

# 磷钨酸盐离子液体合成 $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$ 及催化模拟油氧化脱硫

徐竞帆, 李爱蓉\*, 蒋乐乐

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

**摘要:**以 1-丁基-3-甲基咪唑磷钨酸盐离子液体为钨源, 正硅酸四乙酯为硅源, 通过溶胶-凝胶法合成了  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$ , 并用 Raman、XRD、TEM 对其结构组成进行了表征。在  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$  作催化剂、乙腈作萃取剂、 $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂的催化氧化脱硫系统内, 考察了催化剂对模拟油中二苯并噻吩 (DBT) 的脱除效果。结果表明, W 组分被负载进入无定形  $\text{SiO}_2$  载体上, 并以单斜相  $\text{WO}_3$  的形式存在。在  $n(\text{W}):n(\text{Si})=0.1, n(\text{O}):n(\text{S})=3, m(\text{WO}_3-\text{SiO}_2)=0.03 \text{ g}, T=50^\circ\text{C}$  的最佳实验条件下,  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$  对模拟油中 DBT 的脱除率可达 94.73%。

**关键词:**磷钨酸盐离子液体;  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$ ; 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(2018)04-0105-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.024

## Preparation of $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$ from phosphotungstate ionic liquid and its application in catalytic oxidation desulfurization

XU Jing-fan, LI Ai-rong\*, JIANG Le-le

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:**  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$  nanoparticles are synthesized via a sol-gel method using 1-butyl-3-methylimidazolium phosphotungstate ionic liquid and ethyl orthosilicate as sources of tungsten and silicon respectively. Subsequently, the composition and structure of prepared  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$  catalysts are characterized by Raman, XRD and TEM. The removal efficiency of dibenzothiophene (DBT) from model oil by as-prepared catalyst is explored in the catalytic oxidative desulfurization system with  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$  as catalysts, acetonitrile as extraction agent and  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant. The results show that W species have been imbedded in amorphous  $\text{SiO}_2$  supporters in the form of monoclinic  $\text{WO}_3$ . The removal rate of DBT by  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$  can reach 94.73% under the optimal experimental conditions of  $n(\text{W}):n(\text{Si})=0.1, n(\text{O}):n(\text{S})=3, m(\text{WO}_3-\text{SiO}_2)=0.03 \text{ g}$  and  $T=50^\circ\text{C}$ .

**Key words:** phosphotungstate ionic liquid;  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$ ; dibenzothiophene; oxidative desulfurization

随着人们对燃油需求量的增加, 燃油中硫化物燃烧产生的  $\text{SO}_x$  造成的大气污染已成为亟待解决的环境问题之一<sup>[1]</sup>。以 Ni、W、Co、Mo 负载型催化剂为核心的传统加氢脱硫技术难以脱除二苯并噻吩、苯并噻吩、噻吩等有机硫化物, 无法达到深度脱硫效果<sup>[2-4]</sup>。因此, 萃取脱硫<sup>[5]</sup>、吸附脱硫<sup>[6]</sup>、生物脱硫<sup>[7]</sup>、氧化脱硫<sup>[8]</sup>等非加氢脱硫技术逐渐受到关注。而催化氧化脱硫过程因具有条件温和、脱硫率高、易于回收等优点, 已成为国内外研究的热点。通常的催化氧化催化剂的制备方法主要是将 W、Mo、Ti、杂多酸等活性组分负载到合适的载体上<sup>[9-12]</sup>, 既可降低活性组分的用量, 又能提升催化性能。但这些催化剂制备成本高, 无法大量应用于工业生产中。

离子液体作为一种新型的绿色溶剂, 由于其低蒸汽压、高热稳定性及结构可调性等优点, 被广泛应用于材料合成领域。Li<sup>[13]</sup> 采用长程离子液体

$[\text{C}_{16}\text{mim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  合成了介孔钨掺杂二氧化硅。其中, 将离子液体作前驱体将 W 掺杂进入  $\text{SiO}_2$  内, 催化剂在 30 min 内即可脱除硫质量浓度为 500  $\mu\text{g}/\text{mL}$  的模拟油。由此可见, 采用离子液体做前驱体可以将活性组分有效地负载到载体上, 并提高催化剂内活性组分的分散性和催化剂的催化活性。

该项目以 1-丁基-3-甲基咪唑磷钨酸盐离子液体为钨源, 正硅酸四乙酯为硅源, 通过溶胶-凝胶法合成了  $\text{WO}_3-\text{SiO}_2$ 。以双氧水为氧化剂, 乙腈为萃取剂, 考察了催化剂在不同 W 负载量、催化剂加入量、氧硫摩尔比、反应温度等条件下对模拟油中 DBT 的脱除效果。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1-丁基-3-甲基咪唑磷钨酸盐( $[\text{C}_4\text{mim}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ),

收稿日期: 2017-09-13

基金项目: 四川省科技创新苗子工程(项目编号: 20160811)

作者简介: 徐竞帆(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为催化氧化脱硫, 353594270@qq.com; 李爱蓉(1979-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为化工过程及新工艺开发, 通讯联系人, liairong@swpu.edu.cn。

实验室自制;正硅酸乙酯(TEOS)、30%过氧化氢( $H_2O_2$ )、正辛烷、乙腈、盐酸,分析纯,成都科龙制药有限公司生产;聚丙二醇 2000,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司生产;二苯并噻吩(DBT),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司生产。

利用 micro IM-52 型拉曼光谱仪(蔚海光学仪器有限公司生产)测定催化剂的拉曼光谱;利用 X Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(荷兰帕纳科公司生产)在  $10 \sim 60^\circ$  扫描范围内测定催化剂的物相组成;利用 Hitachi-7700(日本日立公司生产)透射电子显微镜在 100 kV 电压下表征催化剂的形貌;利用 SP6890 型(FID 检测器,山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产)气相色谱仪测定模拟油中的硫质量分数;利用 WQF520 型红外光谱仪(北京瑞利分析仪器有限公司生产)对反应产物进行红外光谱分析。

## 1.2 $WO_3-SiO_2$ 的制备

按文献[14]中所述的方法制备  $[C_4mim]_3PW_{12}O_{40}$ , 再通过溶胶-凝胶法制备  $WO_3-SiO_2$ 。取 0.2 g 聚丙二醇 2000 加入 46.5 mL 浓度为 2 mol/L 的盐酸溶液中,并在  $40^\circ C$  下恒温搅拌。随后取一定量的  $[C_4mim]_3PW_{12}O_{40}$  在  $40^\circ C$  下溶于 5 mL 乙腈中,并将其逐滴加入到盐酸溶液中。 $40^\circ C$  下搅拌 1 h 后,加入 2.85 mL TEOS 并继续在  $40^\circ C$  下持续搅拌 24 h。再将反应后的溶液转移进水热反应釜  $90^\circ C$  下晶化 24 h。冷却后水洗抽滤并在  $60^\circ C$  下干燥 8 h。将得到的固体在马弗炉中以  $5^\circ C/min$  的速率升温至  $550^\circ C$  并焙烧 4 h,即得到不同负载量的  $x-WO_3-SiO_2$  ( $x$  为 W/Si 摩尔比,其中  $x=0.05, 0.1, 0.15$ )。

另外,实验中还直接将  $[C_4mim]_3PW_{12}O_{40}$  在  $550^\circ C$  下焙烧 4 h 制得纯的  $WO_3$  进行对比。

## 1.3 氧化脱硫试验

以 DBT 为目标硫化物,将 0.82 g DBT 溶于 250 mL 正辛烷以配制  $800 \mu g/g$  的模拟油。在实验过程中,先取 5 mL 模拟油、1 mL 乙腈和一定量的催

化剂加入 10 mL 试管中。预接触 5 min 后加入一定量双氧水,随后在一定温度下进行超声氧化脱硫。反应后取 2 mL 上层油相离心,用气相色谱仪分析其硫质量分数,并计算其脱硫率:

$$\eta = [(C_0 - C_1)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

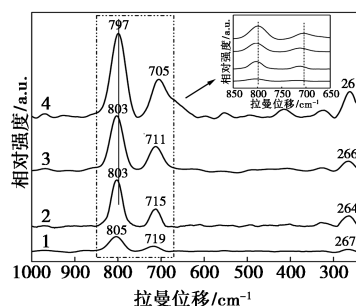
式中: $\eta$  为反应脱硫率,%; $C_0$  为初始模拟油硫质量分数, $\mu g/g$ ; $C_1$  为反应后的硫质量分数, $\mu g/g$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

#### 2.1.1 Raman 谱图

不同 W 负载量制备的  $WO_3-SiO_2$  拉曼光谱图如图 1 所示。



1—0.05- $WO_3-SiO_2$ ; 2—0.1- $WO_3-SiO_2$ ;  
3—0.15- $WO_3-SiO_2$ ; 4- $WO_3$

图 1 催化剂的拉曼光谱图

由图 1 可以看出,该系列催化剂在 261、705、797  $cm^{-1}$  处出现 3 个明显的 Raman 散射峰。其中 264  $cm^{-1}$  属于 O—W—O 键的伸缩振动模式,而 712  $cm^{-1}$  和 803  $cm^{-1}$  则归属于 O—W—O 键的弯曲振动模式。与纯  $WO_3$  相比, $WO_3-SiO_2$  系列催化剂的拉曼位移均向高波数方向移动,这是因为  $WO_3$  与  $SiO_2$  在复合过程发生相互作用,使得 W—O 键增强,振动频率发生改变<sup>[15]</sup>。

#### 2.1.2 XRD 谱图

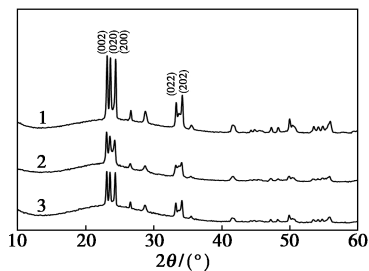
不同 W 负载量制备的  $WO_3-SiO_2$  的 XRD 谱图

(上接第 104 页)

- [17] Eric Guibal, Simon Cambe, Sandrine Bayle, et al. Silver/chitosan/cellulose fibers foam composites: From synthesis to antibacterial properties[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 393: 411-420.
- [18] Huang N M, Lim H N, Radiman S, et al. Sucrose ester micellar-mediated synthesis of Ag nanoparticles and the antibacterial properties [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2010, 353: 69-76.
- [19] 何寿杰,哈静,王云明,等.超声化学在纳米材料制备中的应用[J].化学通报,2008,11:846-850.

- [20] 刘华斌.纳米氧化物颗粒的表面改性及其应用研究[D].长沙:湖南大学,2012.
- [21] 程新峰,付云芝,张小娇.超声法制备纳米材料的研究进展[J].无机盐工业,2010,42(11):1-3.
- [22] Wani I A, Ganguly A, Ahmed J, et al. Silver nanoparticles: Ultrasonic wave assisted synthesis, optical characterization and surface area studies [J]. Materials Letters, 2011, 65(3): 520-522.
- [23] He C, Liu L, Fang Z, et al. Formation and characterization of silver nanoparticles in aqueous solution via ultrasonic irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2014, 21(2): 542-548. ■

如图2所示。



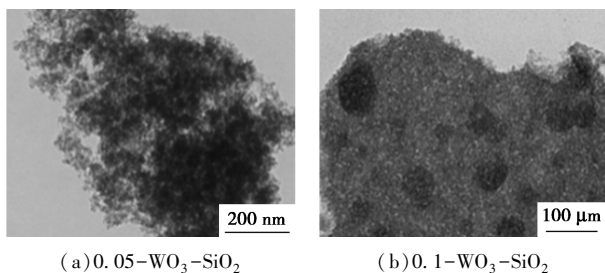
1—0.05- $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ ; 2—0.1- $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ ; 3—0.15- $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$

图2 催化剂的XRD谱图

由图2可以看出,在 $2\theta = 23.08, 23.57, 24.39, 33.27, 34.16^\circ$ 处的衍射峰分别为单斜晶型 $\text{WO}_3$ 的(002)、(020)、(200)、(022)、(202)晶面衍射峰,表明该系列催化剂中 $\text{WO}_3$ 主要以单斜晶型存在,并且催化剂均在 $15\sim 30^\circ$ 出现了1个宽的“山型” $\text{SiO}_2$ 的衍射峰,表明催化剂中 $\text{SiO}_2$ 以无定型形态存在<sup>[16]</sup>。从图2还可看出,当W负载量不超过0.1时, $\text{WO}_3$ 的衍射峰相对较弱,峰形较宽较钝,表明此时的催化剂中 $\text{WO}_3$ 结晶度较低,晶粒较小,有利于 $\text{WO}_3$ 在载体 $\text{SiO}_2$ 表面均匀分散;当W负载量超过0.1时, $\text{WO}_3$ 衍射峰强度增大,峰形变窄,这是由于W负载量过高导致 $\text{SiO}_2$ 表面的 $\text{WO}_3$ 过多并发生团聚,其分散性降低,并使得催化剂中的 $\text{WO}_3$ 结晶度增强,晶粒增大。

### 2.1.3 TEM表征

不同W负载量制备的 $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 的TEM图如图3所示。



(a) 0.05- $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$

(b) 0.1- $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$

(c) 0.15- $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$

图3 催化剂的TEM图片

由图3可以看出, $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 为形貌大小不一

的不规则“块状”结构,且不同负载量的催化剂中均能观察到 $20\sim 50\text{ nm}$ 左右的 $\text{WO}_3$ 负载到无定型 $\text{SiO}_2$ 上。当W负载量不超过0.1时, $\text{WO}_3$ 能较好地分散在无定型 $\text{SiO}_2$ 上;但当其负载量大于0.1时,由于W负载量过高,使得 $\text{SiO}_2$ 表面的 $\text{WO}_3$ 质量分数增大并且发生一定程度的团聚, $\text{WO}_3$ 晶粒增大且分散性变差,这与XRD表征结果一致。

## 2.2 反应条件对脱硫性能的影响

### 2.2.1 不同种类催化剂的脱硫性能

不同类型催化剂对脱硫性能的影响如表1所示。

表1 不同种类催化剂的脱硫率

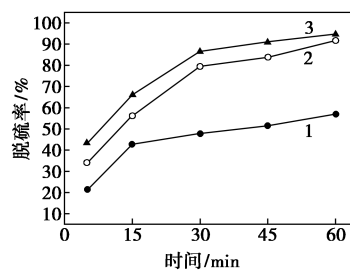
项目	催化剂	脱硫率/%
1	$\text{SiO}_2$	15.32
2	0.05- $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$	90.68
3	0.1- $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$	94.73
4	0.15- $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$	85.20
5	$\text{WO}_3$	93.78

反应条件: $T=50^\circ\text{C}$ ,  $n(\text{O}):n(\text{S})=3$ ,  $m(\text{催化剂})=0.03\text{ g}$ 。

由表1可以看出,随着W的负载量由0增加到0.1, $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 的脱硫率逐渐增大。这是因为W负载量增多,含W活性位点与DBT的接触机率更大,脱硫率上升。而当W负载量增大到0.15时,其脱硫率反而下降,由XRD和TEM表征结果可知,当W负载量为0.15时,催化剂内 $\text{WO}_3$ 发生团聚,催化活性降低<sup>[17]</sup>。对于 $\text{WO}_3$ ,由于其本身具有一定的比表面积,因此其脱硫率也达到了93.78%,但由于纯 $\text{WO}_3$ 价格较高,将其负载到 $\text{SiO}_2$ 后可减少 $\text{WO}_3$ 用量。因此,选择0.1- $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 作后续脱硫实验的催化剂。

### 2.2.2 催化剂加入量对脱硫性能的影响

催化剂加入量对脱硫性能的影响如图4所示。



1—0.01 g; 2—0.02 g; 3—0.03 g

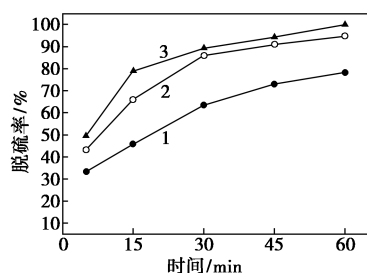
图4 催化剂加入量对脱硫性能的影响

反应条件: $T=50^\circ\text{C}$ ,  $n(\text{O}):n(\text{S})=3$ 。

由图 4 可以看出,随着催化剂用量的增加,反应中总的催化活性位点增加,脱硫率上升。当反应时间为 60 min,催化剂用量为 0.01 g 时,其脱硫率为 56.1%;当催化剂用量为 0.02 g 时,其脱硫率迅速增大到 91.63%;而当催化剂用量增加到 0.03 g 时,其脱硫率为 94.73%,已无明显变化,说明在  $H_2O_2$  用量一定的条件下,反应中的催化剂量已达到饱和。综上所述,催化剂最佳加入量为 0.03 g。

### 2.2.3 氧硫摩尔比对脱硫性能的影响

不同氧硫摩尔比对其脱硫性能的影响如图 5 所示。



1— $n(O)/n(S)=2$ ; 2— $n(O)/n(S)=3$ ; 3— $n(O)/n(S)=4$

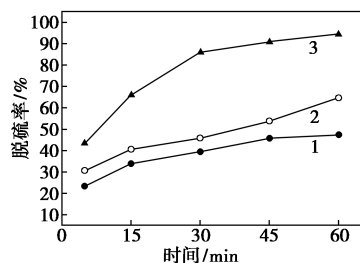
图 5 氧硫摩尔比对脱硫性能的影响

反应条件:  $T=50^{\circ}C$ ,  $m(\text{催化剂})=0.03\text{ g}$ 。

由图 5 可以看出,当氧硫摩尔比等于 2 时,反应 60 min 其氧化脱硫率仅为 78.32%;继续增大氧硫比到 3 和 4 时,其脱硫率可达到 94.73% 和 100%,说明氧硫摩尔比等于 3 时已可以达到深度脱硫效果。但  $H_2O_2$  的用量过大,意味着成本增加,体系中生成的水含量增大,副反应增多,这对脱硫过程具有不利影响<sup>[18]</sup>。因此,最佳氧硫摩尔比为 3。

### 2.2.4 反应温度对脱硫性能的影响

反应温度对脱硫性能的影响如图 6 所示。



1— $30^{\circ}C$ ; 2— $40^{\circ}C$ ; 3— $50^{\circ}C$

图 6 反应温度对脱硫性能的影响

反应条件:  $n(O):n(S)=3$ ,  $m(\text{催化剂})=0.03\text{ g}$ 。

由图 6 可以看出,当反应温度较低时,催化剂与氧化剂发生有效碰撞的几率较小,脱硫效果较差。因此,在  $30^{\circ}C$  和  $40^{\circ}C$  下,反应 60 min 其氧化脱硫率仅有 47.42% 和 64.73%,且反应速率较低;当反应

温度升高至  $50^{\circ}C$  时,其反应速率显著上升,反应 30 min 即可达到 86% 的脱硫率。由于  $50^{\circ}C$  下已基本将硫化物脱除,继续升高温度不仅会增大能耗,同时反应中的溶剂挥发更大。综上所述,最佳反应温度为  $50^{\circ}C$ 。

### 2.3 催化剂回收性能

催化剂的回收:先将反应后的溶液离心分离出固体催化剂。随后将催化剂在  $60^{\circ}C$  下干燥过夜,再将回收的催化剂与新鲜模拟油和  $H_2O_2$  进行反应,实验结果如表 2 所示。

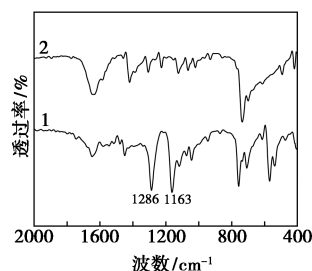
表 2 催化剂回收性能

使用次数	1	2	3
脱硫率/%	94.73	87.3	75.85

由表 2 可以看出,催化剂循环使用后效果有一定下降。这是由于催化剂吸附了部分二苯并噻吩砜而堵塞了反应活性中心<sup>[19]</sup>。催化剂使用 3 次后仍有 75.85% 的脱硫率,可见其具有较好的回收性能。

### 2.4 氧化脱硫机理

对反应后的乙腈相离心分离出催化剂,随后将剩余液相用旋转蒸发仪在  $70^{\circ}C$  下减压旋蒸可得白色晶体。反应产物与 DBT 的红外光谱图如图 7 所示。



1—反应产物; 2—DBT

图 7 反应产物的红外光谱图

由图 7 中可以看出,氧化产物在  $1286\text{ cm}^{-1}$  和  $1163\text{ cm}^{-1}$  处出现了属于二苯并噻吩砜 ( $DBT O_2$ ) 的红外吸收峰,且在反应后的溶液中也能观察到砜类白色沉淀的产生,这与文献<sup>[20]</sup>的报道是一致的。基于此,可得到如图 8 所示的反应机理:油相中的 DBT 在超声下被迅速萃取进入乙腈相,并与  $H_2O_2$  一起被吸附进催化剂孔道内。在  $H_2O_2$  的存在下,  $WO_3-SiO_2$  能形成具有催化氧化活性的过氧环,并将 DBT 氧化为极性的砜类物质<sup>[21]</sup>。由于超声条件下能有效增强两相间的传质速率,因此油相中的 DBT 可以被连续不断地萃取进入乙腈相并继续被

氧化,最终达到很好的氧化脱硫效果。

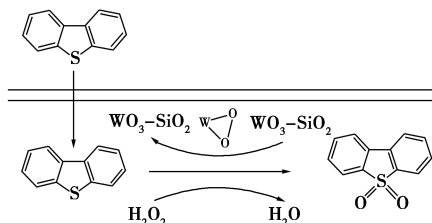


图8 氧化脱硫反应机理图

### 3 结论

(1) 以 1-丁基-3-甲基咪唑磷钨酸盐离子液体为钨源,采用溶胶-凝胶法成功合成了不同 W 负载量的  $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ 。结果表明:W 活性组分以  $\text{WO}_3$  的形式被成功负载到无定型  $\text{SiO}_2$  上。当 W 负载量不超过 0.1 时,  $\text{WO}_3$  可以较为均匀地负载到无定型  $\text{SiO}_2$  上,而当 W 负载量大于 0.1 时,  $\text{WO}_3$  含量过高,分散性变差且在载体表面发生团聚。

(2) 以乙腈为萃取剂,  $\text{H}_2\text{O}_2$  为氧化剂,考察不同反应条件对其脱硫性能的影响。结果表明:在  $n(\text{W}):n(\text{Si})=0.1$ , 催化剂质量为 0.03 g,  $n(\text{O}):n(\text{S})=3$ ,  $T=50^\circ\text{C}$  的最佳反应条件下,催化剂对模拟油中 DBT 的脱除率可达 94.73%。重复使用 3 次后,其脱除率仍可达 75.85%。

(3) 反应机理研究表明:反应中 DBT 被萃取进入乙腈相并被氧化,反应后的氧化产物主要为二苯并噻吩砜。

### 参考文献

- [1] Azimzadeh H, Akbari A, Omidkhak M R. Catalytic oxidative desulfurization performance of immobilized NMP.  $\text{FeCl}_3$  ionic liquid on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  support [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 189-200.
- [2] Kwak C, Lee J J, Bae J S, et al. Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 200(1): 233-242.
- [3] Luo Y, Steele P H, Street J E D, et al. Activated carbon derived from pyrolyzed pinewood char using elevated temperature, KOH,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , and  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *Bioreources*, 2016, 11(4): 10433.
- [4] Babich I V, Moulijn J A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review [J]. *Fuel*, 2003, 82(6): 607-631.
- [5] Alonso L, Arce A, Francisco M, et al. Gasoline desulfurization using extraction with  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$  ionic liquid [J]. *AIChE J*, 2007, 53(12): 3108-3115.
- [6] Srivastav A, Srivastava V C, et al. Adsorptive desulfurization by activated alumina [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2): 1133-1140.
- [7] Chauhan A K, Ahmad A, Singh S P, et al. Biodesulfurization of benzophenothiophene by an isolated sp. IITR100 [J]. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 2015, 104: 105-111.
- [8] Sachdeva T O, Pant K K. Deep desulfurization of diesel via peroxide oxidation using phosphotungstic acid as phase transfer catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(9): 1133-1138.
- [9] Zhao R X, Li X P, Su J X, et al. Preparation of  $\text{WO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  composites and their application in oxidative desulfurization [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 810-816.
- [10] Luo Y H, Luo Y, Liu J, et al. Extremely low loads in active component catalyst for selective oxidation of propane [J]. *Industrial Catalysis*, 2011, 19(11): 40-45.
- [11] Qin Y J, Xun S H, Zhan L L, et al. Synthesis of mesoporous  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  catalyst and its excellent catalytic performance for the oxidation of dibenzothiophene [J]. *New J Chem*, 2017, 41: 569-578.
- [12] Abdalla Z E A, Lib, Tufail A. Direct synthesis of mesoporous  $(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_4\text{H}_3(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})/\text{SiO}_2$  and its catalytic performance in oxidative desulfurization [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 341(1): 86-92.
- [13] Zhang M, Zhu W S, Li H P, et al. Fabrication and characterization of tungsten-containing mesoporous silica for heterogeneous oxidative desulfurization [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(6): 971-978.
- [14] 施介华, 潘高. 1-丁基-3-甲基咪唑磷钨酸盐的制备及其对酯化反应的催化性能 [J]. *催化学报*, 2008, 29(7): 629-632.
- [15] Chen H, Dai W L, Deng J F, et al. Novel heterogeneous W-doped MCM-41 catalyst for highly selective oxidation of cyclopentene to glutaraldehyde by aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *Catalysis Letters*, 2002, 81(1): 131-135.
- [16] Amoozadeh A, Rahmani S. Nano- $\text{WO}_3$ -supported sulfonic acid: New, efficient and high reusable heterogeneous nanocatalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 396: 96-107.
- [17] 宋华, 穆金城, 王登, 等. 复合  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$  催化剂的制备、表征及氧化脱除苯并噻吩性能 [J]. *石油加工*, 2012, 28(5): 750-755.
- [18] Xiao X, Zhong H, Zheng C X, et al. Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using a flower-like  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  catalyst in an organic biphasic system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 908-916.
- [19] Huang D, Wang Y J, Cui Y C, et al. Direct synthesis of mesoporous  $\text{TiO}_2$  and its catalytic performance in DBT oxidative desulfurization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 116(1): 378-385.
- [20] 侯良培, 赵荣祥, 李秀萍. 一步法制备含 W 介孔碳材料及其氧化脱硫性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(3): 345-353.
- [21] Li M, Zhang M, Wei A, et al. Facile synthesis of amphiphilic polyoxometalate-based ionic liquid supported silica induced efficient performance in oxidative desulfurization [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2015, 406: 23-30. ■