

改性白土对苯乙烯体系吸附脱硫性能研究

吕小军¹, 覃燕², 赵卿波¹, 刁晶晶¹, 郝若玉², 姜岩², 吕树祥^{2*}

(1.新疆天利石化股份有限公司, 新疆 克拉玛依 843000; 2.天津科技大学, 天津 300457)

摘要: 抽提蒸馏法从裂解汽油中获得的苯乙烯中含有少量的硫会影响其下游产品的生产。以活性白土为基底, 采用液相离子交换法制备了系列酸、过渡金属离子和酸+过渡金属离子联合改性活性白土吸附剂。结果表明, 在吸附硫质量分数为2 000 $\mu\text{g/g}$ 的丙硫醇-苯乙烯溶液时, 发现0.2 mol/L 硝酸+0.30 mol/L 氯化铜联合改性活性白土的脱硫率最高, 达到38.6%。通过XRD、 NH_3 -TPD、 N_2 物理吸附-脱附等表征技术分析发现, 改性后的活性白土相较于未改性白土的比表面积增大、酸性位点数量和酸强度增加。FT-IR 表明, Si-OH 与 S 形成的分子间氢键协同 Cu 与 S 的络合配位作用提升对硫醇的吸附脱除能力。

关键词: 活性白土; 苯乙烯; 吸附; 硫醇; 脱硫

中图分类号: TQ424

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)03-0202-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.036

Study on adsorption desulfurization performance of modified clay for styrene system

LV Xiao-jun¹, QIN Yan², ZHAO Qing-bo¹, DIAO Jing-jing¹, HAO Ruo-yu²,
JIANG Yan², LV Shu-xiang^{2*}

(1.Xinjiang Tianli Petrochemical Co., Ltd., Karamay 843000, China;

2.Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Styrene obtained from cracking gasoline through extraction distillation method contains a small amount of sulfur, which affects the production of styrene downstream products. In this study, active clay as a substrate is modified by acids, transition metal ions and acid-transition metal ion to prepare a series of modified clay adsorbents via liquid phase ion exchange method. It is found that active clay modified by 0.2 mol·L⁻¹ HNO₃-0.3 mol·L⁻¹ CuCl₂ exhibits the highest desulfurization degree of 38.6% when propanethiol-styrene mixture containing 2 000 ppm of sulfur is treated. It is revealed through XRD, NH₃-TPD, N₂ adsorption-desorption and other characterization techniques that the modified clay has higher specific surface area, larger number of acidic sites and stronger acid strength than original active clay. It is proved by FT-IR that both the intermolecular hydrogen bond formed between Si-OH and S, and the complexing coordination between Cu and S contribute to improving the performance of clay in removing propanethiol.

Key words: active clay; styrene; adsorption; mercaptan; desulfurization

苯乙烯作为一种重要的化工原料,已成为衡量一个国家石油化工发展水平的标志之一^[1]。中国既是苯乙烯的生产国,也是世界上重要的苯乙烯消费国。苯乙烯可用于生产聚苯乙烯树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元共聚物树脂、丁苯橡胶及丁苯胶乳等产品。苯乙烯常见的生产方法有乙苯脱氢法^[2]、苯乙烯-环氧丙烷联产法^[3]和裂解汽油抽提法^[4]等。乙苯脱氢法是利用苯和乙烯烷基化制备乙苯,然后对产物乙苯进行提纯,再通过脱氢、精制得到苯乙烯原料。而热解汽油抽提蒸馏回收法利用生产乙烯过程中副产的裂解汽油为原料,从裂解汽油中回收苯乙烯。随着乙烯生产装置的大型化,副产的裂解汽油含量显著增加,因而裂解汽油中苯乙烯含量急剧增加,采用抽提蒸馏回收法可获得大量的苯乙烯,具有可观的经济价值。由于裂解汽油中

含有微量 S、N、O 和重金属,导致此方法获得的苯乙烯中含少量的含硫物质,严重影响苯乙烯下游产品的生产。

硫醇作为苯乙烯中最常见的硫化物之一,具有恶臭性气味,影响产品质量和应用^[5]。传统的脱硫方法主要有加氢脱硫、氧化脱硫、萃取脱硫、吸附脱硫和膜分离等。加氢脱硫通常在高温高压下完成,这会导致苯乙烯加氢生成乙苯或发生严重的聚合反应,因此加氢法不适用于苯乙烯体系脱硫^[6]。氧化脱硫是利用氧化剂将含硫物质氧化成砜类物质,再通过萃取脱除砜^[7]。但此过程中,苯乙烯等不饱和烃易被氧化成醛或酸类物质^[8]。膜分离法面临膜的可再生性、成本以及技术成熟度低等问题^[9]。吸附脱硫技术^[10]则是一种在温和条件下,通过吸附剂与含硫化合物的络合作用,将含硫物质吸附脱除,该

收稿日期:2024-05-08;修回日期:2025-01-15

作者简介:吕小军(1974-),男,本科,高级工程师,研究方向为乙烯裂解副产资源高质化利用,lyc_lvxiaoj@petrochina.com.cn;吕树祥(1972-),男,博士,教授,研究方向为能源与环境催化,通讯联系人,lshx@tust.edu.cn。

技术操作费用相对较低、反应条件温和,因此而备受青睐。

硅藻土是一种重要的非金属矿产资源,主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 ,还含有少量的 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、蛋白石、方英石、蒙脱石等成分。硅藻土经酸处理活化后称为活性白土或漂白土,是一种具有网络结构的多孔性物质,具有比表面积大、离子交换能力和吸附性强的特点^[11]。活性白土成本低,广泛地应用于水处理、油品脱色和脱臭等领域。笔者以活性白土为基底,通过对其进行酸改性和过渡金属离子改性,考察其对苯乙烯体系中硫醇的脱除效果和影响规律,为乙烯副产裂解汽油中获得高纯度苯乙烯提供理论依据和技术指导。

1 实验与试剂

活性白土,巩义市元亨净水材料厂生产;硫酸、硝酸、盐酸、醋酸、柠檬酸、氯化铜、硫酸铜、硝酸铜、硝酸铁,分析纯,天津市凯玛特化工科技有限公司生产;硝酸镍,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;苯乙烯,分析纯,天津市江天化工技术有限公司生产;丙硫醇,上海麦克林生化科技有限公司生产。

2 实验方法

2.1 吸附剂的制备

酸改性活性白土吸附剂的制备:活性白土与不同的酸溶液(硝酸、硫酸、盐酸、柠檬酸和醋酸)[活性白土质量(g):酸溶液体积(mL)=1:30]在80℃下交换6h,过滤并用去离子水洗涤至溶液pH=7,120℃干燥12h,并在150℃活化6h,得到酸改性的活性白土。

金属离子改性白土吸附剂的制备:活性白土与不同种类、不同浓度的硝酸盐溶液(硝酸铁、硝酸铜、硝酸镍)[活性白土质量(g):溶液体积(mL)=1:20]在80℃下交换6h,过滤并用去离子水洗涤至溶液pH=7,120℃干燥12h,并在150℃活化6h,得到金属离子改性白土。

硝酸-氯化铜联合改性白土的制备方法同上,先用不同浓度的硝酸通过离子交换法改性白土,过滤洗涤后,再用0.3 mol/L CuCl_2 对白土进行改性,洗涤、干燥后的吸附剂用标准筛筛分到20~40目,备用。

2.2 吸附剂的表征

利用日本理学公司生产的Ultimate IV型X-射线粉末衍射仪(XRD)测试吸附剂晶体结构。采用

德国布鲁克公司生产的TENSOR 27型红外光谱仪分析吸附剂表面官能团。利用美国康塔仪器公司生产的Autosorb iQ氮气物理吸附仪测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线,利用BET方程计算比表面积,依据BJH方程计算平均孔径分布。利用美国康塔仪器公司生产的Chem BET化学吸附仪并通过 NH_3 -TPD测定催化剂的酸性位和酸强度。

2.3 吸附性能评价

配置硫质量分数为2 000 $\mu\text{g/g}$ 的丙硫醇-苯乙烯溶液,将一定量的吸附剂[吸附剂质量(g)/含硫溶液体积(mL)=1:30]加入锥形瓶中,置于振荡器中,30℃恒温吸附5h,取上清液500 μL 并立即用孔径为0.45 μm 过滤器(NY膜13 mm)进行过滤,然后用紫外荧光定硫仪分析硫含量,计算脱硫率。

3 结果与讨论

3.1 酸改性活性白土吸附脱硫

3.1.1 酸种类及酸浓度对吸附脱硫的影响

分别用0.15 mol/L硝酸、硫酸、盐酸、柠檬酸和醋酸对活性白土进行改性并考察其脱硫效果,结果如表1所示。

表1 不同酸改性活性白土及未改性活性白土的吸附脱硫效果

酸种类	硝酸	硫酸	盐酸	柠檬酸	醋酸	未改性
脱硫率/%	25.4	23.2	22.1	20.5	19.4	17.2

从表1中可以看出,酸改性后的活性白土脱硫效果均有提高,其中强酸(H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl)改性效果要好于弱酸(CH_3COOH 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)的改性效果。

不同浓度的 HNO_3 改性活性白土的吸附脱硫效果如表2所示。

表2 不同浓度硝酸溶液改性活性白土的吸附脱硫效果

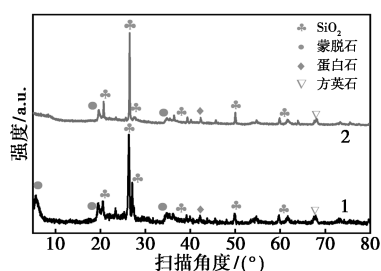
硝酸溶液浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.30
脱硫率/%	22.2	24.4	25.4	23.7	23.0

从表2中可以看出,不同浓度的硝酸改性白土后,对硫醇的脱除效果影响不大,其中0.15 mol/L HNO_3 改性白土脱硫效果略好,脱硫率达到25.4%。

3.1.2 酸改性白土吸附剂的表征

0.15 mol/L硝酸改性活性白土前后的XRD对比图如图1所示。

从图1中可以看出,改性前的白土分别在20.46°、28.03°和36.54°出现无定形的 SiO_2 ,在

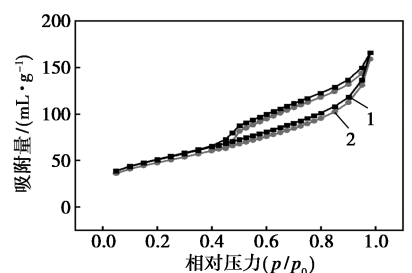


1—未改性白土;2—硝酸改性白土

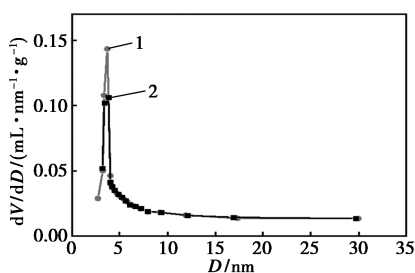
图 1 硝酸改性及未改性白土的 XRD

26.24°处出现结晶态 SiO₂ 的特征衍射峰^[12], 5.01、19.75°和 34.88°的衍射峰归属于蒙脱石的特征峰 (PDF#12-0219)^[13], 68.30°的衍射峰归属于方石英的特征峰 (PDF#27-0605)。硝酸改性后的活性白土的特征衍射峰并没有发生明显的变化,说明硝酸改性后没有破坏活性白土的结构。但在 20.46°和 26.50°的衍射峰强度增强,这是因为酸改性过程中,部分可溶性金属氧化物被溶解,孔道得以均一化,结构变得有序,使得无定形 SiO₂ 向结晶态转变,无定形 SiO₂ 对应峰强度降低, SiO₂ 结晶度提升,同时观察到在硝酸改性后蒙脱石及方石英衍射峰强度降低,说明酸的溶蚀作用使得部分蒙脱石、方石英及其他杂质的晶体结构遭到破坏^[14],使得物相更多地向石英转变。

硝酸改性及未改性活性白土的 N₂ 吸-脱附曲线及孔径分布如图 2 所示。



(a) N₂ 吸-脱附曲线



(b) 孔径分布

1—未改性白土;2—硝酸改性白土

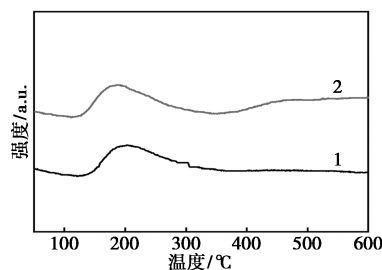
图 2 硝酸改性及未改性白土的 N₂ 吸-脱附曲线及孔径分布

氮气吸附脱附曲线分析了材料的结构性质,其形状与固体孔隙度的类型有关^[15]。从图 2 中可以看出,改性前后吸附剂均呈现 IV 等温吸附线、H₄ 型滞后环,表明吸附剂是一种介孔材料,孔径分别是 3.8 nm 和 3.9 nm。酸改性前后活性白土的性质分析结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,改性后吸附剂的比表面积从 170.5 m²/g 增加到 182.1 m²/g,这是因为在酸改性过程中,去除了白土中的有机物或可溶性杂质,疏通孔道,提升了比表面积,增加了吸附位点^[16-18]。

表 3 酸改性前后活性白土的性质分析

样品	纯白土	酸改土
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	170.5	182.1
孔体积/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.25	0.26
孔径/nm	3.8	3.9
弱酸量/(mmol·g ⁻¹)	4.17	5.04
中强酸量/(mmol·g ⁻¹)	—	0.78
总酸量/(mmol·g ⁻¹)	4.17	5.82

酸改性前后活性白土 NH₃-TPD 表征结果如图 3 所示。



1—未改性白土;2—硝酸改性白土

图 3 硝酸改性及未改性白土的 NH₃-TPD

从图 3、表 3 中可以看出,未改性的活性白土只检测到了弱酸性位,酸性位点数量为 4.17 mmol/g。改性后的活性白土弱酸性位点数量增加到 5.04 mmol/g,此外,中强酸性位点数量为 0.78 mmol/g,总酸量提高到 5.82 mmol/g。说明活性白土经酸改性后, H⁺ 置换了活性白土中的金属阳离子,增加了酸性位。

3.2 金属离子改性对吸附脱硫的影响

利用 0.15 mol/L 硝酸铜、硝酸铁和硝酸镍溶液对白土进行改性,结果如表 4 所示。

表 4 不同种类的金属离子改性白土的吸附脱硫效果

金属种类	硝酸铜	硝酸铁	硝酸镍	未改性
脱硫率/%	29.1	20.4	19.8	17.2

从表4中可以看出,改性后的白土脱硫性能提高,这是因为丙硫醇中的S原子具有孤对电子,是电子对给予体,为L碱; Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 核外有空轨道,是电子对接受体,为L酸。他们可以产生较强的络合作用形成络合物^[18],从而达到脱硫的效果。其中, Cu^{2+} 改性后白土脱硫效果最好,脱硫率可以达到29.1%。

进一步选用不同浓度的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和 CuCl_2 溶液对白土进行改性,评价其脱硫效果,结果如表5所示。

表5 不同浓度硝酸铜、氯化铜溶液改性活性白土的

溶液浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附脱硫效果				脱硫率/%
	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50
硝酸铜溶液	26.2	26.8	28.6	30.7	27.9
氯化铜溶液	29.8	30.5	31.9	28.1	24.1

从表5中可以看出,随着铜离子浓度的增大,改性白土脱硫率不断升高,之后随着铜离子浓度的增大,脱硫率出现下降趋势。这是由于当铜离子浓度较低时, Cu^{2+} 可以有效地交换到白土的骨架内,通过 Cu^{2+} 与S元素络合作用高效吸附丙硫醇。随着铜离子浓度继续增加,过剩的 Cu^{2+} 附着在白土表面,降低了 Cu^{2+} 的有效利用,并掩盖原有的活性位点,经过对不同的铜源和金属离子浓度的筛选发现,0.3 mol/L氯化铜改性白土脱硫率最高,达到31.9%。

3.3 硝酸+氯化铜联合改性活性白土吸附脱硫

3.3.1 不同浓度的硝酸+0.3 mol/L氯化铜改性白土吸附脱硫

不同浓度的硝酸和0.30 mol/L氯化铜联合改性后的吸附脱硫效果如表6所示。

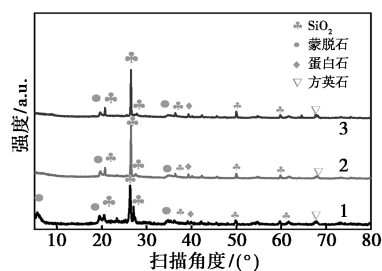
表6 不同浓度硝酸+0.30 mol/L氯化铜改性白土

硝酸浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	吸附脱硫效果				脱硫率/%
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
脱硫率/%	34.8	35.4	36.9	38.6	34.9

从表6中可以看出,联合改性后的脱硫效果明显好于单一的酸或铜的改性效果,当硝酸浓度为0.20 mol/L、氯化铜浓度为0.30 mol/L时,联合改性白土吸附脱硫效果最好,脱硫率达到38.6%。

3.3.2 吸附剂表征

纯白土、氯化铜改性白土和硝酸+ CuCl_2 联合改性白土的XRD谱图如图4所示。

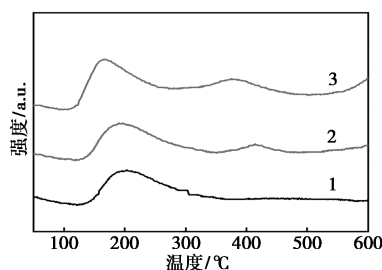


1—未改性白土;2—氯化铜改性白土;
3—硝酸复配氯化铜改性白土

图4 活性白土、 CuCl_2 改性活性白土、
硝酸+ CuCl_2 联合改性白土的XRD谱图

从图4中可以看出,氯化铜改性后的活性白土的特征衍射峰相较于未改性前并没有发生明显的变化,说明氯化铜改性后没有破坏活性白土的结构。但是,铜离子改性后活性白土的衍射峰向低角度方向偏移,表明Cu元素进入了活性白土晶体结构中,取代了白土中的Al或其他金属离子,导致活性白土晶体晶胞参数的增大,衍射峰向低角度方向偏移^[19]。

3种不同吸附剂的 NH_3 -TPD的表征结果如图5所示。改性前后活性白土表面酸性位点数量分布情况如表7所示。



1—未改性白土;2—氯化铜改性白土;
3—硝酸复配氯化铜改性白土

图5 活性白土、 CuCl_2 改性活性白土、
硝酸+ CuCl_2 联合改性白土的 NH_3 -TPD表征

表7 改性前后活性白土表面酸性位点数量分布

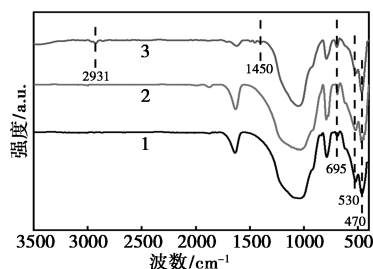
吸附剂	弱酸/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	中强酸/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)	总酸/ ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
未改性	4.17	—	4.17
铜改性	4.07	1.35	5.42
硝酸-氯化铜改性	4.93	1.43	6.36

从图5、表7中可以看出,对活性白土进行铜离子改性后,出现了一个较强的中强酸性位点,中强酸性位点数量为1.35 mmol/g,说明 Cu^{2+} 通过离子交换

进入到白土骨架内,产生了新的酸中心^[11,20]。当对白土进行酸-铜的联合改性后,吸附剂的弱酸性位和中强酸性位数量均有增加,较未改性前的弱酸性位数量从 4.17 mmol/g 增加到 4.93 mmol/g,中强酸数量增加到 1.43 mmol/g,总酸量增加到 6.36 mmol/g。由于总酸量的提升,增加了吸附位点数量,促进了对硫醇的吸附脱除。

4 吸附机理

为探究改性白土的吸附脱硫机理,采用红外光谱仪分别对未改性白土、硝酸改性白土吸附脱硫前后进行表征,结果如图 6 所示。



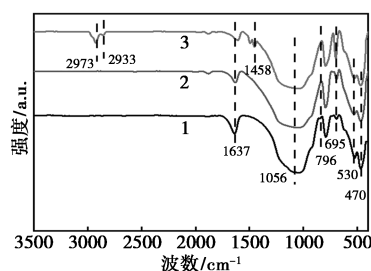
1—未改性白土;2—硝酸改性白土吸附脱硫前;
3—硝酸改性白土吸附脱硫后

图 6 未改性活性白土、酸改性白土吸附脱硫前后的红外表征

从图 6 中可以看出,未改性活性白土在 1 633 cm^{-1} 出现 Si—O—Si 的反对称伸缩振动峰,797 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 处是活性白土上 Si—O—Si 对称伸缩振动吸收峰和 Si—O—Si 弯曲振动吸收峰。在 530 cm^{-1} 附近有 1 个中等强度的吸收带,其与活性白土中存在 Si—O—M (M 为金属阳离子) 的偶合振动有关^[21]。在 1 062 cm^{-1} 处是石英相中 Si—O 键的典型振动峰。硝酸改性后的白土红外谱图并没有发生明显变化,只是在 530 cm^{-1} 的吸收峰略微增强,说明 H^+ 进入了 Si—O 四面体片中,取代了金属阳离子,填充于四面体片空穴中的 H^+ 对—OH 产生诱导作用,从而增强了四面体片中 Si—O 和 O—H 的振动。吸附脱硫后,1 450 cm^{-1} 处出现的特征峰归属于丙硫醇中 CH_3 的非对称变形振动,同时 2 931 cm^{-1} 处的特征峰属于丙硫醇中 CH_2 的伸缩振动^[11]。这是由于白土中的硅羟基与 S 原子形成分子间氢键,进而促进了对丙硫醇的吸附。

未改性白土、硝酸复配氯化铜联合改性白土吸附脱硫前后的红外表征结果如图 7 所示。

从图 7 中可以看出,硝酸+铜联合改性的白土在吸附脱硫后也出现了新的特征吸附峰,1 458 cm^{-1}



1—未改性白土;2—硝酸复配氯化铜改性白土吸附前;
3—硝酸复配氯化铜改性白土吸附后

图 7 未改性白土、硝酸复配氯化铜改性白土吸附脱硫前后的红外表征

归属于 CH_3 的非对称变形振动,同时 2 973 cm^{-1} 和 2 933 cm^{-1} 处的特征峰归属于丙硫醇的 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动^[22]。表明引入 Cu^{2+} 后增强了对丙硫醇的吸附。原因是因为 S 原子中的孤对电子转移到 Cu 的空轨道中,形成 Cu—S 键,强化了吸附脱硫效果。综上,酸-铜联合改性白土的吸附脱硫机理主要通过分子间氢键和金属—S 键的共同作用,提高了脱硫效率。

5 结论

(1) 酸改性白土可以提高其脱硫能力。采用不同种类及不同浓度的酸改性白土发现,0.15 mol/L 硝酸改性白土的脱硫效果最好,脱硫率达到 25.4%。

(2) 使用不同的过渡金属离子改性白土发现, Cu^{2+} 改性效果最好,阴离子对其影响不大,其中 0.3 mol/L 的 CuCl_2 改性效果略好,脱硫率达到 29.1%。

(3) 通过酸+铜联合改性白土的脱硫效果会进一步提升,0.20 mol/L 硝酸与 0.30 mol/L 氯化铜联合改性后的活性白土脱硫效果最好,脱硫率为 38.6%。

(4) XRD、BET、 NH_3 -TPD、FT-IR 等分析结果表明,改性后白土的比表面积增加,酸性位点数量和强度增加,通过 Si—OH 与 S 的氢键作用协同 Cu 与 S 的配位作用,提升对硫醇的吸附脱除能力。

参考文献

- [1] Kwok M K, Schooling C M, Ho L M, *et al.* Early life second-hand smoke exposure and serious infectious morbidity during the first 8 years; Evidence from Hong Kong's "Children of 1997" birth cohort [J]. *Tob Control*, 2008, 17(4): 263-270.
- [2] Pasupulety N, Daous M A, Al-Zahrani A A, *et al.* Alumina-boron catalysts for oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene;

- Influence of alumina-boron composition and method of preparation on catalysts properties [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(11):1758-1765.
- [3] Yu C L, Xu H Y. An efficient palladium membrane reactor to increase the yield of styrene in ethylbenzene dehydrogenation [J]. *Sep Purif Technol*, 2011, 78(2):249-252.
- [4] 孔德忠. 国内裂解乙烯碳九脱硫技术研究进展 [J]. *中外能源*, 2021, 26(8):67-71.
- [5] 路茜. 液化石油气中硫醚类化合物脱除技术研究进展 [J]. *山西化工*, 2022, 42(3):56-57.
- [6] 高靖. 石油炼制废脱硫加氢催化剂的资源化技术研究 [D]. 济南: 山东大学, 2023.
- [7] Ribeiro S, Barbosa A D S, Gomes A C, *et al.* Catalytic oxidative desulfurization systems based on Keggin phosphotungstate and metal-organic framework MIL-101 [J]. *Fuel Process Technol*, 2013, 116:350-357.
- [8] Zeng X Y, Lin C H, Ren Q G, *et al.* Boosting oxidative desulfurization from liquid fuels with CuO-MgO assisted by MgMoO₄ co-catalyst [J]. *Fuel*, 2024, 360:14.
- [9] Qi R, Wang Y, Chen J, *et al.* Pervaporative desulfurization of model gasoline with Ag₂O-filled PDMS membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 57(1):170-175.
- [10] 卜欣立, 刘书志, 张会欣, 等. FCC 汽油化学吸附脱硫剂及其应用 [J]. *应用化学*, 2008, (6):706-709.
- [11] 岳增川, 张朝辉, 张璇. 活性白土的制备参数优化与活化机理研究 [J]. *辽宁师专学报(自然科学版)*, 2018, 20(2):95-100.
- [12] 白晶, 赫丽杰, 卢杨, 等. 改性硅藻土的表征及对甲基橙的吸附性能研究 [J]. *非金属矿*, 2023, 46(5):81-85.
- [13] 李明哲, 高林辉, 李晨, 等. 响应曲面法优化广西田东活性白土制备工艺研究 [J]. *硅酸盐通报*, 2023, 42(10):3605-3616.
- [14] 张婕, 刘芸飞, 郭月聪. 硅藻土改性及其吸附性能的研究 [J]. *辽宁化工*, 2022, 51(7):893-897.
- [15] Silva T L, Ronix A, Pezoti O, *et al.* Mesoporous activated carbon from industrial laundry sewage sludge: Adsorption studies of reactive dye Remazol Brilliant Blue R [J]. *Chem Eng J*, 2016, 303:467-476.
- [16] 马帅. 纳米级膨润土的改性制备及其性能研究 [D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2022.
- [17] Lu H, Luan M, Zhang J. Transport of Cr(VI) through clay liners containing activated carbon or acid-activated bentonite [J]. *Applied Clay Science*, 2010, 50(1):0-105.
- [18] 杨洪云, 赵毛微, 王中平. 柴油碱洗-络合萃取脱硫工艺 [J]. *抚顺石油学院学报*, 2003, (1):45-48.
- [19] Bordoloi A, Vinu A, Halligudi S B. One-step synthesis of SBA-15 containing tungsten oxide nanoclusters: A chemoselective catalyst for oxidation of sulfides to sulfoxides under ambient conditions [J]. *Chem Commun*, 2007, (45):4806-4808.
- [20] 裴菲, 刘龙刚, 景晗羲, 等. Cu 改性膨润土的合成及其热催化性能 [J]. *化工科技*, 2022, 30(5):39-43, 53.
- [21] 岑对对. 活性白土的制备及其对油溶性色素的吸附行为研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2016.
- [22] Bardakçi B, Bahçeli S. Adsorption of n-propyl mercaptan on Pb/LTA zeolites [J]. *Prot Met Phys Chem Surf*, 2013, 49(4):455-459. ■

(上接第 201 页)

参考文献

- [1] Zhu K, Yan W, Liu S, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of MnO_x-CeO₂/reduced graphene oxide composite aerogels for low temperature selective catalytic reduction of NO_x [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 508:145024.
- [2] Arapova M, Smal E, Bepalko Y, *et al.* Ethanol dry reforming over Ni supported on modified ceria-zirconia catalysts-the effect of Ti and Nb dopants [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(79):39236-39250.
- [3] Moon D H, Chung W J, Chang S W, *et al.* Fabrication and characterization of Ni-Ce-Zr ternary disk-shaped catalyst and its application for low-temperature CO₂ methanation [J]. *Fuel*, 2020, 260:116260.
- [4] 武晨浩, 李昆锋, 李肖华, 等. 二氧化硅气凝胶常压干燥工艺的研究进展 [J]. *化工进展*, 2022, 41(2):837-847.
- [5] Sun W, Shao S, Pan J, *et al.* CH₂Cl₂ catalytic oxidation over Ce-Ti-Zr mixed oxide catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2022, 629:118420.
- [6] Pirzada B M, Mir N A, Qutub N, *et al.* Synthesis, characterization and optimization of photocatalytic activity of TiO₂/ZrO₂ nanocomposite heterostructures [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2015, 193:137-145.
- [7] Mei J, Yuan G, Bai J, *et al.* One-pot synthesis of bimetallic catalyst loaded on alumina aerogel as green heterogeneous catalyst: Efficiency, stability, and mechanism [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 101:41-49.
- [8] Li M, Mo J, Gu X, *et al.* Acid modified carrier on catalytic oxidation of dichloromethane over CeO₂/HZSM-5 catalysts [J]. *Journal of Rare Earths*, 2022, 40(10):1564-1572.
- [9] Yao X, Zhang L, Li L, *et al.* Investigation of the structure, acidity, and catalytic performance of CuO/Ti_{0.95}Ce_{0.05}O₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by NH₃ at low temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 150/151:315-329.
- [10] Wang X, Shi Y, Li S, *et al.* Promotional synergistic effect of Cu and Nb doping on a novel Cu/Ti-Nb ternary oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220:234-250. ■