

# 负载型杂多酸脱除润滑油基础油中的氮化物及其动力学研究

孙新宇,程燕茹,王雷\*,丁巍,赵华,潘一  
(辽宁石油化工大学石油化工学院,辽宁抚顺 113001)

**摘要:**以层析硅胶为载体负载 3 种不同杂多酸制备高活性吸附脱氮剂,以润滑油基础油为原料油,在全混流反应釜中进行静态吸附实验。考察吸附温度、吸附时间、剂油质量比、杂多酸负载量对吸附剂吸附性能的影响,并进行动力学模型的拟合和计算。结果表明,在吸附温度为 60℃、吸附时间为 30 min、剂油质量比为 1:5、酸负载量为 40% 时,润滑油基础油可以达到较好的吸附脱氮效果,脱氮率达到 90% 以上。利用 FT-IR 和 BET 分析测定了吸附剂的骨架结构及吸附剂的比表面积和孔分布情况,结果表明硅胶已成功固载杂多酸。

**关键词:**层析硅胶;杂多酸;全混流反应釜;静态吸附;脱氮剂

**中图分类号:**TE624

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2022)01-0195-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2022.01.039

## Removal of nitrides from lube base oil by supported heteropoly acid and study on dynamics

SUN Xin-yu, CHENG Yan-ru, WANG Lei\*, DING Wei, ZHAO Hua, PAN Yi

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** A high active nitrogen-removing agent is prepared by using chromatography silica gel to load three different heteropoly acids. Taking lube base oil as raw material, static adsorption experiments over the agent is performed in a full mixed reaction kettle. Impact of adsorption temperature, adsorption time, the mass ratio of agent to oil and the loading amount of heteropoly acids on the adsorption properties is studied, and the dynamic mode is fitted and calculated. Study result shows that the best nitrogen-removing effect for lube base oil can be achieved with a removal rate more than 90% when adsorption temperature is at 60℃, adsorption time is 30 min, the mass ratio of agent to oil is 1:5, and the loading amount of the agent is 40%. The skeleton structure, specific surface area and pore distribution of the agent are characterized by FT-IR and BET. It is proven the silica gel has successfully supported heteropoly acids.

**Key words:** chromatography silica gel; heteropoly acid; full mixed reaction kettle; static adsorption; nitrogen-removing agent

全球润滑油基础油的消耗量稳步增长,每年平均消耗润滑油超过 4 000 万 t,我国作为世界第一大消费国,预计到 2022 年润滑油市场总需求将持续上升<sup>[1]</sup>。润滑油在日益机械化的工业生产中占有重要的地位,要求其具有良好的抗磨性、抗氧化性及黏温性质,润滑油 III 类基础油标准已经成为工业生产要求<sup>[2]</sup>。随着 2020 年国六标准的实施<sup>[3-5]</sup>,对发动机排放 SO<sub>x</sub> 和 NO<sub>x</sub> 都提出了更为严格的要求,这将助推润滑油行业产品质量标准及结构升级<sup>[6]</sup>。氮化物使润滑油氧化诱导周期减短,易形成氧化自由基,安定性变差,后期还可能使其他性能变差<sup>[7]</sup>。因此,脱除润滑油基础油中的氮化物是增强其抗氧化性能的关键之一。

目前,油品脱氮的主要方法有加氢脱氮和非加

氢脱氮<sup>[8-12]</sup>。非加氢脱氮中的吸附脱氮法效率高、成本低,具有一定的应用前景。吸附脱氮一般采用多孔性材料及液体酸作为吸附剂硅胶,具有丰富的孔结构和较大的比表面积、热稳定性好、机械强度高特点,可以优先吸附极性分子中不饱和碳氢化合物<sup>[13-14]</sup>;液体酸作为吸附剂时,氮化物回收较困难,且需对废酸进行处理。杂多酸属固体酸,腐蚀性小,多用于催化合成及脱硫反应<sup>[15-21]</sup>。笔者利用硅胶作为载体负载杂多酸,杂多酸活性位点得到很好地分散、比表面积增大、热稳定增强<sup>[22-23]</sup>,可以有效地吸附脱除润滑油基础油中的氮化物。

笔者以层析硅胶为载体,负载 3 种不同多杂酸制备一种高活性吸附脱氮剂,对润滑油基础油进行脱氮实验,并进行动力学计算,在实验条件下,最佳

收稿日期:2021-02-07;修回日期:2021-11-03

基金项目:国家自然科学基金青年基金(21802061);辽宁省教育厅重点攻关(L2020001)

作者简介:孙新宇(1997-),男,硕士研究生,研究方向为催化剂制备与清洁燃料生产,1257507119@qq.com;王雷(1963-),女,硕士,教授,硕士生导师,主要从事清洁燃料生产技术的研究,通讯联系人,wl20020121@163.com。

脱氮率达到 90% 以上。

## 1 实验部分

### 1.1 原料、试剂与仪器

中石油抚顺石化一厂润滑油基础油,碱性氮化物的质量分数为  $800.1 \mu\text{g/g}$ ; 磷钨酸、硅钨酸、磷钼酸、苯、冰乙酸、高氯酸、乙酸酐、甲基紫、邻苯二甲酸氢甲,均为分析纯。

仪器:恒温磁力搅拌器(DF-101S 型)、红外快速干燥箱(LH301-型)、电子天平(JJ500 型)、傅里叶变换红外光谱仪(WQF-510 型)、美国 Micromeritics ASAP 2010 型物理吸附仪。

### 1.2 吸附剂的制备

将硅胶研磨筛分后留 40~60 目的硅胶备用,再将硅胶放置于马弗炉内  $400^\circ\text{C}$  下焙烧 3 h,冷却,活化。称取不同质量的杂多酸配成不同浓度的酸溶液,取一定量活化后的硅胶放入杂多酸水溶液中浸渍 24 h 后,将浸渍液放入干燥箱内  $100^\circ\text{C}$  下烘干备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂的表征

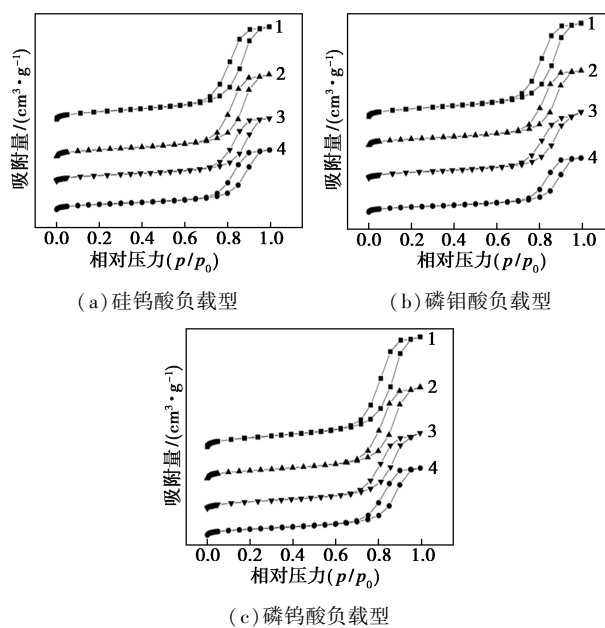
利用  $\text{N}_2$  吸附脱附(BET)测定吸附剂的比表面积和孔分布;利用红外光谱分析仪(FT-IR)表征吸附剂的表面性质。

#### 2.1.1 $\text{N}_2$ 吸附-脱附分析(BET)

硅胶负载杂多酸样品的吸附-脱附实验在 77 K、气体为  $\text{N}_2$  的 Micromeritics ASAP 2010 仪器内进行。一定压力下, $\text{N}_2$  分子在介孔表面发生可逆性物理吸附,改变气体压力得到不同吸附量,通过测定表面覆盖气体分子个数和分子横截面积的定量关系等效出固体的比表面积,确定孔结构参数。

硅钨酸负载型、磷钼酸负载型和磷钨酸负载型吸附剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线如图 1 所示。由图 1 可知,各条曲线均属于 H1 滞后环的 IV 型,刚出现环时蒸气分子进入样品孔壁薄膜面的微小孔隙内,造成膜面出现凹型,在一定相对压力( $p/p_0$ )下,毛细管内的气体凝结为液体;所有的孔内充满液体氮时,吸附作用结束,滞后环消失。负载后硅胶的介孔结构没有被破坏,杂多酸在硅胶孔道内均匀分散。

不同杂多酸负载型吸附剂的孔结构参数如表 1 所示。从表 1 中可以看出,负载量 20%~60% 的孔结构参数依次减小。这是因为经过浸渍法负载后,杂多酸分散在硅胶孔道内,吸附在孔道内的杂多酸不断沉积,占据一定的比表面积和空间,从而导致孔径和孔容减小。



1—空白硅胶;2—负载量 20%;3—负载量 40%;4—负载量 60%

图 1 硅钨酸负载型、磷钼酸负载型和磷钨酸负载型吸附剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附曲线

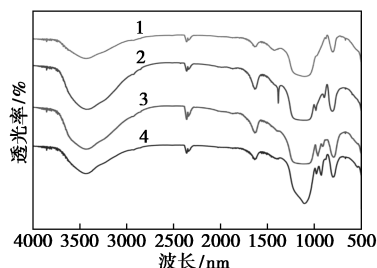
表 1 不同杂多酸负载型吸附剂的孔结构参数

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
空白硅胶	260.9	0.94	14.47
硅胶负载 20% 钨硅酸	241.9	0.84	13.83
硅胶负载 40% 钨硅酸	202.5	0.64	12.73
硅胶负载 50% 钨硅酸	190.4	0.61	12.69
硅胶负载 20% 磷钼酸	218.2	0.76	13.84
硅胶负载 40% 磷钼酸	195.2	0.67	13.74
硅胶负载 60% 磷钼酸	180.7	0.53	12.24
硅胶负载 20% 磷钨酸	226.0	0.78	13.82
硅胶负载 40% 磷钨酸	199.7	0.66	13.12
硅胶负载 60% 磷钨酸	182.0	0.58	12.76

#### 2.1.2 红外光谱分析(FT-IR)

不同杂多酸负载的吸附剂的红外谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,空白硅胶谱在  $802.2$ 、 $1108.8$ 、 $472.4 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应于 Si—O—Si 对称及反对称伸缩振动和弯曲振动。硅胶易吸水,因此在  $3434.6 \text{ cm}^{-1}$  处出现缔合—OH 的伸缩振动峰<sup>[24]</sup>。负载磷钨酸后,特征吸收峰出现在  $1081.8$ 、 $983.5$ 、 $894.8$ 、 $808.0 \text{ cm}^{-1}$  处;负载磷钼酸后,特征峰出现在  $1116.5$ 、 $962.3$ 、 $879.3$ 、 $796.4 \text{ cm}^{-1}$  处;负载完硅钨酸后,在  $1105.0$ 、 $925.6 \text{ cm}^{-1}$  和  $800.3 \text{ cm}^{-1}$  处出现特征峰,位置虽然都较纯杂多酸有移动且强度减弱,但仍具有杂多酸的 Keggin 结构。其中,  $1100 \text{ cm}^{-1}$  左右的宽峰是由硅胶与杂多酸发生化学作用所引起的,但负载后硅胶的基本骨架

结构没有被破坏。

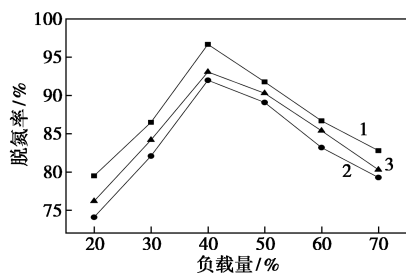


1—空白硅胶;2—磷钨酸;3—磷钼酸;4—硅钨酸

图2 不同杂多酸负载的吸附剂的红外谱图

## 2.2 杂多酸负载量对脱氮率的影响

吸附时间为30 min、吸附温度为60℃、剂油质量比为1:5时,考察硅胶负载硅钨酸、磷钼酸和磷钨酸3种不同的杂多酸负载量对脱氮率的影响,结果如图3所示。



1—硅胶负载磷钼酸;2—硅胶负载硅钨酸;3—硅胶负载磷钨酸

图3 杂多酸负载量对脱氮率的影响

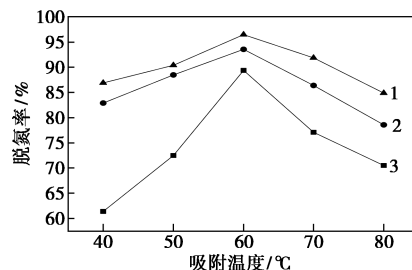
由图3中可以看出,硅胶负载同一种杂多酸作为吸附剂时,油品脱氮率随着杂多酸负载量的增加先升高后降低,脱氮率曲线在40%时达到最高点,硅胶负载3种不同杂多酸的脱氮率变化趋势基本一致。酸负载量为40%时,硅胶负载磷钨酸的脱氮率最高,这是由于磷钨酸的酸性最强,分散在硅胶表面的酸活性中心对液相中的溶质分子具有较强的吸附作用。随着负载量增大,更多的杂多酸分子聚集到硅胶表面,提供大量可以与氮化物分子反应的酸活性中心与润滑油基础油中的碱氮分子进行吸附络合反应,从而使润滑油基础油中的碱氮含量降低,脱氮率升高。当杂多酸负载量继续增大到超过40%时,杂多酸占据硅胶大部分孔道,吸附剂的比表面积及孔径减小,这与 $N_2$ 吸附-脱附实验结果一致(如表1所示)。杂多酸过多也会与润滑油中的其他组分发生作用,与吸附反应产生竞争,脱氮率下降。因此,杂多酸的适宜负载量为40%。

## 2.3 吸附脱氮工艺条件的研究

### 2.3.1 吸附温度对脱氮率的影响

以硅胶负载3种不同的杂多酸为吸附剂,在酸

负载量为40%、吸附时间为30 min、剂油质量比为1:5时,考察吸附温度对脱氮率的影响,结果如图4所示。



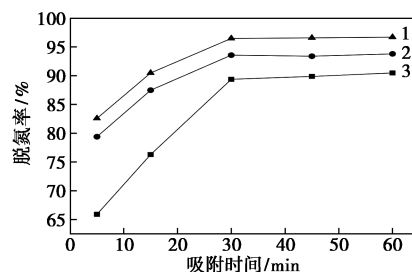
1—硅胶负载40%磷钨酸;2—硅胶负载40%硅钨酸;  
3—硅胶负载40%磷钼酸

图4 吸附温度对脱氮率的影响

由图4中可以看出,3种不同负载型吸附剂的脱氮率均随着吸附温度的升高先增大后降低,吸附温度为60℃时,脱氮率最大。硅胶负载40%磷钨酸的脱氮率最大为96.53%;硅胶负载硅钨酸的脱氮率为93.62%;硅胶负载磷钼酸的脱氮率为89.45%。低温作用下,主要以物理吸附为主,其作用力为范德华力;当温度达到一定程度时,两相体系中逐渐以化学作用为主,升高温度有利于提高反应速率常数 $k$ ,同时加快碱性氮分子的扩散运动,氮化物迅速被吸附形成难溶性缔合物,因此脱氮率增大;但当温度高于60℃时,脱氮率逐渐降低,这是由于化学吸附过程释放热量,体系内温度迅速上升,吸附平衡向脱附移动,因而导致脱氮率降低。综上所述,最理想的脱氮温度为60℃。

### 2.3.2 吸附反应时间对脱氮率的影响

以硅胶负载3种不同的杂多酸为吸附剂,在吸附温度为60℃、酸负载量为40%、剂油质量比为1:5时,考察吸附时间对脱氮率的影响,结果如图5所示。



1—硅胶负载40%磷钨酸;2—硅胶负载40%硅钨酸;  
3—硅胶负载40%磷钼酸

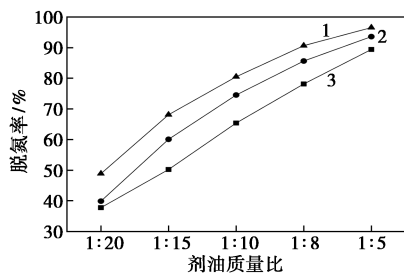
图5 吸附时间对脱氮率的影响

由图5中可以看出,随着吸附反应时间的变化,脱氮率先急剧上升后趋于平稳。不同负载型杂多酸

的脱氮率变化趋势大体一致,硅胶负载磷钨酸的效果较其他 2 种的好,与 3 种酸在不同负载量时的结果相一致。当吸附反应时间为 30 min 时,脱氮率最高。以硅胶负载 40% 磷钨酸为例,在最高点时的脱氮率为 96.53%。吸附反应初始阶段,油相中的溶质分子聚集在吸附剂表面,与活性分子发生碰撞,具有一定的能量后逐渐被吸附,润滑油基础油中的碱氮质量分数也随之降低。时间越长,碱氮分子与酸活性分子反应越充分,当进行到 30 min 时,脱氮率最高,此时两相体系内达到动态平衡,脱氮率变化不大,确定 30 min 为最适宜反应时间。

### 2.3.3 剂油质量比对脱氮率的影响

在硅胶负载 3 种不同杂多酸为吸附剂,在吸附温度为 60℃、酸负载量为 40%、吸附时间为 30 min 时,考察剂油质量比对脱氮率的影响,结果如图 6 所示。



1—硅胶负载 40% 磷钨酸; 2—硅胶负载 40% 硅钨酸;  
3—硅胶负载 40% 磷钼酸

图 6 剂油质量比对脱氮率的影响

由图 6 中可以看出,3 种不同吸附剂的曲线变化趋势基本相同,增大剂油质量比曲线呈上升趋势。当剂油质量比为 1:5 时,硅胶负载 40% 磷钨酸的油品脱氮率达到 96.53%;硅胶负载 40% 硅钨酸的油品脱氮率为 93.62%;硅胶负载 40% 磷钼酸的油品脱氮率为 89.45%。剂油质量比较小时,两相体系中的碱性氮分子竞争吸附于硅胶表面,但固体吸附剂不能提供足够多的酸活性分子与碱性氮分子反应,此时脱氮剂很快达到其饱和点,液相中只有少量氮化物被脱去,因而脱氮率很低。增大剂油质量比,吸附剂用量增大,吸附剂表面的吸附活性位点增多,油品中的碱性氮化物可被吸附剂大量地吸附,使脱氮率上升。固体吸附剂质量过大,两相体系内混合不均匀,会导致其表面的活性位点利用率降低,增大了经济成本。综合考虑,当选择剂油质量比为 1:5 时,3 种酸的脱氮率都达到 90% 左右,因此,适宜的剂油比为 1:5。

### 2.4 等温吸附模型

以硅胶负载 40% 磷钼酸为脱氮吸附剂,取

15.00 g 不同碱性氮质量分数的模拟油和 0.50 g 的吸附剂于干燥的锥形瓶内混合,在不同吸附温度下对不同碱性氮质量分数的模拟油进行脱氮实验,吸附时间为 45 min,剂油质量比为 1:5,对实验数据进行拟合得到曲线,根据不同吸附温度下溶质分子浓度与吸附量的数量关系,用 Langmuir、Freundlich 等温公式描述吸附过程,其拟合参数如表 2 所示。

表 2 Langmuir 方程和 Freundlich 方程拟合参数

温度/ ℃	Langmuir 拟合			Freundlich 拟合		
	$K_L$	$q_m$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
20	0.0041	10.01	0.9916	0.8552	2.901	0.9601
50	0.0129	10.40	0.9938	2.2425	4.435	0.8818
80	0.0046	11.62	0.9810	0.9103	2.856	0.8811

注: $K_f$  为 Freundlich 方程常数; $q_m$  为饱和吸附量( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ); $K_L$  为 Langmuir 方程常数。

由表 2 中可以看出,2 个方程得到的相关系数大小不同,3 个不同温度下的 Langmuir 方程系数均在 0.98 以上,而 Freundlich 方程得到的相关系数较小,都小于 0.96,说明负载型杂多酸与模拟油氮化物反应过程符合 Langmuir 吸附模型。

### 2.5 吸附动力学研究

取 0.50 g 的吸附剂和 15.00 g 碱性氮质量分数  $N_B$  为 1 364  $\mu\text{g}/\text{g}$  的模拟油放入干燥的锥形瓶内,在温度为 20、50、80℃ 下分别测得吸附时间为 5、10、15、30、45、60、70 min 下的平衡吸附量如表 3 所示。依据吸附反应速率的温度效应和浓度效应得到温度、溶质浓度与速率常数的数量关系,最后利用积分法求得反应级数和活化能,进一步确定吸附反应机理。

表 3 硅胶负载磷钼酸的动力学模型数据

时间/ min	20℃ 时吸附量/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	50℃ 时吸附量/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	80℃ 时吸附量/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
5	5.42	6.98	6.04
10	6.01	7.64	6.43
15	6.54	8.01	7.05
30	7.01	8.17	7.42
45	7.61	8.71	8.11
60	7.58	8.69	8.10
75	7.57	8.70	8.09

不同吸附时间下的吸附量如图 7 所示。由图 7 中可以看出,随着吸附时间的增长,20、50、80℃ 的吸附量曲线都呈上升趋势,上升到一定程度后趋于平稳。初级阶段,体系中酸活性分子与碱性氮分子开始发生反应,时间越长反应越充分,吸附剂的吸附量也随之增大;吸附时间大于 45 min 后,平衡吸附量变化不大,说明此时已经达到吸附平衡。一定吸附

时间内,50℃的平衡吸附量最大,说明50℃时的脱氮效果最好。

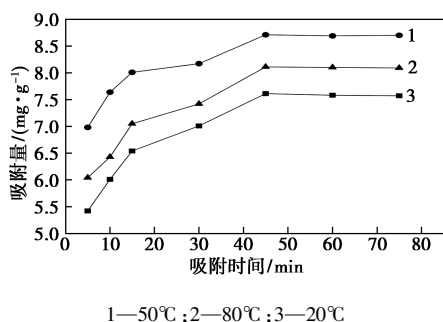


图7 不同吸附时间下的吸附量

一级动力学公式<sup>[24]</sup>:

$$\lg(q_e - q_t) = \lg q_e - k_1 t / 2.303 \quad (1)$$

二级动力学公式:

$$t/q_t = 1/k_2 q_e^2 + t/q_e \quad (2)$$

式中: $q_e$ 为平衡时刻吸附量,mg/g; $q_t$ 为 $t$ 时刻的吸附量,mg/g; $t$ 为时间,min; $k_1$ 为一级吸附速率常数, $\text{min}^{-1}$ ; $k_2$ 为二级吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$ 。

根据表3中溶质分子在硅胶负载杂多酸表面上的吸附数据,利用一级、二级动力学方程进行模拟。用 $\lg(q_e - q_t)$ 对 $t$ 和 $t/q_t$ 对 $t/q_e$ 进行模拟,结果如图8、图9所示。结果表明,二级动力学方程误差较

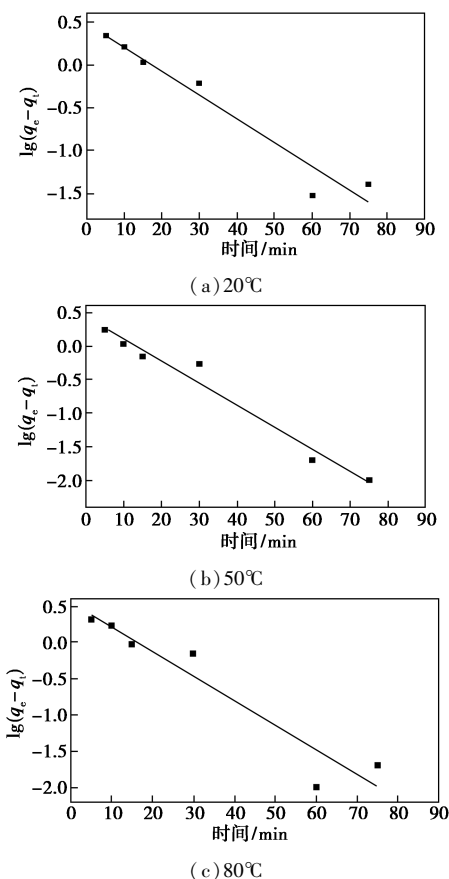


图8 拟一级反应方程

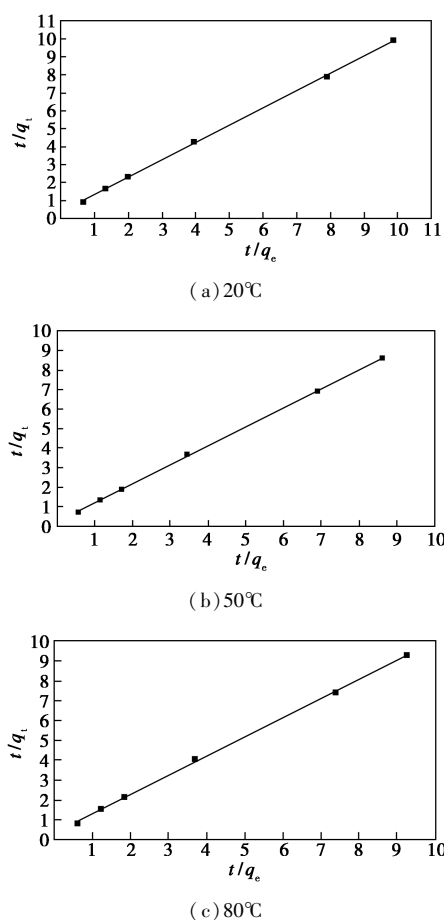


图9 拟二级反应方程

小,拟合效果较好。

根据拟合结果计算得到吸附速率常数及相关系数如表4所示。从表4中可以看出,在20、50、80℃吸附温度下,2个方程拟合得到的相关系数 $R^2$ 并不相同,二级方程的相关系数 $R^2$ 明显较大,都在0.99以上,一级方程得到的相关系数 $R^2$ 小于0.97,说明固液相体系中的溶质分子与酸活性组分的反应方程符合二级反应方程。从表4中还可以看出,2个方程的常数 $k_1$ 、 $k_2$ 在20、50、80℃温度下各不相同,在50℃下 $k$ 值最大, $k$ 值越大吸附反应速率越快。

表4 吸附速率常数及相关系数

温度/ ℃	一级反应动力学拟合		二级反应动力学拟合	
	$k_1$	$R^2$	$k_2$	$R^2$
20	0.0641	0.9359	0.0464	0.9996
50	0.0784	0.9662	0.0674	0.9997
80	0.0750	0.8907	0.0453	0.9993

### 3 结论

杂多酸负载于硅胶上增加了杂多酸的比表面

积,使吸附剂的酸活性位点数目增多,对大庆原油减二线油生产的润滑油基础油进行脱氮,脱氮效果明显,是一种高效脱氮剂。

(1)傅里叶红外光谱(FT-IR)对吸附剂的检测分析结果表明,负载后的杂多酸仍保持纯杂多酸的基本结构,具有明显的 Keggin 结构特征峰,表明硅胶已经成功负载了杂多酸。

(2) $N_2$  吸附-脱附(BET)法测定负载型杂多酸的比表面积及孔分布情况结果表明,负载后吸附-脱附等温线属于 IV 型且硅胶的孔结构没有被破坏,酸活性分子在孔道内排列有序,且单层分布于硅胶表面。

(3)本实验最佳工艺条件为:杂多酸负载量为 40%、剂油质量比为 1:5、吸附温度为 60℃、吸附时间为 30 min。硅胶负载磷钨酸的脱氮率最大,为 96.53%;硅胶负载硅钨酸的脱氮率次之,为 93.62%;硅胶负载磷钼酸的脱氮率最小,为 89.45%。

(4)动力学研究结果表明,硅胶负载杂多酸的脱氮反应等温吸附模型符合 Langmuir 吸附模型,硅胶负载杂多酸的脱氮反应方程符合二级反应方程,拟合的相关系数大于 0.98;该过程主要是化学吸附。

### 参考文献

- [1] 施洪香.浅析我国润滑油现状与发展趋势[J].精细与化学专用品,2017,25(3):1-9.
- [2] 吕春胜,屈政坤,李晶.高温润滑油基础油的研究进展[J].工业催化,2010,18(9):15-22.
- [3] 赵正华,王欣,卫持,等.国 VI 排放对内燃机油性能要求[J].润滑油,2020,35(6):60-64.
- [4] 刘飞磊,郭昌维.国六排放标准对润滑油行业的影响[J].润滑油,2020,35(1):46-49.
- [5] 杨俊杰,王雷,兰奕.中国基础油市场五个趋势[J].润滑油,2020,35(5):9-15.
- [6] 裴文军.润滑油基础油生产工艺的选择[J].炼油技术与工程,2012,42(7):25-29.
- [7] Zhang X X, Wang C C, Wu P, et al. A novel denitrifying phosphorus removal and partial nitrification, anammox (DPR-PNA) process for advanced nutrients removal from high-strength wastewater [J]. Chemosphere, 2021, 265: 129165-129173.
- [8] 洪新,李云赫,高畅,等.变色硅胶对模拟燃料中几种碱性氮化物的吸附行为研究[J].石油化工,2018,47(10):1110-1115.
- [9] Yuan C S, Wang B, Peng Y Z, et al. Simultaneous enhanced biological phosphorus removal and semi-nitrification (EBPR-SN) followed by anammox process treating municipal wastewater at seasonal temperatures: From summer to winter [J]. Sci Total Environ, 2021, 757: 144048-144056.
- [10] Zhou Z, Wang K C, Qiang J X, et al. Mainstream nitrogen separation and side-stream removal to reduce discharge and footprint of wastewater treatment plants [J]. Water Res, 2021, 188: 116527-116535.
- [11] Zhou C H, Bai J, Zhang Y, et al. Novel 3D Pd-Cu(OH)<sub>2</sub>/CF cathode for rapid reduction of nitrate-N and simultaneous total nitrogen removal from wastewater [J]. J Hazard Mater, 2021, 401: 123232-123241.
- [12] Goyal P, Purdue M J, Farooq S. Adsorption and diffusion of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> and their mixture on silica gel [J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58(42):19611-19622.
- [13] Grande C A, Morence D, Bouzga A M, et al. Silica gel as a selective adsorbent for biogas drying and upgrading [J]. Ind Eng Chem Res, 2020, 59(21):10142-10149.
- [14] Cai J, Yang T T, Yue C, et al. Preparation of silver-exchanged heteropolyacid catalyst and its application for biodiesel production [J]. Energy Sources, 2021, 43(1):96-106.
- [15] Xiao J, Wang Lu, Ran J R, et al. Quaternary ammonium functionalized polyacrylonitrile fiber supported phosphotungstic acid as efficient heterogeneous catalyst: Hydrophobic tuning of the catalytic microenvironment [J]. J Cle Pro, 2020, 274: 122473-122483.
- [16] Ribeiro M S P, Santos C D S, Vieira C G, et al. Catalytic transformations of (+)-aromadendrene: Functionalization and isomerization reactions in the presence of the heteropoly acid catalyst H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> [J]. Mol Cryst, 2020, 498: 111264-111272.
- [17] Ahmad E, Khan T S, Alam M I, et al. Understanding reaction kinetics, deprotonation and solvation of brønsted acidic protons in heteropolyacid catalyzed synthesis of biorenewable alkyl levulinates [J]. Chem Eng J, 2020, 400: 125916-125926.
- [18] Li S W, Gao R M, Zhang W, et al. Heteropolyacids supported on macroporous materials POM@MOF-199@LZSM-5: Highly catalytic performance in oxidative desulfurization of fuel oil with oxygen [J]. Fuel, 2018, 221: 1-11.
- [19] Choi A E S, Roces S, Dugos N, et al. Oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> of benzothiophene and dibenzothiophene over different polyoxometalate catalysts in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization [J]. Fuel, 2016, 180: 127-136.
- [20] Khan N A, Bhadra B N, Jhung S H. Heteropoly acid-loaded ionic liquid @ metal-organic frameworks: Effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel [J]. Chem Eng J, 2018, 334: 2215-2221.
- [21] He S J, Dai W X, Zhai S X, et al. Sulfonated poly(ether ether ketone) composite membranes based on amino-modified halloysite nanotubes that effectively immobilize phosphotungstic acid [J]. J Polym Sci, 2020, 58(18):2625-2633.
- [22] Duan Y J, Liu Z L, Zhao B, et al. Bowl-like carbon supported AuPd and phosphotungstic acid composite for electrooxidation of ethylene glycol and glycerol [J]. Inorg Chem Commun, 2020, 117: 107976-107986.
- [23] 聂娟娟,王可,李响敏,等.改性硅胶负载磷钨酸催化合成柠檬酸三丁酯[J].化学研究与应用,2012,24(12):1795-1799.
- [24] 王穆君,孙越,周玮,等.大孔树脂对水溶液中邻苯二甲酸的吸附行为及其热力学研究[J].离子交换与吸附,2004,20(6):533-540.
- [25] 孙敬军,高会娟,王雷,等.焦化蜡油中碱性氮化物的脱除[J].化学工程师,2013,27(8):45-47. ■