

稀土元素 Ce 对硫化物在 $\text{Cu}^+ -13\text{X}$ 上 动态竞争吸附的影响

廖慧明, 朱 竞, 韩田鹏, 陈 举, 居沈贵

(南京工业大学化学化工学院, 江苏南京 210009)

摘要: 采用液相离子交换法制备了 $\text{Cu}^+ -13\text{X}$ 及负载稀土元素 Ce 的 $\text{Ce}/\text{Cu}^+ -13\text{X}$ 分子筛吸附剂。采用固定床动态吸附实验考察了 $\text{Ce}/\text{Cu}^+ -13\text{X}$ 对 2,5-二甲基噻吩、苯并噻吩动态吸附性能。研究表明, 稀土元素 Ce 的引入可以促进 $\text{Cu}^+ -13\text{X}$ 对 2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩的吸附性能, 同时减弱竞争吸附。在床层高度为 16 cm、进样速度为 16 mL/h、停留时间为 30 min 时, 效果最佳。

关键词: 稀土元素; 吸附脱硫; 13X 分子筛; 2,5-二甲基噻吩; 苯并噻吩

中图分类号: TQ028.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)10-0038-04

Effect of rare-earth element Ce on the dynamic competitive adsorption of sulfides on $\text{Cu}^+ -13\text{X}$

LIAO Hui-ming, ZHU Jing, HAN Tian-peng, CHEN Ju, JU Chen-gui

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Adsorbents, $\text{Cu}^+ -13\text{X}$ and $\text{Ce}/\text{Cu}^+ -13\text{X}$, are prepared by liquid ion-exchange method. Dynamic adsorption experiments with fixed bed are conducted to investigate the dynamic adsorption performance of 2,5-dimethylthiophene and benzothiophene on $\text{Ce}/\text{Cu}^+ -13\text{X}$ zeolites. The results show that the introduction of rare-earth element Ce can promote the adsorption performance of 2,5-dimethylthiophene and benzothiophene on $\text{Ce}/\text{Cu}^+ -13\text{X}$ zeolites, and weaken the competitive adsorption. The best results are obtained under the conditions as follows: 16 cm of bed height, 16 mL/h of sampling rate and 30 min of retention time.

Key words: rare-earth element; adsorption desulfurization; 13X zeolites; 2,5-dimethylthiophene; benzothiophene

稀土元素因其特殊的 4f 电子层结构而在催化领域表现出特殊的性能, 尤其在各种脱硫用分子筛型吸附剂的改性中被广泛报道^[1-3]。Wang 等^[4]通过离子交换的办法制得了 NiCeY 分子筛, 研究表明 NiCeY 对二苯并噻吩 (DBT) 的吸附比 NiY 和 CeY 具有更高的选择性。Scherzer J 等^[5]制备了一系列稀土修饰的 H-USY 分子筛, 发现稀土修饰的 H-USY 分子筛活性比 USY 更强, 同时与 RE/H-Y 分子筛相比, 表现出更好的汽油选择性、更低的焦化率和更高烯烃的选择性。Shan 等^[6]对 Y 分子筛进行双金属离子改性, 认为 CuCeY 具有类似 CuY 的高脱硫性和具有 CeY 一样对硫化物的高选择性。Lemos F 等^[7]认为稀土元素可以调节分子筛的酸性, 从而改善其吸附性能; 另外, Puente De La G 等^[8]认为稀土元素的引入可以提高分子筛的稳定性, 使之适应炼化过程中经常遇到的苛刻水热条件。居沈贵等^[9]认为添加稀土元素可以改善 CO 络合吸附剂的微孔结构, 增大孔容积, 促进了对 CO 的吸附性能。

在文献[10]中, 笔者从静态平衡吸附和动力学角度考察了 $\text{Ce}/\text{Cu}^+ -13\text{X}$ 吸附 2,5-二甲基噻吩 (2,5-DMT) 与苯并噻吩 (BT) 的性能。固定床吸附分离操作是各种不同的吸附分离工艺的基础, 穿透曲线又是吸附器操作过程的重要特征曲线, 它反映了移动相与固定相之间的吸附平衡关系、吸附动力学和传质机理, 是吸附过程设备设计和操作的主要依据^[11]。所以从动态吸附角度考察 $\text{Ce}/\text{Cu}^+ -13\text{X}$ 吸附 2,5-DMT 与 BT 性能就显得尤为重要。

笔者主要考察了稀土元素 Ce 修饰的 $\text{Cu}^+ -13\text{X}$ 分子筛对模拟汽油中 2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩动态吸附性能, 研究了稀土元素 Ce 的载入对 $\text{Cu}^+ -13\text{X}$ 吸附脱除汽油中硫化物的影响。

1 实验部分

1.1 材料

13X 型分子筛, 上海国药集团生产; 2,5-二甲基噻吩 (2,5-DMT)、苯并噻吩 (BT), 分析纯, 美国 Acrosorgan ICS 公司生产; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot$

收稿日期: 2011-05-20

作者简介: 廖慧明 (1986-), 男, 硕士生, liaohm861005@163.com; 居沈贵 (1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事传质与分离方向研究, 通讯联系人,

025-83587197, jushengui@njut.edu.cn。

H₂O、稀土 Ce(NO₃)₃·6H₂O、正己烷均为商业分析纯级试剂。

1.2 吸附剂的制备与表征

Cu⁺-13X 的制备:将 13X(Na)型分子筛磨至 380~830 μm,放入马弗炉于 380℃下活化 5 h。取一定量煅烧过的分子筛浸渍于 0.2 mol/L 的铜氨溶液中,在 25℃下交换 24 h,用大量去离子水洗涤、过滤,至滤液中检测不到 Cu⁺(用 Na₂S 滴定至无黑色沉淀生成),然后置于烘箱中于 120℃下焙烧 3 h,所得试样为 Cu²⁺-13X 分子筛。干燥后放入圆型加热器中,先预吸附氨气,然后持续通氮气保护气,加热 60 min 到 380℃,在 380℃下持续还原 180 min,最后在氮气保护下冷却至室温得到 Cu⁺-13X 吸附剂。

负载稀土元素 Ce 的 Cu⁺-13X(Ce/Cu⁺-13X) 的制备:将制得的 Cu⁺-13X 放入已经配好的稀土溶液(质量分数为 5%)中负载 24 h,然后再用大量的去离子水冲洗、过滤。后续步骤同上。

1.3 硫的检测

硫含量采用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司生产的硫磷检测器的气相色谱(SP-2000)分析得到,GC-FPD 采用 30 m×0.32 mm×0.25 μm SE-54 的毛细管柱。

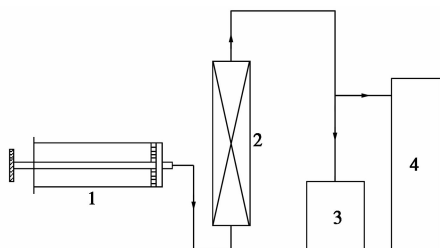
硫的吸附量 q_i 计算公式为^[12]:

$$q_i = \frac{V}{m}(w_0 - w_i) \quad (1)$$

式中: V 为模拟汽油的体积; m 为吸附剂的质量; w_0 为初始质量浓度; w_i 为平衡时液相中 2,5-DMT、BT 各自的质量浓度。

1.4 吸附实验

吸附实验是在 298 K 下进行的固定床穿透模拟实验,经过固体吸附剂床层,流动相内溶质浓度随时间或流出溶液体积的增加而变化,形成一定浓度的曲线。吸附过程的装置如图 1 所示,固定床吸附器是一个内径 0.8 cm、有效高度 45 cm 的玻璃管,内部装填一定质量的 20~40 目(0.38~0.83 mm)的



1—微型进样泵;2—固定床吸附器;3—储液罐;4—气相色谱

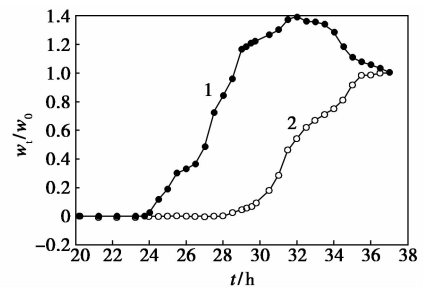
图 1 动态吸附实验流程

分子筛。原料(含 2,5-DMT、BT 的模拟汽油)由下而上流过床层,定时在出口处取样检测料液中的 2,5-DMT(或 BT)含量(w_i),直到出口料液中 2,5-DMT(或 BT)的浓度与原料的浓度相同并保持不变为止。

2 结果与讨论

2.1 负载稀土元素 Ce 前后的 Cu⁺-13X 吸附 2,5-DMT 与 BT 的穿透曲线

为了研究不同硫化物之间的竞争性,选择 2,5-DMT 和 BT 作为目标硫化物,通过固定床连续吸附器考察了两者之间的竞争吸附行为。图 2 为 298 K 下 2,5-DMT 和 BT 在 Cu⁺-13X 上的穿透曲线。操作条件为:2,5-DMT 和 BT 的初始质量浓度 w_0 均为 1 500 μg/g,床层高度 H 为 16 cm,进样速度 v 为 16 mL/h。



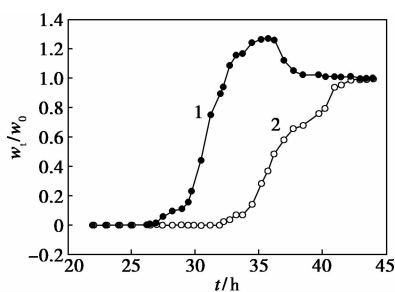
1—2,5-二甲基噻吩;2—苯并噻吩

图 2 298 K 下 2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩在 Cu⁺-13X 上的穿透曲线

由图 2 可知,当吸附时间进行到 24.0 h 时,2,5-DMT 率先穿透吸附剂床层,BT 在进行到 28.5 h 时穿透吸附剂床层,此时 2,5-DMT 出口质量浓度基本同时达到了进样浓度。随着时间的继续进行,2,5-DMT 出口处浓度不断增加,在 $t=32$ h 时,最大 w_i/w_0 值达到了 1.39。随后又逐渐减小,直到 $t=37$ h 时两者完全吸附饱和。出现这一现象的原因是在多组分的动态吸附过程中,随着各个组分在吸附床层中的吸附不断进行,会发生强吸附质对弱吸附质的置换作用,即组分间形成竞争吸附,使得弱吸附质的浓度曲线上出现“驼峰”($w_i/w_0 > 1$ 部分构成的图形),驼峰面积的大小反应了 2 种硫化物之间的竞争强弱。由图 2 可知,BT 在两者的竞争吸附中占优。

图 3 为 298 K 下 2,5-DMT 和 BT 在 Ce/Cu⁺-13X 上的穿透曲线。操作条件为:2,5-DMT 和 BT 的初始质量浓度 w_0 均为 1 500 μg/g,床层高度 H 为

16 cm, 进样速度 v 为 16 mL/h。



1—2,5-二甲基噻吩;2—苯并噻吩

图3 298 K下2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩在 Ce/Cu⁺-13X 上的穿透曲线

由图3可知,2,5-DMT的穿透时间推后到了26.3 h,BT的穿透时间则为32 h,最大的 w_1/w_0 值为1.27。穿透点时间越长,表示吸附剂对两者的吸附效果越好,说明负载稀土元素 Ce 后,Cu⁺-13X 对2,5-DMT 和 BT 的吸附量有一定的提高。

固定床穿透曲线是流动相内溶质浓度随时间或流出溶液体积的增加而变化,形成一定浓度的曲线。其穿透吸附量 ($q_{breakthrough}$)、饱和吸附量 ($q_{saturation}$) 可由式(2)进行计算^[13]:

$$q_{breakthrough} \text{ 或 } q_{saturation} = \frac{v}{m_{adsorbent}} \rho \int_0^t \left(1 - \frac{w_1}{w_0}\right) dt \quad (2)$$

式中: q 是总吸附容量 (mg/g); v 为流动相的体积流量 (cm³/min); ρ 是流动相的密度 (g/cm³); w_0 是进样浓度 ($\mu\text{g/g}$); w_1 是任一时间的床层出口浓度 ($\mu\text{g/g}$)。由式(2)计算的穿透吸附量与饱和吸附量结果见表1。

表1 不同吸附固定床动态实验结果

吸附剂	$q_{breakthrough}/$ mg·g ⁻¹		$q_{saturation}/$ mg·g ⁻¹		2,5-DMT 置换量/ mg·g ⁻¹ ①
	2,5-DMT	BT	2,5-DMT	BT	
Cu ⁺ -13X	86.14	102.29	88.29	115.43	6.6
Ce/Cu ⁺ -13X	94.21	114.85	105.49	133.05	3.7

注:①表示由竞争吸附而置换出来的2,5-DMT的量,下同。

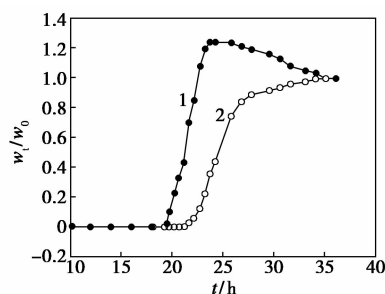
根据表1的结果可知,负载稀土元素 Ce 后的 Cu⁺-13X 对2,5-DMT 和 BT 的穿透点吸附量分别增加了9.4%和12.3%,饱和吸附量分别增加了19.5%和15.3%。体现竞争性强弱的被置换2,5-二甲基噻吩的量负载稀土元素 Ce 后为3.7 mg/g,较负载前下降了2.9 mg/g,说明稀土元素的加入对2,5-DMT 和 BT 之间竞争吸附有了明显的减弱。原因可能是稀土元素是过渡金属元素,呈现多种价态,

不同价态之间的转化较容易,稀土元素的多价态影响了 Cu²⁺ 和 Cu⁺ 之间的转化,可能形成了新的平衡。从实验结果看,稀土元素促进了 Cu²⁺ 向 Cu⁺ 的转化,增加了与噻吩类化合物形成 π 络合中心的 Cu⁺ 的稳定性,进而增加了 Cu⁺-13X 吸附剂的脱硫效果。

笔者还从改变床层高度 H 、停留时间 T_r 等方面研究了2,5-DMT 和 BT 在 Ce/Cu⁺-13X 分子筛上的动态吸附性能。

2.2 停留时间对穿透曲线的影响

图4为25℃、 $H=16$ cm、 $T_r=24$ min 条件下,2,5-DMT 与 BT(初始浓度 w_0 均为1 500 $\mu\text{g/g}$) 在 Ce/Cu⁺-13X 分子筛上的穿透曲线。



1—2,5-二甲基噻吩;2—苯并噻吩

图4 298 K下2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩在 Ce³⁺/Cu⁺-13X 上的穿透曲线

对比图3和图4结果发现,在床层高度不变,提高进样速度即减少料液在床层中的停留时间后,2,5-二甲基噻吩的穿透时间由原来的26.3 h降低到19.5 h,苯并噻吩的穿透时间由32.0 h减少到了21.5 h。这说明较小的停留时间缩短了两相的接触时间,可能使传质区利用不完全,从而缩减了两者的穿透时间。因此,适当地增加料液在床层中的停留时间,有利于提高床层的利用率。另外通过对图2和图3进行比较可以发现,加快进样速度后,穿透曲线的陡峭程度增加了,这说明2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩在吸附剂上的传质阻力减小了。

不同停留时间下固定床动态实验结果如表2所示。

表2 不同停留时间下固定床动态实验结果

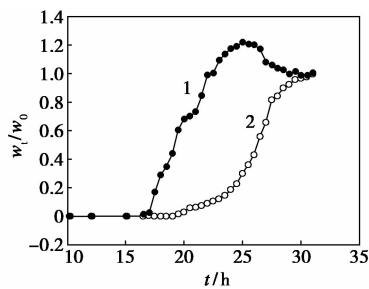
$H/$ cm	$T_r/$ min	$T_{breakthrough}/$ h		$q_{breakthrough}/$ mg·g ⁻¹		$q_{saturation}/$ mg·g ⁻¹		2,5-DMT 置换量/ mg·g ⁻¹
		2,5- DMT	BT	2,5- DMT	BT	2,5- DMT	BT	
16	30	26.3	32.0	94.21	114.85	105.49	133.05	3.70
16	24	19.5	21.5	92.12	101.29	100.69	131.36	6.55

由表2的计算结果知道,2,5-二甲基噻吩的饱和吸附量由105.49 mg/g下降到100.69 mg/g,减少了4.6%;苯并噻吩的饱和吸附量为131.36 mg/g,较提高进样速度之前的133.05 mg/g降低了1.3%。由此可见,在提高进样速度即减少料液在床层中的停留时间后,2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩饱和吸附量均有所减少。同时发现,由于竞争吸附而置换出来的2,5-二甲基噻吩的量为6.55 mg/g,较提高进样速度之前的3.70 mg/g增加了2.85 mg/g。原因可能是停留时间的缩短使得被置换出来的2,5-二甲基噻吩再吸附的机会减少了,从而使得驼峰出现拖尾现象,造成置换出来的2,5-二甲基噻吩不断的积累。

所以适当地提高进样速度,虽然可以增加床层的利用率,提高传质速率,缩短吸附操作的时间,但是减少了吸附剂的饱和吸附量,以及不利于减弱竞争吸附。同时在提高进样速度时还要考虑由此带来床层压降过大的问题。

2.3 床层高度对穿透曲线的影响

图5为床层高度12.8 cm,进样速度为16 mL/h,模拟汽油中2,5-二甲基噻吩、苯并噻吩的初始浓度均为1 000 μg/g的穿透曲线。



1—2,5-二甲基噻吩;2—苯并噻吩

图5 常温下2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩在Ce³⁺/Cu⁺-13X上的穿透曲线

理论上只要吸附剂床层足够,流体中吸附质的浓度可以降为零。但是实际操作中往往受到设备制造难度、床层压降、综合的经济效益等各方面因素的限制。

不同床层高度下固定床动态实验结果如表3所示。在停留时间不变、床层高度下降后,2,5-二甲基噻吩的穿透时间由原来的19.5 h降低到16.5 h,苯并噻吩的穿透时间由21.5 h减少到了19.5 h,这主要是传质区的长度减少的原因。

由表3的计算结果知道,降低床层高度后,2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩的饱和吸附量分别下降了

38.86%和18.54%。结果表明:2种情况下液相与吸附剂接触时间相同,吸附剂外侧膜系数相同,但是传质区缩短,床层的处理率增加,而床层高可以减少壁效应、涡流、返混等带来的吸附效果下降,从而增大床层利用率。

表3 不同床层高度下固定床动态实验结果

H/ cm	Tr/ min	$T_{\text{breakthrough}}/$ h		$q_{\text{breakthrough}}/$ mg·g ⁻¹		$q_{\text{saturation}}/$ mg·g ⁻¹		2,5-DMT 置换量/ mg·g ⁻¹
		2,5- DMT	BT	2,5- DMT	BT	2,5- DMT	BT	
16.0	24	19.5	21.5	92.12	101.29	100.69	131.36	6.55
12.8	24	16.5	19.5	67.30	85.54	61.83	107.00	3.42

3 结论

(1)固定床动态实验结果表明,在同样的操作条件下,与Cu⁺-13X吸附剂相比,2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩在Ce³⁺/Cu⁺-13X吸附剂上的穿透点吸附量分别增加了9.4%和12.3%,饱和吸附量分别增加了19.5%和15.3%;被置换2,5-二甲基噻吩的量为3.7 mg/g,减少了2.9 mg/g,说明稀土元素的加入对竞争性有了明显的减弱。

(2)适当增加床层高度以及减小进样速度,有利于增加穿透点吸附容量以及饱和点吸附容量,同时有利于减弱两组分间的竞争吸附,其中床层高度为16 cm,进样速度为16 mL/h,停留时间为30 min时,效果最佳。

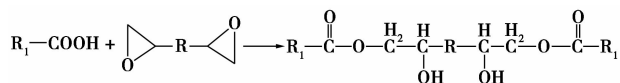
参考文献

- [1] Shan J, Liu X Q, Su L B, *et al.* Cu-Ce bimetal ion-exchanged Y zeolites for selective adsorption of thiophenic sulfur[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(6): 3955 - 3959.
- [2] Tian Fuping, Wu Weicheng, Jiang Zongxuan, *et al.* The study of thiophene adsorption onto La(III)-exchanged zeolite NaY by FT-IR spectroscopy[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 301(2): 395 - 401.
- [3] Pang Xinmei, Zhang Li, Sun Shuhong, *et al.* Effects of metal modifications of Y zeolites on sulfur reduction performance in fluid catalytic cracking process[J]. *Catalysis Today*, 2007, 125: 173 - 177.
- [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: 538 - 543.
- [5] Scherzer J, Ritter R E. Ion-exchanged ultrastable Y zeolites. 3. Gas oil cracking over rare earth-exchanged ultrasTab. Y zeolites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research Development*, 1978, 17(3): 219 - 223.

(下转第43页)

DMPA、经脱水处理的 IPDI 和 DBTDL,于 44℃ 下恒温反应 1.5 h;再加入适量的经丁酮溶解的 NC,升温至 75℃ 后,恒温反应 2.5 h;降温至 40℃,加入与 DMPA 等物质的量的 TEA 中和反应 40 min;冷却至 20℃,在高速搅拌下加入去离子水乳化,高速搅拌 30 min 后制得稳定的水性硝化纤维乳液。

将上述乳液加热至 50℃,搅拌条件下加入一定质量的环氧树脂 E-44,保温反应 1 h 便制得所要的环氧改性水性硝化纤维胶黏剂乳液。其化学反应式为:



1.2.2 胶膜的制备

将合成的一系列乳液分别倒入聚四氟乙烯板中流延成膜,室温下放置 72 h,再放入干燥烘箱中于 50℃ 下干燥 24 h 后取出,待冷却后将膜取下制得厚度约 1 mm 的胶膜,放入干燥器中待用。

1.3 结构表征与性能测试

按照 GB/T 6753.3—1986 标准测定乳液的贮存稳定性;采用傅里叶变换红外光谱仪进行 FT-IR 分析;采用透射电子显微镜观察乳液粒子的形貌;采用热失重分析仪对样品进行 TGA 分析。

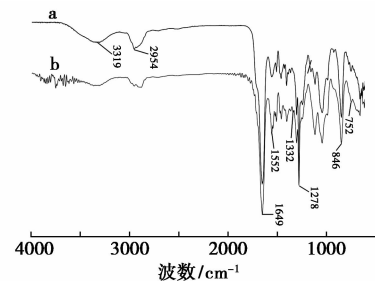
胶膜耐水性的测定是将胶膜裁剪成 2 cm × 2 cm 的小方块,称其质量,记为 W_0 ,放在水中浸泡 24 h,取出后擦净表面液体,称质量,记为 W_1 ,则可计算其在水中的吸水率,即吸水率 = $[(W_1 - W_0) / W_0] \times 100\%$ 。

胶膜力学性能测试是以橡胶和皮革为基材,采用承德市金建检测仪器有限公司 XWW-20B 万能试验机,根据 GB/T 2791—1995 测定 T 型剥离强度;按 GB/T 1040—1992 测量胶膜的拉伸强度、断裂伸长率,拉伸速率为 100 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

水性硝化纤维改性前后的 FT-IR 分析如图 1 所示。



a—未改性 WNC; b—环氧改性 WNC

图 1 改性前后 WNC 的 FT-IR 曲线

由图 1 中曲线 a 可知:3 319 cm^{-1} 和 2 954 cm^{-1} 处分别为—NH—、—CH₂—的伸缩振动峰,1 649 cm^{-1} 处为氨基酯基中的—C=O 伸缩振动峰,846 cm^{-1} 处为硝酸酯的吸收峰,1 278 cm^{-1} 处为氨基酯基中 C—O—C 的伸缩振动峰,1 552 cm^{-1} 处是—OH 与—NCO 反应生成的氨基甲酸酯键的吸收峰,同时 2 280 ~ 2 270 cm^{-1} 之间未出现 IPDI 中的—NCO 的特征峰,说明—NCO 与—OH 反应完毕,生成了氨基甲酸酯基。与图 1 曲线 a 相比,图 1 曲线 b 中 1 332 cm^{-1} 处出现了环氧季碳原子的特征峰;914 cm^{-1} 处未出现环氧基的特征峰,说明环氧树脂中的环氧基发生开环反应。环氧基的反应活性高容易发生开环反应,在一定条件下,含活性氢的化合物可以使其开环,在三乙胺的作用下,环氧基可能发生催化开环反应^[7-8]。FT-IR 分析表明:环氧树脂 E-44 中的环氧基全部参与了反应,生成了环氧改性水性硝化纤维。

(上接第 41 页)

- [6] Shan Jiahui, Liu Xiaolin, Sun Linbing, *et al.* Cu-Ce Bimetal ion-exchanged Y zeolites for selective adsorption of thiophenic sulfur[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22: 3955 - 3959.
- [7] Lemos F, Lopes J M, Ram a-Ribeiro F, *et al.* Influence of cerium on the catalytic properties of ZSM-20 zeolite in the cracking of *n*-heptane; comparison with rare earth Y zeolites[J]. *Applied Catalysis*, 1989, 49(1): 175 - 181.
- [8] Puente De La G, Sedran U. Conversion of methylcyclopentane on rare earth exchanged Y zeolite FCC catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 144(1/2): 147 - 158.
- [9] 居沈贵, 刘晓勤, 马正飞, 等. 稀土元素对 CO 配合吸附剂结构

及性能的影响[J]. *天然气化工*, 2000, 25(2): 22 - 25.

- [10] 廖慧明, 居沈贵. 稀土元素对 Cu⁺-13X 分子筛吸附 2,5-二甲基噻吩和苯并噻吩的影响[J]. *石油化工*, 2011, 40(2): 207 - 211.
- [11] 王长泰, 林诚. 固定床透过曲线的预测[J]. *化工学报*, 1986, 37(2): 183 - 192.
- [12] Kennedy L J, Vijaya J J, Sekaran G, *et al.* Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of *m*-cresol onto micro- and mesoporous carbon[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 149: 134 - 143.
- [13] Hernandez-Maldonado A J, Yang F H, Qi G S, *et al.* Desulfurization of transportation fuels by π -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2005, 56: 111 - 126. ■