

文章编号: 0253-2409(2013)03-0341-06

改性 Y 型分子筛对 FCC 汽油脱硫性能的研究

董世伟¹, 秦玉才², 阮艳军¹, 王 源¹, 于文广¹, 张 磊¹, 范跃超¹, 宋丽娟^{1,2}

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工催化科学与技术重点实验室, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油大学(华东) 化学化工学院, 山东 青岛 266555)

摘要: 采用液相离子交换法制备了 Cu(I)Y、NiY、CeY 分子筛, 利用 XRD、ICP/MS、N₂ 吸附脱附等技术对其物化性质进行了表征, 使用固定床技术和色谱-硫化学发光检测(SCD) 偶联技术系统考查了改性 Y 分子筛对 FCC 汽油的选择性吸附脱硫性能, 着重探讨了 FCC 汽油选择性吸附脱硫过程中硫化物的脱除规律。结果表明, 不同金属阳离子改性的 Y 分子筛对 FCC 汽油中不同硫化物选择性有所不同, 对 CeY 分子筛: 2-甲基-5-乙基噻吩 < 噻吩 < C₃ 硫醇 < C₂ 噻吩 < 2 或 3-甲基噻吩 < 苯并噻吩 < 3,4-二甲基噻吩 ≈ 2,3,4-三甲基噻吩 < 四氢噻吩, 而 NiY 与 Cu(I)Y 选择性相同: C₃ 硫醇 < 2-甲基-5-乙基噻吩 < C₂ 噻吩 < 2 或 3-甲基噻吩 < 噻吩 < 苯并噻吩 < 3,4-二甲基噻吩 ≈ 2,3,4-三甲基噻吩 < 四氢噻吩, 改性 Y 分子筛对噻吩及小分子烷基取代噻吩类硫化物的选择性较差。

关键词: Y 分子筛; FCC 汽油; 吸附脱硫; 吸附选择性

中图分类号: TE624.5 **文献标识码:** A

Performance of adsorptive desulfurization for FCC gasoline over modified Y zeolites

DONG Shi-wei¹, QIN Yu-cai², RUAN Yan-jun¹, WANG Yuan¹,
YU Wen-guang¹, ZHANG Lei¹, FAN Yue-chao¹, SONG Li-juan^{1,2}

(1. Key Laboratory of Petrochemical Catalytic Science and Technology, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266555, China)

Abstract: Cu(I)Y, NiY and CeY zeolites were prepared by liquid phase ion exchange and characterized by means of XRD, ICP/MS and N₂ physisorption. Properties of selective adsorptive desulfurization of FCC gasoline on the adsorbents have been investigated by fixed-bed adsorption experiment and GC-SCD technique, especially the removal selectivity of the sulfur compounds in the oils. The results indicated that the removal selectivities of the sulfur compounds in the gasoline were quite discrepant for different adsorbents, among which, CeY had the sequence of 2-ethyl-5-methylthiophene < thiophene < C₃ mercaptan < C₂-thiophene < 2 or 3-methylthiophene < benzothiophene < 3,4-dimethylthiophene ≈ 2,3,4-trimethylthiophene < tetrahydrothiophene, while Cu(I)Y and NiY had similar sulfur selectivities with the sequence of C₃ mercaptan < 2-ethyl-5-methylthiophene < C₂-thiophene < 2 or 3-methylthiophene < thiophene < benzothiophene < 3,4-dimethylthiophene ≈ 2,3,4-trimethylthiophene < tetrahydrothiophene. Additionally, it was found that modified Y zeolites had poor removal selectivities of thiophenes and small alkylthiophene molecules.

Key words: Y zeolites; FCC gasoline; desulfurization; adsorption selectivity

催化裂化(FCC)汽油是中国汽油产品的主要调和组分。因此,FCC汽油降硫是获得低硫汽油产品的关键。选择性吸附脱硫由于具有高效低耗、超深度脱硫且不改变油品性能等优势,使其成为一项最有前途的超低硫燃料油生产技术。吸附脱硫技术的关键是吸附剂的吸附硫容量及硫化物的选择性。世界各国研究工作者以改性 Y 型分子筛为主要吸附剂在吸附脱硫领域做了大量的工作,并取得了阶段性进展^[1-3]。Velu 等^[4]选用 Cu、Ni、Ce 等过渡金属离子改性的 Y 型分子筛为吸附剂,对起始硫含量

为 300 ~ 500 μg/g 的模拟燃料油进行研究发现, CeY 及 NiY 对硫化物具有极高的选择性,呈现高的硫吸附能力(10 mg(S)/g)。然而,真实燃料油不仅组成成分复杂,且具有复杂的硫化物组成及含量分布^[5-7],因此,以真实燃料油为研究对象研究选择性吸附脱硫技术对硫化物的吸附脱除规律,对高效吸附剂及吸附工艺的研发具有更为有力的理论支撑。本实验采用液相离子交换法制备了 Cu(I)Y、NiY、CeY 分子筛,使用固定床技术和色谱-硫化学发光检测(SCD) 偶联技术系统考查了改性 Y 分子筛对

收稿日期: 2012-08-29; 修回日期: 2012-11-13。

基金项目: 国家自然科学基金(20976077, 21076100); 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2007CB216403); 辽宁省高校创新团队支持计划。

联系作者: 宋丽娟, 教授, Tel(Fax): 024-56860658, E-mail: lsong56@263.net。

FCC 汽油的选择性吸附脱硫性能,着重探讨了 FCC 汽油选择性吸附脱硫过程中硫化物的脱除规律。

1 实验部分

1.1 试剂与原料

NaY 原粉 (Si/Al 物质的量比为 2.65,南开大学催化剂厂);硝酸铈、硝酸镍、硝酸铜、壬烷(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);模拟油 300 $\mu\text{g/g}$ 噻吩溶于壬烷;FCC 油,抚顺石油二厂提供。

实验所用定性模型硫化物:噻吩、2-甲基噻吩、3-甲基噻吩、2,5-二甲基噻吩、2,3-二甲基噻吩、2-乙基-5-甲基噻吩、苯并噻吩等均为百灵威化学试剂有限公司进口分析纯试剂。

1.2 吸附剂的制备

吸附剂采用液相离子交换法制备,将预先处理好的 NaY 分子筛与一定量的 0.1 mol/L 的硝酸铜、硝酸铈、硝酸镍溶液混合加热回流 5 h,大量蒸馏水洗涤过滤,100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 12 h,500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h,分别制得一交一焙的 Cu(II)Y、CeY、NiY 分子筛,重复上述操作制得二交二焙的 Cu(II)Y、CeY、NiY 分子筛,将 Cu(II)Y 分子筛在干燥 N_2 氛围下 460 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 5 h 后还原制得 Cu(I)Y。

1.3 吸附剂的表征

吸附剂的晶体结构采用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)测定;金属阳离子负载量采用 ICP-MS X7 型电感耦合等离子发射光谱仪(美国热电公司)测定;吸附剂比表面积、孔容及平均孔径在 ASAP 2020 物理吸附仪(美国麦克公司)上测定。

1.4 脱硫性能评价

所有动态吸附实验都在自制的具有外加热套的垂直石英管吸附器中进行。装置由一个计量泵、压力表、温度控制表、流量计、反应器及加热器组成。吸附前,将吸附剂装填在反应器中, N_2 气氛下 450 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧 4 h 进行活化,通过研究固定床吸附曲线,分析吸附剂的穿透时间,可以衡量吸附剂的应用价值。穿透时间指每克吸附剂床层底部出料首次检测到硫 ($[\text{S}] < 1 \mu\text{g/g}$) 时距离第一滴出料的时间^[8]。实验在室温、常压下进行,在吸附器出口取油样分析。吸附剂中的总硫含量采用江苏江分仪器公司生产的 WK-2D 型微库仑滴定仪测量。

硫化物组成分析采用色谱(美国 PE 公司,Clarus 500)-硫化学发光检测(SCD)(美国 Sievers 公司,SIEVERS 355)偶联技术。分离柱为 PONA 柱

(50 m \times 0.200 mm \times 0.5 μm ,美国 PE 公司),初始柱温 35 $^{\circ}\text{C}$,以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 230 $^{\circ}\text{C}$,高纯 N_2 为载气,流量 0.6 mL/min,进样体积 3 μL ,分流比 50:1,燃烧器温度 800 $^{\circ}\text{C}$,氢气流量为 100 mL/min,空气流量为 40 mL/min。氢气、空气用硫净化器净化。前门内空气控制器压力 40 kPa,数据采集速率为 5 Hz。

2 结果与讨论

2.1 吸附剂的表征及对模拟油的脱硫性能

离子交换得到的 Y 分子筛利用 XRD、ICP/MS 和 N_2 吸附脱附进行了表征,结果见图 1 及表 1。将图 1 中离子交换后的 Cu(I)Y、NiY、CeY 分子筛与 NaY 原粉的 XRD 谱图(图 1)进行对比,结果表明,离子交换后三种分子筛均保留了 Y 分子筛原有的晶体结构,但经过水热或焙烧处理后发生少许晶格塌陷而导致结晶度稍有下降,这可能也是离子交换后 Cu(I)Y、NiY、CeY 分子筛孔容及比表面积变小的主要原因。

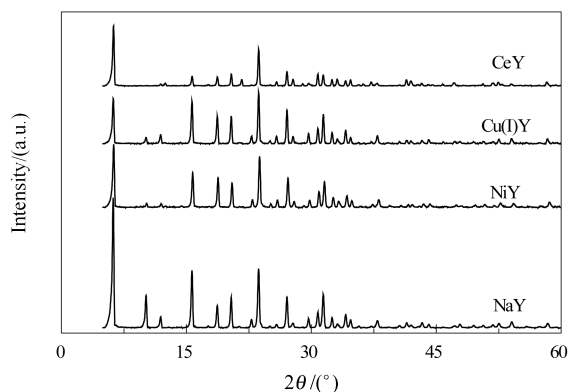


图 1 NaY、NiY、CeY 及 Cu(I)Y 分子筛的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of NaY, NiY, CeY and Cu(I)Y zeolites

由表 1 可知,经过两次离子交换后,虽然 CeY 的离子交换度达到了 91%,而 NiY 与 Cu(I)Y 离子交换度只有 74% 和 68%,但是对于噻吩模拟油脱硫性能为 Cu(I)Y>NiY>CeY>NaY。这是因为 Ce^{3+} 的离子半径为 0.114 nm,小于 NaY 分子筛 β 笼的半径 0.14 nm 及 β 笼窗口直径 0.13 nm,并且 Ce^{3+} 只能发生轻微的水解和水合作用,因此,CeY 具有较高的离子交换度,但是 Ce^{3+} 优先占据脱水 NaY 分子筛的 SI 和 SI' 位置^[9,10],而噻吩分子因为空间位阻作用而无法进入六方柱笼和方钠石笼,只能与交换到分子筛 SII、SIII 位的 Ce^{3+} 作用, Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 虽然离子半径只有 0.069 和 0.096 nm,但是它们在水溶液

中都易水解,生成较大半径的离子团簇与定位在超笼的SII、SIII位置的 Na^+ 进行交换,它们在超笼中分别与骨架氧原子和水分子配位,稳定地定位在超笼

中的SII及SIII位置上^[11,12],因此,虽然离子交换度只有74%和68%,NiY和Cu(I)Y依然具有优异的噻吩脱除能力。

表1 改性Y型分子筛的结构参数及脱硫性能

Table 1 Textural parameters of samples and adsorptive desulfurization

Sorbent	Exchange	$v_p / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore diameter	Adsorption capacity
	degree of $\text{Na}^+ / \%$			d / nm	
NaY	-	0.360	874	0.70	1.21
CeY	91	0.307	607	0.68	2.08
NiY	74	0.333	654	0.69	3.90
Cu(I)Y	68	0.336	721	0.69	11.87

adsorption capacities were calculated from the breakthrough curves considering the $300 \mu\text{g/g}$ thiophene content in nonane at the breakthrough point below $1 \mu\text{g/g}$ (space velocity = 5.0 h^{-1} ; flow rate = 0.2 mL/min)

2.2 吸附剂对FCC燃料油脱硫性能考察

2.2.1 静态脱硫考察

图2是FCC汽油经NaY、NiY、Cu(I)Y和CeY吸附剂处理前后硫化物分布的GC-SCD谱图。结合实验室现有硫化物对FCC燃料油中的硫化物进行定性,结果见图2。

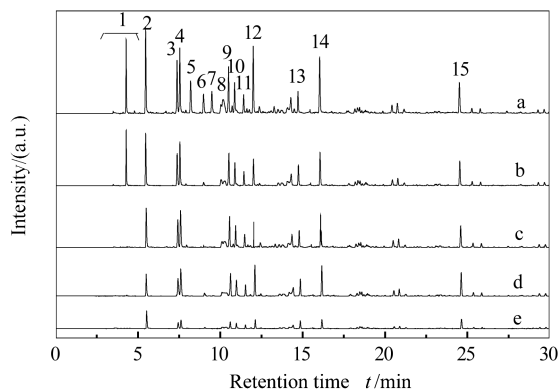


图2 FCC油经吸附剂处理前后的GC-SCD谱图

Figure 2 GC-SCD chromatograms of FCC treated by different adsorbents

a: FCC; b: NaY; c: NiY; d: Cu(I)Y; e: CeY

1: C_{1-3} mercaptan or sulfide; 2: thiophene;

3: 2-methylthiophene; 4: 3-methylthiophene;

5: tetrahydrothiophene; 6: C_5 mercaptan or sulfide;

7: 2-methyltetrahydrothiophene;

8: 2 or 3-ethylthiophene; 9: 2, 5-dimethylthiophene;

10: 2, 4-dimethylthiophene;

11: 2, 3-dimethylthiophene; 12: 3, 4-dimethylthiophene;

13: 2-ethyl-5-methylthiophene;

14: 2, 3, 4-trimethylthiophene; 15: benzothiophene

由图2中定性结果可知,FCC汽油中硫化物多为噻吩、烷基噻吩、苯并噻吩及其他一些硫醇硫醚类硫化物。静态法测得NaY、NiY、Cu(I)Y和CeY四种吸附剂的总硫脱除率(剂油质量比1:10;吸附时

间4 h)分别为48.7%、52.6%、65.7%和78.5%,脱硫能力大小顺序为 $\text{CeY} > \text{Cu(I)Y} > \text{NiY} > \text{NaY}$ 。表2是四种吸附剂脱硫前后FCC汽油中主要硫化物的质量分布及脱除率,脱硫前后FCC中硫化物分布变化表明,NaY对硫化物几乎无相对选择性。因为NaY与硫化物是通过弱的范德华力作用的,导致其对汽油中各硫形态化合物的吸附能力相近。由表2可知,Cu(I)Y、NiY和CeY均能100%脱除四氢噻吩和2-甲基四氢噻吩以及小分子硫醇硫醚,但对噻吩和烷基取代噻吩类硫化物的脱除效果 $\text{CeY} > \text{Cu(I)Y} > \text{NiY}$ 。与模拟油脱硫性能研究结果(表1)有所不同,在实际油中Cu(I)Y、NiY对噻吩类硫化物脱除能力较差,而CeY表现出较好的脱除能力。燃料油中硫化物组成、分布及油品的族组成均显著影响吸附剂的吸附脱硫效果。不同改性组分的Y分子筛对FCC汽油中硫化物选择性有所不同,真实燃料油中硫化物多为噻吩及烷基取代噻吩(见图2a)。由表2可知,Cu(I)Y和NiY对于噻吩及烷基取代噻吩的选择性较差而CeY对噻吩及烷基取代噻吩选择性较好。另外,油品中的烯烃芳烃与硫化物的竞争吸附也显著影响吸附剂的吸附脱硫性能。Cu(I)Y和NiY与硫化物的作用模式以 π 络合为主,由于油品中烯烃芳烃的 π 键是富电子体系,是更好的电子给体,因此,活性中心与硫化物 π 络合中电子的给予与反馈很容易受油品中烯烃或芳烃 π 键的影响,因此,油品中的烯烃、芳烃均显著降低NiY及Cu(I)Y的深度吸附脱硫性能;而CeY以S-M作用模式为主,主要通过硫与吸附剂活性组分直接作用达到吸附脱硫的目的。实验室前期考察了不同含量的苯、1-辛烯对Ce(IV)Y分子筛选择性吸附脱硫的影响。研究发现,Ce(IV)Y分子筛和苯形成较弱

的络合作用,容易脱附;而 Ce 的空轨道和 1-辛烯的 π 电子发生了 π 络合,不容易脱附,即使如此 CeY 仍然具有深度脱硫的能力^[13]。由此可得,燃料油体

系下吸附剂的吸附脱硫性能取决于吸附剂的吸附模式。

表 2 FCC 燃料油中主要硫化物的含量及脱除率

Table 2 Contents and desulfurization rate of main sulfur compounds in the FCC gasoline

Retention time t / min	Sulfur compound	FCC gasoline	Desulfurization rate / %			
			NaY	CeY	NiY	Cu(I)Y
3.778 ~ 4.562	C ₁₋₃ mercaptan	7.5	20.3	100.0	97.4	98.2
5.604	TP	13.0	30.3	69.1	49.4	65.8
7.534	2-MTP	6.9	35.1	73.0	50.7	60.5
7.702	3-MTP	8.7	31.1	70.5	46.4	54.2
8.376	THF	5.1	100.0	100.0	100.0	100.0
9.169	C ₅ -sulfide	3.1	91.4	98.4	96.1	97.1
9.762	2-MTHF	3.7	100.0	100.0	100.0	100.0
10.231	2/3-ETP	6.7	66.1	78.5	51.1	71.0
10.776	2,5-DMTP	5.5	30.4	69.2	37.5	48.2
11.177	2,4-DMTP	3.4	33.1	74.5	37.8	56.8
11.713	2,3-DMTP	2.3	39.2	73.5	48.7	51.9
12.235	3,4-DMTP	7.5	58.4	84.9	70.6	61.1
14.705	2-E-5-MTP	2.2	15.6	54.0	32.9	32.8
24.969	BTP	3.2	37.6	80.1	66.9	56.6

desulfurization rate(%) = $(c_0 - c) / c_0$, where c_0 is the initial content of sulfur ($\mu\text{g/g}$), c is the final content of sulfur ($\mu\text{g/g}$)

2.2.2 动态脱硫考察

以 FCC 油品,空速为 1.0 h^{-1} ,进行了固定床吸附脱硫性能的考察。图 3 为 NaY、NiY、Cu(I)Y 和 CeY 分子筛吸附 FCC 燃料油的穿透曲线。

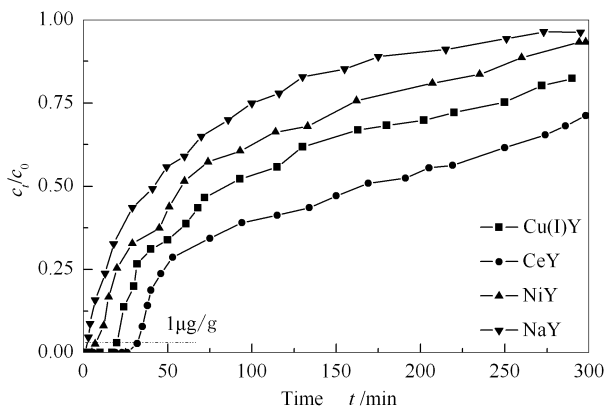


图 3 Cu(I)Y、CeY、NiY、NaY 分子筛固定床吸附 FCC 的穿透曲线

Figure 3 Breakthrough curves of FCC in a fixed-bed adsorber over Cu(I)Y, CeY, NiY and NaY space velocity = 1.0 h^{-1} ; flow rate = 0.04 mL/min ; c_0 is the initial content of sulfur; c , the sulfur content of t minute

由图 1 可知,以硫含量 $1 \mu\text{g}/\mu\text{L}$ 为穿透点,四种分子筛的穿透时间分别为 NaY 2 min、NiY 9 min、Cu(I)Y 24 min、CeY 33 min,脱硫性能为 CeY > Cu

(I) Y > NiY > NaY,与静态法测得结果一致。将四种分子筛孔径、孔容(表 1)与其脱硫性能关联可知,提高吸附剂选择性吸附脱硫性能的关键不在于吸附剂载体的孔径和孔容,而是各组分硫化物与吸附剂活性组分的作用模式。另外,吸附剂的吸附选择性还可能与吸附剂表面酸性有关^[14-17]。

选择性吸附脱硫技术的关键是硫化物的选择性。图 4 ~ 图 6 是 NiY、Cu(I)Y、CeY 采用固定床对 FCC 汽油吸附脱硫过程中不同穿透时间段的 GC-SCD 谱图。

由图 4 ~ 图 6 可知,FCC 汽油中的各种硫化物在不同金属离子改性 Y 分子筛吸附剂上的穿透顺序不同,对 CeY 分子筛,穿透顺序为:2-甲基-5-乙基噻吩 < 噻吩 < C₃ 硫醇 < C₂ 噻吩 < 2 或 3-甲基噻吩 < 苯并噻吩 < 3,4-二甲基噻吩 \approx 2,3,4-三甲基噻吩 < 四氢噻吩,而 NiY 与 Cu(I)Y 穿透顺序相同:C₃ 硫醇 < 2-甲基-5-乙基噻吩 < C₂ 噻吩 < 2 或 3-甲基噻吩 < 噻吩 < 苯并噻吩 < 3,4-二甲基噻吩 \approx 2,3,4-三甲基噻吩 < 四氢噻吩。FCC 汽油中硫化物选择性与实验室前期模拟油脱硫研究结果^[18]有所不同,在模拟油品中改性 Y 分子筛对不同硫化物选择性为,对 CeY 分子筛:2-甲基噻吩 < 噻吩 < 苯并噻吩 < 3-甲基噻吩 < 四氢噻吩;对 NiY 分子筛:噻吩 < 2 或 3-甲基噻吩 < 苯并

噻吩<四氢噻吩;对Cu(I)Y分子筛:噻吩<2或3-甲基噻吩<四氢噻吩<苯并噻吩。

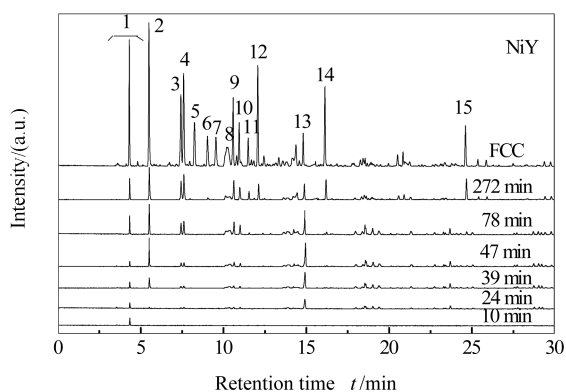


图4 固定床吸附条件下FCC汽油在NiY上吸附脱硫过程中不同穿透时间段的GC-SCD谱图

Figure 4 GC-SCD chromatograms of FCC gasoline over NiY zeolite by a fixed-bed adsorption experiment at different breakthrough stages refer to Figure 2 for the qualitative results of the sulfur compounds

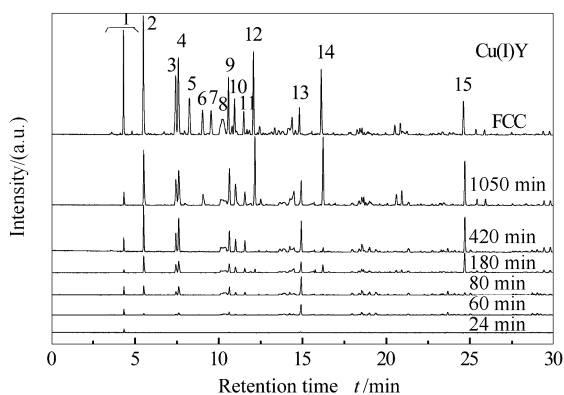


图5 固定床吸附条件下FCC汽油在Cu(I)Y上吸附脱硫过程中不同穿透时间段的GC-SCD谱图

Figure 5 GC-SCD chromatograms of FCC gasoline over Cu(I)Y zeolite by a fixed-bed adsorption experiment at different breakthrough stages refer to Figure 2 for the qualitative results of the sulfur compounds

在实际油中Cu(I)Y、NiY、CeY对小分子噻吩特别是 α 位有取代基的噻吩类硫化物脱除能力较差;对3,4-位有取代基的噻吩类硫化物如3,4-二甲基噻吩及2,3,4-三甲基噻吩则选择性较好,因为当取代基位于噻吩环的2-位或5-位碳原子上时随着吸附的进行及吸附剂上硫负载量的增加,取代基的空间位阻及其产生的扩散吸附影响逐渐增强,使得

烷基噻吩的脱硫活性显著降低^[19]。另外,在静态实验中脱除效率100%的小分子硫醇硫醚,在动态固定床实验中较早穿透,但是穿透量增加缓慢,说明小分子硫醇、硫醚与吸附活性位作用力较弱,吸附在活性位上的小分子硫醇硫醚在动态脱硫条件下很容易被其他硫化物取代而脱离吸附位。

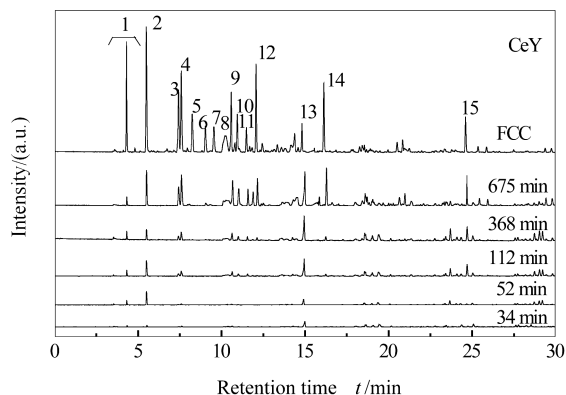


图6 固定床吸附条件下FCC汽油在CeY上吸附脱硫过程中不同穿透时间段的GC-SCD谱图

Figure 6 GC-SCD chromatograms of FCC gasoline over CeY zeolite by a fixed-bed adsorption experiment at different breakthrough stages refer to Figure 2 for the qualitative results of the sulfur compounds

3 结论

液相离子交换法制备的CeY、Cu(I)Y、NiY分子筛保持原有的Y型分子筛结构,与噻吩壬烷模拟油脱硫效果CeY<NiY<Cu(I)Y不同,在FCC燃料油吸附脱硫体系下CeY表现出更好的脱硫性能。不同改性组分的Y分子筛对FCC汽油中硫化物选择性不同,对CeY分子筛:2-甲基-5-乙基噻吩<噻吩< C_3 硫醇< C_2 噻吩<2或3-甲基噻吩<苯并噻吩<3,4-二甲基噻吩 \approx 2,3,4-三甲基噻吩<四氢噻吩,而NiY与Cu(I)Y选择性相同, C_3 硫醇<2-甲基-5-乙基噻吩< C_2 噻吩<2或3-甲基噻吩<噻吩<苯并噻吩<3,4-二甲基噻吩 \approx 2,3,4-三甲基噻吩<四氢噻吩。改性Y分子筛对噻吩及小分子烷基取代噻吩特别是 α 位有取代基的噻吩类硫化物的选择性较差。将NaY、CeY、Cu(I)Y、NiY四种分子筛脱硫性能与其孔容、孔径及比表面积关联后可以发现,提高吸附剂脱硫性能的关键不在于吸附剂载体的孔径和孔容,而是与各组分硫化物与吸附剂活性组分的作用模式有关。

参考文献

- [1] YANG R T, HERM-MDEZ-MALDONADO A J, YANG F H. Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions [J]. Science, 2003, 301(4): 79-81.

- [2] KIM J H, MA X, ZHOU A, SONG C. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism[J]. *Catal Today*, 2006, **111**(1/2): 74-83.
- [3] SHEN Y, LI P, XUE X, LIU H. Selective adsorption for removing sulfur: A potential ultra-deep desulfurization approach of jet fuels[J]. *RSC Adv*, 2012, **2**(5): 1700-1711.
- [4] VELU S, MA X, SONG C. Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**(21): 5293-5304.
- [5] 杨永坛, 杨海鹰, 宗保宁, 陆婉珍. 催化裂化汽油中硫化物的气相色谱-原子发射光谱分析方法及应用[J]. *分析化学*, 2003, **10**(31): 1153-1158.
(YANG Yong-tan, YANG Hai-ying, ZONG Bao-ning, LU Wan-zhen. Determination and distribution of sulfur compounds in gasoline by gas chromatography atomic emission detector[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2003, **10**(31): 1153-1158.)
- [6] 殷长龙, 夏道宏. 催化裂化汽油中类型硫含量分布[J]. *燃料化学学报*, 2001, **29**(3): 256-258.
(YIN Chang-long, XIA Dao-hong. Distribution of sulfur compounds in the full-range FCC and RFCC gasoline[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, **29**(3): 256-258.)
- [7] 凌凤香, 王少军, 姚银堂, 马波, 林丹. FCC 汽油 GS 中硫化物的分布特点[J]. *燃料化学学报*, 2003, **31**(1): 174-176.
(LING Feng-xiang, WANG Shao-jun, YAO Yin-tang, MA Bo, LIN Dan. Characterization of sulfur compounds in GS FCC gasoline[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, **31**(1): 174-176.)
- [8] TANG X-L, MENG X, SHI L. Desulfurization of model gasoline on modified bentonite[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, **50**(12): 7527-7533.
- [9] KEANE M A. The role of the alkali metal location in the ion exchange of Y zeolites IV cerium ion exchange equilibria[J]. *Microporous Mater*, 1996, **7**(1): 51-59.
- [10] NERY J G, MASCARENHAS Y P, BONAGAMBA T J, MELLO N C. Location of cerium and lanthanum cations in CeNaY and LaNaY after calcinations[J]. *Zeolites*, 1997, **18**: 44-49.
- [11] GALLEZOT P, IMELIK B. Location of nickel ions in Y zeolites; I Influence of thermal treatment and exchange level on nickel positions[J]. *J Phys Chem*, 1973, **77**(5): 652-656.
- [12] 范阔光, 李斌, 张飞跃, 李望良, 邢建民, 刘自力. 铜离子在 CuLaHY 分子筛中的分布与吸附脱硫性能[J]. *物理化学学报*, 2009, **25**(3): 495-501.
(FAN Min-guang, LI Bin, ZHANG Fei-yue, LI Wang-liang, XING Jian-min, LIU Zi-li. Distribution of copper ions in a CuLaHY zeolite and its performance in adsorption desulfurization[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, **25**(3): 495-501.)
- [13] 鞠秀芳, 王洪国, 徐静, 靳玲玲, 宋丽娟. 噻吩、苯在 Ce(IV)Y 分子筛上的吸附行为[J]. *石油学报(石油加工)*, 2009, **25**(5): 655-660.
(JU Xiu-fang, WANG Hong-guo, XU Jing, JI Ling-ling, SONG Li-juan. Thiophene and benzene adsorption on CeY zeolites[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2009, **25**(5): 655-660.)
- [14] GAO J-J, LI H-Q, ZHANG H-X, LU Y-Z, MENG H, LI C-X. Removal mechanism of thiophenic compounds in model oil by inorganic lewis acids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, **51**(12): 4682-4691.
- [15] TANG X-L, SHI L. Study of the adsorption reactions of thiophene on Cu(I)/HY-Al₂O₃ by Fourier transform infrared and temperature-programmed desorption: Adsorption, desorption, and sorbent regeneration mechanisms[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(19): 11999-12007.
- [16] 宋丽娟, 潘明雪, 秦玉才, 鞠秀芳. NiY 分子筛选择性吸附脱硫性能及作用机理[J]. *高等学校化学学报*, 2011, **32**(2): 787-792.
(SONG Li-Juan, PAN Ming-Xue, QIN Yu-Cai, JU Xiu-Fang. Selective adsorption desulfurization performance and adsorptive mechanisms of NiY zeolites[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2011, **32**(2): 787-792.)
- [17] 邵新超, 秦玉才, 孙兆林, 宋丽娟. CuO-SBA-15 的表面酸性对燃料油吸附脱硫的影响[J]. *物理化学学报*, 2012, **28**(6): 1467-1473.
(SHAO Xin-chao, QIN Yu-cai, SUN Zhao-lin, SONG Li-juan. Effect of surface acidity of CuO-SBA-15 on adsorptive desulfurization of fuel oils[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, **28**(6): 1467-1473.)
- [18] 段林海, 孟秀红, 施岩, 鞠秀芳, 宋丽娟. 不同硫化物在改性 Y 分子筛上的选择性吸附脱硫性能及机理[J]. *石油学报(石油加工)*, 2009, **25**(增刊): s70-s76.
(DUAN Lin-hai, MENG Xiu-hong, SHI Yan, JU Xiu-fang, SONG Li-juan. Selective adsorption desulfurization performance and mechanism of sulfur compounds over modified Y zeolite[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2009, **25**(Suppl): s70-s76.)
- [19] 王文寿, 毛安国, 刘宪龙, 徐莉. 催化裂化汽油中硫化物的吸附脱除研究[J]. *石油炼制与化工*, 2012, **43**(6): 6-10.
(WANG Wen-shou, MAO An-guo, LIU Xian-long, XU Li. Study on the adsorption removal of sulfur containing compounds in FCC gasoline[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2012, **43**(6): 6-10.)