

金属离子改性分子筛的制备及其 吸附羰基硫性能研究

穆新伟

湖北民族大学化学与环境工程学院, 湖北 恩施

收稿日期: 2022年3月18日; 录用日期: 2022年4月6日; 发布日期: 2022年4月15日

摘要

羰基硫(COS)由于浓度较低难以脱除, 所以想要降低工业废气中的总硫含量, 寻找一种脱除低浓度的羰基硫的吸附剂就成为了关键。本文通过离子交换的方法将五种金属离子负载到微孔NaY分子筛上, 并且通过COS吸附测试结果表明, 所制备的CuY和CeY分子筛相比其他金属分子筛具有更高的COS吸附量, 穿透吸附量较NaY分子筛的2.88倍。并且CuY分子筛COS穿透吸附量循环5次仍可以达到新鲜CuY分子筛的70%。在200℃时吸附COS, 此时的CuY分子筛穿透吸附量为NaY的5.99倍。说明金属离子改性分子筛可以增强COS吸附量, 具有较大的应用潜力。

关键词

羰基硫, 分子筛, 吸附剂, 金属离子改性

Preparation of Metal Ion Modified Molecular Sieve and Its Adsorption Performance of Carbonyl Sulfide

Xinwei Mu

School of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei Minzu University, Enshi Hubei

Received: Mar. 18th, 2022; accepted: Apr. 6th, 2022; published: Apr. 15th, 2022

Abstract

Carbonyl sulfide (COS) is difficult to remove due to its low concentration. Therefore, in order to reduce the total sulfur content in industrial waste gas, it is critical to find an adsorbent for the re-

removal of low-concentration carbonyl sulfide. In this paper, five kinds of metal ions were loaded on the microporous NaY molecular sieve by ion exchange method, and the results of COS adsorption test showed that the prepared CuY and CeY molecular sieves had higher COS adsorption capacity than other metal molecular sieves. The permeable adsorption capacity is 2.88 times higher than that of the NaY molecular sieve. And CuY molecular sieve COS breakthrough adsorption capacity can still reach 70% of fresh CuY molecular sieve after 5 cycles. At 200°C, COS was adsorbed, and the penetration adsorption capacity of CuY molecular sieve at this time was 5.99 times that of NaY. It shows that the metal ion modified molecular sieve can enhance the adsorption capacity of COS and has great application potential.

Keywords

Carbonyl Sulfide, Molecular Sieve, Adsorbent, Metal Ion-Modified

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

过去的几十年中, 研究者们不断发现和改善分子筛的制备方法, 想要通过调节孔径、比表面积和粒径等参数, 增强其吸附活性和催化活性, 但考虑到一些极难吸附和单向选择性催化等问题[1] [2], 例如工业方面较难去除的 COS、CS₂ 等, 其自身的毒害性和残留依附性是目前最大的难关。分子筛的比表面积和孔容较大且内部的微孔和介孔交叉存在, 但孔径较为规整且不会发生改变, 所以对进入孔径内部的分子是物理吸附, 只要是分子直径匹配就可以被吸附, 但在工业废气中, 由于 COS 等有机硫残留量小、混合气种类多、下游催化剂中毒和脱除环境复杂等问题, 仅仅想要依靠分子筛孔道内部的限域效应是远远不够的, 想要能够准确和快速吸附目标分子, 必须增大选择性和吸附量。

面对工业难题有机硫中的 COS 气体, 常用的吸附材料和催化材料还不能有效的去除, 目前市场使用的脱硫剂大多为金属氧化物来提高对有机硫的选择性去除, 但是此类吸附剂对 S 极易失活成为一次性消耗品, 之后又提出了将金属氧化物负载到载体孔道中[3], 但是由于大多吸附剂成本高、制备复杂、重复利用率低、脱除率和脱除精度低。所以综合考虑下, 结合分子筛的孔道和金属离子对脱除有机硫的高选择性, 在分子筛吸附剂的基础上引入金属离子, 使 COS 与金属离子配合, 不仅符合分子筛脱硫机理的 S-M 理论, 还可以通过金属离子掺杂到分子筛骨架从而改变分子筛骨架中孔径的大小, 起到孔径与吸附目标分子直径相匹配, 从而增强有机硫脱除效果。这种方法不仅可以大大增加对 COS 气体的吸附量, 还可以通过简单的热空气吹扫就可以实现循环再生[4] [5], 对于工业 COS 脱除有巨大的潜力。

因此, 本章实验选择低成本的五种金属离子进行改性, 由于浸渍法会导致硝酸盐去除不彻底, 后期煅烧会产生大量金属氧化物, 所以采用常见的离子交换法引入金属离子。根据不同的工业脱除环境, 还探讨了高温吸附 COS 和循环再生性能, 为今后工业化吸附 COS 提供参考。

2. 实验部分

2.1. 实验药品和试剂

硅溶胶(30% SiO₂, 山东银丰纳米材料公司)、NaAlO₂ (A.R., 天津市大茂化学试剂厂)、NaOH (A.R., 阿拉丁化学试剂公司)、Zn(NO₃)₂ (A.R., 阿拉丁化学试剂公司)、Co(NO₃)₂ (A.R., 阿拉丁化学试剂公司)、

Ni(NO₃)₂ (A.R., 阿拉丁化学试剂公司)、Ce(NO₃)₃ (A.R., 阿拉丁化学试剂公司)、Cu(NO₃)₂ (A.R., 阿拉丁化学试剂公司)、COS (2000 ppm, 济宁特气)、N₂ (99.99%, 武汉双龙气体有限公司)。

2.2. 实验仪器

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S, 上海凌科实业公司)、循环水真空泵(SHZ-D, 郑州探索者公司)、电子天平(BS124S, 赛多斯科学仪器有限公司)、聚四氟水热反应釜(KH-100, 上海一凯仪器设备有限公司)、马弗炉(SX-GO2123, 天津市中环实验室电炉公司)、鼓风干燥箱(GZX-9146MBE)、玛瑙研钵(桂林市贝尔公司)、粉末压片机(PC-15, 天津市诺雷信达科技有限公司)、过筛网(40~60目, 上海晖创化学仪器有限公司)、质量流量计和固定床(北京七星华创流量计有限公司)、福立气相色谱仪(GC9790Plus, 福立仪器公司)、空气发生器(GC-K3302, 北京中惠普分析技术研究所)、高纯氢气发生器(QPH-1L, 上海全浦科学仪器有限公司)、傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ALPHA, 德国 Bruker)、氮物理吸附仪(ASAP 2460, 美国 Micromeritics)、X射线光电子能谱(Thermo ESCALAB 250XI, 美国 ThermoFischer)、X射线衍射仪(SmartLab SE, 日本株式会社理学)、X射线荧光分析仪(EDX-8000, 日本岛津)。

2.3. 微孔 NaY 分子筛

微孔 NaY 分子筛制备方法与文献[6] [7]类似, 将原料 NaOH、NaAlO₂、去离子水和硅溶胶(30%的 SiO₂), 按照以下组成为 4 NaO₂: 1 Al₂O₃: 10 SiO₂: 180 H₂O 制备, 详细步骤如下: 称取 NaOH 溶于去离子水中并持续搅拌, 然后缓慢加入偏铝酸钠继续搅拌 2 h 得到透明的碱铝溶液, 在 100 mL 聚四氟乙烯的内衬中加入硅溶胶, 然后往装有硅溶胶的聚四氟乙烯内衬中缓慢滴加碱铝溶液, 体系不搅拌且密封放置 120 h 进行陈化。陈化阶段完成后将装有体系的聚四氟乙烯内衬放入高压反应釜后并置于烘箱 100℃加热, 并保持 48 h 进行晶化。晶化阶段完成待体系冷却至室温后将内衬取出, 使用去离子水将减压抽滤后的产品反复清洗至中性, 然后在 100℃烘箱中过夜干燥除水, 将干燥后的产品在 550℃, 升温速率为 1℃·min⁻¹, 的马弗炉中煅烧 6 h, 然后研磨得到白色 NaY 分子筛粉体, 最后进行压片筛分 40~60 目待测试备用。

2.4. 金属离子改性 NaY 分子筛

本次实验研究五种不同金属改性对于 COS 吸附性能研究, 具体改性方法类似文献[8], 具体方法如下: 将第三章中所制备的 NaY 分子筛分别称取 2.0 g 放入五个 100 mL 长颈烧瓶, 再分别配制五个浓度为 0.1 M 不同硝酸盐溶液(Zn(NO₃)₂、Co(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂、Ce(NO₃)₃、Cu(NO₃)₂)分别倒入带有合适大小磁子的五个长颈烧瓶并标记, 固液比为 1: 10, 再分别将五个长颈烧瓶放入集热恒温水浴锅设定温度 50℃搅拌 24 h 进行离子交换, 之后将减压抽滤后的产品用去离子水反复清洗后过夜真空干燥 50℃除水, 然后将干燥后的产品放入 550℃, 升温速率为 1℃·min⁻¹的马弗炉中煅烧 6 h, 之后研磨得到 ZnY、CoY、NiY、CeY、CuY 分子筛粉末, 最后分别进行压片筛分 40~60 目待测试备用。

3. 吸附剂的表征测试

图 1 为微孔 ZnY、CoY、NiY、CeY、CuY 分子筛 XRD 图谱, 从图中可以看出 ZnY、CoY、NiY、CeY、CuY 分子筛的谱图相类似, 均保持了原本微孔 NaY 分子筛的基本特征峰, 但峰强度发生了明显变化。表明 NaY 分子筛经过离子交换后, 使得五种分子筛在改性时部分破坏了孔道结构, 但却没有改变原本 NaY 分子筛的晶格结构[9], 证明原本制备的微孔 NaY 分子筛笼内晶体结构牢固稳定性高不易被破坏。与 NaY 分子筛比较 ZnY、NiY、CoY、CeY、CuY 虽保持了 NaY 型分子筛的晶格结构, 但由于在进行金属离子替换过程中, 还是会有部分孔道结构被破坏, 引发 NaY 分子筛晶体框架坍塌, 从而使得衍射峰强度有明显下降。

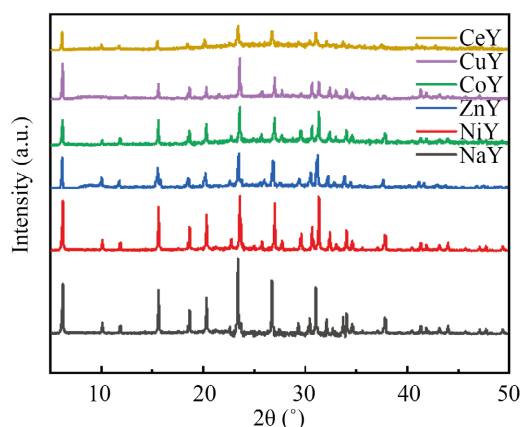
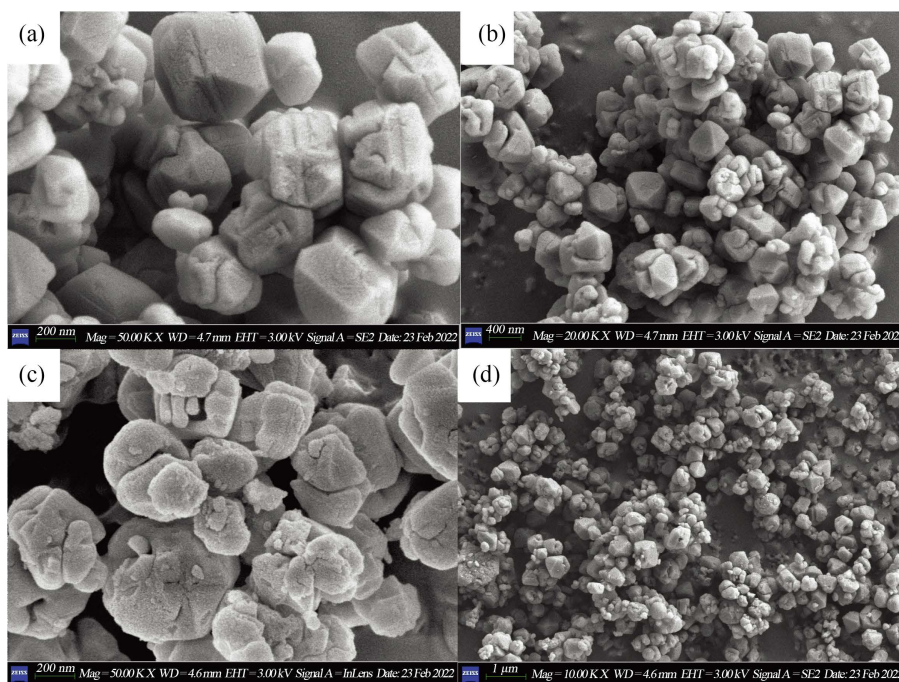


Figure 1. XRD patterns of NaY molecular sieves modified with different metals

图 1. 不同金属改性后的 NaY 分子筛 XRD 谱图

图 2(a)高倍率 200 nm 和(b)低倍率 400 nm 是 NaY 分子筛的 SEM 图,可以清晰的看出 NaY 分子筛平均粒径在 200~500 nm 左右,颗粒饱满显现晶体立方结构,棱角分明且结晶度高,为标准的 NaY 型分子筛晶体结构[10],同时由于高温煅烧后,NaY 分子筛出现明显团聚现象,并且各个粒径之间也会出现大量堆积孔,使得小颗粒占据填满以此增大其比表面积和被吸附物接触有效面积。图 2 是 CuY 分子筛高倍率 200 nm (c)、低倍率 1 μm (d)和 CeY 分子筛高倍率 200 nm (e)、低倍率 1 μm (f)的 SEM 图,图中可以看出,经过 Cu 和 Ce 元素离子交换后的分子筛呈现出接近未改性 NaY 分子筛较清晰的晶体形态,而且晶体颗粒与颗粒之间界限分明,改性后的晶体颗粒尺寸几乎保持原本 NaY 分子筛尺寸大小,进一步证明原本制备的 NaY 分子筛晶体结构稳定不易被破坏,但是改性后较未改性的 NaY 分子筛吸附剂样品表面略微粗糙,这是由于金属离子在替换和高温煅烧过程中,引起了 NaY 分子筛笼内部局部晶格塌陷导致了 NaY 分子筛吸附剂有一定破损现象,从而引起相对结晶度的降低[11]。



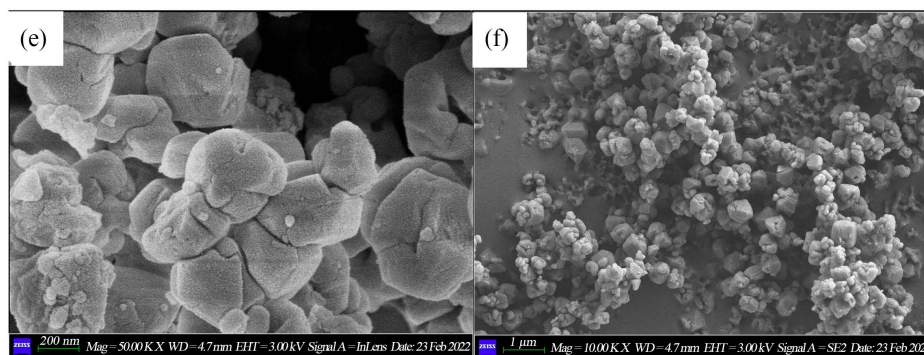


Figure 2. SEM images of NaY molecular sieve with high magnification of 200 nm (a) and low magnification of 400 nm (b), CuY molecular sieve with high magnification of 200 nm (c) and low magnification of 1 μm (d) and CeY molecular sieve with high magnification of 200 nm (e) and low magnification of 1 μm (f)

图 2. NaY 分子筛高倍率 200 nm (a)、低倍率 400 nm (b)、CuY 分子筛高倍率 200 nm (c)、低倍率 1 μm (d) 和 CeY 分子筛高倍率 200 nm (e)、低倍率 1 μm (f) 的 SEM 图

图 3 为 ZnY、CoY、NiY、CeY、CuY 分子筛的 N_2 吸脱附谱图，表 1 为五种离子交换改性分子筛性能参数。与 NaY 分子筛相比，离子交换后的 ZnY、CoY、NiY、CeY、CuY 分子筛吸附剂，其比表面积和孔容均有一定程度的降低，其中 CeY 分子筛最为明显，由原来的 BET 比表面积 $656 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降到了 $557 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，微表面积从 $603.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 降到了 $500.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，微孔空隙体积从 $0.31 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 降到了 $0.25 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，并且经过离子交换还产生明显的脱铝现象，这可能是由于 Zn、Co、Ni、Ce、Cu 离子的掺杂不仅堵塞了部分 NaY 分子筛的空腔和孔道，而且在高温煅烧还造成了晶格塌陷[12]。

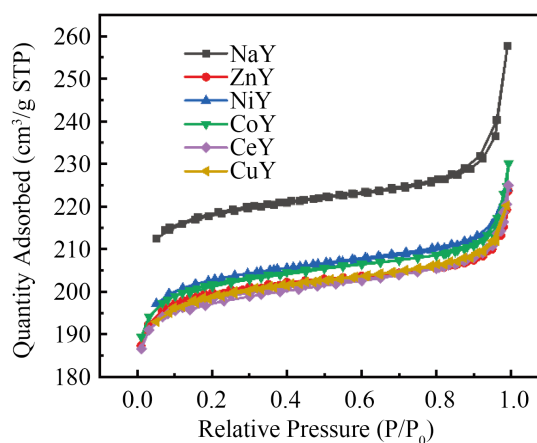


Figure 3. Nitrogen adsorption and desorption of NaY molecular sieves modified with different metals

图 3. 不同金属改性后的 NaY 分子筛氮气吸脱附图

Table 1. Performance parameters of NaY, ZnY, CoY, NiY, CeY, CuY molecular sieves

表 1. NaY、ZnY、CoY、NiY、CeY、CuY 分子筛性能参数

Sample	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Micro}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{p}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Si/Al
NaY	656	603.7	0.31	2.96
ZnY	634	579.5	0.28	2.82
NiY	626	569.2	0.29	2.82

Continued

CoY	641	581.3	0.28	2.69
CeY	557	500.2	0.25	2.63
CuY	603	549.3	0.28	2.79

为了对 CuY 和 CeY 分子筛吸附剂的表面 Cu 元素和 Ce 元素作进一步了解。如图 4(a)所示, CuY 分子筛吸附剂的 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2} 结合能谱分别位于 932.1 eV 和 951.9 eV, 同时在 940~945 eV 范围内有卫星伴峰出现, 说明 CuY 分子筛吸附剂表面 Cu 元素存在形式为 Cu²⁺ [13] [14]。图 4(b)为 CeY 的 Ce 3d 轨道谱图。图中可以看出在 883.2 eV 和 904.3 eV 处有两种结合能分别对应的是 Ce 3d_{5/2} 和 Ce 3d_{3/2} 的结合能, 而且这两种结合能都只属于 Ce⁴⁺, 说明 Ce⁴⁺才是 Ce 元素在 CeY 分子筛吸附剂中的主要分散形式, 同时高温煅烧后 CeY 分子筛吸附剂的颜色明显变成了黄色, 进一步说明 Ce 元素在 CeY 分子筛吸附剂表面存在形式是 Ce⁴⁺而不是 Ce³⁺, 进一步证明了三价 Ce 离子在空气气氛下被高温氧化成了四价, 这一结论与 Li 等人的研究结果一致[15]。表 2 为 CuY 和 CeY 分子筛吸附剂的表面元素含量, 可以看出, NaY 分子筛经过离子交换后 Ce 元素含量比 Cu 大, 说明离子交换上去的金属离子量越大, NaY 表面结构缺陷会增大, 结晶度会下降, 同时由于 Cu 和 Ce 元素的离子交换使得 NaY 分子筛吸附剂出现了脱铝现象, 这与 XRF 等表征结果一致。

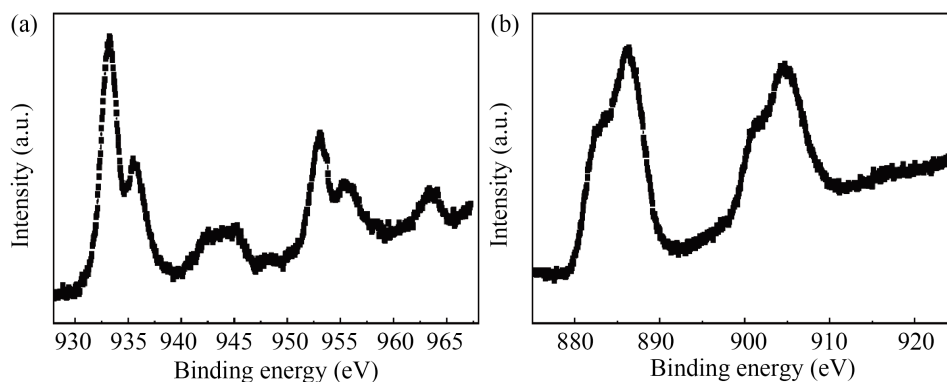


Figure 4. XPS spectra of CuY and CeY molecular sieves (a) Cu 2P and (b) Ce 3d
图 4. CuY 和 CeY 分子筛的 XPS 谱图 (a) Cu 2P 和(b) Ce 3d

Table 2. Surface element content of adsorbents

表 2. 吸附剂的表面元素含量

Sample	Cu (%)	Ce (%)	Si (%)	Al (%)
CuY	3.41	/	36.31	26.09
CeY	/	4.21	31.16	17.85

图 5(a)为五种金属离子改性后的傅里叶红外光谱图。表明改性后 ZnY、CoY、NiY、CeY、CuY 分子筛与原始 NaY 分子筛的红外特征峰基本不变, 说明离子交换的方法改性 NaY 分子筛效果较为理想, 不会引入残留硝酸盐煅烧成为金属氧化物残留在分子筛表面和孔道。图 5(b)为 CuY 分子筛吸附 COS 前后的红外光谱图, 图中可以识别出主红外波段[16] [17], 在 3452 cm⁻¹ 处对应水分子吸收峰, 2983 cm⁻¹ 处的吸收峰来源于伸缩振动 C-H 键, 1625 cm⁻¹ 附近的峰是由 C=O 的伸缩振动引起的, 1068 cm⁻¹ 附近的峰是 Si-O 的反对称伸缩振动峰, 820 cm⁻¹ 附近的峰是 Si-O 堆叠伸缩振动峰, 这说明脱硫剂表面存在多种含氧

官能团。没有明显的 COS 吸附峰表明 COS 被 NaY 分子筛吸附属于纯物理过程，并没有产生新的化学键和官能团。

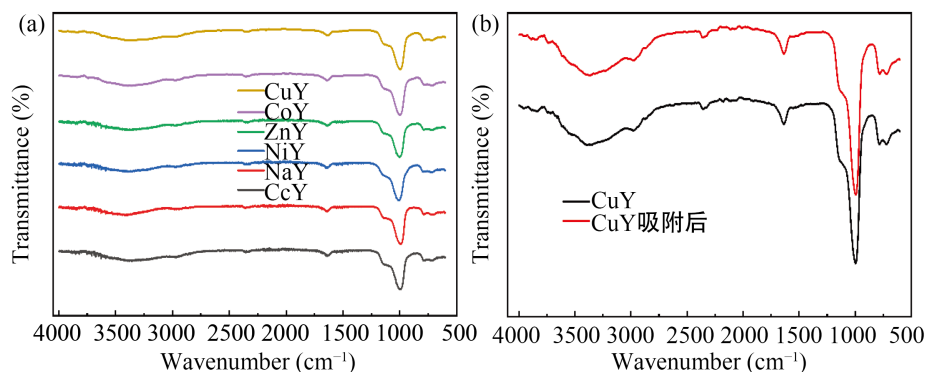


Figure 5. Nitrogen adsorption and desorption of NaY molecular sieves modified with different metals (a) and (b) FT-IR comparison diagrams of Cu²⁺ modified NaY molecular sieves before and after adsorption of COS

图 5. 不同金属改性后的 NaY 分子筛氮气吸脱附图(a)和(b) Cu²⁺改性 NaY 分子筛吸附 COS 前后傅里叶红外对比图

4. COS 吸附性能研究

4.1. 不同金属离子的影响

为了探究不同金属离子改性的 NaY 分子筛对于 COS 吸附的优越性，进行分子筛吸附 COS 实验，实验条件如下：吸附剂质量为 1.0 g，吸附温度为 25℃，COS 气体设定 500 ppm，COS 气体通入空速为 600 mL·h⁻¹·g⁻¹。COS 测试结果如图 6 所示，金属离子改性后的分子筛吸附剂在脱除 COS 过程中均有明显提高，其中 CeY 与 CuY 分子筛吸附 COS 效果提升最高，说明 NaY 分子筛骨架上的金属替换后，会使得金属与 COS 中的 S 元素更加敏感，从而增加了吸附剂对于 COS 的有效吸附。CoY、ZnY、NiY 分子筛的穿透吸附量分别为 1.47 mg·g⁻¹、1.74 mg·g⁻¹、2.08 mg·g⁻¹，而 CeY 和 CuY 分子筛的穿透吸附量达到了 3.18 mg·g⁻¹ 和 2.98 mg·g⁻¹，是 NaY 分子筛穿透吸附量的 2.88 倍左右，证明金属离子 Ce⁴⁺和 Cu²⁺对于 COS 气体吸附具有促进作用。

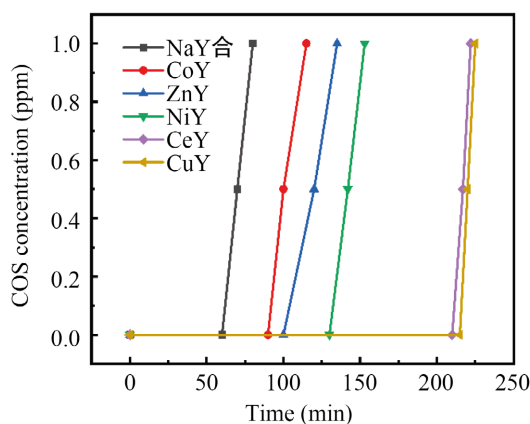


Figure 6. Test chart of adsorption COS performance of molecular sieve after modification with different metals

图 6. 不同金属改性后分子筛吸附 COS 性能测试图

4.2. 循环再生次数

CuY 和 CeY 分子筛循环再生方法是将测试完成后的 CuY 和 CeY 进行回收到坩埚后,再放入马弗炉中 550℃煅烧 6 h,升温速率为 1℃·min⁻¹。图 7 为 10 次 CuY 和 CeY 分子筛循环再生性能图,虽然新鲜的 CeY 比 CuY 分子筛的穿透吸附量大,但 CuY 分子筛 COS 穿透吸附量循环 5 次为 2.10 mg·g⁻¹可以达到新鲜 CuY 分子筛的 70%,循环 10 次为 1.63 mg·g⁻¹可以达到新鲜 CuY 分子筛的 55%,而 CeY 分子筛 COS 穿透吸附量循环 5 次为 1.30 mg·g⁻¹可以达到新鲜 CeY 分子筛的 41%,循环 10 次为 0.80 mg·g⁻¹只能达到新鲜 CeY 分子筛的 25%。表明 CuY 分子筛在同等条件下比 CeY 分子筛稳定性和耐高温性更高,并且脱离 COS 性能更好。

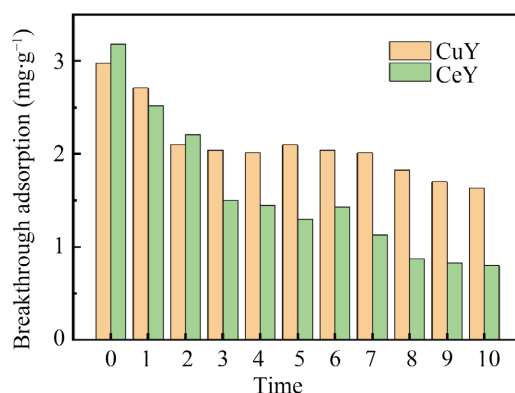


Figure 7 Circular regeneration performance diagram of CuY and CeY molecular sieve adsorption COS

图 7. CuY 和 CeY 分子筛吸附 COS 循环再生性能图

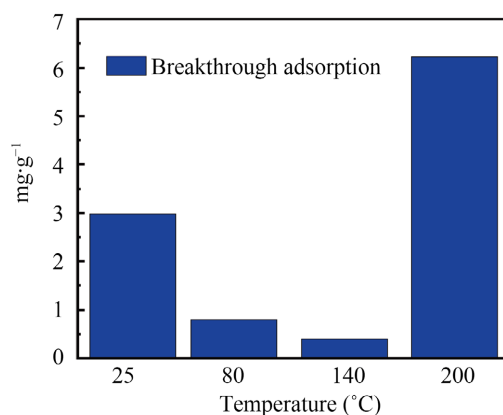


Figure 8. Performance diagram of CuY molecular sieve adsorption COS at different adsorption temperatures

图 8. 不同吸附温度下 CuY 分子筛吸附 COS 性能图

4.3. 吸附温度的影响

由图 7 已知 CuY 分子筛比 CeY 分子筛更耐高温,稳定性也更好,所以选择 CuY 分子筛进行高温吸附 COS 测试。图 8 为高温吸附 COS 测试性能图,在 25℃时 CuY 吸附效果较好为 2.98 mg·g⁻¹,但随着吸附温度升高至 80℃,穿透吸附量下降到 0.8 mg·g⁻¹,当温度继续升高至 140℃时,穿透吸附量继续下降到 0.4 mg·g⁻¹,猜测是由于温度升高,COS 气体运动加快,进入分子筛孔道停留时间较少,分子筛内部 Cu²⁺

没有达到激发态导致 S-M 配合物不牢固使得吸附效果下降, 从而导致穿透吸附量降低。但继续升高温度至 200 °C 时, 穿透吸附量增加到 6.23 mg·g⁻¹, 分子筛内部 Cu²⁺ 达到激发态加强 S-M 配合物形成加强吸附效果, 从而导致穿透吸附量升高。

5. 总结与展望

由于羰基硫等低浓度不易脱除的有机硫气体, 不仅对下游催化剂中毒和仪器设备损坏, 还会引发酸雨造成对环境及人类健康的危害, 由此成为了工业难题, 从而抑制了工业的持续发展和后续处理, 所以寻求脱除 COS 的解决方法非常急迫。分子筛自身具备多孔道空腔特性, 并且还具备大量可以用于气体吸附。通过金属改性后, COS 吸附量有明显提升, 并且 CuY 吸附剂在 5 次循环再生后, 仍可达到新鲜的 70%, 更是在 200 °C 下的穿透吸附量为 NaY 的 5.99 倍, 为今后复合分子筛的研究和羰基硫脱除提供依据与参考。

基金项目

湖北省教育厅重点项目(No. D20191903)。

参考文献

- [1] Zhang, Q., Chen, G., Wang, Y., *et al.* (2018) High-Quality Single-Crystalline MFI-Type Nanozeolites: A Facile Synthetic Strategy and MTP Catalytic Studies. *Chemistry of Materials*, **30**, 2750-2758. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00527>
- [2] 王煜瑶, 张强, 于吉红. 多级孔 NaX 分子筛的合成及 CO₂ 吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2020, 41(4): 616-622.
- [3] Liu, B.S., Wan, Z.Y., Zhan, Y.P., *et al.* (2012) Desulfurization of Hot Coal Gas over High-Surface-Area LaMeO_x/MCM-41 Sorbents. *Fuel*, **98**, 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.03.048>
- [4] 陈乐, 张致慧, 陈群, 等. 对二甲苯/间二甲苯在 KX 和 CaX 上的吸附平衡和动态吸附性能[J]. 化工进展, 2012, 31(10): 2167-2171+2182.
- [5] 李明霞, 何秋平, 乔世杰. 高交换度 BaX 分子筛的制备及其吸附分离对二甲苯性能的研究[J]. 上海化工, 2014, 39(10): 11-14.
- [6] Karami, D. and Rohani, S. (2009) A Novel Approach for the Synthesis of Zeolite Y. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **48**, 4837-4843. <https://doi.org/10.1021/ie801338u>
- [7] Le, T., Wang, Q., Pan, B., *et al.* (2019) Process Regulation of Microwave Intensified Synthesis of Y-Type Zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **284**, 476-485. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.029>
- [8] 范明辉, 任博, 白诗扬, 等. 低硅/铝比 X 型分子筛(Li, Ca)-LSX 的制备及其 N₂ 吸附性能[J]. 石油学报, 2014, 30(1): 121-125.
- [9] Wang, J., Xu, F., Xie, W.J., *et al.* (2009) The Enhanced Adsorption of Dibenzothiophene onto Cerium/Nickel-Exchanged Zeolite Y. *Journal of Hazardous Materials*, **163**, 538-543. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.027>
- [10] Tang, T., Zhang, L., Dong, H., *et al.* (2017) Organic Template-Free Synthesis of Zeolite Y Nanoparticle Assemblies and Their Application in the Catalysis of the Ritter Reaction. *RSC Advances*, **7**, 7711-7717. <https://doi.org/10.1039/C6RA27129D>
- [11] 周林, 彭安忠, 居沈贵. 过渡金属离子改性 Na-13X 分子筛对噻吩类硫化物的吸附性能与机理[J]. 高校化学工程学报, 2015(1): 214-219.
- [12] Romero, M.D., Ovejero, G., Uguina, M.A., *et al.* (2007) Fast Tailoring of the Acid-Base Properties in the NaX Zeolite by Cesium-Exchange under Microwave Heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, **98**, 317-322. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.09.024>
- [13] Li, X., Zhang, X. and Lei, L. (2009) Preparation of Cu-NaY Zeolites with Microwave Irradiation and Their Application for Removing Thiophene from Model Fuel. *Separation and Purification Technology*, **64**, 326-331. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.10.016>
- [14] Richter, M., Fait, M.J.G., Eckelt, R., *et al.* (2007) Gas-Phase Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate on Chloride-Free Cu-Precipitated Zeolite Y at Normal Pressure. *Journal of Catalysis*, **245**, 11-24.

<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.009>

- [15] Li, J., Zeng, P., Zhao, L., *et al.* (2015) Tuning of Acidity in CeY Catalytic Cracking Catalysts by Controlling the Migration of Ce in the Ion Exchange Step through Valence Changes. *Journal of Catalysis*, **329**, 441-448. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.06.012>
- [16] Liu, D., Zhou, W. and Wu, J. (2016) CeO₂-MnO_x/ZSM-5 Sorbents for H₂S Removal at High Temperature. *Chemical Engineering Journal*, **284**, 862-871. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.028>
- [17] Salehnia, S., Barikbin, B. and Dorri, H. (2016) The Efficiency of Magnetic Carbon Activated by Iron Oxide Nanoparticles in Removing of Cu (II) from Aqueous Solutions. *Journal of Birjand University of Medical Sciences*, **23**, 44-55.