

文章编号:1673-5005(2008)01-0118-05

金属元素改性后的液化石油气制芳烃催化剂性能评价

郝代军^{1,2}, 朱建华¹, 王国良^{1,2}, 刘丹禾²

(1. 中国石油大学 化学科学与工程学院, 北京 102249; 2. 洛阳石油化工工程公司, 河南 洛阳 471003)

摘要:利用 X 射线衍射和红外光谱分别表征了金属元素改性的 HZSM-5 分子筛液化石油气芳构化催化剂,并且在反应温度 510 °C、进料空速 0.25 h⁻¹和系统压力 0.1 MPa 的条件下,利用 100 mL 固定床实验装置考察了改性金属元素种类、改性金属元素含量和双金属元素改性对催化剂性能的影响。结果表明,HZSM-5 分子筛经锌或锌-铝改性后物相基本没有变化,但是改性后催化剂 B 酸中心减少,L 酸中心明显增加,并出现新的芳构化活性中心。在 Zn/HZSM-5 催化剂上,液化气芳构化的芳烃收率比 HZSM-5 催化剂提高 22%,并且催化剂的稳定性明显改善;Zn-Al/HZSM-5 芳构化催化剂不仅能进一步提高液化气芳构化的芳烃收率,还能有效延长催化剂的使用寿命;当 Zn-Al/HZSM-5 催化剂上锌含量为 2.0%~4.0%,铝含量为 2.0%~3.0%时,催化剂表现出最好的活性及稳定性。

关键词:液化石油气;芳构化;催化剂;表征;评价

中图分类号:TQ 241.1 **文献标识码:**A

Performance evaluation on new catalyst for producing aromatics from liquefied petroleum gas

HAO Dai-jun^{1,2}, ZHU Jian-hua¹, WANG Guo-liang^{1,2}, LIU Dan-he²

(1. College of Chemistry Science and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Luoyang Petrochemical Engineering Corporation, Luoyang 471003, Henan Province, China)

Abstract: An aromatization catalyst for liquefied petroleum gas (LPG) was prepared by impregnating Zn or Zn-Al oxides onto HZSM-5 zeolite, and was characterized by X-ray diffraction (XRD) and infrared ray (IR). The effects of different metals, metal content and both metal on modified HZSM-5 zeolite catalyst were investigated by a 100 mL packed bed reactor at 510 °C, mass space velocity of 0.25 h⁻¹ and system pressure of 0.1 MPa. The characteristic results demonstrate that the number of Bronsted acid sites decreased and the number of Lewis acid sites increased markedly, and the new aromatization active sites were formed. The experimental results indicate that compared with HZSM-5, the yield of aromatics for LPG aromatization over Zn/HZSM-5 catalyst increased by 22%, and the stabilization of catalyst was improved obviously. The Zn-Al/HZSM-5 catalyst could not only increase the yield of aromatics for LPG aromatization, but also reduce the deactivation of the catalyst. When the content of Zn element and Al element were in the range of 2.0%~4.0%, 2.0%~3.0% in Zn-Al/HZSM-5, respectively, the catalyst performed good activity and high stabilization.

Key words: liquefied petroleum gas; aromatization; catalyst; characterization; evaluation

石油炼化过程中液化石油气经过气体分离后,提取其中的丙烯作为石油化工的原料,提取其中的异丁烯生产甲基叔丁基醚(MTBE)用作高辛烷值汽油的调和组分,剩余的组分大多用作燃料而未能得到有效利用^[1]。英国 BP 公司和美国 UOP 公司联合开发的用液化石油气制芳烃的 Cyclar 工艺,利用 Ga/HZSM-5 分子筛催化剂和催化剂连续再生技术,达到了芳烃

收率和氢收率都较高的效果^[2]。近年来,我国对用液化石油气制芳烃技术也进行了广泛的研究^[3-5]。笔者对该工艺的芳烃收率及其对催化剂稳定性的影响进行研究,通过 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)等方法对催化剂进行表征,探讨分子筛改性提高催化剂活性和稳定性的机理。

收稿日期:2007-09-28

作者简介:郝代军(1963-),男(汉族),山东济宁人,教授级高级工程师,博士,从事石油加工工艺及相关催化剂的研究。

1 实验

1.1 催化剂的制备方法

HZSM-5 分子筛原粉 ($n(\text{Si})/n(\text{Al}) = 38$) 由天津南开大学催化剂厂提供。研碎后的分子筛与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉混合均匀,加入 8% HNO_3 溶液进行搅拌、捏合后挤条成型,在 500 °C 条件下焙烧 8 h,制得实验用 HZSM-5 催化剂;向分子筛中加入浓度为 100 mol/m^3 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液进行浸渍,依次在 40 °C 下快速搅拌 2 h,然后过滤浆液,在 110 °C 条件下干燥 2 h,研碎后与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉混合均匀,加入 8% 的 HNO_3 溶液进行搅拌、捏合后挤条成型,在 500 °C 条件下焙烧 8 h,制得实验用 Zn/HZSM-5 催化剂;运用同样方法可制得 Ga/HZSM-5 催化剂、Al/HZSM-5 催化剂和 Ni/HZSM-5 催化剂;向分子筛中分别加入 100 mol/m^3 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 600 mol/m^3 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液进行浸渍,依次在 40 °C 条件下快速搅拌 2 h,然后过滤浆液,再在 110 °C 条件下干燥 2 h,研碎后与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉混合均匀,加入 8% HNO_3 溶液进行搅拌、捏合后挤条成型,500 °C 焙烧 8 h,可制得实验用的 Zn-Al/HZSM-5 催化剂^[6]。

1.2 催化剂的表征

催化剂的 XRD 谱用德国 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪测定 ($\text{CuK}\alpha$, 石墨单色器,管压 40 V,管流 30 mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 35^\circ$)。

在高真空条件下采用脱附红外光谱法测定催化剂样品的酸中心类型,仪器为 MAGNA-IR 560 ESP 型 FT-IR 光谱仪。将压成薄片的样品固定在红外池中,经真空 (0.01 Pa, 350 °C) 净化 2 h 后,冷却至室温。在室温下吸附吡啶后,程序升温到 250 °C,再真空 (0.01 Pa) 净化 2 h,然后分别冷却至室温,记录红外光谱。分别用 1450 和 1550 cm^{-1} 红外谱带的积分强度确定 B 酸量和 L 酸量,采用 Emeis 给出的积分消光系数计算酸量^[7]。

1.3 催化剂性能评价

催化剂性能的评价是在 100 mL 等温固定床实验装置上进行的。所用原料为催化裂化装置分离出丙烯后的液化石油气,其组成如表 1 所示。

原料通过计量泵计量后以稳定的流速进入反应器原料预热段,预热后的原料在催化剂床层进行芳构化反应。反应产物进入冷凝器冷凝,分成气液两相,通过收油瓶收集液相产品,计量后用 HP5890 气相色谱仪分析其组成,计算芳烃收率;气相产品经湿式流量计测定体积后,用 HP6890N 气相色谱仪分析

其组成,计算气体组分收率,其中 C_3 组分归并到液体产品中。

表 1 原料组成

组分	组成 $\phi/\%$
C_2	1.56
C_3H_6	3.53
C_3H_8	16.96
C_4H_8	43.76
C_4H_{10}	30.03
C_5	4.16

2 结果分析

按照催化剂的制备方法,分别制得 HZSM-5, Ga/HZSM-5, Zn/HZSM-5, Al/HZSM-5 和 Ni/HZSM-5 催化剂,上述催化剂中分子筛的含量均为 60%, 镓、铝和镍的含量均为 1%。锌含量分别为 1%, 2%, 4% 和 6% 的 Zn/HZSM-5 催化剂分别记为 Zn/HZSM-5(1), Zn/HZSM-5(2), Zn/HZSM-5(4) 和 Zn/HZSM-5(6)。此外还制备了锌和铝共同改性的催化剂 Zn-Al/HZSM-5, 其中分子筛含量为 60%, 锌含量为 2%, 将铝含量分别为 1%, 2%, 3% 和 4% 的催化剂记为 Zn-Al/HZSM-5(1), Zn-Al/HZSM-5(2), Zn-Al/HZSM-5(3) 和 Zn-Al/HZSM-5(4)。

2.1 金属改性对催化剂物相的影响

对催化剂 HZSM-5、Zn/HZSM-5(2) 和 Zn-Al/HZSM-5(2) 进行表征,其 XRD 谱图如图 1 所示。

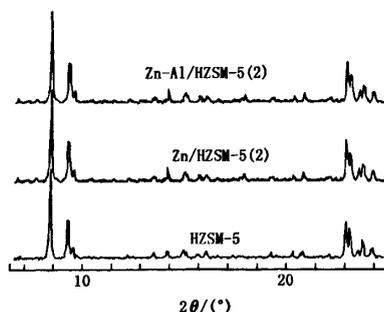


图 1 金属元素改性前后 HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图

从图 1 可以看出,3 种催化剂的衍射峰均具有 HZSM-5 的特征峰,且三者衍射峰强度也没有明显变化,这说明 HZSM-5 经金属元素改性后,并未改变其晶体结构,仍保持正交晶系。

2.2 金属元素改性对催化剂酸性质的影响

吸附吡啶后的催化剂 HZSM-5、Zn/HZSM-5(2) 和 Zn-Al/HZSM-5(2) 的 IR 谱图如图 2 所示。

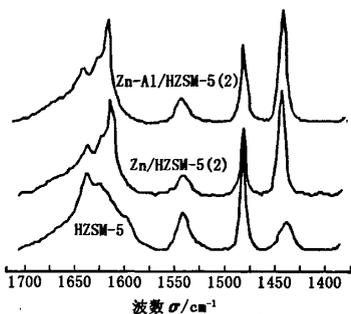


图2 吸附吡啶后的HZSM-5、Zn/HZSM-5(2)和Zn-Al/HZSM-5(2)催化剂的IR谱图

由图2可知,波数为1456,1491,1547和1625 cm^{-1} 时的峰为HZSM-5酸性中心的特征峰^[8],其中1547 cm^{-1} 表征B酸中心,1456 cm^{-1} 表征L酸中心,而1491和1625 cm^{-1} 是由B酸中心和L酸中心叠加而成的特征峰;HZSM-5经锌改性后,B酸强度降低,L酸强度增加;变化最大的是在1616 cm^{-1} 处表现出一强的吸收带。刘兴云等人^[9]认为,1616 cm^{-1} 处的吸收峰是ZnO与HZSM-5的酸性羟基作用形成的结构基团,是一种Lewis酸,它在烃类分子芳构化反应中起着芳构化活性中心的作用,即主要是环化,脱氢或氢转移活性中心,B酸是裂解和齐聚的活性中心。整个芳构化反应是两种活性中心综合作用的结果。调节两种酸性中心的比例使之相匹配,即可获得催化剂的最佳芳构化活性。

另外,由图2可知,表示L酸中心数目的1454和1616 cm^{-1} 处的吸收峰强度进一步增大。

利用消光系数法计算催化剂HZSM-5,Zn/HZSM-5(2)和Zn-Al/HZSM-5(2)的酸量,结果如表2所示。由表2中的数据可知,HZSM-5经过金属改

性后,L酸中心数量明显增加,而B酸中心数量明显减少。

表2 催化剂酸量的测定结果 $\mu\text{mol/g}$

催化剂	L酸	B酸
HZSM-5	190.4	379.8
Zn/HZSM-5(2)	636.4	188.1
Zn-Al/HZSM-5(2)	683.4	184.2

2.3 金属元素改性对催化剂活性的影响

为了考察金属元素改性对催化剂活性的影响,在反应温度510 $^{\circ}\text{C}$ 、质量空速0.5 h^{-1} 和系统压力0.1 MPa的条件下,研究了利用不同金属元素改性的HZSM-5催化剂的芳构化性能,结果如表3所示(其中的数据为反应时间46~48 h所采样品的分析数据)。

从表3可以看出,直接将HZSM-5分子筛用作催化裂化液化气芳构化催化剂时,芳烃收率仅为34.4%,气体产率高达63.7%,催化剂的芳构化活性较低。

分别利用镍、铝、锌和镓等金属元素改性后的HZSM-5分子筛催化剂的芳构化活性显著提高,芳烃收率高达39.8%~44.5%,这是HZSM-5分子筛经金属元素改性后,B酸和L酸匹配更合理的结果。Ga/HZSM-5催化剂的芳构化活性最高,但由于金属镓价格昂贵,势必造成催化剂的成本过高;Ni/HZSM-5催化剂虽有较高的芳构化活性,且金属镍的价格低廉,但是由于Ni/HZSM-5催化剂的脱氢活性高,在多产氢气的同时生焦率也较高,这样将影响催化剂的稳定性,不利于工业应用;而Zn/HZSM-5(2)作为催化裂化液化气芳构化生产芳烃催化剂时,具有技术和经济上的双重优势。

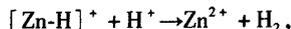
表3 利用不同类型金属改性后的HZSM-5分子筛催化剂芳构化性能

催化剂	H ₂	干气	液化气	C ₃	苯(B)	甲苯(T)	乙苯(E)	二甲苯(X)	重芳(C ₉)	焦炭(含损失)	芳烃收率/%
HZSM-5	1.2	25.6	36.9	1.2	6.9	14.7	0.2	10.5	2.1	0.7	34.4
Ga/HZSM-5	1.7	20.6	31.8	0.8	8.6	20.4	0.3	12.3	2.9	0.6	44.5
Zn/HZSM-5(2)	2.1	21.4	33.1	0.8	8.0	19.0	0.3	11.8	2.9	0.6	42.0
Al/HZSM-5	1.8	24.1	32.8	1.0	7.7	17.5	0.2	11.6	2.8	0.5	39.8
Ni/HZSM-5	2.3	22.9	32.7	0.6	7.7	17.9	0.3	11.8	2.9	0.9	40.6

由表2可以看出,在HZSM-5催化剂中,能够促进原料裂化的B酸中心量远高于Zn/HZSM-5(2)催化剂中的B酸中心量,所以HZSM-5催化剂的气体产率较高;而在Zn/HZSM-5(2)催化剂中,起芳构化作用的L酸中心量远大于HZSM-5催化剂中L酸中心量,所以其芳烃收率高。此外,经金属元素改性后在HZSM-5上形成的新活性中心是芳烃收率提高的

关键因素。对于Ga/HZSM-5催化剂,Gnep等人^[10]认为,Ga³⁺与分子筛的酸性中心接近时发生弱的相互作用,促进Ga³⁺还原为Ga⁺,并形成Ga⁺Z⁻(Z⁻为分子筛的反质子中心)时才具有催化活性,这样Ga/HZSM-5则成为双功能催化剂,对烷烃脱氢,烯烃齐聚和芳构化均有催化活性,从而促进了芳烃的生成。Stanley等人^[11]认为,在Zn/HZSM-5催化剂

中,锌离子起电子受体作用,生成过渡物种 $[Zn-H]^+$,而 $[Zn-H]^+$ 易被分子筛中的质子清除,即



从而达到脱氢的目的。这与表3的实验结果相符,即液化气在Zn/HZSM-5(2)催化剂上芳构化能得到较高的芳烃产率和氢气产率。

为了考察改性金属元素含量对催化剂活性的影响,在反应温度为510℃、质量空速为0.25 h⁻¹和系统压力0.1 MPa的条件下,研究了改性金属元素锌含量对HZSM-5催化剂活性的影响,实验结果如表4所示(反应时间46~48 h所采样品的分析数据)。

表4 改性金属锌含量对HZSM-5分子筛催化剂性能的影响

催化剂	H ₂	干气	液化气	C ₅	苯(B)	甲苯(T)	乙苯(E)	二甲苯(X)	重芳(C ₉ ,)	焦炭(含损失)	芳烃收率/%
Zn/HZSM-5(1)	2.0	22.8	32.5	0.7	7.9	18.8	0.3	11.7	2.7	0.6	41.4
Zn/HZSM-5(2)	2.1	21.4	33.1	0.8	8.0	19.0	0.3	11.8	2.9	0.6	42.0
Zn/HZSM-5(4)	2.1	21.0	33.7	1.0	8.2	18.8	0.4	12.3	2.7	0.7	42.5
Zn/HZSM-5(6)	2.0	23.0	33.4	0.7	7.2	19.2	0.3	11.0	2.5	0.6	40.2

2.4 金属改性对催化剂稳定性的影响

为了考察金属元素改性对HZSM-5催化剂稳定性的影响,在反应温度为510℃、质量空速为0.25 h⁻¹和系统压力0.1 MPa的条件下,研究了液化气芳构化反应催化剂Zn/HZSM-5(2)的稳定性,实验结果见图3。

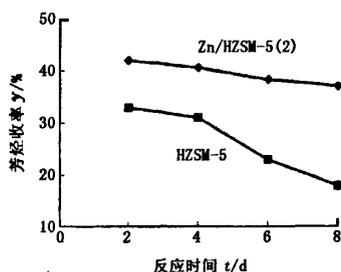


图3 金属改性对催化剂稳定性的影响

从图3可以看出,与Zn/HZSM-5(2)催化剂相比,HZSM-5催化剂的初活性低。随芳构化反应的进行,HZSM-5催化剂和Zn/HZSM-5(2)催化剂的活性均呈下降趋势,但HZSM-5催化剂的活性下降更快,这说明其稳定性不如Zn/HZSM-5(2)催化剂。轻烃芳构化活性的降低主要是由于催化剂结焦所致,而现已公认B酸中心为强的结焦活性中心^[13]。从图3和表2可以看出,HZSM-5催化剂比Zn/HZSM-5(2)催化剂具有更多的B酸中心,所以HZSM-5催化剂结焦较快,导致其芳构化活性下降得较快。

2.5 双金属元素改性对催化剂芳构化活性和稳定性的影响

对轻烃芳构化过程的长期研究已得出Zn/

从表4可以看出,Zn/HZSM-5催化剂中锌含量对其芳构化活性影响并不显著,当锌含量在2.0%~4.0%时,Zn/HZSM-5催化剂的芳构化活性稍高,这与刘兴云等人^[9]的结论基本一致。解红娟等人^[12]认为,在Zn/HZSM-5催化剂上,Zn²⁺起脱氢作用,而B酸中心起齐聚环化作用,只有Zn²⁺中心与催化剂上的B酸中心比例适宜时,Zn²⁺脱氢生成的小分子烯烃才能充分聚合和环化,再经脱氢后生成芳烃,而只有较少的小分子烯烃被裂解时,才可能获得最佳的芳构化性能。

HZSM-5催化剂是优良且实用的催化剂的结论,但是轻烃芳构化过程是在有氢气存在的还原气氛中进行的,因此催化剂上的ZnO易被还原成单质锌而导致其芳构化活性降低。加入第二种改性金属组分可有效地降低ZnO的还原,从而增强催化剂的芳构化稳定性^[14-15]。因此在反应温度为510℃、质量空速为0.25 h⁻¹和系统压力0.1 MPa的条件下,考察了锌、铝金属元素改性对HZSM-5催化剂芳构化性能的影响,实验结果见图4和图5(图4中数据为反应时间46~48 h所采样品的分析数据)。

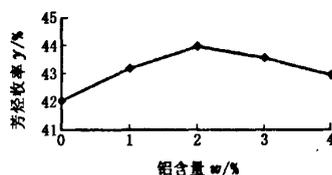


图4 第二种改性金属含量对Zn-Al/HZSM-5(2)催化剂芳构化活性的影响

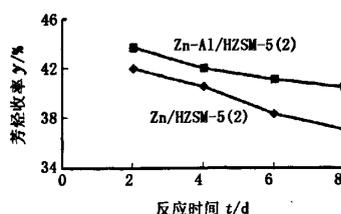


图5 双金属改性对催化剂活性和稳定性的影响

从图4可以看出,与Zn/HZSM-5(2)催化剂相比,当铝含量在2.0%~3.0%时,液化气芳构化的芳烃收率自42.0%提高到超过43.0%,Zn-Al/HZSM-5(2)催化剂的芳构化活性得到进一步的提高。从图5

可以看出,双金属元素改性的 HZSM-5 催化剂在其芳构化活性增强的同时,其稳定性也得到明显改善。Zn-Al/HZSM-5 催化剂在使用 8 d 后,催化裂化液化气芳构化仍能取得 40.6% 的芳烃收率,而此时 Zn/HZSM-5 催化剂的芳烃收率只有 37.8%。

由表 2 数据可以看出, Zn-Al/HZSM-5 (2) 催化剂中起芳构化作用的 L 酸中心数量比 Zn/HZSM-5(2) 催化剂略有增加,所以 Zn-Al/HZSM-5(2) 催化剂的芳构化活性高于 Zn/HZSM-5(2) 催化剂。

朱华青等人^[14]认为,单金属元素改性的 HZSM-5 催化剂经第二种金属元素改性后,能进一步改善金属元素在分子筛表面的分散状态,降低强酸中心的数量,提高齐聚物的脱氢芳构化活性,从而提高了芳烃产率。程志林等也得出了类似结论^[3],在双金属元素改性后的 HZSM-5 催化剂上,L 酸中心和 B 酸中心分布更加均匀,协同作用也更好,同时第二改性金属元素的加入能够抑制催化剂中 Zn²⁺ 的还原,使双金属元素改性后的 HZSM-5 催化剂表现出较好的芳构化稳定性。

3 结 论

(1) 经金属元素改性后的 HZSM-5 分子筛的物相未出现明显变化。

(2) 金属元素锌改性的 HZSM-5 分子筛的 B 酸中心减少,L 酸中心明显增加,并形成能够显著增强芳构化活性的新的酸性中心。

(3) 从技术和经济方面综合考虑,金属元素锌改性的 HZSM-5 分子筛催化剂具有较高的轻烃芳构化活性及稳定性。当锌元素含量为 2.0% ~ 4.0% 时,能得到最好的应用效果,芳烃收率提高约 22%。

(4) 用元素锌和铝共同改性的 HZSM-5 分子筛催化剂,其酸性中心分布更加合理,并能进一步提高液化石油气制芳烃催化剂的活性和稳定性。

参考文献:

[1] 李明辉. 碳四烃的综合利用[J]. 石油化工, 2003,32(9):808-814.
 LI Ming-hui. Comprehensive utilization of C₄ hydrocarbon [J]. Petrochemical Technology, 2003,32(9):808-814.

[2] DOOLN P C, PUJADO P R. Make aromatics from LPG [J]. Hydrocarbon Processing, 1989,68(9):72-77.

[3] 程志林, 晁自胜, 万惠霖, 等. ZnNi/HZSM-5 催化剂上混合 C₄ 烃的芳构化反应[J]. 石油学报, 2002,18(1):24-30.
 CHENG Zhi-lin, CHAO Zi-sheng, WAN Hui-lin, et al.

Aromatization of mixed C₄ hydrocarbons over ZnNi/HZSM-5 catalyst [J]. Acta Petrolei Sinica, 2002,18(1):24-30.

[4] 郝代军, 朱建华, 王国良, 等. 液化石油气制芳烃工艺技术的研究开发[J]. 化工进展, 2005,24(11):1287-1291.
 HAO Dai-jun, ZHU Jian-hua, WANG Guo-liang, et al. Research and development of producing aromatics from liquefied petroleum gas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005,24(11):1287-1291.

[5] 张怀科, 郝代军, 郭益群. 液化石油气制芳烃技术的研究与应用进展[J]. 天然气与石油, 2006,24(2):35-38.
 ZHANG Huai-ke, HAO Dai-jun, GUO Yi-qun. Research and application progress in aromatic production from liquefied petroleum gas[J]. Natural Gas and Oil, 2006,24(2):35-38.

[6] 曹寿康, 刘丹禾, 俞安平, 等. 劣质汽油催化改质——芳构化催化剂:中国, 9210228. 4[P]. 1994.

[7] EMEIS C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine on solid acid catalysts[J]. Journal of Catalyst, 1993,141(2):347-354.

[8] TANG R Y, WU R A, LIN L W. Evidence of strong metal-support interaction in alumina-supported platinum catalysis[J]. Applied Catalysis, 1984,10(2):163-172.

[9] 刘兴云, 李宣文, 余励勤, 等. 烃分子在锌改性的 ZSM-5 沸石上的芳构化(I):活性中心的形成和表征[J]. 石油学报, 1988,4(4):36-40.
 LIU Xing-yun, LI Xuan-wen, SHE Li-qin, et al. Aromatization of hydrocarbons over zinc-modified ZSM-5 zeolite (I): formation and characterization for the active sites [J]. Acta Petrolei Sinica, 1988,4(4):36-40.

[10] PRICE G L, VLADISLAV Kanazirev, et al. Ga₂O₃/HZSM-5 propane aromatization catalysts: formation of active centers via solid-state reaction [J], Journal of Catalyst, 1990,126(1):267-278.

[11] STANLEY C C, RONALD G M, FRANK W T. Aromatics from light hydrocarbons[J]. Chem Eng Prog, 1985,81(5):45-51.

[12] 解红娟, 王军威, 冯月兰, 等. 水热处理 Zn/HZSM-5 催化剂对丙烷芳构化反应的影响[J]. 分子催化, 2000,14(4):289-293.
 XIE Hong-juan, WANG Jun-wei, FENG Yue-lan, et al. Effect of hydrothermal treatment on aromatization of propane over Zn/HZSM-5 catalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis, 2000,14(4):289-293.

(下转第 127 页)

- [8] 祝文书,罗国华,徐新,等. 催化蒸馏用于噻吩烷基化脱硫的研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2004, 20(2): 129-133.
ZHU Wen-shu, LUO Guo-hua, XU Xin, et al. Studies on alkylation process for thiophene sulfur removal by catalytic distillation[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2004, 20(2): 129-133.
- [9] BELLIERE V, GEANTET C, VRINAT M. Alkylation of 3-methylthiophene with 2-methyl-2-butene over a zeolitic catalyst[J]. Energy & Fuels, 2004, 18: 1806-1813.
- [10] 张泽凯,刘盛林,王清遐,等. H β 上烷基化转移汽油中噻吩硫[J]. 石油化工, 2005, 34(增刊): 681-683.
ZHANG Ze-kai, LIU Sheng-lin, WANG Qing-xia, et al. Olefinic alkylation of thiophenic sulfur in gasoline over H β [J]. Petrochemical Engineering, 2006, 34(sup): 681-683.
- [11] 张泽凯,刘盛林,杜喜研,等. 芳烃烷基化性能对烷基化脱除汽油中噻吩硫过程的影响[J]. 石油化工, 2006, 35(2): 113-117.
ZHANG Ze-kai, LIU Sheng-lin, DU Xi-yan, et al. Alkylation's performance of aromatics and its influence on thiophenes alkylation during gasoline olefinic alkylation of thiophenic sulfur[J]. Petrochemical Engineering, 2006, 35(2): 113-117.
- [12] 张泽凯,蒋晖,刘盛林,等. 汽油烷基化脱硫反应中噻吩衍生物的烷基化性能[J]. 催化学报, 2006, 27(4): 309-313.
ZHANG Ze-kai, JIANG Hui, LIU Sheng-lin, et al. The study of thiophene derivatives alkylation performance during olefinic alkylation of thiophenic sulfur in gasoline[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(4): 309-313.

(编辑 刘为清)

(上接第117页)

- [5] ZHAO X S, LU G Q, MILLAR G J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41[J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(7): 2075-2090.
- [6] 王培铭,许乾慰. 材料研究方法[M]. 北京: 科学技术出版社, 2002: 71-72.
- [7] 张宝吉. 钛硅分子筛二元复合物(TS-1/Ti-MCM-41)的制备表征及其在几种精细化学品合成中催化性能的研究[D]. 北京: 石油化工科学研究院, 2002: 61-64.
- [8] RYOO R, KIM J M. Structural order in MCM-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1995, 15(5): 711-712.
- [9] MÉHN D, KÓNYA Z, HALÁSZ J, et al. Flexibility of the MCM-41 structure: pore expansion and wall-thickening in MCM-41 derivatives[J]. Applied Catalysis A, 2002, 232(2): 67-76.
- [10] 刘从华,高雄厚,马燕青. MCM-41中孔分子筛稳定性的XRD表征[J]. 石油学报: 石油加工, 1997, 13(2): 80-86.
LIU Cong-hua, GAO Xiong-hou, MA Yan-qing. XRDs characterization of stabilities about mesoporous molecular sieve MCM-41[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1997, 13(2): 80-86.
- [11] ZHANG Ye, WU Dong, SUN Yu-han, et al. Synthesis of more stable MCM-41 under high-pressurized conditions[J]. Materials Letters, 2002, 55(1): 17-19.
- [12] RUN Ming-tao, WU Si-zhu, WU Gang. Ultrasonic synthesis of mesoporous molecular sieve[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2004, 74(1): 37-47.
- [13] NAOKO Igarashi, KEIKO A Koyano, YOSHIYORI Tanaka, et al. Investigation of the factors influencing the structural stability of mesoporous silica molecular sieves[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003, 59(1): 43-52.

(编辑 刘为清)

(上接第122页)

- [13] DEJAIFVE P, AUROUX A, GRAVEKKE P C, et al. Methanol conversion on acidic ZSM-5, offretite and mordenite zeolites: a comparative of the formation and stability of coke deposits[J]. Journal of Catalyst, 1981, 70(1): 123-136.
- [14] 朱华青,翟效珍,王建国. 第二组分改性 Ga/HZSM-5 催化剂芳构化性能研究[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(增刊): 74-78.
ZHU Hua-qing, ZHAI Xiao-zhen, WANG Jian-guo. Study on aromatization over Ga/HZSM-5 catalysts modified by second component[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, 27(Sup): 74-78.

(编辑 刘为清)