

H₃PW₁₂O₄₀@C 的制备和 氧化脱除模拟油中硫化物

毛春峰¹, 李秀萍², 赵荣祥^{1*}, 王晓理³

- (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;
3. 抚顺石化公司研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以磷钨酸和蔗糖为原料, 利用水热法制备了 H₃PW₁₂O₄₀@C。采用 XRD、SEM、FT-IR 对其结构进行表征。以 H₃PW₁₂O₄₀@C 为催化剂, 过氧化氢为氧化剂, 1-丁基-3-甲基咪唑氟硼酸盐([Bmim]BF₄) 离子液体为萃取剂氧化脱除模拟油中的二苯并噻吩。对氧化脱硫体系进行了优化, 结果表明, 在模拟油为 5.0 mL, n(H₂O₂)/n(S) 为 8, 催化剂质量为 0.04 g, 离子液体用量为 1.50 mL, 反应温度为 60℃, 反应时间为 180 min 的最优条件下, 二苯并噻吩的脱除率达到 81.3%。同时, 考察了催化剂的循环使用性能并对氧化脱硫机理进行研究。

关键词: 磷钨酸; 脱硫; 模拟油; 蔗糖

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)01-0123-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.029

Preparation of H₃PW₁₂O₄₀@C and its application in oxidative desulfurization of model oil

MAO Chun-feng¹, LI Xiu-ping², ZHAO Rong-xiang^{1*}, WANG Xiao-li³

- (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; 3. Fushun Petrochemical Company Research Institute, Fushun 113001, China)

Abstract: H₃PW₁₂O₄₀@C is prepared by hydrothermal synthesis using the phosphotungstic acid and sucrose as raw materials. The structure of the catalyst is characterized by XRD, SEM and FT-IR. The removal of dibenzothiophene (DBT) in model oil is studied using H₃PW₁₂O₄₀@C as catalysts, hydrogen peroxide as oxidant and 1-butyl-3-methylimidazole fluoboric acid salt ionic liquid(IL) as the extractant. The oxidative desulfurization system is optimized. The optimal reaction conditions are 5 mL of model oil, 8 of n(H₂O₂)/n(S), 0.04 g of H₃PW₁₂O₄₀@C, 1.5 mL of IL, 60℃ of reaction temperature and 180 minutes of reaction time. The removal of dibenzothiophene is 81.3%. Meanwhile, catalyst recycling and the mechanism of desulfurization are investigated. The catalyst activity is slightly reduced after 5 cycles.

Key words: phosphotungstic acid; desulfurization; model oil; sucrose

近年来, 汽、柴油中硫化物燃烧造成的环境污染日趋严重^[1]。因此, 燃料油深度脱硫已成为全球亟待解决的问题。目前, 加氢脱硫技术是各国清洁燃料生产的主要工艺, 其技术较为成熟, 但是加氢脱硫存在运营成本高、条件苛刻等缺点^[2]。油品的非加氢脱硫技术越来越获得人们的重视并得到了较大的发展, 包括萃取脱硫、氧化脱硫、络合脱硫等^[3]。其中氧化脱硫拥有操作条件温和, 硫化物选择性高, 脱硫效率高等优点而成为学术界研究的热点。氧化脱硫体系中氧化剂的选择至关重要^[4], 包括 NO₂、H₂O₂、分子氧化物和固体氧化替代物等均被考察过。但是在所有这些氧化剂中, H₂O₂ 最多地被使用, 因为其副产物是水, 是绿色的氧化剂。

磷钨酸经常被固载在不溶性的固体上, 如

SiO₂^[5]、Al₂O₃^[6] 和活性炭^[7] 等。然而上述催化剂的制备过程往往较为复杂, 且反应条件较为苛刻。笔者以绿色环保的蔗糖为碳源, 通过磷钨酸与蔗糖在较低的水热条件下一步法合成 H₃PW₁₂O₄₀@C, 将其应用到油品的氧化脱硫中。以 H₃PW₁₂O₄₀@C 为催化剂, 以 H₂O₂ 为氧化剂, 以 [Bmim]BF₄ 离子液体为萃取剂, 其可将模拟油中的二苯并噻吩萃取到离子液体相中, 然后利用 H₂O₂ 将二苯并噻吩氧化成二苯并噻吩砜进而实现氧化脱硫。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

H₂O₂ (质量分数为 30%)、四氯化碳、正辛烷, 国药集团试剂有限公司生产; 二苯并噻吩 (98%)、

苯并噻吩(97%)、噻吩(99.8%),阿拉丁试剂公司生产;蔗糖,天津市大茂化学试剂厂生产;磷钨酸,分析纯,中国菱湖化工试剂厂生产;[Bmim]BF₄,上海成捷化学有限公司生产。D8 Advance Bruker 型 X 射线衍射仪;NEXUS670 型红外光谱仪(Nicolet 公司);扫描电子显微镜(JSM-6610LV);WK-2D 型微库仑综合分析仪,江苏江分电分析仪器有限公司生产。

1.2 H₃PW₁₂O₄₀@C 催化剂制备

取 4 g 蔗糖、0.4 g 磷钨酸于 80 mL 的去离子水中溶解。将溶液加入到水热釜中于 170℃ 的温度下反应 8 h,离心得到黑色沉淀物。将沉淀于 70℃ 下干燥 5 h 即得产品 10% -H₃PW₁₂O₄₀@C。5% -H₃PW₁₂O₄₀@C、15% -H₃PW₁₂O₄₀@C 催化剂合成过程同上。作为对比,碳球的合成参照以上步骤,只是不加磷钨酸。

1.3 H₃PW₁₂O₄₀@C 催化剂氧化脱硫

称取 1.437 g 二苯并噻吩溶解在 500 mL 正辛烷中,配成硫质量浓度为 500 mg/L 的模拟油。称取 5.0 mL 模拟油、一定量的催化剂和 [Bmim]BF₄ 并置于带有回流装置的三角瓶中,加入一定量的双氧水。在一定的温度下搅拌一段时间后停止搅拌,吸取上层油相,用 WK-2D 微库仑综合分析仪测定硫质量浓度,计算脱硫率:

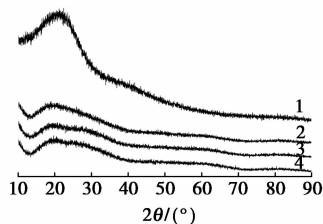
$$\eta = [(a - b) / a] \times 100\% \quad (1)$$

式中: a 为反应前油品中的硫质量浓度; b 为反应后油品中的硫质量浓度; η 为油品中硫化物的脱硫率。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱

样品的 XRD 分析图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,C 的峰形较宽,这是由于碳球中存在大量的无序结构碳和不定型碳。负载磷钨酸后,样品的 XRD 图谱未发现磷钨酸的衍射峰,表明 H₃PW₁₂O₄₀ 在碳球载体上分散较好。相比于纯 C 的衍射峰,H₃PW₁₂O₄₀@C 的峰强度均有所下降。

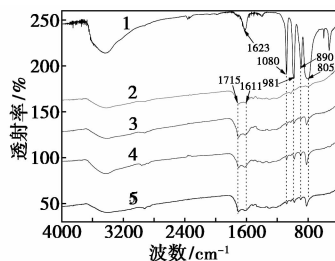


1—C;2—5% -H₃PW₁₂O₄₀@C;3—10% -H₃PW₁₂O₄₀@C;
4—15% -H₃PW₁₂O₄₀@C

图 1 样品的 XRD 分析图

2.2 红外表征

样品的红外谱图如图 2 所示。从图 2 中谱线 1 可以看出,在 1 080、981、890 cm⁻¹ 和 805 cm⁻¹ 处存在明显的磷钨酸特征峰,分别对应磷钨酸的 P—O、W=O₁、W—Oc—W、W—Oe—W 的伸缩振动^[8]。由图 2 中谱线 2 可以看出,1 715 cm⁻¹ 和 1 611 cm⁻¹ 处的特征峰分别对应于 C=O 和 C=C 的振动。另外在 1 000 ~ 1 300 cm⁻¹ 范围内的峰对应于 C—OH 拉伸振动和 OH 的弯曲振动,上述峰位与文献[9]中的报道一致。从图 2 中谱线 3 ~ 谱线 5 可以看出,1 080、981、890 cm⁻¹ 和 805 cm⁻¹ 处存在明显的磷钨酸特征峰。由此可以证实磷钨酸已经负载在碳球上,并且 Keggin 结构并没有损坏。



1—H₃PW₁₂O₄₀;2—C;3—5% -H₃PW₁₂O₄₀@C;
4—10% -H₃PW₁₂O₄₀@C;5—15% -H₃PW₁₂O₄₀@C

图 2 样品的红外谱图

2.3 SEM 表征

样品的 SEM 照片如图 3 所示。

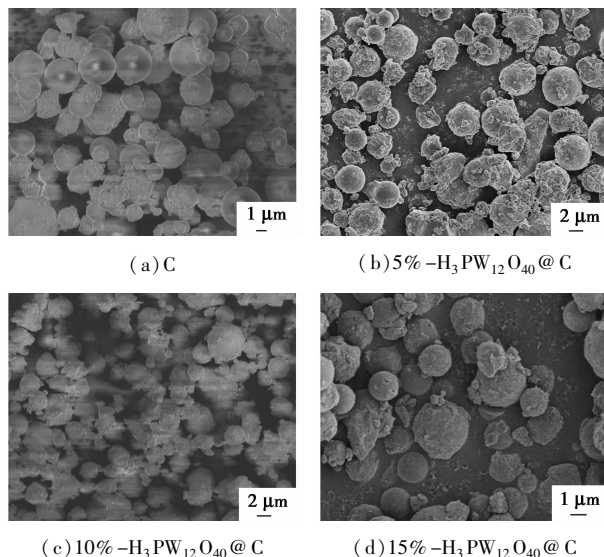


图 3 样品的 SEM 照片

从图 3(a) 可以看出,由蔗糖水热法直接制备的碳的形貌为球型,直径在 1 ~ 3 μm 之间。从图 3(b) ~ 图 3(d) 可以看出,在负载磷钨酸以后,其形貌仍然保持了球形,但是随着磷钨酸负载量的增加,其表面

存在不规则的粒状物,球状结构的直径变大。

2.4 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@C$ 的氧化脱硫性能

2.4.1 不同脱硫体系对脱硫率的影响

不同脱硫体系对脱硫率的影响如表1所示。

表1 不同脱硫体系对脱硫率的影响

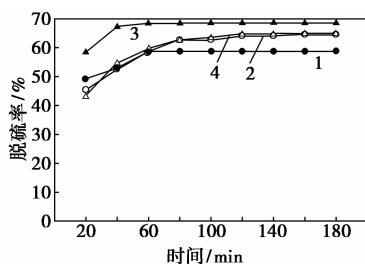
序号	脱硫系统	脱硫率/%
1	C	4.2
2	IL	30.1
3	C + IL + H_2O_2	48.3
4	$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.1
5	10% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@C + \text{IL} + \text{H}_2\text{O}_2$	79.1

反应条件:模拟油为 5.0 mL, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 8$, C 或 10% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@C$ 的质量为 0.04 g, IL 的用量为 1.0 mL, 60℃, 180 min。

由表1可以看出,在180 min时,碳球的物理吸附脱硫率仅能达到4.2%,离子液体萃取脱硫率为30.1%,吸附萃取组合脱硫率为48.3%,当不加离子液体和C球仅加入磷钨酸和双氧水时,脱硫率仅为2.1%,而当以10%的磷钨酸负载碳球作为催化剂时其脱硫率高达79.1%。由此可知,将磷钨酸负载到碳球上并以离子液体为萃取剂氧化脱硫效果得到了较大的提升。

2.4.2 磷钨酸负载量对脱硫率的影响

单纯的碳球和磷钨酸的负载量分别为5%、10%和15%的催化剂的氧化脱硫效果如图4所示。从图4中可以看出,以单纯的碳球为催化剂时,体系的脱硫率为58.7%。此时,体系中无活性组分磷钨酸,硫的脱除源于离子液体的萃取和C球的吸附作用;当磷钨酸的负载量为5%时,相比于C球,体系的脱硫率上升到64.5%;当磷钨酸的负载量为10%时,体系的脱硫率上升到68.5%;继续增加磷钨酸的负载量到15%,体系的脱硫率开始下降。这种现象可以



1—C; 2—5% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@C$; 3—10% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@C$;
4—15% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@C$

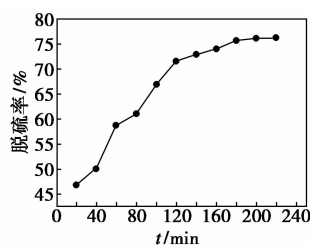
反应条件:模拟油为 5.0 mL, 催化剂质量为 0.02 g, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 8$, IL 的用量为 1.0 mL, 70℃。

图4 磷钨酸含量对脱硫率的影响

解释为磷钨酸的负载量较低时,活性位不足,因此脱硫效果较差。但是磷钨酸的负载量过高也可能造成活性组分在催化剂载体上的聚结影响其分散度^[10]。根据以上的实验结果,选择10% $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}@C$ 作为最佳的催化剂。

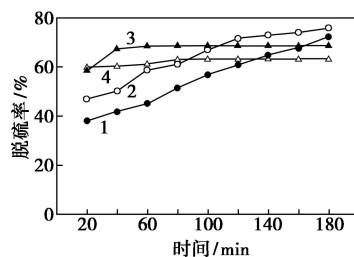
2.4.3 反应时间和反应温度对脱硫率的影响

反应时间对脱硫率的影响如图5所示。由图5中可以看出,随着反应时间的增加脱硫率明显上升,但是180 min后脱硫率上升不再明显,因此,反应时间确定为180 min。同样,反应温度对脱硫率的影响如图6所示。从图6中可以看出,反应温度从50℃升高到60℃,脱硫率从72.3%上升到75.7%;继续升高温度到70℃和80℃时,体系的脱硫率下降到68.6%和63.3%。对于氧化脱硫体系,较高的温度是有利的,但是,过高的温度也会促进双氧水的分解,降低其氧化性能,进而使脱硫效果变差^[11]。因此,体系的最佳温度选为60℃。



反应条件:模拟油为 5.0 mL, 催化剂质量为 0.02 g, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 8$, IL 用量为 1.0 mL。

图5 反应时间对脱硫率的影响



1—50℃; 2—60℃; 3—70℃; 4—80℃

反应条件:模拟油为 5.0 mL, 催化剂的质量为 0.02 g, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 8$, IL 用量为 1.0 mL, 180 min。

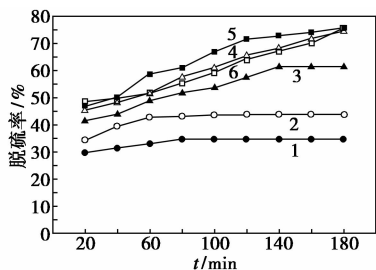
图6 反应温度对脱硫率的影响

2.4.4 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 对脱硫率的影响

$n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 对脱硫率的影响如图7所示。

由图7可以看出,当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S}) = 0$ 时,体系的脱硫率仅为34.7%;当 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 从2增加到8时,脱硫率从43.7%上升到75.7%;继续增加 $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 到10时,脱硫率有所下降。这是由于过高的双氧水加入量会稀释离子液体,影响离

子液体的萃取性能。



1— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=0$; 2— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=2$;
3— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=4$; 4— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=6$;
5— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=8$; 6— $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=10$

反应条件:模拟油为 5.0 mL,催化剂的质量为 0.02 g,IL 用量为 1.0 mL,60℃,180 min。

图 7 氧硫比对脱硫率的影响

2.4.5 催化剂质量对脱硫效果的影响

催化剂质量对脱硫效果的影响如表 2 所示。

表 2 催化剂质量对脱硫率的影响

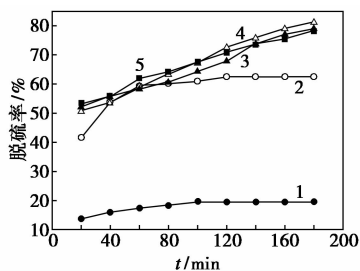
序号	1	2	3	4	5
催化剂质量/g	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
脱硫率/%	65.7	75.7	78.2	79.0	78.2

反应条件:模拟油为 5.0 mL, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=8$, IL 用量为 1.0 mL,60℃,180 min。

由表 2 可知,当催化剂的质量从 0.01 g 增加到 0.04 g 时,其脱硫率从 65.7% 增加到 79%,原因是随着催化剂质量的增加,体系可以提供更多的活性位参与氧化脱硫反应中。但是,当催化剂质量增加到 0.05 g 时,其脱硫率反而略有下降,由文献[12]可知,在过氧化氢用量一定条件下,催化剂质量不同,其与过氧化氢形成的活性羟基自由基的量有所不同,有助于副反应发生。因此,氧化脱硫体系催化剂质量为 0.04 g。

2.4.6 离子液体用量对脱硫率影响

离子液体用量对脱硫率影响如图 8 所示。



1—0 mL; 2—0.5 mL; 3—1.0 mL; 4—1.5 mL; 5—2.0 mL

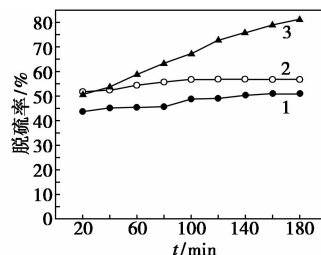
反应条件:模拟油为 5.0 mL,催化剂质量为 0.04 g, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=8$,60℃,180 min。

图 8 离子液体加入量对脱硫率的影响

由图 8 可知,当 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 离子液体用量为 0 时,其脱硫率仅有 19.43%;当 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 离子液体用量由 0.50 mL 增加到 1.50 mL 时,脱硫率从 62.3% 上升到 81.3%;当 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 离子液体用量由 1.50 mL 增加到 2.00 mL 时,脱硫效果上升不明显。由于离子液体用量过多会增加离子液体的成本,因此, $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 离子液体的最佳用量为 1.50 mL。

2.4.7 不同含硫化合物对脱硫率的影响

在相同的实验条件下,不同硫化物对脱硫率的影响如图 10 所示。



1—TH; 2—BT; 3—DBT

反应条件:模拟油为 5.0 mL,催化剂质量为 0.04 g, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=8$,IL 用量为 1.5 mL,60℃,180 min。

图 9 硫化物类型对脱硫率的影响

由图 9 可以看出,不同硫化物的脱硫顺序是 $\text{DBT} > \text{BT} > \text{TH}$ 。由文献[13]可知,含硫化合物的氧化难易顺序与其分子结构上硫原子的电子云密度相关,电子云密度越高,越容易被氧化。其中 DBT、BT 和 TH 分子上硫原子的电子云密度依次为 5.758、5.739 和 5.696。DBT 的硫原子的电子云密度最高,所以最容易被氧化。

2.4.8 氧化产物红外表征

为了确认氧化物的形式,将分出的离子液体相加水蒸馏,使用 CCl_4 反萃取离子液体相中的硫化物,再用旋转蒸发器蒸出 CCl_4 ,得到无色晶体。对晶体进行红外表征的结果表明,谱图上有 1288 、 1047 cm^{-1} 和 1166 cm^{-1} 3 个红外特征吸收峰,其中 1288 cm^{-1} 和 1166 cm^{-1} 对应二苯并噻吩亚砜。 1047 cm^{-1} 为二苯并噻吩砜特征峰。与文献[14]中的报道一致,由此可以得出此白色粉末即为二苯并噻吩砜。

2.4.9 催化剂回收循环使用

反应结束后,采用倾倒的方法分离出下层的离子液体相。用离心机分离出固相催化剂,放入烘箱烘干,即得到回收的催化剂。在最优条件下,加入新鲜 H_2O_2 、 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 离子液体和模拟油,考察催化

剂的重复使用性能,结果如表3所示。

表3 10%— $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ @C 的循环使用性能

循环次数	1	2	3	4	5
脱硫率/%	81.3	80.8	80.1	79.6	78.0

反应条件:模拟油为 5.0 mL,催化剂质量为 0.04 g, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})=8$,IL 用量为 1.5 mL,60°C,180 min。

由表3可以看到,在循环5次后,脱硫率略有下降,表明催化剂具有较好的稳定性。催化剂活性下降的原因是催化剂在回收过程有损失造成的。

2.5 催化氧化脱硫机理

模拟油中的二苯并噻吩被萃取到离子液体相中,被过氧化的 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ @C 氧化成相应的二亚砷。油相中的二苯并噻吩不断地萃取到离子液体相中被 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ @C 的过氧化物进一步氧化,在双氧水和催化剂的共同作用下将二苯并噻吩氧化成相应的二苯并噻吩亚砷和二苯并噻吩砷^[15]。在此过程中, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ @C 由于 H_2O_2 的活化而保持氧化活性,直至 H_2O_2 消耗完全为止。

3 结论

采用磷钨酸和蔗糖一步水热法合成了磷钨酸负载的碳球。红外光谱显示,磷钨酸可以负载在碳球的表面。SEM 照片表明,负载磷钨酸后碳球的表面变得粗糙。以其为催化氧化脱硫的催化剂,以双氧水作为氧化剂,以 $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 作为萃取剂测试了氧化脱硫性能。实验结果表明,当磷钨酸的负载量为 10% 时,催化剂具有较高的脱硫活性。经过实验确定最佳的脱硫条件:反应温度为 60°C,模拟油为 5 mL,蔗糖负载磷钨酸催化剂 0.04 g, $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ 离子液体用量为 1.50 mL, $n(\text{H}_2\text{O}_2)/n(\text{S})$ 为 8,此时,体系的脱硫率为 81.3%。催化剂的回收和再利用实验表明,催化剂可以重复使用 5 次,催化剂的活性略微下降。

参考文献

- [1] Domng Y, Nie Y, Zhou Q. Highly efficient oxidative desulfurization of fuels by Lewis acidic ionic liquids based on iron chloride[J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(3): 435–442.
- [2] Poole C F, Poole S K. Extraction of organic compounds with room

temperature ionic liquids[J]. Journal of Chromatography A, 2010, 1217(16): 2268–2286.

- [3] Yan X M, Lei J H, Liu D, et al. oxidation reactivities of organic sulfur compounds in fuel oil using immobilized heteropoly acid as catalyst[J]. J Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2007, 22(2): 320–324.
- [4] Zhang J, Wang A, Wang Y, et al. Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel oil by hydrogen peroxide; Catalysis of an amphipathic hybrid material supported on SiO_2 [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 245: 65–70.
- [5] Yan X, Yan J, Mei P, et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of mesoporous HP MO/SiO₂ composite [J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2008, 23(6): 834–838.
- [6] Kim P, Kim H, Yi J, et al. Preparation, characterization, and catalytic activity of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ heteropolyacid catalyst supported on mesoporous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [J]. Studies in Surface Science and Catalysis, 2006, 159(6): 265–268.
- [7] Kim H, Jung J C, Park D R, et al. Immobilization of $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst on the nitrogen-containing mesoporous carbon and Its application to the vapor-phase 2-propanol conversion reaction [J]. Korean J Chem Eng, 2008, 25: 231–235.
- [8] 靳秀芝, 韩涛, 唐艳华. 尺寸可控空心碳球的水热合成 [J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(1): 101–103.
- [9] Zhu M, Luo G, Kang L, et al. Novel catalyst by immobilizing a phosphotungstic acid on polymer brushes and its application in oxidative desulfurization [J]. RSC Advances, 2014, 4(32): 16769–16776.
- [10] Mendez F J, Llanos A, Echeverria M, et al. Mesoporous catalysts based on kegglin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiophene hydrodesulfurization [J]. Fuel, 2013, 110: 249–258.
- [11] 苏建勋, 艾东, 赵荣祥, 等. CuWO_4/C 复合物的制备和其在模拟油氧化脱硫中的应用 [J]. 燃料化学学报, 2015, 12: 1476–1481.
- [12] 刘山. 催化裂化汽油氧化脱硫的研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2004.
- [13] Zhou Q, Fu S, Zou M, et al. Deep oxidative desulfurization of model oil catalyzed by magnetic $\text{MoO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ [J]. RSC Advances, 2015, 5(85): 69388–69393.
- [14] Chen X, Song D, Asumana C, et al. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2012, 359: 8–13.
- [15] Yu G, Zhao J, Song D, et al. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by acidic ionic liquids [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(20): 11690–11697. ■