

Bi_2MoO_6 的制备及其在离子液体中深度氧化脱硫的应用

邢鹏飞¹, 李秀萍², 赵荣祥^{1*}

(1. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001;
2. 辽宁石油化工大学化学化工与环境学部化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:采用水热法合成了具有很好催化性能的 Bi_2MoO_6 催化剂, 并利用 XRD、FT-IR、SEM 和 EDS 等分析技术对其结构和形貌进行表征。以 Bi_2MoO_6 为催化剂, 1-丁基-3-甲基咪唑盐酸盐 ([BMIM]Cl) 离子液体为萃取剂, H_2O_2 为氧化剂氧化脱除模拟油中的二苯并噻吩 (DBT)。考察了反应温度、氧化剂、离子液体和催化剂使用量, 不同种类的含硫化合物以及催化剂稳定性等因素对脱硫效果的影响。在 $V(\text{oil}) = 5 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.2 \text{ mL}$, $V([\text{BMIM}]\text{Cl}) = 1.0 \text{ mL}$, $m(\text{Bi}_2\text{MoO}_6) = 0.02 \text{ g}$, $T = 60^\circ\text{C}$ 的最佳操作条件下, 模拟油中的 DBT 的脱除率可达到 94.58%。催化剂重复使用 5 次活性无明显下降。同时, 详细地研究了该催化氧化反应的反应机理。

关键词: Bi_2MoO_6 ; 离子液体; 二苯并噻吩; 氧化脱硫

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0081-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.02.018

Preparation of Bi_2MoO_6 catalyst and its application in the oxidation desulfurization of model oil

XING Peng-fei¹, LI Xiu-ping², ZHAO Rong-xiang^{1*}

(1. College of Petrochemical Engineering, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China; 2. College of Chemistry & Material Science Engineering, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: Bi_2MoO_6 nanoparticles with excellent catalytic activity have been successfully synthesized by a hydrothermal method. The structures of the catalyst Bi_2MoO_6 are characterized by XRD, FT-IR, SEM and EDS. In the experiment, Bi_2MoO_6 , H_2O_2 and 1-ethyl-3-methylimidazolium chlorate ([BMIM]Cl) are used as catalyst, oxidant agent and extractant, respectively. The effects of reactive temperature, the amount of H_2O_2 , ionic liquid, catalyst, different kinds of sulfur-containing compounds and the stability of catalyst on the desulfurization of model oil are studied. The removal rate of DBT in model oil could reach 94.58% under the following conditions: $V(\text{oil}) = 5 \text{ mL}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.2 \text{ mL}$, $V([\text{BMIM}]\text{Cl}) = 1.0 \text{ mL}$, $m(\text{Bi}_2\text{MoO}_6) = 0.02 \text{ g}$ and $T = 60^\circ\text{C}$. In addition, Bi_2MoO_6 could be recycled at least five times without any clearly decrease in catalytic activity. The reaction mechanism of the oxidation desulfurization has been investigated in detail.

Key words: Bi_2MoO_6 ; ionic liquid; dibenzothiophen; oxidative desulfurization

近几年, 汽柴油燃烧后排放的 SO_x 不仅对环境造成了严重的污染, 同时对人的身心健康也造成了严重的危害^[1]。面对急剧恶化的环境问题, 我国已经制定并开始实施最新的国 V 标准, 这给石油炼化企业在生产低硫燃料油和环保方面提出了巨大的挑战。

目前, 加氢脱硫技术是石油炼化企业中传统的脱硫方法, 但该方法对噻吩 (TH)、苯并噻吩 (BT) 和二苯并噻吩 (DBT) 等芳香类碳氢化合物的脱除效果并不明显。因此, 非加氢脱硫技术受到越来越多的关注, 如萃取脱硫^[2]、吸附脱硫^[3]和氧化脱硫^[4]等。其中, 氧化脱硫因具有反应条件温和, 不消耗氢气和

投资少等优点, 被人们普遍认为是一种最有希望替代加氢脱硫的方法^[5]。

在氧化脱硫过程中, 催化剂的性能是影响脱硫效果的关键因素之一。如 Zhu 等^[6]以 Na_2MoO_4 为催化剂, H_2O_2 为氧化剂, 1-丁基-3-甲基四氟硼酸盐为萃取剂, 在 70°C 下反应 3 h, 脱硫率达到 99.0%。但是, Na_2MoO_4 易溶于水, 这不仅给催化剂的回收利用带来了很大的困难, 同时也容易对油品造成交叉污染。因此, 难溶性固体催化剂受到越来越多的关注。

笔者以 Bi_2MoO_6 为催化剂, H_2O_2 为氧化剂, 1-丁基-3-甲基咪唑盐酸盐 ([BMIM]Cl) 离子液体为

萃取剂,对模拟油中的二苯并噻吩进行氧化脱除研究。考察了反应温度,过氧化氢、离子液体和催化剂的使用量,不同种类的含硫化合物以及催化剂稳定性对脱硫效果的影响,并对其反应机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

H₂O₂ (30%)、正辛烷、二苯并噻吩 (DBT, 98%)、苯并噻吩 (BT, 97%)、噻吩 (TH, 99.8%) 自阿拉丁试剂公司生产;1-丁基-3-甲基咪唑盐酸盐,上海成捷化学有限公司生产。

利用 WK-2D 型微库伦综合分析仪测定模拟油中的硫的质量分数;利用 D8 Advance Bruker 型 X 射线衍射仪 (XRD) 在 10 ~ 70° 扫描范围内测定样品的物相;利用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 AVATAR 370 型红外光谱仪对 Bi₂MoO₆ 样品及矾类化合物进行红外光谱分析, KBr 压片;利用 AMRAY 1840 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 表征催化剂的表面形貌等。

1.2 Bi₂MoO₆ 的制备

分别称取 4.850 7 g Bi(NO₃)₃·5H₂O 和 0.882 6 g (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, 溶于 80 mL 的蒸馏水中, 搅拌至完全溶解, 然后转移到 80 mL 的水热反应釜中, 在 160℃ 下反应 8 h, 冷却至室温, 离心分离, 分别使

用去离子水和无水乙醇洗涤沉淀 3 次, 然后在 80℃ 的鼓风干燥箱中烘干, 得到 Bi₂MoO₆ 固体催化剂。

1.3 催化剂的氧化脱硫性能

分别称取一定量的二苯并噻吩 (DBT) 溶于正辛烷中, 配制硫质量分数为 500 μg/g 的模拟油。具体的氧化脱硫过程: 根据实验要求, 在装备冷凝装置的三角瓶中依次加入相应量的模拟油、Bi₂MoO₆、[BMIM]Cl 和 H₂O₂, 在设定温度下搅拌反应, 每反应 20 min 后, 静止, 冷却, 吸取少量上层油相溶液, 利用 WK-2D 型微库伦综合分析仪测定模拟油中的硫的质量分数, 并计算脱硫率 η :

$$\eta = [(\omega_0 - \omega_1) / \omega_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, ω_0 和 ω_1 分别为反应前后模拟油中的总硫质量分数, μg/g。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 表征

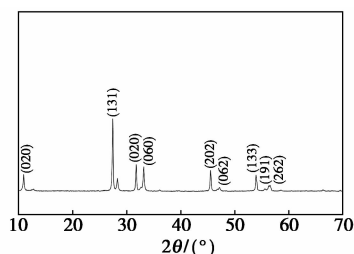
Bi₂MoO₆ 的 X 射线衍射谱图如图 1 所示。通过与标准 Bi₂MoO₆ 的特征衍射峰对比, 样品的所有特征衍射峰都归属于标准图中斜方晶系 γ -Bi₂MoO₆ (PDF 77-1246)^[7]; 从图 1 中可知, 制得的样品纯度较高; 样品衍射峰峰强度比较大, 峰形窄且尖锐, 表明产物的结晶度很高, 晶型发育比较完整。

(上接第 80 页)

- [2] Ping W, Guohua T B, Haizhuo Y, *et al.* Synthesis of a novel organic-inorganic hybrid mesoporous silica and its flame retardancy application in PC/ABS[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98:1022 - 1029.
- [3] Sinuo Y, Gaopeng L, Yuan L, *et al.* Synergism of polysiloxane and zinc borate flame retardant polycarbonate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98:2795 - 2800.
- [4] Akio N, Toshitaka K. Flame retardancy of polycarbonate-polydimethylsiloxane block copolymer/silica nanocomposites[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101:3862 - 3868.
- [5] 钟艳莉, 张旋, 张洪峰. 聚碳酸酯耐磨涂层应用技术[J]. *现代涂料与涂装*, 2012, 15(6):9 - 13.
- [6] 刘仲阳, 陈子辉, 李晓宁. 聚碳酸酯表面有机硅耐磨加硬涂层的增韧研究[J]. *有机硅材料*, 2015, 29(3):179 - 184.
- [7] 刘仲阳. 聚碳酸酯表面有机硅耐磨涂层附着力的影响因素分析[J]. *涂料技术与文摘*, 2016, 37(2):14 - 17.
- [8] 欧文, 周如东, 王李军, 等. 聚碳酸酯材料表面防护涂层的制备及其性能研究[J]. *上海涂料*, 2014, 52(11):1 - 6.
- [9] 陈子辉. 聚碳酸酯用高性能无底涂有机硅耐磨加硬涂层的制备

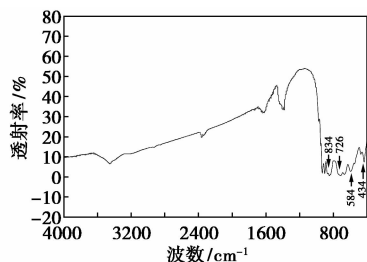
[J]. *涂料工业*, 2015, 45(11):1 - 7.

- [10] 何子博, 苏葆辉, 冉均国, 等. 树脂镜片抗磨加硬膜层的研究进展[J]. *材料导报*, 2005, 19(7):41 - 44.
- [11] 邓稳, 王庭慰. 有机硅增硬涂层的制备以及固化分析[J]. *涂料工业*, 2008, 38(8):34 - 36.
- [12] 陈宇宏, 柳衍翔, 詹茂盛. 正硅酸乙酯为无机组分前驱体的聚碳酸酯耐磨涂层[J]. *功能材料*, 2012, 8(43):1084 - 1088.
- [13] 邵月刚, 詹学贵, 姜承永, 等. 有机硅硬质涂层的制备[J]. *有机硅材料*, 2004, 18(3):16 - 19.
- [14] Liu Z, Chen S, Zhang J. Photodegradation of ethylene-octene copolymers with different octene contents[J]. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(11):1961 - 1972.
- [15] 熊联明, 向顺成, 舒宽金. 有机硅耐磨涂料改性的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2013, 41(9):22 - 23.
- [16] Azam Rahimi, Parvin Shokrolahi. Application of inorganic polymeric materials I. Polysiloxanes [J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001(3):843 - 847.
- [17] Lee M S, Jo N J. Coating of methyltriethoxysilane-modified colloidal silica on polymer substrates for abrasion resistant [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2002, 24:175 - 180. ■

图1 Bi_2MoO_6 的 XRD 谱图

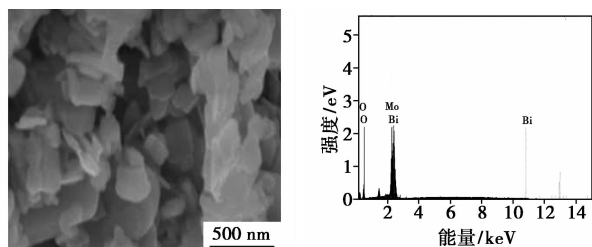
2.1.2 Bi_2MoO_6 的红外谱图

Bi_2MoO_6 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图 2 可知,在 434 cm^{-1} 的特征吸收峰是由于 Bi—O 拉伸振动产生; 584 cm^{-1} 和 726 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别是由于 MoO_6 的弯曲振动和不对称拉伸振动产生; 834 cm^{-1} 处的特征吸收峰是由于 MoO_6 的不对称振动和顶端氧原子的振动产生^[8]。该结果和 XRD 表征相一致。

图2 Bi_2MoO_6 的 IR 光谱

2.1.3 Bi_2MoO_6 的 SEM 谱图和 EDS 谱图

催化剂 Bi_2MoO_6 的 SEM 照片如图 3(a) 所示。从图 3(a) 中可以看出, Bi_2MoO_6 的形貌为大小不一的纳米片, 并且在纳米片之间形成了很好的孔道结构, 这种疏松的结构为氧化脱硫提供更多的反应活性位。同时, 孔道的出现表明该催化剂也具有很好的吸附能力, 这对于氧化脱硫是有利的。 Bi_2MoO_6 的 EDS 光谱图 3(b) 所示, 从图 3(b) 可知, 产物的元素包括 Bi、Mo 和 O。



(a) SEM

(b) EDS

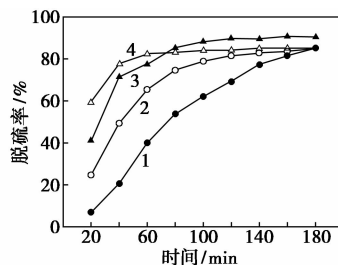
图3 Bi_2MoO_6 的 SEM 光谱和 EDS 光谱

2.2 氧化脱硫反应条件的优化

2.2.1 反应温度对脱硫率的影响

反应温度是影响氧化脱硫效率的重要因素, 该

体系在不同反应温度下随反应时间变化的脱硫率如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 当反应温度低于 60°C 时, 随反应温度的升高, 脱硫率从 85.19% 升至 94.58%。这是因为在低于 60°C 时体系中不能充分激活催化剂的催化活性, 导致催化剂的反应活性比较低, 因此其与氧化剂有效碰撞的几率比较小; 随着反应温度的升高, 离子液体的黏度下降, 传质阻力降低, 有利于萃取和氧化反应的顺利进行^[9]。当温度升至 70°C 时, 脱硫率开始下降。这是因为更高的反应温度使 H_2O_2 的分解加快^[10]。因此, 最佳的反应温度为 60°C 。

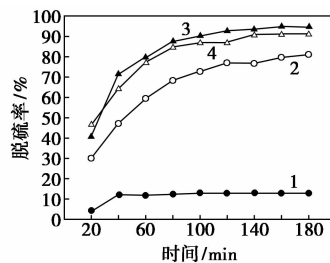
1— 40°C ; 2— 50°C ; 3— 60°C ; 4— 70°C

注: $V(\text{DBT, oil}) = 5\text{ mL}$, $w(\text{DBT}) = 500\text{ }\mu\text{g/g}$, $V(\text{ILs}) = 1.0\text{ mL}$, $m(\text{催化剂}) = 0.02\text{ g}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.2\text{ mL}$ 。

图4 反应温度对氧化脱硫的影响

2.2.2 H_2O_2 用量对脱硫率的影响

H_2O_2 是氧化脱硫反应的重要组成部分, 其可以将二苯并噻吩化合物氧化为相应的砜类化合物进而被萃取去除, 因此, H_2O_2 用量对该体系的脱硫率至关重要。氧化剂用量对氧化脱硫效果的影响如图 5 所示。从图 5 中可知, 当不使用 H_2O_2 即体系仅通过离子液体萃取和催化剂吸附脱硫时, 反应 180 min 后, 脱硫率仅为 12.88%; 随着 H_2O_2 用量的增加, 脱硫率也呈现出逐渐升高的趋势。当 H_2O_2 的用量增至 0.2 mL 时, 脱硫率达到 94.58%。这是因为 H_2O_2 在该体系中同时存在氧化脱硫反应和自身的分解反



1—0 mL; 2—0.1 mL; 3—0.2 mL; 4—0.3 mL

注: $V(\text{DBT, oil}) = 5\text{ mL}$, $w(\text{DBT}) = 500\text{ }\mu\text{g/g}$, $V(\text{ILs}) = 1.0\text{ mL}$, $m(\text{催化剂}) = 0.02\text{ g}$, $T = 60^\circ\text{C}$ 。

图5 氧化剂用量对氧化脱硫效果的影响

应,因此要达到较高的脱硫率需要更多的 H_2O_2 ^[11]。但是加入 0.3 mL 的 H_2O_2 ,脱硫率开始下降。这是因为随着 H_2O_2 用量的增加,体系中会生成较多的水,使得催化氧化效率降低^[12]。因此, H_2O_2 最佳用量为 0.2 mL。

2.2.3 离子液体加入量对脱硫效果的影响

离子液体用量对氧化脱硫效果的影响如表 1 所示。从表 1 可知,当不加离子液体时,体系主要通过催化剂吸附脱硫,反应 180 min 后,脱硫率仅为 0.38%。当离子液体的用量增至 1.0 mL 时,脱硫率快速地增至 94.58%。这是因为随着离子液体用量的增加,离子液体相能更好地从模拟油中萃取 DBT,使更多的 DBT 包含在催化氧化反应中,从而提高氧化脱硫反应效率^[13]。当离子液体继续增至 1.5 mL 时,脱硫率基本上不再变化。考虑到离子液体的成本等相关问题,离子液体的最佳用量为 1.0 mL。

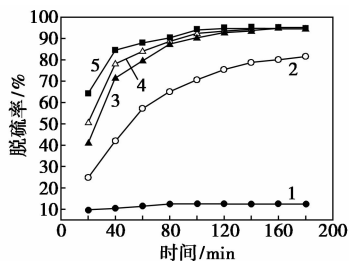
表 1 萃取剂加入量对脱硫率的影响

离子液体加入量/mL	0	0.5	1.0	1.5
脱硫率/%	0.38	71.15	94.58	95.00

注: $V(\text{DBT, oil}) = 5 \text{ mL}$, $w(\text{DBT}) = 500 \text{ } \mu\text{g/g}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.2 \text{ mL}$, $m(\text{催化剂}) = 0.02 \text{ g}$, $T = 60^\circ\text{C}$ 。

2.2.4 催化剂用量对脱硫效果的影响

催化剂用量对脱硫效果的影响如图 6 所示。从图 6 可知,随着催化剂用量的增多,脱硫率不断升高。不加催化剂时,该体系反应 180 min 后,脱硫率仅为 12.41%;催化剂增至 0.02 g,脱硫率显著地升高至 94.58%;增加催化剂用量到 0.03~0.04 g 时,脱硫率基本上不再变化。这是因为随着 Bi_2MoO_6 用量的不断增加,催化剂氧化活性位也相应地增多,有利于使更多的二苯并噻吩等含硫化合物转化为相应的砜类化合物,所以脱硫率逐渐地提高^[14]。但反应



1—0.0 g; 2—0.01 g; 3—0.02 g; 4—0.03 g; 5—0.04 g

注: $V(\text{DBT, oil}) = 5 \text{ mL}$, $w(\text{DBT}) = 500 \text{ } \mu\text{g/g}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) =$

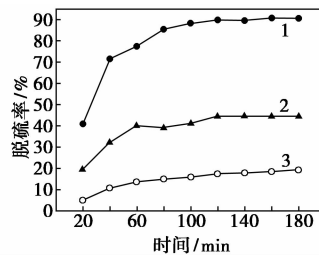
0.2 mL, $V(\text{ILs}) = 1.0 \text{ mL}$, $T = 60^\circ\text{C}$ 。

图 6 催化剂用量对氧化脱硫效果的影响

中的 H_2O_2 用量是一定的,当 Bi_2MoO_6 用量增加到一定值后,脱硫率基本上不再升高。因此, Bi_2MoO_6 的最佳用量为 0.02 g。

2.2.5 不同含硫化合物对脱硫效果的影响

在该体系中, DBT、BT 和 TH 3 种含硫化合物对氧化脱硫效果的影响如图 7 所示。从图 7 中可知,在 60°C 下反应 180 min 后,3 种有机硫化合物在相同的反应条件下脱硫顺序及脱硫率为: DBT (94.58%) > BT (44.61%) > TH (19.44%),这主要是由 3 种含硫化合物的硫原子的电子密度不同造成的^[15]。一般来说,含硫化合物中硫原子的电子密度越低,相应的硫化合物越难被脱除。按照文献[16]中记载,DBT、BT 和 TH 的硫原子的电子密度分别为 5.785、5.739 和 5.696。因此,在该体系中 DBT 最容易除去,BT 次之,TH 最难脱除。



1—DBT; 2—BT; 3—TH

注: $V(\text{Oil}) = 5 \text{ mL}$, $w(\text{DBT}) = 500 \text{ } \mu\text{g/g}$, $w(\text{BT}) = 500 \text{ } \mu\text{g/g}$, $w(\text{TH}) = 500 \text{ } \mu\text{g/g}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.2 \text{ mL}$, $m(\text{催化剂}) = 0.02 \text{ g}$, $V(\text{ILs}) = 1.0 \text{ mL}$, $T = 60^\circ\text{C}$ 。

图 7 不同含硫化合物对氧化脱硫的影响

2.2.6 催化剂的循环使用性能

催化剂的重复使用性能如表 2 所示。反应结束以后,用倾倒法分离出下层离子液体,并加入一定量的去离子水稀释离子液体,然后用离心机分离出固相催化剂,将回收的催化剂置于 100°C 的烘箱中干燥。然后用回收的催化剂、新鲜的离子液体、 H_2O_2 和模拟油进行氧化脱硫实验,结果如表 2 所示。催化剂重复使用 5 次后,脱硫率仅降至 90.10%,这主要是由于砜类等含硫化合物在催化剂表面的积累以及催化剂活性组分的损失造成的^[17]。结果表明 Bi_2MoO_6 的活性比较稳定。

表 2 Bi_2MoO_6 的循环使用性能

循环使用次数	1	2	3	4	5
脱硫率/%	94.58	92.69	91.76	91.02	90.10

注: $V(\text{DBT, oil}) = 5 \text{ mL}$, $w(\text{DBT}) = 500 \text{ } \mu\text{g/g}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.2 \text{ mL}$, $m(\text{催化剂}) = 0.02 \text{ g}$, $V(\text{ILs}) = 1.0 \text{ mL}$, $T = 60^\circ\text{C}$ 。

2.2.7 Bi_2MoO_6 催化氧化反应机理

Bi_2MoO_6 催化氧化脱硫机理如图 8 所示。从图

8 中可知,由 Bi_2MoO_6 、 H_2O_2 和 1-丁基-3-甲基咪唑盐酸盐构成的离子液体相与含有硫化物的模拟油相形成明显地两相系统。由于 [BMIM]Cl 具有极强的萃取性能,能够很好地将模拟油中的二苯并噻吩萃取到离子液体中去,进而在 Bi_2MoO_6 的作用下被钼酸盐的过氧化物氧化为相应的砜类化合物^[18-21]。由于砜类化合物极性更强而更容易保留在离子液体中,因此达到深度脱硫的目的。具体氧化脱硫过程如图 8 所示。

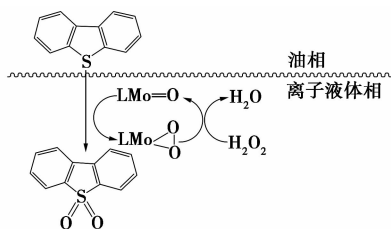


图 8 Bi_2MoO_6 催化氧化脱硫反应机理

3 结论

采用水热法成功地合成了具有优良催化性能的 Bi_2MoO_6 催化剂,并用 XRD、FT-IR、SEM 和 EDS 等分析技术对其结构和形貌进行表征。实验中以 Bi_2MoO_6 为催化剂,[BMIM]Cl 离子液体为萃取剂, H_2O_2 为氧化剂,研究了该体系的氧化脱除模拟油中的二苯并噻吩 (DBT) 的性能。实验结果表明: $V(\text{DBT}, \text{oil}) = 5 \text{ mL}$, $w(\text{DBT}) = 500 \mu\text{g/g}$, $V(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.2 \text{ mL}$, $m(\text{Bi}_2\text{MoO}_6) = 0.02 \text{ g}$, $V([\text{BMIM}]\text{Cl}) = 1.0 \text{ mL}$, $T = 60^\circ\text{C}$ 的最佳反应条件下, DBT 的脱除率达到了 94.58%。同时,实验结果表明,模拟油中的 DBT 最容易脱除, BT 次之, TH 最难脱除。该催化剂活性稳定性能很好,重复使用 5 次脱硫效率仅从 94.58% 略微降至 90.10%,表明该催化剂具有很好的催化稳定性。

参考文献

[1] Gao H, Li Y, Wu Y, *et al.* Extractive desulfurization of fuel using 3-methylpyridinium-based ionic liquids [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(5): 2690 - 2694.

[2] Zhang C, Pan X, Wang F, *et al.* Extraction-oxidation desulfurization by pyridinium-based task-specific ionic liquids [J]. *Fuel*, 2012, 102: 580 - 584.

[3] Baeza P, Aguila G, Vargas G, *et al.* Adsorption of thiophene and dibenzothiophene on highly dispersed Cu/ZrO₂ adsorbents [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 111: 133 - 140.

[4] Zhao D, Wang J, Zhou E. Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Brønsted acid room temperature ionic liquid in the presence

of H_2O_2 [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(11): 1219 - 1222.

[5] Cedeño-Caero L, Alvarez-Amparan M A. Performance of molybdenum oxide in spent hydrodesulfurization catalysts applied on the oxidative desulfurization process of dibenzothiophene compounds [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2014, 113(1): 115 - 131.

[6] Zhu W, Li H, Jiang X, *et al.* Commercially available molybdenic compound-catalyzed ultra-deep desulfurization of fuels in ionic liquids [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(6): 641 - 646.

[7] 王敏, 杨长秀, 郑浩岩, 等. 反应温度对钼酸盐粉体形貌和可见光催化性能的影响 [J]. *硅酸盐学报*, 2015, 43(11): 1643 - 1649.

[8] Di J, Xia J, Ji M, *et al.* The synergistic role of carbon quantum dots for the improved photocatalytic performance of Bi_2MoO_6 [J]. *Nanoscale*, 2015, 7(26): 11433 - 11443.

[9] 于凤丽, 王睿. 有机-无机杂多酸相转移催化氧化脱硫性能研究 [J]. *化学学报*, 2013, 72(1): 105 - 113.

[10] Dai B. Heterogenization of homogenous oxidative desulfurization reaction on graphene-like boron nitride with a peroxomolybdate ionic liquid [J]. *Rsc Advances*, 2015, 6(1): 140 - 147.

[11] Luis C, Jorge N, Aida G. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part II. Effect of oxidant and nitrogen compounds on extraction-oxidation process [J]. *Catalysis Today*, 2006, 116: 562 - 568.

[12] Duarte F A, Mello P A, Bizzi C A, *et al.* Sulfur removal from hydro-treated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process [J]. *Fuel*, 2011, 90(6): 2158 - 2164.

[13] Duarte F A, Mello P A, Bizzi C A, *et al.* Sulfur removal from hydro-treated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process [J]. *Fuel*, 2011, 90(6): 2158 - 2164.

[14] 李宇慧, 冯丽娟, 王景刚, 等. $\text{MoO}_3/\text{介孔 Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化脱除模拟油中的硫 [J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(3): 778 - 782.

[15] Liu D, Gui J, Liu D, *et al.* Deep oxidative desulfurization of real diesel catalyzed by Na_2WO_4 in ionic liquid [J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2013, 35(1): 1 - 8.

[16] Otsuki S, Nonaka T, Takashima N, *et al.* Oxidative desulfurization of light gas oil and vacuum gas oil by oxidation and solvent extraction [J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(6): 1232 - 1239.

[17] 李佳慧, 胡嘉, 赵荣祥, 等. 氨基酸功能化磷酸盐的制备及其催化氧化脱硫性能 [J]. *燃料化学学报*, 2014, 42(11): 1394 - 1399.

[18] Ashrafi F, Khodadadi A A, Afsharpour M, *et al.* Kinetic study of 2-propranol oxidation by using of nano catalysts MoO_3 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Advances in Applied Science Research*, 2011, 2(3): 384 - 395.

[19] Zhu W, Li H, Xue J, *et al.* Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids [J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 2514 - 2516.

[20] Li C, Jiang Z, Gao J, *et al.* Ultra-deep desulfurization of diesel: Oxidation with a recoverable catalyst assembled in emulsion [J]. *Chemistry*, 2004, 10(9): 2277 - 2280.

[21] 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. ■