

介孔-大孔 HPW/TiO₂ 催化剂的制备及其催化氧化脱硫性能的研究

陈莉^{1*}, 黄丹¹, 吴意因¹, 单海林²

(1. 台州市产品质量安全检测研究院, 浙江 台州 318000;

2. 武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 为了有效降低 SO_x 在环境中的排放, 以嵌段共聚物 F127 和新合成的 PMMA 微球为双模板, 采用溶胶-凝胶法制备了三维有序介孔-大孔 *x*-HPW/TiO₂ 催化剂。利用扫描电镜、透射电镜、氮气吸附-脱附、X 射线衍射和红外光谱研究了其结构, 并考察了其催化氧化燃油中有机硫的性能。结果表明, *x*-HPW/TiO₂ 催化剂中存在高度有序的介孔-大孔结构, Keggin 结构的 HPW 均匀分散在 TiO₂ 孔道骨架中。该催化剂在常压、60℃ 下可使燃油中的二苯并噻吩 (DBT) 催化氧化完全, 循环使用 6 次后对 DBT 的去除率仍可达到 96%。

关键词: 燃油脱硫; *x*-HPW/TiO₂ 催化剂; 大孔-介孔结构; 苯并噻吩; 催化氧化

中图分类号: TE624

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)01-0132-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2022.01.027

Preparation of mesoporous-macroporous HPW/TiO₂ catalyst and its catalytic performance for oxidative desulfurization

CHEN Li^{1*}, HUANG Dan¹, WU Yi-nan¹, SHAN Hai-lin²

(1. Taizhou Institute of Product Quality and Safety Inspection, Taizhou 318000, China; 2. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: To reduce the emission of SO_x effectively in the environment, a kind of three-dimensional highly ordered mesoporous-macroporous *x*-HPW/TiO₂ (3DO m/M *x*-HPW/TiO₂) catalyst is synthesized successfully through sol-gel method using block copolymer F127 and self-synthesized PMMA microspheres as templates. The structure of catalyst is studied by scanning electron microscope, transmission electron microscopy, nitrogen adsorption-desorption isotherms, X-ray diffraction and Fourier transform infrared spectra, and its catalytic performance for oxidation of organic sulfur in fuel oil is also explored. The results show there exists highly ordered mesoporous-macroporous structures in the catalyst, and HPW with a Keggin structure disperses evenly in TiO₂ framework. Dibenzothiophene (DBT) in fuel oil can be completely removed over the catalyst at atmospheric pressure and 60℃. The removal rate of DBT can still reach 96% after the catalyst has been used for 6 cycles.

Key words: fuel oil desulfurization; *x*-HPW/TiO₂ catalyst; mesoporous-macroporous structure; dibenzothiophene; catalytic oxidation

燃油中少量难以用加氢脱硫技术还原的苯并噻吩 (BT) 类硫化物燃烧后会产生 SO₂ 污染环境^[1]。氧化脱硫技术 (ODS) 在常温常压条件下可以将燃油中的 BT 类物质转化为极性较强的砒或亚砒类物质, 然后通过萃取分离或蒸馏除去砒或亚砒, 从而能有效解决燃油中 BT 类硫化物的脱除问题^[2-3]。由于该方法温和而高效, 从而受到科学家的青睐^[4]。近年来, 人们对负载型 ODS 催化剂特别是磷钨酸 (H₃PO₁₂W₄₀, HPW) 负载型催化剂进行了大量研究^[5-8], 核心是提高 HPW 负载后的催化氧化活性和循环再使用性能^[9]。目前已报道的体系有介孔

HPW/TiO₂ 催化剂^[10]、介孔 HPW/SiO₂ 催化剂^[11]、介孔 HPMo/SiO₂ 催化剂^[12]、HPW/TUD-1 催化剂^[13]、介孔/大孔 HPW/Ti-SiO₂ 催化剂^[14] 和介孔/大孔 HPW/SiO₂ 催化剂^[15] 等。

为了进一步提高负载型 HPW 催化剂的性能, 笔者以嵌段共聚物 F127 和新合成的 PMMA 微球为双模板, 采用溶胶-凝胶法制备了不同 HPW 负载量的三维有序介孔-大孔结构的 HPW/TiO₂ (3DO m/M *x*-HPW/TiO₂) 催化剂, 研究了其结构和催化氧化燃油中 BT 类硫化物的性能, 并考察了其循环使用情况。

收稿日期: 2021-02-07; 修回日期: 2021-11-08

基金项目: 台州市科学技术局科研项目 (2002gy03)

作者简介: 陈莉 (1981-), 女, 硕士, 工程师, 研究方向为化学分析测试技术研究与开发和产品质量检验及质量管理, 通讯联系人, 80861239@qq.com。

1 试剂与仪器

1.1 主要试剂

四氯化钛 (TiCl₄, 质量分数 ≥ 98%)、钛酸四丁酯 (Ti(C₄H₉O)₄, 质量分数 ≥ 98%)、石油醚 (90~120℃)、过氧化氢 (H₂O₂, 质量分数为 30%)、乙醇、乙腈、氢氧化钠、过硫酸钾、色谱甲醇, 国药集团化学试剂公司生产; Pluronic F127 (F127, $M_w = 12\ 600$), 阿拉丁化学试剂公司生产; 磷钨酸 (H₃PO₁₂W₄₀, HPW) 和二苯并噻吩 (DBT), Sigma-Aldrich 公司生产。

1.2 主要仪器

Hitachi S-4800 扫描电子显微镜, 日本日立公司生产; JEOL JEM-2100F 透射电子显微镜, 日本电子株式会社生产; ASAP 2020M 全自动比表面积及孔隙度分析仪, 美国麦克仪器公司生产; Perkin-Elmer 3300DV 型原子发射光谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司生产; Bruker D8 Advance 型转靶 X 射线衍射仪, 德国布鲁克 AXS 公司生产; Nexus 智能型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Nicolet 公司生产; 高效液相色谱仪 (LC-20A 系统、Agilent ODS 色谱柱), 日本岛津公司生产。

2 实验方法

2.1 PMMA 微球的合成

PMMA 微球的合成方法参照文献[16], 原料甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 使用前在旋转蒸发仪上蒸馏后用 NaOH 溶液除去阻聚剂。

2.2 3DO m/M x-HPW/TiO₂ 催化剂合成

将 2.1 g 的 Ti(C₄H₉O)₄ 和 0.7 g 的 TiCl₄ 溶于 20 g 的 EtOH 中, 室温下搅拌 1 h 得溶液 A。同时将 1.6 g 的 F127 溶于 8 g 的 EtOH 中, 在 40℃ 下快速搅拌 0.5 h 得溶液 B。在搅拌下将溶液 B 倒入溶液 A 中, 添加 3.06 g HCl [$n(\text{TiO}_2) : n(\text{HCl}) = 2 : 17$] 调节混合液的 pH 至 2。然后, 向上述混合液中加入一定质量的 HPW, 在室温下搅拌 2 h, 即得前驱体溶液。将前驱体溶液缓慢滴入一定量的 PMMA 微球上, 静置 10 min 以确保其充分进入微球, 重复滴入过程数次, 直至前驱体溶液耗尽。真空抽滤后在 40℃ 的恒温干燥箱中过夜, 将干燥后的样品在箱式电阻炉中于 380℃ 煅烧 10 h (升温速率为 1℃/min; 空气流速为 400 mL/min) 后即可制得 3DO m/M-x-HPW/TiO₂。其中 x 为 5、10 和 15, 分别对应磷钨酸的负载质量分数分别为 5%、10% 和 15%。以相同方法合成

不含 HPW 的 3DO m/M TiO₂ 催化剂, 以便进行比较。

2.3 性能测试

以 DBT 和石油醚 (沸点 90~120℃) 配置硫质量浓度为 500 mg/L 的模型燃料油。取 10 mL 的模型燃料油和 10 mL 的乙腈在 400 r/min 的磁力搅拌和 60℃ 下混合, 添加一定量的催化剂, 并快向油层注入 49.26 mg 的 H₂O₂ (O/S 比为 8)。每隔一定时间取 30 μL 油相, 利用高效液相色谱仪 (HPLC) 分析模型燃料中 DBT 浓度并折算成硫质量分数。

3 结果与分析

3.1 催化剂结构分析

PMMA 微球的 SEM 图及 3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 样品的 SEM 图和能谱图如图 1 所示。由图 1(a) 可知, 聚甲基丙烯酸甲酯微球堆积紧密, 平均粒径约为 265 nm, 具有很高的均匀性和周期性。由图 1(b) 中可以看出, 3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 催化剂中存在三维有序球形大孔结构, 其平均尺寸约为 180 nm。尺寸小于 PMMA 微球, 这种差异是由于 PMMA 微球在高温煅烧过程中孔壁收缩引起的^[17]。此外, 由图 1(c) 和图 1(d) 中可以看出, m/M 10-HPW/TiO₂ 中钛、钨元素均匀分散在 TiO₂ 骨架中。

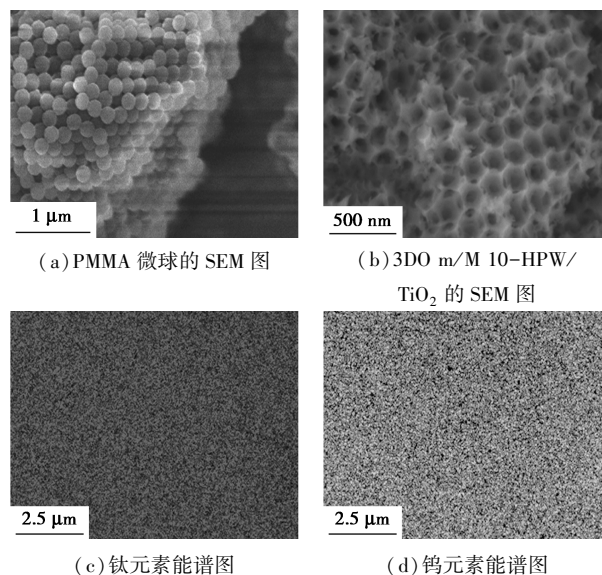


图 1 PMMA 微球的 SEM 图及 3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 样品的 SEM 图和能谱图

m/M 10-HPW/TiO₂ 催化剂在不同放大倍数下的 TEM 图如图 2 所示, 从图 2(a) 中可以看出, 样品中的大孔结构通过有序介孔连接并形成了三维网络。其中, 大孔结构具有高度有序性和周期性, 其平均粒径约为 184 nm, 这与 SEM 结果相吻合。从图 2

(b) 中可以看出, 催化剂中介孔的平均孔径约为 5.7 nm。此外, XRD 检测结果表明, 3DO m/M HPW/TiO₂ 中的 TiO₂ 为锐钛矿结构, 而没有出现 HPW 的峰。结合试样红外光谱检测以及 Keggin 结构的 HPW 特征吸收峰进一步确认^[12-13], HPW 高度分散在载体的孔结构中。

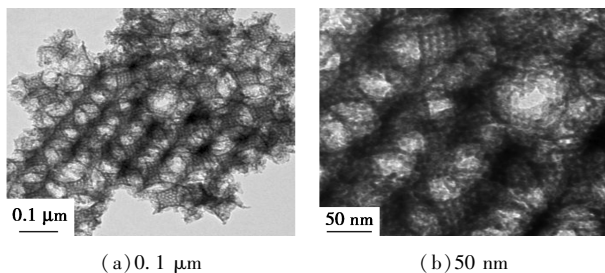
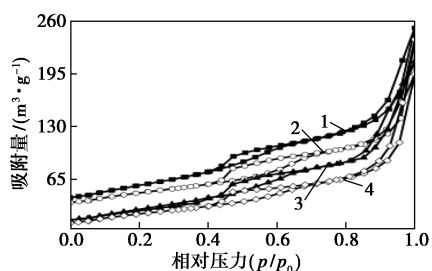
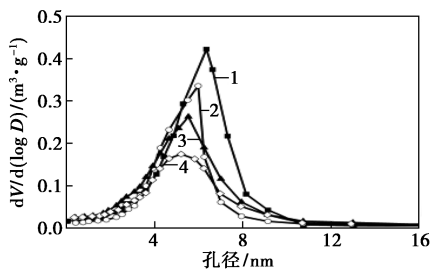


图 2 3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 的 TEM 图

不同 HPW 负载量 3DO m/M HPW/TiO₂ 样品的氮气吸附等温线和孔径分布如图 3 所示, 所有样品均在 380℃ 下煅烧 10 h。从图 3(a) 可知, 样品的吸脱附等温线可归为 IV 型, 滞后环为 H2 型。所有样品在中压区 0.4~0.7 吸附量显著增加, 表明催化剂中存在大量介孔结构^[18]; 同时, 在高压区都有吸附, 表明制备的催化剂中存在大孔结构^[19]。由图 3 (b) 可知, 样品的孔径分布较窄, 4 种样品的详细孔信息如表 1 所示, 结果表明, 平均孔径随 HPW 负载质量分数的增加而减小, 这是因为过量的 HPW 使部分介孔结构坍塌^[20]。



(a) 氮气吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布图

1—3DO m/M TiO₂; 2—3DO m/M 5-HPW/TiO₂;
3—3DO m/M 10-HPW/TiO₂; 4—3DO m/M 15-HPW/TiO₂

图 3 不同 HPW 负载量的 3DO m/M HPW/TiO₂ 的氮气吸附-脱附等温线和孔径分布

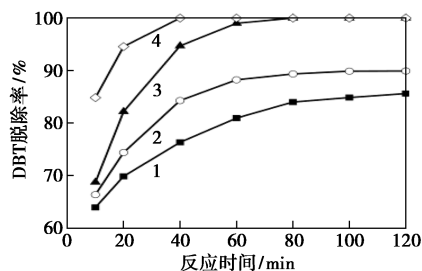
表 1 3DO m/M x-HPW/TiO₂ 催化剂孔结构参数及氧化脱硫性能

样品	HPW 质量分数/%	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	DBT 脱硫率 ^① /%
m/M TiO ₂	0	180.3	6.27	0.334	82
m/M 5-HPW/TiO ₂	4.8	172.5	5.89	0.317	89
m/M 10-HPW/TiO ₂	9.7	164.6	5.54	0.273	100
m/M 15-HPW/TiO ₂	14.2	153.5	5.21	0.256	100

注: ①反应条件: 催化剂质量为 0.03 g, 反应温度为 60℃, 氧硫比为 8, 反应时间为 1 h。

3.2 脱硫性能评价

3DO m/M x-HPW/TiO₂ 催化剂对模拟燃油中 DBT 的催化氧化脱硫性能如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 3DO m/M TiO₂ 的 DBT 去除效率较低, 负载 HPW 后催化剂的 DBT 脱除率显著提高, 且 DBT 的脱除率随 HPW 质量分数的增加而提高。这是因为单位面积上的催化活性中心数量随着 HPW 负载质量分数的增加而增加^[20]。然而, 只有 3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 和 3DO m/M 15-HPW/TiO₂ 可在 60 min 内完全脱除 DBT, 因此选择 3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 进一步研究催化剂的性能。

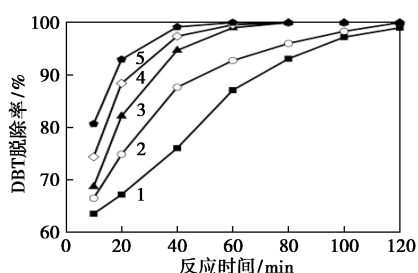


1—3DO m/M TiO₂; 2—3DO m/M 5-HPW/TiO₂;
3—3DO m/M 10-HPW/TiO₂; 4—3DO m/M 15-HPW/TiO₂

图 4 不同 HPW 负载质量分数 3DO m/M HPW/TiO₂ 催化剂对 DBT 脱除的影响

注: 反应条件: 催化剂质量为 0.03 g, 反应温度为 60℃, O/S 比为 8。

3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 催化剂质量对 DBT 脱除率的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 脱硫率随催化剂质量的增加而增加。当催化剂质量小于 0.03 g 时, 在 2 h 内无法完全去除 DBT; 当增加催化剂质量时, 反应体系的活性中心数量增多, 从而提高了催化剂的脱硫性能^[21]。



1—0.01 g; 2—0.02 g; 3—0.03 g; 4—0.04 g; 5—0.05 g

图5 3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 催化剂质量

对 DBT 脱除率的影响

注:反应条件:反应温度为 60℃, O/S 比为 8。

3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 催化剂质量为 0.03 g 时,其在 ODS 中的循环性能如表 2 所示。当 ODS 循环使用 6 次,催化剂对 DBT 的脱除率仍能达到 96.1%,表明所制备的催化剂具有优异的耐久性。

表 2 3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 催化剂的循环性能

循环次数/次	1	2	3	4	5	6
脱硫率/%	100	100	99.7	98.3	97.5	96.1

注:反应条件:催化剂质量为 0.03 g,反应温度为 60℃, O/S 比为 8,反应时间为 2 h。

4 结论

以嵌段共聚物 F127 和新合成的 PMMA 微球为双模板,采用溶胶-凝胶法制备了多种 3DO m/M *x*-HPW/TiO₂ 催化剂。该催化剂具有高度有序的介孔和大孔层状结构,HPW 高度分散在 TiO₂ 骨架中,并保留了 Keggin 结构。3DO m/M *x*-HPW/TiO₂ 催化剂在 H₂O₂ 氧化脱硫体系中表现出良好的催化活性和脱硫性能。当 3DO m/M 10-HPW/TiO₂ 质量为 0.03 g、反应温度为 60℃、O/S 为 8 时,模拟油中的 DBT 几乎在 1 h 内完全去除。说明 3 位有序介孔-大孔结构对提高 HPW/TiO₂ 催化氧化性能有重要作用。此外,该催化剂经 6 次循环后 DBT 的脱硫率仍无明显变化。

参考文献

- [1] Estephane G, Lancelot C, Blanchard P, *et al.* W-SBA based materials as efficient catalysts for the ODS of model and real feeds; Improvement of their lifetime through active phase encapsulation [J]. *Applied Catalysis A-General*, 2019, 571: 42-50.
- [2] Yasutaka I, Kazumasa Y, Toshikazu U, *et al.* Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. Epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1,2-diols and olefins [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1988, 53(15): 3587-3593.
- [3] Bhutto A W, Abro R, Gao S, *et al.* Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids; A review [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 62: 84-97.
- [4] 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.
- [5] Yu F L, Liu C Y, Yuan B, *et al.* Self-assembly heteropoly acid catalyzed oxidative desulfurization of fuel with oxygen [J]. *Catalysis Communications*, 2015, 68: 49-52.
- [6] Mure T, Craig F, Zbigniew R. 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 desulfurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis [J]. *Journal of molecular Catalysis A Chemical*, 1997, 117(1-3): 397-403.
- [8] Yazu K, Furuya T, Miki K, *et al.* Tungstophosphoric acid-catalyzed oxidative desulfurization of light oil with hydrogen peroxide in a light oil/acetic acid biphasic system [J]. *Chemistry Letters*, 2003, 32(10): 920-921.
- [9] Abdalla Z E A, Li B, Tufail A. Direct synthesis of mesoporous (C₁₉H₄₂N)₄H₃(PW₁₁O₃₉)/SiO₂ and its catalytic performance in oxidative desulfurization [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 341(1-3): 86-92.
- [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] Lei J H, Chen L N, Yang P, *et al.* Oxidative desulfurization of diesel fuel by mesoporous phosphotungstic acid/SiO₂: The effect of preparation methods on catalytic performance [J]. *Journal of Porous Materials*, 2013, 20(5): 1379-1385.
- [12] Qiu J, Wang G, Zhang Y, *et al.* Direct synthesis of mesoporous H₃PMO₁₂O₄₀/SiO₂ and its catalytic performance in oxidative desulfurization of fuel oil [J]. *Fuel*, 2015, 147: 195-202.
- [13] Tang L, Luo G Q, Zhu M Y, *et al.* Preparation, characterization and catalytic performance of HPW-TUD-1 catalyst on oxidative desulfurization [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(2): 620-626.
- [14] Du Y, Zhou L N, Guo Z R, *et al.* Preparation of ordered meso/macroporous HPW/titania-silica catalyst for efficient oxidative desulfurization of model fuel [J]. *Journal of Porous Materials*, 2019, 26(4): 1069-1077.
- [15] Du Y, Lei J H, Yang P, *et al.* Hierarchical ordered meso/macroporous H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂ catalysts with superior oxidative desulfurization activity [J]. *Journal of Porous Materials*, 2018, 25(3): 727-734.
- [16] Holland B T, Blanford C F, Do T, *et al.* Synthesis of highly ordered, three-dimensional, macroporous structures of amorphous or crystalline inorganic oxides, phosphates, and hybrid composites [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(3): 795-805.
- [17] Li H, Xie Q, Wang R, *et al.* Self-assembled 3DOM macro-/mesoporous TiO₂ photoanode for dye-sensitized solar cells [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 1026-1033.

(下转第 139 页)

是由于 Si 掺杂质量分数进一步增大, 5Si-TiO₂/V₂O₅ 催化剂的氧化能力降低, 同时其中强酸性也减弱, 使得催化剂的氧化能力和酸性匹配度发生变化, 从而导致了甲醇转化率和 DMM 的选择性降低。结果表明, 适宜 Si 掺杂质量分数的 TiO₂ 负载钒氧化物后, 催化剂更有利于催化甲醇转化制 DMM。

3 结论

采用溶剂热法得到了 Si 掺杂改性的锐钛矿 Si-TiO₂ 载体, 负载钒氧化物得到了 Si-TiO₂/V₂O₅ 催化剂, 钒氧化物种的(以 V₂O₅ 计算)负载量为 10%, Si 掺杂改性 TiO₂ 后, 有利于提高催化剂表面钒氧化物种的分散性, 催化剂的氧化还原能力也得到提升, 催化剂表面的酸性质也得到改善, 使得催化甲醇制 DMM 的转化率提高, 目标产物二甲氧基甲烷 DMM 的选择性大幅提高。当 TiO₂ 的 Si 掺杂质量分数为 3% 时, 由于催化剂表面钒氧化物种的高分散性以及适宜的氧化能力和酸性, 催化剂表现出优异的反应性能, 其甲醇转化率为 58.5%, DMM 的选择性高达 99.1%。

参考文献

- [1] Zhang Q D, Tang Y S, Yang C H, *et al.* MnCl₂ modified H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂ catalysts for catalytic oxidation dimethyl ether to dimethoxymethane[J]. *J mol Catal A*, 2007, 263: 149-155.
- [2] Li H, Li J P, Xiao F K, *et al.* One-step synthesis of dimethoxymethane from methanol over Mn/Re/Cu catalysts [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2009, 37: 613-617.
- [3] 武建兵, 王辉, 秦张峰, 等. V₂O₅/TiO₂-ZrO₂ 催化剂上甲醇选择氧化制甲缩醛[J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(1): 64-68.
- [4] 李正清. 甲醇新一代衍生产物甲缩醛[J]. *甲醇与甲醛*, 2006, 4: 29-34.
- [5] 傅玉川, 孙清, 沈俭一. 甲缩醛的合成与重整制氢[J]. *催化学报*, 2009, 30(8): 791-800.
- [6] 张勇, 黄印玉, 黄佐华. 汽油助溶剂显著的改善柴油和汽油的燃烧特性[J]. *内燃机工程*, 2005, 26(5): 15-17.
- [7] 穆仕芳, 尚如静, 魏灵朝, 等. 甲醇选择氧化一步法制甲缩醛催化体系研究进展[J]. *现代化工*, 2011, 31(5): 11-15.
- [8] Li H, Li J P, Xiao F K, *et al.* One-step synthesis of dimethoxymethane from methanol over Mn/Re/Cu catalysts [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2009, 37: 613-617.
- [9] 陈文龙, 刘海超. 甲醇选择氧化金属氧化物催化剂的结构与其催化性能的关系[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(10): 2315-2326.
- [10] Zhang Y H, Drake I J, Briggs D N, *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate and dimethoxy methane over Cu-ZSM-5[J]. *J Catal*, 2006, 244: 219-229.
- [11] Liu J W, Fu Y C, Sun Q, *et al.* TiO₂ nanotubes supported V₂O₅ for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane[J]. *Micro-porous and Mesoporous Materials*, 2008, 116: 614-621.
- [12] Kaichev V V, Ya G Popova, Yu A Chesalov, *et al.* Selective oxidation of methanol to form dimethoxymethane and methyl formate over a monolayer V₂O₅/TiO₂ catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 311: 59-70.
- [13] Lu X L, Qin Z F, Dong M, *et al.* Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over acid-modified V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. *Fuel*, 2011, 90: 1335-1339.
- [14] Sun Q, Fu Y C, Liu J W, *et al.* Structural, acidic and redox properties of V₂O₅-TiO₂-SO₄²⁻ catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 334: 26-34.
- [15] Yuan Y Z, Shido T, Iwasawa Y. The new catalytic property of supported rhenium oxides for selective oxidation of methanol to methylal [J]. *Chem Commun*, 2000, 15: 1421-1422.
- [16] Lu Xinlong, Qin Zhangfeng, Dong Mei, *et al.* Selective oxidation of methanol to dimethoxymethane over acid-modified V₂O₅/TiO₂ catalysts [J]. *Fuel*, 2011, 90, 1335-1339.
- [17] 陈文龙, 刘海超. 甲醇选择氧化金属氧化物催化剂的结构与其催化性能的关系[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(10): 2315-2326.
- [18] Gao X T, Wachs I E. Molecular engineering of supported vanadium oxide catalysts through support modification [J]. *Topics in Catalysis*, 2002, 18(3-4): 243-250.
- [19] Goodrow A, Bell A T. A theoretical investigation of the selective oxidation of methanol to formaldehyde on isolated vanadate species supported on titania [J]. *J Phys Chem*, 2008, 112(34): 13204-13214.
- [20] Pena M L, Dejoz A, Fornés V, *et al.* V-Containing MCM-41 and MCM-48 catalysts for the selective oxidation of propane in gas phase [J]. *Appl Catal A*, 2001, 209(1/2): 155-164.
- [21] 郭荷芹, 李德宝, 陈从标, 等. V₂O₅/CeO₂ 催化剂上甲醇氧化一步法合成二甲氧基甲烷[J]. *催化学报*, 2012, 33(5): 813-818.
- [22] Jingwei L, Qing Su, Yuchuan F, *et al.* Preparation of mesoporous V-Ce-Ti-O for the selective oxidation of methanol to dimethoxymethane [J]. *Catal Lett*, 2008, 126: 155-163.
- [23] Zhao H Y, Bennici S, Shen J, *et al.* Influence of the host oxide of sulfated-titania catalysts on partial oxidation methanol reaction [J]. *Appl Catal. A: General*, 2010, 385: 224-231.
- [24] 郭荷芹, 李德宝, 姜东, 等. 纳米钒钛硫催化剂催化甲醇氧化一步合成二甲氧基甲烷[J]. *天然气化工*, 2010, 35: 1-5. ■
- [20] Liu D, Xia L J, Qu D Y, *et al.* Synthesis of hierarchical fiberlike ordered mesoporous carbons with excellent electrochemical capacitance performance by a strongly acidic aqueous cooperative assembly route [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(48): 15447-15458.
- [21] Yan X M, Mei Z K, 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. ■

(上接第 135 页)

- [18] Du Y, Lei J H, Zhou L N, *et al.* Three-dimensional ordered macroporous HPW/titania-alumina catalysts for catalytic oxidative desulfurization of fuels [J]. *Journal of Porous Materials*, 2019, 26(1): 133-144.
- [19] Liu D, Cheng G, Zhao H, *et al.* Self-Assembly of polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) into hierarchically ordered mesoporous carbons with uniform microporosity and nitrogen-doping for high performance supercapacitors [J]. *Nano Energy*, 2016, 22: 255-268.