

分级多孔 HPW/TiO₂ 催化剂的合成及其氧化脱硫性能

田欢¹, 杜岳², 郭振冉³, 杜小弟^{1*}

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:以阳离子表面活性剂 (CTAB) 为介孔模板, 单分散聚苯乙烯微球 (PS) 为大孔模板, 合成了一系列分级孔磷钨酸 (HPW)/TiO₂ 复合材料, 并将其用于燃油深度氧化脱硫。采用 X-射线衍射、氮气吸附脱附、扫描电镜、红外光谱及紫外光谱等技术对催化剂的结构及形貌进行表征。结果表明, 该催化剂具有无序大孔、有序介孔的结构, Keggin 型结构 HPW 高度分散在 TiO₂ 基质中。在优化的反应条件下, 该催化剂对苯并噻吩 (BT)、二苯并噻吩 (DBT)、4,6-二甲基二苯并噻吩 (4,6-DMDBT) 的脱除率分别达到 100%、82% 和 86%。由于该催化剂的分级孔结构缩短了介孔的传输距离, 同时催化剂的高比表面积使得更多的活性中心位点暴露, 因此提高了催化剂的催化氧化脱硫性能。此外催化剂循环使用 5 次后性能仅稍微降低。

关键词: 分级孔; 磷钨酸; 催化氧化脱硫

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)06-0148-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.06.034

Synthesis of HPW/TiO₂ catalyst and its oxidative desulfurization performance

TIAN Huan¹, DU Yue², GUO Zhen-ran³, DU Xiao-di^{1*}

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: A series of hierarchical porous phosphotungstic acid/TiO₂ (HPW/TiO₂) composite materials are synthesized successfully by dual template method using cationic surfactant (CATB) as mesoporous template and monodisperse polystyrene microsphere (PS) as macroporous template. The as-synthesized HPW/TiO₂ composite materials are used in the deep oxidative desulfurization for fuel oil. The structure and morphology of HPW/TiO₂ catalysts are characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption-desorption isotherms, scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectra and diffuse reflectance UV-Vis spectra. The results indicate that the HPW/TiO₂ catalysts possess a structure of disordered macropores and ordered mesopores, with Keggin type HPW highly dispersing in the TiO₂ matrix. Under the optimized reaction conditions, the removal rates of benzothiophene (BT), dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) over the prepared catalyst are 100%, 82% and 86%, respectively. Because the hierarchical porous structure of the catalyst reduces the transmission distance of mesoporous and the high specific surface area of catalyst provides more accessible active central sites, the catalytic performance of hierarchical porous catalyst is therefore improved. In addition, the catalyst has excellent cycle performance, there is no obvious performance reduce even after 5 cycles.

Key words: hierarchical porous; phosphotungstic acid; catalytic oxidation desulfurization

随着工业的发展, 世界各国对燃油的需求量越来越大。燃油燃烧后产生的硫化物会严重污染环境, 因此开发有效的燃油深度脱硫技术受到广泛重视^[1]。

为了更好地脱去燃油中含硫的二苯并噻吩 (DBT) 及其衍生物, 多种脱硫技术被研究开发^[2-5]。其中, 氧化脱硫技术 (ODS) 被认为是最有发展前景的脱硫技术之一。常温、常压条件下, ODS 法可将 DBT 及其衍生物氧化为相应的亚砷或砷类化合物, 然后通过萃取或吸附的方式脱除^[2]。研究表明, 杂多酸/双氧水体系对 DBT 类硫化物具有很高的催化氧化活性^[6-7]。目前报道的负载型杂多酸 ODS 催化剂有介孔 HPW/SiO₂^[8-9]、介孔 HPW/TiO₂^[10]、介孔 HPMo/SiO₂^[11] 等。

笔者以成本较低的阳离子表面活性剂为介孔模板, 单分散 PS 微球为大孔模板, 采用双模板法合成了具有优异催化氧化脱硫性能的分级多孔 HPW/TiO₂ 催化剂, 并考察了分级多孔 HPW/TiO₂ 催化剂的氧化脱硫性能及耐久性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

HPW、BT、DBT 和 4,6-DMDBT, Sigma-Aldrich 公司生产; 苯乙烯、过硫酸钾、氢氧化钠、钛酸四正丁酯、醋酸、乙腈、石油醚 (沸程为 90~120℃)、36% 盐酸、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 和 30% H₂O₂, 国药集团化学试剂公司生产。

收稿日期: 2017-11-04; 修回日期: 2018-04-12

作者简介: 田欢 (1998-), 男, 本科生, 研究方向为燃油催化氧化脱硫 huashiji980905@163.com; 杜小弟 (1980-), 男, 硕士, 实验师, 研究方向为分析化学, 通讯联系人, duxiaodi@msn.com。

1.2 催化剂的制备

根据文献[14]中所述的方法合成 500 nm 单分散 PS 微球,取 3 g PS 微球超声分散 1 h,制得 PS 球乙醇分散液。

制备介孔/大孔 HPW/TiO₂ 催化剂:将 $n(\text{Ti}(\text{OBU})_4) : n(\text{EtOH}) : n(\text{HAc}) : n(\text{HCl}) : n(\text{H}_2\text{O}) : n(\text{HPW})$ 为 2:24:1:17:5: x 的混合物剧烈搅拌制成透明溶胶,取 2.548 g CTAB 溶解在 20 mL 乙醇中配成溶液 A。0.5 g PS 分散在 68 mL 乙醇中配成溶液 B,在室温磁力搅拌下将 A 液加入溶液 B 中,再加入二氧化钛前驱液搅拌 5 h。然后将溶液倒入培养皿中,在 60℃ 下真空干燥。产物在 450℃ 空气中煅烧 10 h(升温速率为 1℃/min)。

1.3 结构分析

利用 Hitachi S-4800 扫描电镜(SEM)对样品进行结构分析,加速电压为 15 kV;利用 Bruker D8 Advance 型转靶 X 射线粉末衍射仪对粉体进行 X 射线衍射(XRD)测试($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),管电压为 40 kV,管电流为 50 mA;利用 Quantachrome Autosorb-1 吸附仪进行 N₂ 吸附/脱附等温线测试,测试温度为 77 K,比表面积采用 Barrett-Emmett-Teller(BET)方法计算,介孔孔径分布以等温线吸附分支采用 Barrett-Joyner-Halanda(BJH)方法计算;利用 Digilab-FTS60 型光谱仪进行红外光谱(FT-IR)分析,样品采用 KBr 压片。利用 PE Lambda 35 型紫外漫反射仪进行紫外漫反射光谱(UV-Vis/DRS)分析,采用 BaSO₄ 压片。利用 Perkin-Elmer 3300DV 原子发射光谱仪对样品中 HPW 的含量进行分析。

1.4 性能测试

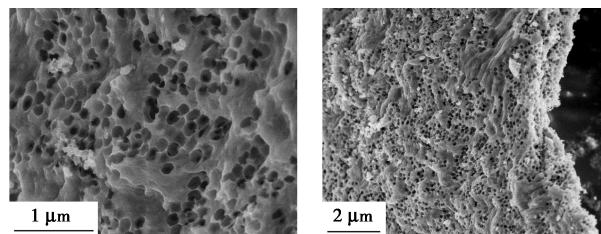
以石油醚为溶剂,分别加入一定量的 DBT、BT 或 4,6-DMDBT 配制成模拟燃油(硫质量浓度为 500 mg/L)。将 10 mL 模拟燃油和 10 mL 乙腈加入

到 50 mL 两口烧瓶中,恒温水浴中搅拌至反应温度,加入催化剂和双氧水后开始反应。反应过程中,在规定的时点取一定量的油相进行硫化物的含量测定。模拟燃油中硫化物的浓度采用高效液相色谱(HPLC)进行分析。HPLC 系统为日本岛津的 LC-20A,配备有 LC-20AT 的泵,SPD 20A 紫外检测器和 ODS-BP 色谱柱(4.6 mm×200 mm,5 μm)。回收的催化剂用甲醇洗涤 3 次,100℃ 干燥 4 h 后重复利用。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构

分级多孔 20% HPW/TiO₂ 样品的 SEM 分析结果如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,样品中存在许多无规则排列的球形大孔结构,其孔径约为 200 nm,小于 PS 微球的粒径(500 nm),这是由于焙烧过程中模板和凝胶共同收缩的结果^[13]。与此同时,分级多孔 20% HPW/TiO₂ 样品中部分大孔结构发生坍塌,主要原因是过量的 HPW 对 TiO₂ 大孔骨架的稳定性不利^[12]。由图 1(b)可以看出,分级多孔 20% HPW/TiO₂ 样品中大面积呈现出无序的球形大孔。



(a) 1 μm 标尺下扫描电镜图

(b) 2 μm 标尺下扫描电镜图

图 1 分级多孔 20% HPW/TiO₂ 的 SEM 图片

利用广角 XRD 分析催化剂的晶型及杂多酸的分散状态,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,介孔/

(上接第 147 页)

[15] Cai X H, Yang H J, Zhang G L. Synthesis of 2,4,5-trisubstituted oxazoles[J]. ChemInform, 2005, 36(46): 1569-1571.

[16] Sheremetev A B, Ivanova E A, Sizovi A Y, et al. Organometallic synthesis in the furazan series. part 2. furazanylethanes [J]. Russian Chemical Bulletin, 2003, 52(3): 679-688.

[17] Kusrurkar R S, Goswami S K, Talawar M B, et al. Microwave mediated fast synthesis of diaminoglyoxime and 3,4-diaminofurazan; Key syntheses for the synthesis of high energy density materials[J]. Journal of Chemical Research, 2005, 2005(4): 245-247.

[18] Martinez H, Zheng Z, Dolbier W R. Energetic materials containing fluorine. Design, synthesis and testing of furazan-containing energetic materials bearing a pentafluorosulfanyl group[J]. Chem-

Inform, 2013, 143(10): 112-122.

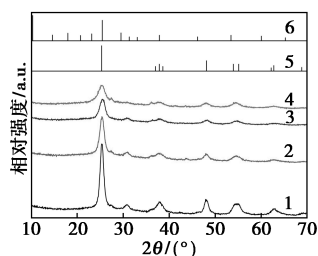
[19] 朱华平, 吴宗斌, 陈元雄, 等. 固体超强碱氧化钙催化制备生物柴油及其精制工艺[J]. 催化学报, 2006, 27: 391-396.

[20] Mutreja I, Singh S, Ali A. Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts[J]. Renewable Energy, 2011, 36(8): 2253-2258.

[21] Ilgen O, Akin A N. Transesterification of canola oil to biodiesel using MgO loaded with KOH as a heterogeneous catalyst[J]. Energy Fuels, 2009, 23(4): 1786-1789.

[22] Zhong N, Deng X, Huang J, et al. Low-temperature chemical glycerolysis to produce diacylglycerols by heterogeneous base catalyst[J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2014, 116(4): 470-476. ■

大孔 TiO₂ 和 HPW/TiO₂ 样品均为锐钛矿型 TiO₂, 而没有明显的 HPW 晶体相的特征衍射峰, 其中非结晶态的 HPW 高度分散于 TiO₂ 骨架中^[15]。根据 Scherrer 公式和催化剂样品的 (101) 面特征衍射峰计算各催化剂中 TiO₂ 晶粒尺寸, 结果如表 1 所示, 结果表明, 有序大孔催化剂的骨架均为纳米晶锐钛矿型氧化钛。同时, TiO₂ 的晶粒随 HPW 质量分数的增加而减小, 其原因是 HPW 阻碍了锐钛矿型氧化钛的晶体生长^[12]。利用 ICP 对介孔/大孔 HPW/TiO₂ 样品中的 HPW 质量分数进行检测(结果如表 1 所示), 各样品中 HPW 质量分数接近但略小于实验设计值, 这是由于在制备过程中有少量 HPW 损失。



1—TiO₂; 2—10% HPW/TiO₂; 3—20% HPW/TiO₂; 4—30% HPW/TiO₂; 5—锐钛矿 TiO₂; 6—HPW

图 2 TiO₂、10% HPW/TiO₂、20% HPW/TiO₂、30% HPW/TiO₂ 的广角 XRD 图谱

表 1 所有催化剂样品物理-化学参数及氧化脱硫性能

样品	HPW 的含量		S _{BET} / (m ² · g ⁻¹)	晶粒/ nm ^①	脱硫 性能/ % ^②
	w(凝 胶)/%	w(样 品)/%			
介孔/大孔 TiO ₂	—	—	171.6	14.7	81.6
介孔/大孔 10% HPW/TiO ₂	10	9.6	125.0	7.1	96.5
介孔/大孔 20% HPW/TiO ₂	20	19.7	110.6	4.0	100
介孔/大孔 30% HPW/TiO ₂	30	28.7	73.1	2.8	100
介孔 HPW/TiO ₂	20	19.8	168.3	8.6	97.4

注:①采用谢乐公式和 TiO₂(101) 衍射峰计算;②反应条件:反应温度为 60℃, O/S 为 4, 催化剂质量为 0.05 g, 反应时间为 1 h。

以小角 XRD 分析分级孔 HPW/TiO₂ 催化剂的介孔有序性, 结果如图 3 所示。结果显示具有特征衍射峰, 表明该分级催化剂具有短程有序介孔结构^[16]。

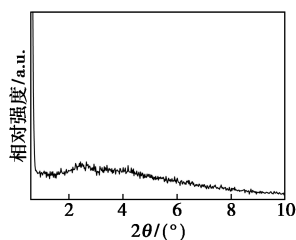
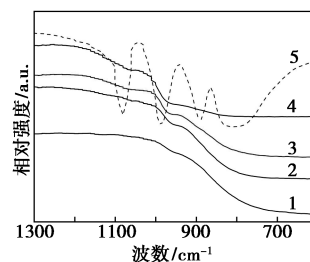


图 3 20% HPW/TiO₂ 的小角 XRD 图谱

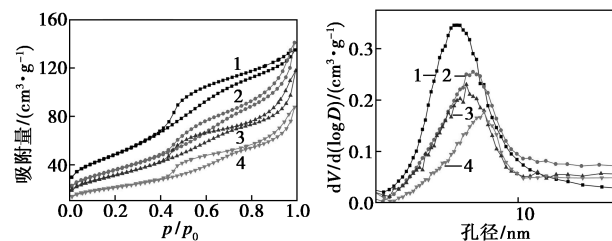
介孔/大孔 HPW/TiO₂、介孔/大孔 TiO₂ 及 HPW 的 FT-IR 图谱如图 4 所示。由图 4 可以看出, HPW 分别在 1079、983、889 cm⁻¹ 和 805 cm⁻¹ 附近有吸收峰, 这与 Keggin 结构 HPW 的特征吸收峰一致^[10]。在 983 cm⁻¹ (端氧特征吸收峰) 处有微弱的吸收峰, 原因是 450℃ 煅烧下使 TiO₂ 中部分 HPW 结构被破坏, 导致特征吸收峰不明显, 与文献[17]中的报道一致。



1—TiO₂; 2—10% HPW/TiO₂; 3—20% HPW/TiO₂; 4—30% HPW/TiO₂; 5—HPW

图 4 TiO₂、10% HPW/TiO₂、20% HPW/TiO₂、30% HPW/TiO₂、HPW 的 FT-IR 图谱

不同 HPW 负载量的介孔/大孔 HPW/TiO₂ 催化剂的 N₂ 吸脱附图如图 5 所示。分级孔催化剂比表面积随着 HPW 负载量的增加而减少, 说明 HPW 阻碍了锐钛矿型氧化钛的晶体的生长, 并导致了孔的坍塌, 此结果与扫描电镜结构和广角 XRD 结果一致^[12]。由图 5(a) 可以看出, 样品的 IV 型吸附等温线中显示具有 H3 磁滞回线, 说明催化剂中含有大量介孔^[18]。此外, 在 p/p₀ > 0.9 时, 吸附量出现陡升, 表明了大孔的存在^[12]。由图 5(b) 可以看出, 采用 BJH 计算方法, 计算分级孔催化剂的孔径分布图, 样品的介孔孔径分布在 2~10 nm 之间。

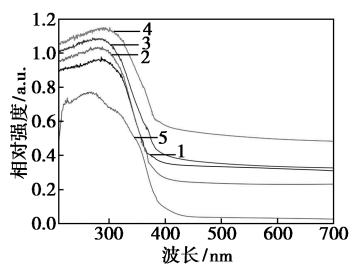


(a) 氮气吸脱附等温线 (b) 孔径分布图
1—HPW/TiO₂; 2—10% HPW/TiO₂; 3—20% HPW/TiO₂; 4—30% HPW/TiO₂

图 5 介孔/大孔 HPW/TiO₂ 的氮气吸脱附等温线和孔径分布图

不同负载量分级孔 HPW/TiO₂、TiO₂ 及 HPW 的 UV-Vis/DRS 图谱如图 6 所示。由图 6 可以看出,

HPW 在 260 nm 和 320 nm 处有 2 个吸收谱带,与文献[10]报道一致。分级孔 HPW/TiO₂ 和分级孔 TiO₂ 样品在 330 nm 到 230 nm 区间有强吸收,主要原因是电子由 O_{2p} 跃迁至了 Ti_{3d},表明 TiO₂ 中存在 TiO₆ 八面体^[19]。与分级孔 TiO₂ 和 HPW 的吸收谱带相比,随着负载量的提高,HPW/TiO₂ 的最大吸收峰稍微发生红移,表明分散在 TiO₂ 骨架中的 HPW 影响了 TiO₂ 配位环境,导致随着 HPW 的增加发生红移现象^[20]。

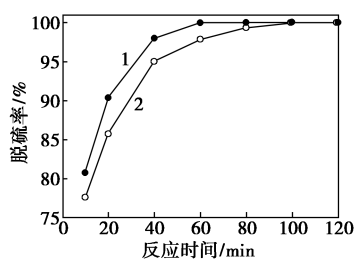


1—TiO₂; 2—10% HPW/TiO₂; 3—20% HPW/TiO₂;
4—30% HPW/TiO₂; 5—HPW

图6 介孔/大孔 HPW/TiO₂、介孔/大孔 TiO₂ 及 HPW 的 UV-Vis/DRS 图谱

2.2 分级多孔 HPW/TiO₂ 催化氧化脱硫性能

对分级多孔 HPW/TiO₂、介孔 HPW/TiO₂ (参照文献[10]中所述的方法合成) 进行性能比较,结果如图7所示。由图7可以看出,在 HPW 负载量均为 20% 的条件下,分级孔催化剂的催化氧化性能明显优于纯介孔催化剂。



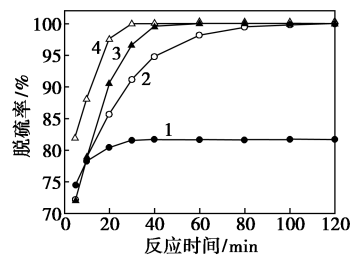
1—介孔/大孔 HPW/TiO₂; 2—介孔 HPW/TiO₂

图7 介孔/大孔 HPW/TiO₂ 与介孔 HPW/TiO₂ 催化氧化脱硫性能

反应条件:反应温度为 60℃,O/S 为 4,催化剂质量为 0.05 g。

HPW 负载量对分级多孔 HPW/TiO₂ 的催化氧化脱硫性能的影响如图8所示。由图8可以看出,无 HPW 负载时,脱硫效果较差;负载 HPW 后活性显著增加;随着 HPW 负载量的提高,脱硫活性显著提升。其主要原因是随着 HPW 负载量的增加,反应活性中心也随之增多^[21]。因此,选取 20% HPW/

TiO₂ 进行研究。

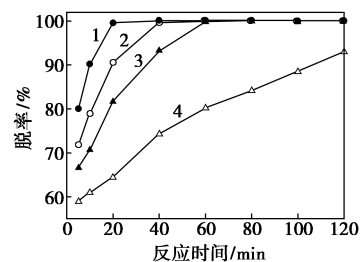


1—TiO₂; 2—10% HPW/TiO₂; 3—20% HPW/TiO₂;
4—30% HPW/TiO₂

图8 HPW 负载量对分级多孔 HPW/TiO₂ 催化氧化脱硫性能的影响

反应条件:反应温度为 60℃,O/S 为 4,催化剂质量为 0.05 g。

催化剂质量对 20% HPW/TiO₂ 氧化脱硫性能的影响如图9所示。由图9可以看出,随着催化剂的质量增加,催化活性不断提升,这是因为催化剂质量的增加能够增加催化活性中心的数量。因此,选取 0.05 g 的催化剂进行研究。

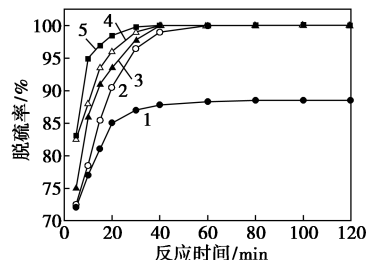


1—0.1 g; 2—0.05 g; 3—0.03 g; 4—0.01 g

图9 催化剂用量对 20% HPW/TiO₂ 氧化脱硫性能的影响

反应条件:反应温度为 60℃,O/S 为 4。

氧化剂 H₂O₂ 用量对脱硫效果的影响如图10所示。由图10可以看出,当 O/S (氧/硫的量比) 为 2 (理论计量比) 时,由于在反应过程中有部分 H₂O₂



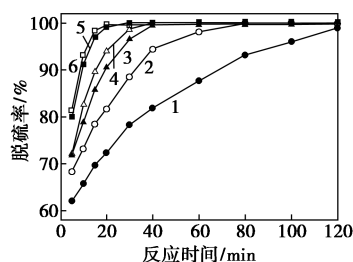
1—(O/S)=2; 2—(O/S)=4; 3—(O/S)=8; 4—(O/S)=12;
5—(O/S)=20

图10 O/S 对 20% HPW/TiO₂ 氧化脱硫性能的影响

反应条件:反应温度为 60℃,催化剂质量为 0.05 g。

热分解^[12], DBT 的脱除率不能达到 100%; 当 O/S 大于或等于 4 时, 反应时间为 1 h, 体系内的 DBT 可以完全脱除。考虑氧化剂利用率及经济性两方面因素, 最佳 $r(O/S)$ 为 4。同时发现, 当 $r(O/S)$ 增至 20, DBT 的脱除率反而降低, 主要原因是过量的 H_2O_2 使 H^+ 浓度增加, 而 H^+ 会与 $M=O$ 中的氧结合, 阻止 $M=O$ 与 H_2O_2 反应生成活性中间体, 从而导致催化剂失活^[22]。

温度对脱硫效果的影响如图 11 所示。当温度较低(40℃和 50℃)时, 脱硫速率较慢, 原因为动力学限速; 当温度较高(60、70℃)时, 脱硫速率明显提高, 这是由于低温条件下扩散限速的原因^[23]; 但当温度提高到 80、90℃时, 呈现出不同反应趋势, 在 20 min 就能达到 99% 的转化率, 但之后转化率变化不大。因为高温下 H_2O_2 的剧烈分解, 使反应 20 min 后 H_2O_2 的量不足^[9]。因此反应温度选择为 60℃。

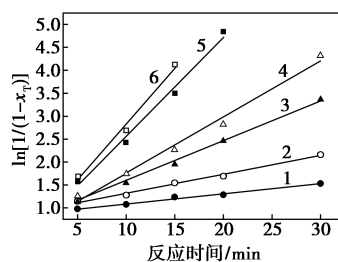


1—40℃; 2—50℃; 3—60℃; 4—70℃; 5—80℃; 6—90℃

图 11 反应温度对 20% HPW/TiO₂ 氧化脱硫性能的影响

反应条件: O/S 为 4, 催化剂质量为 0.05 g。

20% HPW/TiO₂ 催化剂氧化脱硫反应为动力学一级反应, 温度对 DBT 催化氧化动力学的影响如图 12 所示。ln k 与 1/T 的线性关系如图 13、表 2 所示。氧化脱硫反应的表观活化能为 51.74 kJ/mol。该结果优于其他固体催化剂氧化脱除 DBT 反应的表观活化能^[24]。



1—40℃; 2—50℃; 3—60℃; 4—70℃; 5—80℃; 6—90℃

图 12 温度对 DBT 催化氧化动力学影响

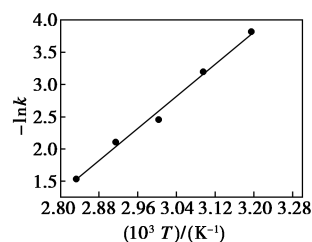
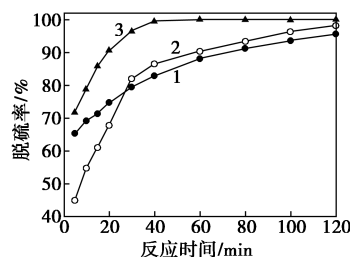


图 13 DBT 的反应活化能

表 2 DBT 不同温度下的反应速率常数

T/℃	k/min ⁻¹	R ²	T/℃	k/min ⁻¹	R ²
40	0.02228	0.98766	70	0.12200	0.98446
50	0.04130	0.99015	80	0.21552	0.98334
60	0.08605	0.99076	90	0.24369	0.98034

20% HPW/TiO₂ 对 3 种噻吩类物质 BT、DBT、4,6-DMDBT 的催化活性如图 14 所示。由图 14 可以看出, 催化氧化活性大小为: DBT > 4,6-DMDBT > BT。在多金属氧酸盐- H_2O_2 两亲性体系有相同的结果^[8]。BT、DBT 及 4,6-DMDBT 的氧化反应为亲电反应, 其活性与其硫原子电子密度有关。BT、DBT 及 4,6-DMDBT 中硫原子电子密度分别为 5.739、5.758 和 5.760^[25]。BT 的低反应速率可以归因于其低电子云密度, 然而 4,6-DMDBT 的反应速率较低是因为其 2 个甲基的空间位阻^[8]。



1—BT; 2—4,6-DMDBT; 3—DBT

图 14 20% HPW/TiO₂ 对不同硫化物的催化氧化活性

反应条件: 反应温度为 60℃, O/S 为 4, 催化剂质量为 0.05 g。

20% HPW/TiO₂ 催化剂的重复催化氧化性能如表 3 所示。由表 3 可以看出, 优化条件下循环使用 5 次后, 2 h 内的脱硫效率降至 97.9%, 表明该介孔/大孔 20% HPW/TiO₂ 催化剂具有优异的耐久性, 原因是 HPW 与 TiO₂ 骨架发生了相互作用, 从而阻止 HPW 的溶脱。

表 3 20% HPW/TiO₂ 催化剂重复催化氧化性能

循环次数	1	2	3	4	5
脱硫率/%	100	99.8	99.4	98.6	97.9

反应条件: 反应温度为 60℃, O/S 为 4, 催化剂质量为 0.05 g, 反应时间为 2 h。

3 结论

采用双模板法成功制备了一系列分级孔 HPW/TiO₂ 催化剂。该催化剂具有介孔/大孔的结构,大孔孔壁含有大量介孔,Keggin 型结构 HPW 均匀地分散在 TiO₂ 骨架中。其燃油深度氧化脱硫结果表明,该分级孔 HPW/TiO₂ 催化剂具有优良的催化性能。优化的催化条件下,DBT 的脱去率可达 100%,其表观活化能为 51.74 kJ/mol。实验证明,分级孔结构有利于氧化脱硫反应的进行,是影响介孔/大孔 HPW/TiO₂ 的催化氧化脱硫性能的关键因素之一。该催化剂循环使用 5 次,氧化脱硫效率仅略微降低。

参考文献

- [1] Xiong J, Zhu W S, Ding W J, *et al.* Phosphotungstic acid immobilized on ionic liquid-modified SBA-15: Efficient hydrophobic heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization in fuel [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(51): 19895–19904.
- [2] Mjalli F S, Ahmed O U, Al-Wahaibi T, *et al.* Deep oxidative desulfurization of liquid fuels [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2014, 30(4): 337–378.
- [3] Abro R, Abdeltawab A A, Al-Deyab S S, *et al.* A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(67): 35302–35317.
- [4] Sharma M, Vyas R K, Singh K. A review on reactive adsorption for potential environmental applications [J]. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 2013, 19(1): 161–188.
- [5] Nuhu A A. Bio-catalytic desulfurization of fossil fuels: A mini review [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio-technology*, 2013, 12(1): 9–23.
- [6] Te M, Fairbridge C, Ring Z. Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 219(1–2): 267–280.
- [7] Collins F M, Lucy A R, Sharp C. Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis [J]. *J Mol Catal A*, 1997(117): 397–403.
- [8] Yan X, Lei J, Liu D, *et al.* Synthesis and catalytic properties of mesoporous phosphotungstic acid/SiO₂ in a self-generated acidic environment by evaporation-induced self-assembly [J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(11): 1905–1913.
- [9] Lei J H, Chen L N, Yang P, *et al.* Catalytic properties of mesoporous phosphotungstic acid/SiO₂ catalysts synthesized by different methods for dibenzothiophene and its derivatives [J]. *J Porous Materials*, 2013, 20(5): 1379–1385.
- [10] Yan X M, Mei P, Lei J H, *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous phosphotungstic acid/TiO₂ nanocomposite as a novel oxidative desulfurization catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 2009, 304(1–2): 52–57.
- [11] Qiu J H, Wang G H, Zhang Y Q, *et al.* Direct synthesis of mesoporous H₃PMo₁₂O₄₀/SiO₂ and its catalytic performance in oxidative desulfurization of fuel oil [J]. *Fuel*, 2015, 147: 195–202.
- [12] Yang P, Zhou S, Du Y, *et al.* Self-assembled meso/macroporous phosphotungstic acid/TiO₂, as an efficient catalyst for oxidative desulfurization of fuels [J]. *Journal of Porous Materials*, 2016, 24(2): 1–9.
- [13] Yang P, Zhou S, Du Y, *et al.* Synthesis of ordered meso/macroporous H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ and its catalytic performance in oxidative desulfurization [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(59): 53860–53866.
- [14] Wu M, Jin J, Liu J, *et al.* High photocatalytic activity enhancement of titania inverse opal films by slow photon effect induced strong light absorption [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(48): 15491–15500.
- [15] Shi C, Wan L, Wang R, *et al.* Synthesis and characterization of a new HPMo/SBA-15 composite [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2006, 27(7): 1194–1197.
- [16] Yan X M. Synthesis, modification and oxidative desulfurization catalytic performance of heteropoly acid/mesoporous silica nanocomposites [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.
- [17] Huang D, Wang Y J, Cui Y C, *et al.* Direct synthesis of mesoporous TiO₂ and its catalytic performance in DBT oxidative desulfurization [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 116(1–3): 378–385.
- [18] Sun Z, Deng Y, Wei J, *et al.* Hierarchically ordered macro-mesoporous silica monolith: Tuning macropore entrance size for size-selective adsorption of proteins [J]. *Chem Mater*, 2011, 23(8): 2176–2184.
- [19] Arellano U, Wang J A, Timko M T, *et al.* Oxidative removal of dibenzothiophene in a biphasic system using sol-gel Fe-TiO₂ catalysts and H₂O₂ promoted with acetic acid [J]. *Fuel*, 2014, 126: 16–25.
- [20] Yang Y, Wu Q, Guo Y, *et al.* Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible-light irradiation [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 225(2): 203–212.
- [21] Yan X, Mei Z, Mei P, *et al.* Self-assembled HPW/silica-alumina mesoporous nanocomposite as catalysts for oxidative desulfurization of fuel oil [J]. *Journal of Porous Materials*, 2014, 21(5): 729–737.
- [22] Lorencon E, Alves D, Krambrock K, *et al.* Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over titanate nanotubes [J]. *Fuel*, 2014, 132: 53–61.
- [23] Zhang J, Wang A J, Li X, *et al.* Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]₃PMo₁₂O₄₀ [J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279(2): 269–275.
- [24] Shen C, Wang Y J, Xu J H, *et al.* Synthesis of TS-1 on porous glass beads for catalytic oxidative desulfurization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259(0): 552–561.
- [25] 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. ■