

氧化锌常温精脱硫性能主要影响因素及研究进展

刘植龙¹, 杨超¹, 苏哲林², 王业双², 梁美生¹, 樊惠玲²

(1. 太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西 太原 030024;

2. 太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 硫化氢是一种无色、有臭鸡蛋气味的有毒气体, 广泛存在于煤制气、沼气、天然气等工艺气体中。硫化氢不仅会腐蚀管道、毒化下游催化剂, 而且危害人类健康, 即使微量硫化氢也会致人死亡。此外, 当硫化氢排放进入空气中其氧化产物二氧化硫会导致酸雨, 后者会严重危害植被并污染地下水。因此, 为了保护人体健康和生态环境、维持工艺设备的正常运行, 各种工艺气体中的硫化氢必须进行深度去除。氧化锌是目前应用较为广泛的一类脱硫剂, 在工业生产中作为把关脱硫剂使用。常温下氧化锌脱除硫化氢更具有热力学优势, 能将各种工艺气体中的硫化氢质量浓度降低至 0.1 mg/m^3 以下, 可以很好地满足各种工艺和环保法规对原料气中硫化氢含量的要求。但受反应动力学影响, 氧化锌常温脱硫活性非常低。为了提高氧化锌常温脱硫活性, 适应日渐严格的环保法规及新兴工艺技术如质子交换膜燃料电池等对原料气中硫化氢含量的要求, 总结了氧化锌脱硫过程中可能的脱硫机理, 概述了晶粒尺寸和比表面积、孔隙结构、晶格缺陷、异质结构和相对湿度等主要因素对脱硫性能的影响机制, 综述了负载型和多孔纳米氧化锌脱硫剂的研究进展, 最后分析了使用后废脱硫剂的再生状况, 以期对脱硫剂的优化设计提供借鉴与参考。

关键词: 氧化锌; 脱硫; 机理; 孔隙结构; 复合型脱硫剂; 再生

中图分类号: TQ028.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9993(2025)03-1794-10

Main influencing factors and research progress of zinc oxide desulfurization performance at room temperature

LIU Zhilong¹, YANG Chao¹, SU Zhelin², WANG Yeshuang², LIANG Meisheng¹, FAN Huiling²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: H_2S is a colorless and highly toxic gas with rotten eggs-like odor, which widely presents in coal derived gas, biogas, natural gas and other industrial gases. Besides corroding pipelines and poisoning downstream catalysts, it can also endanger human health, even trace amounts of H_2S can cause people death. Moreover, when H_2S is released into the air, its oxidation product, sulfur dioxide, can cause acid rain, which can seriously harm forests and pollute groundwater. Therefore, in order to protect human health and ecological environment, maintain the operation of industrial production, H_2S in various industrial gases must be deeply removed. Zinc oxide has been widely used as polishing adsorbent in industrial process. In fact, zinc oxide shows favorable thermodynamics at room temperature, it is capable of reducing H_2S to less than

收稿日期: 2023-12-17 策划编辑: 钱小静 责任编辑: 刘雅清 DOI: 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1700

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (22208233); 山西省基础研究计划资助项目 (202103021223065, 202203021211140)

作者简介: 刘植龙 (1999—), 男, 湖北荆州人, 硕士研究生。E-mail: liuzhilong2021@163.com

通讯作者: 梁美生 (1968—), 女, 山西太原人, 教授, 博士。E-mail: liangmeisheng@tyut.edu.cn

引用格式: 刘植龙, 杨超, 苏哲林, 等. 氧化锌常温精脱硫性能主要影响因素及研究进展[J]. 煤炭学报, 2025, 50(3): 1794-1803.

LIU Zhilong, YANG Chao, SU Zhelin, et al. Main influencing factors and research progress of zinc oxide desulfurization performance at room temperature[J]. Journal of China Coal Society, 2025, 50(3): 1794-1803.



移动阅读

0.1 mg/m³ and well meet the strict requirements of various processes and environmental regulations on the concentration of H₂S in feed gas. However, limited by reaction kinetics, the desulfurization activity of zinc oxide at room temperature is very low. In order to improve the desulfurization activity of zinc oxide at room temperature, meeting the requirements of increasingly stringent environmental protection regulations and emerging technology such as proton exchange membrane fuel cells on H₂S content, this study provides a summary of the possible desulfurization mechanism during zinc oxide desulfurization process, highlighting the influence of key factors such as grain size and specific surface area, pore structure, lattice defects, heterostructure and relative humidity on the desulfurization performance. The recent advance of supported and porous nano zinc oxide desulfurizer is discussed. Furthermore, the analysis of the regeneration status of spent desulfurizer is presented. This review aims to offer valuable insights for the optimal design of desulfurizer.

Key words: zinc oxide; desulfurization; mechanism; pore size; compound desulfurizer; regeneration

0 引言

随着“双碳”目标的提出和环保法规的日益严格,实现煤炭等化石能源的清洁化利用迫在眉睫。然而煤中含有硫杂质,清洁化过程中不可避免地会产生含硫气体,其中以无机硫硫化氢(H₂S)为主。H₂S不仅能腐蚀设备,毒害下游催化剂,而且危害人类健康^[1]。当体积分数高于7×10⁻⁴时,H₂S会致人死亡^[2]。不同行业对工艺气体中H₂S的体积分数也有严格的要求,如合成甲醇以及煤制烯烃和煤制油等工艺要求H₂S的体积分数低于0.2×10⁻⁶^[3-4];新型车载燃料电池要求H₂S体积分数低于0.1×10⁻⁶^[5]。因此,为了避免设备腐蚀和催化剂中毒,煤气中的H₂S必须进行深度去除。

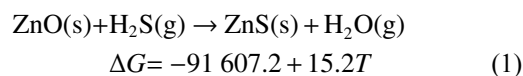
由于金属与硫之间的强键合作用,金属氧化物被广泛应用于H₂S的深度脱除。WESTMORELAND等^[6]热力学研究表明Fe、Zn、Mo、Mn、V、Ca、Sr、Ba、Co、Cu、W等金属氧化物均可用于H₂S的脱除。一般认为,金属氧化物与H₂S之间的反应属于气固相非催化反应,由于反应放热,降低温度可促进反应正向进行,进而有利于提高对H₂S的脱除精度。常温下金属氧化物可将气体中的H₂S质量浓度降低至0.1 mg/m³以下^[3],可以很好地满足各种工艺及环保法规对工业气体中H₂S含量的要求。XUE等^[7]探究了Ni、Cu、Co、Sn、Zn、Mn、Ca、Ag等金属氧化物在常温下的脱硫性能,结果发现CuO的脱硫效率最高,其次是ZnO;NiO和SnO效果较差。尽管如此,但CuO基脱硫剂的高成本限制了其在工业上的规模化应用。相比于CuO,ZnO脱硫剂成本相对较低,常作为工业把关脱硫剂使用。但传统体相ZnO受反应动力学制约,常温工作硫容非常低。

纳米ZnO具有大比表面积,可以暴露更多活性位点,因此具有较高的常温脱硫活性。CARNES等^[8]研究表明晶粒尺寸为4 nm ZnO脱硫剂的常温脱硫性能

是晶粒尺寸为44 nm ZnO脱硫剂的16倍。在后续的研究中,人们通过掺杂、负载、复合以及改变制备方法等多种方式探究制备了一系列纳米ZnO常温精脱硫剂。SAMOKHVALOV等^[9]在2011年综述了1991—2011年20 a间综述了ZnO脱硫剂的研究进展,从分子和原子水平揭示了ZnO反应吸附位点,描述了各种助剂对其脱硫性能的影响,并分析了可能的脱硫机理以及再生过程。近年来,随着工业生产对常温精脱硫剂需求的日益增长和纳米材料科学技术的迅速发展,人们对常温精脱硫剂的研究更加系统,其常温脱硫活性也取得了巨大提高^[10-11]。另外,各种先进表征及量子化学技术的发展使人们对ZnO常温精脱硫机理有了更深刻认识^[12]。尽管如此,但目前尚未有研究者对近年来ZnO脱硫剂研究进展进行全面且详尽的综述。为此,笔者首先概述了ZnO基脱硫剂的可能的脱硫机理;其次,总结了晶粒尺寸、孔隙结构、晶格缺陷、异质结构和相对湿度对ZnO基脱硫剂脱硫性能的影响及规律。最后,综述了近年来ZnO常温脱硫的研究进展及其再生情况,并对其以后的发展方向进行了展望,以期后续脱硫剂的优化设计和脱硫理论的发展提供借鉴与参考。

1 ZnO基脱硫剂脱硫机理

ZnO脱硫主要依靠Zn²⁺与S²⁻之间的强键合力将H₂S中的硫以ZnS的形式固定下来,从而实现对H₂S精脱除,其反应方程式^[9]为



式中:ΔG为吉布斯自由能,kJ/mol;T为热力学温度,K。

反应过程主要由孔扩散、表面反应和晶格扩散3个步骤组成^[13]。在反应初始,原料气中H₂S经孔扩散从气相主体吸附于脱硫剂表面,而后H₂S在脱硫剂表面发生解离等去质子过程形成HS⁻/S²⁻,后者与表面

Zn^{2+} 反应生成 ZnS 。由于 S^{2-} 半径比 O^{2-} 更大, 生成的 ZnS 体积约为 ZnO 的 1.64 倍, 因此脱硫反应是一个体积膨胀过程。表面生成的 ZnS 会将未反应的 ZnO 内核包裹起来, 增大晶格扩散阻力^[14]。为此, 探究硫化过程中硫、氧在 ZnO 晶格中的扩散行为对于明晰 ZnO 脱硫机制至关重要。一般认为, 在 ZnO 脱除 H_2S 过程中, ZnS 的生长遵从内生长机制, 脱硫反应遵从未反应收缩模型^[15]。如图 1a 所示, 反应先在 ZnO 表面生成 ZnS 层, 随着反应进行, 外部 S^{2-} 经过 ZnS 层到达 ZnS/ZnO 内界面, 并与 ZnO 体相内的 Zn^{2+} 结合形成 ZnS 。生成的 ZnS 从外到内不断生长, 未反应的 ZnO 由外到里逐渐收缩直至反应完全^[16]。

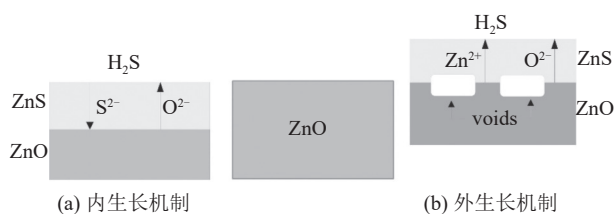


图 1 ZnO 与 H_2S 反应机制示意

Fig.1 Schematic diagram of reaction mechanism between ZnO and H_2S

近年来, 研究者对脱硫过程中 ZnS 的形成过程有了新认识。NEVEUX 等^[12]采用透射电镜发现, 随着硫化反应的进行, 单晶 ZnO 表面出现了多晶 ZnS 层。当反应结束时, ZnO 内核出现空腔。若 ZnO 脱除 H_2S 遵从未反应收缩模型, 则硫化结束时, ZnO 内核中应为 ZnS , 无法解释空腔的形成。SKRZYPSKI 等^[17]和 BEZVERKHYY 等^[18]在其研究中也发现了类似空腔的形成。上述研究现象表明硫化过程中 ZnS 的生长可能遵循更为复杂的机制。基于前人研究并结合自己试验结果, BEZVERKHYY 等^[18]和 SADEGH-VAZIRI 等^[19]提出了新晶格扩散机制。如图 1b 所示, ZnO 内核的 Zn^{2+} 和 O^{2-} 经过表面反应生成的 ZnS 层, 扩散到达脱硫剂表面, 实现脱硫剂的表面更新。然后, Zn^{2+} 与外部的 S^{2-} 反应生成 ZnS , O^{2-} 与 H^+ 反应生成 H_2O 。随着反应的进行, 内核中的 Zn^{2+} 和 O^{2-} 不断向外迁移, 反应结束时 ZnO 内核中形成空腔。即硫化过程中 ZnS 的生长遵从外生长机制, ZnO 脱除 H_2S 的反应遵从空心核壳模型^[12]。

综上所述, 脱硫过程中可能存在 2 种脱硫机制, 即内生长机制和外生长机制, 不同脱硫机制可能与反应条件以及脱硫剂的物理化学特性有关。笔者认为, 由于 Zn^{2+} 和 S^{2-} 的晶格扩散阻力不同, 当 Zn^{2+} 向外扩散速率比 S^{2-} 向内扩散速率更快时, 脱硫过程则遵循外生长机制, 反之则遵循内生长机制。

2 脱硫性能主要影响因素

由前述知, 脱硫反应是一个复杂的化学过程, H_2S 首先经过孔扩散达到 ZnO 的表面, 然后经过解离与表面 ZnO 发生反应, 最后通过晶格扩散完成体相反应。由此可以看出, 脱硫剂的孔隙结构、 ZnO 表面活性位点的数目以及晶格扩散速率都是影响脱硫性能的关键因素。一般认为, 孔扩散是脱硫反应的前提, 决定着 ZnO 活性位点的可及性; 大的比表面积可以暴露更多反应位点; 而晶格反应程度则是决定吸附容量和 ZnO 利用率的关键。其中, 表面活性位点数目主要与脱硫剂的比表面积和晶粒尺寸有关, 而晶格扩散速率则与脱硫剂的晶体结构有关, 包括氧空位和异质结构等。另外, 水汽在 ZnO 常温脱硫过程中也起到重要作用^[20]。基于此, 笔者将从晶粒尺寸及比表面积、孔隙结构、晶格缺陷、异质结构和相对湿度 5 个方面分别阐述其对 ZnO 脱硫性能的影响及机制。

2.1 晶粒尺寸及比表面积

一般认为, 金属氧化物的晶粒尺寸与其比表面积呈反比, 即 ZnO 晶粒尺寸越小, 其比表面积越大, 暴露的 ZnO 活性位点的数量就越多, 脱硫活性也越高; 而增大晶粒尺寸则会降低比表面积, 致使脱硫活性下降^[14]。除此之外, 晶粒尺寸还会影响晶格扩散速率, 进而影响脱硫活性。研究表明, 当 ZnO 粒径很大时, 脱硫反应完全所需克服的晶格扩散阻力大幅增加, 体相反应速率缓慢, 导致脱硫性能较差^[21]。减小 ZnO 粒径, 硫化反应形成的 ZnS 包裹层变薄, 晶格扩散阻力减小, S^{2-} 扩散速率加快, ZnO 脱硫活性随之提高^[22]。YANG 等^[23-24]研究发现, 当 ZnO 晶粒尺寸在 5~15 nm 时, 其脱硫性能最佳。当晶粒尺寸小于 5 nm 时, ZnO 在制备过程中易与气氛中的 CO_2 发生反应, 致使其表面生成较为稳定且惰性的单配位碳酸盐, 导致脱硫剂的脱硫性能大幅下降。

2.2 孔隙结构

孔隙结构是 H_2S 由脱硫剂表面扩散到活性位点的通道, 是脱硫反应的前提。此外, 脱硫剂的孔隙结构还会影响 ZnO 的晶粒尺寸和分散性。孔隙的微纳米尺度空间可以限域 ZnO 晶粒生长, 抑制 ZnO 纳米颗粒团聚, 促进其分散。

依据国际纯粹与应用化学联合会规定, 材料的孔隙可分为微孔 (< 2 nm)、介孔 (2~50 nm) 和大孔 (> 50 nm)。通常, 微孔结构脱硫剂具有较大的比表面积, 能够暴露更多的活性位点。另外, 由于微孔孔径与吸附质分子直径相近, 吸附剂与吸附质分子之间相互作用更强^[25]。但微孔在脱硫过程中容易被堵塞, 不

利于脱硫过程中的传质(图 2a)。增大孔径有利于 H_2S 分子的扩散和产物的储存。但随着孔径的不断扩大, 气体分子传质速率会逐渐趋于稳定^[26]。如图 2b 所示, 大孔结构虽能为脱硫产物 ZnS 提供充足的储存

空间, 避免因体积膨胀导致的脱硫剂失活^[27]。但大孔结构不稳定, 脱硫过程中容易发生结构坍塌^[28]。因此, 制备具有多级孔结构 ZnO 基脱硫剂, 即兼具大孔、介孔和微孔, 是提高其常温脱硫活性的有效策略(图 2c)。

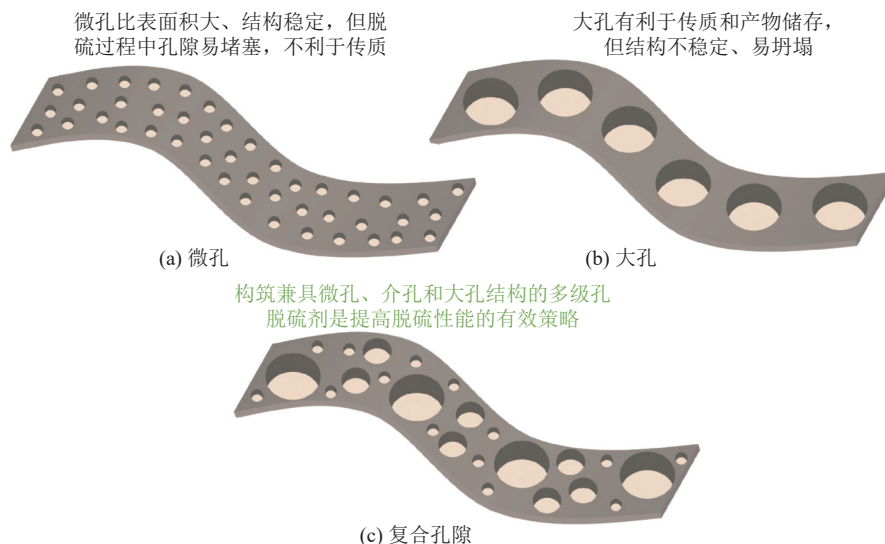


图 2 孔隙结构对氧化锌脱硫性能的影响

Fig.2 Effect of pore structure on desulfurization of ZnO

2.3 晶格缺陷

晶格缺陷是金属氧化物晶格内晶面发生迁移、偏转或位错等而产生的特殊结构, 普遍存在于各类金属氧化物中。晶格缺陷包含点缺陷、线缺陷和面缺陷等。目前关于晶格缺陷对 ZnO 脱硫性能的影响主要集中在点缺陷, 特别是氧空位 (VOs)。YIN 等^[29]研究表明, 氧空位会促进 ZnO 表面羟基化, 诱导形成碱性环境, 促进 H_2S 在 ZnO 表面的解离, 进而有利于脱硫反应。晶格缺陷的存在还有利于硫化过程中阴离子在 ZnO 晶格内的扩散^[30], 促进表层 ZnS 中的 S^{2-} 向 ZnO 体相内扩散从而加速硫化过程。

YANG 等^[31]探究了氧空位对硫、氧在 ZnO 体相内扩散的影响。其反应过程如图 3 所示, ① H_2S 解离形成的 S^{2-} 与表面 ZnO 反应形成 ZnS ; ② 表面 ZnS 层中的 S^{2-} 与第 3 层 ZnO 中的 O^{2-} 交换使外表面更新为 ZnO ; ③ 表面更新的 ZnO 与 H_2S 反应生成 ZnS , 使表面 2 层 ZnO 转变为 ZnS ; ④ 第 2 层 ZnS 中的 S^{2-} 与第 3 层 ZnO 中的 O^{2-} 交换并重复上述步骤; 依次进行直至 ZnO 完全转变为 ZnS 。在此过程中, 氧空位降低了 S^{2-} 与 O^{2-} 交换的晶格扩散阻力, 加快扩散速率。

2.4 异质结构

异质结构是 2 种不同半导体在接触面产生的一

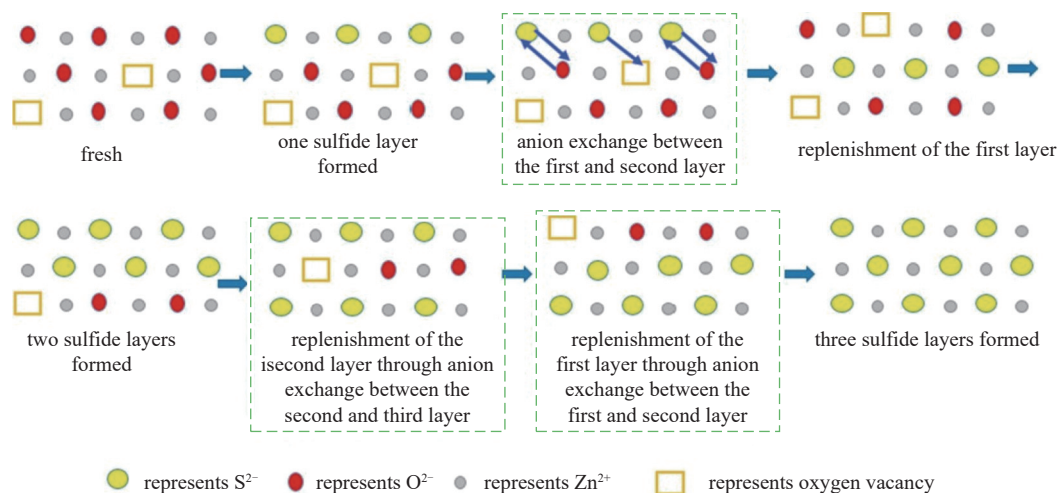


图 3 氧空位对离子晶格扩散影响过程示意^[31]

Fig.3 Schematic diagram of effect of oxygen vacancies on ion lattice diffusion^[31]

种特殊结构,由于半导体之间导电性能的差异,电子在不同半导体上迁移速率也不同^[32]。电子分配不平衡会在异质界面产生电势差,促进电子转移和离子扩散。异质结构普遍存在于复合金属氧化物体系中,会极大地影响金属氧化物的能带结构、电子结构、缺陷结构和导电性等化学性质^[33],因而会影响复合脱硫剂的脱硫性能。

ZnO 是一种带隙为 3.2 eV 的宽带 p 型半导体^[34],可以与其他金属氧化物形成 p-n 型和 p-p 型异质结,不同类型的异质结具有不同的化学性质,其对脱硫性能的影响也不相同。Co₃O₄ 是一种带隙为 1.8 eV 的窄带 n 型半导体,将 ZnO 与 Co₃O₄ 复合后会形成 p-n 型异质结。研究表明,异质结构 ZnO/Co₃O₄ 脱硫剂的常温脱硫性能是 ZnO 脱硫剂的 1.6 倍^[35]。研究者认为,异质结能在异质界面诱导产生内电场,促进电子转移和离子扩散,加速表面反应和晶格扩散过程。另外,异质结构还有利于表面缺陷的形成,后者会促进 H₂O 的解离,为 H₂S 的解离营造碱性环境。

2.5 相对湿度

近期研究表明,气氛中的水汽会在脱硫剂孔隙内部凝结并形成水膜,表面暴露的 ZnO 在水膜的作用下会发生羟基化,后者会使水膜碱性增强,进而有利于 H₂S 的解离^[36]。但水汽含量并非越高越好,过高或过低都会对 ZnO 脱硫产生不利影响。YIN 等^[29]认为,当水汽含量过高时,ZnO 颗粒之间容易发生黏附,导致脱硫剂比表面积减小,暴露的活性位点也随之减少。另外,笔者认为,高水汽含量也会导致水膜厚度增加,H₂S 分子扩散和传质受阻,因而不利于脱硫反应的进行。但水汽含量较低,会导致 H₂S 解离受阻,脱硫效果也会变差。ZHAO 等^[20]采用 DFT 理论计算探究了水汽对 ZnO 脱硫性能的影响。结果发现,H₂O 在 ZnO

表面有 3 种存在形式:物理吸附水、表面羟基和化学吸附水。表面羟基会改变 ZnO 与 H₂S 的反应路径,降低反应活化能;化学吸附水可以补给被消耗的羟基,促进 H₂S 分子的解离;而物理吸附水会增加反应活化能,不利于 ZnO 脱除 H₂S 的反应。

3 ZnO 基脱硫剂研究进展

受反应动力学影响,ZnO 常温脱硫活性很差。为提高 ZnO 常温脱硫活性,当前研究集中于优化脱硫剂孔隙结构、减小晶粒尺寸、增大脱硫剂的比表面积及提高活性组分分散度来实现。其主要有 2 大类,一是将 ZnO 负载于多孔载体,利用多孔材料发达的孔隙和较高的比表面积来分散 ZnO;二是制备多孔纳米非负载型 ZnO 脱硫剂,使其兼具较高的 ZnO 负载量和发达的孔隙^[37]。在此基础上掺杂杂原子来改变表面理化性质、增加缺陷浓度或是复合其他金属氧化物以诱导双金属协同效应都是常用的改性方法,受到研究者广泛关注。因此,笔者将从以上 2 个方面分别阐述。

3.1 负载型氧化锌脱硫剂

多孔载体不仅能促进 ZnO 晶粒分散、抑制其团聚,其发达的孔隙结构还能促进 H₂S 的扩散,降低传质阻力。常用的多孔材料主要有炭材料和介孔分子筛等。

HERNÁNDEZ 等^[38]将质量分数 10% ZnO 负载于商用活性炭上制备了 ZnO/ROZ3 脱硫剂并考察了其对于沼气中 H₂S 的去除能力。活性炭的高比表面积促进了 ZnO 的分散,暴露了更多的活性位点,因而其脱硫性能相较于商用活性炭和纯 ZnO 脱硫剂有明显提升。YANG 等^[39]将 ZnO 负载在氮改性的活性炭载体上用于 N₂ 气氛下 H₂S 气体的脱除。如图 4 所示,脱硫产物中不仅有 ZnS,还存在单质 S 和 ZnSO₄,这表

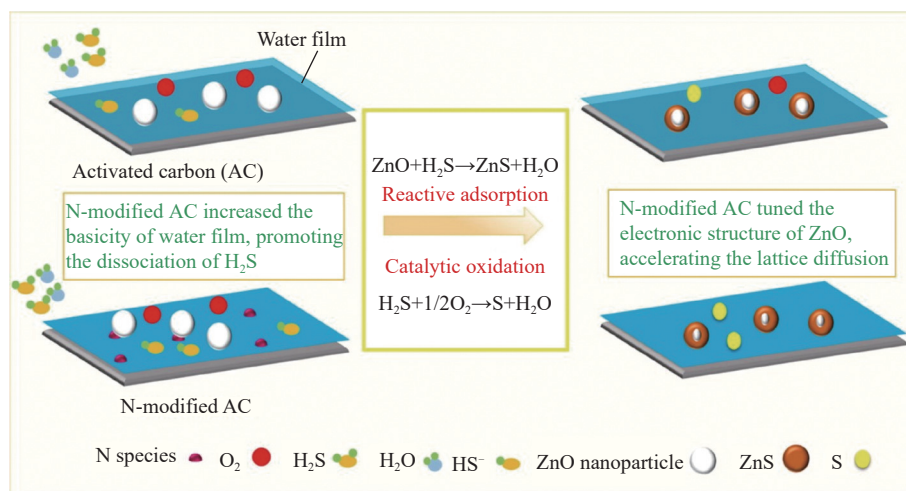


图 4 氮改性活性炭负载 ZnO 脱硫剂常温脱硫过程^[39]

Fig. 4 Desulfurization process of nitrogen-modified activated carbon supported ZnO desulfurizer at room temperature^[39]

明脱硫过程中不仅存在 H_2S 的反应吸附, 还存在 H_2S 在活性炭表面的催化氧化。由于试验是在无氧气氛中进行的, 因此研究者认为 H_2S 催化氧化所需要的氧来源于活性炭表面的吸附氧和含氧官能团。CHEN 等^[40]将 ZnO 负载在氮改性的有序介孔碳中用于 N_2 中 H_2S 气体的脱除时也发现了类似现象, 这进一步证实了上述推论。在后续研究中, YANG 等^[41]将 MgO 引入到活性炭负载的 ZnO 脱硫剂中, 由于 MgO 在水膜中的弱溶解特性使其在脱硫过程中可持续为 H_2S 解离提供碱性环境, 进一步提高了脱硫剂的脱硫性能, 穿透硫容最高可达 113.4 mg/g。

BALSAMO 等^[42]将 CuO 引入到活性炭负载的 ZnO 脱硫剂中, ZnO 和 CuO 的质量分数为 10%。研究者发现当 Cu/Zn 物质的量比为 1:1 时, 脱硫剂的穿透硫容最高, 为 27.2 mg/g, 高于纯 ZnO 和纯 CuO 脱硫剂, 说明 CuO 和 ZnO 在脱硫过程中存在协同作用。在后续研究中, DE FALCO 等^[43]发现, CuO 的引入一方面可以促进 ZnO 的分散, 提高脱硫剂的孔隙率; 另一方面也可以加快脱硫反应速率, 促进体相反应的进行。LIANG 等^[44]在其研究中也发现了 ZnO 与 CuO 在脱硫过程中的协同作用。研究者通过原位两步水热法制备了带状 ZnO 和 CuO 负载活性焦脱硫剂, 发现 ZnO 的引入可以促进 CuO 的分散。另外, 脱硫过程中 ZnO 与 CuO 复合可以促进 S^{2-} 在金属氧化物晶格中的扩散速率, 脱硫剂的穿透硫容最高可达 126 mg/g。

相比于活性炭, 介孔分子筛具有更高的介孔体积, 更有利于脱硫过程中的传质。HUSSAIN 等^[45]以具有不同形貌和孔隙结构的 MCM-41、KIT-6、球形 SBA-15-S 和纤维形 SBA-15-F 为载体制备了 ZnO 脱硫剂并用于常温沼气脱硫。脱硫剂的穿透硫容从大到小依次为 ZnO/SBA-15-F (21.8 mg/g) > ZnO/SBA-15-S (21.1 mg/g) > ZnO/MCM-41 (9.6 mg/g) > ZnO/KIT-6 (5.8 mg/g)。该结果表明分子筛的形貌和孔结构会显著影响脱硫剂的脱硫性能。前者主要影响 ZnO 的晶粒尺寸和分散性, 而后者主要影响脱硫过程中 H_2S 的扩散。LI 等^[46]选取了 3 种具有不同结构性质的介孔分子筛 KIT-6、MCM-48、SBA-16 为载体, 考察它们对 ZnO 常温脱硫的影响。ZnO 在 KIT-6、MCM-48 和 SBA-16 上的最佳负载量分别为 30%、30%、和 20%。归因于高 ZnO 负载量、大孔径和高孔隙率, KIT-6 负载 ZnO 脱硫剂的穿透硫容最高为 37.6 mg/g。在后续的研究中, LI 等^[47]探究了稀土元素 (Ce、La、Sm、Gd) 掺杂对 ZnO/KIT-6 脱硫剂脱硫性能的影响。结果发现, 稀土元素掺杂可以强化载体与 ZnO 之间的

相互作用, 限域 ZnO 晶粒在焙烧过程中的生长, 进而有利于形成小粒径 ZnO 纳米颗粒。脱硫试验结果表明, La 掺杂脱硫剂的穿透硫容最高, 为 69.8 mg/g, 是未掺杂脱硫剂的 16 倍。GENG 等^[48]用熔渗法将 ZnO 负载在 MCM-48、MCM-41 和 SBA-15 上, 制备过程无需添加任何溶剂, 仅利用前驱体中的结合水将前驱体渗透在载体的孔隙中。相比于浸渍法, 上述方法制备的 ZnO 分散更均匀, 脱硫性能最高可达 54.9 mg/g。在后续研究中, 他们制备了 Ni^{2+} 掺杂的 ZnO/MCM-41 脱硫剂并发现当 Ni^{2+} 掺杂量为 3% 时穿透硫容最高为 72.5 mg/g。脱硫性能的提升归因于 Ni^{2+} 掺杂后 ZnO 晶粒减小和表面碱性的增强^[49]。

3.2 多孔纳米氧化锌脱硫剂

将 ZnO 负载在多孔材料上虽在一定程度上提高了其脱硫性能, 但受活性组分负载量的制约, 负载型脱硫剂的脱硫性能仍然偏低。多孔纳米 ZnO 基脱硫剂因其活性组分含量高, 孔隙发达等优点得到了快速发展。SONG 等^[50]制备了 ZnO 与还原石墨烯 (rGO) 复合材料并考察石墨烯对 ZnO 脱硫性能的影响。结果发现, 石墨烯表面丰富的含氧官能团能锚定金属阳离子, 有利于 ZnO 纳米颗粒在其表面的均匀分散。得益于 ZnO 的高分散性和表面含氧官能团促进脱硫过程中的电子转移, 脱硫剂的穿透硫容最高可达 113.5 mg/g。YANG 等^[31]采用溶胶凝胶法制备了 Ni^{2+} 掺杂的 ZnO/ Al_2O_3 脱硫剂并发现脱硫剂的穿透硫容随镍掺杂量的增加先增大后减小, 最高为 92 mg/g。研究者认为, Ni^{2+} 掺杂虽然导致 ZnO 晶粒变大, 比表面积减小, 但其在 ZnO 表面和体相内均诱导产生了许多氧空位。氧空位不仅促进了 ZnO 表面羟基化以促进的 H_2S 解离, 而且加快了硫、氧离子晶格交换的速率, 进而提升了硫容。

LIU 等^[51]以乙酸锌、正硅酸乙酯和单乙醇胺为前体, 采用溶胶凝胶法制备了微孔和介孔并存的 ZnO/ SiO_2 复合脱硫剂。试验结果表明, 脱硫性能主要与脱硫剂的焙烧温度和 ZnO 含量有关。当焙烧温度为 400 $^{\circ}\text{C}$, ZnO 负载量为 30% 时, 穿透硫容最高, 为 96.4 mg/g。YANG 等^[24]以正硅酸乙酯、乙二醇和硝酸锌为前体, 采用溶胶凝胶法制备了一种具有高分散性和高 ZnO 含量的新型 ZnO/ SiO_2 复合脱硫剂。所制备的脱硫剂中, ZnO 质量分数为 57%, ZnO 纳米颗粒均匀分散在二氧化硅基体内, 且粒径在 5~15 nm。得益于高 ZnO 含量, 发达的介孔孔隙及分散性, 脱硫剂的穿透硫容最高可达 108.9 mg/g。此外, 研究者发现在脱硫剂制备过程中凝胶干燥温度对脱硫性能至关重要。低干燥温度使得乙二醇与溶胶体系中的 H_2O

和 Si-OH 无法形成强相互作用,从而导致脱硫剂在制备过程中容易生成单配位碳酸盐。而干燥温度过高会导致乙二醇被硝酸锌氧化生成乙醛酸盐,后者也容易导致单配位碳酸盐的生成。当凝胶干燥温度为 120 ℃ 时,乙二醇与溶胶体系中的 H₂O 和 Si-OH 形成氢键,既避免了 Si-OH 的过度缩合,也可在焙烧过程中作为致孔剂,增加脱硫剂的比表面积和介孔体积^[52]。

三维有序大孔 (3DOM) 材料具有独特的大孔结构特征,其大孔是由模板微球反向复制而得,可用微球尺寸控制材料中孔的大小,并在纳米至微米范围内可调^[53]。考虑到传质对脱硫过程的影响, WANG 等^[54]利用胶体晶体模板法制备了具有三维有序大孔结构 3DOM ZnO/SiO₂ 脱硫剂,其 ZnO 利用率最高为 69%,此时硫容可达 135 mg/g。如图 5 所示,三维连续贯通的大孔结构为 H₂S 气体在其内部的传质提供了便利的通道,大大削弱了气体的扩散阻力^[55]。然而,大孔脱硫剂的制备过程通常较为繁冗复杂,制备成本相对较高,而且制备过程中容易产生废液,导致二次污染,因而限制了在工业上的应用。

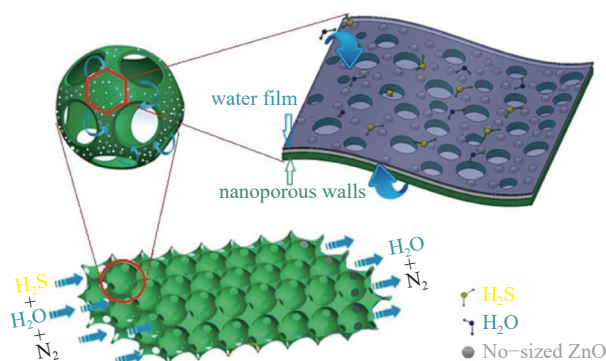


图 5 三维有序大孔结构 ZnO 脱硫过程^[54]

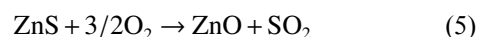
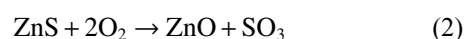
Fig.5 Desulfurization process of three-dimensional ordered macroporous ZnO^[54]

尽管 ZnO 脱硫剂的常低温脱硫性能已经得到较大提高,但将 ZnO 负载于多孔载体或制备成多孔纳米晶粒成本相对较高,工业化应用较少。元素掺杂和复合其他金属氧化物操作简便,制备成本低,在商业氧化锌脱硫剂的制备中得到了广泛应用。如华烁科技股份有限公司制备的 EZ-2 脱硫剂在 ZnO 中掺杂特种助剂,使其常温脱硫性能得到大幅度提升^[4],类似的还有 T306 脱硫剂。北京三聚环保新材料有限公司研制的 JX-4D 脱硫剂在 ZnO 脱硫剂中复合多元助剂使其工作硫容提高了 13% 以上^[56]。

4 ZnO 基脱硫剂再生

废氧化锌脱硫剂中锌含量很高,可以用做原料生

产无水氯化锌、七水硫酸锌和活性氧化锌等。但这些过程均有高温焙烧和酸溶解过程,不仅能耗高,而且产生酸性废液,污染环境。废脱硫剂还可采用硫酸双氧水混合溶液处理,实现其循环使用。然而该过程为强放热过程,容易造成安全隐患。目前企业通常采用焚烧或深埋法等手段处理废氧化锌脱硫剂,随着我国环保法规的日益严格,废氧化锌脱硫剂需以固废或危废进行处置,大幅增加了脱硫的成本。废 ZnO 脱硫剂的热氧化再生是指在含氧气氛下,将脱硫产物 ZnS 重新转化为活性 ZnO 的过程,再生温度通常高于 500 ℃,该方法具有操作简单和成本低的优点,再生过程中涉及到的化学反应方程式如下^[9]:



SIRIWARDANE 等^[57]认为,废脱硫剂的再生过程与氧气的分压密切相关。他们研究发现,550 ℃ 条件下,当氧分压在 0.709~5.066 Pa 时,产物主要为 SO₂ 和金属亚硫酸盐;当氧分压 > 5.066 Pa 时,产物主要为金属硫酸盐。邵纯红等^[58]探究了废 ZnO 脱硫剂在不同温度的再生性能。结果发现,在 450 ℃ 时废脱硫剂就可实现大部分再生,温度高于 650 ℃ 时脱硫剂可实现完全再生。但高温下 ZnO 易烧结,致使脱硫性能随再生温度的升高而降低。高于 650 ℃ 温度下的再生硫容在初始吸附容量的 30% 以下。WEN 等^[59]考察了氧含量对废 ZnO 脱硫剂再生性能的影响,发现废脱硫剂中 ZnS 的转化率随气氛中氧含量的增加先增加后降低。氧体积分数为 1% 时,转化率为 75.26%;氧体积分数为 2% 时,转化率为 81.98%;而氧体积分数增加到 5% 时转化率降低至 76.17%。氧含量过高会导致 ZnS 转化为 ZnSO₄,不利于脱硫剂再生。

SASAOKA 等^[60]研究表明 H₂O 也可以作为氧化剂氧化再生 ZnS,氧化产物为 ZnO、SO₂ 和 H₂。SIRIWARDANE 等^[61]采用原位红外比较了氧气、水汽以及两者共存对 ZnS 的氧化行为,发现水汽作为氧化剂可以显著降低再生过程中硫酸盐的生成量。当氧气和水汽共存时,水汽也会抑制硫酸盐的生成。除此之外,氧化剂的氧化能力也会影响硫化锌的再生速率。

弱氧化剂虽然也能再生硫化锌, 但氧化速率较慢, 耗时较长, 这会显著增加脱硫剂的再生成本。

尽管研究者对 ZnO 基脱硫剂的再生做了大量工作, 但目前常温 ZnO 脱硫剂的再生硫容通常低于初次硫化时的 40%, 如何实现 ZnO 脱硫剂的有效再生仍然是当前亟待解决的重要挑战。根据现有研究结果, 笔者认为再生性能不理想的原因在于: 目前再生温度较高导致 ZnO 纳米颗粒发生团聚, 暴露的活性位点减少; S/O 原子体积差异导致再生过程中脱硫剂的孔道结构容易发生坍塌, 不利于后续活性位点的暴露和传质; 脱硫剂再生不完全, 再生过程中易生成硫酸盐。一般认为, 硫酸盐的生成是导致中低温氧化锌脱硫剂再生性能差的关键因素。这是因为: ① 硫酸锌的摩尔体积 ($46 \text{ cm}^3/\text{mol}$) 是 ZnO 的 3 倍, 硫酸盐的生成成对脱硫剂结构的冲击破坏更显著; ② 生成的硫酸盐覆盖在 ZnO 表面导致再生后脱硫剂表面酸化, 抑制了 H_2S 在 ZnO 表面的解离; ③ 硫酸盐的生成会消耗部分 Zn 位点, 减少活性位点的数量; ④ ZnSO_4 分解温度通常在 600°C 以上^[35], 若想脱硫剂再生完全, 需进一步提高再生温度, 这会导致 ZnO 纳米颗粒严重烧结, 致使脱硫剂活性急剧下降。

5 结 语

ZnO 的脱硫过程主要由孔扩散、表面反应和晶格扩散组成。孔扩散是脱硫反应的前提, 而晶格扩散决定着吸附容量的高低。由于室温下晶格扩散阻力很大, 脱硫反应通常集中在 ZnO 表面。当前研究主要是通过增大孔径以改善传质、增大比表面积以暴露更多活性位点、增加表面碱性以促进 H_2S 解离、构建异质结或形成晶格缺陷以促进离子晶格扩散等方法来提高 ZnO 脱硫剂的常温活性。

负载型 ZnO 脱硫剂受限于 ZnO 负载量, 硫容难以大幅提高。三维有序大孔结构脱硫剂制备成本高, 制备过程易造成二次污染。采用富含表面氧物种的炭基多孔材料作为载体, 利用表面氧物种作为氧源氧化 H_2S , 使反应过程兼具吸附脱硫和 H_2S 催化氧化, 是提高 ZnO 脱硫剂脱硫性能的可行策略。此外, 异质结可显著强化脱硫剂的脱硫性能, 但当前相关研究甚少, 异质结构对脱硫性能的影响机制尚不明确, 研究者在该方面仍需付出更多努力。

如何经济、绿色制备具有高负载量和高活性的 ZnO 基脱硫剂是未来的一大研究目标。此外, 如何高效再生废 ZnO 脱硫剂, 实现 ZnO 脱硫剂的循环使用或是探究 ZnS 的资源化利用也是未来极具研究价值的研究方向。

参考文献(References):

- [1] JANGAM K, CHEN Y Y, QIN L, et al. Perspectives on reactive separation and removal of hydrogen sulfide[J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 11: 100105.
- [2] YANG C, DE FALCO G, FLORENT M, et al. Empowering carbon materials robust gas desulfurization capability through an inclusion of active inorganic phases: A review of recent approaches[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 437: 129414.
- [3] 朱军利, 张林生, 盛明泽, 等. 锌基合成气深度精脱硫剂开发及性能分析[J]. *工业催化*, 2020, 28(8): 56–60.
ZHU Junli, ZHANG Linsheng, SHENG Mingze, et al. Preparation and desulfurization performance evaluation of zinc-based syn-gas fine desulfurizers[J]. *Industrial Catalysis*, 2020, 28(8): 56–60.
- [4] 张清建, 孔渝华, 王先厚, 等. EZ-2 宽温氧化锌精脱硫剂的工业应用[J]. *天然气化工*, 2006, 31(5): 41–43.
ZHANG Qingjian, KONG Yuhua, WANG Xianhou, et al. Industrial application of EZ-2 wide temperature range zinc oxide fine desulfurizer[J]. *Natural Gas Chemical Industry*, 2006, 31(5): 41–43.
- [5] GOULD B D, BATURINA O A, SWIDER-LYONS K E. Deactivation of Pt/VC proton exchange membrane fuel cell cathodes by SO_2 , H_2S and COS[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(1): 89–95.
- [6] WESTMORELAND P R, HARRISON D P. Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases[J]. *Environmental Science and Technology*, 1976, 10(7): 659–661.
- [7] XUE M, CHITRAKAR R, SAKANE K, et al. Screening of adsorbents for removal of H_2S at room temperature[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(5): 529–534.
- [8] CARNES C L, KLABUNDE K J. Unique chemical reactivities of nanocrystalline metal oxides toward hydrogen sulfide[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(4): 1806–1811.
- [9] SAMOKHVALOV A, TATARCHUK B J. Characterization of active sites, determination of mechanisms of H_2S , COS and CS(2) sorption and regeneration of ZnO low-temperature sorbents: Past, current and perspectives[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(8): 3197–3209.
- [10] 于涛, 王运东, 刘作华, 等. 硫化氢深度吸附材料的研究进展[J]. *化工学报*, 2021, 72(2): 748–760.
YU Tao, WANG Yundong, LIU Zuohua, et al. Research progress of hydrogen sulfide deep adsorption materials[J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(2): 748–760.
- [11] PUDI A, REZAEI M, SIGNORINI V, et al. Hydrogen sulfide capture and removal technologies: A comprehensive review of recent developments and emerging trends[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 298: 121448.
- [12] NEVEUX L, CHICHE D, BAZER-BACHI D, et al. New insight on the ZnO sulfidation reaction: Evidences for an outward growth process of the ZnS phase[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 181: 508–515.
- [13] DAVIDSON J M, LAWRIE C H, SOHAIL K. Kinetics of the absorption of hydrogen sulfide by high purity and doped high surface area zinc oxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(9): 2981–2989.

- [14] BABÉ C, TAYAKOUT-FAYOLLE M, GEANTET C, et al. Crystallite size effect in the sulfidation of ZnO by H₂S: Geometric and kinetic modelling of the transformation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 82: 73–83.
- [15] HARTMANN V L. Gas–solid reaction modeling as applied to the fine desulfurization of gaseous feedstocks[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 134(1–3): 190–194.
- [16] SUN J, MODI S, LIU K, et al. Kinetics of zinc oxide sulfidation for packed-bed desulfurizer modeling[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(4): 1863–1871.
- [17] SKRZYPSKI J, BEZVERKHYY I, HEINTZ O, et al. Low temperature H₂S removal with metal-doped nanostructure ZnO sorbents: Study of the origin of enhanced reactivity in Cu-containing materials[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(9): 5714–5722.
- [18] BEZVERKHYY I, SKRZYPSKI J, SAFONOVA O, et al. Sulfidation mechanism of pure and Cu-doped ZnO nanoparticles at moderate temperature: TEM and in situ XRD studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(27): 14423–14430.
- [19] SADEGH-VAZIRI R, BABLER M U. Numerical investigation of the outward growth of ZnS in the removal of H₂S in a packed bed of ZnO[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 158: 328–339.
- [20] ZHAO Y R, ZHANG Z R, YANG C, et al. Critical role of water on the surface of ZnO in H₂S removal at room temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(45): 15366–15374.
- [21] BANERJEE P, JAIN P K. Mechanism of sulfidation of small zinc oxide nanoparticles[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(60): 34476–34482.
- [22] JIANG D H, SU L H, MA L, et al. Cu–Zn–Al mixed metal oxides derived from hydroxycarbonate precursors for H₂S removal at low temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(10): 3216–3223.
- [23] YANG C, WANG J, FAN H L, et al. Activated carbon-assisted fabrication of cost-efficient ZnO/SiO₂ desulfurizer with characteristic of high loadings and high dispersion[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(5): 6064–6072.
- [24] YANG C, KOU J W, FAN H L, et al. Facile and versatile Sol-gel strategy for the preparation of a high-loaded ZnO/SiO₂ adsorbent for room-temperature H₂S removal[J]. *Langmuir*, 2019, 35(24): 7759–7768.
- [25] SHPEIZER B G, BAKHMUTOV V I, CLEARFIELD A. Supermicroporous alumina–silica zinc oxides[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 90(1–3): 81–86.
- [26] JIAN W B, ZHANG W L, WEI X E, et al. Engineering pore nanostructure of carbon cathodes for zinc ion hybrid supercapacitors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(49): 2209914.
- [27] WANG J, YANG C, ZHAO Y R, et al. Synthesis of porous cobalt oxide and its performance for H₂S removal at room temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(44): 12621–12629.
- [28] FAN H L, SUN T, ZHAO Y P, et al. Three-dimensionally ordered macroporous iron oxide for removal of H₂S at medium temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(9): 4859–4865.
- [29] YIN M X, YUN Z C, FAN F Y, et al. Insights into the mechanism of low-temperature H₂S oxidation over Zn–Cu/Al₂O₃ catalyst[J]. *Chemosphere*, 2022, 291: 133105.
- [30] CAO Y N, SHEN L J, HU X L, et al. Low temperature desulfurization on Co-doped α -FeOOH: Tailoring the phase composition and creating the defects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 124–130.
- [31] YANG C, WANG J, FAN H L, et al. Contributions of tailored oxygen vacancies in ZnO/Al₂O₃ composites to the enhanced ability for H₂S removal at room temperature[J]. *Fuel*, 2018, 215: 695–703.
- [32] ZHU Y T, WU X L. Heterostructured materials[J]. *Progress in Materials Science*, 2023, 131: 101019.
- [33] LONG X, QIU W, WANG Z, et al. Recent advances in transition metal-based catalysts with heterointerfaces for energy conversion and storage[J]. *Materials Today Chemistry*, 2019, 11: 16–28.
- [34] ZHOU K D, DING Y C, ZHANG L F, et al. Synthesis of mesoporous ZnO/TiO₂–SiO₂ composite material and its application in photocatalytic adsorption desulfurization without the addition of an extra oxidant[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(5): 1600–1612.
- [35] YANG C, YANG S, FAN H L, et al. A sustainable design of ZnO-based adsorbent for robust H₂S uptake and secondary utilization as hydrogenation catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122892.
- [36] POLYCHRONOPOULOU K, FIERRO J L G, EFSTATHIOU A M. Novel Zn–Ti-based mixed metal oxides for low-temperature adsorption of H₂S from industrial gas streams[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 57(2): 125–137.
- [37] WANG J, WANG L J, FAN H L, et al. Highly porous copper oxide sorbent for H₂S capture at ambient temperature[J]. *Fuel*, 2017, 209: 329–338.
- [38] HERNÁNDEZ S P, CHIAPPERO M, RUSSO N, et al. A novel ZnO-based adsorbent for biogas purification in H₂ production systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 176: 272–279.
- [39] YANG C, YANG S, FAN H L, et al. Tuning the ZnO-activated carbon interaction through nitrogen modification for enhancing the H₂S removal capacity[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 555: 548–557.
- [40] CHEN Y L, MA C, WU Y, et al. Efficient removal of H₂S with zinc oxide/nitrogen-doped ordered mesoporous carbons at room temperature[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 333: 111712.
- [41] YANG C, WANG Y S, FAN H L, et al. Bifunctional ZnO–MgO/activated carbon adsorbents boost H₂S room temperature adsorption and catalytic oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118674.
- [42] BALSAMO M, CIMINO S, DE FALCO G, et al. ZnO–CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 399–407.
- [43] DE FALCO G, MONTAGNARO F, BALSAMO M, et al. Synergic effect of Zn and Cu oxides dispersed on activated carbon during reactive adsorption of H₂S at room temperature[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 257: 135–146.
- [44] LIANG S Y, PENG B, LIU S Y, et al. Low-temperature highly effi-

- cient and selective removal of H_2S over three-dimensional Zn-Cu-based materials in an anaerobic environment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(10): 5964–5972.
- [45] HUSSAIN M, ABBAS N, FINO D, et al. Novel mesoporous silica supported ZnO adsorbents for the desulphurization of biogas at low temperatures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 188: 222–232.
- [46] LI L, SUN T H, SHU C H, et al. Low temperature H_2S removal with 3-D structural mesoporous molecular sieves supported ZnO from gas stream[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 311: 142–150.
- [47] LI L, ZHOU P, ZHANG H B, et al. Mid-temperature deep removal of hydrogen sulfide on rare earth (RE=Ce, La, Sm, Gd) doped ZnO supported on KIT-6; Effect of RE dopants and interaction between active phase and support matrix[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 407: 197–208.
- [48] GENG Q, WANG L J, YANG C, et al. Room-temperature hydrogen sulfide removal with zinc oxide nanoparticle/molecular sieve prepared by melt infiltration[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 185: 26–37.
- [49] YANG S, GENG Q, YANG C, et al. Insight into the influence of Ni^{2+} doping on the room temperature desulfurization/regeneration performance of ZnO supported MCM-41 adsorbents[J]. *Fuel*, 2022, 313: 122694.
- [50] SONG H S, PARK M G, KWON S J, et al. Hydrogen sulfide adsorption on nano-sized zinc oxide/reduced graphite oxide composite at ambient condition[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 276: 646–652.
- [51] LIU G Q, HUANG Z H, KANG F Y. Preparation of ZnO/SiO₂ gel composites and their performance of H_2S removal at room temperature[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 215: 166–172.
- [52] YANG C, SU Z L, WANG Y S, et al. Insight into the effect of gel drying temperature on the structure and desulfurization performance of ZnO/SiO₂ adsorbents[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 56: 233–241.
- [53] HUANG G, HE E Y, WANG Z D, et al. Synthesis and characterization of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ for H_2S removal at low temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(34): 8469–8478.
- [54] WANG L J, FAN H L, SHANGGUAN J, et al. Design of a sorbent to enhance reactive adsorption of hydrogen sulfide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(23): 21167–21177.
- [55] YU T, CHEN Z, WANG Y D, et al. Synthesis of ZnO-CuO and ZnO-Co₃O₄ materials with three-dimensionally ordered macroporous structure and its H_2S removal performance at low-temperature [J]. *Processes*, 2021, 9(11): 1925.
- [56] 冯续. 氧化锌脱硫剂研究动向[J]. *化学工业与工程技术*, 2008, 29(2): 31–35.
- FENG Xu. Research trend of zinc oxide desulphurizing agents[J]. *Journal of Chemical Industry & Engineering*, 2008, 29(2): 31–35.
- [57] SIRIWARDANE R V, WOODRUFF S. FTIR characterization of the interaction of oxygen with zinc sulfide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(2): 699–702.
- [58] 邵纯红, 李芬, 王伟, 等. 纳米 ZnO 室温脱硫剂再生条件研究[J]. *化学与黏合*, 2011, 33(4): 49–51.
- SHAO Chunhong, LI Fen, WANG Wei, et al. Research on the regeneration conditions for nano ZnO desulfurizer at room temperature[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2011, 33(4): 49–51.
- [59] WEN Y S, WANG G, WANG Q, et al. Regeneration characteristics and kinetics of Ni/ZnO-SiO₂-Al₂O₃ adsorbent for reactive adsorption desulfurization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(10): 3939–3950.
- [60] SASAOKA E, HATORI M, SADA N, et al. Role of H₂O in oxidative regeneration of ZnS formed from high-temperature desulfurization ZnO sorbent[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(10): 3844–3848.
- [61] SIRIWARDANE R V, WOODRUFF S. In situ Fourier transform infrared characterization of sulfur species resulting from the reaction of water vapor and oxygen with zinc sulfide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(12): 5277–5281.