文章编号: 1001-3555(2019)05-0438-09

PW₁₁ M(M=Cu、Co)@TiO₂多相催化剂的 制备及氧化脱硫性能

高洪成1,王秀艳1,张晓飞1,刘云鹤1,祁强1,宋晓静2*

(1. 承德石油高等专科学校 化学工程系, 河北 承德 067000;

2. 南阳理工学院 生物与化学工程学院, 河南 南阳 473004)

摘要: 以过渡金属(Cu, Co)取代磷钨酸为模板剂,硫酸钛为钛源,通过一步模板法合成出一类多酸基 PW₁₁M(M=Cu、Co)@TiO₂材料,采用 FT-IR、XRD、XPS、Raman、SEM 和 TEM 表征手段对材料进行了结构表征.结果表明, PW₁₁M(M=Cu、Co)被引入到 TiO₂中,形成了球形核壳结构.N₂吸附-脱附测试表明,PW₁₁Co@TiO₂具有介孔结构: 孔径大小为 3.3 nm,比表面积为 72.4 m²/g. 在以 H₂O₂为氧化剂,乙腈为溶剂的氧化脱硫反应体系中考察了其催化活性,结果表明:复合材料 PW₁₁M(M=Cu、Co)@TiO₂表现出良好的催化性能.其中催化剂 PW₁₁Co@TiO₂在投入量为 40 mg,反应底物为 500 ppm,反应温度 60 ℃,反应 40 min 后,DBT 的脱硫率达到 99.7%.中断和循环实验表明,催化剂 PW₁₁Co@TiO₂具有良好的稳定性,在相同的反应条件下,循环反应 5 次后,催化剂的催化活性没有明显下降.

关键词:过渡金属;多金属氧酸盐;TiO₂;多相催化;氧化脱硫 中图分类号:0643.3 **文献标志码**:A

燃油中的有机硫化物燃烧产生的硫氧化物不仅 会造成酸雨、空气污染和危害人类健康,而且会使 汽车尾气净化系统中的三效催化剂中毒进一步污染 环境.为此.燃油的深度脱硫已迫在眉睫.受到越 来越多的科研工作者关注[1-3]. 传统的加氢脱硫 (HDS)能够高效的去除硫醇、硫醚和二硫化物,但 对苯并噻吩(BT)、二苯并噻吩(DBT)和4,6-二甲 基苯并噻吩(4,6-DMDBT)的脱除效果不够理 想[4-6].为了解决燃油深度脱硫问题,许多非加氢 脱硫方法,如生物脱硫、吸附脱硫、萃取脱硫和光 氧化脱硫等方法相继被开发[7-8].其中氧化脱硫 (ODS)因其具有反应条件温和,不消耗氢气且操作 简单,对噻吩类硫化物达到超深度脱硫等优点一直 备受关注,在众多脱硫方法中被认为是最具有应用 前景的方法之一.氧化脱硫过程中,需要将燃油中的 硫化物氧化成极性较高的亚砜或砜,常用的催化剂 包括钛硅沸石、离子液体、多金属氧酸盐或金属氧化 物等, H,O,是一直以来所追求的绿色氧化剂^[9-13].因 此,开发一类高效的、稳定的用于氧化脱硫体系的绿 色环保的催化剂是一种挑战和重要目标.

多金属氧酸盐(POMs),具有可调控的配位结 构、酸碱性、氧化还原性、较好的热稳定性等在氧 化脱硫体系中较好的催化活性[14-15].例如,薛刚林 等^[16]制备了不同过渡金属取代的磷钼酸铯盐,在以 H₂O₂为氧化剂条件下,DBT的去除率达到了99.8%. 此外,在氧化脱硫体系中磷钨酸因其酸性优于其它 多金属氧酸盐而被广泛研究,如李灿等^[17]合成了 缺位的[C₁₈H₃₇N(CH₃)₃]₅Na₂[PW₁₁O₃₉] 微乳液催 化剂,该催化剂在反应温度为30℃条件下BT的脱 除率高达 98%. 近年来, 过渡金属取代金属氧酸盐 中的钨或钼原子可以从分子水平对金属氧酸盐的电 荷、氧化还原性及酸碱性进行调节,使过渡金属取 代的金属氧酸盐在催化领域占据非常重要的地 位[18-19]. 然而, 金属氧酸盐催化剂在固液反应体系 中易于溶解,不利于分离和回收且无法循环使用. 另外, 金属氧酸盐较低的比表面积和自身容易聚集 的特点也限制了它们在催化领域的应用^[20].因此. 科研研究者利用后修饰嫁接等方法将金属氧酸盐通 过共价键或静电相互作用固载到固体载体上,制备 了一系列负载型多酸催化剂. 王安杰等[21]合成了一

收稿日期: 2019-08-16; 修回日期: 2019-09-21.

基金项目:河北省自然科学青年基金(B2017411009)(The Natural Science Foundation for Youth of Hebei Province, China (B2017411009)). 作者简介:高洪成(1985-),男,博士生,副教授,主要从事多金属氧酸盐多相催化剂的合成与应用,gaohc_85@163.com (Gao Hong-cheng (1985-), Male, Doctor, Associate professor, Synthesis and application of polyoxometalates based on heterogeneous catalyst).

* 通讯联系人, E-mail:583087487@ qq.com.

类杂化材料 [Bmin], PMo1, O40/SiO2, 该材料作为催 化剂在 60 ℃条件下, DBT 的去除率为 100%, 且易 分离, 在循环7次后没有失去活性. Balula 等^[22]制 备了纳米尺寸的多相催化剂 PW11Zn-APTES@ SiO,, 在表现出较高的催化活性的同时也能够多次循环使 用. 二氧化钛(TiO₂)由于其较好的物理和化学稳定 性、低毒、无腐蚀性和较低成本等优点,有望成为 理想候选载体被广泛研究^[23].然而,大多数负载型 的金属氧酸盐催化剂合成步骤复杂, 甚至需要焙 烧, 不利于实际应用. Zuhra 等^[24]利用溶胶-凝胶法 制备了无需焙烧的 PW₁,@ TiO,催化剂,该催化剂的 催化活性与焙烧的 PW1,@ TiO,催化剂相比具有相 似的催化活性,且循环10次依然保持其催化活性, 进一步说明了 TiO,在负载型多酸催化剂制备方面 是一类性能稳定的固体载体. 在我们早期的工作中 采用简单高效的一步模板合成法,合成出具有核壳 结构的 PW1,@ TiO,催化剂,该催化剂对 DBT 的脱 除率达到 99.9%, 且循环 7 次后催化活性几乎没有 发生改变[25]. 作为前期工作的拓展, 我们在此工作 中利用过渡金属取代的磷钨酸盐为模板剂,硫酸钛 为钛源制备了 PW₁₁M(M=Cu、Co)@TiO,催化剂, 在乙腈为溶剂, H,O,为氧化剂, 催化剂进行了模拟 油的氧化脱硫催化性能评价.结果表明所制得催化 剂在温和反应条件下,对 DBT 的氧化脱硫性能表 现出较好的催化活性和选择性. 循环实验结果表明 催化剂 PW11Co@ TiO2经过简单的分离洗涤处理后 可以被连续循环使用5次,且催化活性没有明显下 降,表明该催化反应是真正的多相反应过程.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸钛[Ti(SO₄)₂・9H₂O]、氯化钾(KCl)和磷 钨酸(H₃PW₁₂O₄₀・xH₂O)购自天津化学试剂公司; 苯并噻吩(C₈H₆S)、二苯并噻吩(C₁₂H₈S)、4,6-二 甲基二苯并噻吩(C₁₄H₁₂S)、正辛烷(C₈H₁₈)和十四 烷(C₁₄H₃₀)购自阿拉丁(上海)试剂有限公司;过氧 化氢(H₂O₂, 30 wt%)和乙腈(C₂H₃N)购自天津市 化学试剂供销公司;硫酸钴(CoSO₄・7H₂O)和硫酸 铜(CuSO₄)购自天津市大茂化学试剂厂.以上所有 试剂均为分析纯且直接使用没有进一步提纯.

采用 KBr 压片,在 Nicolet Impact 410 型红外光 谱仪(日本岛津公司)上进行红外光谱分析,波数扫 描范围 400~4000 cm⁻¹; 拉曼光谱是在 532 nm 激发 源下 HR 电子拉曼系统(日本 HORIBA 公司)上进 行的; X-射线粉末衍射分析在 Shimadzu XRD-6000 型(日本岛津公司)上完成, Cu-K_a靶,在5°~70°范 围扫描速度为 6°/min; XPS 测定是在 Thermo ES-CALAB 250 型谱仪(美国赛默飞公司)上完成,C 1s 校准, Mg-K(1253.6 eV)为靶源;在 Shimadzu SSX-550 型(日本岛津公司)扫描电子显微镜和 TEMH-8100IV 型(日本电子珠式会社)透射电显微镜上表 征催化剂的形貌;氮气吸附-脱附测试在液氮温度 77 K,氮气为吸附质条件下的 MicromeriticsASA 2010 型分析仪(美国麦克仪器公司)上实施.

1.2 实验过程

1.2.1 PW₁₁M(M=Cu、Co)催化剂的制备 将 1.0 mmol 磷钨酸和 1.0 mmol 硫酸铜、硫酸钴加入到 250 mL 烧瓶中,加入 30 mL 去离子水,在 50 ℃水浴条件下磁力搅拌,逐滴加入 1.0 mol/L NaHCO₃溶液,调至溶液的 pH 值为 4.0~5.0 之间,持续搅拌 30 min,在 80 ℃下蒸发部分溶液,过滤,重结晶、烘干、备用^[26].

1.2.2 PW₁₁M(M=Cu、Co)@TiO₂的制备 将硫酸 钛(20.0 mmol)与 30 mL 去离子水混合,搅拌 30 min 形成溶液 I;分别将 6.0 mmol KCl 与 1.7 mmol PW₁₁M (M=Cu、Co)加入到 45 mL 去离子水中,超 声 30 min,形成溶液 II;随后,将溶液 I和 II 转移 至 250 mL 烧瓶中,磁力搅拌,油浴 130 ℃,回流 10 h后,静置 8 h、抽滤、去离子水洗涤、80 ℃烘干 制得 PW₁₁M(M=Cu、Co)@TiO₂催化剂.元素分析 (ICP): PW₁₁Cu@TiO₂, P, 0.01, W, 0.63, Cu, 0.03, Ti, 0.02; PW₁₁Co@TiO₂, P, 0.01, W, 0.69, Co, 0.02, Ti, 0.02.

1.2.3 催化剂的性能测试 典型反应的步骤:将 催化剂(40 mg),模拟油(5.0 mL)和乙腈(6.0 mL) 依次加入 20 mL 单口圆底烧瓶中,待反应温度加热 到 60 ℃,加入 4.0 mmol H₂O₂,磁力搅拌.随时间变 化有规律的移取上层油相样品并进行过滤,用配有 HP-5 毛细管柱(30 m×0.25 μ m×0.25 μ m)岛津 GC-14C 型 FID 检测器气相色谱对反应物和产物进行定 量检测.气化室和检测室温度均为 280 ℃,毛细管 柱升温程序: 80 ℃保留 1 min,升温速率为 10 ℃/ min,升至 260 ℃,保留 1 min.

以十四烷为内标,考察硫化物的脱除率和砜的 选择性评价催化剂的催化活性.模拟油(500 mg/ kg)由一定量的硫化物(BT、DBT、4,6-DMDBT)和 正辛烷配制而成. 硫化物的脱除率计算公式如下:

S Removal (%) =
$$\left(\frac{C_o - C_1}{C_o}\right) \times 100\%$$

式中: C_o为硫化物在正辛烷的初始浓度; C_o为反应 一定时间后油相中硫化物的浓度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

2.1.1 FT-IR 分析 图 1 为催化剂 PW₁₁Cu、PW₁₁Co,
 PW₁₁Cu@ TiO₂和PW₁₁Co@ TiO₂的红外谱图,催化





PW11Cu@TiO2 and PW11Co@TiO2

剂 $PW_{11}Cu@TiO_2 和 PW_{11}Co@TiO_2 在 810、891、966 和 1066 cm⁻¹ 处都出现了 W-O_e-W、W-O_b-W、W=O_t 和 P-O 的特征峰,与 <math>PW_{11}Cu$ 、 $PW_{11}Co$ 的特征峰相 似,说明 $PW_{11}Cu$ 和 $PW_{11}Co$ 已经负载到了 TiO_2 载体上,且结构没有发生变化^[17].另外,催化剂 $PW_{11}Cu@TiO_2$ 和 $PW_{11}Co@TiO_2$ 分别与 $PW_{11}Cu$ 、 $PW_{11}Co$ 相比部分特征峰出现偏移,可能是由于金 属氧酸盐与二氧化钛相互作用的结果.

2.1.2 Raman 分析 对催化剂 TiO₂、PW₁₁Cu、 PW₁₁Co、PW₁₁Cu@ TiO₂和 PW₁₁Co@ TiO₂进行拉曼 表征,由图 2 可知,PW₁₁Cu@ TiO₂和 PW₁₁Co@ TiO₂ 均在 14、204、385 和 523 cm⁻¹处出现了 TiO₂的特征 峰,在 908、983 和 1058 cm⁻¹处为 PW₁₁M(Cu、Co) 的特征峰,与催化剂 TiO₂、PW₁₁Cu 和 PW₁₁Co 的特 征峰相吻合,进一步证实了多金属氧酸盐成功负载 到了 TiO₂的载体上^[22].表明催化剂 PW₁₁Cu@ TiO₂



图 2 催化剂 TiO₂、PW₁₁Cu、PW₁₁Co、PW₁₁Cu@ TiO₂ 和 PW₁₁Co@ TiO₂的拉曼光谱图

Fig.2 Raman spectra of catalyst TiO_2 , $PW_{11}Cu$, $PW_{11}Co$, $PW_{11}Cu$ @ TiO_2 and $PW_{11}Co$ @ TiO_2

和 PW₁₁Co@ TiO₂结构中既有 PW₁₁Cu、PW₁₁Co Keggin 型结构又存在 TiO₂结构相,说明已经制备出了 PW₁₁Cu@ TiO₂和 PW₁₁Co@ TiO₂催化剂.

2.1.3 XRD 分析 图 3 为 TiO₂、PW₁₁Cu、PW₁₁Co、PW₁₁Cu@ TiO₂和 PW₁₁Co@ TiO₂的 XRD 谱图,从图3中可以看出,PW₁₁Cu@ TiO₂和PW₁₁Co@ TiO₂



图 3 TiO₂、PW₁₁Cu、PW₁₁Co、PW₁₁Cu@ TiO₂ 和 PW₁₁Co@ TiO₂ XRD 谱图 Fig.3 XRD patterns of TiO₂, PW₁₁Cu, PW₁₁Co, PW₁₁Cu@ TiO₂ and PW₁₁Co@ TiO₂

在 2θ=11.8°、18.8°、25.2°和 30.3°处为 Keggin 型多 酸特征衍射峰(卡片号: 50-0657),与 PW₁₁Cu 和 PW₁₁Co 的特征峰相一致. 2θ=58.5°、35.9°和42.7°、 51.1°处分别为钴和铜元素的衍射特征峰,表明催化 剂中含有钴和铜两种过渡金属元素.此外在催化剂 $PW_{11}Cu@TiO_2和 PW_{11}Co@TiO_2中也出现了TiO_2的$ 特征峰,进一步说明催化剂中含有 $PW_{11}Cu$ 、 $PW_{11}Co$ 和 TiO₂结构相^[20,27].

2.1.4 XPS 分析 图 4 为催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂和 PW₁₁Cu@ TiO₂的 XPS 谱图,由图 4 可见,在 781.4、



Fig.4 XPS spectra of catalyst a. PW₁₁Co@ TiO₂; b. Co 2*p*, Ti 2*p*; c. PW₁₁Cu@ TiO₂, Cu 2*p*; d. Ti 2*p*

798.1 eV 处归属 Co(II) 2*p*_{1/2}和 Co(II) 2*p*_{3/2}的电子 结合能;结合能在932.3、952.2 eV 处归属于 Cu(II) 2*p*_{1/2}和 Cu(II) 2*p*_{3/2}的信号峰.此外,两种 催化剂都在462.2、468.1 eV 处出现了特征峰,归属 于 Ti 2*p* 的电子结合能.以上结果表明催化剂中的 过渡金属(Cu、Co)是以 2 价形式存在,且钛元素为 4 价的形式存在于晶体结构中的^[28].

2.1.5 N₂吸附-脱附分析 图 5 是催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂的吸附-脱附等温线和 BJH 孔分布图,如图 5 所示,催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂在 P/P₀为 0.4~0.9 范 围内出现了封闭的滞后环,依据 IUPAC 标准,曲线 归属为典型的 IV 等温线,是介孔材料.另外,采用 传统的 BET 算法,催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂具有相对 较高的比表面积 72.4 m²/g 和平均孔径尺寸为 3.3 nm.



2.1.6 催化剂的 SEM 与 TEM 分析 图 6 为催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂的 SEM 和 TEM 照片,由图 6(A)可 知,催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂形貌约为尺寸 120 nm 左右的大小均一的球形结构.而图 6(B)进一步表 明,催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂具有核壳结构.原因可能 是在材料合成过程中硫酸钛以 PW₁₁Co 为模板进行 水解形成了以二氧化钛为壳,PW₁₁Co 为核的核壳 结构.



图 6 催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂的扫描电镜(A)和透射电镜(B)照片 Fig.6 SEM (A) and TEM (B) images of catalyst PW₁₁Co@ TiO₂

2.2 氧化脱硫性能评价

2.2.1 不同催化剂催化氧化脱硫性能 表 1 为不 同催化剂在硫化物氧化脱硫反应中不同反应时间的 催化性能. 由表 1 可见, $PW_{11}Co$ 、 $PW_{11}Cu$ 、 $PW_{12}@$ TiO₂、 $PW_{11}Co@$ TiO₂和 $PW_{11}Cu@$ TiO₂在相似的反 应条件下都表现出较高的催化活性, 且砜的选择性

表1不同催化剂催化氧化脱硫性能影响

Entry	Catalyst	Substrate	Reaction time/min	S Removal/%	Related work
1	PW ₁₁ Co	DBT	70	98.7	This work
2	PW ₁₁ Cu	DBT	70	97.7	This work
3	$PW_{11}Co@TiO_2$	DBT	40	99.7	This work
		4,6-DMDBT	50	99.8	This work
		ВТ	60	97.7	This work
4	$PW_{11}Cu@TiO_2$	DBT	50	99.1	This work
5	$\mathrm{PW}_{12} @~\mathrm{TiO}_2$	DBT	60	99.9	[25]
6	TiO ₂	DBT	60	9.7	[25]

Table 1 Effect on catalytic oxidative desulfurization with different catalysts

Reaction conditions: Model oil (500 mg/kg of S) 5.0 mL; H_2O_2 4.0 mmol; Catalyst 40 mg; MeCN 6.0 mL; Temperature 60 °C; All selectivities for the sulfone were nearly 100%.

均接近 100%. 而 TiO₂是无活性的,仅仅9.7% 硫的 脱除率来自于催化剂本身的物理吸附,认为催化剂 $PW_{11}Co@TiO_2和 PW_{11}Cu@TiO_2的活性物种分别为$ $PW_{11}Co 和 PW_{11}Cu. 此外,也可以看出 PW_{11}Co@$ $TiO_2和 PW_{11}Cu@TiO_2的催化活性高于 PW_{11}Co 和$ PW11Cu, 一方面可能是由于多酸分布在载体内部 避免了自身的聚集进而能够稳定存在较多的活性中 心, 另一方面具有介孔结构大比表面积的球形结构 更利于溶剂与底物的扩散, 增大了与活性中心接触 的概率. 进一步可知, PW1, @ TiO, 的催化活性低于 $PW_{11}Co@TiO_2和 PW_{11}Cu@TiO_2, 需要延长反应时$ 间才能达到 99.9%的脱除率, 推测可能是由于 $<math>PW_{11}Co@TiO_2和 PW_{11}Cu@TiO_2中存在多酸和过渡$ 金属双活性中心的原因, 进而加快了催化剂的反应速度.

另外,与 PW₁₁Cu@ TiO₂相比较,PW₁₁Co@ TiO₂ 表现出更高的催化活性,在反应进行 40 min 后,对 DBT 的脱除率达到了 99.7%.原因主要是由于过渡 金属的氧化还原电位不同所引起的,Co¹¹>Cu¹¹,该 值越大,氧化能力俞强^[29].在氧化脱硫体系中由于 硫化物的性质影响脱除率,因此,催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂对 BT 和 4,6-DMDBT 的氧化脱硫性能进行了评 价,如表 1 所示,4,6-DMDBT 相比于 BT 更容易氧 化,在 50 min 后,脱除率达到了 99.8%,该现象是 由于硫元素的电子云密度和空间位阻所引起的,BT 中硫元素较低的电子云密度不利于被氧化,从而影 响了本身的脱除效果^[30-31].

2.2.2 催化反应机理推测 催化剂 $PW_{11}M(M = Cu, Co)@TiO_2 中磷钨酸与双氧水对 DBT 的氧化脱 硫机理在先前的工作中已有报道^[25],起初 <math>W = O$ 活性中心与双氧水反应形成 $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ 活性中间体,该中间体进攻来自于油相中 DBT 硫化物的硫原子生成亚砜和再生 W = O 物种,随后亚砜 被活性中间体进一步氧化生成砜, W = O 物种被再一次还原完成催化反应循环.由于催化剂中过渡金属的存在可能会伴随另一种可能的催化反应机理 (Scheme 1), $M^{II}(Co, Cu) = 双氧水作用产生高价 的过渡金属含氧位点(<math>M^{III} = O$), $M^{III} = O = 5$, PO_{22} , 接着 $M^{III} - O_{2} = DBT$ 反应生成砜, $M^{III} - O_{2}$ 被还原为 M^{II} .

2.2.3 催化剂 $PW_{11}Co@TiO_2$ 的中断性能 以催化 剂 $PW_{11}Co@TiO_2$ 为例,进行该催化剂在反应过程 中稳定性的测试,图 7 为催化剂 $PW_{11}Co@TiO_2$ 对 DBT 的氧化脱硫反应中断实验.由图 7(b)可知,当 反应进行 10 min 后,经热过滤除去反应体系中的固 体催化剂,得到澄清反应溶液,将该溶液在相似的 反应条件下继续反应 30 min,DBT 的脱除率基本没 有发生变化,由此可以得出,催化剂 $PW_{11}Co@TiO_2$ 在 DBT 氧化脱硫体系中表现出良好的稳定性,可 以作为一类多相催化剂应用到氧化脱硫反应中.催 化剂 $PW_{11}Co@TiO_2$ 能够稳定存在的一个主要的原 因可能归因于多酸被包埋于 TiO,中,形成核壳结



图示1催化剂中过渡金属和双氧水对 DBT 氧化 脱硫反应的机理推测

Scheme 1 Proposed mechanism for the oxidative desulfurization of DBT by hydrogen peroxide and the transition metal



图 7 催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂对 DBT 氧化脱硫的动力学曲线 Fig.7 Kinetic profiles of oxidative desulfurization of DBT over catalyst PW₁₁Co@ TiO₂

Reaction conditions: DBT model oil (500 mg/kg of S) 5.0 mL; H₂O₂ 4.0 mmol; Catalyst 40 mg; MeCN 6.0 mL; Temperature 60 °C; All selectivities for the sulfone were nearly 100%.

构,限制了活性组分的流失,从而使 PW₁₁Co@ TiO₂ 能够作为多相催化剂使用.

2.2.4 催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂的循环使用性能 催 化剂能否循环使用是评价催化剂稳定性的一个重要 指标.以 DBT 氧化脱硫反应为模型,在与图 7 相同 的反应条件下对催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂进行了循环 反应评价.每次评价完成后,用乙腈洗涤过滤后的

催化剂,在80℃下干燥,接着进行下一次循环实验.从图8中可以看出,在相似的反应条件下进行5次循环反应,每次反应进行到40min时催化剂对DBT的脱除率和砜的选择性均未发生明显改变.结果表明,催化剂PW₁₁Co@TiO₂具有良好的循环使用性.





3 结论

综上所述,采用一种简单有效的方法合成了具 有球形结构的适用于氧化脱硫反应体系的一类多酸 基催化剂.由于催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂中存在多酸和 过渡金属双活性中心以及较高的 Co 的氧化还原 值,使其在 DBT 氧化脱硫反应体系中表现出最高 的催化活性.此外,PW₁₁Co@ TiO₂作为多相催化剂 通过过滤能够很容易的从反应体系中分离、回收, 且在 5 次循环测试中表现出较好的催化活性. PW₁₁Co被包埋于 TiO₂球中,形成核壳球形结构,限 制了活性组分的流失是催化剂 PW₁₁Co@ TiO₂能够 作为多相催化剂使用的一个主要原因.

参考文献:

- Xu Li-li, Wang Yang, Xu Ting-ting, et al. Exfoliating polyoxometalate-encapsulating metal-organic framework into two-dimensional nanosheets for superior oxidative desulfurization [J]. Chem Cat Chem, 2018, 10(23): 5386-5390.
- [2] Weigand B C, Friend C M. Model studies of the desulfurization reactions on metal surfaces and in organometallic complexes [J]. Chem Rev, 1992, 92: 491–504.

- [3] Lian Chen-shuai (连晨帅), Dai Rong (代蓉), Tian Ren (田韧), et al. The effect of preparation method on catalytic properties over Ni-Cu bimetallic catalysts for steam reforming of ethanol (Ni-Cu 双金属催化剂上乙 醇水蒸气重整制氢研究-制备方法对催化性能的影 响)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2019, 33 (4): 297-308.
- [4] Wang Han-lu(王寒露), Yu Si-yu(余思钰), Peng Jing(彭晶), et al. Quantum chemical study on TSloxidation of thiophene and methylthiophene reaction mechanism(含缺陷位TS-1催化氧化噻吩及甲基噻吩 反应机理的量子化学研究)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2015, 29(5): 458-466.
- [5] Galano A, Rodriguez-Gattorno R. Oxidative desulfurization (ODS) of organosulfur compounds catalyzed by per-oxo-metallate complexes of WO_x-ZrO₂: Thermochemical, structural, and reactivity indexes analyses [J]. *J Catal*, 2011, 282: 201–208.
- [6] Mu Jin-cheng (穆金城), Yu Hai-feng (于海峰), Tian Wei-liang (田维亮), et al. Preparation and characterization of CeO₂ modified SiO₂-CuO composite oxide catalysts and its catalytic oxidation desulfurization performance (CeO₂改性 SiO-CuO 复合氧化物的制备和表征以 及催化氧化脱硫性能) [J]. J Mol Catal (China) (分 子催化), 2017, **31**(1): 92-100.
- [7] Masoomi M Y, Bagheri M, Morsali A. Application of two cobalt-based metal-organic frameworks as oxidative desulfurization catalysts [J]. *Inorg Chem*, 2015, 54: 11269– 11275.
- [8] Shu Cheng-hua, Sun Dong-hua, Zhang Hong-bo, et al. A novel process for gasoline desulfurization based on extraction with ionic liquids and reduction by sodium borohydride [J]. Fuel, 2014, 121: 72-78.
- [9] Ye Gan, Qi Hui, Li Xiao-lin, et al. Enhancement of oxidative desulfurization performance over UiO-66 (Zr) by titanium ion exchange [J]. Chem Phys Chem, 2017, 18: 1903-1908.
- [10] Zhu Wen-shuai, Wang Chao, Li Hong-ping, et al. One-pot extraction combined with metal-free photochemical aerobic oxidative desulfurization in deep eutectic solvent
 [J]. Green Chem, 2015, 17: 2464-2472.
- [11] Wang Xiao-jing, Li Fa-tang, Liu Ji-xing, et al. Preparation of TiO₂ in ionic liquid via microwave radiation and in situ photocatalytic oxidative desulfurization of diesel oil
 [J]. Energy & Fuels, 2012, 26: 6777-6782.
- [12] Zhu Hou-yu, Guo Wen-yue, Li Ming, et al. Density functional theory study of the adsorption and desulfuriza-

tion of thiophene and its hydrogenated derivatives on Pt (111): implication for the mechanism of hydrodesulfurization over noble metal catalysts [J]. ACS Catal, 2011, 1: 1498-1510.

- [13] Li Si-wen, Gao Rui-ming, Zhao Jian-she. Deep oxidative desulfurization of fuel catalyzed by modified heteropolyac-id: the comparison performance of three kinds of ionic liquids[J]. ACS Sus Chem Eng, 2018, 6(11): 15858–15866.
- [14] Coronado E, Gómez-García C J. Polyoxometalate-based molecular materials [J]. Chem Rev, 1998, 98 (1): 273-296.
- [15] Müller A, Peters F, Pope M T. Polyoxometalates: very large clusters nanoscale magnets [J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 239-272.
- [16] Zhang Yan-jie, Gu Yi-fan, Dong Xin-bo, et al. Deep oxidative desulfurization of refractory sulfur compounds with cesium salts of mono-substituted phosphomolybdate as efficient catalyst [J]. Catal Lett, 2017, 147(7): 1811– 1819.
- [17] Zhang Yong-na, Lü Hong-ying, Wang Lu, et al. The oxidation of benzothiophene using the Keggin-type lacunary polytungstophosphate as catalysts in emulsion [J]. J Mol Catal A: Chem, 2010, 332: 59-64.
- [18] Long De-liang, Burkholder E, Cronin L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self assembly to designer materials and devices [J]. *Chem Soc Rev*, 2007, **36**: 105-121.
- [19] Kozhevnikov I V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions
 [J]. Chem Rev, 1998, 98(1): 171-198.
- [20] Ma Yuan-yuan, Tan Hua-qiao, Wang Yong-hui, et al. Polyoxometalate-based metal-organic coordination networks for heterogeneous catalytic desulfurization [J]. Cryst Eng Comm, 2015, 17: 7938-7947.
- [21] Zhang Jian, Wang Ai-jie, Li Xiang, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]₃ PMo₁₂O₄₀[J]. J Catal, 2011, 279: 269–275.
- [22] Nogueira L S, Ribeiro S, Granadeiro C M, et al. Novel polyoxometalate silica nano-sized spheres: efficient catalysts for olefin oxidation and the deep desulfurization process [J]. Dalton Trans, 2014, 43: 9518–9528.
- [23] Yan Xue-min, Mei Ping, Lei Jia-heng, et al. Synthesis and characterization of mesoporous phosphotungstic acid/ TiO₂ nanocomposite as a novel oxidative desulfurization catalyst [J]. J Mol Catal A: Chem, 2009, 304: 52-57.

- [24] Zuhra Z, Lei Huan, Zhao Zi-peng, et al. Necessity of calcination in the preparation of phosphotungstic acid@ TiO₂ composites. A case study on the facile sol-gel synthesis of nanospheres and their superior performance in catalytic oxi-desulfurization [J]. New J Chem, 2017, 41: 8382-8389.
- [25] Gao Hong-cheng, Wu Xiao-nan, Sun Dong-mei, et al. Preparation of core-shell PW₁₂ @ TiO₂ microspheres and oxidative desulfurization performance [J]. Dalton Trans, 2019, 48: 5749-5755.
- [26] Zonnevijlle F, Tourne C M, Tourne G F. Preparation and characterization of iron (III)-and rhodium (III)-containing heteropolytungstates. Identification of novel oxobridged iron (III) dimmers [J]. *Inorg Chem*, 1982, 21: 2751–2757.
- [27] Longoni G, Cabrera R L P, Polizzi S, et al. Shape-controlled TiO₂ nanocrystals for Na-ion battery electrodes: the role of different exposed crystal facets on the electrochemical properties [J]. Nano Lett, 2017, 17: 992-1000.
- [28] Shi Zhi-qiang, Dong Zheng-ping, Sun Jian. Filled cobalt nanoparticles into carbon nanotubes as a rapid and highefficiency catalyst for selective epoxidation of styrene with molecular oxygen [J]. Chem Eng J, 2014, 237: 81-87.
- [29] Pathan S, Patel A. Transition-metal-substituted phosphomolybdates: catalytic and kinetic study for liquid-phase oxidation of styrene [J]. *Indus Eng Chem Res*, 2013, 52: 11913-11919.
- [30] Ding Yu-xiao, Zhu Wen-shuai, Li Hua-ming, et al. Catalytic oxidative desulfurization with a hexatungstate/aqueous H₂ O₂/ionic liquid emulsion system [J]. Green Chem, 2011, 13: 1210-1216.
- [31] Duarte T A G, Pires S M G, Santos I C M S, et al. A Mn(III) polyoxotungstate in the oxidation of organosulfur compounds by H₂O₂ at room temperature: an environmentally safe catalytic approach [J]. Catal Sci Technol, 2016, 6: 3271-3278.

Preparation of $PW_{11} M(M=Cu, Co) @ TiO_2$ Heterogeneous Catalysts and Oxidative Desulfurization Performance

GAO Hong-cheng¹, WANG Xiu-yan¹, ZHANG Xiao-fei¹, LIU Yun-he¹,

QI Qiang¹, SONG Xiao-jing²*

(1. Department of Chemical Engineering, Chengde Petroleum College, Chengde 067000, China;

2. Nanyang Institute of Technology, College of Biological and Chemical Engineering, Nanyang 473004, China)

Abstract: A polyoxometalate-based materials has been synthesized though the one-step template using transition metal (Cu, Co) substituted phosphotungstic acid as template and titanium sulfate as titanium source, denoted as $PW_{11}M$ (M=Cu, Co)@TiO₂. Multiple characterization methods namely FT-IR, XRD, XPS, Raman, SEM and TEM were used to characterize the resultant materials, and results indicated that $PW_{11}M$ (M = Cu, Co) is introduced into TiO₂, forming core-shell spherical structure. N₂ adsorption-desorption test showed that $PW_{11}Co@TiO_2$ was mesoporous material with pore size of 3.3 nm and specific surface area of 72.4 m²/g. The catalytic properties of these materials were investigated in the oxidative desulfurization reaction system with H₂O₂ as oxidant and acetoni-trile as solvent. The results showed that the $PW_{11}M(M=Cu, Co)@TiO_2$ exhibited good catalytic performance. The S-removal of DBT reached 99.7% after 40 min reaction at a temperature of 60 °C when dosage of catalyst $PW_{11}Co@$ TiO₂ was 40 mg and reaction substrate was 500 mg/kg. Leaching and recycling experiments revealed that catalyst $PW_{11}Co@TiO_2$ had excellent stability, and there was no significant decrease in S-removal after five cycles under same reaction conditions.

Key words: transition metal; polyoxometalate; TiO₂; heterogeneous catalysis; oxidative desulfurization