

锰酸镧钙钛矿型脱硫剂的制备及其性能评价

周伟国¹, 刘东京¹, 吴江²

(1. 同济大学 机械与能源工程学院, 上海 200092; 2. 上海电力学院 能源与机械工程学院, 上海 200090)

摘要: 以分子筛为载体, 硝酸镧和硝酸锰为主要原料, 通过溶胶-凝胶法制备了锰酸镧钙钛矿型高温脱硫剂, 通过氮气吸/脱附、X射线衍射、扫描电镜对硫化前后的结构、物相和微观结构进行表征, 并基于表征结果探究脱硫机理。在固定床反应器中考察了反应温度、空速、进口硫化氢浓度、载体对脱硫性能的影响。结果表明, 在 500~700 °C 温度范围内, 锰酸镧均具有较高的脱硫精度及穿透硫容, 最佳反应温度为 600 °C; 空速及进口硫化氢浓度越大, 脱硫剂越容易穿透, 穿透硫容越低; 与三氧化二铝及纳米二氧化硅载体相比, 分子筛负载锰酸镧钙钛矿型脱硫剂穿透硫容更大, 脱硫精度更高。

关键词: 锰酸镧; 钙钛矿; 分子筛; 脱硫; 稀土

中图分类号: TQ546.5

文献标志码: A

Preparation and Performance of Lanthanum Manganate Perovskite Desulfurizer

ZHOU Weiguo¹, LIU Dongjing¹, WU Jiang²

(1. School of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. College of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China)

Abstract: Perovskite lanthanum manganate high-temperature desulfurizer was prepared using lanthanum nitrate, manganese nitrate, and zeolite as the support via citric acid method. The fabrication, phase, and microstructure of as-prepared adsorbents were characterized by the nitrogen adsorption/desorption, X-ray diffraction, and scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrum techniques, respectively. The desulphurization mechanism was investigated based on the characterization results. The effects of reaction temperature, space velocity, inlet hydrogen sulfide content, and the support on desulphurization performance were studied. The results show that the desulfurizer has a high breakthrough sulfur capacity and exhibits a high degree of purification in the temperature range of 500 to 700 °C, and the optimal reaction temperature is 600

°C. As the space velocity and inlet hydrogen sulfide content increase, the breakthrough sulfur capacity and breakthrough time decrease. Compared to aluminium oxide and nano-silica, zeolite supported perovskite lanthanum manganate desulfurizer has a larger breakthrough sulfur capacity and a higher desulfurization precision.

Key words: lanthanum manganate; perovskite; zeolite; desulphurization; rare earth

整体煤气化联合循环发电技术具有良好的环境友好性、经济性及高效性, 在此发电系统中, 煤气化产生的粗煤气一般含有大量的硫化氢(0.1%~1.5%), 其进入燃气轮机内, 会腐蚀叶片、降低燃气轮机寿命^[1-3]。传统的湿法煤气脱硫技术, 是先将高温煤气(800~900 °C)冷却, 用有机或无机溶液吸收脱除硫化氢, 再将煤气重新加热, 这种方法在换热过程中会造成很大的能量损失。而采用干法脱硫则可省去溶剂吸收所需的冷却与再加热步骤, 既可提高热效率又能简化净化设备^[4-5]。过去几十年, 国内外许多学者对高温干法脱硫剂进行了很多研究, 其中研究较多的有氧化铁^[6]、氧化铜^[7]、氧化锌^[8]、氧化锰^[9]等单一金属氧化物, 以及铁酸锌^[10]、钛酸锌^[11]等复合金属氧化物。纯金属氧化物或复合金属氧化物虽然具有较好的脱硫效果, 但它们普遍存在易粉化、易烧结、再生性差、成本高等问题^[12-13]。

近年来, 国内外学者通过将金属氧化物负载于介孔材料上, 制备了具有较高比表面积、较大孔径及孔容的新型负载型高温脱硫剂, 实验结果表明, 其具有很高的脱硫精度、很大的穿透硫容和稳定的再生循环性能^[14-16]。钙钛矿型氧化物由于其良好的结构稳定性、优异的化学物理及电磁特性, 近年来引起了人们的广泛关注^[17-18]。另外, 分子筛(ZSM-5)具有特

收稿日期: 2015-03-06

基金项目: 上海市科学技术委员会科研攻关项目(15dz1200703, 12dz1201702)

第一作者: 周伟国(1961—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为能源高效利用。E-mail: tjweiguo@tongji.edu.cn

通讯作者: 吴江(1974—), 男, 教授, 工学博士, 主要研究方向为燃烧污染物控制。E-mail: wujiang207@163.com

殊的Z字型孔道结构及较大的比表面积,极好的热稳定性、酸稳定性,并具有良好的疏水性、水蒸汽稳定性,在石油化工领域,已被广泛用作催化剂或催化剂载体^[19-20].本文以溶胶-凝胶法制备了ZSM-5负载锰酸镧(LaMnO₃)钙钛矿型高温煤气脱硫剂(LaMnO₃/ZSM-5),通过氮气吸/脱附、X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及X射线能量分散谱仪(EDX)对反应前后脱硫剂的织构、物相、表面微观结构以及元素相对含量进行表征分析,并考察反应温度、空速、进口硫化氢浓度、载体对其脱硫性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

微米型ZSM-5分子筛,南开大学催化剂厂;硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸锰(Mn(NO₃)₂·4H₂O)、柠檬酸(C₆H₈O₇·H₂O)、硝酸(HNO₃),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司.

1.2 脱硫剂制备

按摩尔比1:1称取硝酸镧及硝酸锰,溶解于去离子水中,并滴入3~4滴稀硝酸,然后加入柠檬酸(其摩尔量是金属阳离子物质的量的1.5倍)作为络合剂,充分搅拌溶解后,加入50%质量分数的载体充分搅拌均匀.将混合物在60℃水浴下加热形成均一透明溶胶,再继续在60℃水浴下加热蒸发水分至形成黏稠状凝胶.将所得凝胶在室温下陈化3d后,移入120℃烘箱内干燥12h形成泡沫状物质,置于600℃马弗炉内煅烧6h,得到固体复合氧化物,将其研磨并筛分得到80~100目(筛网孔径为150~180μm)的脱硫剂^[15].

1.3 脱硫剂表征

采用德国Bruker公司的D8 Advance型X射线衍射仪对脱硫剂物相结构进行分析,Cu靶K_{α1}(Ni滤波),管电压40kV,管电流40mA,λ=1.5406nm,扫描范围2θ为10°~80°,扫描步长为0.01°.脱硫剂的氮气吸/脱附等温曲线,以贝士德(北京)仪器科技有限公司的3H-2000PS4型比表面及孔径检测仪进行测试分析,孔径分布采用BJH(Barrett-Joyner-Halenda)方法计算得到.采用荷兰Phillips公司的FEI XL-30 FEG型扫描电子显微镜分析脱硫剂的表面微观结构与形貌.以美国EDAX公司的New XL-30型X射线能量分散谱仪分析脱硫剂的元素种类及相对含量.

1.4 脱硫剂性能评价

固定床反应器为石英玻璃管(内径为10mm),采用管式电阻炉加热.称取0.2g脱硫剂粉末置于反应器恒温区内,上下均填充一定量的石英棉.首先用氮气吹扫反应器约60min,然后在氮气气氛下继续加热升温,当温度上升至指定温度并保持稳定后,通入硫化氢开始脱硫反应.实验过程中每隔5min对出口硫化氢进行采样检测,当出口硫化氢质量浓度大于50mg·m⁻³时,认为样品已经穿透^[15].再生实验在600℃下进行,以5%(体积分数)O₂/N₂作为再生气体.硫化及再生过程中从反应器出来的气体均采用浙江福立分析仪器有限公司的GC9790IIH-2型气相色谱仪进行在线分析.

1.4.1 脱硫精度

吸附剂脱硫精度定义为固定床反应器出口的硫化氢质量浓度,最高脱硫精度表示吸附剂所能达到的最低硫化氢出口质量浓度.

1.4.2 吸附硫容

吸附剂穿透硫容可按下式计算:

$$S_{\text{cap}} = \frac{W_m}{V_m} \cdot \left(\int_0^t (\rho_{\text{in}} - \rho_{\text{out}}) dt \right) \quad (1)$$

式中: S_{cap} 为穿透硫容,μmol·g⁻¹; V_m 为1个标准大气压下25℃时硫化氢的摩尔体积,24.5L·mol⁻¹; W_m 为质量空速,L·h⁻¹·g⁻¹; ρ_{in} 为进口硫化氢质量浓度,mg·m⁻³; ρ_{out} 为出口硫化氢质量浓度,mg·m⁻³; t 为穿透时间,h.

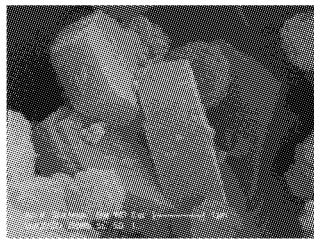
2 结果与讨论

2.1 SEM-EDX分析

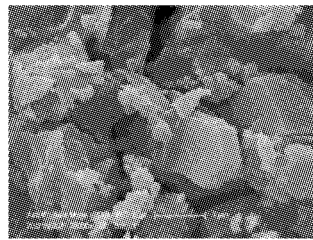
从图1a可以看出,分子筛ZSM-5颗粒为规则长方体形态,颗粒表面光滑且棱角分明^[21],颗粒大小约为1μm,同时也存在少量由小晶粒聚集形成的球形团聚体.从图1b和图1c可以看出,硫化前后样品中均能发现ZSM-5的长方体形颗粒,表明ZSM-5在高温煅烧及硫化反应中依然能保持结构稳定,具有很好的热稳定性.硫化前样品中能看到ZSM-5表面分布着较多活性组分小颗粒,其粒径约为100~500nm,脱硫后活性组分颗粒之间及其与硫化物之间产生黏结,颗粒团聚现象明显.

根据EDX分析结果(表1)可知,ZSM-5的硅铝比(二氧化硅与三氧化二铝摩尔比)为32.88,脱硫前后样品中镧锰原子比例分别为1.20:1和1.03:1,分析结果十分接近化学计量比1:1,脱硫后样品中硫元素摩尔百分含量为13.30%,表明反应过程中生成了

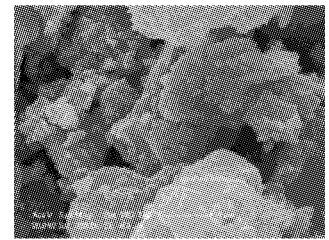
硫化物或单质硫。



a ZSM-5



b 硫化前 LaMnO₃/ZSM-5



c 硫化后 LaMnO₃/ZSM-5

图 1 样品 SEM 图

Fig.1 Images of SEM

表 1 EDX 分析结果

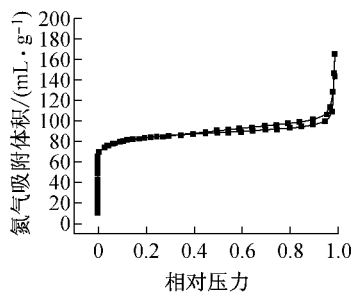
Tab.1 Results of EDX analysis

样品	元素摩尔分数/%					
	O	Si	Al	La	Mn	S
ZSM-5	54.31	43.07	2.62			
硫化前 LaMnO ₃ /ZSM-5	56.32	28.85	1.30	7.37	6.16	
硫化后 LaMnO ₃ /ZSM-5	35.64	30.16	2.01	9.59	9.31	13.30

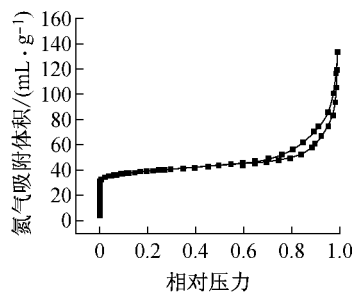
2.2 物理吸附分析

由图 2a 可见,分子筛 ZSM-5 在较低分压下,氮气吸附量急剧增加;在相对压力为 0.2~0.9 区间,吸附量缓慢增加,出现一个吸附平台,这是微孔材料的典型吸附特征;在较高分压下,氮气吸附量突然急剧增加,且出现一个滞后回环,表明 ZSM-5 中存在

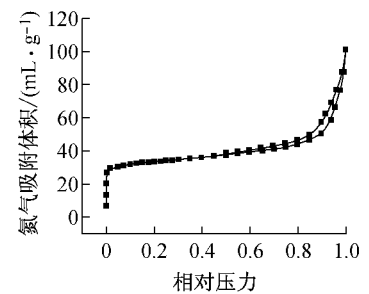
着一定量的介孔结构,具有微孔-介孔复合孔道^[22]. 脱硫前后 LaMnO₃/ZSM-5 的氮气吸/脱附等温曲线与 ZSM-5 基本相同,从表 2 可以看出,ZSM-5 具有较大的比表面积和孔体积,脱硫前样品的比表面积和孔体积相对 ZSM-5 均有明显降低,原因在于活性组分负载到 ZSM-5 上后,较大的活性组分颗粒会覆盖 ZSM-5 表面的微孔结构,从而导致脱硫剂比表面积及孔体积下降. 脱硫后样品的比表面积和孔体积相对脱硫前样品略有下降,原因是在硫化反应中生成的细小硫化物或单质硫颗粒可能沉积于 ZSM-5 内部孔道中.



a ZSM-5



b 硫化前 LaMnO₃/ZSM-5



c 硫化后 LaMnO₃/ZSM-5

图 2 氮气吸/脱附等温曲线

Fig.2 Nitrogen adsorption/desorption isotherm

表 2 样品织构特性

Tab.2 Texture features of sample

样品	比表面积/ (mm ² · g ⁻¹)	总孔体积/ (mm ³ · g ⁻¹)	微孔体积/ (mm ³ · g ⁻¹)	介孔体积/ (mm ³ · g ⁻¹)	平均孔径/ nm
ZSM-5	320	255	108	147	3.19
硫化前 LaMnO ₃ /ZSM-5	149	206	51	155	5.52
硫化后 LaMnO ₃ /ZSM-5	106	156	41	115	5.88

2.3 XRD 分析

由图 3a 可见,ZSM-5 的特征衍射峰,主要位于 $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$ 范围内. 硫化前后样品在衍射角度为 $2\theta=20^\circ\sim 25^\circ$ 范围内均能明显发现 ZSM-5 的特征信

号,表明 ZSM-5 在硫化反应前后结构保持较为完整. 脱硫前样品在衍射角度为 $2\theta=32.4^\circ, 39.9^\circ, 46.6^\circ, 57.9^\circ, 67.9^\circ$ 处出现了 LaMnO₃ [PDF # 54-1275] 的特征峰. 在硫化后样品的衍射图谱中,由于

金属氧化物与硫化氢反应充分,并没有发现铜锰复合氧化物的特征信号.在衍射角度为 $2\theta = 25.7^\circ$, 28.6° , 36.6° , 44.8° , 47.2° , 52.6° , 54.2° 处发现了 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ [PDF # 27-0263] 的特征峰^[21].衍射角度 $2\theta = 29.8^\circ$, 34.3° , 49.4° , 61.0° 处的衍射峰是 $\alpha\text{-MnS}$ [PDF # 65-0891] 的特征信号.另外,在衍射角度 2θ

$= 26.3^\circ$, 29.7° , 34.7° , 45.3° 处也发现了单质 S [PDF # 65-6467] 的特征信号. XRD 结果表明, $\text{LaMnO}_3/\text{ZSM-5}$ 硫化反应产物为 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, MnS 和单质 S, 硫化反应过程按下列方程进行:

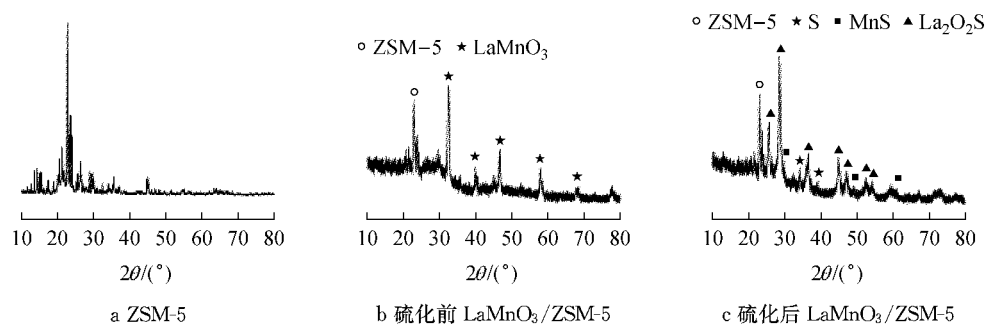
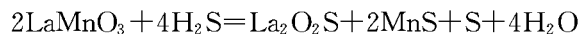


图3 样品 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns

2.4 温度的影响

图4为进口硫化氢体积分数为0.2%、质量空速为 $30\,000\text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,不同温度下 $\text{LaMnO}_3/\text{ZSM-5}$ 的穿透曲线.从图4可见,随着反应温度升高,脱硫剂失活速率逐渐减小,脱硫剂穿透时间先增大后减小. 500°C 时,脱硫剂很快即被穿透,穿透硫容很小,但其失活速率最大. 600°C 时,脱硫剂穿透时间较长,穿透硫容最大,且在穿透期内,硫化氢出口质量浓度均为0,具有很高的脱硫精度. 700°C 时,穿透时间同样很长,穿透硫容也较大,但其脱硫精度略有下降,脱硫反应刚开始后,其出口硫化氢质量浓度就已经大于0,失活速率也较小.基于化学动力学可知,反应温度越高,化学反应速率越大,但硫化反应为放热反应,当反应温度过高时,会抑制硫化反应的进行;另外,反应温度过高会使脱硫剂表面烧结,

对气体扩散不利,从而降低硫化反应速率.综合考虑样品的穿透硫容、脱硫精度及失活速率,最佳硫化温度为 600°C ^[23].

2.5 空速的影响

图5是进口硫化氢浓度为0.2%、硫化温度为 600°C 时,不同空速下 $\text{LaMnO}_3/\text{ZSM-5}$ 的穿透曲线.从图5可以看出,随着空速的减小,脱硫剂的穿透时间逐渐增大,穿透硫容也逐渐增大,但脱硫剂的失活速率基本相同.原因在于空速越小,停留时间越长,越有利于硫化反应的充分进行;反之,空速越大,停留时间越短,尽管气体线速度增加,使脱硫剂与气体间的扩散阻力减小,但硫化氢与脱硫剂的接触时间过短,导致硫化氢气体来不及向脱硫剂表面扩散就被气流带走,不利于硫化反应的充分进行.虽然穿透硫容随空速减小而增大,但空速也不能太小,因为

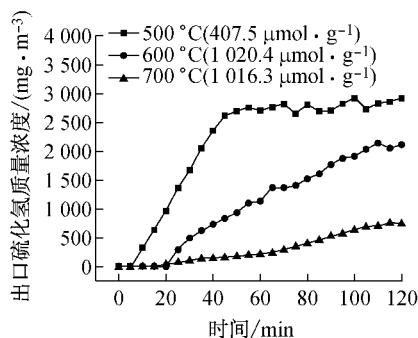


图4 不同温度下脱硫剂的穿透曲线(括号内为穿透硫容)

Fig.4 Breakthrough curves of adsorbents at different temperatures (the data in parentheses are the breakthrough sulfur capacities)

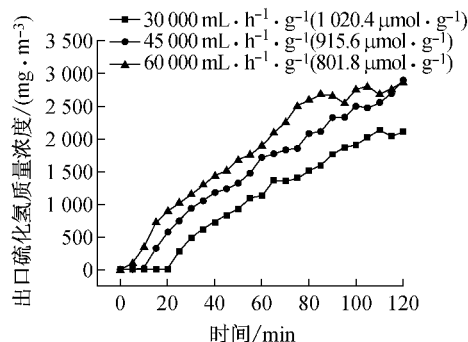


图5 不同空速下脱硫剂的穿透曲线

Fig.5 Breakthrough curves of adsorbents at different space velocities

气体停留时间过长,会导致脱硫剂与气体间的气膜变厚,使硫化反应转为扩散控制,对脱硫剂的实际应用不利^[23]。

2.6 进口硫化氢浓度的影响

图6是质量空速为 $30\,000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 、硫化温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,不同进口硫化氢浓度下 $\text{LaMnO}_3/\text{ZSM-5}$ 的穿透曲线。从图6可以看出,随着进口硫化氢浓度的增大,脱硫剂的穿透硫容呈逐渐减小趋势。当进口硫化氢体积分数小于 0.4% 时,脱硫剂失活速率缓慢增大;当进口硫化氢体积分数从 0.4% 增加到 0.8% 时,脱硫剂失活速率突然急剧增大,在很短时间内出口硫化氢浓度即达到进口浓度。根据化学反应平衡原理可知,反应物浓度增加,有利于反应向右进行,当进口硫化氢浓度增大时,可以快速增大脱硫剂的反应速率,使其失活速率增大。

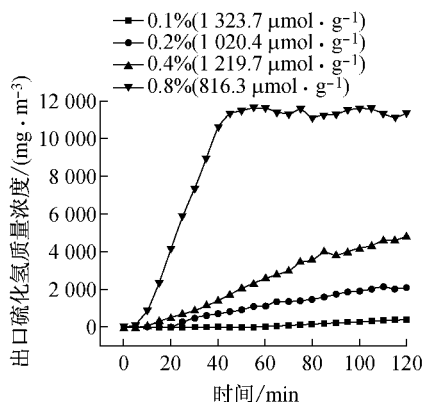


图6 不同进口硫化氢体积分数下脱硫剂的穿透曲线

Fig.6 Breakthrough curves of adsorbents at different inlet H_2S concentrations

2.7 载体的影响

图7是进口硫化氢体积分数为 0.2% 、质量空速为 $30\,000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 及硫化温度为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,不同载体 LaMnO_3 脱硫剂的穿透曲线。从图7可见,载体种类对脱硫剂穿透时间及硫容影响较大,当载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和纳米 SiO_2 时,脱硫剂穿透时间均较短,穿透硫容也很小;当载体为ZSM-5时,脱硫剂穿透时间和穿透硫容均明显增大,原因可能是ZSM-5具有较大的比表面积和孔体积,使脱硫剂活性组分均匀分布在载体外表面及孔道内,减弱了硫化氢气体的内扩散阻力,从而增强了脱硫剂与硫化氢的反应活性。

2.8 循环再生性能

图8是进口硫化氢体积分数为 0.2% 、质量空速为 $30\,000\text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 、硫化及再生温度均为 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{LaMnO}_3/\text{ZSM-5}$ 的五次硫化-再生循环穿透曲

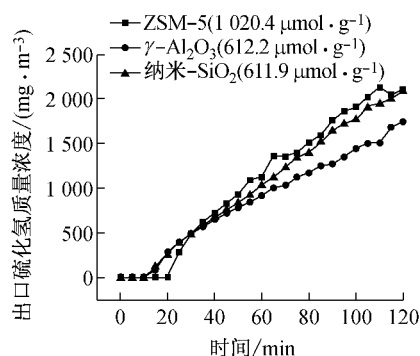


图7 不同载体 LaMnO_3 的穿透曲线

Fig.7 Breakthrough curves of LaMnO_3 loaded onto different supports

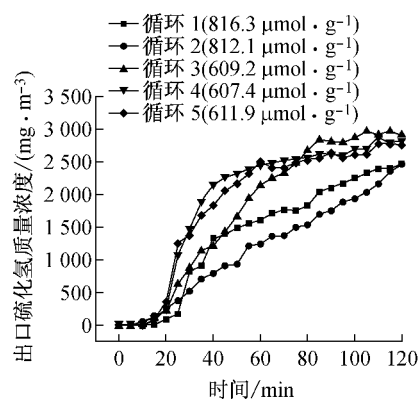


图8 $\text{LaMnO}_3/\text{ZSM-5}$ 五次硫化-再生循环穿透曲线

Fig.8 Breakthrough curves of 5 desulfurization-regeneration cycles over $\text{LaMnO}_3/\text{ZSM-5}$

线。从图8可见,经历第一次再生后,脱硫剂穿透时间降低至 15 min ,穿透硫容略微降低,但在随后的几次硫化-再生循环中,穿透时间和穿透硫容基本相同,这说明ZSM-5作为载体可以增强脱硫剂的抗烧结性能,使其更加稳定和耐用^[21]。

3 结论

分子筛负载锰酸镧在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下具有最佳脱硫活性;空速越小,硫化反应越充分,穿透时间越长、穿透硫容越大。进口硫化氢浓度越大,硫化反应速率越大、穿透时间越短。载体对脱硫活性的影响较大,与三氧化二铝及纳米二氧化硅相比,分子筛负载锰酸镧脱硫剂的穿透硫容更大、脱硫精度更高。

参考文献:

- [1] 李彦旭,李春虎,郭汉贤,等. 国内外高温煤气脱硫技术探讨[J]. 煤化工,1998,26(3): 20.

LI Yanxu, LI Chunhu, GUO Hanxian, et al. On gas

- desulfurization at high temperature [J]. Coal Chemical Industry, 1998, 26(3): 20.
- [2] 梁美生, 李春虎, 谢克昌. 高温煤气脱硫剂的研究进展[J]. 煤炭转化, 2002, 25(1): 13.
- LIANG Meisheng, LI Chunhu, XIE Kechang. Research progress on high temperature desulfurizer [J]. Coal Conversion, 2002, 25(1): 13.
- [3] Liu H W, Ni W D, Li Z, *et al.* Strategic thinking on IGCC development in China [J]. Energy Policy, 2008, 36(1): 1.
- [4] 梁斌, 王菊, 曾兵. 高温煤气可再生脱硫剂与脱硫过程[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2011, 43(6): 197.
- LIANG Bin, WANG Ju, ZENG Bing. Sulfur acceptor and high temperature regenerative sulfur removal from hot coal gas [J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2011, 43(6): 197.
- [5] 郭婧, 王菊, 梁斌. 锰系可再生高温脱硫剂的制备及其性能测试[J]. 化工学报, 2013, 64(7): 2580.
- GUO Jing, WANG Ju, LIANG Bin. Preparation and characterization of manganese-based regenerable sorbents for high temperature H₂S removal[J]. CIESC Journal, 2013, 64(7): 2580.
- [6] Xie W, Chang L P, Wang D H, *et al.* Removal of sulfur at high temperatures using iron-based sorbents supported on fine coal ash [J]. Fuel, 2010, 89(4): 868.
- [7] Kyotant T, Kawashima H, Tomita A, *et al.* Removal of H₂S from hot gas in the presence of Cu-containing sorbents [J]. Fuel, 1989, 68(1): 74.
- [8] 朱永军, 上官炬, 梁丽彤, 等. 复合 ZnO 高温煤气脱硫剂的物相、还原及硫化行为[J]. 石油学报: 石油加工, 2009, 25(1): 108.
- ZHU Yongjun, SHANGGUAN Ju, LIANG Litong, *et al.* The phase, reduction & sulfidation performance of the mixed ZnO hot coal gas desulfurization sorbents [J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2009, 25(1): 108.
- [9] Bakker W J W, Kapteijn F, Moulijn J A. A high capacity manganese-based sorbent for regenerative high temperature desulfurization with direct sulfur production conceptual process application to coal gas cleaning [J]. Chemical Engineering Journal, 2003, 96(1/2/3): 223.
- [10] Ikenaga N, Ohgaito Y, Matsushima H, *et al.* Preparation of zinc ferrite in the presence of carbon material and its application to hot-gas cleaning [J]. Fuel, 2004, 83(6): 661.
- [11] Huang J J, Zhao J T, Wei X F, *et al.* Kinetic studies on the sulfidation and regeneration of zinc titanate desulfurization sorbent [J]. Powder Technology, 2008, 180(1/2): 196.
- [12] Dooley K M, Kalakota V, Adusumilli S. High-temperature desulfurization of gasifier effluents with rare earth and rare earth transition metal oxides [J]. Energy and Fuels, 2011, 25(3): 1213.
- [13] Li R, Krcha M D, Janik M J, *et al.* Ce-Mn oxides for high-temperature gasifier effluent desulfurization [J]. Energy and Fuels, 2012, 26(11): 6765.
- [14] Wan Z Y, Liu B S, Zhang F M, *et al.* Characterization and performance of LaFeO₃/MCM-41 sorbents during hot coal gas desulfurization [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 71(2): 594.
- [15] Liu B S, Wan Z Y, Zhan Y P, *et al.* Desulfurization of hot coal gas over high-surface-area LaMeO_x/MCM-41 sorbents [J]. Fuel, 2012, 98(8): 95.
- [16] Zhang Z F, Liu B S, Wang F, *et al.* Fabrication and performance of α -Mn₂O₃/hexagonal mesoporous silica sorbents with wormhole-like framework for hot coal gas desulfurization [J]. Energy and Fuels, 2013, 27(12): 7754.
- [17] Gervasini A. Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites [J]. Applied Catalysis A: General, 1999, 180(1/2): 71.
- [18] Zhang C H, Guo Y L, Guo Y, *et al.* LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 148/149(27): 490.
- [19] Wang X P, Yu S S, Yang H L, *et al.* Selective catalytic reduction of NO by C₂H₂ over MoO₃/HZSM-5 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 71(3/4): 246.
- [20] Zhang H Y, Cheng Y T, Tushar P V, *et al.* Catalytic conversion of biomass-derived feed stocks into olefins and aromatics with ZSM-5: The hydrogen to carbon effective ratio [J]. Energy & Environmental Science, 2011(4): 2297.
- [21] 陆璐, 张会贞, 朱学栋. 多级孔 ZSM-5 分子筛的合成及催化苯、甲醇烷基化反应的研究[J]. 石油学报: 石油加工, 2012, 28(增 1): 111.
- LU Lu, ZHANG Huizhen, ZHU Xuedong. Synthesis of hierarchical ZSM-5 and its application in benzene alkylation with methanol[J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2012, 28(Suppl. 1): 111.
- [22] 姚军康, 陈明高, 岳祥龙, 等. 泡沫结构多级孔 ZSM-5 分子筛的制备与表征[J]. 石油学报: 石油加工, 2014, 30(1): 145.
- YAO Junkang, CHEN Minggao, YUE Xianglong, *et al.* Preparation and characterization of hierarchical ZSM-5 foam [J]. Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section, 2014, 30(1): 145.
- [23] 高春珍, 李春虎, 岳丽丽, 等. 氧化铈高温煤气脱硫剂的还原与硫化[J]. 煤炭转化, 2004, 27(1): 24.
- GAO Chunzhen, LI Chunhu, YUE Lili, *et al.* Study on reduction and sulfidation of CeO₂ desulfurizer at high temperature [J]. Coal Conversion, 2004, 27(1): 24.