

车用燃料油络合吸附脱硫剂的研究进展

唐晓东^{1,2*}, 陈露², 李晶晶², 张永汾², 胡涛²

(1. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500;
2. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:综述了车用燃料络合吸附脱硫剂的研究进展,包括活性炭、分子筛、金属氧化物和金属有机骨架(MOFs)为载体的络合吸附剂。从吸附剂的制备过程、质构特征、吸附脱硫容量、再生性能等方面分析了上述络合吸附剂的优缺点。提出了今后的研究重点将放在络合吸附剂用于真实车用燃料油吸附脱硫的研究。

关键词:络合吸附; 车用燃料; 吸附脱硫容量; 选择性; 再生

中图分类号:TE624.54

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)12-0039-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.12.010

Research advances in complexation adsorbents for adsorptive desulfurization of vehicle fuel oil

TANG Xiao-dong^{1,2*}, CHEN Lu², LI Jing-jing², ZHANG Yong-fen², HU Tao²

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum Institute, Chengdu 610500, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum Institute, Chengdu 610500, China)

Abstract: Advances in complexation adsorbents for desulfurization of vehicle fuel oil, including activated carbon, zeolites, metal oxide and metal-organic frameworks (MOFs) adsorbents is introduced. The advantages and disadvantages of the preparation methods, textural characteristics, adsorption desulfurization capacity and regeneration properties are analyzed. The adsorbents development direction for paying attention on desulfurization of real vehicle fuel oil in the future is also put forward.

Key words: complexation adsorptive; vehicle fuel oil; adsorption desulfurization capacity; selectivity; regeneration

车用燃料油中有机硫化物燃烧生成 SO_x ,对机动车性能、人类健康和生态环境产生极大危害。因此,世界各国对车用燃料油中硫含量排放标准日益严格。发达国家要求未来汽油、柴油硫含量 $\leq 10 \mu\text{g/g}$ ^[1-2]。中国北京、广州、上海等地率先执行国V标准^[3]。因此,为消除车用燃料中硫化物带来的危害,迫切需要开发高效、经济适用的脱硫技术。目前,工业上传统的加氢脱硫可有效地脱除硫醇、硫醚等硫化物,但也存在反应压力高、 H_2 消耗大、难脱稠环类噻吩硫化物、降低汽油辛烷值等缺点^[4]。与此同时,吸附^[5-6]、氧化^[7]、烷基化^[8]等非加氢脱硫以其条件温和、成本低以及能实现深度脱硫等优势成为研究热点。吸附脱硫技术因其操作条件温和、成本低、吸附剂易再生等优势受到广大研究者青睐。吸附脱硫包括直接吸附和化学吸附。化学吸附主要包括 π -络合吸附和金属S—M键(S表示硫化物中S原子,M表示配合物中心离子)吸附。络合吸附剂具有高选择性,可有效脱除二苯并噻吩及其衍生物,实现深度脱硫。

本文中介绍了车用燃料油络合吸附脱硫技术的研究进展,对活性炭、分子筛、金属氧化物、金属有机骨架等为载体的 π -络合吸附剂进行了阐述,并指出了各种类型吸附剂存在的问题和今后研究的趋势。

1 络合吸附脱硫原理

有机硫化物中S原子的外层电子云密度受核控制弱容易极化,同时硫化物中取代基有供电效应,使得S原子的外层孤对电子(Lewis碱)给电子能力增强;吸附剂上的过渡金属原子(Cu^+ 、 Ag^+ 、 Ni^0 、 Ni^{2+})遇电负性较大的配体(S原子电负性:2.5)时,电子云偏向电负性较大的配体,从而金属带部分正电荷,造成金属原子最外层s轨道变为空轨道,因而具有接受电子能力(Lewis酸)。Lewis酸与Lewis碱以配位键结合形成配合物,从而使车用燃料油中的有机硫化物分子吸附在吸附剂上,然后分离脱除。噻吩类硫化物中S原子的给电共轭作用,使得噻吩环上电子云密度增大(离散 π 电子),与吸附剂上Lewis酸配位后,使得络合吸附剂对噻吩类硫化物的选择性增高。配位键属于弱化学键,键能介于化学键能和范德华能之间,使得络合吸附剂具有选择性高、易再生等优势。

2 络合吸附剂

2.1 活性炭

活性炭(AC)具有比表面积高、孔隙结构发达、化学稳定性好、表面官能团丰富等优势^[9],因而大

量的实验研究用于活性炭负载金属活性组分并用于车用燃料油络合吸附脱硫。

Yu 等^[10]在 AC 上负载了 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 5 种活性组分并用于吸附 DBT, 6 种吸附剂对 DBT 的吸附能顺序是: $\text{Ag}(\text{I})/\text{AC} > \text{Zn}(\text{II})/\text{AC} > \text{Ni}(\text{II})/\text{AC} > \text{Cu}(\text{II})/\text{AC} > \text{AC} > \text{Fe}(\text{III})/\text{AC}$ 。由于 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 是弱酸与弱碱 DBT 发生络合作用, 因此可以提高 AC 的吸附能力。而 Fe^{3+} 是强酸, 负载 Fe^{3+} 后降低了 AC 的比表面积, 因此降低了 AC 的吸附能力。李文秀等^[11]以 122 型树脂为原料, 经离子交换负载 Cu^{2+} 、高温炭化和 CO_2 活化, 制备出载铜球活性炭。负载铜球后, Cu 单质与硫化物络合, 使得活性炭吸附噻吩类硫化物的硫容量提高了 2.1 倍。该吸附剂对苯并噻吩(BT)、2,5-二甲基噻吩(DMT)、3-甲基噻吩(MT)和噻吩(T)的饱和硫容分别为 3.744、1.581、1.230、0.938 mg/g, 吸附选择性 $\text{BT} > \text{DMT} > \text{MT} > \text{T}$ 。Khan 等^[12]在 AC 上负载 CuCl , 比表面积由 $1\ 016\ \text{m}^2/\text{g}$ 降低到 $898\ \text{m}^2/\text{g}$, 由于 Cu^+ 与 BT 之间存在 π -络合作用, 使得 AC 对 BT 的硫容量由 $112\ \text{mg}/\text{g}$ 增加至 $145\ \text{mg}/\text{g}$ 。但是 Cu^+ 在空气中容易氧化成 Cu^{2+} , CuCl/AC 需要保存在惰性气体中。

Wang 等^[13]发现活性炭是很好的 π -络合吸附剂载体, 能有效地脱除噻吩化合物。 CuCl/AC 、 PbCl_2/AC 和 Pb/AC 3 种吸附剂中, PbCl_2/AC 表现出最高的选择吸附硫容量。并在质量分数 30% 苯和质量分数 70% 正辛烷溶剂中, 在超声波辅助下对饱和吸附剂进行再生, 50°C 静态系统中, 解吸量达质量分数 65%。

活性炭具有较高的硫容量, 是比较好的 π -络合吸附剂载体, 而且价格低廉容易制备, 但是对噻吩类化合物选择性不高, 负载金属活性组分后可通过络合作用提高选择性和硫容量。但是再生后吸附性能明显下降。虽然活性炭络合吸附剂对 DBT 模拟油的硫容量很大, 而很少用于真实油的吸附脱硫。将活性炭络合吸附剂应用于工业, 有待更深一步地研究。

2.2 分子筛

分子筛的种类很多, 常见的有 13X、NaY、ZSM-5 等。目前, 关于分子筛络合吸附脱车用燃料油中硫化物的报道很多, 使用最多的是 Y 型络合吸附剂。分子筛络合吸附剂利用比表面积、孔径、极性以及 π -络合作用力等, 对噻吩类硫化物进行选择吸附。Yang 等^[14-15]通过实验发现, 吸附剂对噻吩以及苯的吸附能力顺序为: $\text{Ag}-\text{Y}$ 或 $\text{Cu}-\text{Y} \gg \text{Na}-$

$\text{ZSM}-5 > \text{活性炭} > \text{NaY} > \text{改性 Al}_2\text{O}_3 \text{ 或 H-USY}$ 。实验结果表明, 在 120°C 和 $0.20 \times 10^{-5}\ \text{MPa}$ 下, 每个 Ag^+ 吸附 0.42 个 DBT 分子, 每个 Cu^+ 吸附 0.92 个 DBT 分子。经自然轨道分析发现, Cu^+ 和 Ag^+ 与噻吩和苯发生了 π -络合作用。形成 π -络合强度顺序为 $\text{Cu}^+ > \text{Ag}^+$ 或噻吩 $>$ 苯。周丹红等^[16]使用密度泛函理论, 研究了 $\text{Ag}(\text{I})-\text{Y}$ 和 $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y}$ 分子筛对含硫杂环芳香族化合物及苯的吸附进行了研究, 得出相似的结论。Gong 等^[17]将 $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y}$ 和 $\text{Ag}(\text{I})-\text{Y}$ 用于模拟汽油的动态吸附实验, 当汽油硫含量 $< 1\ \mu\text{g}/\text{g}$ 时, $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y}$ 、 $\text{Ag}(\text{I})-\text{Y}$ 的突破硫容量分别为 7.65、7.58 mg/g。由于真实汽油中芳烃会产生竞争吸附, 2 种吸附剂的硫容量会降低约 30%。再生实验表明, 2 种吸附剂可再生 9 次, 第一次再生可恢复 95% 的吸附能力。Hernández-Maldonado 课题组^[18-19]对 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Y}$ 分子筛进行了系列研究。 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Y}$ 由于 π -络合作用对汽油和柴油中 T、BT 和 DBT 有高选择性, 可以实现汽油、柴油和喷气燃料深度脱硫。他们将 $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y}$ 、 $\text{Zn}(\text{II})-\text{Y}$ 和 $\text{Ni}(\text{II})-\text{Y}$ 3 种络合吸附剂进行比较, 通过分子轨道计算表明, 吸附强度顺序为 $\text{Cu}^+ > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。 $\text{Cu}(\text{I})-\text{Y}$ 对商业喷气燃料 ($364.1\ \mu\text{g}/\text{g}$) 和柴油 ($297.2\ \mu\text{g}/\text{g}$) 的突破吸附硫容量分别为 12.64、8.90 mg/g。Li 等^[20]发现含氧化合物和水对 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Y}$ 络合吸附剂的吸附容量有极大的抑制作用。

研究发现, 在分子筛上负载 Ce 可以提高吸附剂的选择性。Velu 等^[21]将负载 Cu、Ni、Zn、Pb 和 Ce 离子的 Y 分子筛用于喷气燃料络合吸附脱硫。Ce-Y 分子筛表现出最好的吸附容量, 在 80°C 下对模拟喷气燃料 ($510\ \mu\text{g}/\text{g}$) 的硫容量达 $10\ \text{mg}/\text{g}$, 对真实 JP-8 ($750\ \mu\text{g}/\text{g}$) 喷气燃料的硫容量为 $4.5\ \text{mg}/\text{g}$ 。Ce-Y 分子筛对于硫化物的选择性高于芳烃, 因为 Ce-Y 分子筛与硫化物之间存在 S—M 和 π -络合作用。近年来, 许多研究发现, 在络合吸附剂上同时负载 Ce 可提高吸附剂的选择性。Song 等^[22-23]将 $\text{Cu}(\text{I})-\text{Ce}(\text{IV})/\text{Y}$ 分子筛用于模拟汽油的选择性吸附脱硫研究, 并对 $\text{Cu}(\text{I})-\text{Ce}(\text{IV})/\text{Y}$ 分子筛吸附脱硫的吸附动力学和热力学进行了研究。结果表明, $\text{Cu}(\text{I})-\text{Ce}(\text{IV})/\text{Y}$ 同时具备了 $\text{Cu}(\text{I})/\text{Y}$ 的高硫容量和 $\text{Ce}(\text{IV})/\text{Y}$ 的高选择性。 $\text{Cu}-\text{Ce}/\text{Y}$ 与硫化物之间的相互作用包括 π -络合和 S—M 相互作用。他们将 $\text{Ag}(\text{I})-\text{Ce}(\text{IV})/\text{Y}$ 分子筛用于模拟汽油的选择性吸附脱硫研究, 得出了类似的结论, $\text{Ag}(\text{I})-\text{Ce}(\text{IV})/\text{Y}$ 与硫化物之间的相互作用包括 π -

络合和 S—M 相互作用,具备高硫容和高选择性。

分子筛络合吸附剂的硫容量低、选择性差,可以通过过载复合金属离子的方法提高其选择性和硫容量,但是这增加了吸附剂制备的成本。分子筛吸附剂的再生效果比较好,但是再生研究较少。今后研究方向将放在提高络合吸附剂的选择性和再生性能上。

2.3 金属氧化物

氧化铝、氧化硅等金属氧化物具有比表面积大、负载活性过渡金属后脱硫效果好、易再生和重复使用性好等优点。金属及其氧化物吸附脱硫技术发展比较成熟,Conoco Philips 公司研发的 S-Zorb 技术已经实现工业化应用。该技术是将 Zn 及其他金属负载于 ZnO、硅石和 Al₂O₃ 制备的金属混合物上。与加氢脱硫相比,S-Zorb 技术具有脱硫率高、辛烷值损失小、操作费用低、耗氢气少、能耗低等优势。

Meng 等^[24]合成了一系列金属氧化物吸附剂(Ni/ZnO-TiO₂、Ni/ZnO-ZrO₂、Ni/ZnO-SiO₂和 Ni/ZnO-Al₂O₃),其吸附脱硫性能强度顺序为 Ni/ZnO-TiO₂ > Ni/ZnO-ZrO₂ > Ni/ZnO-SiO₂ > Ni/ZnO-Al₂O₃。Ni/ZnO-TiO₂ 在重时空速为 1 h⁻¹,3 h 后的饱和硫容量达 12.34 mg/g。金属氧化物用于吸附脱硫研究最多的是 Al₂O₃。Tang 等^[25]在 HY/Al₂O₃ 混合比例为 3,Cu(I) 负载量达 12%,经 550℃ 下煅烧制得 Cu(I)/HY-Al₂O₃,与噻吩之间存在 π -络合和 S—M 相互作用,其作用机理如图 1 所示。在常温下,对噻吩的饱和容量为 10 mg/g,并在 500℃ 下煅烧 2 h 进行再生,发现该吸附剂可以再生循环多次。

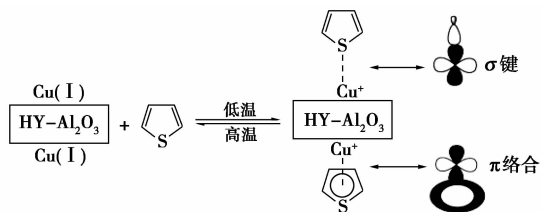


图 1 Cu(I)/HY-Al₂O₃ 吸附噻吩的示意图

Yang 等^[26]采用溶胶-凝胶的方法制备纳米晶 Cu(I)/Al₂O₃,并用于吸附 BT。质量分数 5% Cu(I)/Al₂O₃ 的比表面积为 385 m²/g,直径为 12 nm,饱和硫容量为 1.8 mg/g。将吸附脱硫后的吸附剂在 700℃ 下真空焙烧 3 h,二次再生后,硫容量为 1.7 mg/g,可恢复 95% 的吸附能力。Jeevanandam 等^[27]在溶胶-凝胶法合成的纳米 Al₂O₃ 上负载 Ag⁺,得到的纳米吸附剂比表面积为 220 m²/g,对噻吩的饱和硫容量为 0.704 mg/g,对 DBT 的饱和硫容

量为 0.288 mg/g。纳米材料用于车用燃料油络合吸附脱硫的概念比较新颖,且纳米材料孔结构比较小,容易吸附到目标分子,但是纳米材料的比表面积和硫容量均比较低,而且纳米材料极易吸水失活。该领域有待进一步深入研究。

目前实验研究的金属氧化物再生性能良好,除 S-Zorb 技术外,普遍存在比表面积和硫容量低的问题,纳米级材料存在容易吸水失活的问题。

2.4 金属有机骨架(MOFs)

MOFs 由配位化合物发展而来,是有机配体和金属离子或簇通过“自组装”形成的高度规整及无限扩展结构的化合物。目前,从事 MOF 材料络合吸附脱硫的人员逐年增加。许敏等^[28]合成了 Ag₂(4,4'-bipy)₂-(O₃SCH₂CH₂SO₃)、Ag(4,4'-bipy)NO₃ 和 Ag(4,4'-bipy)ClO₄ 3 种 MOFs,并用于汽油吸附脱硫,由于 π -络合作用使得 3 种吸附剂对噻吩模拟油(500 μ g/g)的吸附程度均可达 70% 左右,Ag₂(4,4'-bipy)₂-(O₃SCH₂CH₂SO₃) 对真实汽油(70 μ g/g)可降低至 8 μ g/g。真空干燥可使吸附剂再生 5 次,吸附性能基本不变。

Khan 等^[29-30]在没有高温煅烧的情况下在 MIL-100-Fe 上负载 Cu⁺,并用于吸附 BT。Cu(I)/MIL-100-Fe,当 Cu 与 Fe 的质量比为 0.07,比表面积为 1 964 m²/g,在 25℃ 下饱和硫容量达 154 mg/g。该科研组合成了 Cu-BTC 类型的 MOFs,并在上面负载了磷钨酸(PWA),用于吸附 BT。Cu-BTC 比表面积为 1 127 m²/g,在 25℃ 下饱和硫容量达 117.6 mg/g。PWA(1.0)/Cu-BTC 比表面积为 1 036 m²/g,在 25℃ 下饱和硫容量达 149.2 mg/g。

目前 MOFs 在车用燃料脱硫领域的研究较少,因为其研究时间短,制备过程复杂,尚处于实验研究阶段。但是该材料具有比表面积和硫容量大的优势,在脱硫领域可能存在巨大优势。因此,设计出吸附容量大、选择性高以及易再生的金属有机骨架是该材料在车用燃料络合吸附脱硫领域的研究重点方向。

3 结语

络合吸附脱硫比直接吸附脱硫效果显著。目前车用燃料络合脱硫吸附剂主要以活性炭、分子筛、金属氧化物和 MOFs 为载体。分子筛和金属氧化物再生性能好,但均存在比表面积及硫容量低的问题;相比较下,活性炭和 MOFs 的比表面积及硫容量高很多,但两者的再生性能有待深入研究。目前络合吸

附脱硫存在的问题是:①大量的络合吸附脱硫实验都是针对模拟油,用于真实油的极少;②络合吸附剂的再生实验较少,提高吸附剂再生循环使用性能有待进一步研究。

参考文献

- [1] Yu Guangren, Zhao Jingjing, Song Dandan, *et al.* Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by acidic ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50(20): 11690 – 11697.
- [2] Nuntang Sakdinun, Pattarapan Prasassarakich, Chawalit Ngamcharussrivichai. Comparative study on adsorptive removal of thiophenic sulfurs over Y and USY zeolites[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(19): 7405 – 7413.
- [3] 焦阳. 京 V 标准汽油的生产实践[J]. *炼油技术与工程*, 2012, 42(7): 22 – 24.
- [4] Wang Juan, Xu Fang, Xie Weijie, *et al.* The enhanced adsorption of dibenzothiophene onto cerium/nickel-exchanged zeolite Y [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163(2): 538 – 543.
- [5] 王云芳, 李倩, 迟志明, 等. Al – MCM – 41 介孔分子筛深度吸附脱硫的研究[J]. *现代化工*, 2011, 31(9): 64 – 66.
- [6] 唐强, 曹子栋. 活性炭吸附法脱硫实验研究和工业性应用[J]. *现代化工*, 2003, 23(3): 37 – 40.
- [7] 王成勇, 郭伟, 吕效平, 等. 超声波辐照浸渍法制备 $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂及其柴油催化氧化脱硫性能[J]. *石油学报: 石油加工*, 2012, 27(6): 884 – 890.
- [8] 唐晓东, 郭巧霞, 冯雪峰, 等. FCC 汽油烷基化脱硫的中试研究[J]. *石油炼制与化工*, 2011, 42(1): 37 – 40.
- [9] Bu Jie, Loh Gabriel, Chuandayani G G, *et al.* Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(1): 207 – 217.
- [10] Yu M, Li Z, Xia Q, *et al.* Desorption activation energy of dibenzothiophene on the activated carbons modified by different metal salt solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 132(1): 233 – 239.
- [11] 李文秀, 崔安磊, 范俊刚, 等. 载铜球形活性炭的制备及其吸附脱硫性能的研究[J]. *燃料化学学报*, 2013, 41(5): 613 – 618.
- [12] Khan N A, Hasan Z, Min K S, *et al.* Facile introduction of Cu^+ on activated carbon at ambient conditions and adsorption of benzothiophene over Cu^+ /activated carbon [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 116: 265 – 270.
- [13] Wang Y, Yang R T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration [J]. *Langmuir*, 2007, 23(7): 3825 – 3831.
- [14] Yang R T, Takahashi A, Yang F H. New sorbents for desulfurization of liquid fuels by π -complexation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(26): 6236 – 6239.
- [15] Takahashi A, Yang F H, Yang R T. New sorbents for desulfurization by π -complexation: Thiophene/benzene adsorption [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(10): 2487 – 2496.
- [16] 周丹红, 王玉清, 贺宁, 等. $\text{Cu}(\text{I})$, $\text{Ag}(\text{I})$ /分子筛化学吸附脱硫的 π -络合机理[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(5): 542 – 547.
- [17] Gong Y, Dou T, Kang S, *et al.* Deep desulfurization of gasoline using ion-exchange zeolites: $\text{Cu}(\text{I})$ - and $\text{Ag}(\text{I})$ -beta [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(1): 122 – 129.
- [18] Hernández-Maldonado A J, Yang R T, Cannella W. Desulfurization of commercial jet fuels by adsorption via π -complexation with vapor phase ion exchanged $\text{Cu}(\text{I})$ -Y zeolites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(19): 6142 – 6149.
- [19] Hernández-Maldonado A J, Yang F H, Qi G, *et al.* Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: $\text{Cu}(\text{I})$ -, $\text{Ni}(\text{II})$ -, and $\text{Zn}(\text{II})$ -zeolites [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 56(1): 111 – 126.
- [20] Li Y, Yang F H, Qi G, *et al.* Effects of oxygenates and moisture on adsorptive desulfurization of liquid fuels with $\text{Cu}(\text{I})$ Y zeolite [J]. *Catalysis Today*, 2006, 116(4): 512 – 518.
- [21] Velu S, Ma X, Song C. Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolite-based adsorbents [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(21): 5293 – 5304.
- [22] Song H, Chang Y, Wan X, *et al.* Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies on adsorptive desulfurization onto Cu/CEVY zeolite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(14): 5701 – 5708.
- [23] Song H, Cui X H, Song H L, *et al.* Characteristic and adsorption desulfurization performance of Ag-Ce bimetal ion-exchanged Y zeolite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(37): 14552 – 14557.
- [24] Meng X, Huang H, Weng H, *et al.* Ni/ZnO-based adsorbents supported on Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 : A comparison for desulfurization of model gasoline by reactive adsorption [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 33(10): 3213 – 3217.
- [25] Tang X L, Shi L. Study of the adsorption reactions of thiophene on $\text{Cu}(\text{I})/\text{HY-Al}_2\text{O}_3$ by fourier transform infrared and temperature-programmed desorption: Adsorption, desorption, and sorbent regeneration mechanisms [J]. *Langmuir*, 2011, 27(19): 11999 – 12007.
- [26] Yang X, Cao C, Klabunde K J, *et al.* Adsorptive desulfurization with xerogel-derived zinc-based nanocrystalline aluminum oxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(14): 4819 – 4823.
- [27] Jeevanandam P, Klabunde K J, Tetzler S H. Adsorption of thiophenes out of hydrocarbons using metal impregnated nanocrystalline aluminum oxide [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 79(1): 101 – 110.
- [28] 许敏, 刘丹, 桂建舟, 等. $\text{Ag}(\text{I})$ 金属有机骨架材料在汽油吸附脱硫中的应用 [J]. *石油化工高等学校学报*, 2012, 25(3): 35 – 39.
- [29] Khan N A, Jhung S H. Low-temperature loading of Cu^+ species over porous metal-organic frameworks (MOFs) and adsorptive desulfurization with Cu^+ -loaded MOFs [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 237: 180 – 185.
- [30] Khan N A, Jhung S H. Adsorptive removal of benzothiophene using porous copper-benzenetricarboxylate loaded with phosphotungstic acid [J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 100: 49 – 54. ■