文章编号:1673-5005(2016)04-0146-08

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2016.04.020

氟利昂预冷双氮膨胀液化工艺动态仿真与验证

朱建鲁1,徐明海1,李玉星1,王武昌1,刘永浩2,谢 彬3,喻西崇3

(1.中国石油大学储运与建筑工程学院,山东青岛 266580; 2.中海石油气电集团有限责任公司,北京 100028;3.中海石油研究总院,北京 100028)

摘要:为了研究带预冷的双氮膨胀液化工艺的动态特性,在小型撬装液化实验装置基础上建立相应的工艺动态模型,对电磁阀的流量系数进行微调,以适应蒸发器热负荷的变化;对压缩机控制与启动、预冷机组能量调节、LNG节流控制等实验工况进行仿真,并与实验结果进行对比。结果表明:氮气压缩机的控制与启动与实验测试结果一致,验证了压缩机控制动态模型的准确性;预冷机组能量调节受电磁阀流量系数的影响。LNG节流阀串级控制有效克服 了温度响应的滞后,提高了控制质量。动态仿真可优化天然气液化工艺设计,指导设备的操作和运行,提高装置的 安全性。

关键词:天然气液化工艺;动态仿真;控制;节流阀;能量调节

中图分类号:TE 646 文献标志码:A

引用格式:朱建鲁,徐明海,李玉星,等.氟利昂预冷双氮膨胀液化工艺动态仿真与验证[J].中国石油大学学报(自然 科学版),2016,40(4):146-153.

ZHU Jianlu, XU Minghai, LI Yuxing, et al. Dynamic simulation and verification of nature gas liquefaction process with dual nitrogen expanders and R22 pre-cooling [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016, 40(4):146-153.

Dynamic simulation and verification of nature gas liquefaction process with dual nitrogen expanders and R22 pre-cooling

ZHU Jianlu¹, XU Minghai¹, LI Yuxing¹, WANG Wuchang¹, LIU Yonghao², XIE Bin³, YU Xichong³

(1. College of Pipeline and Civil Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. CNOOC Gas & Power Group, Beijing 100028, China;

3. CNOOC Research Center, Beijing 100028, China)

Abstract: A dynamic simulation model based on a small-scale natural gas liquefaction facility was established in order to study the dynamic characteristics of the natural gas liquefaction process with dual nitrogen expanders and pre-cooling. Different processes involved in the liquefaction were simulated and compared with experimental results, including the compressor starting and control, the energy regulation of the pre-cooling system and LNG throttle control. The results show that the simulation results of the compressor starting and control process were consistent with the experimental results, verifying the effectiveness of the dynamic model. The performance of the pre-cooling system for energy regulation can be affected by the flow coefficient of the electromagnetic valve, which needs to be adjusted to adapt to the thermal load of the evaporator. The delay of temperature response can be effectively reduced by LNG throttle cascade control, which can increase the control quality. The results show that, through the dynamic simulation, the design of the natural gas liquefaction process can be optimized, and the operation of the equipment can be well supervised for improved safety control.

Keywords: natural gas liquefaction process; dynamic simulation; control; throttle; energy regulation

收稿日期:2015-12-08

基金项目:国家自然科学基金项目(51504278);山东省优秀中青年科学家科研奖励基金项目(BS2014ZZ009);青岛市应用基础研究计划项目(14-2-4-81-jch)

作者简介:朱建鲁(1985-),男,博士,博士后,研究方向为天然气液化工艺及设备。E-mail: aaabecc@163.com。

在稳态模拟的基础上推荐带预冷的氮膨胀液化 流程作为海上天然气液化工艺[1],为了进一步优化 设计方案和操作运行,对该工艺进行了动态仿真。 动态仿真的优势在于对装置启动、停车、事故、外部 扰动等动态工况的模拟。此外动态仿真还可以进行 工艺的预运行,验证控制系统的可靠性,在设计阶段 发现并解决问题,提高装置的安全性^[2]。Melaaen 等^[3]提出了针对 LNG 液化循环动态模拟的理论, Zaim^[4]针对阿尔及利亚 Arzew 项目的 C3-MRC 流 程进行了动态模拟, Hammer^[5]针对 Linde 公司开发 的级联式液化流程(MFCP)进行了动态模拟, Norrazak 等^[6]介绍了动态模拟在 LNG 厂的设计和试运 行中的应用经验。Contreras J 等^[7]对 LNG 接收终 端的安全系统的瞬态性能进行了分析,并对紧急停 车系统进行了概念设计和验证,表明动态模拟可以 使设计和运行更为高效、安全。Singh 等^[8]对 BV 的 PRICO和AP的C3-MR流程进行动态模拟与控制 分析,提出用压缩机转速控制 LNG 的温度,用节流 阀的开度控制压缩机入口的过热度。Singh 等^[9]利 用 GPROMS 软件对 SINTEF 的液化流程建立了动态 模型并进行了控制系统的优化。Briend 等^[10]采用 ASPEN HYSYS Dynamic 作为工具,模拟了换热器、 压缩机、膨胀机等设备正常降温、复温工况以及在动 态负载下的工况。Stephenson 等^[11]对 C3-MR 进行 了动态模拟。尹全森^[12]利用 ASPEN PLUS 软件对 单级混合冷剂和双级混合冷剂流程进行了动态模 拟,分析了参数扰动对流程性能的影响。朱建鲁 等^[13]对 LNG 接收终端流程进行了动态仿真。目前 天然气液化工艺的动态仿真集中在混合制冷剂液化 工艺的研究,对于带膨胀机的液化工艺的研究较少, 国内对于动态仿真已有相关研究,但应用较少。笔 者在小型撬装液化实验装置的基础上建立相应的工 艺动态模型,对压缩机控制与启动、预冷机组能量调 节、LNG 节流控制等实验工况进行仿真,并与实验 结果进行对比。

1 小型撬装液化实验装置及动态模型

实验装置流程如图 1 所示。实验选择的流程为 氟利昂预冷双温氮膨胀制冷流程,分为 3 个循环,分 别为原料气循环、氟利昂制冷循环和氮气制冷循环, 为了实现实验装置的撬装化,把装置分为 5 个模块, 分别为冷箱模块、氮气压缩模块、储罐模块、增压汽 化模块和预冷模块。为了保证实验的安全性,采用 氮气作为原料气进行液化,如图 2、3 所示。虽然氮 气液化条件比天然气高,最终导致工艺比功耗增大、 液化率降低,但通过工艺参数的调整,二者换热曲线 较为类似,因此在实验装置制冷能力足够的情况下, 采用氮气代替天然气作为原料气验证和分析液化过 程是可行的。





nitrogen and natural gas as feed gas

常温原料气进入缓冲罐,经计量后进入液化冷 箱,经过板翅式换热器上段被冷却至-20℃,然后进 入氟利昂蒸发器段被冷却至-35℃,最后经过板翅 式换热器下段被冷却至-150℃,经节流阀节流降压 后,进入分离罐,其中液相经低温泵增压及汽化器复 温后循环使用;为冷箱提供冷量的为氟利昂机组及 两台膨胀机,高压、常温氮气经板翅式换热器及氟利 昂蒸发器冷却器至-35 ℃后分成两股,一股进入高 温膨胀机,膨胀至-110 ℃,另一股继续冷却至-105 ℃,进入低温膨胀机,膨胀至-150 ℃,两股氮气返流 进入板翅式换热器,为天然气液化提供冷量。实验 装置主要控制系统包括:氮气压缩机回流调节、氟利 昂压缩机能量调节和 LNG 节流控制,实验测量仪表 及精度详见文献[14]。

图 4 为实验工艺模拟流程。根据实验冷箱结构 特点划分为 6 个独立的板翅式换热器模型,其中板 翅式换热器、压缩机、膨胀机和节流阀等设备的数学



Fig. 4 Simulation of experiment process

动态模型详见文献[15]。由于工艺流程中有氟利 昂制冷剂、氮气制冷剂和原料气3种工质,在换热器 中分别存在沸腾换热、单相换热和冷凝换热3种换 热方式,且与流体物性、时间以及换热方式相关,因 此传热系数的计算是该动态仿真的核心。在文献 [16]和[17]的基础上,通过软件对实验装置中3种 工质的传热系数进行计算,结果如图5、6所示。由 于实验过程预冷流程中温度、压力、组成等物性参数 较稳定,氟利昂的沸腾传热系数主要受干度的影响: 冷凝换热主要出现在原料气液化过程中,由于实验 中采用纯组分氮气作为原料气替代天然气进行液 化,其相变区间较窄,一般由气态直接转化为液态, 在模拟中忽略原料气的冷凝换热;同时可以发现,由 于同一工质液相等压热容大于气相的等压热容,因 此液相传热系数要大于气相传热系数;同一工质单 相传热系数在换热器长度方向上分布均匀,说明单 相传热系数受工质温度的影响不大。



图 5 氟利昂沸腾传热系数

Fig. 5 Boiling heat transfer coefficient of R22



2 实验工况动态仿真及验证

文献[15]验证了实验装置冷箱降温过程动态 仿真的准确性,本文中主要通过动态仿真模拟实验 装置氮气压缩机回流调节、氟利昂压缩机能量调节 和 LNG 节流控制等控制过程,分析和验证液化系统 的动态响应。

2.1 氮气压缩机的控制与启动

氮气压缩机为两级往复式压缩机,出入口各有 一个缓冲罐,经压缩的氮气进入冷箱、膨胀机制冷后 返回压缩机入口缓冲罐,由于制冷系统存在5m³/h 的漏气,入口压力通过补气阀稳定,排气压力通过旁 通回路中气动调节阀控制,动态模拟中需要的输入 参数有:缓冲罐尺寸、压缩机性能曲线、膨胀机效率、 输气能力和阀门流量系数。

2.1.1 补氮调节阀关闭工况

氮压机的补气通过空分制氮系统 PSA 提供,在 PSA 系统故障停车或者补气阀堵塞等情况下会造成 补气量不足,用补氮阀关闭来模拟这种工况,如图 7 所示。由于 PSA 系统的气源通过一个螺杆空压机 供给,该设备通过启停控制压力保持在 0.6~0.8 MPa 内,造成补气压力周期性的波动,从而出现图中 补氮调节阀的频繁操作;氮压机运行稳定后,14 min 时关闭补氮阀,由于气体不断的泄漏,压缩机出/入口压力逐渐降低,33 min 时入口压力达到下限值而

跳车,即氮压机正常运行时,补气关闭后还可运行 19 min,与实验测试结果一致。



图 7 补氮阀关闭后压缩机入口压力和出口压力的控制调节

Fig. 7 Regulation of inlet pressure and outlet pressure of compressor after nitrogen valve closed

2.1.2 降温过程中气动调节阀关闭工况

当冷箱温度下降到一定程度,会出现气动阀关闭,压缩机排气压力达不到设定压力的情况,通过动态模拟解释并解决这一问题。如图8所示,初始时系统处于低温稳定运行状态,气动调节阀开度为0,



排气压力设定为1.3 MPa,实际压力1.28 MPa,压缩 机与膨胀机流量基本相同,10 min 时缓慢开大补氮 阀,入口压力由0.33 MPa升到0.35 MPa,调节阀打 开,排气压力升到1.3 MPa。这是由于膨胀机运行 时吸入气体的工况体积流量基本不变,降温过程中, 氮气密度增高,吸入气体的标况体积流量增加,根据 压缩机的性能曲线,排气压力随之降低,须通过补气 增加氮气循环流量才能使压缩机排气压力达到设定 值。

2.1.3 氮气压缩机启动工况

如图 9 所示,根据氮压机开车步骤进行动态仿 真。0 min 时,气动调节阀全开,启动压缩机,压缩 机出口达到 0.64 MPa;10 min 时调节阀设为自动并 提高排气压力至 0.7 MPa;20 min 时打开膨胀机阀 门,由于出口背压突然降低,导致排气压力下降,调 节阀开度迅速减小,使其恢复到设定值,达到稳定后 逐步增大排气压力的设定值,同时调节阀开度也缓 慢关小;90 min 时排气压力达到设计值 1.3 MPa,完 成压缩机的启动过程,其中排气压力曲线趋势及压 力达到稳定的时间与实验数据一致。从图 9 还可看 出,压缩机启动过程中压缩机入口压力、流量基本不 变,随着出口压力增加,功耗逐渐上升。



图 9 氮气压缩机的启动过程 Fig. 9 Starting process of N, compressor

2.2 预冷机组的能量调节

实验装置中预冷机组制冷剂为氟利昂,压缩后的 制冷剂经过冷却器、膨胀阀进入蒸发器换热,复温后 进入压缩机入口缓冲罐,蒸发器出口温度通过热力膨 胀阀控制,入口温度通过电磁阀控制热气旁路流量实 现能量调节,动态仿真时输入参数为:缓冲罐尺寸、压 缩机性能曲线、蒸发器热负荷和阀门流量系数。

图 10 为实验装置中所用的外平衡膨胀阀结构。 膨胀阀利用气箱头(感温包)的温度变化作为信号,



图 10 外平衡膨胀阀结构

Fig. 10 External balance expansion valve structure

调节阀开度,改变制冷剂流量,并起到节流降压、保持一定过热度、防止液击和异常过热的作用。膨胀 阀的作用相当于预冷温度控制器,感温包设置在蒸 发器出口,温度升高时,开大阀门,增大制冷剂流量, 降低蒸发器温度;电磁阀一般流通系数很小,而且工作压力差很小,通过电磁线圈驱动,只能实现开、关,不具有连续调节的功能,因此阀门开度只有0%和100%。

实验中发现原料气在小流量时预冷机组的温度 低于设定值并持续下降,直到由于氟利昂饱和压力 过低而跳车,通过动态仿真模拟预冷机组的能量调 节过程,发现并解决问题,如图 11 所示。由于机组 利用电磁阀控制热气旁路流量调节蒸发器入口温 度,电磁阀的流通能力即流量系数对入口温度影响 很大,因此针对不同电磁阀的流量系数进行动态模 拟。0 min 时蒸发器入口温度为-38 ℃,出口温度为 -36℃,蒸发器热负荷为4966 kJ/h,10 min 时降低 至2000 kJ/h,系统冷负荷盈余。为了稳定蒸发器 出/入口温度,膨胀阀与电磁阀开始调节,当电磁阀 流量系数为0.05时,蒸发器出/入口温度基本在设 定值附近:当电磁阀流量系数为0.01时,电磁阀即 使开到最大,蒸发器入口温度仍降至-45℃,即实验 中的工况;当电磁阀流量系数为0.1时,电磁阀调节 频繁,膨胀阀控制失效,造成系统不稳定。实验中的 工况是由于电磁阀流量系数太小,导致能量调节回 路高温氟利昂提供不足,系统冷量过剩,最终低压跳 车,但流量系数过大会导致系统的失稳,实验中须对

k/%

阀门开度

國



图 11 电磁阀流量系数对预冷机组能量调节的影响



2.3 LNG 的节流控制

实验中发现在丙烷预冷温度扰动过程中.LNG 节流控制器调节后,原料气流量出现小幅度的波动, 这是由于 LNG 节流控制是通过调节 LNG 节流阀稳 定阀前的温度,但温度的容量滞后较大,目具有较强 的非线性,通过节流阀调节时,响应的时间长,导致 控制偏差大,因此需要较长的时间才能稳定,可以通 过串级控制来解决这一问题,如图 12、13 所示。



系统的干扰因素包括原料气流量或压力的波动以及 制冷系统的波动,因此以冷箱出口的 LNG 温度为主 环,天然气流量为副环组成串级控制系统。

图 14 和图 15 分别为原料气扰动下单回路控制 系统和串级控制系统的动态响应。60 min 时将提高 原料气压力,原料气流量迅速上升,由于换热过程的 影响,LNG 温度滞后 10 min 开始升高;在单回路控 制系统中,10 min 后控制器收到温度信号后开始调



节,阀门的调节过程会对对原料气流量产生影响,又 间接的影响 LNG 的温度,因此须反复调节才能恢复 稳定,系统恢复稳定的时间为400 min;在串级控制 系统中,原料气流量扰动后,副回路控制器的设定值 不变,立即进行调节,迅速把流量稳定至设定值,10 min 后主回路控制器收到温度信号,改变副回路的



图 15 原料气扰动下 LNG 节流串级控制

Fig. 15 LNG throttle cascade control to disturbance of feed gas

图 16 和图 17 分别为制冷量扰动下单回路控制 系统和串级控制系统的动态响应。60 min 时将降低 制冷量,LNG 温度滞后 10 min 开始升高,在单回路 控制系统中,受流量、温度耦合的影响;10 min 后控 制器收到温度信号后开始反复的调节,系统恢复稳 定的时间为 450 min;在串级控制系统中,虽然副回 路同样滞后 10 min 调节,但由于原料气流量的引 入,缩短了对象的控制通道,加速了调节作用,系统 恢复稳定的时间为 200 min。

串级控制不仅可以通过副环控制器克服 LNG 节 流阀上游天然气的流量波动,还可按主环控制器要求 改变通过 LNG 节流阀的 LNG 流量,使 LNG 在冷箱出 口的温度保持不变,有效克服了温度响应的滞后,提



disturbance of cooling capacity



图 17 制冷量扰动下 LNG 节流串级控制



3 结 论

(1)小型撬装液化装置中补氮调节阀关闭后还可运行19min,与实验测试结果一致,且压缩机启动过程中,排气压力曲线趋势与压力达到稳定的时间和实验数据一致,验证了压缩机控制动态模型的准

确性。

(2)预冷机组的电磁阀流量系数太小,会导致 能量调节回路高温氟利昂提供不足,系统冷量过剩, 最终低压跳车,但流量系数过大会导致系统的失稳, 实验中需要对电磁阀的流量系数进行微调,以适应 蒸发器热负荷的变化。 (3) 串级控制不仅可以通过副环控制器克服 LNG 节流阀上游天然气的流量波动,还可按主环控 制器要求改变通过 LNG 节流阀的 LNG 流量,使 LNG 在冷箱出口的温度保持不变,有效克服了温度 响应的滞后,提高了控制质量。

参考文献:

- [1] 朱建鲁,李玉星,王武昌,等.海上天然气液化工艺流程优选[J].天然气工业,2012,32(3):98-104.
 ZHU Jianlu, LI Yuxing, WANG Wuchang, et al. Optimal selection of natural gas liquefaction process for an LNG-FPSO unit [J]. Natural Gas Industry, 2012,32 (3):98-104.
- [2] 陆恩锡,张慧娟. 化工过程模拟及相关高新技术(Ⅱ): 化工过程动态模拟[J]. 化工进展,2000(1):76-78.
 LU Enxi, ZHANG Huijuan. Chemical process simulation and related high-tech(Ⅱ): dynamic simulation of chemical process [J]. Chemical Industry and Engineering Process, 2000(1):76-78.
- [3] MELAAEN E. Dynamic simulation of the liquefaction section in base load LNG plants [D]. Norwegian: Norwegian University, 1994.
- ZAIM A. Dynamic optimization of an LNG plant, case study: GL2Z LNG plant in Arzew, Algeria [D].
 Aachen: RWTH Aachen University, 2002.
- [5] HAMMER M. Dynamic simulation of a natural gas liquefaction plant [D]. Norwegian: Norwegian University, 2004.
- [6] NORRAZAK H, MOHD S A, HIDEFUMI O, et al. Application of Dynamic Simulation for Design and Commissioning of LNG plants[C]. DOHA: QATAR, 2004.
- [7] CONTRERAS J, FERRER J M. Dynamic simulation: a case study[J]. Hydrocarbon Engineering, 2005,10(5): 103-107.
- [8] SINGH A, HOVD M. Dynamic modeling and control of the PRICO LNG process: American Institute of Chemical Engineers (AIChE) [C]. San Francisco: New York, c2006.
- [9] SINGH A, HOVD M. Dynamic modeling and control structure design for a liquefied natural gas process: 2007 Ameri-

can Control Conference [C]. New York, c2007:1347-1352.

- [10] BRIEND P, DESCHILDRE C, ICART Y, et al. Dynamic simulation of a large scale pulsed load helium refrigerator: advances in cryogenic engineering: Transaction of the Cryogenic Engineering Conference [C]. American, c2010:1453-1459.
- [11] STEPHENSON G, WANG L. Dynamic simulation of liquefied nature gas process[J]. Hydrocarbon Processing, 2010,10(7):37-44.
- [12] 尹全森. 混合制冷剂循环优化设计和动态特性研究
 [D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2010.
 YIN Quansen. Research on optimal design and dynamic characteristic of mixed refrigerant process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology,2010.
- [13] 朱建鲁,李玉星,王武昌,等. LNG 接收终端工艺流程 动态仿真[J]. 化工学报,2013,64(3):1000-1007.
 ZHU Jianlu, LI Yuxing, WANG Wuchang, et al. Dynamic simulation of LNG import terminal process[J].
 CIESC Journal, 2013,64(3):1000-1007.
- [14] 朱建鲁,李玉星,王武昌,等. 晃荡条件下氮膨胀液化 过程冷箱运行可靠性实验[J]. 化工学报,2013,64
 (4):1183-1190.

ZHU Jianlu, LI Yuxing, WANG Wuchang, et al. Reliability experiments in a cold box with nitrogen expansion liquefaction process running under sloshing conditions [J]. CIESC Journal, 2013,64(4):1183-1190.

- [15] 王琳,李玉星,朱建鲁,等. LNG 冷箱中降温过程的动态模拟并行计算[J].中国石油大学学报(自然科学版),2014,38(4):148-153.
 WANG Lin, LI Yuxing, ZHU Jianlu, et al. Parallel computation of dynamic simulation of cool down process in LNG cold box[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2014, 38(4): 148-153.
- [16] 王松汉. 板翅式换热器[M]. 北京:化学工业出版社, 1984:74-101.
- [17] CHEN J C. Correlation for boiling heat transfer to saturated fluids in convective flow[J]. Int Eng Chem Proc Des Dev, 1966, 5(3): 322-329.

(沈玉英)

文章编号:1673-5005(2016)04-0154-07

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2016.04.021

柠檬酸改善 Hβ 沸石低温醚化活性研究

颜曦明,柯 明,宋昭峥,蒋庆哲,于 沛

(中国石油大学重质油国家重点实验室,北京102249)

摘要:针对 Hβ 分子筛低温时醚化活性较低的缺点,采用柠檬酸处理的方式改善其低温活性。通过 XRD、BET、NH₃-TPD 和 Py-IR 等表征手段探究柠檬酸处理对催化剂晶体结构、硅铝比、孔结构及酸性质的影响方式,对遴选出的最 佳醚化催化剂的工艺参数及稳定性进行考察。结果表明:柠檬酸处理对催化剂晶体结构无破坏作用,甚至可以提高 晶体稳定性;硅铝比、比表面积、孔容和孔径明显增大,为醚化反应提供了适宜的孔结构;酸量和酸强度有所降低,但 对醚化有利的中强酸比例和 B 酸中心明显增多;在温度 60 ℃、压力 1 MPa、醇烯比 1.0、空速 1 h⁻¹的最优条件下,异 戊烯转化率为 68.5%,甲基叔戊基醚(TAME)收率可达 66.5%,且此催化剂具备良好的稳定性和再生性。

关键词:醚化; 柠檬酸; 低温活性; Ηβ 分子筛; 甲基叔戊基醚

中图分类号:0 643.36 文献标志码:A

引用格式:颜曦明,柯明,宋昭峥,等.柠檬酸改善 Hβ 沸石低温醚化活性研究[J].中国石油大学学报(自然科学版), 2016,40(4):154-160.

YAN Ximing, KE Ming, SONG Zhaozheng, et al. Improvement of the low-temperature etherification activity of H β zeolite by citric acid treatment [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016, 40(4):154-160.

Improvement of the low-temperature etherification activity of Hβ zeolite by citric acid treatment

YAN Ximing, KE Ming, SONG Zhaozheng, JIANG Qingzhe, YU Pei

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Regarding the defect of low etherification activity of H β zeolite at low temperature, the citric acid treatment was a dopted to improve its activity. The influence of citric acid on the crystal structure, silicon aluminum ratio, pore structure and acid property were characterized by XRD, XRF, BET, NH₃-TPD, and Py-IR, through which the optimum etherification catalyst was selected, and the processing parameters and the catalyst stability were investigated. The results show that citric acid treatment has no effect on the crystal structure, and even can improve the stability of the crystal. The silicon aluminum ratio, specific surface area, pore volume and pore size increase significantly, which provide a proper pore structure for etherification. The acidity and acid strength decrease slightly, but the number of strong acid and Brønsted acid site increases significantly, which is good for etherification. It is also found that the highest conversion of isoamylene could reach 68. 5% and the yield of TAME is 66. 5% at 60 °C, 1.0 MPa, 1h⁻¹ and a 1.0 molar ratio of methanol to isoamylene. And this catalyst presents good stability and regeneration.

Keywords: etherification; citric acid; low-temperature activity; HB molecular sieve; methyl tert-amyl ether

汽油醚化技术是将汽油中的活性烯烃与低碳醇 反应生产高辛烷值汽油。该技术可在一步反应中同 时达到降烯烃和提高辛烷值的目的,而且产物烷基 醚具有良好的抗爆性和稳定性,还可有效减少尾气

基金项目:国家自然科学基金项目(21276276)

作者简介:颜曦明(1984-),女,博士研究生,研究方向为石油与天然气催化转化。E-mail:yanximing123456@163.com。

通讯作者: 柯明(1963-), 男, 教授, 研究方向为油品精制工艺及催化剂。E-mail: keming@ cup. edu. cn。

中 CO 的排放,具有广阔的开发和应用前景^[1]。β 分子筛具有独特的三维十二元环拓扑结构、适宜的 酸性和优良的热稳定性[29]。分子筛类醚化催化剂 达到最佳活性所需的温度都较高(90℃).但醚化是 放热反应,温度高对正反应不利,且催化剂失活速率 加快。酸处理法是提高分子筛活性和稳定性的有效 方法,Xiao 等^[10]考察柠檬酸酸洗 HY 分子筛对甘油 -异丁烯醚化反应的影响情况,结果显示 HY 经酸洗 后醚化活性高于 SCA-13 树脂; González 等^[11]采用 磷酸浸渍 MCM-41 分子筛用于甘油与异丁烯的醚 化反应,结果表明引入磷酸基团可以增大催化剂酸 强度,提高对目的产物的选择性。笔者针对 Hβ 分 子筛低温时醚化活性较差的缺点,采用柠檬酸处理 法制备具有优良低温醚化活性的催化剂,并且借助 一系列表征手段探究柠檬酸对分子筛晶体结构、硅 铝比、孔结构及酸性质的作用方式,最后优化工艺条 件并考察催化剂稳定性。

1 实 验

1.1 试剂和仪器

试剂:Hβ分子筛(工业级,硅铝摩尔比40,天津 南化催化剂有限公司);拟薄水铝石(工业级,山东 铝业集团鲁中实业贸易公司);田菁粉(工业级,中 石化石油化工科学研究院);异戊烯(工业级,浙江 宁波金海德旗化工有限公司);甲醇、正己烷、硝酸、 柠檬酸(分析纯,天津光复科技发展有限公司)。

仪器:BrukerD8 Advance 型X射线粉末衍射仪 (德国);Axiosm AX型X射线荧光光谱仪(荷兰); ASAP2400型静态氮自动吸附仪(美国);Autosorb-1C-TCD-MS全自动化学吸附分析仪(美国);NICO-LET6700 傅里叶变换红外光谱仪(美国)。

1.2 催化剂的制备

按比例称取 Hβ 沸石、拟薄水铝石和少量田菁 粉,与质量分数 5% 的稀硝酸溶液混合均匀,挤成条 型,经110 ℃干燥 6 h、550 ℃焙烧 4 h 后冷却并砸成 0.425 ~ 0.841 mm 的不规则颗粒,从而得到 Hβ 基 底催化剂。

向圆底烧瓶中加入 10 g 基底催化剂,分别用 0.3、0.7、1.1 和 1.5 mol/L 的柠檬酸溶液在 80 ℃恒 温水浴中搅拌5 h,抽滤并用去离子水洗涤滤饼至滤 液呈中性,滤饼经 110 ℃干燥 6 h,550 ℃焙烧4 h 后 冷却备用,得到经不同浓度柠檬酸处理后的催化剂, 将其命名为 nCA,其中 n 代表柠檬酸处理液的摩尔 浓度。

1.3 催化剂表征

样品的晶体结构采用 XRD 分析法, Cu Kα 射 线,Ni 滤波片,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描半 径185 mm,扫描速率4°/min,扫描范围5°~90°,最 小步长 0.002°。采用 X 射线荧光光谱法分析样品 的元素含量。样品的孔结构采用 N。低温吸脱附法 进行分析,用 BET 法计算比表面积, BJH 法计算孔 容和孔径分布,t-plot 法计算外表面积和微孔体积。 样品的表面酸性同时采用 NH₂-TPD 和 Py-IR 法进 行分析,其中 NH₃-TPD 分析中以 He 为载气,首先 将样品程序升温至 550 ℃ 预处理 30 min,然后降至 100 ℃吸附 NH, 至饱和, 最后以 10 ℃/min 的升温 速率进行程序升温脱附,脱附气体用 TCD 检测,质 谱分析: 而 Pv-IR 分析是将样品研磨至 0.075~ 0.150 mm, 压成自支撑片, 在 450 ℃ 高真空条件下 净化2 h,待温度降至 100 ℃后静态吸附吡啶 30 min.然后保持真空状态,分别在 200 和 350 ℃下脱 附 20 min 并进行红外扫描。

1.4 低温醚化性能评价

在自组装的微型固定床反应器上进行低温醚化 性能评价。不锈钢反应管内径 10 mm、长 550 mm, 反应器采用三段控温方式,中间恒温段装填5 mL 催 化剂,剩下部分填充惰性小瓷球。原料模拟真实轻 汽油组成,是由正己烷、正己烯和异戊烯按质量比 5 :3:2 配置而成的模拟油。采用双柱塞微量泵控 制进料量,产物经充分冷却后采出,待反应 12 h 稳 定后开始采样,随后每隔 12 h 进行一次取样分析。 使用 SP-3420A 型气相色谱仪分析产物,FID 检测 器,PONA 柱(50 m×0.2 mm×0.5 μm),柱箱初始温 度 35 ℃,进样器温度 200 ℃,检测器温度 250 ℃。

醚化性能评价指标及计算公式为

$$x = (m_2 - m_3) / m_2, \ s = \frac{m_1 M_2}{(m_2 - m_3) M_1},$$

y = xs.

式中, x 为异戊烯转化率; s 为 TAME 选择性; y 为 TAME 收率; m_1 、 m_2 和 m_3 分别为 TAME 质量、原料 异戊烯质量和产物中异戊烯质量; M_1 和 M_2 分别为 TAME 和异戊烯的摩尔质量。

2 结果分析

2.1 晶体结构与元素含量

柠檬酸处理前后催化剂的 XRD 结果如图 1 所 示,以未经酸处理的 Hβ 基底催化剂为空白样,结晶 度设为 100%,酸处理后样品的相对结晶度列于表 1。已知 γ-Al₂O₃ 的特征衍射峰^[12] 出现在 2 θ 为 37.59°、45.84°和 67.0°处,而 2 θ 为 7.74°、11.7°、 21.5°、22.4°处的特征峰归属于 Hβ 分子筛^[13]。图 1 显示,柠檬酸处理前后样品中都保留有 Hβ 和 γ-Al₂O₃ 的特征峰,且未见新的衍射峰生成,说明酸处 理对晶体结构无破坏作用。此外,图 1 中 Hβ 沸石 的小角度衍射宽峰和大角度衍射窄峰的峰强度均随 酸处理浓度增大而增强,相对结晶度也逐渐增大,暗 示柠檬酸处理可以提高催化剂的晶体稳定性。这一 方面可能是源于柠檬酸的脱铝作用,使部分非骨架 铝或孔道内的无定型物质在酸洗过程中被洗脱,另 一方面可能又有部分非骨架铝补充至脱铝后的骨架 空位,使结晶度得以保持^[1415]。



表1的XRF结果显示,经柠檬酸处理焙烧后催 化剂表面无新增氧化物生成,与空白样相比,酸处理 后样品上Al₂O₃质量分数随酸浓度增大逐渐降低, 这说明柠檬酸处理对催化剂具有明显脱铝效果。有 文献指出柠檬酸可以使 Hβ 分子筛在Si(2Al)位发 生骨架脱铝,但同时又会在 Si(0Al) 位发生微弱的 骨架补铝,最终导致 Si(0Al)、Si(1Al)及 Si(2Al) 配 位数发生变化,分子筛结构硅铝比增大^[16]。

表1 催化剂相对结晶度及主要元素含量

 Table 1
 Catalysts relative crystallinity and mass content of major element

催化剂	结晶度/%	$w(\operatorname{SiO}_2)/\%$	$w(\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3)/\%$
空白	100.00	38.93	59.70
0. 3CA	100.03	46.49	52.63
0.7CA	102.95	49.93	49.11
1.1CA	104.10	52.85	46. 53
1. 5CA	105.27	52.48	46.31

2.2 吸附--脱附曲线与孔结构

分子筛具有特殊孔结构,这对催化活性和选择 性都有影响,是反应中至关重要的参数。

上述样品的吸附--脱附曲线和孔径分布情况如 图 2 所示,孔结构数据列于表 2 中。



图 2 催化剂 BET 吸附-脱附等温线和孔径分布

Fig. 2 BET adsorption-desorption isotherm and

pore size distribution of catalysts

表 2 柠檬酸处理前后催化剂的 BET 结果

催化剂 -	比表面积 S/(m ² ・g ⁻¹)			孔容 V/(cm ³ ・g ⁻¹)			孔径 D/nm	
	$S_{\&}$	$S_{igodot A}$	$S_{\text{M-Rat}}$	$V_{ intersection}$	$V_{$ @孔}	$V_{\uparrow\uparrow}$ 孔	D_{\mp 均	$D_{$ 介孔}
空白样	381.53	155.60	225.94	0.427	0.074	0.357	4. 474	5.485
0.3 CA	401.44	201.68	199.76	0.567	0.097	0.481	5.653	8.068
0.7 CA	412.59	217.44	195.15	0.640	0.104	0.543	6.200	9.706
1.1 CA	415.10	233.40	181.70	0.667	0.112	0.562	6.428	10. 838
1.5 CA	418.68	224.35	194.33	0.680	0.108	0. 577	6.498	10.750

 Table 2
 BET results of catalysts before and after citric acid treatment

从吸附--脱附曲线可知,所有样品都出现典型 的Ⅳ型吸附等温线(IUPAC分类),存在回滞环但环 后没有饱和吸附平台,因此应归属于 H2 型回滞环 (IUPAC分类),暗示所有样品上都存在微介孔结 构。图2显示柠檬酸处理使样品吸附量随酸浓度增 大逐渐上升,回滞环也规律性的逐层变窄,吸附--脱

附曲线趋于平行,这暗示柠檬酸处理使催化剂孔容 增大,孔分布逐渐变宽。从孔径分布图可知样品经 柠檬酸处理后孔数量明显增多,最可几孔径也由 6.4 nm 逐渐增大至11 nm。

表2结果与图2对应,样品经柠檬酸处理后,除 外表面积有少许下降外,比表面积、孔容和孔径均显 著增大。S_{微孔}和 V_{微孔}同时增大暗示着柠檬酸处理使 样品表面生成大量新孔,这可能是由于酸处理脱铝过 程中有部分晶内悬挂键重新架键成桥,将原有部分大 孔变成数个微孔,微孔数量增加^[17]。从 S_{外表面}降低和 V_{介孔}增大可以推测,样品上有部分介孔孔壁在酸处理 中不稳定发生坍塌,孔道相联通形成二次孔,改变了 催化剂的孔分布梯度,同时起到扩孔作用。

2.3 酸性质

不同催化体系对酸性的要求是不同的,因此需 要针对反应适度调变酸性。

利用氨气程序升温脱附方法可以表征催化剂的 酸量、酸强度和酸分布。图3是柠檬酸处理前后样 品的 NH₃-TPD 图,其中峰位置代表酸强度,低温峰 代表弱酸位,高温峰代表强酸位,相应峰的峰面积代 表各酸位的酸量。图3显示所有样品均存在两个明 显的脱附峰,即弱酸位和强酸位。将基底催化剂作 为空白样,首先,酸处理后样品的峰面积下降,说明 柠檬酸处理具有降低催化剂酸量的作用;其次,空白 样弱酸峰和强酸峰的位置分别在 220 和 460 ℃附 近,而酸处理后样品的弱酸峰和强酸峰位置均向低 温方向移动,其中强酸峰偏移至中强酸位置,说明柠 檬酸使酸强度降低,中强酸成主要酸位;酸处理后样 品弱酸面积减小和强酸面积增大,说明柠檬酸处理 可以调变催化剂酸分布,提高强酸比例。当酸浓度 较低时,柠檬酸主要与样品上原有弱酸位发生相互 作用,酸量和酸强度受到抑制,但随着酸处理浓度增 大,由于柠檬酸的脱铝补铝作用,又在样品表面重新 生成新的强酸位,使强酸量明显增加。



吡啶-红外光谱法可以进一步区分催化剂上的 B 酸、L 酸,给出更详细的酸性质结果。各催化剂的 Py-IR 谱图如图 4 所示,同时在表 3 中列出酸量和 酸分布计算结果。实验中将脱附温度低于 200 ℃时 对应的酸定义为总酸,吡啶脱附量代表总酸量 *T*;而 温度高于 350 ℃所对应的酸为强酸,吡啶脱附量代 表强酸量 *S*;200 ~ 350 ℃间的酸量代表弱酸量 *W*。 由文献^[18-20]可知,1 450 cm⁻¹附近是吡啶与 L 酸配 位形成的 PyAl³⁺特征吸收峰;1 540 cm⁻¹附近是 B 酸 与吡啶作用形成的 PyH⁺特征吸收峰;1 440 和1 600 cm⁻¹处的吸收峰被认为与吡啶吸附在弱的 L 酸位上 有关;而1 490 和1 620 cm⁻¹代表吡啶配位在 B 酸和 L 酸的共同吸收带。





Fig. 4 Py-IR spectra of catalysts before and after citric acid treatment

从酸量结果可知,柠檬酸处理使催化剂酸量下降的根本原因是L酸酸量的大幅度降低(图4中归属于L酸位的1440、1450和1600 cm⁻¹处特征吸收峰下降),而B酸酸量增加(图4中归属于B酸位

的1490、1540和1620 cm⁻¹处特征吸收峰升高), 尤其是强 B 酸酸量增加明显。酸分布结果显示,随 酸处理浓度增大,催化剂上强酸比例从67.62%逐 渐增大至82.84%;最后从 B 酸、L 酸比值变化情况 可知, 空白样 B 酸中心很少, B/L 低, 但柠檬酸处理 使弱酸位和强酸位上的 B/L 均得到明显提高。此 外, 图 4 中波数 1 635 cm⁻¹附近存在一个归属于强 B 酸位的新吸收峰,而且该峰强度随酸处理浓度的增大呈先增强后减弱趋势,其中样品 1.1CA 的新 B 酸峰最强。

表 3 柠檬酸改性催化剂上的吡啶红外表征结果

Fig. 3 Py-IR results of catalysts before and after citric acid treatment

催化剂 -	酸量/($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)					酸分布		B/L		
	W _L	$W_{\rm B}$	$S_{\rm L}$	$S_{\rm B}$	$T_{\rm L}$	$T_{\rm B}$	W/%	S/%	W	S
空白样	1.495	0. 189	3.159	0.359	4.654	0. 548	32.38	67.62	0.13	0.11
0. 3CA	0.547	0.290	2.294	0.615	2.840	0.905	22.34	77.66	0.53	0.27
0.7CA	0.229	0.353	1.208	0.403	1.437	0.756	26.54	73.46	1.54	0.33
1.1CA	0.267	0.246	1.378	0.864	1.645	1.110	18.63	81.37	0.92	0.63
1.5CA	0.186	0.121	0.844	0.636	1.030	0.757	17.16	82.84	0.65	0.75

2.4 低温醚化性能评价

在醇烯比 0.8、压力 1 MPa、空速 1 h⁻¹条件下, 考察各样品上产物 TAME 收率随反应温度的变化 趋势,结果如图 5 所示。空白样在温度为 90 ℃时活 性达到最大,此时异戊烯转化率为 48.07%,选择性 为 98.48%,产物收率低于 50%,说明空白样的醚化 活性和低温活性都较差。经柠檬酸改性后样品的产 物收率均在 60 ℃时即达极值,证明柠檬酸处理可以 有效改善催化剂的低温醚化活性。此外,在最佳温 度 60 ℃时,催化剂活性随柠檬酸浓度增大呈先增大 后降低趋势,其中经 1.1 mol/L 柠檬酸处理的样品 低温醚化活性最佳,异戊烯转化率为 65.87%,选择 性为 98.66%,TAME 收率可达 64.99%,由此可以 确定试样 1.1CA 是较理想的醚化催化剂。



结合醚化评价和表征结果可知,柠檬酸处理对 催化剂晶体结构、硅铝比、孔结构和酸性质均有影 响,其中对孔结构和酸性质的影响较大。一方面,酸 处理使催化剂比表面积和孔径显著增大,孔道结构 变丰富,这可以为醚化反应提供更多活性中心,改善 催化剂对反应物的吸附能力,而且有利于反应物和 产物在孔道内的扩散,降低失活速率,提高催化剂稳 定性,为反应提供优良的孔结构。另一方面,柠檬酸 处理在保证催化剂具有较高酸量的前提下,适度提 高了对醚化有利的中强酸比例和 B 酸中心数,为反 应提供了有利的酸环境,这也是提高催化剂低温醚 化活性的关键。

2.5 工艺参数优化

以样品 1.1CA 为研究对象,选择对醚化反应影 响较大的 3 个主要参数进行优化。

2.5.1 反应温度

图 5 中已经给出试样 1.1CA 的醚化活性随温 度的变化趋势。醚化反应是放热可逆反应,同时受 动力学和热力学影响,低温时动力学因素占主导,醚 化活性随温度升高而增大,但后续主要受热力学影 响,温度升高醚化活性反而下降,而且温度过高时烯 烃聚合、甲醇脱水等副反应剧烈,选择性降低。由图 5 可知,该催化剂最适宜的反应温度为 60 ℃。

2.5.2 醇烯摩尔比

在温度 60 ℃、压力 1 MPa、空速 1 h⁻¹的条件下,考 察醇烯摩尔比对醚化活性的影响情况,结果见图 6。



醚化反应是可逆反应,醇烯比增大,意味着甲醇 初始浓度增加,对正反应有利,但当醇烯比大于1.0 后异戊烯转化率反而下降。这可能由于催化剂对甲 醇具有较强吸附能力,过多甲醇会增加扩散阻力,而 且过量甲醇有可能会吸附在活性中心上,使催化剂 活性减弱。此外,醇烯比过高也会造成甲醇浪费和 副产物增加,不利于分离回收。因此,选择适宜的醇 烯比为1.0。

2.5.3 体积空速

在温度 60 ℃, 压力 1 MPa, 醇烯比 1.0 条件下, 考察体积空速对醚化活性的影响情况, 结果见图 7。 空速增大, 原料在催化剂上停留时间短, 正副反应都 不充分, 使正副反应转化率都降低, 选择性略有增 加, 为提高醚化活性需适度降低空速, 但空速过低又 会使反应效率下降。从图 7 可知, 当空速小于 1 h⁻¹ 时, 继续降低空速对提高醚化活性的作用已经明显 减弱, 因此选择适宜空速为 1 h⁻¹。





2.6 催化剂稳定性

在最佳反应条件下对试样 1.1CA 进行 240 h 长 周期实验,考察催化剂寿命及可再生性,结果如图 8 所示。



图 8 催化剂稳定性结果 Fig. 8 Results of catalyst life test

试样经240 h 连续运转后,异戊烯转化率由最 初的68.5%缓慢降至54.57%。活性降低原因主要 是存在少量的烯烃低聚生成大分子物质致使孔道堵 塞。因此,将240 h 运转后的样品在550 ℃下焙烧4 h 进行再生,结果显示催化剂经再生后异戊烯转化 率可恢复至64.23%,醚化活性基本得到恢复,证明 该催化剂具有良好的稳定性和可再生性。

3 结 论

(1)柠檬酸处理对催化剂晶体结构无破坏作用,甚至可以提高晶体稳定性;比表面积、孔容和孔径均有所增大,为醚化反应提供了适宜的孔结构;催化剂酸量和酸强度虽有所下降,但对醚化反应有利的中强酸比例和 B 酸中心数明显增加。

(2)经1.1 mol/L 柠檬酸处理后的样品具有最 佳低温醚化活性。在温度 60 ℃、压力 1 MPa、醇烯 比1.0,空速 1 h⁻¹的最优工艺条件下,异戊烯转化率 为 68.5%,选择性为 97.09%,产物 TAME 收率可达 66.5%。催化剂稳定性研究结果表明,该催化剂具 有良好的稳定性和可再生性。

参考文献:

- [1] SOTO R, FITE C, RAMIREZ E, et al. Equilibrium conversion, selectivity and yield optimization of the simultaneous liquid-phase etherification of isobutene and isoamylenes with ethanol over Amberlyst[™] 35 [J]. Fuel Processing Technology, 2016,142:201-211.
- [2] ZHAO Weiqin, YI Chunhai, YANG Bolun, et al. Etherification of glycerol and isobutylene catalyzed over rare earth modified Hβ-zeolite[J]. Fuel Processing Technology, 2013,112:70-75.
- [3] GONZALEZ M D, CESTEROS Y, SALAGRE P. Establishing the role of Brøønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with tert-butanol by modifying zeolites [J]. Applied Catalysis A: General, 2013,450:178-188.
- [4] SAXENA S K, Al-MUHTASEB A H, VISWANADHAM N. Enhanced production of high octane oxygenates from glycerol etherification using the desilicated BEA zeolite [J]. Fuel, 2015, 159: 837-844.
- [5] MA Jun, TIAN Yanwen, DAI Dan, et al. Etherification performance of transition metals modified β-zeolite catalyst [J]. Petroleum Science and Technology, 2005, 23 (9/10):1083-1090.
- [6] COLLIGNON F, PONCELET G. Comparative vapor phase synthesis of ETBE from ethanol and isobutene over different acid zeolites [J]. Journal of Catalysis, 2001,202:68-77.
- [7] HU Tingfang, CHEN Jinpeng, WANG Haiyan, et al. Influence of shaped and modified Hβ zeolite on etherification of FCC light gasoline [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006,94(1/2/3):283-287.
- [8] COLLIGNON F, LOENDER R, MARTENS J A, et al. Liquid phase synthesis of MTBE from methanol and

isobutene over acid zeolites and Amberlyst-15[J]. Journal of Catalysis, 1999,182:302-312.

- [9] HU Tingfang, CHEN Jinpeng, WANG Haiyan, et al. Influence of shaping condition on etherification performanceof Hβ zeolite[J]. Petroleum Science and Technology, 2006,24(12):1477-1484.
- [10] XIAO Ling, MAO Jingbo, ZHOU Jinxia, et al. Enhanced performance of HY zeolites by acid wash for glycerol etherification with isobutene [J]. Applied Catalysis A: General, 2011,393:88-95.
- [11] GONZALEZ M D, SALAGRE P, MOKAYA R, et al. Tuning the acidic and textural properties of ordered mesoporous silicas for their application as catalysts in the etherification of glycerol with isobutene [J]. Catalysis Today, 2014,227:171-178.
- [12] CABANAS A, DARR J A, LESTER E, et al. A continuous and clean one-step synthesis of nano-particulate CeZrO solid solutions in near-critical water[J]. Chemical Communications, 2000,144:901-902.
- [13] TREACY M M J, HIGGINS J B. Collection of simulated XRD powder patterns of zeolites [M]. Amsterdam: Elsevier, 2001:80-81.
- [14] LE VAN MAO R, LE S T, OHAYON D, et al. Modification of the micropore characteristics of the desilicated ZSM-5 zeolite by thermal treatment[J]. Zeolites, 1997, 19(4):270-278.

- [15] 王国良,刘金龙,李树本.改善β沸石水热稳定性的研究[J].催化学报,2002,23(3):231-234.
 WANG Guoliang, LIU Jinlong, LI Shuben. Study on improving hydrothermal stability of β zeolite[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2002,23(3):231-234.
- [16] XIE Z, CHEN Q, ZHANG C, et al. Influence of citric acid treatment on the surface acid properties of zeolite Beta[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104 (13):2853-2859.
- [17] 刘欣梅,阎子峰. 柠檬酸对 USY 分子筛的化学改性 研究[J]. 化学学报,2000,58(8):1009-1014.
 LIU Xinmei, YAN Zifeng. Modification of USY zeolites with citric acid [J]. Acta Chimica Sinica, 2000,58 (8):1009-1014.
- [18] XIE Z, BAO J, YANG Y, et al. Effect of treatment with NaAlO₂ solution on the surface acid properties of zeolite[J]. Journal of Catalysis, 2002,205:58-66.
- [19] ZHENG Y, WANG X, LI Z, et al. Study of the reaction of tetramethyltin with Hβ zeolite[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2005,690:3187-3192.
- [20] MATSUURA H, KATADA N, NIWA M. Additional acid site on HZSM-5 treated with basic and Acidic solutions as detected by temperature-programmed desorption of ammonia [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2003,66(2/3):283-296.

(编辑 刘为清)