

掺铝有序大孔 HPW/TiO₂ 催化剂的 制备及其氧化脱硫性能研究

陈学兵¹, 陈刚¹, 栗嘉琪², 雷家珩^{2*}

(1. 武汉新绿博恩科技有限公司, 湖北 武汉 430070;

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:为进一步提高燃油氧化脱硫(ODS)的脱硫效率,改善催化剂回收困难问题,以350 nm单分散聚苯乙烯微球(PS)为模板,采用溶胶-凝胶法制备得到一系列掺铝有序大孔 HPW/TiO₂-20 催化剂,并研究了其结构和脱硫性能。结果表明,掺铝0.025%的有序大孔 4-HPW/TiO₂-20 催化剂催化氧化脱硫性能最佳,其大孔孔径约230 nm,比表面积为78.3 m²/g,总孔体积为0.19 cm³/g,另外,该催化剂存在平均孔径为2.8 nm的烧结孔。该催化剂在温度60℃、质量为0.15 g、氧硫比为4时,反应1 h对模拟燃油中二苯并噻吩(DBT)的催化氧化转化率达100%,循环使用8次后脱硫效率仍达96.5%。

关键词:燃料油;氧化脱硫;HPW 催化剂;掺铝有序大孔 TiO₂

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)08-0145-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.08.028

Preparation of aluminum-doped ordered macro-porous HPW/TiO₂ catalyst and study on its performance for oxidation desulfurization

CHEN Xue-bing¹, CHEN Gang¹, LI Jia-qi², LEI Jia-heng^{2*}

(1. Wuhan New Green Born Technology Co., Ltd., Wuhan 430070, China; 2. School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract:In order to further improve the desulfurization efficiency of oxidation desulfurization technology (ODS) for fuel oil and overcome the difficulty in catalyst recovery, a series of ordered macro-porous HPW/TiO₂-20 catalysts doped with aluminum are prepared through sol-gel method by using 350 nm monodisperse polystyrene microspheres as templates, and their structures and properties are studied. The results show that the ordered macro-porous 4-HPW/TiO₂-20 catalyst doped with 0.025 wt.% of aluminum has the best catalytic oxidation desulfurization performance, with a macro-porous pore size of about 230 nm, a specific surface area of 78.3 m²·g⁻¹ and a total pore volume of 0.19 cm³·g⁻¹. In addition, the catalyst has some sintered pores with an average pore size of 2.8 nm. The conversion rate of dibenzothiophene in simulated fuel oil reaches 100% when the catalyst is served at 60℃, the dosage is 0.15 g, the oxygen-sulfur ratio is 4, and the reaction lasts for 1 h. The desulfurization efficiency still reaches 96.5% after the catalyst has been recycled for 8 times.

Key words:fuel oil; oxidative desulfurization; HPW catalyst; aluminium-doped ordered macro-porous TiO₂

燃油氧化脱硫(ODS)技术可以脱除汽油、柴油中的苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)及其衍生物,有效降低燃油燃烧尾气中的SO₂含量^[1-2]。ODS技术一般采用过氧化氢(H₂O₂)为氧化剂、磷钨酸(H₃PO₁₂W₄₀,HPW)为催化剂^[3],BT、DBT等氧化后转化为极性的砷或亚砷^[4-6],然后通过乙腈进行萃取分离^[7-9]。ODS技术的特点是反应条件温和、不需高温高压,但催化剂HPW回收较为困难^[10],从而在工业上应用受到限制。

近年来,由于国际环境法规日趋严格^[11],燃油

中有机硫的脱除受到重视^[12-13],从而推动了ODS技术的发展。其中,负载型催化剂如SiO₂^[14]、Al₂O₃^[15]、ZrO₂、分子筛^[16]等的出现,为ODS技术用于工业展示了良好的前景^[17-19]。笔者采用350 nm单分散聚苯乙烯微球(PS)为模板,通过溶胶-凝胶技术制备有序大孔HPW/TiO₂催化剂,研究催化剂孔结构和催化氧化模拟燃油中有机硫的性能。并在催化剂制备过程中加入少量异丙醇铝,以促进体系溶胶的形成以及大孔HPW/TiO₂催化剂的晶化及其稳定性。

收稿日期:2023-03-24;修回日期:2023-06-05

基金项目:国家自然科学基金项目(21476177)

作者简介:陈学兵(1983-),男,硕士,工程师,研究方向为多孔纳米材料研究,289248497@qq.com;雷家珩(1957-),男,本科,教授,研究方向为材料化学,通讯联系人,2219785630@qq.com。

1 材料与试剂

1.1 材料

苯乙烯、过硫酸钾 ($K_2S_2O_8$)、钛酸四丁酯 ($C_{16}H_{36}O_4Ti$)、异丙醇铝 ($C_9H_{21}AlO_3$)、盐酸、乙醇、石油醚(沸程 $90\sim 120^\circ C$),均为分析纯,国药集团化学试剂公司生产;磷钨酸 ($H_3PW_{12}O_{40}\cdot nH_2O$, HPW)、乙腈、过氧化氢、石油醚 ($90\sim 120^\circ C$)、二苯并噻吩 (DBT),均为分析纯, Sigma - Aldrich 公司生产。

1.2 仪器

Hitachi S-4800 扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立公司生产; Autosorb-1 氮气吸脱附仪, Quantachrome 公司生产; 转靶 X 射线粉末衍射仪 (XRD, $CuK\alpha$ 靶位, 电压为 $4\ 000\ V$, 电流为 $30\ mA$, 扫速为 $4^\circ/min$), Bruker 公司生产; 光电子能谱仪 (XPS), 赛默飞世尔科技公司生产; LC-16 型高效液相色谱仪 (HPLC, ODS-BP 色谱柱, $4.6\ mm\times 200\ mm, 5\ \mu m$; SPD 20A 紫外检测器), 日本岛津公司生产。

2 实验方法

2.1 掺铝有序大孔 HPW/TiO₂ 的制备

将一定量钛酸四丁酯和少量异丙醇铝在搅拌条件下溶于酸性的 EtOH-H₂O 溶液中, 然后加入一定量 HPW 水溶液 (质量分数为 20%), 继续搅拌 30 min, 形成透明溶胶, 然后再小心加入直径 350 nm 单分散 PS 微球的预备液, 不断搅拌 6 h 后转入培养皿, $40^\circ C$ 干燥 24 h, 获得干胶, 在 $400^\circ C$ 氧化气氛煅烧 10 h, 升温速率控制为 $1^\circ C/min$ 。直径 350 nm 单分散 PS 微球及其预备液制备参考文献 [20]。

所得催化剂中 HPW 质量为 TiO₂ 质量的 20%, 铝元素 (以 Al₂O₃ 记) 掺加质量分别为 TiO₂ 质量的 0%、0.005%、0.010%、0.025%、0.050%, 分别记为 1-HPW/TiO₂-20、2-HPW/TiO₂-20、3-HPW/TiO₂-20、4-HPW/TiO₂-20、5-HPW/TiO₂-20。

2.2 结构与性能检测

利用 SEM 观察催化剂样品的大孔孔径和孔结构; 利用氮吸附-脱附仪测定催化剂比表面积和介孔; 利用 XRD 检测催化剂结晶状态; 利用光电子能谱仪检测并判断分子结构和原子价态的信息。

催化剂催化氧化脱硫性能检测: 用石油醚配制含 DBT 为 500 mg/L 的模拟燃油。准确移取 50 mL 模拟燃油和 50 mL 乙腈萃取剂至烧瓶中, 加入一定量有序大孔 HPW/TiO₂ 催化剂和双氧水, 加热搅拌,

并不断取样用 HPLC 检测模拟燃油中有机硫化物的质量分数, 直到有机硫化物质量分数不再发生变化为止。回收催化剂并用甲醇洗涤, $100^\circ C$ 干燥后重复使用。

HPLC 的色谱条件: 流动相为 V(甲醇):V(水)=85:15、流速为 $1.0\ mL/min$ 、检测波长为 $343\ nm$ 。

3 结果与讨论

3.1 掺铝有序大孔 HPW/TiO₂ 的结构

有序大孔 4-HPW/TiO₂-20 (Al₂O₃ 掺加质量分数为 0.025%) 催化剂的 SEM 照片如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 4-HPW/TiO₂-20 催化剂大孔排列有序, 大孔孔径约 230 nm。

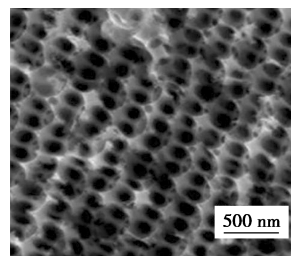
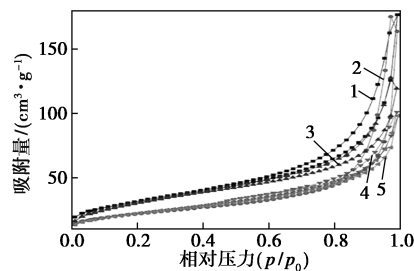


图 1 掺铝有序大孔 4-HPW/TiO₂-20 催化 SEM 照片

5 个 HPW/TiO₂-20 样品的 N₂ 吸附/脱附等温线如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 5 个 HPW/TiO₂-20 样品的 N₂ 吸附/脱附等温线外形相似, 表明铝元素的引入没有引起明显的孔结构坍塌, 并且都在 $p/p_0 > 0.9$ 处出现滞后现象, 表明样品存在结构性大孔。利用 ASiQwin 软件对图 2 进行解析, 5 个催化剂样品 1-HPW/TiO₂-20、2-HPW/TiO₂-20、3-HPW/TiO₂-20、4-HPW/TiO₂-20、5-HPW/TiO₂-20 的比表面积分别为 97.2、78.3、79.6、78.3、82.4 m²/g; 总孔体积分别为 0.27、0.24、0.20、0.19、0.16 cm³/g, 介孔孔径分别为 2.3、2.6、2.7、2.8、3.0 nm。说明

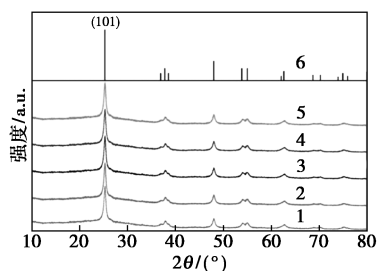


1-HPW/TiO₂-20; 2-2-HPW/TiO₂-20; 3-3-HPW/TiO₂-20;
4-4-HPW/TiO₂-20; 5-5-HPW/TiO₂-20

图 2 掺铝有序大孔 HPW/TiO₂-20 样品的 N₂ 吸附/脱附等温线

随着铝元素掺加质量分数的增加,样品比表面积和总孔体积明显下降,即催化剂的烧结程度和结晶程度增大。

5个HPW/TiO₂-20样品的XRD图谱如图3所示。从图3中可以看出,TiO₂的结晶为锐钛矿相。比较5个样品的XRD图谱说明,随着铝元素掺量增加,样品XRD衍射峰有一定增强,结晶程度提高。此外,没有观察到HPW的典型衍射峰,表明HPW高度分散在样品中。



1—HPW/TiO₂-20;2—2-HPW/TiO₂-20;3—3-HPW/TiO₂-20;
4—4-HPW/TiO₂-20;5—5-HPW/TiO₂-20;6—锐钛矿 TiO₂

图3 掺铝有序大孔 HPW/TiO₂-20 样品 XRD 图谱

3.2 关于铝掺杂的讨论

Al₂O₃-TiO₂可以形成不连续固溶体^[13]。但铝是主族元素,Al³⁺离子半径为0.054 nm;而Ti是副族元素,Ti⁴⁺离子半径为0.061 nm。两元素在价态、离子半径、电子构型、电负性等方面都存在很大差别。因此,少量Al³⁺离子掺杂有利于TiO₂晶核的形成,促进纳米晶生长,从而提高催化剂结构和性能的稳定;但随着Al³⁺离子掺入量增大,TiO₂晶格扭曲严重,对体系的稳定性反而不利。从图3中还可以看出,随着铝掺量增加,XRD图谱(101)衍射峰向小角度漂移,说明掺杂铝元素对样品的晶格产生了影响。掺铝有序大孔4-HPW/TiO₂-20催化剂Al(2p)电子XPS光谱如图4所示。从图4中可以看出,74.6 eV处Al(2p)的结合能表明Al³⁺离子在TiO₂晶格中被氧原子所包围^[20]。

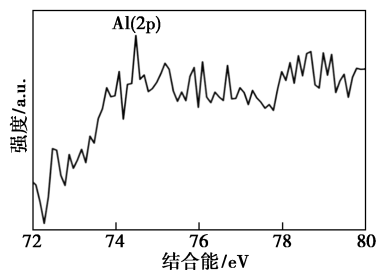


图4 掺铝有序大孔4-HPW/TiO₂-20催化剂 Al(2p)电子XPS光谱

3.3 有序大孔 HPW/TiO₂-20 性能

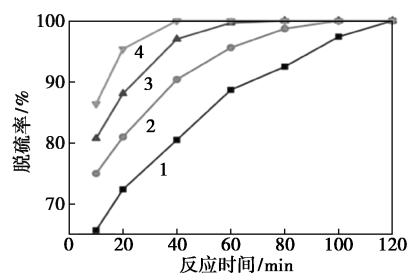
5种掺铝有序大孔HPW/TiO₂催化剂在O/S(H₂O₂/DBT摩尔比)为4时,对模拟燃油中DBT的催化氧化脱硫性能如表1所示。从表1中可以看出,4-HPW/TiO₂-20的脱硫效率最高,为100%。故选择4-HPW/TiO₂-20对其催化氧化脱硫条件进行深入研究。

表1 5种掺铝有序大孔HPW/TiO₂催化剂对DBT脱硫率

样品	1-HPW/ TiO ₂ -20	2-HPW/ TiO ₂ -20	3-HPW/ TiO ₂ -20	4-HPW/ TiO ₂ -20	5-HPW/ TiO ₂ -20
脱硫率/%	89.7	97.4	98.4	100	93.3

3.3.1 4-HPW/TiO₂-20 反应条件

温度对4-HPW/TiO₂-20催化氧化DBT的影响如图5所示。从图5中可以看出,随着温度的提高,4-HPW/TiO₂-20催化氧化DBT的脱硫效率显著提高。考虑到燃油的易挥发性和温度提高会引起H₂O₂热分解加剧,故选择反应温度为60℃。

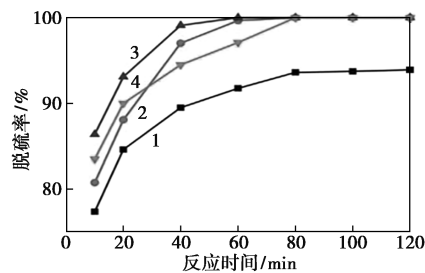


1—40℃;2—50℃;3—60℃;4—70℃

图5 反应温度对4-HPW/TiO₂-20催化氧化DBT转化率影响

注:反应条件:O/S=4,催化剂质量为0.15 g。

不同O/S比对4-HPW/TiO₂-20催化氧化DBT的影响如图6所示。从图6中可以看出,随着体系



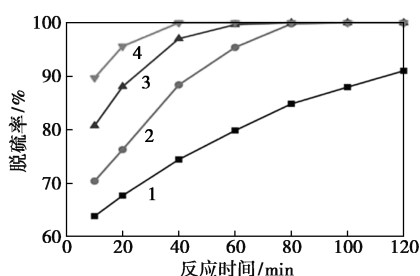
1—O/S=2;2—O/S=4;3—O/S=12;4—O/S=20

图6 O/S比对4-HPW/TiO₂-20催化氧化DBT转化率影响

注:反应条件:温度60℃,催化剂质量0.15 g。

O/S 比的增大, DBT 的去除率和反应速率增加, 但在 O/S 比为 20 时, 脱硫率在 30~80 min 区间出现下降, 这是由于体系中水过量, 导致过多的 H₂O 分子占据催化剂大孔表面, 从而影响其催化氧化效率。另外, 考虑到 H₂O₂ 的利用率, 将反应体系 O/S 比选定为 4。

不同 4-HPW/TiO₂-20 质量对其催化氧化 DBT 影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 4-HPW/TiO₂-20 质量为 0.25 g, DBT 可在 40 min 完全脱除。但考虑到实用性, 将 4-HPW/TiO₂-20 质量选为 0.15 g。在此条件下, DBT 在 60 min 的催化氧化转化率亦可达 100%。



1—0.05 g; 2—0.10 g; 3—0.15 g; 4—0.20 g

图 7 4-HPW/TiO₂-20 催化氧化 DBT 转化率影响

注: 反应条件: 温度为 60℃, O/S=4。

3.3.2 4-HPW/TiO₂-20 的循环使用性能

为考察有序大孔 4-HPW/TiO₂-20 催化剂的耐久性, 将 ODS 反应后的催化剂过滤回收后再使用, 在反应温度为 60℃、 $m(\text{催化剂}) = 0.15 \text{ g}$ 、O/S=4 的条件下, 4-HPW/TiO₂-20 对催化氧化 DBT 转化率影响如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 4-HPW/TiO₂-20 循环使用 8 次, 其催化氧化 DBT 的效率仍达 96.5%, 表明该催化剂具有出色的循环使用能力。

表 2 4-HPW/TiO₂-20 对催化氧化 DBT 转化率影响

循环次数	1	2	3	4	5	6	7	8
脱硫率/%	100	100	99.8	99.5	99.2	98.7	97.2	96.5

4 结论

以 350 nm PS 微球为模板, 采用溶胶-凝胶法制备得到一系列掺铝有序大孔 HPW/TiO₂-20 催化剂, 其中掺铝 0.025% 的有序大孔 4-HPW/TiO₂-20 催化剂催化氧化脱硫性能最佳, 其大孔孔径约为 230 nm, 比表面积为 78.3 m²/g, 总孔体积为 0.19 cm³/g, 另外该催化剂的平均孔径为 2.8 nm 的

烧结孔。该催化剂的最佳实验条件为: 温度为 60℃、催化剂质量为 0.15 g、氧硫比为 4、反应时间为 1 h, 该条件下对模拟燃油中 DBT 的催化氧化转化率达 100%, 循环使用 8 次后脱硫效率仍达 96.5%。该研究中掺铝的目的是促进有序大孔 TiO₂ 载体结晶, 从而提高催化剂结构和性能的稳定性。HPW/TiO₂ 催化剂对燃油脱硫具有较好的处理效果, 合成方法简单、成本较低、回收方便, 具有较广阔的市场应用前景。为促进氧化脱硫催化剂及工艺技术的进步, 仍需加强对氧化脱硫反应机理与动力学方面的研究。

参考文献

- [1] Hossain M, Park H, Choi H. A comprehensive review on catalytic oxidative desulfurization of liquid fuel oil [J]. *Catalysts*, 2019, 9(3):1-13.
- [2] Yang H, Liu Q, Liu Z, *et al.* Controllable synthesis of aluminosilica monoliths with hierarchical pore structure and their catalytic performance [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 127(3):213-218.
- [3] Ma Y, Li A, Wang C, *et al.* Preparation of HPW@UiO-66 catalyst with defects and its application in oxidative desulfurization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404:23-35.
- [4] 梅学庚, 吴明清, 李涛. 氧化法在汽油深度脱硫中的研究进展 [J]. *现代化工*, 2019, 39(7):75-78.
- [5] Lei Z, Hao S, Yang J, *et al.* Study on denitration and sulfur removal performance of Mn-Ce supported fly ash catalyst [J]. *Chemosphere*, 2021, 270:1-29.
- [6] Gu K, Chen B, Yu H, *et al.* Characterization of magnesium-calcium oxysulfate cement prepared by replacing mgSO₄ in magnesium oxysulfate cement with untreated desulfurization gypsum [J]. *Cement and Concrete Composites*, 2021, 121:104091.
- [7] Fow K L, Ganapathi M, Stassen I, *et al.* Catalytically active gauze-supported skeletal nickel prepared from Ni-Zn alloys electrodeposited from an acetamide-dimethyl sulfone eutectic mixture [J]. *Catalysis Today*, 2015, 246:191-197.
- [8] Majid M F, Mohd Zaid H F, Kait C F, *et al.* Futuristic advance and perspective of deep eutectic solvent for extractive desulfurization of fuel oil: A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 306:778-791.
- [9] Ling C, Shi S, Hou W, *et al.* Separation of waste polyester/cotton blended fabrics by phosphotungstic acid and preparation of terephthalic acid [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 161:157-165.
- [10] Tang L, Luo G, Zhu M, *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.
- [11] Chu Van T, Ramirez J, Rainey T, *et al.* Global impacts of recent IMO regulations on marine fuel oil refining processes and ship emissions [J]. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 2019, 70:123-134.

(下转第 155 页)

- Al₂O₃/FeAl coatings as tritium permeation barriers on 321 type stainless steel containers [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2016, 478: 144–148.
- [4] Xiang X, Wang X, Zhang G, *et al.* Preparation technique and alloying effect of aluminide coatings as tritium permeation barriers: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40 (9): 3697–3707.
- [5] Chen J, Li X, Hua P, *et al.* Growth of inter-metallic compound layers on clam steel by hda and preparation of permeation barrier by oxidation [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2017, 125: 57–63.
- [6] Chen X, Huang Q, Yan Z, *et al.* Preliminary study of hda coating on clam steel followed by high temperature oxidation [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 442: S597–S602.
- [7] Si X, Li C, Bo Y, *et al.* The role of al diffusion behavior in the process of forming a super-reliable Al₂O₃ protective layer during reactive air aluminization [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 518: 146242–146251.
- [8] 康新婷, 杨坤, 迟煜焱, 等. Fe-Al 金属间化合物抗氧化性能研究现状 [J]. 2012.41 (S2): 822–826.
- [9] Khoshhal R. Investigation of oxidation behavior of synthesized Fe₂Al₅ and FeAl [J]. *Metal Powder Report*, 2019, 74 (1): 30–34.
- [10] 李亚敏, 许林倩, 陈毅. 金属型铸造 Fe₃Al 合金的高温抗氧化行为 [J]. *材料热处理技术*, 2012, 41 (14): 67–71.
- [11] 严靖钰, 刘亚, 吴长军, 等. Fe-Al-Cr 合金在含锌蒸汽的低氧压中预氧化后的表面形貌 [J]. *中国表面工程*, 2018, 31 (3): 27–35.
- [12] Yang H, Wang W, Jiang M, *et al.* Hydrogen diffusive transport parameters through clam steel [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 511: 231–234.
- [13] Zhang Q, Wang W, Ji X, *et al.* Preparation of GO/Er₂O₃ composite coating for tritium permeation barrier and study on its properties [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40 (1): 124–128.
- [14] Díaz B, Härkönen E, Światowska J, *et al.* Low-temperature atomic layer deposition of Al₂O₃ thin coatings for corrosion protection of steel; Surface and electrochemical analysis [J]. *Corrosion Science*, 2011, 53 (6): 2168–2175.
- [15] Díaz B, Światowska J, Maurice V, *et al.* Electrochemical and time-of-flight secondary ion mass spectrometry analysis of ultra-thin metal oxide (Al₂O₃ and Ta₂O₅) coatings deposited by atomic layer deposition on stainless steel [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56 (28): 10516–10523.
- [16] He X, Song R G, Kong D J. Microstructure and corrosion behaviours of composite coatings on s355 offshore steel prepared by laser cladding combined with micro-arc oxidation [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 497: 14702–14717.
- [17] Tato W, Landolt D. Electrochemical determination of the porosity of single and duplex pvd coatings of titanium and titanium nitride on brass [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145 (12): 4173–4181.
- [18] Akdeniz M V, Mekhrabov A O. The effect of substitutional impurities on the evolution of Fe-Al diffusion layer [J]. *Acta Materialia*, 1998, 46 (4): 1185–1192.
- [19] Wei B J, Hu L, Xiang X, *et al.* Preparation of Fe-Al alloy layer on CLAM steel [J]. *Acta Physica Sinica*, 2021, 70 (3): 036801–036810.
- [20] Cheng W J, Wang C J. Growth of intermetallic layer in the aluminide mild steel during hot-dipping [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204 (6–7): 824–828.
- [21] Cheng W, Wang C. Effect of chromium on the formation of intermetallic phases in hot-dipped aluminide Cr-Mo steels [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 277: 139–145.
- [22] 胡立, 张桂凯, 唐涛. FeAl/Al₂O₃ 阻氙涂层表面 Al₂O₃ 薄膜形成机制与低温制备技术的研究进展 [J]. *机械工程材料*, 2019, 43 (6): 1–7.
- [23] Wang J, Ling Y, Lu Z, *et al.* Enhanced formation of α-Al₂O₃ at low temperature on Cr/Al coating by controlling oxygen partial pressure [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 515: 146053–146062.
- [24] 张国英, 张辉, 方戈亮等. Fe-Cr-Al 合金氧化膜形成机理电子理论研究 [J]. *物理学报*, 2009, 58 (9): 6441–6445.
- [25] Wang C, Lin Y, He F, *et al.* Characterization of Al₂O₃ coatings oxidized from Al with different proportion of seed crystals at a lower temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 87–93.
- [26] Young M J, Musgrave C B, George S M. Growth and characterization of Al₂O₃ atomic layer deposition films on sp²-graphitic carbon substrates using NO₂/trimethylaluminum pretreatment [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7 (22): 12030–12037.
- [27] Xu J L, Liu F, Wang F P, *et al.* The corrosion resistance behavior of Al₂O₃ coating prepared on NiTi alloy by micro-arc oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472 (1–2): 276–280.
- [28] Daubert J S, Hill G T, Gotsch H N, *et al.* Corrosion protection of copper using Al₂O₃, TiO₂, ZnO, HfO₂, and ZrO₂ atomic layer deposition [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9 (4): 4192–4201. ■
- 216–221.
- [16] Zhao N, Li S, Wang J, *et al.* Synthesis and application of different phthalocyanine molecular sieve catalyst for oxidative desulfurization [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2015, 225: 347–353.
- [17] Zheng Z, Wu Q, Zhong S. HPW/PAM catalyst for oxidative desulfurization-synthesis, characterization and mechanism Study [J]. *Processes*, 2022, 10 (2): 111–123.
- [18] Li X, Han J, Liu Y, *et al.* Summary of research progress on industrial flue gas desulfurization technology [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 281: 145–158.
- [19] Dong S, Wu J, Huang L, *et al.* Pt-modified interfacial engineering for enhanced photocatalytic performance of 3D ordered macroporous TiO₂ [J]. *Crystals*, 2022, 12 (6): 1–13.
- [20] Camposeco R, Castillo S, Mejía-Centeno I, *et al.* Boosted surface acidity in TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂ nanotubes as catalytic supports [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 356: 115–123. ■

(上接第 148 页)

- [12] Xue X, Sun Y, Sun Q, *et al.* Esterification of 1-hexene and acetic acid using resin-supported phosphotungstic acid catalysts [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2022, 7 (4): 345–359.
- [13] Mandić V, Kurajica S, Očko T. Development of phases in the sol-gel derived mixed-metal-oxide (Al₂O₃-TiO₂-ZnO) functional sorbent material [J]. *Ceramics International*, 2020, 46 (18): 29388–29401.
- [14] Khder A E R S, Hassan H M A, El-Shall M S. Acid catalyzed organic transformations by heteropoly tungstophosphoric acid supported on MCM-41 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 411–412: 77–86.
- [15] Hasan Z, Jeon J, Jhung S H. Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with WO₃/ZrO₂ catalysts: Effect of calcination temperature of catalysts [J]. *J Hazard Mater*, 2012, 205: 205–206;