mol 和 55.4 kJ/mol.

3 结论

本文制备出了 $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PW_4O_{16}]$, $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PMo_4O_{16}]$, $[\pi-C_5H_5NC_{12}H_{25}]_3[PW_4O_{16}]$ 和 $[\pi-C_5H_5NC_{12}H_{25}]_3[PMo_4O_{16}]$ 四种有机-无机型杂多酸, 并研究了该类型杂多酸在油品氧化脱硫两相反应体系中的催化作用. 结果表明, 有机-无机型杂多酸具有优良的催化活性, 其中 $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PW_4O_{16}]$ 对 DBT 氧化反应的催化效果在四种催化剂中最佳.

图 11 不同有机-无机型杂多酸为催化剂时反应温度与速率常数关系图(a) $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PW_4O_{16}]$, (b) $[\pi-C_5H_5NC_{12}H_{25}]_3[PW_4O_{16}]$, (c) $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PMo_4O_{16}]$ 和(d) $[\pi-C_5H_5NC_{12}H_{25}]_3[PMo_4O_{16}]$

Figure 11 The relationship between reaction temperature and reaction rate constant under different organic-inorganic heteropolyacid (a) $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PW_4O_{16}]$, (b) $[\pi-C_5H_5NC_{12}H_{25}]_3[PW_4O_{16}]$, (c) $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PMo_4O_{16}]$ and (d) $[\pi-C_5H_5NC_{12}H_{25}]_3[PMo_4O_{16}]$

$[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PW_4O_{16}]$ 在反应过程中呈现“固-液-固”相转化,反应结束后重新转化成在油水两相中均不溶解的有机-无机型杂多酸,实现了催化剂的自动分离与简易回收。 $[\pi-C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3[PW_4O_{16}]$ 经过三次循环使用,对DBT的转化率可达98%,说明其仍具有较好的催化活性。将其用于柴油脱硫,柴油含硫量由355 mg/kg降至26 mg/kg,去除率达92.7%。同时,研究了利用不同有机-无机型杂多酸为催化剂的氧化反应动力学,确定了DBT的表观反应级数为一级,表观活化能为47.9~55.4 kJ/mol。综上所述,在油品氧化脱硫反应体系中,这种有机-无机型杂多酸既保持了杂多酸优良的催化活性又实现了分离回收,解决了单一杂多酸易溶于萃取剂回收工艺复杂的问题,突破了杂多酸催化剂在这一领域发展应用的瓶颈,具有广阔的应用前景。

4 实验部分

4.1 实验试剂及仪器

实验试剂:二苯并噻吩(DBT, 98%, 百灵威), 4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT, 97%, 百灵威), 苯并噻吩

(BT, 98%, Aldrich), 噻吩(TH, 97%, 购买于济南浩化有限公司), 正辛烷(分析纯, 中国天津科密欧化学试剂有限公司), 钨酸、钼酸(分析纯, 中国国药集团化学试剂有限公司), 氯化十六烷基吡啶(分析纯, Aldrich), 氯化十二烷基吡啶(分析纯, Aldrich), 其它药品(分析纯)均购自天津福晨化学试剂有限公司, 所有药品均可直接用于实验。0号柴油购自中石油济南加油站。

实验仪器:WK-2E型微库伦仪(江苏江分仪器有限公司), DF-101S型集热恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司), GCMS-QP2010型气相色谱-质谱分析仪(日本岛津公司)。

4.2 有机-无机型杂多酸的制备

有机-无机型杂多酸参考文献^[26~29]制备。称取5 g (10 mmol)钨酸,加入10 mL 30% H_2O_2 ,水浴加热60℃,搅拌60 min左右直至溶液呈现无色。将85% H_3PO_4 0.29 g (2.5 mmol)溶解于1 mL蒸馏水中,加入20 mL蒸馏水稀释,将此溶液加入到上述溶液中,60℃下搅拌30 min,制成溶液A。将1.8 g氯化十六烷基吡啶溶于40 mL二氯甲烷,制成溶液B。在2 min之内将溶液B逐滴

加入溶液 A 中, 搅拌 30 min, 分离有机相, 用无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 80 °C 水浴蒸干溶剂, 制得浅黄色固体产物 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 、 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{16}\text{H}_{33}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}]$ 、 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{33}]_3[\text{PW}_4\text{O}_{16}]$ 和 $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NC}_{12}\text{H}_{33}]_3[\text{PMo}_4\text{O}_{16}]$ 的制备方法同上, 仅原料和试剂用量略有不同。

4.3 模拟油品脱硫实验

将 DBT(或 TH, BT, 4,6-DMDBT 中的任一种)溶于正辛烷, 制备成模拟油品(含硫量 500 mg/kg)。将 60 mL 模拟油品置于三口烧瓶内, 加入等体积的乙腈, 利用集热恒温加热磁力搅拌器搅拌加热至 60 °C。催化剂用量为正辛烷质量的 1%。 H_2O_2 用量根据设定的 O/S 物质的量比(H_2O_2 中氧原子摩尔数和模拟油品中硫原子摩尔数的比值)确定。将催化剂溶于 30% 过氧化氢中, 反应一定时间(H_2O_2 与催化剂预接触时间)。将 H_2O_2 和催化剂的混合物加入三口烧瓶内。催化氧化脱硫反应开始进行, 反应前后正辛烷中的硫含量通过 WK-2E 型微库伦分析仪测定。利用日本岛津公司 GCMS-QP2010 型气相色谱-质谱联用仪分别检测反应结束正辛烷和乙腈相中物质组分。

4.4 柴油脱硫实验

采用模拟油品脱硫最佳实验条件, 对柴油进行氧化脱硫实验研究。催化剂用量是柴油质量的 1%, H_2O_2 用量按 O/S 物质的量比为 10 投加, 反应温度为 60 °C, 乙腈/柴油体积比为 1。反应结束后将混合液冷却至室温, 分液分离油相。利用 WK-2E 型微库伦分析仪测定反应前后柴油中的硫含量。

4.5 催化剂表征

利用 Avatar370 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)对反应前后的催化剂进行红外光谱分析。

References

- [1] Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S. *Fuel Process. Technol.* **1995**, *42*, 35.
- [2] Shiraishi, Y.; Taehibana, K.; Hirai, T.; Komasa, I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4362.
- [3] Lü, F.-Z.; Zhan, F.-T.; Wang, P.; Yao, X.-B. *Chem. Eng. Oil Gas* **2006**, *35*, 114. (吕志凤, 战风涛, 王萍, 姚绪波, 石油与天然气化工, **2006**, *35*, 114.)
- [4] Otsuki, S.; Nonaka, T.; Takashima, N. *Energy Fuels* **2000**, *14*, 1232.
- [5] Murata, S.; Murata, K.; Kidena, K. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 116.
- [6] Zhou, X.; Li, J.; Wang, X.; Jin, K.; Ma, W. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 317.
- [7] Ma, X. L.; Zhou, A. N.; Song, C. S. *Catal. Today* **2007**, *123*, 276.
- [8] Wang, B.; Zhou, J. P.; Ma, H. Z. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 256.
- [9] Wang, D.; Qian, E. W.; Amano, H.; Okata, K.; Ishihara, A.; Kabe, T. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *253*, 91.
- [10] Stanger, K. J.; Angelici, R. J. *Energy Fuels* **2006**, *20*, 1757.
- [11] Tang, X.-D.; Shui, L.-L.; Liu, L. *Chin. J. Catal.* **2004**, *25*, 789. (唐晓东, 税雷雷, 刘亮, 催化学报, **2004**, *25*, 789.)
- [12] Yazu, K.; Yamamoto, Y.; Furuya, T.; Miki, K.; Ukegawa, K. *Energy Fuels* **2001**, *15*, 1535.
- [13] Zannikos, F.; Lois, E.; Stournas, S. *Fuel Process. Technol.* **1995**, *42*, 35.
- [14] Bonde, S. E.; Gore, W.; Dolbear, G. E.; Skov, E. R. *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prepr.* **2000**, *45*, 364.
- [15] Filippis, P. D.; Scarsella, M. *Energy Fuels* **2003**, *17*, 1452.
- [16] Yu, G. X.; Lu, S. X.; Chen, H.; Zhu, Z. N. *Energy Fuels* **2005**, *19*, 447.
- [17] Yu, G. X.; Lu, S. X.; Chen, H.; Zhu, Z. N. *Carbon* **2005**, *43*, 2285.
- [18] Te, M.; Fairbridge, C.; Ring, Z. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *219*, 267.
- [19] Collins, F. M.; Lucy, A. R.; Sharp, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *117*, 397.
- [20] Yazu, K.; Yamamoto, Y.; Furuya, T.; Miki, K.; Ukegawa, K. *Energy Fuels* **2001**, *15*, 1535.
- [21] Yazu, K.; Furuya, T.; Miki, K.; Ukegawa, K. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 920.
- [22] Trakarnpruk, W.; Rujiraworawut, K. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90*, 411.
- [23] Wang, R.; Zhang, G. F.; Zhao, H. X. *Catal. Today* **2010**, *149*, 117.
- [24] Zhang, M.; Zhu, W. S.; Xun, S. H.; Li, H. M.; Gu, Q. Q.; Zhao, Z.; Wang, Q. *Chem. Eng. J.* **2013**, *220*, 328.
- [25] Wang, E. B.; Hu, C. W.; Xu, L. *Introduction to Polyoxometalate Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **1998**, pp. 15~16. (王恩波, 胡长文, 许林, 多酸化学导论, 化学工业出版社, 北京, **1998**, pp. 15~16.)
- [26] Xi, Z. W.; Zhou, N.; Sun, Y.; Li, K. L. *Science* **2001**, *292*, 1139.
- [27] Zhou, N.; Xi, Z.-W.; Cao, G.-Y.; Fan, S.-H. *J. Mol. Catal.* **2001**, *15*, 113. (周宁, 奚祖威, 曹国英, 范淑华, 分子催化, **2001**, *15*, 113.)
- [28] Sun, Y.; Xi, Z. W.; Cao, G. Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *166*, 219.
- [29] Zhou, N.; Xi, Z. W.; Cao, G. Y.; Gao, S. *Appl. Catal. A: Gen.* **2003**, *250*, 239.
- [30] Salles, L.; Aubry, C.; Thouvenot, R.; Robert, F.; Doremieux-Morin, C.; Chottard, G.; Ledon, H.; Jeannin, Y.; Brégeault, J. M. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 871.
- [31] Salles, L.; Aubry, C.; Robert, F.; Chottard, G.; Thouvenot, R.; Ledon, H.; Brégeault, J. M. *New J. Chem.* **1993**, *17*, 367.
- [32] Cavani, F. *Catal. Today* **1998**, *41*, 73.
- [33] Zhang, G. F.; Wang, R.; Yu, F. L.; Zhao, H. X. *Chem. Pap.* **2009**, *63*, 617.
- [34] Zhang, B. Y.; Jiang, Z. X.; Li, J.; Zhang, Y. N.; Lin, F.; Liu, Y.; Li, C. *J. Catal.* **2012**, *287*, 5.
- [35] Chen, L. J.; Guo, S. H.; Zhao, D. S. *Chinese J. Chem. Eng.* **2006**, *14*, 835.
- [36] Wang, R.; Yu, F. L.; Zhang, G. F.; Zhao, H. X. *Catal. Today* **2010**, *150*, 37.
- [37] Li, F.-T.; Kou, C.-G.; Sun, Z.-M.; Hao, Y.-J.; Liu, R.-H.; Zhao, D.-S. *J. Hazard. Mater.* **2012**, *205-206*, 164.
- [38] Zhang, M.; Zhu, W. S.; Xun, S. H.; Li, H. M.; Gu, Q. Q.; Zhao, Z.; Wang, Q. *Chem. Eng. J.* **2013**, *220*, 328.
- [39] Zhu, W. S.; Huang, W. L.; Li, H. M.; Zhang, M.; Jiang, W.; Chen, G. Y.; Han, C. R. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 1842.

(Cheng, B.; Lu, Z.)