

# Preparation and Exploration of Reaction Kinetics Model of Phosphate Modified $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ Catalyst\*

Fengtang Fan

China Kunlun Contracting & Engineering Corporation Daqing Branch (Daqing Petrochemical Engineering Co., Ltd.), Daqing  
Email: songhua2004@sina.com

Received: May 21<sup>st</sup>, 2013; revised: Jun. 17<sup>th</sup>, 2013; accepted: Jun. 25<sup>th</sup>, 2013

Copyright © 2013 Fengtang Fan. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Abstract:**  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{P}_{2.5}/\text{SiO}_2$  catalysts were prepared with the  $\text{SiO}_2$  supported by the impregnation method. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and specific surface area (BET) analysis. The effects of P/W molar ratio and calcination temperature on the catalytic oxidation desulfurization of catalyst were investigated on the catalytic oxidation desulfurization of catalyst using  $\text{O}_2$  as oxidant, thiophene/thiophene as raw material. The result showed that the  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{P}_{2.5}/\text{SiO}_2$  catalyst with P/W molar ratio 2.5, calcination temperature of  $600^\circ\text{C}$  was found to be optimal. Under the conditions of thiophene/petroleum ether model oil 20 mL, catalyst 0.12 g, oxygen 120 mL/min, at  $60^\circ\text{C}$ , react for 40 min, the reactants extracted using methanol with the volume ratio of solvent/oil of 1:1, at  $20^\circ\text{C}$  with 10 min, the desulfurization ratio reached to 96.6%. Under the reaction temperature range concerned, kinetics of the catalytic oxidation desulfurization of thiophene met the 3/2 order model with the Arrhenius activation energy  $E_a = 25.914$  kJ/mol,  $A = 470.4078$  s<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Oxygen; Oxidation Desulfurization; Thiophene/Petroleum Ether; Kinetics Model

## $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ 浸渍磷改性催化剂制备及其反应动力学模型探索\*

樊奉塘

中国昆仑工程公司大庆分公司(大庆石化工程有限公司), 大庆  
Email: songhua2004@sina.com

收稿日期: 2013年5月21日; 修回日期: 2013年6月17日; 录用日期: 2013年6月25日

**摘要:** 本文采用浸渍法制备  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{P}_{2.5}/\text{SiO}_2$  催化剂, 并以  $\text{SiO}_2$  为载体, 对催化剂进行了 X 射线衍射(XRD), 扫描电镜(SEM)和比表面积(BET)表征分析。采用噻吩/石油醚为模拟油, 氧气为氧化剂, 考察了催化剂 P/W 摩尔比及焙烧温度对脱硫效果的影响。实验表明, P/W 摩尔比为 2.5,  $600^\circ\text{C}$  焙烧得到的  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{P}_{2.5}/\text{SiO}_2$  催化剂的脱硫效果最好。在噻吩/石油醚模拟油 20 mL、催化剂用量 0.12 g、氧气流量 120 mL/min、氧化温度  $60^\circ\text{C}$ , 氧化时间 40 min 条件下, 将所得到的产物, 采用剂油比为 1:1(体积)的甲醇、在萃取温度  $20^\circ\text{C}$  下萃取 10 min, 脱硫率可以达到 96.6%。在所研究的温度范围内, 噻吩的氧化脱硫过程符合 3/2 级反应, Arrhenius 活化能  $E_a = 25.914$  kJ/mol, 指前因子  $A = 470.4078$  s<sup>-1</sup>。

**关键词:** 氧气; 氧化脱硫; 噻吩/石油醚; 动力学模型

\*基金项目: 黑龙江省教育厅科学技术研究项目(11531012)资助。

## 1. 引言

随着国家环保法规日益严格,生产清洁燃料成为炼油工业发展的趋势,因此燃料油脱硫变得很重要<sup>[1]</sup>。汽油中的噻吩类化合物为主要含硫化合物,其中含有少量的硫醇、二硫化物和硫醚等<sup>[2]</sup>。噻吩类化合物采用加氢脱硫较困难,因此,近年来,人们比较关注非加氢脱硫技术,非加氢脱硫技术能使噻吩类化合物较容易被氧化成砷或者亚砷类化合物,需要经过溶剂萃取等过程实现脱硫,因此,氧化脱硫在深度脱硫技术中具有较好应用前景<sup>[3]</sup>。目前氧化脱硫主要使用的氧化剂为过氧化氢<sup>[4-7]</sup>。

在有机物氧化中,Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>体系具有良好活性<sup>[8]</sup>,所以,在氧化脱硫技术中,受到了人们的广泛关注。以Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O为催化剂,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为氧化剂(质量分数30%),在没有任何有机试剂及卤素的条件下,<sup>[9]</sup>在具有酸性的离子液体[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>HMIIm]TSO中,将柴油中的噻吩硫氧化脱除,在3 mL油样(含硫质量分数为500 μg/g),n(离子液体)/n(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)=40:1,0.7 mL双氧水,333 K,2 h,脱硫率达到了97.4%。笔者等<sup>[10]</sup>以H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>为氧化剂,磷钨酸季铵盐为催化剂氧化脱除汽油中的硫化物,在汽油10 mL,双氧水0.01 mL,催化剂0.0016 g,氧化温度30℃,氧化时间60 min的适宜反应条件下,将直溜汽油中的硫含量,由179.3 mg/L降至10.8 mg/L,脱硫率达94.0%。目前为止关于Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>用于催化氧气氧化有机物方面的报道鲜有报道。

本文通过制备Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>催化剂,研究了催化氧气氧化法脱除模拟油中的噻吩技术,提出其动力学模型。

## 2. 实验部分

### 2.1. 材料与催化剂表征方法

无水甲醇(分析纯,沈阳市新兴试剂厂),噻吩(>99%,比利时Acros Organic公司),钨酸钠(分析纯,天津市纵横工贸有限公司化工试剂分公司),二氧化硅(三级,北京红星化工厂),氧气(工业级,大庆联兴气体厂),磷酸氢二钠(分析纯,哈尔滨市化工试剂厂),石油醚(沸程90~120℃,沈阳市华东试剂厂)。实验所用模拟油为噻吩/石油醚,其硫含量为200 mg/L。

催化剂表征方法主要有:采用日本理学公司D/max-2200PC型X射线衍射仪对催化剂进行X射线衍射(XRD)分析,扫描范围为10°~80°,采用CuKα辐射,管电流30 mA,管电压40 kV,扫描速率为10°/min;使用日本电子株式会社JSM-6360LA型数字化扫描电镜(SEM)观测催化剂的形貌;催化剂的比表面积(BET)采用美国Micromeritics ASAP 2000型吸附仪测定;以及日本岛津公司的GC-14C气相色谱仪进行分析。

### 2.2. 催化剂的制备方法

采用浸渍法,制备Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>催化剂。其中x代表P/W摩尔比。

1) 配制一定质量分数的Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O溶液,加入一定量的SiO<sub>2</sub>,再按W质量分数为10 wt%,P/W摩尔比为0,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0加入Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>。在20℃下搅拌3 h;再经120℃下烘干12 h;然后600℃温度下焙烧4 h;最终制得Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>催化剂。

2) 固定P/W摩尔比为2.5,其他条件不变的前提下,改变焙烧温度,制备得到500℃、550℃、600℃、650℃不同焙烧温度的催化剂。

### 2.3. 分析方法

量取20 mL的模拟油,置于三口瓶中,然后加入0.12 g的催化剂,以200 mL/min的气速通入氧气,在70℃恒温磁力搅拌器中反应10 min,离心分离后得到的反应混合物,按1:1的剂油比加入甲醇萃取剂,萃取温度在20℃下,萃取10 min,最后取上层油样用装有火焰光度检测器(FPD)的日本岛津GC-14C气相色谱仪,进行总硫分析。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 催化剂的表征分析

#### 3.1.1. 催化剂的X-射线衍射(XRD)分析

1为不同P/W摩尔比的Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>催化剂,在焙烧温度为500℃的XRD图。由图1可以看到,在2θ=26.6处的峰为SiO<sub>2</sub>的特征峰,而在2θ=27.6、32.4处的峰为Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>的特征峰。负载P后Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>催化剂的XRD谱图与Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>催化剂没有明显的区别,表明负载P后,催化剂的骨架结构没有被破坏,仍保持较好。随负载P量的提高,SiO<sub>2</sub>和Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

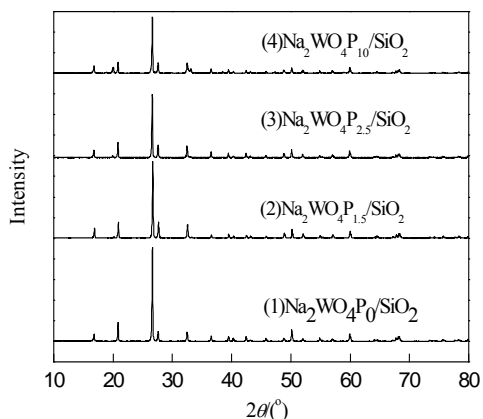


Figure 1. XRD patterns of catalyst sample with different P load  
图 1. 不同 P 负载量催化剂样品的 XRD 图

的特征峰强度有所减弱, 表明 P 与 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 发生了相互作用。

### 3.1.2. 催化剂的比表面积(BET)分析及其扫描电镜 (SEM)分析

Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂样品的 BET 分析结果, 及其脱硫活性见表 1 所示。由表 1 得出, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的比表面比 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 的比表面积提高了 1.414 m<sup>2</sup>/g; 而 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的孔径比 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的孔径要小。这些特征与两个催化剂的形貌差异较大相吻合。我们发现, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的脱硫率明显比 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的脱硫率高, 这表明, 浸渍 P 有利于提高催化剂的催化活性。

图 2 为焙烧温度为 500 °C、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 和 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 图。由图 2 可知, 引入 P 前后催化剂的形貌发生了明显的变化, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂为片状结构, 颗粒尺寸较大, 具有明显的团聚现象。

### 3.2. Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的氧化脱硫性能

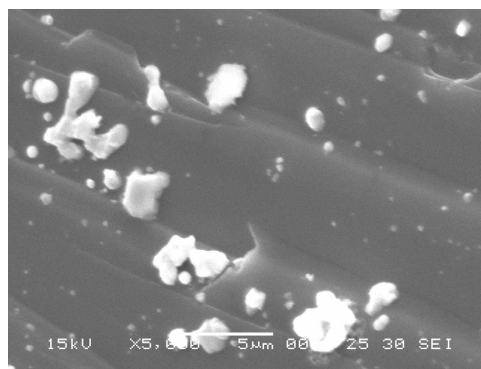
#### 3.2.1. P 含量的影响

在原料 200 mg/L 噻吩/石油醚模拟油 20 mL、催化剂 0.12 g、氧气流量 200 mL/min、氧化温度 70 °C、氧化时间 10 min, 催化剂焙烧温度 500 °C 不变条件下, 考察不同 P/W 摩尔比的 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的脱硫性能, 其结果见图 3 所示。由图 3 可知, 未加 P 的 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 的脱硫率为 67.0%, 随着 P/W 摩尔比的增大, 脱硫率提高, 说明 P 的增加有助于提高催化剂

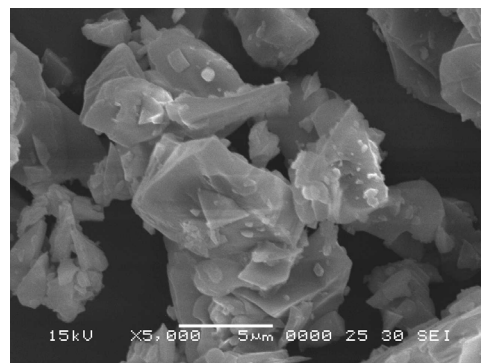
的脱硫率, 这是由于加入 P 后, 催化剂的比表面积提

Table 1. BET of catalysts and performance of desulfurization  
表 1. 催化剂的 BET 及脱硫性能

| Catalysts  | S <sub>B</sub> /(m <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | V <sub>g</sub> /(μL·g <sup>-1</sup> ) | Pore diameter/nm | Desulfurization /% |
|--|--|---------------------------------------|------------------|--------------------|
| Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>                  | 1.488  | 3.203                                 | 4.03             | 67.0               |
| Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> P <sub>2.5</sub> /SiO <sub>2</sub> | 2.902  | 5.445                                 | 3.75             | 73.2               |



(a) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>



(b) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>/SiO<sub>2</sub>

Figure 2. SEM patterns of the catalyst  
图 2. 催化剂 SEM 图

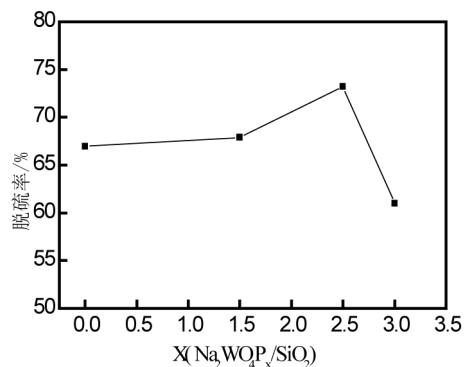


Figure 3. Effect of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> solution concentration on desulfurization with different P contents  
图 3. 不同 P 含量 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> 对脱硫效果的影响

高(见表 1), 能为反应提供更多的活性中心数; 然而, 随着 P/W 摩尔比的继续增大, 脱硫率反而下降了, 而且下降的速度比较快, 这是由于过多的 P 开始在催化剂表面上积聚, 降低了催化剂的比表面积, 因此脱硫率变小。因此存在一个最佳 P/W 摩尔比, 在 P/W 摩尔比为 2.5 时, 脱硫率最高。

### 3.2.2. 焙烧温度的影响

焙烧是催化剂成型的重要过程, 在焙烧过程中, 伴随有物质的发生分解、相转化, 同时可以使挥发性组分挥发。因此焙烧温度影响活性组分和载体之间的相互作用, 活性组分的相态以及催化剂的孔结构。

在原料 200 mg/L 噻吩/石油醚模拟油 20 mL、催化剂 0.12 g、氧气流量 200 mL/min、氧化温度 70℃、氧化时间 10 min 不变条件下, 考察不同焙烧温度下制备得到的 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>/SiO<sub>2</sub> 催化剂的脱硫性能, 其结果见图 4。

由图 4 可知, 随着焙烧温度的升高催化剂的脱硫率增大, 焙烧温度达到 600℃时脱硫率最大, 继续升高焙烧温度, 脱硫率反而降低。温度过低和过高都不利于催化剂的脱硫效果, 焙烧温度较低不足以使活性组分表面发生较大变化, 催化剂表面游离水和多余的 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 未能很好的分解、挥发而脱除, 导致部分孔道被堵塞; 所以, 脱硫率随焙烧温度的升高而升高; 焙烧温度过高, 造成其孔结构的破坏, 使催化剂的孔道坍塌和烧结, 从而导致催化剂的比表面下降, 降低催化活性, 从图中就可明显看出焙烧温度为 600℃时催化剂的脱硫性能最高。

### 3.2.3. 氧化剂流量的影响

在催化剂 0.12 g、氧化温度 70℃、氧化时间 10 min

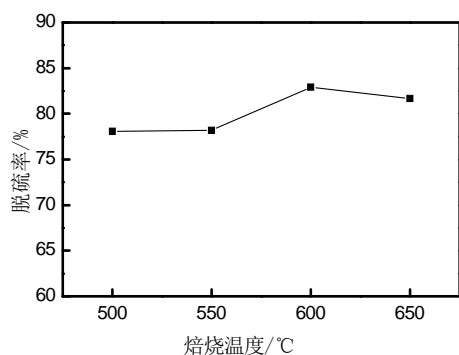


Figure 4. Effect of calcination temperature on desulfurization rate  
图 4. 焙烧温度对脱硫率的影响

不变的条件下, 考察氧化剂流量对脱硫效果的影响, 其结论见图 5 所示。由图 5 看出, 随着氧气流量的增加, 脱硫率也随之增加; 开始时催化剂的脱硫率随着氧气流量的增大增加较快, 当氧气流量达到 80 mL/min 后, 脱硫率上升趋势开始变得缓慢。当氧化剂不足时, 不利于硫化物萃取脱除, 由于硫化物不能充分地参加氧化反应; 当氧化剂流量增至一定程度时, 过多的氧化剂对脱硫效果没有贡献, 所以选择氧化剂流量为 120 mL/min。

### 3.2.4. 不同氧化温度下脱硫率随时间的变化规律

在模拟油用量 20 mL, 催化剂 0.12 g, 氧化剂流量 120 mL/min 不变的条件下, 考察 50℃、60℃、70℃、80℃ 这四组氧化温度下脱硫率随时间的变化规律, 其结果见图 6 所示。

由图 6 看到, 四组温度下, 随着氧化时间的增加, 脱硫率迅速提高, 在 0~10 min 内, 脱硫率提高幅度较大, 随着氧化时间的继续增加, 四组温度下的脱硫率

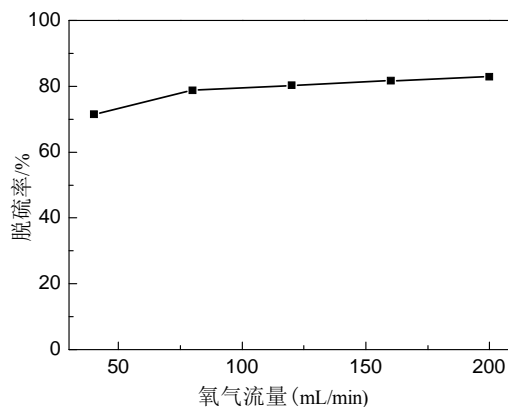


Figure 5. Effect of different oxygen flow rate on desulfurization  
图 5. 不同氧气流量对脱硫率的影响

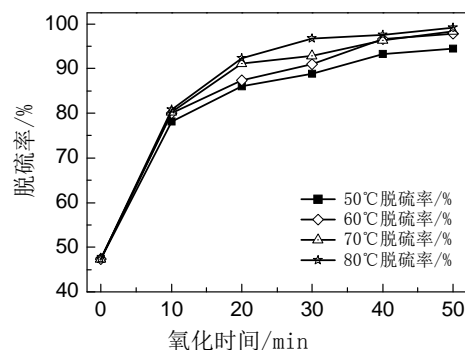


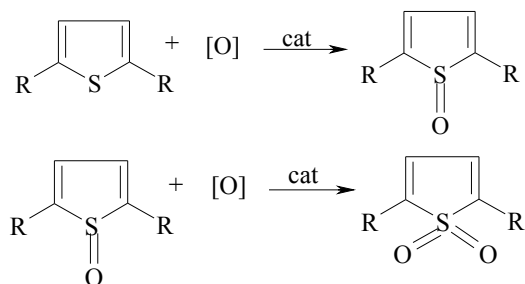
Figure 6. Effect of oxidized time on desulfurization with different oxidation temperature  
图 6. 不同氧化温度下氧化时间对脱硫率的影响

依然有较迅速的提高，这是由于随着反应时间的增加，氧化剂与含硫化合物充分接触，有利于脱除硫；当氧化 40 min 时，氧化温度 60℃ 的脱硫率已经达到了 96.6%；然而继续增加反应时间，四组温度下的脱硫率提高幅度都变得缓慢，这时的反应基本达到平衡，继续增加反应时间已经没有必要了。从图 6 中我们还可以看出，反应温度对脱硫率也存在着一一定的影响，以横坐标 40 min，即氧化时间为 40 min 为例，进行分析。当氧化温度在 60℃ 以下时，随着反应温度的升高，脱硫率也随之增加；当温度达到 60℃ 时，脱硫率达到了 96.6%；然而继续增加氧化温度，脱硫率提高的幅度变得缓慢。这是由于当反应温度低时，体系中反应物与氧化剂和催化剂相互碰撞，发生反应的几率变低，反应速度慢，脱硫效果不理想；当反应温度达到一定程度后，体系中反应物与氧化剂和催化剂的相互碰撞的几率不是制约因素，所以，脱硫率受温度影响较小。

### 3.3. 噻吩氧化反应的动力学

#### 3.3.1. 动力学模型的建立

在催化剂 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>/SiO<sub>2</sub> 作用下，氧气氧化模拟油中噻吩为极性强的砜类亚砜类化合物的反应如下：



由此，可得出噻吩氧化反应动力学方程式为：

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k_A c_A^\alpha c_{O_2}^\beta \quad (1)$$

式中： $r_A$ ——反应速率； $c_A$ ——噻吩浓度； $c_{O_2}$ ——氧气浓度； $k_A$ ——噻吩反应速率常数。

反应体系中氧气过量，噻吩浓度较低，因此，可以将氧化反应所造成的氧气浓度变化忽略。可将式(1)表示为：

$$r_A = -\frac{dc_A}{dt} = k'_A c_A^\alpha \quad (2)$$

$$k'_A = k_A c_{O_2}^\beta \quad (3)$$

将(2)式积分，得到反应动力学方程积分式：

$$\begin{cases} \ln \frac{c_{A0}}{c_A} = k'_A t & \alpha = 1 \\ \frac{1}{c_A^{\alpha-1}} - \frac{1}{c_{A0}^{\alpha-1}} = (\alpha-1) k'_A t & \alpha = 2, 3, \dots \end{cases} \quad (4)$$

式中： $c_{A0}$ ——溶液体系的初始噻吩浓度，实验中  $c_{A0} = 200 \text{ mg/L}$ ，即  $6.236 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

#### 3.3.2. 动力学分析

利用不同氧化温度(50℃、60℃、70℃、80℃)下脱硫率随时间(0、10、20、30、40、50 min)变化数据(见图 6)，进行动力学检验，发现各温度下

$2 \times \left( \frac{1}{\sqrt{c_A}} - \frac{1}{\sqrt{c_{A0}}} \right)$  与  $t$  的近似为直线关系(以 50℃、70℃ 为例，见图 7)，说明氧化反应符合 3/2 级反应模型。由直线的斜率求得 50℃、60℃、70℃、80℃ 下氧化反应的表现反应速度常数  $k'_A$  分别为 0.0289、0.0447、0.0505、0.0689。

由 Arrhenius 方程

$$k'_A = A \exp \frac{-E_a}{RT} \quad (5)$$

变形得到

$$-\ln k'_A = -\ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

将  $-\ln k'_A$  对  $\frac{1}{T}$  作图，得到一条直线(见图 8)，由图求得直线的截距是 -6.1536，直线的斜率是 3116.96，

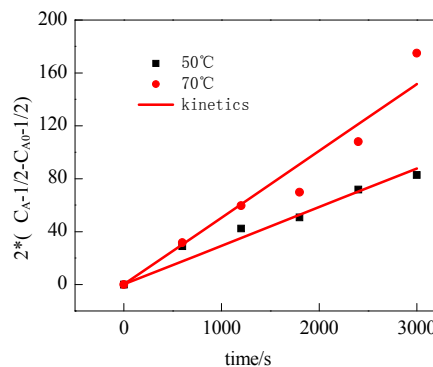


Figure 7. The dynamic model of thiophene oxidation with different temperature  
图 7. 不同温度下噻吩氧化动力学模型

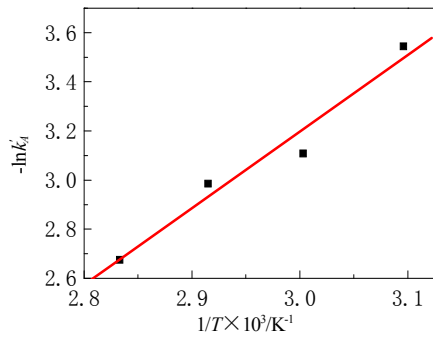


Figure 8. Thiophene oxidation of Arrhenius activation energy  
图 8. 噻吩氧化的 Arrhenius 活化能

则氧化反应活化能:  $E_a = 3116.96 \times 8.314 = 25.914$  kJ/mol。

氧化反应指前因子  $A = e^{6.1536} = 470.4078 \text{ s}^{-1}$ 。

故在研究的温度范围内, 回归的 Arrhenius 方程为:  $k'_d = 470.4078 \exp\left[\frac{-25.914}{RT}\right]$ 。

#### 4. 结论

1) 在含硫量为 200 mg/L 的模拟油 20 mL、催化剂 P/W 摩尔比为 2.5、催化剂 0.12 g、焙烧温度 600°C、氧气流量 120 mL/min、氧化温度 60°C、氧化时间 40 min 的条件下, 对氧化产物进行萃取分离, 噻吩/石油醚模拟油脱硫率达到了 96.6%。

2) 在研究的温度范围内, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>P<sub>2.5</sub>/SiO<sub>2</sub> 为催

化剂时, 噻吩氧化脱硫过程的反应动力学可用 3/2 级反应动力学方程式来表示, 其表达式为:

$$k'_d = 470.4078 \left[ \frac{-25.914}{RT} \right]。$$

#### 参考文献 (References)

- [1] 李宇慧, 冯丽娟, 王景刚等. MoO<sub>3</sub>/介孔 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系用于柴油催化氧化脱硫[J]. 化工进展, 2010, 29(S1): 659-661.
- [2] 殷长龙, 夏道宏. 催化裂化汽油中类型硫含量分布[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(3): 256-258.
- [3] 李海燕, 宋华, 李峰等. 燃料油氧化脱硫的研究进展[J]. 石油化工, 2006, 35(11): 1110-1114.
- [4] J. L. Wang, D. S. Zhao and K. X. Li. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene using ozone and hydrogen peroxide in ionic liquid. Energy Fuels, 2010, 24(4): 2527-2529.
- [5] D. S. Zhao, Z. M. Sun, F. T. Li, et al. Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, 37(2): 194-198.
- [6] X. Jiang, H. M. Li, W. S. Zhu, et al. Deep desulfurization of fuels catalyzed by surfactant-type decatungstates using as oxidant. Fuel, 2009, 88(3): 431-436.
- [7] Y. H. Jia, G. Li and G. L. Ning. Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalyzed by MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under mild and solvent free conditions. Fuel Processing Technology, 2011, 92(1): 106-111.
- [8] 杨敏, 李敏, 徐斌等. Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系催化 1,2-丙二醇和丁二醇的选择氧化[J]. 石油化工, 2004, 33(11): 1055-1059.
- [9] 王利, 吴晓军, 桂建舟等. 酸性离子液体[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>HmIm] TSO 在噻吩类氧化脱硫中的应用[J]. 石油化工高等学校学报, 2008, 21(3): 29-37.
- [10] 宋华, 李国忠, 李正光. 磷钨酸季铵盐催化氧化汽油深度脱硫[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(4): 439-444.