

文章编号: 0253-2409(2013)05-0613-06

## 载铜球形活性炭的制备及其吸附脱硫性能的研究

李文秀, 崔安磊, 范俊刚, 孙向乐, 张志刚

(沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:**以 122 型弱酸性酚醛系阳离子交换树脂为炭前驱体, 经过  $\text{Cu}^{2+}$  交换、炭化和  $\text{CO}_2$  活化等过程制备得到负载金属铜的球形活性炭, 对其进行了 SEM、XRD、AAS 和 BET 表征, 采用动态吸附实验研究了其对模拟汽油中噻吩类硫化物的吸附性能, 并且考察了甲苯和环己烯对其吸附性能的影响, 对吸附脱硫机理进行了初步研究。结果表明, 载铜球形活性炭上 Cu 以单质形态存在, 并主要与硫原子产生配位作用, 提高了对噻吩类硫化物的吸附性能, 对噻吩(T)、3-甲基噻吩(MT)、2,5-二甲基噻吩(DMT)和苯并噻吩(BT)的饱和硫容依次为 0.938、1.230、1.581 和 3.744 mg/g, 吸附选择性依次为  $\text{T} < \text{MT} < \text{DMT} < \text{BT}$ 。模拟汽油中加入甲苯和环己烯后, 饱和硫容分别下降了 77% 和 56%, 这是甲苯和环己烯通过  $\pi$  电子与 Cu 发生作用, 从而与硫化物产生竞争吸附导致的。

**关键词:** 载铜球形活性炭; 吸附性能; 吸附选择性

**中图分类号:** TQ424.1<sup>+</sup>9 **文献标识码:** A

## Synthesis of spherical activated carbon supported copper catalyst and its performance for adsorptive desulfurization

LI Wen-xiu, CUI An-lei, FAN Jun-gang, SUN Xiang-le, ZHANG Zhi-gang

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** Phenolic weak acid cation exchange resin was used as carbon precursor to prepare spherical activated carbon supported copper catalyst by ion exchange, carbonization and activation with  $\text{CO}_2$ . The catalyst was characterized by SEM, XRD, AAS and BET. The adsorptive capacities for different sulfur-containing compounds were evaluated by dynamic adsorption experiments and the competitive effects of toluene and cyclohexene were investigated. The mechanism of adsorptive desulfurization was primarily studied as well. The results showed that metals in the spherical activated carbon existed in elemental form and improved the adsorption performance through direct coordination with sulfur atoms. The saturation capacities for thiophene (T), 3-methylthiophene (MT), 2,5-dimethylthiophene (DMT) and benzothiophene (BT) were 0.938, 1.230, 1.581 and 3.744 mg/g, respectively. The adsorptive selectivity increased in the order of  $\text{T} < \text{MT} < \text{DMT} < \text{BT}$ . After toluene and cyclohexene were added to the model gasoline, the saturation capacity decreased 77% and 56%, respectively, which might be resulted by competitive adsorption through the interaction between copper and  $\pi$  electron of toluene and cyclohexene.

**Key words:** spherical activated carbon supported with copper; adsorption capacity; adsorptive selectivity

获得低硫甚至无硫油品的关键是如何高效脱除油品中的噻吩类含硫化合物。对于汽油中噻吩和苯并噻吩这些较难脱除的硫化物, 虽然深度加氢脱硫技术可以满足环保和原油劣质化加工要求, 但此类技术的明显缺陷是在脱硫的同时造成油品辛烷值的显著降低。因此, 研究者主要研究吸附脱硫<sup>[1]</sup>、氧化脱硫<sup>[2]</sup>、离子液体脱硫<sup>[3]</sup>等成本较低的非加氢脱硫技术。其中, 吸附脱硫技术以其低辛烷值损耗、深度脱硫、汽油收率高、操作条件温和、操作费用低等优点, 成为近年来研究的热点<sup>[4]</sup>。

吸附法燃油深度脱硫的关键在于吸附剂的选择与制备。炭化树脂是多孔炭材料的一种, 是高分子

树脂材料炭化后得到的, 由微晶炭组成的含有丰富的微孔结构和过渡孔结构的新型材料<sup>[5]</sup>。使用离子交换树脂作为炭前驱体进行金属组分在炭材料上的负载, 相对于浸渍、沉积等方法, 具有交换均匀、负载量可控等优点, 制得的金属-炭复合物具有独特的性能。如采用 D152 型大孔弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂为前驱体制备异丙醇脱氢反应的催化剂<sup>[6]</sup>。实验选用 122 型弱酸性酚醛系阳离子交换树脂为炭前驱体, 制备了负载金属铜的球形活性炭, 同时研究了其对模拟汽油中噻吩类硫化物的吸附性能, 以及甲苯和环己烯对吸附性能的影响, 并对其吸附脱硫机理进行了初步研究。

收稿日期: 2012-10-19; 修回日期: 2012-12-13。

基金项目: 辽宁省高等学校优秀人才支持计划(LR2012013)。

联系作者: 张志刚, E-mail: zhzhgang@126.com; Tel: 024-89383736。

## 1 实验部分

### 1.1 样品原料

122 型弱酸性酚醛系阳离子交换树脂,安徽三星树脂厂;硝酸铜(分析纯),沈阳市新西试剂厂;噻吩、3-甲基噻吩、2,5-二甲基噻吩、苯并噻吩、正庚烷、甲苯和环己烯均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 吸附剂的制备

将 122 型树脂进行预处理:先用乙醇冲洗,再用 4.0% ~ 5.0% (质量分数) NaOH 和盐酸冲洗,以除去树脂中有机和无机残留物。取一定量预处理过的树脂,根据其离子交换当量,加入一定量的 0.2 mol/L 硝酸铜溶液,进行离子交换 24 h,用去离子水洗涤至洗出液中无铜离子检出,置于 70 °C 真空干燥箱中干燥 24 h,再于真空管式炉中,在 N<sub>2</sub> 保护下以 5 °C/min 的升温速率升温到 600 °C,炭化 1 h,再以 5 °C/min 升温至 850 °C,以 100 mL/min 的流量通入 CO<sub>2</sub> 活化 2 h,活化结束后,在氮气的保护下冷却至室温,得到负载铜的球形活性炭,记作 Cu-

SAC;将预处理后的树脂在同样条件下,直接炭化和活化制备得到未负载的球形活性炭,记作 SAC。

### 1.3 吸附剂的表征

吸附剂 SAC 和 Cu-SAC 的表面形貌采用日本电子公司生产的 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察;采用 X 射线衍射仪(D8 advance)对吸附剂负载金属物相结构进行测试;Cu 的负载量用原子吸收法测定,所用仪器为美国 PE 公司 AA300 型原子吸收光谱仪;BET 测试采用容量法,以氮气为吸附质,在液氮温度(-196 °C)下,使用 SSA-4300 孔隙比表面分析仪对吸附剂进行比表面积及孔容孔径的测试。

### 1.4 模拟汽油

实验用到三种模拟汽油,硫含量(质量分数约 0.04%)和成分与真实汽油相当,分别用 MG-1、MG-2 和 MG-3 表示,其组成见表 1。其中,噻吩(T)、3-甲基噻吩(MT)、2,5-二甲基噻吩(DMT)和苯并噻吩(BT)模拟真实汽油中的四种含硫化合物;用正庚烷作为溶剂模拟真实汽油中的烷烃;分别用甲苯和环己烯模拟汽油中的芳烃和烯烃。

表 1 模拟汽油组成

Table 1 Compositions of model gasoline samples

Compound	MG-1		MG-2		MG-3	
	content w / %	sulfur content / 10 <sup>-6</sup>	content w / %	sulfur content / 10 <sup>-6</sup>	content w / %	sulfur content / 10 <sup>-6</sup>
T	0.026	95.6	0.026	98.0	0.026	98.2
MT	0.030	96.6	0.029	94.9	0.030	96.5
DMT	0.034	97.0	0.033	95.4	0.035	99.9
BT	0.041	98.7	0.041	97.5	0.040	94.8
<i>n</i> -heptane	99.869		74.871		74.869	
Methylbenzene	-		25.000		-	
Cyclohexene	-		-		25.000	

### 1.5 吸附实验

吸附实验在固定床动态吸附装置上进行,常温常压条件下,将 1 g 左右吸附剂装填到一根内径为 8 mm、长度为 200 mm 吸附柱内,用双柱塞微量泵将模拟汽油加压使其自下而上流过吸附床层,空速为 4.8 h<sup>-1</sup>,定时在出口处收集流出液。用 SP-3420 气相色谱(FPD 检测器)分析样品中不同硫化物的浓度,绘制硫化物的穿透曲线,计算得到吸附剂对不同硫化物的穿透硫容和饱和硫容。

## 2 结果与讨论

### 2.1 吸附剂的表征

#### 2.1.1 SEM 表征

炭化过程中,树脂经过小分子端基解聚、分子骨

架收缩和重排,形成具有石墨微晶乱层堆积结构的炭材料,再经过 CO<sub>2</sub> 活化后,炭材料表面部分烧失,孔隙更加发达。图 1 为 SAC 和 Cu-SAC 电镜照片。由图 1(a) 可以看到,炭材料表面产生的层状和坑状孔隙,图 1(b) 负载 Cu 之后由于形成的金属微晶起到支撑作用,材料表面较少有坍塌现象。

#### 2.1.2 XRD 表征

图 2 为 SAC 和 Cu-SAC 的 XRD 谱图。由图 2 可知,SAC 和 Cu-SAC 的 XRD 谱图中在 26° 附近存在较强的宽峰,为炭的石墨微晶 002 晶面的特征峰,44° 为石墨微晶 010 晶面的衍射峰。Cu-SAC 的 XRD 谱图上在 43° 和 50° 附近为单质铜的特征衍射峰,说明 Cu<sup>2+</sup> 在炭化过程中被炭还原成单质态,形成 C-Cu 复合结构材料。

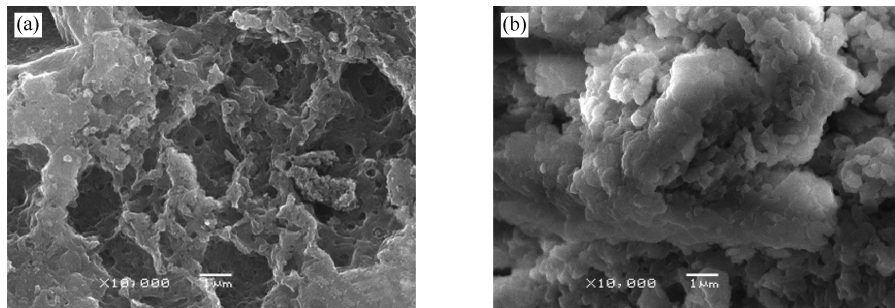


图1 SAC(a)和Cu-SAC(b)的扫描电镜照片  
Figure 1 SEM photographs of SAC(a) and Cu-SAC(b)

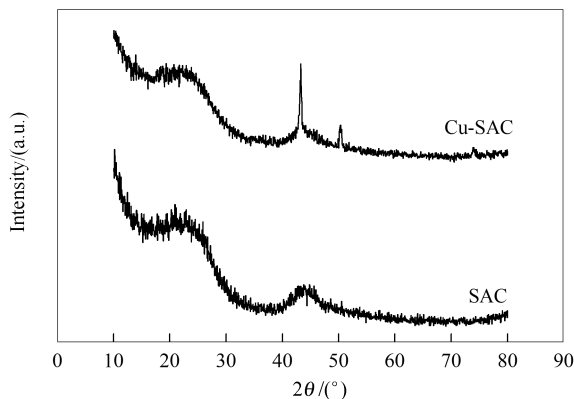


图2 SAC和Cu-SAC的XRD谱图  
Figure 2 XRD patterns of SAC and Cu-SAC

2.1.3 AAS分析

原子吸收法测定Cu-SAC中金属Cu的含量为5.52%。离子交换树脂表面有分散均匀的羧基,它们通过离子交换吸附Cu<sup>2+</sup>,然后经过炭化-活化后得到了Cu分散均匀的球形活性炭材料。

2.1.4 BET表征

图3为SAC和Cu-SAC的孔径分布。

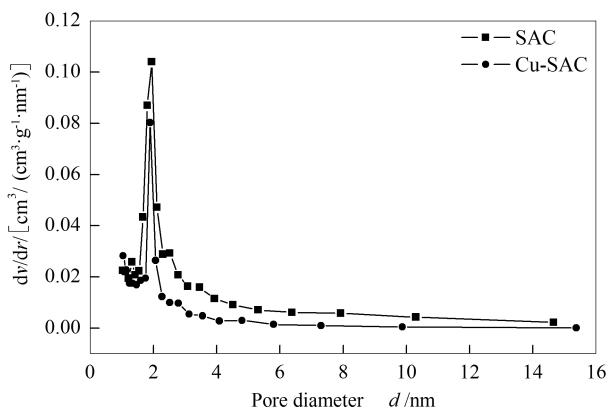


图3 SAC和Cu-SAC的孔径分布  
Figure 3 Pore size distribution of SAC and Cu-SAC

由图3可知,负载Cu后孔分布由原来的1.2~2.8 nm变为1.6~2.1 nm,一方面是由于负载Cu后使孔径变窄;另一方面Cu阻止芳环缩合过程中形

成的石墨微晶堆积堵塞孔道,形成规整的孔道,具体结果见表2,对比SAC和Cu-SAC的比表面积和孔结构的数据可以看出,负载Cu后,比表面积、总孔容和平均孔径都略有下降,可能是由于形成的单质Cu微晶导致材料表面微孔孔道堵塞、孔径变窄、孔容变小。

表2 SAC和Cu-SAC的孔结构  
Table 2 Pore structural data of SAC and Cu-SAC

Sample	BET surface area $A / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume $v / (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Average pore radius $d / \text{nm}$
SAC	353.26	0.253	1.79
Cu-SAC	330.79	0.247	1.49

2.2 吸附脱硫性能和吸附选择性

分别考察SAC和Cu-SAC吸附剂对模拟汽油MG-1中硫化物的吸附性能,以单位质量吸附剂处理MG-1的体积(mL/g)及流出液中硫化物浓度和初始浓度之比 $c/c_0$ 的值作图,具体见图4和图5。

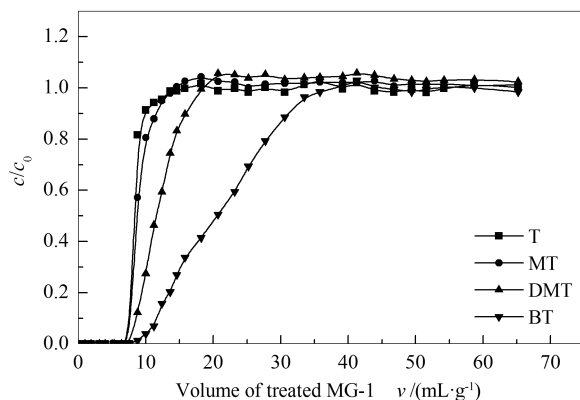


图4 MG-1中硫化物在SAC上吸附的穿透曲线  
Figure 4 Breakthrough curves of sulfur compounds of MG-1 over SAC

由图4可知,四种硫化物同时达到穿透点(7.6 mL/g),T和MT最先达到初始浓度,DMT和BT依次达到饱和。而图5中四种硫化物T

(8.8 mL/g)、MT(11.7 mL/g)、DMT(14.9 mL/g)和BT(41.2 mL/g)依次穿透后达到饱和。计算得到SAC和Cu-SAC对四种硫化物的饱和硫容和总硫容,结果见表3。由表3可知,Cu-SAC吸附硫化物的总硫容为7.523 mg/g,比未负载Cu的SAC的总硫容增大了2.1倍;其中,T、MT、DMT和BT的饱和硫容都有所增大,分别达到0.938、1.230、1.581和3.774 mg/g。由BET表征可知,和SAC相比,Cu-SAC的比表面积、孔径和孔容都略有减小,但Cu-SAC的吸附硫容却增大了2.1倍,说明孔结构和比表面积不是造成硫化物在Cu-SAC上的吸附硫容增大的主要原因。因为过渡金属及其化合物对于噻吩类化合物具有选择性吸附作用<sup>[7-9]</sup>,造成其吸附硫容增大的原因可能是炭结构中金属Cu颗粒的存在。Ma等<sup>[10]</sup>分析了噻吩分子与金属形成金属有机化合物的方式,指出噻吩上的硫原子可以与金属以 $\eta_1$ -S或 $S-\mu^3$ 方式直接形成配位键。由于噻吩类硫化物与金属Cu之间形成配位作用的强度高于其与活性炭的石墨微晶之间的作用,因而导致了吸附硫容的增加。

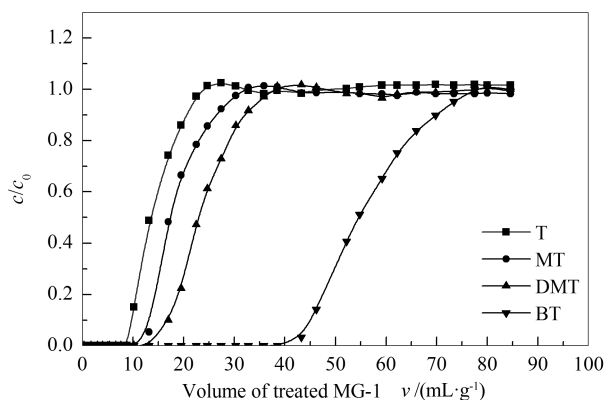


图5 MG-1中硫化物在Cu-SAC上吸附的穿透曲线  
Figure 5 Breakthrough curves of sulfur compounds of MG-1 over Cu-SAC

表3 SAC和Cu-SAC对模型汽油MG-1中硫化物的吸附硫容

Table 1 Adsorption capacities of SAC and Cu-SAC for each sulfur compound of MG-1

Adsorbent	Adsorption capacities $w/(mg \cdot g^{-1})$				total
	T	MT	DMT	BT	
SAC	0.587	0.594	0.813	1.550	3.544
Cu-SAC	0.938	1.230	1.581	3.744	7.523

为了便于讨论吸附剂对硫化物的吸附选择性,本研究应用一个相对选择性因子<sup>[11]</sup>的概念,其定义为,  $\alpha_i = q_i/q_T$ , 式中,  $q_i$  表示  $i$  化合物相应的穿透硫

容,  $q_T$  表示参考化合物的穿透硫容,本实验以噻吩为参考化合物。相对选择性因子值的大小即为吸附选择性的大小,反映出吸附剂与吸附质之间作用的相对大小。经计算其相对选择性因子见表4,由表4可知,SAC对硫化物吸附选择性顺序为  $T(1.00) \approx MT(1.01) < DMT(1.21) \approx BT(1.22)$ ,表明SAC对四种硫化物没有明显的吸附选择性,这可能是因为SAC表面的吸附位对四种硫化物的吸附作用相差不大。Cu-SAC对四种硫化物的吸附选择性顺序依次为  $T(1.00) < MT(1.34) < DMT(1.72) < BT(4.83)$ ,表明负载金属Cu之后提高了吸附MT、DMT和BT的选择性,这可能是Cu与硫化物之间的配位作用强弱不同导致的,为了了解影响这种作用的主要因素,对四种硫化物进行了分子模拟,得到硫化物中硫原子上的电子密度,见表5。

表4 硫化物在不同吸附剂上的相对选择性

Table 4 Relative selectivity factor of each compound

Adsorbent	Relative selectivity factor of each compound			
	T	MT	DMT	BT
SAC	1.00	1.01	1.21	1.22
Cu-SAC	1.00	1.34	1.72	4.83

表5 硫化物中硫原子电子密度

Table 5 Electron density on the sulfur atom of each sulfur compound

Sulfur compound	T	MT	DMT	BT
Electron density on S	5.689	5.697	5.716	5.739

由表5可知,Cu-SAC对四种硫化物吸附选择性顺序与硫化物上硫原子的电子密度的大小顺序是一致的,说明硫化物与Cu之间的配位作用强弱与硫化物中硫原子上的电子密度有着直接的关系,这与唐克等<sup>[12]</sup>的观点一致,他们认为,金属和噻吩类硫化物之间存在两种作用,即S-M配位作用和 $\pi$ 络合作用,其中,S-M配位作用为主要作用,作用强弱与化合物中硫原子上的电荷数(即电子密度)有着直接的关系。同时, Ma等<sup>[13]</sup>认为,在Ni与噻吩类硫化物存在两种作用,一种是与硫化物上硫原子的作用;另一种是与硫化物上 $\pi$ 电子的作用,其中,前者更为重要。由表4还可知,BT的相对选择性因子为4.83,比另外三种硫化物都要大,由此推测,BT的选择性明显大于其他硫化物可能是与其本身结构中的 $\pi$ 电子有关,BT具有噻吩环和苯环两个 $\pi$ 电子体系,其 $\pi$ 电子密度明显高于T、MT和DMT,这些 $\pi$ 电子可能与Cu存在作用,使BT在Cu上的吸附

选择性明显大于其他硫化物。

### 2.3 烯烃和芳烃对吸附性能的影响

为了考察汽油中烯烃和芳烃组分对其吸附性能的影响,用含质量分数为25%甲苯和环己烯的模型汽油MG-2和MG-3在同样条件下考察在Cu-SAC上的吸附性能。图6和图7分别为MG-2和MG-3的穿透曲线。表6为Cu-SAC对不同硫化物的穿透硫容。

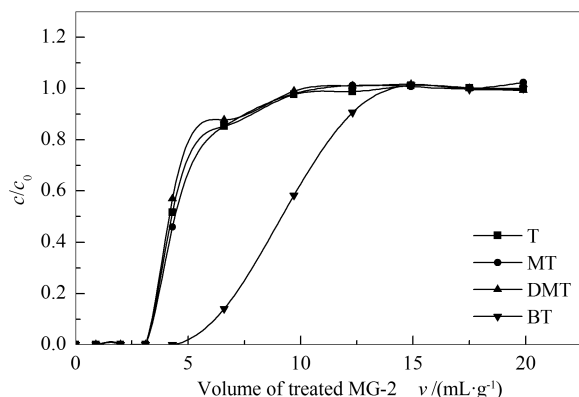


图6 MG-2中硫化物在Cu-SAC上吸附的穿透曲线

Figure 6 Breakthrough curves of sulfur compounds of MG-2 over Cu-SAC

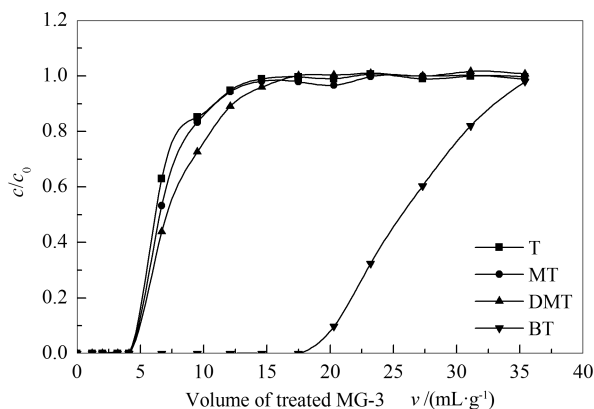


图7 MG-3中硫化物在Cu-SAC上吸附的穿透曲线

Figure 7 Breakthrough curves of sulfur compounds of MG-3 over Cu-SAC

表6 Cu-SAC对模型汽油MG-2和MG-3中硫化物的吸附硫容

Table 6 Adsorption capacities of Cu-SAC for each sulfur compound of MG-2 and MG-3

Model gasoline	Adsorption capacities / (mg(s) · g <sup>-1</sup> (A))				total
	T	MT	DMT	BT	
MG-2	0.356	0.351	0.334	0.652	1.693
MG-3	0.488	0.502	0.574	1.744	3.308

由图6和图7可以看出,模拟汽油中加入甲苯和环己烯后,四种硫化物的穿透体积有不同程度减

小,说明甲苯和环己烯的加入不同程度上降低了Cu-SAC对硫化物的吸附容量。由穿透曲线计算得到其吸附容量,见表6。由表6可知,Cu-SAC对MG-2和MG-3的饱和硫容分别为1.693和3.308 mg/g,相对于MG-1,分别下降了77%和56%,这表明,甲苯和环己烯对Cu-SAC吸附硫化物起到抑制作用,其中,甲苯的抑制作用大于环己烯。这种抑制作用可能是由于甲苯和环己烯与噻吩类硫化物对吸附位产生强烈竞争,导致硫化物的吸附位减少。文献<sup>[14,15]</sup>认为,燃油中的芳烃和烯烃,通过 $\pi$ 电子与金属发生作用,占据吸附位,从而对噻吩类硫化物的吸附产生强烈的竞争作用,降低了吸附剂对硫化物的吸附性能。由上节研究可以看出,噻吩类硫化物可以通过 $\pi$ 电子与Cu作用,而甲苯和环己烯的分子结构都有 $\pi$ 电子,所以,甲苯和环己烯的 $\pi$ 电子与噻吩类硫化物竞争作用,占据部分吸附位,阻碍了噻吩类硫化物的吸附。由此也可以得到,甲苯的抑制作用大于环己烯的原因是由于甲苯分子结构中有 $\pi$ 电子数大于环己烯,与Cu吸附作用更强。模拟汽油MG-2和MG-3中甲苯和环己烯的质量分数都为25%,明显大于硫化物(0.129%和0.131%),而Cu-SAC仍对硫化物有吸附作用,这说明 $\pi$ 电子作用不是硫化物在Cu-SAC上吸附的主要作用,因此,硫化物主要通过硫原子与Cu之间配位作用产生吸附,这种作用大于硫化物上 $\pi$ 电子与Cu的作用,芳烃和烯烃也能通过其 $\pi$ 电子与Cu作用而吸附,从而与硫化物产生竞争吸附,导致Cu-SAC对硫化物的吸附容量下降。

### 3 结论

以122型树脂为原材料,离子交换法负载金属Cu<sup>2+</sup>,经高温炭化和CO<sub>2</sub>活化,制备出载铜球形活性炭,与未负载球形活性炭相比,其比表面积和孔径都略有下降,炭材料中Cu以单质态存在。载铜球形活性炭吸附噻吩类硫化物的总硫容比未负载球形活性炭提高了2.1倍,对T、MT、DMT和BT的饱和硫容分别为0.938、1.230、1.581和3.774 mg/g。载铜球形活性炭对四种硫化物的吸附选择性顺序为T(1.00) < MT(1.34) < DMT(1.72) < BT(4.83),研究表明,Cu与硫化物的作用与硫原子上的电子密度和硫化物结构中的 $\pi$ 电子有关。甲苯和环己烯通过 $\pi$ 电子与Cu发生作用,与硫化物产生竞争吸附,导致载铜球形活性炭的总硫容下降了77%和56%。

## 参考文献

- [1] 查庆芳, 高南星, 李兆丰, 卓海波, 张玉贞. 石油焦系活性炭的吸附脱硫[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(2): 192-197.  
( ZHA Qing-fang, GAO Nan-xing, LI Zhao-feng, ZHUO Hai-bo, ZHANG Yu-zhen. Adsorption desulfurization by activated carbon from petroleum coke[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(2): 192-197. )
- [2] 赵地顺, 李发堂, 孙智敏. 核黄素光敏氧化噻吩脱硫研究[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(2): 166-169.  
( ZHAO Di-shun, LI Fa-tang, SUN Zhi-min. Photosensitized oxidative desulfurization of thiophene by riboflavin[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, **36**(2): 166-169. )
- [3] 王建龙, 赵地顺, 周二鹏, 董芝. 吡啶类离子液体在汽油萃取脱硫中的应用研究[J]. 燃料化学学报, 2007, **35**(3): 293-296.  
( WANG Jian-long, ZHAO Di-shun, ZHOU Er-peng, DONG Zhi. Desulfurization of gasoline by extraction with N-alkyl-pyridinium-based ionic liquids[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, **35**(3): 293-296. )
- [4] 唐晓东, 李林. 汽油活性炭基脱硫吸附剂的制备与评价[J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(5): 629-634.  
( Tang Xiao-dong, Li Lin. Preparation and evaluation of gasoline activated carbon-based desulfurization adsorbent[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, **37**(5): 629-634. )
- [5] 魏明, 王海彦, 马俊, 白英芝. 载体活化对PW<sub>12</sub>/炭化树脂催化剂醚化活性的影响[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2005, **25**(1): 52-54.  
( WEI Min, WANG Hai-yan, MA Jun, BAI Ying-zhi. Effect of carrier activation on etherification activity of PW<sub>12</sub>/carbonized resin catalyst [J]. Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, 2005, **25**(1): 52-54. )
- [6] 李秀灵, 李保山. Ni/D152 树脂炭化催化剂的制备及其对异丙醇脱氢反应的催化性能[J]. 工业催化, 2008, **16**(7): 16-20.  
( LI Xiu-ling, LI Bao-shan. Preparation of Ni/D152 carbonized resin catalyst and its catalytic behaviors for 2-propanol dehydrogenation reaction [J]. Industrial Catalysis, 2008, **16**(7): 16-20. )
- [7] HUNTLEY D R, MULLINS D R, WINGEIER M P. Desulfurization of thiophenic compounds by Ni( III ): Adsorption and reactions of thiophene, 3-methylthiophene, and 2,5-dimethylthiophene[J]. J Phys Chem, 1996, **100**(50): 19620-19627.
- [8] BEZVERKHYY I, RQZHNIKOV A, GADACZ G, BELLAT J P. Kinetics of thiophene reactive adsorption on Ni/SiO<sub>2</sub> and Ni/ZnO[J]. Catal Today, 2008, **130**(1): 199-205.
- [9] BAEZA P, AGUILA G, GRACIA F, ARAYA P. Desulfurization by adsorption with copper supported on zirconia[J]. Catal Commun, 2008, **9**(5): 751-755.
- [10] MA X, SUN L, SONG C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications[J]. Catal Today, 2002, **77**(1/2): 107-116.
- [11] 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.
- [12] 唐克, 洪新, 宋丽娟, 孙兆林. 二次合成 Y 型杂原子分子筛的吸附脱硫研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(4): 507-511.  
( TANG Ke, HONG Xin, SONG Li-juan, SUN Zhao-lin. Preparation of heteroatom Y zeolite by secondary synthesis and its performance in adsorptive desulfurization[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(4): 507-511. )
- [13] MA X, SPRAGUE M, SONG C. Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over nickel-based adsorbent for fuel cell applications [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, **44**(15): 5768-5775.
- [14] MA X, VELU S, KIM J H, SONG C. Deep desulfurization of gasoline by selective adsorption over solid adsorbents and impact of analytical methods on ppm-level sulfur quantification for fuel cell applications[J]. App Catal B, 2005, **56**(2): 137-147.
- [15] VELU S, WATANAB S, MA X. Development of selective adsorbents for removing sulfur from gasoline for fuel cell applications[J]. Petr Chem Div Prepr, 2003, **48**(2): 56-57.