

$C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 负载型催化剂的 制备及其脱硫性能研究

付琦, 赵荣祥*, 李秀萍

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

摘要:通过浸渍法将正辛酸- $ZnCl_2$ 低共熔溶剂负载到 Al_2O_3 上制备负载型催化剂正辛酸- $ZnCl_2/Al_2O_3$ 。以正辛酸- $ZnCl_2/Al_2O_3$ 为催化剂, 过氧化氢为氧化剂脱除模拟油中的噻吩类硫化物。利用 XRD、FT-IR、BET、EDS、SEM 对其结构进行表征分析, 同时考察了脱硫实验中反应温度、催化剂质量、O/S 摩尔比、不同硫化物等因素对脱硫效果的影响。实验结果表明, 在模拟油用量为 5 mL、催化剂质量为 0.5 g、O/S 摩尔比为 6、反应温度为 60℃、反应时间为 180 min 的条件下, 二苯并噻吩 (DBT) 脱除率为 99.2%。催化剂循环使用 5 次 DBT 的脱除率没有明显变化。此外, 研究了正辛酸- $ZnCl_2/Al_2O_3$ 负载型低共熔溶剂催化氧化的反应机理。

关键词:氯化锌; 氧化铝; 氧化脱硫; 负载

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)10-0119-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.10.026

Preparation of supported catalyst $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ and its desulfurization properties

FU Qi, ZHAO Rong-xiang*, LI Xiu-ping

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning Shihua University,
Fushun 113001, China)

Abstract: $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$, a supported catalyst, is prepared through the immersion method by loading *n*-octanoic acid- $ZnCl_2$ eutectic solvent onto Al_2O_3 . Thiophene sulfide in model oil is removed with $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ as catalyst and H_2O_2 as oxidant. The structure of catalyst is characterized by XRD, FT-IR, BET, EDS and SEM. The effects of reaction temperature, catalyst dosage, O/S molar ratio and different sulfides on desulfurization efficiency are studied. It is indicated that the removal rate of DBT can reach to 99.2% when the amount of model oil is 5 mL, catalyst dosage is 0.5 g, O/S molar ratio is 6, reaction temperature remains at 60℃ and reaction lasts for 180 min. There is no significant decline in activity of catalyst after it is recycled for 5 times. In addition, the reaction mechanism of catalytic-oxidation of *n*-octanoic acid/ $ZnCl_2-Al_2O_3$ DES is studied.

Key words: zinc chloride; alumina; oxidative desulfurization; load

随着人们环境保护意识的增强,对燃料油中硫质量分数的标准要求更加严格^[1-2]。另外,国 V 标准的出台使得我国炼油企业面临巨大挑战^[3]。传统脱硫工艺中,加氢脱硫 (HDS) 已是一项成熟的技术,但氢耗过大、成本较高、反应条件苛刻,并且对噻吩类硫化物的脱硫效率较差^[4-6]。近年来,氧化脱硫 (ODS) 具有对噻吩类物质脱硫率高、反应条件适中、工艺流程简单等被普遍关注^[7-9]。

低共熔溶剂是由氢键给体和氢键受体结合而成,其凝固点比各组分的纯物质的熔点还要低。低共熔溶剂具有无毒性、低熔点、高的热稳定性等优

势。其物理化学性质接近离子液体的性质,因此也称其为新型离子液体,具有熔点低、原料便宜、易操作、无污染等优点^[10-12]。因此,低共熔溶剂被认为是比常规离子液体更有效和环保的溶剂,近年来,在催化^[13]、萃取^[14]、电化学^[15]、气体分离^[16]和有机合成^[17]等领域应用广泛。科研工作者尝试将低共熔溶剂应用在成品油的深度脱硫的研究上^[18]。

本课题组研究发现,一些有机酸和路易斯酸可以通过氢键作用形成低共熔溶剂,并具有较高的氧化脱硫效果^[19-20]。但是低共熔溶剂在氧化脱硫过程中存在使用量大、黏度大、回收困难等问题。为

收稿日期: 2018-12-20; 修回日期: 2019-08-17

基金项目: 辽宁省博士启动基金 (201501105)

作者简介: 付琦 (1990-), 男, 硕士研究生, 研究方向为清洁燃料生产, 2653959162@qq.com; 赵荣祥 (1971-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为石油加工, 通讯联系人, zylhzrx@126.com。

此,笔者合成了酸性低共熔溶剂正辛酸-氯化锌,并将 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$ 负载到 Al_2O_3 上制备成负载型催化剂,以 H_2O_2 为氧化剂、 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 为催化剂对模拟油的噻吩类物质进行氧化脱硫研究。分别考察了反应温度、催化剂质量、氧化剂用量、反应时间、不同硫化物等因素对脱硫性能的影响,并讨论催化剂重复使用性能及反应机理。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

二苯并噻吩(DBT,质量分数为 98%)、苯并噻吩(BT,质量分数为 97%)、4,6-二甲基二苯并噻吩(4,6-DMDBT,质量分数为 97%),阿拉丁化学有限公司生产;正辛酸(*n*-octanoic acid, AR)、氯化锌(AR)、过氧化氢(H_2O_2 ,质量分数为 30%),国药化学试剂有限公司生产; $\gamma-Al_2O_3$,抚顺石油化工研究院生产。气相色谱分析在带有 FID 检测器的 Agilent 7890A GC 上进行,使用 30 m 包装的 HP5 色谱柱;利用傅里叶变换红外光谱仪测定 DBT、DBT 氧化、催化剂的红外光谱;利用微库仑综合分析仪测定硫质量分数。

1.2 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 负载型催化剂的制备

1.2.1 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$ 合成方法

取等摩尔的正辛酸和氯化锌,溶于无水乙醇中。搅拌 2 h 后,用旋转蒸发器蒸出其中的无水乙醇。所得透明溶液即为 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$ 低共熔溶剂。

1.2.2 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 合成方法

将 0.5 g 的 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$ 溶解到 20 mL 的无水乙醇中,再加入 1 g 的 Al_2O_3 ,搅拌 4 h,用旋转蒸发器除去无水乙醇。即可得到负载型催化剂($C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$)。

1.3 氧化脱硫过程

分别量取一定体积的 DBT、4,6-DMDBT、BT 溶解到适量正辛烷中,配制成 3 种含硫质量浓度为 500 mg/L 模拟油。将 5 mL 模拟油和适量 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 负载型催化剂置于 25 mL 锥形瓶中,加入 H_2O_2 ,在一定温度下搅拌进行氧化脱硫反应,总耗时 180 min,每隔 20 min 吸取少许上层油相,用微库仑综合分析仪测定硫的质量浓度并计算脱硫率 η :

$$\eta = [(c - c')/c] \times 100\%$$

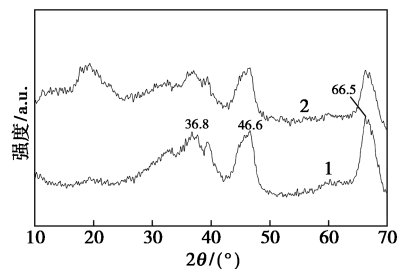
式中: c 为反应前油品中的硫的质量浓度; c' 为反应后油品中的硫的质量浓度; η 为油品硫化物的脱硫率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

Al_2O_3 、 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 的 XRD 谱图如图 1 所示。



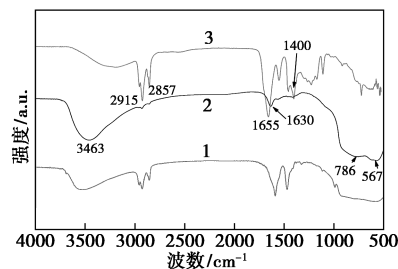
1— Al_2O_3 ; 2— $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$

图 1 Al_2O_3 和 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 的 XRD 谱图

从图 1 中可以看出, Al_2O_3 的 XRD 衍射峰中 36.8、46.6° 和 66.5° 较强的衍射峰归属于 $\gamma-Al_2O_3$ 的立方晶格结构。 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$ 负载 Al_2O_3 后,其衍射峰位置未发生移动,但峰强度明显减弱。说明低共熔溶剂负载到 Al_2O_3 上影响载体的结晶度。

2.1.2 FT-IR 谱图

Al_2O_3 、 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 、 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$ 的红外谱图如图 2 所示。



1— $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$; 2— Al_2O_3 ; 3— $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$

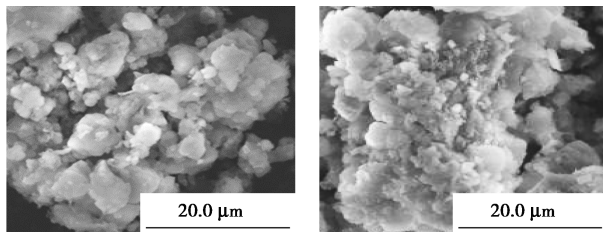
图 2 Al_2O_3 、 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$ 和 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 催化剂 FT-IR 谱图

从图 2 中谱线 2 可以看出, 1 630 cm^{-1} 处的吸收峰源于水分子在氧化铝表面的吸附。1 000 ~ 500 cm^{-1} 特征峰归属于氧化铝的 Al—O—Al 的对称伸缩振动。3 463 cm^{-1} 处的吸收峰归属于氧化铝表面的羟基峰。由图 2 中谱线 3 可以看出, 2 857 cm^{-1} 和 2 915 cm^{-1} 是 C—H 的对称和反对称伸缩振动峰, 1 655 cm^{-1} 处的峰为 C=O 伸缩振动峰, 1 400 cm^{-1} 是 O—H 的面内弯曲振动。由图 2 中谱线 1 可以看出, 低共熔溶剂负载到氧化铝上以后, 其相应的特征峰的位置发生变化。特别是氧化铝的羟基峰位置发

生移动,表明低共熔溶剂与氧化铝表面发生了化学键合作用。

2.1.3 SEM 和 EDS 分析

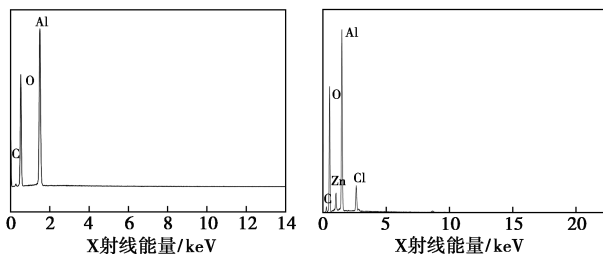
氧化铝及 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 的 SEM 图如图 3 所示。



(a) 氧化铝 (b) $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$

图 3 氧化铝和 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 催化剂的形貌

由图 3 可以看出,氧化铝为不规则的粒状结构,部分粒状结构团聚为较大的不规则形状。在负载了低共熔溶剂以后,催化剂的结构和形貌未发生明显的改变,但是负载型催化剂的整体结构变得松散。载体氧化铝和 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 催化剂的 EDS 如图 4 所示。从图 4(b) 中可以看出,催化剂的 EDS 中显示了 Al、O、C、Zn 和 Cl 元素,表明低共熔溶剂完全负载到催化剂的载体上。

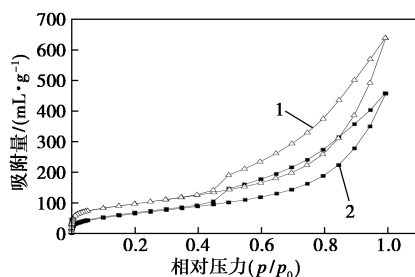


(a) Al_2O_3 (b) $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$

图 4 载体氧化铝和 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 催化剂的 EDS

2.1.4 BET 分析

载体 Al_2O_3 和 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 催化剂的 N_2 -吸附脱附曲线如图 5 所示。



1— Al_2O_3 ; 2— $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$

图 5 载体 Al_2O_3 和 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 催化剂的 N_2 -吸附脱附曲线

从图 5 中可以看出,氧化铝和负载型催化剂的等温线均为 IV 型特征,表明催化剂结构为介孔结构。

样品的比表面积和平均孔径如表 1 所示。从表 1 中可以看出,负载后的催化剂表面积和孔结构明显减小,负载低共熔溶剂后氧化铝的比表面积从 $346 \text{ m}^2/\text{g}$ 下降到 $246.1 \text{ m}^2/\text{g}$,孔体积从 $1.164 \text{ cm}^3/\text{g}$ 下降到 $0.791 \text{ cm}^3/\text{g}$,孔径从 0.5086 nm 上升到 0.7034 nm 。表明低共熔溶剂负载到载体上并使其表面结构发生改变。

表 1 样品的比表面积和平均孔径

样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
Al_2O_3	346.5	1.164	0.5086
$C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$	246.1	0.791	0.7034

2.2 氧化脱硫反应条件

2.2.1 不同脱硫系统的脱硫率

为了考察负载后催化剂的催化效果,分别对载体 Al_2O_3 、 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$ 、 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 进行催化氧化脱硫研究,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,在相同的条件下, Al_2O_3 的脱硫率达到 20%,低共熔溶剂的脱硫率为 35%,而负载型催化剂的脱硫率高达 98%。单纯的氧化铝和低共熔溶剂的脱硫率均较低,效果不理想。而将两者制备成负载型催化剂以后,催化剂的脱硫效果得到了明显的提高,脱硫率达到了 98%。

表 2 不同脱硫系统的脱硫率

样品	Al_2O_3	$C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$	$C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$
脱硫率/%	20	35	98

2.2.2 反应温度对脱硫率的影响

在氧化脱硫体系中,以 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 为催化剂、 H_2O_2 为氧化剂形成脱硫体系,反应温度对脱硫率的影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,在 180 min 时间内,反应温度由 40°C 升高到 60°C 时,脱硫反应速率随着温度的升高而加快,DBT 去除率从 71.4% 提高到 99.2%。这是由于升高温度时较多不活泼分子会吸收更多能量转化为活化分子,增大有效碰撞的概率,因而提高了反应速率^[21]。而当温度升高到 70°C 时,DBT 脱除率反而下降,DBT 脱除率为 95.2%。这是因为 H_2O_2 分子部分分解^[22],使 H_2O_2 氧化性大幅下降。因此,最佳反应温度为 60°C 。

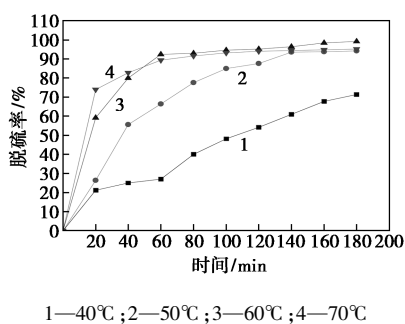
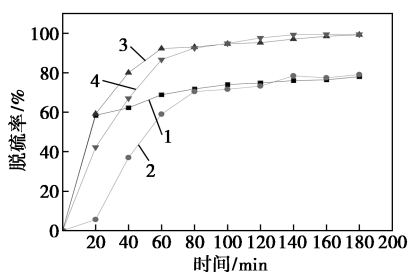


图 6 反应温度对脱硫率的影响

2.2.3 不同 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 对脱硫率的影响

在氧化脱硫体系中, H_2O_2 作为氧化剂, 其用量会影响反应进行的程度。根据化学计量比, DBT 与 H_2O_2 的物质的量之比 1:2 时, DBT 完全被氧化成 DBTO₂。不同的 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})$ 对脱硫率的影响如图 7 所示。由图 7 可以看出, 经过 180 min 反应, 当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})$ 为 2 时, 脱硫率为 78.6%; 随着 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})$ 的不断提高, 脱硫率明显增大。当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})$ 为 6 时, DBT 的脱除率为 99.2%, 继续升高脱除率无明显升高。 H_2O_2 加入量增多会使 H_2O_2 更容易和 DBT 接触反应, 氧化效率得到显著增高^[23]。考虑到生产成本以及效果, 氧化脱硫反应体系最佳的 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})$ 为 6。



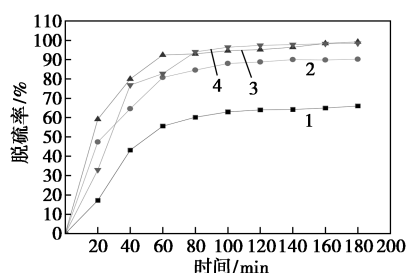
1— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})=2$; 2— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})=4$;
3— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})=6$; 4— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})=8$

图 7 不同的 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})$ 对脱硫率的影响

2.2.4 催化剂质量对脱硫率的影响

低共熔溶剂在氧化脱硫过程中起到催化和萃取的作用。催化剂质量对脱硫率的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出, 当催化剂质量从 0.1 g 增加到 0.5 g 时, DBT 脱除率从 66% 增加到 99.2%, 这是由于在相同时间内增加催化剂质量使萃取能力增强, 从而可以使更多 DBT 分子被活性氧化物氧化, 然而, 催化剂质量增加到 0.7 g 时, 体系中的 DBT 脱除率下降。这是由于在 H_2O_2 一定的条件下, 低共熔溶剂中增加了大量被萃取的 DBT 且提高了低共熔溶剂中的硫浓度, 从而降低了 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{s})$ ^[24],

进而脱硫率也会下降更多。因此, 催化剂最佳质量为 0.5 g。



1—0.1 g; 2—0.3 g; 3—0.5 g; 4—0.7 g

图 8 催化剂质量对脱硫率的影响

2.2.5 不同硫化物对脱硫率的影响

用 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2-\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 作吸附剂和催化剂, 以 H_2O_2 为氧化剂, 可有效去除模型油中的 DBT。但是, 由于成品油中含有不止一种硫化物, 有必要考察体系对不同种类的硫化物的脱除效果。在最优化的条件下, 同时考察了该催化剂对 3 种难以去除的硫化物的脱除效果, 结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 180 min 后, BT、DBT、4,6-DMDBT 的脱除率分别为 50%、99.2%、98.6%。

表 3 不同含硫化物对脱硫率的影响

硫化物	BT	DBT	4,6-DMDBT
脱除率/%	50	99.2	98.4

据文献[25]中报道, 脱硫率与有机硫化物中硫原子的电子云密度相关, DBT 的电子云密度为 5.758, 4,6-DMDBT 的电子云密度为 5.760, BT 的电子云密度为 5.739, 其中 4,6-DMDBT 和 DBT 的电子云密度非常相近。然而, 由于 4,6-DMDBT 中甲基取代基存在空间位阻, 所以 DBT 的去除率高于 4,6-DMDBT。

2.2.6 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2-\text{ZnCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的重复使用

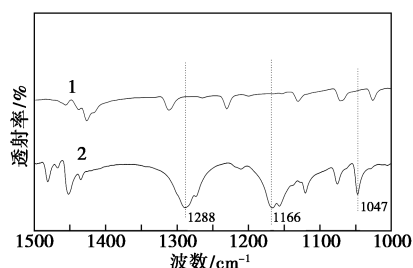
脱硫实验结束后, 用分液漏斗分液除去上部油相。通过离心机分离出下层的催化剂并用无水乙醇洗涤 3 次, 在 80°C 下干燥 6 h 后, 将新鲜 H_2O_2 、回收的催化剂和模拟油加入反应器中, 在最佳条件下反应, 以 DBT 去除率为标准, 测量其循环性能, 结果如表 4 所示。由表 4 可以看出, DBT 的去除率经 5 次循环后降至 85%。导致脱硫率下降原因: 一方面, 归因于催化剂活性组分有损失^[26]; 另一方面, 归因于回收的氧化产物在催化剂上的吸附导致活性下降。

表4 催化剂的循环使用研究

循环次数	1	2	3	4	5
脱硫率/%	99.2	95	92	88	85

2.2.7 氧化产物的红外表征

脱硫实验结束后,利用四氯化碳萃取催化剂上的氧化脱硫产物,通过旋转蒸发仪去除四氯化碳后得到白色结晶,利用红外光谱确定其组成,结果如图9所示。



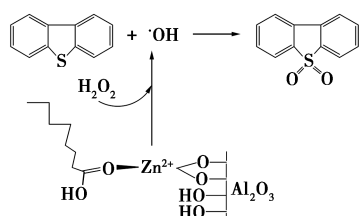
1—二苯并噻吩;2—B-氧化产物

图9 DBT和氧化产物的红外光谱

从图9中可以观察到 $1\ 166$ 、 $1\ 047\ cm^{-1}$ 和 $1\ 288\ cm^{-1}$ 3个吸收峰,代表 $DBT O_2$ 特征峰。表明DBT在氧化脱硫系统中被氧化成 $DBT O_2$ 。

2.3 催化氧化脱硫的反应机理

催化氧化脱硫的反应机理如图10所示。负载型催化剂在氧化脱硫过程中既是吸附剂也是催化剂。催化剂的正辛酸具有B酸酸性,与二苯并噻吩会形成有利于对硫化物吸附的氢键。在氧化脱硫反应过程中,在氧化剂的作用下会形成过氧酸,从而氧化二苯并噻吩。此外,金属离子二价的锌离子可与双氧水作用形成羟基自由基,相比于双氧水羟基自由基具有更强的氧化活性,可以将二苯并噻吩氧化成亚砷和砷类化合物^[27]。由于其相对于二苯并噻吩具有更高的极性,更容易被催化剂萃取,从而达到高效脱硫的目的。

图10 $C_8H_{16}O_2/ZnCl_2-Al_2O_3$ 催化氧化脱硫的反应机理

3 结论

在一定的温度下,首先通过搅拌正辛酸和氯化

锌的混合物合成 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2$ 型低共熔溶剂。然后通过浸渍法在低共熔溶剂的乙醇溶液中制备 $C_8H_{16}O_2-ZnCl_2/Al_2O_3$ 负载型催化剂。以其为催化剂和吸附剂,加入氧化剂 H_2O_2 ,研究了模拟油的氧化脱硫性能。结果表明,在氧化脱硫体系中, $n(H_2O_2)/n(s)$ 为6,温度为 $60^\circ C$,催化剂的质量为 $0.5\ g$,反应时间为 $180\ min$ 。在该实验条件下,最佳脱硫率为 99.2% 。使用5次回收的催化剂进行循环实验,DBT脱除率下降很少。

参考文献

- [1] Ullah R, Bai P, Wu P, *et al.* Superior performance of freeze-dried Ni/ZnO- Al_2O_3 adsorbent in the ultra-deep desulfurization of high sulfur model gasoline [J]. *Fuel Process Technol*, 2017, 156: 505-514.
- [2] 王广建, 李佳佳, 吴春泽, 等. $TiO_2-Al_2O_3$ 复合载体的制备及 Co-Mo/ $TiO_2-Al_2O_3$ 催化剂加氢脱硫性能的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(12): 1518-1522.
- [3] 林燕, 王芳, 张志庆, 等. 离子液体绿色脱硫机理及应用进展 [J]. *化工进展*, 2013, 32(3): 549-557.
- [4] Jing B, Yang H, Zhang R Y, *et al.* Efficient oxidative desulfurization of diesel fuel using amide-based ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 89-96.
- [5] 李文秀, 催安磊, 范俊刚, 等. 载铜球形活性的制备及其吸附脱硫性能的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(5): 613-618.
- [6] 曾丹林, 胡义, 王可苗, 等. 燃料油萃取脱硫技术研究进展 [J]. *石油炼制与化工*, 2012, 43(5): 98-102.
- [7] Zhu W S, Wu P W, Yang L, *et al.* Pyridinium-based temperature-responsive magnetic ionic liquid for oxidative desulfurization of fuels [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 250-256.
- [8] Zhu W S, Wang C, Li H M, *et al.* One-pot extraction combined with metal-free photochemical aerobic oxidative desulfurization in deep eutectic solvent [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 2464-2472.
- [9] Chamack M, Mahjoub A R, Aghayan H. Catalytic performance of vanadium-substituted molybdophosphoric acid supported on zirconium modified mesoporous silica in oxidative desulfurization [J]. *Chemical Engineering Research & Design*, 2015, 94: 565-572.
- [10] Abbott A P, Alaysuy O, Antunes A P M, *et al.* Processing of leather using deep eutectic solvents [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3: 1241-1247.
- [11] Abbott A P, Harris R C, Ryder K S, *et al.* Glycerol eutectics as sustainable solvent systems [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(1): 82-90.
- [12] Abbott A P, Capper G, Davies D L, *et al.* Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chemical Communications*, 2003, (1): 70-71.
- [13] García-Argüelles S, Ferrer M L, Iglesias M, *et al.* Study of superbase-based deep eutectic solvents as the catalyst in the chemical fixation of CO_2 into cyclic carbonates under mild conditions [J]. *Materials*, 2017, 10(7): 759-778.

(下转第127页)

- 2016, 55(17):5277–5281.
- [8] Liang Y, Li Y, Wang H, *et al.* Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction [J]. *Nature Materials*, 2011, 10:780–786.
- [9] Du S, Ren Z, Qu Y, *et al.* Co₃O₄ nanosheets as a high-performance catalyst for oxygen evolution proceeding via a double two-electron process [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(40):6705–6708.
- [10] Cai P, Huang J, Chen J, *et al.* Oxygen-containing amorphous cobalt sulfide porous nanocubes as high-activity electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in an alkaline/neutral medium [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(17):4858–4861.
- [11] Feng X, Jiao Q, Liu T, *et al.* Facile synthesis of Co₉S₈ hollow spheres as a high-performance electrocatalyst for the oxygen evolution reaction [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2):1863–1871.
- [12] Zheng M, Ding Y, Yu L, *et al.* In situ grown pristine cobalt sulfide as bifunctional photocatalyst for hydrogen and oxygen evolution [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(11):1605846.
- [13] Chen B, Li R, Ma G, *et al.* Cobalt sulfide/N,S codoped porous carbon core-shell nanocomposites as superior bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(48):20674–20684.
- [14] Pan Y, Sun K, Liu S, *et al.* Core-shell ZIF-8@ZIF-67-derived CoP nanoparticle-embedded N-doped carbon nanotube hollow polyhedron for efficient overall water splitting [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(7):2610–2618.
- [15] Qiu B, Cai L, Wang Y, *et al.* Fabrication of nickel-cobalt bimetal phosphide nanocages for enhanced oxygen evolution catalysis [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(17):1706008.
- [16] Surendranath Y, Kanan M, Nocera D. Mechanistic studies of the oxygen evolution reaction by a cobalt-phosphate catalyst at neutral pH [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(46):16501–16509.
- [17] Yang H, Zhang Y, Hu F, *et al.* Urchin-like CoP nanocrystals as hydrogen evolution reaction and oxygen reduction reaction dual-electrocatalyst with superior stability [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(11):7616–7620.
- [18] Chauhan M, Reddy K, Gopinath C, *et al.* Copper cobalt sulfide nanosheets realizing a promising electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(9):5871–5879.
- [19] Liu Y, Jiang S, Li S, *et al.* Interface engineering of (Ni, Fe)S₂@MoS₂ heterostructures for synergistic electrochemical water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247:107–114.
- [20] Liu K, Zhang C, Sun Y, *et al.* High-performance transition metal phosphide alloy catalyst for oxygen evolution reaction [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(1):158–167.
- [21] Guan C, Liu X, Elshahawy A, *et al.* Metal-organic framework derived hollow CoS₂ nanotube arrays: An efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting [J]. *Nanoscale Horizons*, 2017, 2(6):342–348.
- [22] Xing J, Zhu Y, Zhou Q, *et al.* Fabrication and shape evolution of CoS₂ octahedrons for application in supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 136:550–556.
- [23] 孟会杰. 三维多孔过渡金属基磷/硫纳米电极的制备及其电催化性能研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [24] Ganesan P, Prabu M, Sanetuntikul J, *et al.* Cobalt sulfide nanoparticles grown on nitrogen and sulfur Co-doped graphene oxide: An efficient electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5:625–637.
- [25] He P, Yu X, Lou X, *et al.* Carbon-incorporated nickel-cobalt mixed metal phosphide nanoboxes with enhanced electrocatalytic activity for oxygen evolution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56:3897–3900.
- [26] Chang J, Xiao Y, Xiao M, *et al.* Surface oxidized cobalt-phosphide nanorods as an advanced oxygen evolution catalyst in alkaline solution [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5:6874–6878. ■
-
- (上接第123页)
- [14] Ruesgas-Ramón M, Figueroa-Espinoza M C, Durand E. Application of deep eutectic solvents (DES) for phenolic compounds extraction: Overview, challenges, and opportunities [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(18):3591–3601.
- [15] Karim W O, Abbott A P, Cihangir S, *et al.* Electropolishing of nickel and cobalt in deep eutectic solvents [J]. *Transactions of the IMF*, 2018, 96(4):200–205.
- [16] Zhang Y, Ji X, Lu X. Choline-based deep eutectic solvents for CO₂ separation: Review and thermodynamic analysis [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 97:436–455.
- [17] Lü H, Wu K, Zhao Y, *et al.* Synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and propylene oxide (PO) with deep eutectic solvents (DESs) based on amino acids (AAs) and dicarboxylic acids [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 22:400–406.
- [18] 侯良培, 赵荣祥, 李秀萍, 等. 甲基咪唑盐酸盐/草酸型低共熔溶剂的制备及其在模拟油中氧化脱硫中的应用, 2016, 67(9):3972–3980.
- [19] Mao C, Zhao R, Li X. Phenylpropanoic acid-based DESs as efficient extractants and catalysts for the removal of sulfur compounds from oil [J]. *Fuel*, 2017, 189:400–407.
- [20] Mao C, Zhao R, Li X. Propionic acid-based deep eutectic solvents: Synthesis and ultra-deep oxidative desulfurization activity [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(67):42590–42596.
- [21] Zhang J, Zhu W, Li H, *et al.* Deep oxidative desulfurization of fuels by Fenton-like reagent in ionic liquids [J]. *Green Chemistry*, 2009, 11(11):1801–1807.
- [22] 安莹, 陆亮, 李才猛, 等. 磷钼杂多酸离子液体催化氧化脱硫 [J]. *催化学报*, 2009, 30(12):1222–1226.
- [23] 许本静, 孙新, 田辉平, 等. 负载氧化钼催化剂催化氧化脱硫研究 [J]. *工业催化*, 2009, 17(6):30–34.
- [24] Xie D, He Q H, Su Y Y, *et al.* Oxidative desulfurization of dibenzothiophene catalyzed by peroxotungstate on functionalized MCM-41 materials using hydrogen peroxide as oxidant [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(8):1205–1213.
- [25] Dai B, Wu P, Zhu W S, *et al.* Heterogenization of homogenous oxidative desulfurization reaction on graphene-like boron nitride with a peroxomolybdate ionic liquid [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(1):140–147.
- [26] 张薇, 丁永萍, 宫摇敬, 等. 羧基功能化离子液体催化二苯并噻吩氧化脱硫 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 5(40):628–632.
- [27] 王鑫博, 赵荣祥, 李秀萍, 等. 棒状氧化铁制备及其改性-超声脱硫研究 [J]. *石油高等学校学报*, 2018, 31(1):30–34. ■