

# 不同 MoO<sub>3</sub> 含量 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂的表征及其脱硫性能研究

瞿颖男, 曹永正, 徐 新, 罗国华\*

(北京石油化工学院新材料与化工学院, 燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室, 北京 102617)

**摘要:**采用混捏法制备了添加不同质量分数氧化钼的 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂, 并利用 XRD、BET、SEM、XPS 等手段对吸附剂进行表征, 采用连续固定床反应装置评价吸附剂的脱硫性能。结果表明, 当氧化钼负载量为 1% 时, Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂吸附活性最强, 比表面积和孔径均达到最大, 分别为 68.45 m<sup>2</sup>/g、15.24 nm。此时 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂在固定床反应器中对苯中噻吩的脱硫性能最高, 饱和硫容达到最大, 为 35.17 mg/g。MoO<sub>3</sub> 添加量过高时会使吸附剂中的镍产生 NiMoO<sub>4</sub> 晶相, 堵塞吸附剂表面孔道, 骨架镍海绵状结构特征不再明显, 吸附活性大大降低。与未改性的 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂相比, 添加 1% MoO<sub>3</sub> 后的吸附剂表面分布更多的金属镍和氧化镍。

**关键词:** 吸附剂; 制备; 氧化钼; 苯; 噻吩; 脱硫

中图分类号: TQ028.6; TQ027.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)03-0192-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.035

## Characterization and desulfurization performance of Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbents with different MoO<sub>3</sub> contents

QU Ying-nan, CAO Yong-zheng, XU Xin, LUO Guo-hua\*

(Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract:** Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbents with different molybdenum oxide contents are prepared via the kneading method, and characterized by XRD, BET, SEM, XPS, H<sub>2</sub>-TPR and other means. Using benzene containing 100 mg·kg<sup>-1</sup> thiophene as the target, the desulfurization performances of the adsorbents are evaluated in WFD-3030 fixed bed reactor. The result shows that the adsorption activity of Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent is the strongest and its specific surface area and pore size reach the largest, which are 68.45 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> and 15.24 nm, respectively when the loading of MoO<sub>3</sub> is 1%. Such an adsorbent has the best adsorption activity for thiophene in benzene in the fixed bed reactor, with the saturated sulfur capacity reaching the maximum, 35.17 mg·g<sup>-1</sup>. XRD and SEM results show that too high amount of MoO<sub>3</sub> can cause NiMoO<sub>4</sub> crystal phase to form in nickel in the adsorbent, which will block the pores on the surface of the adsorbent. The sponge-like structure of the framework nickel will no longer be obvious, resulting in a decrease in adsorption activity. XPS characterization results also show that compared with the unmodified Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the 1% MoO<sub>3</sub>/Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent has more metallic nickel and nickel oxide distributed on its surface.

**Key words:** adsorbents; preparation; MoO<sub>3</sub>; benzene; thiophene; desulfurization

环己酮是工业上重要的有机合成原料和溶剂, 是制作己内酰胺的主要中间体<sup>[1]</sup>, 但是由于微量硫化物的存在会严重限制贵金属催化剂的应用, 如微量的硫(约 10 ng/g)就会使苯选择加氢的活性组分 Ru 失去活性, 因此苯的深度脱硫具有重要意义。常规的脱硫方法包括加氢脱硫<sup>[2]</sup>、萃取<sup>[3]</sup>和氧化脱硫<sup>[4]</sup>工艺对于微量硫的脱除效果不佳。然而, 吸附脱硫由于其温和的操作条件、应用潜力和可再生性而更具优势<sup>[5]</sup>。

镍基吸附剂由于具有价廉、硫容量高、可再生性强等优势在油品脱硫中表现出优良的脱硫效果, 其

中雷尼 Ni 吸附剂在脱除有机态硫方面有较广泛的应用<sup>[6]</sup>, 但存在吸附剂易破碎、Ni 在吸附分离过程中易流失、只适用于间歇操作等缺点。课题组<sup>[7-9]</sup>前期研究结果表明, 负载型 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可作为苯深度脱硫的吸附剂, 但对添加钼改性以提高吸附脱硫性能的研究相对较少。为了能进一步提高 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的脱硫活性, 笔者通过混捏法制备了不同 MoO<sub>3</sub> 质量分数的 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂, 探究最佳的 MoO<sub>3</sub> 添加量, 并结合一系列表征手段在连续固定床反应器上探究吸附剂深度脱除苯中噻吩的脱硫性能。

收稿日期: 2022-03-06; 修回日期: 2022-12-31

作者简介: 瞿颖男(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为催化新材料及新工艺, 2232498721@qq.com; 罗国华(1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向为催化新材料及新工艺, 通讯联系人, luoguo-hua@bipt.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

苯、噻吩、氧化钠、氧化铝、硝酸、四水合钼酸铵,均为分析纯;镍铝合金粉(镍质量分数为48%、Al质量分数为52%)。

### 1.2 吸附剂制备

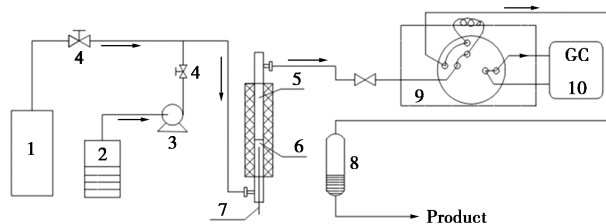
在质量比为1:1的氧化铝、镍铝合金粉中添加一定量的 MoO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> 的质量占总质量的1%、2%、3%、5%、7%,经干燥、高温煅烧及碱液活化后得到5组负载量不同的 MoO<sub>3</sub>/Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂。

### 1.3 吸附剂表征

利用日本岛津公司生产的X射线衍射仪对吸附剂进行检测,工作电压为40 kV, CuK $\alpha$ ,工作电流为20 mA。利用美国康塔生产的CHEMBET-3000吸附仪测定了在77 K下氮气物理吸附样品的比表面积(BET),每次实验使用20 mg样品。利用美国Chemisorb-2720型程序升温仪进行程序升温还原(TPR)。每次TPR测试使用30 mg样品,在25 mL/min的10% H<sub>2</sub>和90% N<sub>2</sub>流量中以10 K/min从室温加热到1400 K。利用德国蔡司公司生产的SUPRA-55型扫描电镜(SEM)对吸附剂表面形貌进行观察。利用Perkin-Elmer公司生产的能谱检测仪(XPS)测定了吸附剂表面物种及原子不同价态。所有的光谱都是在15 kV的AlK $\alpha$ 激发下,在285 eV时对C1s的BE值进行了校正。

### 1.4 吸附剂评价

液相吸附性能评价装置如图1所示。



1—氮气瓶;2—原料瓶;3—平流泵;4—单向阀;5—瓷球;  
6—吸附剂;7—热电偶;8—储料罐;9—六通阀;10—气相色谱

图1 液相吸附性能评价装置

在温度为150℃、压力为1 MPa、空速为2 h<sup>-1</sup>下对100 μg/g的苯中噻吩进行吸附脱硫性能考察,从而得到吸附穿透曲线。吸附硫容是衡量吸附剂活性的重要参数指标,其计算式为:

$$q = [(FC_0 \times 10^{-3})/m] [t_s - \int_0^{t_s} (c_t/c_0) dt] \quad (1)$$

其中: $C_0$ 为初始硫质量分数,mg/kg; $q$ 为吸附硫容,

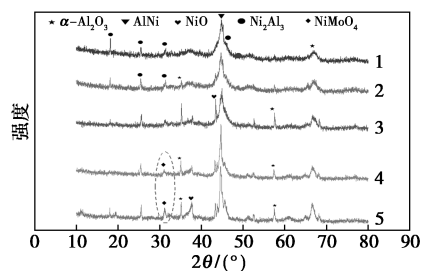
mg/g; $F$ 为进料速率,mL/h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 添加 MoO<sub>3</sub> 后 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂的物性表征结果

#### 2.1.1 XRD 表征

对 MoO<sub>3</sub> 改性前后的雷尼镍-氧化铝吸附剂进行XRD表征,结果如图2所示。



1—1%;2—2%;3—3%;4—5%;5—7%

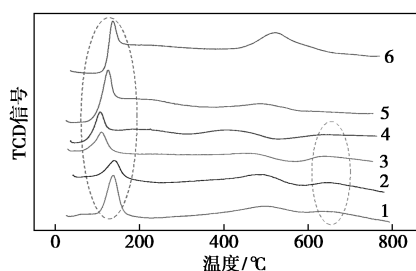
图2 不同 MoO<sub>3</sub> 负载质量分数的钼改性吸附剂的 XRD 谱图

从图2中可以看出,2 $\theta$ 为44.71°处的衍射峰为NiAl的特征衍射峰,2 $\theta$ 为18.43、25.53、31.46、46.66°处的衍射峰为Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>的特征峰。在MoO<sub>3</sub>添加质量分数为1%~3%时,由于含钼化合物质量分数低于检测下限而未检测出其衍射峰。对比未改性的新鲜吸附剂,MoO<sub>3</sub>负载质量分数达3%及以上时,吸附剂新出现了NiO和NiMoO<sub>4</sub>晶相,这是由于添加的氧化钼使得在原本分散在脱硫剂表面的NiO发生积聚使得其可被仪器检测到。当氧化钼负载质量分数增加到5%、7%时,可以明显观察到2 $\theta$ =45°处NiAl及Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>的特征衍射峰变尖、半峰宽变窄、峰强度明显增强。尖锐峰的比例增加表明聚合物中晶相增加、分散度增加,从而更难以被高温破坏。曹永正等<sup>[7]</sup>也发现当采用钼酸铵改性Raney Ni吸附剂时,钼添加质量分数过高会使吸附相结晶度增加,从而导致在碱液活化过程中吸附活性中心不能被完全活化,使得吸附剂的活性骨架镍成分大幅减少,吸附脱硫活性下降。

#### 2.1.2 H<sub>2</sub>-TPR 分析

氧化钼改性前后的吸附剂的H<sub>2</sub>-TPR谱图如图3所示。

从图3中可以看出,不同质量分数氧化钼改性后的Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在80~180℃之间均出现了1个耗氢峰,该耗氢峰是骨架镍被还原时产生的。相比于新鲜吸附剂,随着氧化钼质量分数的增加(3%~7%),该区间的还原峰变窄,峰面积变小,骨



1—未改性;2—1% MoO<sub>3</sub>;3—2% MoO<sub>3</sub>;4—3% MoO<sub>3</sub>;  
5—5% MoO<sub>3</sub>;6—7% MoO<sub>3</sub>

图 3 不同氧化钼负载量的吸附剂 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

架镍质量分数降低。值得注意的是,当氧化钼负载质量分数为 5% 时,620~680℃ 之间的还原峰消失,这是因为 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂中含有特殊的尖晶石特征结构<sup>[10]</sup>,氧化镍和氧化铝之间通过较强的离子键 Al—O 作用使其结构牢固、性质稳定,高温区的耗氢峰消失与这特殊结构有关。XRD 分析结果中 NiMoO<sub>4</sub> 晶形的出现也证明了这一点,由此可以初步推断高负载质量分数的钼助剂对于雷尼镍-氧化铝吸附活性有抑制作用。

### 2. 1. 3 微观形貌特征

对 MoO<sub>3</sub> 改性前后的 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂进行扫描电镜分析,结果如图 4 所示,BET 参数及侧压强度如表 1 所示。

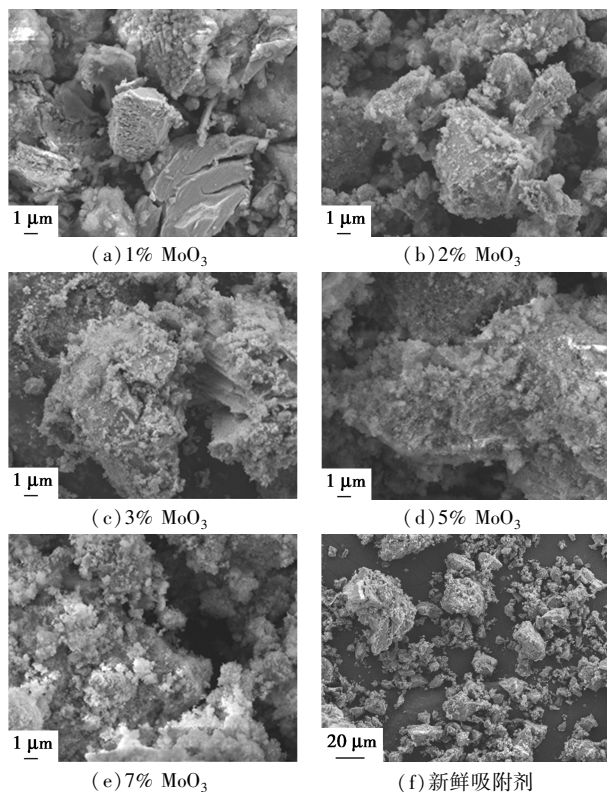


图 4 氧化钼改性前、后雷尼镍-氧化铝吸附剂的 SEM 图

表 1 BET 参数及侧压强度

MoO <sub>3</sub> 质量分数/%	比表面积/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/ (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/ nm	侧压强度/ (N·cm <sup>-1</sup> )
0	66.94	0.17	8.48	227.65
1	68.45	0.37	15.24	136.68
2	32.86	0.17	14.05	128.80
3	27.66	0.15	10.38	67.40
5	30.46	0.12	8.46	62.70
7	15.52	0.08	9.75	60.40

从图 4、表 1 中可以看出,与新鲜吸附剂相比,不同负载质量分数的 MoO<sub>3</sub> 对 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂表面形貌、比表面积、孔容孔径等有较大影响。当 MoO<sub>3</sub> 负载质量分数为 1%~2% 时,可以明显观察到吸附剂表面均存在明显的海绵状骨架镍结构,但是当 MoO<sub>3</sub> 添加质量分数增多,过量的 MoO<sub>3</sub> 占据了吸附剂微小孔道,阻碍了噻吩脱除。同时,BET 表征数据(表 1)表明,负载上更多质量分数的氧化钼后,Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂的比表面积和侧压强度逐渐变小,其中 1% 氧化钼改性的 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比表面积增量最大,达到了 68.45 m<sup>2</sup>/g,孔径从 8.48 nm 提高到 15.24 nm。同时,随着氧化钼质量分数的增大,在碱液活化过程中前驱体反应越来越不活泼。XRD 表征结果也显示合金在焙烧的过程中晶粒变大,导致 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 相不能被 NaOH 完全活化。以上分析均表明 MoO<sub>3</sub> 负载过量会占据吸附孔道,导致吸附剂的比表面积和侧压强度下降,骨架镍结构减少,大大降低脱硫性能。

### 2. 1. 4 XPS 表征

利用 X 射线光电子能谱仪考察了未改性和 1% MoO<sub>3</sub> 改性 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂的表面化学组成和氧化状态,结果如图 5、图 6 所示。

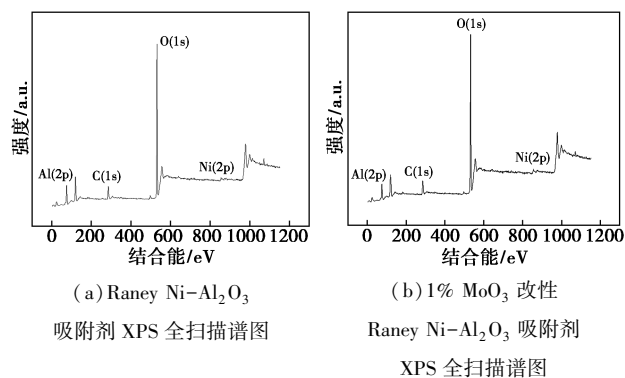


图 5 XPS 全扫描谱图

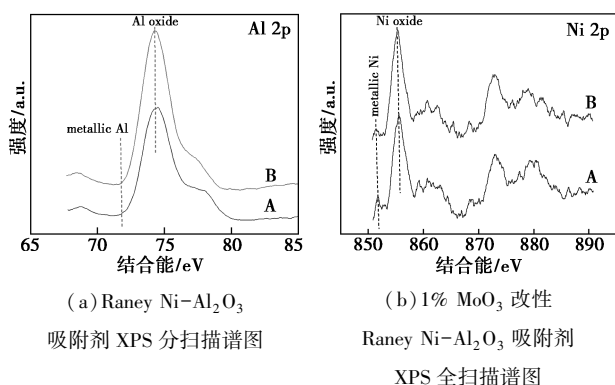
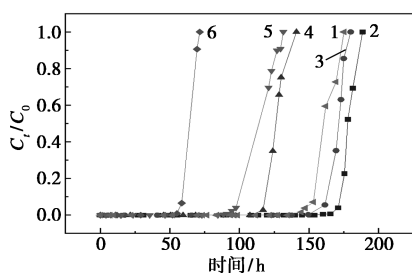


图6 1% MoO<sub>3</sub> 改性前、后吸附剂的 XPS 分扫描谱图

从图5中可以看出,氧化铝改性前、后的 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂具有相同的物种特征峰。从2种吸附剂的 Ni(2p)分谱图[如图6(b)所示]可以看出,在结合能为851.9 eV和856.5 eV上有2种不同态 Ni 跃迁时产生的衍射峰,分别由金属 Ni 和 NiO 中的镍离子电子跃迁产生<sup>[11]</sup>。值得注意的是,Mo 助剂的添加使得 Al(2p)和 Ni(2p)峰面积均大于未改性的吸附剂,这是由于氧化铝的添加激发了电子活跃状态,吸附剂吸附活性提高。

## 2.2 不同 MoO<sub>3</sub> 质量分数的吸附剂对脱除苯中噻吩性能的影响

在温度 150℃、压力 1 MPa、空速为 2 h<sup>-1</sup>下考察了不同 MoO<sub>3</sub> 质量分数对吸附剂液相脱硫性能的影响,其吸附穿透曲线如图7所示。吸附剂的穿透硫容和饱和硫容如表2所示。



1—未改性;2—1% MoO<sub>3</sub>;3—2% MoO<sub>3</sub>;4—3% MoO<sub>3</sub>;  
5—5% MoO<sub>3</sub>;6—7% MoO<sub>3</sub>

图7 不同 MoO<sub>3</sub> 质量分数吸附剂的穿透曲线

表2 雷尼镍-氧化铝吸附剂脱除苯中噻吩的穿透时间、饱和时间和吸附硫容

MoO <sub>3</sub> 质量分数/%	穿透硫容/(mg·g <sup>-1</sup> )	饱和时间/h	饱和硫容/(mg·g <sup>-1</sup> )
0	32.42	176.5	33.88
1	35.17	187.5	36.96

2	31.14	181.2	34.16
3	24.84	140.5	26.32
5	18.42	130.5	21.74
7	12.07	70.5	12.78

由图7及表2可知,当 MoO<sub>3</sub> 负载质量分数逐渐增加时(0~7%),穿透硫容、穿透时间和饱和硫容均在负载质量分数为1%时出现拐点,这主要是因为少量的钼添加对于分散 Ni 颗粒有促进作用。从 XRD、XPS 结果也可看出,1% MoO<sub>3</sub> 改性后的雷尼镍-氧化铝脱硫剂孔容、比表面积和孔径明显增加,骨架镍表面活性中心数目也明显增加。而负载质量分数为7%的 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂的穿透硫容和饱和硫容最小,分别只有 12.07 mg/g 和 13.78 mg/g。文献[12]中报道,过量的钼负载促进了 MoO<sub>3</sub> 上的电子发生转移,使得骨架镍上的电子云密度增加,这不利于 C—S 键的形成。另一方面也是过多的 MoO<sub>3</sub> 覆盖在骨架镍上,吸附剂表面聚集成块状,阻碍了噻吩进入吸附剂孔道。

## 3 结论

将 MoO<sub>3</sub> 加入 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附剂,通过多种表征手段探究了 MoO<sub>3</sub> 添加后对于 Raney Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附脱硫性能的影响,结果表明,当负载质量分数为1%MoO<sub>3</sub>时,吸附剂对苯中噻吩的脱除效果最好,吸附活性最高,穿透硫容和饱和硫容分别增加到了 35.17 mg/g 和 36.96 mg/g。吸附剂的比表面积、孔容、孔径也均达到最大。过高的 MoO<sub>3</sub> 负载会产生 NiMoO<sub>4</sub> 晶相,产生骨架镍结构的 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 晶粒变大、活性降低,同时钼负载量过高也会堵塞骨架镍表面上的细小微孔,导致吸附剂脱硫性能降低。

## 参考文献

- [1] Mingxia F. CS<sub>2</sub> Removal and refining research on coking pure benzene with absorbing process[J]. Fuel & Chemical Processes, 2006, 37(1): 43-46.
- [2] Yin Hailiang, Liu Xinliang, Zhou Tongna, et al. Novel NiMo catalysts supported on sol-gel nanosized HY zeolite-alumina composites for hydrodesulfurization of diesel[J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2019, 21(1): 15-22.
- [3] Shen Xizhou, Li Zhiqiang, Fang Liuya, et al. Extractive desulfurization from simulated sulfur-rich naphtha[J]. China Petroleum Processing & Petrochemical Technology, 2019, 21(3): 61-67.
- [4] Chen K, Liu N, Zhang M, et al. Oxidative desulfurization of dibenzothiophene over monoclinic VO<sub>2</sub> phase-transition catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 212: 32-40.

(下转第 202 页)

测其在 2 h 内能有效地吸附  $\beta 2M$ 。用 KOH 热处理改性显著地提高了吸附材料的吸附性能。并且模拟实际血液灌流的条件,以较低的初始浓度得到了良好的吸附量,为球形活性炭应用于医学领域吸附中分子尿毒症毒素提供了理论依据。

### 参考文献

- [1] 冯仲军. 沥青基球形活性炭对亚甲基蓝的吸附特性[J]. 广州化工, 2021, 49(20): 45-49.
- [2] 莫宝庆, 沈连仲, 田昊, 等. 沥青基球形活性炭的制备与研究[J]. 辽宁科技大学学报, 2019, 42(4): 282-286.
- [3] Yamamoto S, Kazama J J, Narita I, *et al.* Recent progress in understanding dialysis-related amyloidosis[J]. *Bone*, 2009, 45(1): S39-S42.
- [4] Liu Y, Peng X, Hu Z, *et al.* Fabrication of a novel nitrogen-containing porous carbon adsorbent for protein-bound uremic toxins removal[J]. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, 2021, 121: 1-13.
- [5] Barnes J, Cowgill L D, Diaz Auñón J. Activated carbon hemoperfusion and plasma adsorption[J]. *Advances in Small Animal Care*, 2021, 2: 131-142.
- [6] Yamamoto S, Kazama J J, Wakamatsu T, *et al.* Removal of uremic toxins by renal replacement therapies: A review of current progress and future perspectives[J]. *Renal Replacement Therapy*, 2016, 2: 2-8.
- [7] Davankov V, Pavlova L, Tsyurupa M, *et al.* Polymeric adsorbent for removing toxic proteins from blood of patients with kidney failure[J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 2000, 739: 73-80.
- [8] Huang C, Ren J, Ji F, *et al.* Nanobody-based high-performance immunosorbent for selective beta 2-microglobulin purification from blood[J]. *Acta Biomater*, 2020, 107: 232-241.
- [9] 张文, 王占仁, 黄菊, 等. 活性炭与树脂对尿毒症患者中分子物质、甲状原腺激素毒素的体外吸附研究[J]. *中国血液净化*, 2013, 12(1): 42-44.
- [10] 冯秀文, 梁晓峰, 顾钧, 等. 球形活性炭对溶菌酶的吸附研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(8): 60-63.
- [11] 建晓朋, 许伟, 侯兴隆, 等. 活性炭改性技术研究进展[J]. *生物质化学工程*, 2020, 54(5): 66-72.
- [12] 吴有龙, 徐嘉龙, 马中青, 等. KOH 活化法制备气化稻壳活性炭及其吸附性能[J]. *生物质化学工程*, 2021, 55(1): 31-38.
- [13] 尹纪伟, 杜洁, 王旭明, 等. 酚醛树脂基球形活性炭的制备及其吸附性能[J]. *河北大学学报(自然科学版)*, 2020, 40(3): 276-282.
- [14] Wu J, Wang J, Guan T, *et al.* Adsorption and decolorization of hydrogenated coal tar on resin-based activated carbon spheres[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(4): 843-850.
- [15] Yang C, Florent M, De Falco G, *et al.* ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon as a regenerable adsorbent for catalytic removal of H<sub>2</sub>S from air at room temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 1-11.
- [16] Bhattacharyya M S, Hiwale P, Piras M, *et al.* Lysozyme adsorption and release from ordered mesoporous materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(47): 19928-19934.
- [17] 杨鑫, 童仕唐, 陈东东, 等. 中孔分布活性炭的制备与表征[J]. *炭素*, 2012, 1(3): 29-34.
- [18] Li B, Hao C, Liu H, *et al.* Interaction of graphene oxide with lysozyme: Insights from conformational structure and surface charge investigations[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2022, 264: 1-13.
- [19] 邢宝林, 张传祥, 谌伦建, 等. 配煤对煤基活性炭孔径分布影响的研究[J]. *煤炭转化*, 2011, 34(1): 43-46.
- [20] 谢应波, 张维燕, 张睿, 等. KOH 与 NaOH 活化法所制活性炭孔结构及电化学性能的比较[J]. *炭素技术*, 2008, 27(2): 9-14. ■
- (上接第 195 页)
- [5] Yang Jing, Shen Jian, Shi Wei Wei. Adsorption desulfurization and adsorption kinetics of Cu- $\beta$ /SBA-15[J]. *Fine Chemicals*, 2017, 34(10): 1153-1160.
- [6] Zhang Y, Yang Y, Lin F, *et al.* Improvement of adsorptive desulfurization performance of Ni/ZnO adsorbent by doping with Mn additive[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2013, 34(1): 140-145.
- [7] Cao Yongzheng, Luo Guohua, Zhang Lanxi, *et al.* Kinetic and thermodynamic studies on raney Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorption for deep desulfurization of benzene stream[J]. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 2020, 22(2): 71-78.
- [8] 徐国菲, 董森, 曹永正, 等. 负载骨架镍吸附剂用于苯深度吸附脱硫的研究[J]. *工业催化*, 2021, 29(9): 47-52.
- [9] Meng X, Huang H, Shi L. Reactive mechanism and regeneration performance of NiZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-diatomite adsorbent by reactive adsorption desulfurization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(18): 6092-6100.
- [10] Ruthálvarez, Adriana Tóffolo, Víctor Pérez, *et al.* Synthesis and characterization of CoMo/Zn-Al mixed oxide catalysts for hydrodesulfurization of thiophene[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 137(3-4): 150-155.
- [11] Chen Jiuling, Ma Qing, Thomas E, *et al.* Influence of calcination temperatures of Feitknecht compound precursor on the structure of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and the corresponding catalytic activity in methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 362(1-2): 1-7.
- [12] Tang H, Li Q, Song Z, *et al.* Enhancement of desulfurization performance of nickel-based adsorbents by hydrogen reduction pretreatment[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(12): 1079-1083. ■