

# Co、Mg 改性 USY 对树皮煤热解焦油产物分布的影响

吴承辉, 杜美利\*, 程 序, 艾庆腾, 张 悦, 林鹏程

(西安科技大学化学与化工学院, 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710054)

**摘要:**制备了 5% Co/USY、5% Mg/USY 和 1% Co-5% Mg/USY、1% Mg-5% Co/USY 等 2 种金属改性的 USY 分子筛, 利用 XRD、BET、NMR、Py-IR 等对其结构进行了表征。通过 TG 及 Py-GC-MS 探究了不同分子筛在树皮煤热解中的定向催化作用及对焦油组分分布的影响。结果表明, 较之单金属担载, 1% Co-5% Mg/USY 和 5% Co-1% Mg/USY 催化剂总酸量降低; 4 种催化剂对于提高热解焦油中芳烃质量分数均有一定作用, 其中 5% Mg/USY 分子筛效果最明显, 芳烃质量分数增加 15%, 这与脂肪烃转变缩合有关; 芳烃中轻质芳烃质量分数提高 4%; 1% Co-5% Mg/USY 有助于酚类脱氧形成芳烃。

**关键词:**树皮煤; 分子筛; 催化热解; 芳烃

**中图分类号:** TQ53

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2021)01-0108-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.01.022

## Effects of Co and Mg modified USY on tar product distribution of bark coal pyrolysis

WU Cheng-hui, DU Mei-li\*, CHENG Xu, AI Qing-teng, ZHANG Yue, LIN Peng-cheng

(Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization, The Ministry of Land and Resources, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Co and Mg modified USY molecular sieves with compositions such as 5% Co/USY, 5% Mg/USY and 1% Co-5% Mg/USY, 1% Mg-5% Co/USY are prepared, and analyzed by XRD, BET, NMR, and PY-IR. By means of TG and PY-GC-MS, the directional catalysis of different molecular sieves and their effects on the distribution of tar components are investigated in the pyrolysis of bark coal. It is shown that compared with single metal modified USY, 1% Co-5% Mg/USY and 5% Co-1% Mg/USY have less total acid contents. Four kinds of catalysts all play a certain role in enhancing the aromatics content in tar product from pyrolysis, among which 5% Mg/USY molecular sieve plays the most obvious effect, and make the aromatics content increase by 15%, which is related to aliphatic hydrocarbon conversion condensation. The content of light aromatic hydrocarbons in total aromatics increases by 4% over 5% Mg/USY molecular sieve. The 1% Co-5% Mg/USY is more helpful to the deoxidation of phenols to aromatics.

**Key words:** bark coal; molecular sieve; catalytic pyrolysis; aromatics

树皮煤作为我国特殊煤种之一, 具有较高的氢含量、H/C 原子比以及挥发分产率的特点<sup>[1-2]</sup>。根据树皮煤的优点, 探索其最优化的分级利用和热解特性具有极大的意义。

虽然前人对树皮煤的化学特征如化学组成、化学结构、生烃量等进行了大量研究, 但是对工艺性质的研究还很少。基于树皮煤富氢的特点, 王绍清<sup>[3-4]</sup>用热重分析对富含树皮体煤在加热速率为 10℃/min 条件下进行了热解研究, 结果表明, 富含树皮体煤的热解具有易分解且剧烈的特点。热解是

化石能源转化过程中的重要环节, 可以通过在热解过程中添加催化剂来改变热解产物的分布和产率。申浩等<sup>[5]</sup>在褐煤热解过程中添加金属沸石复合催化剂, 发现热解结果在各个方面都体现了仅添加单一催化剂和仅添加单一助剂的叠加效果, 提高了焦油收率, 说明其在热解过程中具有协同效应。沸石具有独特的酸性、择形性和热稳定性的平衡, 成为煤催化热解和焦油催化改质的重要选择之一<sup>[6]</sup>。

USY 分子筛具有良好的酸条件和较高的热稳定性, 常被用来对煤热解气态焦油产物进行改性。

收稿日期: 2020-03-07; 修回日期: 2020-11-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41672154)

作者简介: 吴承辉(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为树皮煤的催化热解特性及产物组成, 1243896712@qq.com; 杜美利(1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为煤炭及其伴生矿产加工与转化利用, 通讯联系人, 321540950@qq.com。

李刚等<sup>[7]</sup>通过等体积浸渍法对 MoO<sub>3</sub> 改性 USY 的基础上进一步负载金属进行二次改性,通过对裂解产物分析表明,催化剂不同改性方式对产物的组成分布有明显差异。在分子筛上担载金属组分可以有效地调节产物分布,并且提高热解中反应活性及催化剂的稳定性,特别是双金属催化剂,调节金属与酸位的平衡可以得到最优的反应性能,这是目前研究的重点<sup>[8]</sup>。高婷等<sup>[9]</sup>通过 W-USY 催化剂中继续负载 NiO 后热解评价发现,分子筛负载双金属组分对焦油的组分产生很大影响。

笔者通过制备单金属担载、双金属掺杂改性 USY 分子筛,研究不同催化剂对树皮煤热解过程中焦油产物组分分布的影响,初步探究了双金属催化剂对树皮残植煤热解焦油产物轻质化机理。

## 1 实验部分

### 1.1 煤样制备

选用贵州六盘水地区的树皮残植煤(汪家寨煤矿)作为本实验的煤样,粉碎、筛分至 80 目以下,将所得的煤样装袋密封保存备用。

煤的工业分析和元素分析(国家标准 GB/T 212—2008 和 GB/T 31391—2015)结果如表 1 所示。其中碳元素质量分数为 73.57%,氢的质量分数为 4.63%。

表 1 煤样的工业分析和元素分析 %

工业分析				元素分析				
$M_{ad}$	$A_d$	$V_{daf}$	$FC_{daf}$	C	H	N	$S_t$	O
1.50	10.30	40.50	47.70	73.57	4.63	1.17	1.56	19.07

### 1.2 催化剂制备

实验所用分子筛为南开催化剂厂生产的 USY 分子筛, $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)=11$ 。催化剂制备使用共浸渍法,将金属活性组分担载至 USY 分子筛上,具体方法为:将 USY 分子筛和 5% 的硝酸钴前体用去离子水混合,室温(25℃)搅拌 12 h。先在旋转蒸发仪中减压旋蒸除水,然后于烘箱 110℃ 下干燥 2 h,最后在马弗炉中 500℃ 焙烧 4 h。取出后将催化剂压片、破碎,筛选至合适粒径的催化剂备用。采用同样的方法用硝酸镁做前体负载 USY 分子筛制备 5% Mg/USY。用共浸渍的方法,将分子筛加入到含有 5% 的 Co 和 Mg 混合水溶液中(Co 和 Mg 质量比为 1:5),然后按照上述浸渍方法制得 1% Co-5% Mg/USY;用同样的方法制备 5% Co-1% Mg/USY。

### 1.3 催化剂表征

利用 D/max-2500 TTR-III 型 X 射线衍射仪对催化剂进行表征。实验条件为:Cu/K $\alpha$  辐射,扫描范围  $2\theta$  为 3~90°,扫描速度为 8°/min。

热解装置采用美国 CDS 公司生产的 CDS5200 HP 型快速热裂解仪。GC/MS 分析装置为日本岛津公司生产的 QP2010 plus 型气相色谱质谱联用仪。

利用美国 Quantachrome SI-21 型自动比表面积分析仪测定样品的比表面积和孔结构。样品在真空条件下脱附 4 h 预处理,然后在氮气中吸附,比表面积通过 BJH 比表面积计算,孔容采用 BJH 方法。

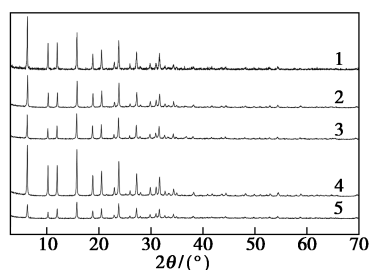
利用 PE 公司生产的 FT-IR Frontier 型红外光谱仪进行吡啶红外测试,采用大连化物所生产的真空吸附脱附系统;分别测量负载单金属组份和双金属组分在 200℃ 和 350℃ 下的吡啶红外谱图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性分子筛的表征分析

#### 2.1.1 金属改性 USY 分子筛 X 射线衍射表征

负载不同金属催化剂的 X 射线衍射谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,负载金属组分的 4 种催化剂的衍射峰与 USY 分子筛的衍射峰位置基本相同,表明在 USY 分子筛上负载金属组分后并未破坏分子筛的骨架结构,其中负载 Mg 的分子筛催化剂衍射峰强度的变化比较明显。谱图中并没有出现所负载金属的特征衍射峰,这是由于金属负载量过低并以非晶态的形式高度分散于分子筛的表面或孔道内部造成<sup>[10]</sup>。



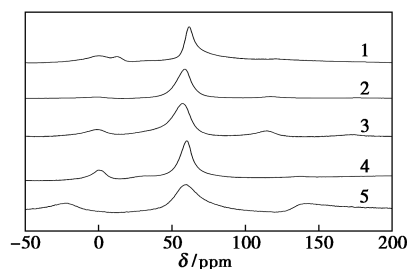
1—USY;2—5Mg1Co/USY;3—5Co1Mg/USY;  
4—Mg/USY;5—Co/USY

图 1 负载不同金属催化剂的 X 射线衍射谱图

#### 2.1.2 金属改性 USY 分子筛核磁共振波谱表征

负载不同金属催化剂的 <sup>27</sup>Al MAS NMR 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,USY 分子筛化学位移  $\delta=60$  ppm 处四配位骨架铝的共振峰较窄,负载金属后,四配位骨架铝的谱峰稍宽化,并且向低化学

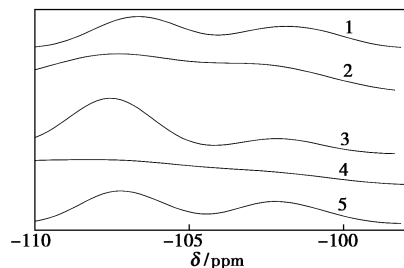
位移方向移动,说明分子筛上负载的金属与分子筛内部骨架结构之间发生了相互作用。负载金属后在化学位移  $\delta=0$  ppm 处出现六配位非骨架铝,表明分子筛骨架脱铝,金属氧化物在焙烧过程中对 Al 存在抽提作用,导致分子筛骨架铝脱铝程度加深,Mg 负载后分子筛上六配位非骨架铝增加明显,说明 Mg 的抽提作用更强。



1—USY;2—5Mg1Co/USY;3—5Co1Mg/USY;  
4—Mg/USY;5—Co/USY

图 2 负载不同金属催化剂的  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR 谱

负载不同金属催化剂的  $^{27}\text{Si}$  MAS NMR 谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出,USY 分子筛分别在化学位移  $\delta$  为  $-106$  ppm、 $-102$  ppm 处有共振峰,分别归属为 Si(0Al)、Si(1Al),经过负载 Mg 后 Si(0Al) 增强,Si(1Al) 减少。而负载 Co 后 Si(0Al)、Si(1Al) 都增强。



1—USY;2—5Mg1Co/USY;3—5Co1Mg/USY;  
4—Mg/USY;5—Co/USY

图 3 负载不同金属催化剂的  $^{27}\text{Si}$  MAS NMR 谱

### 2.1.3 金属改性 USY 分子筛比表面积与孔结构分析

负载不同金属催化剂的比表面积及孔结构如表 2 所示。从表 2 中可以看出,负载金属后分子筛比表面积明显增大,结合热解结果可以看出,芳香烃质量分数的变化与比表面积的变化趋势相同,说明比表面积对芳烃的转化有正向作用。金属对分子筛的刻蚀作用增加了分子筛表面的孔道,扩大了孔容,同时使比表面积增大,但是目前无法证明这种刻蚀作用与比表面积的关系。负载单金属 Mg 的 USY 分

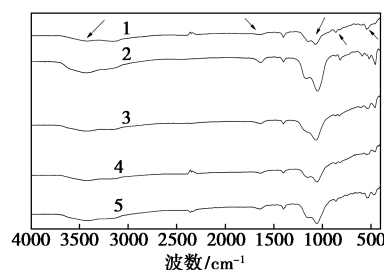
子筛催化剂次之,结合核磁结果可知,负载 Mg 后出现大量非骨架铝的谱峰,Mg 的负载既有刻蚀作用,同时 Mg 替换了分子筛中的部分 Al,在孔道内形成大量非骨架铝堵塞孔道。

表 2 负载不同金属催化剂的比表面积及孔结构

样品	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{Meso}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Micro}}/$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{Total}}/$ ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
Co/USY-11	608	574	0.31	0.27
Mg/USY-11	551	514	0.30	0.24
5% Co-1% Mg/USY-11	536	497	0.28	0.23
5% Mg-1% Co/USY-11	512	461	0.28	0.21
USY-11	426	373	0.23	0.17

### 2.1.4 金属改性 USY 分子筛红外光谱特征

负载不同金属催化剂的 FT-IR 图谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,USY 分子筛在  $1080 \text{ cm}^{-1}$  和  $795 \text{ cm}^{-1}$  处 USY 分子筛都有较强的峰,分别归属于 USY 分子筛骨架 Si—O—Si 基团的对称伸缩振动和反对称伸缩振动,在负载金属后的催化剂中这 2 处的峰强度明显增强, $3426 \text{ cm}^{-1}$  处为水分子的羟基峰,在  $1630 \text{ cm}^{-1}$  处对应的是 Si—OH 单键的峰。



1—USY;2—Co/USY;3—Mg/USY;4—5Co1Mg/USY;  
5—5Mg1Co/USY

图 4 负载不同金属催化剂的 FT-IR 图谱

### 2.1.5 金属改性 USY 分子筛吡啶红外特征

$200^\circ\text{C}$  和  $350^\circ\text{C}$  不同催化剂脱附吡啶红外谱图如图 5 所示。由图 5 中可以看出,USY 分子筛负载双金属后,2 种负载不同双金属的 USY 催化剂在  $1540 \text{ cm}^{-1}$  处的 B 酸峰减小, $1450 \text{ cm}^{-1}$  处的 L 酸峰也减小, $1488 \text{ cm}^{-1}$  处的 B 酸和 L 酸叠合峰增大。总酸量相比 USY 减少,这种变化是负载的双金属取代了分子筛的质子酸中心。掺杂不同质量比 Co、Mg 的 USY 催化剂的 B 酸和 L 酸之比如表 3 所示。从表 3 中可以看出,经过掺杂后,弱 B/L 和强 B/L 均增大,因此掺杂金属起到调变分子筛中 B 酸和 L 酸

的作用。掺杂 CO 质量分数较多的 5% Co-1% Mg 催化剂中强 B/L 值最大,但是弱 B/L 值小于掺杂 Mo 质量分数较多的 5% Mg-1% Co 催化剂。有研究者认为,B 酸主要由骨架铝 (FAI) 决定,L 酸则与非骨架铝 (EFAI) 密切相关,Mg 造成了分子筛骨架脱铝,EFAI 增多,相比 5% Co-1% Mg/USY 催化剂,5% Mg-1% Co/USY 催化剂的 L 酸更多,因此 B/L 值较小。根据催化热解焦油产物的 GCMS 结果可知,5% Co-1% Mg/USY 的芳烃产率大于 5% Mg-1% Co/USY,说明在一定程度上强 B/L 对芳烃形成作用更优。

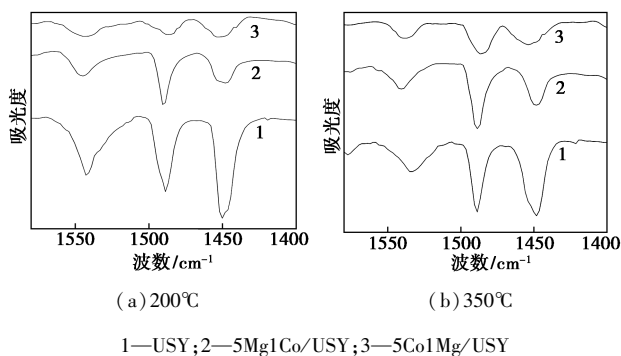


图 5 200°C 和 350°C 不同催化剂脱附吡啶红外谱图

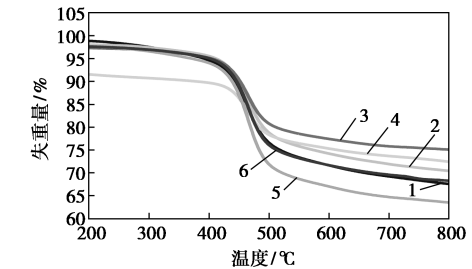
表 3 负载双金属对 USY 分子筛表面酸性影响

样品	B/L <sub>(强)</sub>	B/L <sub>(弱)</sub>
5% Co-1% Mg	0.961149	1.280177
5% Mg-1% Co	0.940697	1.306173
USY	0.732063	1.101699

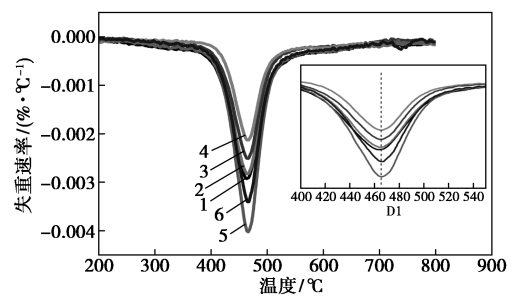
## 2.2 金属改性 USY 分子筛对树皮煤热解产物的影响

添加不同催化剂对六盘水树皮煤的热失重曲线如图 6 所示。由图 6 中可以看出,在升温速率为 10°C/min 下,添加不同催化剂的树皮煤在 370~570°C 有很强烈的失重谷,470°C 时失重速率达最大。与原煤相比,添加催化剂后最大失重速率稍向后移动,但移动不大。5% Co-1% Mg/USY+煤的样品在 370~570°C 热解剧烈的区间失重速率最小,5% Mg/USY+煤失重速率最大。2 个负载双金属的分子筛催化剂的失重速率小于负载单金属的分子筛催化剂,5% Mg+煤的总失重最大达到 37%。5% Mg-1% Co/USY+煤总失重率最小,为 25%。在 100°C 左右有较弱的失重峰,主要是煤中水分的失重峰。5%

Co-1% Mg/USY+煤热失重前期较低,主要原因是水份的失重。在 700~800°C 为煤种大分子二次裂解杂乱的失重。



(a) 热失重图



(b) 热失重速率图

1—煤;2—USY+煤;3—5Mg1Co/USY+煤;

4—5Co1Mg/USY+煤;5—Mg/USY+煤;6—Co/USY+煤

图 6 不同催化剂对树皮煤热重及热失重速率曲线

通过 PY-GC-MS 装置对树皮煤以及添加催化剂的树皮煤进行实时热解,分析此过程中焦油气体组成,结果如表 4 所示。由表 4 中可以看出,热解组分可将原煤热解后焦油组成为芳烃 (BTX 及重质芳烃)、脂肪族、含氧化合物、酸性化合物和其他杂环类。树皮煤热解芳香烃的质量分数为 53%,而添加催化剂后热解组分芳香烃的质量分数明显提高,其中芳烃质量分数增加最大的是添加 5% Mg/USY 催化剂,芳烃质量分数提高了 15%。添加 3 种催化剂 5% Co/USY、5% Mg/USY、5% Co-1% Mg/USY 后脂肪族质量分数明显减少,芳烃增大,而其他组分变化不大,因此可以推测 3 种催化剂对树皮煤中脂肪

表 4 原煤及添加催化剂煤热解后焦油组分质量分数 %

	煤	Mg/ USY+煤	Co/ USY+煤	1Mg-5Co/ USY+煤	1Co-5Mg/ USY+煤
芳烃	52.97	68.14	64.28	62.91	59.14
脂肪族	29.88	17.62	20.58	19.66	28.50
含氧化合物	14.80	12.93	13.63	16.93	11.55
酸性化合物	1.41	0	0.65	0.31	0.19
其他杂环类	0.91	1.31	0.87	0.18	0.61

族向芳烃的转化具有促进作用。添加 5% Mg-1% Co/USY 催化剂的脂肪族质量分数相比未加催化剂变化很小,但是含氧组分降低了 5%。

### 3 结论

(1) 负载金属 Co、Mg 及双金属掺杂 USY 催化剂并未改变 USY 分子筛金属骨架。同时浸渍负载金属使 USY 分子筛比表面积增大,并且有效调控了分子筛的 B 酸活性位点和 L 酸活性位点。特别是中强 B/L 较大的催化剂对裂解更优。

(2) 负载 Co、Mg 单金属及双金属掺杂 USY 催化剂都提高了树皮煤催化热解芳烃的产率,其中 5% Mg/USY 催化剂最大提高了 15%,相比原煤脂肪族减少了 12%,说明催化剂对树皮煤脂肪族成环形成芳烃有促进作用。

(3) 1% Mg-5% Co/USY 催化剂对原煤热解产生的芳烃收率大于 1% Co-5% Mg/USY 催化剂,1% Co-5% Mg/USY 催化剂抑制了树皮煤中脂肪族的转化。结合酸性变化,特别是中强 B/L 较大的对裂解更优。

### 参考文献

- [1] 唐跃刚,郭亚楠,王绍清.中国特殊煤种—树皮煤的研究进展[J].中国科学基金,2011,25(3):154-163.  
[2] 韩德鑫.中国煤岩学[M].徐州:中国矿业大学出版社,1996.

(上接第 107 页)

- [14] 叶向荣,陈刚,周黎瑜.电子气体净化器现状与趋势[J].低温与特气,2015,33(2):1-6.  
[15] 叶向荣,刘华平,黄明星,等.HCl 电子气体超纯化技术研究[J].低温与特气,2019,37(1):34-39.  
[16] 叶向荣,刘华平,黄明星,等.基于表面官能团反应的 HCl 电子气体深度除水研究[J].低温与特气,2020,38(2):1-10.  
[17] Roy B, Rieth R, Nine R. Analytical methodology for evaluating purifiers containing a novel purification medium for hydrogen chloride gas[J]. Gases & Instrumentation, 2009, 1: 8-13.  
[18] Pall Premium Process. Gas purification solutions[DB/OL]. [2019-12-20]. <https://microelectronics.pall.com/en/semiconductor/process-gas-purification.html>.  
[19] Bowling for contaminants: The new science of gas purification[DB/OL]. [2019-12-20]. [https://info.entegris.com/white-paper-bowling-for-contaminants?utm\\_campaign=Gas%20Purity&utm\\_source=entegris\\_website&utm\\_medium=campaign\\_page&utm\\_content=whitepaper](https://info.entegris.com/white-paper-bowling-for-contaminants?utm_campaign=Gas%20Purity&utm_source=entegris_website&utm_medium=campaign_page&utm_content=whitepaper).  
[20] Specialty gases, gas detection, purification and control equipment[DB/OL]. [2019-12-20]. [http://www.mathesongas.com/catalog/category.aspx?category\\_id=15&mode=EDGE](http://www.mathesongas.com/catalog/category.aspx?category_id=15&mode=EDGE).

- [3] 王绍清,唐跃刚.富含树皮体煤的热重特性研究[C].//中国矿业大学.中央高校基本科研业务费项目研究成果学术交流会论文集,2011:241-250.  
[4] 申浩,张乾,梁丽彤,等.内蒙褐煤催化解聚过程中催化剂与助剂作用探究[J].煤炭学报,2018,43(12):3532-3538.  
[5] Pouya Sirous Rezaei, Hoda Shafaghath, Wan Mohd Ashri Wan Daud. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review[J]. Applied Catalysis A, General, 2014, 469: 490-511.  
[6] 张穗穗,李刚,闵小建,等.  $M_xO_y$ /USY 双功能催化剂对神东煤的快速热解产物的调控[J].化工进展,2018,37(8):3029-3037.  
[7] 邓澄浩,祁晓岚,郑均林,等.贵金属/分子筛催化芳烃转化的研究进展[J].化工进展,2017,36(5):1711-1718.  
[8] 高婷,兰婷玮,强路遥,等.过渡金属氧化物担载型 USY 分子筛对神东煤催化热解行为的影响[J].煤炭转化,2019,42(4):17-25.  
[9] Veses A, Puértolas B, Callén M S, et al. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 209: 189-196.  
[10] 闫伦靖,孔晓俊,白永辉,等. Mo 和 Ni 改性的 HZSM-5 催化剂对煤热解焦油的改质[J].燃料化学学报,2016,44(1):30-36.  
[11] Yan Lunjing, Kong Xiaojun, Zhao Ruifang, et al. Catalytic upgrading of gaseous tars over zeolite catalysts during coal pyrolysis[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 138: 424-429.  
[12] Zhang M, Moutsoglou A. Catalytic fast pyrolysis of prairie cordgrass lignin and quantification of products by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry[J]. Energy Fuels, 2014, 28(2): 1066-1073. ■  
[21] Ultra high purity gas purification [DB/OL]. [2019-12-20]. <http://www.nupure.com/Pages/ultrapure.htm>.  
[22] High purity filters [DB/OL]. [2019-12-20]. <http://www.mottcorp.com/media/high-purity-media.cfm>.  
[23] Neumann E, Himmler W, Buettner W, et al. Procedure for the purification of corrosive gases; DE, 10115345A1 [P]. 2002-05-04.  
[24] Itabashi K, Igawa K. Purification method of acid gas; JPS 6154235A [P]. 1986-03-18.  
[25] Pereira S C, Shogren P K, Gipson R D. High purity gas purifier; WO 2015161245A1 [P]. 2015-10-22.  
[26] Bhadha P M, Watanabe T, Fraenkel D. Methods for removal of impurity metals from gases using low metal zeolites; WO 0176723A1 [P]. 2001-10-18.  
[27] Fraenkel D, Funke H H, Cooper G. Methods for removal of water from gases using superheated zeolites; WO 2000020101A1 [P]. 2000-04-13.  
[28] Alvarez D, Spiegelman J J. Methods for water removal from corrosive gas streams; US 5910292A [P]. 1999-06-08.  
[29] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局/中国国家标准化管理委员会. GB/T 14602—2014, 电子工业用气体氯化氢[S]. 北京:中国标准出版社,2014-12-22. ■