

# CoMo/HZSM-5 催化剂上的 烯烃芳构化反应研究

孔飞飞,王海彦,魏 民,王钰佳\*,杨占旭

(辽宁石油化工大学石油化工学院,辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**采用 0.2 mol/L NaOH 溶液对硅铝摩尔比为 50、80、150 的 HZSM-5 分子筛进行碱处理,并采用 XRD、BET、NH<sub>3</sub>-TPD 和 SEM 等方法对其进行表征,研究了硅铝摩尔比为 50、80、150 的 HZSM-5 分子筛经碱处理制备 Co-Mo/HZSM-5 催化剂的烯烃芳构化反应。结果表明:碱处理后,HZSM-5 分子筛具有较大的比表面积、平均孔径和介孔体积。以 FCC 汽油为原料时,Co-Mo/HZSM-5(50-0.2) 在烯烃芳构化反应中烯烃转化率最高,且芳烃收率较高。在实验室自制小型固定床反应器上探究不同工艺条件下 CoMo/HZSM-5(50-0.2) 催化剂对烯烃芳构化反应的影响。结果表明:反应温度为 410℃,反应压力为 1.0 MPa,反应空速为 1.0 h<sup>-1</sup>时,CoMo/HZSM-5(50-0.2) 催化剂烯烃转化率最高,为 93.5%,芳烃收率最高,为 31.5%。

**关键词:**FCC 汽油;降烯烃;碱处理;ZSM-5 分子筛

中图分类号:TQ519

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0050-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.013

## Aromatization reaction of olefins over Co-Mo/HZSM-5 catalyst

KONG Fei-fei, WANG Hai-yan, WEI Min, WANG Yu-jia\*, YANG Zhan-xu

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** ZSM-5 zeolites with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios (50, 80, 150) are treated by 0.2 mol/L NaOH solution. The HZSM-5 zeolites before and after alkali treatment are characterized by XRD, BET, NH<sub>3</sub>-TPD and SEM techniques. The results show that HZSM-5 (50 - 0.2) has larger specific surface area, pore size and mesoporous volume. Its framework is stable. With the FCC gasoline as the raw material, the aromatization reaction of olefins catalyzed by Co-Mo/HZSM-5 which is prepared by alkali treated HZSM-5 zeolites with micro-and mesoporous is studied. The results show that the conversion of olefin over Co-Mo/HZSM-5(50 - 0.2) is the highest and the aromatics yield is higher. The effect of process conditions on the olefin aromatization reaction over Co-Mo/HZSM-5(50 - 0.2) in a small fixed bed reactor is also investigated. The conversion of olefin and the aromatic yield over Co-Mo/HZSM-5(50 - 0.2) can reach 93.5% and 31.5%, respectively, under the following conditions: 410℃ of reaction temperature, 1.0 MPa of reaction pressure and 1.0 h<sup>-1</sup> of reaction velocity.

**Key words:** FCC gasoline; olefin reduction; alkali treatment; ZSM-5 zeolites

由于我国车用汽油以高烯烃和高硫质量分数的 FCC 汽油为主,因此,降低 FCC 汽油中硫和烯烃的质量分数显得尤为重要<sup>[1-4]</sup>。我国典型的催化裂化汽油选择性加氢脱硫工艺有中国石油大学(北京)和中国石油石油化工研究院兰州化工研究中心共同开发的催化裂化汽油加氢脱硫降烯烃 GARDES 工艺<sup>[5]</sup>和 FRIPP 开发的 OCT-M 技术<sup>[6]</sup>等。这些技术在处理我国 FCC 汽油时均不同程度地存在烯烃饱和度和大,辛烷值损失严重等问题<sup>[7-10]</sup>。因此开发具有平衡烯烃芳构化及加氢脱硫性能的催化剂是解决问题的关键<sup>[11-18]</sup>。目前研究的重点是提高催化剂的芳构化或异构化性能。张柯等<sup>[19]</sup>采用外表面覆硅改性,内表面金属锌改性制备 ZnSi/HZSM-5 芳构化催化剂进行 FCC 汽油芳构化反应,结果表明,改

性后的催化剂更好地抑制了积碳的生成,并且提高了芳烃化降烯烃性能。陈治平等<sup>[20]</sup>采用工业 Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HZSM-5 催化剂考察了 FCC 汽油临氢异构化/芳构化改质过程,结果表明,虽然反应后 FCC1 汽油中烯烃质量分数降低,芳烃质量分数增加,但是在高温时催化剂易结焦,使烯烃转化率降低显著,芳烃收率较低。

笔者选择经过碱处理并负载金属 Co、Mo 的 HZSM-5 催化剂作为研究对象进行 FCC 汽油降烯烃反应。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与原料

NaOH (AR)、(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O (AR)、

收稿日期:2015-08-12

基金项目:辽宁省自然基金资助项目(201202126);国家自然科学基金资助项目(21401093)

作者简介:孔飞飞(1989-),女,硕士生,主要从事清洁燃料生产研究,15041393619@163.com;王钰佳(1988-),女,硕士生,主要从事清洁燃料生产研究,通讯联系人,fsyzww@126.com。

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (AR), 国药集团化学试剂有限公司生产; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (AR), 天津大茂化学试剂有限公司生产; 商业 HZSM-5 [ $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3) = 50、80、150$ ], 南开大学催化剂厂生产;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、去离子水, 实验室自制; 原料组成为 FCC 汽油, 取自抚顺石油二厂全馏分催化裂化汽油, 密度(20℃)为 0.722 g/cm<sup>3</sup>, 硫的质量分数为 300 μg/g, 烷烃质量分数为 18.77%, 环烷烃质量分数为 9.55%, 烯烃质量分数为 37.9%, 芳烃质量分数为 16.24%。

### 1.2 微介孔 ZSM-5 分子筛的制备

将  $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$  为 50、80、150 的 HZSM-5 分子筛原粉在马弗炉中 550℃ 焙烧 4 h, 去除模板剂, 得 HZ(50)、HZ(80)、HZ(150) 催化剂。将 250 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液与 15 g 焙烧过的 ZSM-5 分子筛原粉混合, 在 80℃ 下连续搅拌 2 h, 降至室温, 过滤, 用蒸馏水将滤饼洗涤至中性, 在 120℃ 干燥 12 h。

将上述所得的分子筛用 1 mol/L 的硝酸铵溶液进行离子交换转型。滤饼在 120℃ 干燥 12 h, 在 550℃ 下焙烧 4 h, 制得微介孔 HZSM-5 分子筛, 分别记为 HZ(50-0.2)、HZ(80-0.2) 和 HZ(150-0.2)。

### 1.3 催化剂的制备

将制备的微介孔 HZSM-5 分子筛与拟薄水铝石按质量比 4:1 混合均匀, 利用等体积分步浸渍法负载活性组分 Co、Mo, 从而制得 CoMo/HZSM-5(50-0.2)、CoMo/HZSM-5(80-0.2) 和 CoMo/HZSM-5(150-0.2) 催化剂, 经压片后筛选 20~40 目颗粒备用。

### 1.4 微介孔 ZSM-5 分子筛的表征

利用 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪进行样品的物相分析表征, X 射线源为 CuKα ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ), 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA。N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线在美国 Micromeritics ASAP 2020 型自动吸附仪上进行, 以高纯氮为吸附质, 测定样品的比表面积, 加速电压为 20 kV。利用氨程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)在 Micromeritics AutoChem 2920 全自动程序升温化学吸附仪上测得样品表面酸性。样品形貌由 JSM-5610LV 型扫描电镜仪观测。

### 1.5 催化性能评价

微介孔 ZSM-5 分子筛烯烃芳构化反应性能评

价在连续固定床反应器上进行, 反应器为内径 10 mm、长 800 mm 的不锈钢管。筛取 10 mL 20~40 目样品进行装填, 每隔 1 h 取 1 个样品进行分析。反应前用含质量分数为 3% 二硫化碳的环己烷溶液将催化剂进行预硫化。其条件为压力为 2 MPa, 质量空速为 2 h<sup>-1</sup>, 氢油体积比为 300:1。催化剂评价条件为: 反应压力为 1.0 MPa, 反应温度为 410℃, 氢油体积比为 300:1, LHSV = 1.0 h<sup>-1</sup>。排掉前 4 h 稳定样品后, 每隔 2 h 取样进行分析。

采用安捷伦 GC 7890 气相色谱仪分析原料及产物中的烃类组成。用烯烃转化率和芳烃收率评价催化剂的催化性能, 计算式如下:

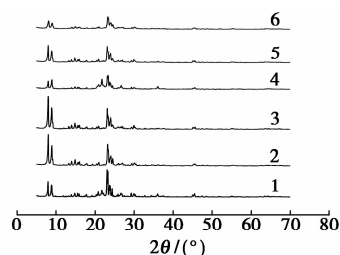
$$\begin{aligned} \text{烯烃转化率} = & \\ & [(\text{原料中烯烃质量分数} - \text{生成物烯烃质量分数}) / \\ & \text{原料中烯烃质量分数}] \times 100\% \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{芳烃收率} = & \\ & [(\text{生成物中芳烃的质量分数} - \text{原料中芳烃的质量分数}) / \\ & \text{原料中芳烃的质量分数}] \times 100\% \quad (2) \end{aligned}$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱处理前后 ZSM-5 分子筛的 XRD 表征

NaOH 处理前后不同硅铝摩尔比的 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 碱处理后 ZSM-5 分子筛在 8~10° 和 23~25° 区域特征衍射峰位置没有改变, 保持了 MFI 拓扑结构, 说明 NaOH 溶液处理对样品的骨架结构有一定的影响, 但没有破坏 ZSM-5 分子筛的基本骨架结构。这是由于经过碱处理后的分子筛晶粒表面及周围的无定形物种被溶解。HZ(50-0.2)~HZ(80-0.2) 分子筛的特征衍射峰强度相对于原粉有所下降, HZ(150-0.2) 分子筛衍射峰强度降低较为显著, 主要是因为 HZ(150-0.2) 分子筛中硅质量分数相对比较高, 碱处理后溶下的硅较多, 对其骨架结构破坏严重。

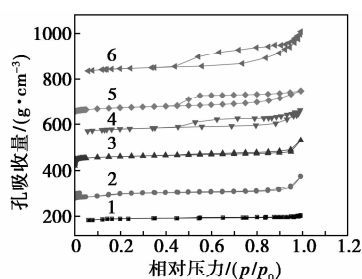


1—HZ(50); 2—HZ(80); 3—HZ(150); 4—HZ(50-0.2); 5—HZ(80-0.2); 6—HZ(150-0.2)

图 1 NaOH 处理前后不同硅铝摩尔比的 ZSM-5 分子筛的 XRD 谱图

## 2.2 碱处理前后 ZSM-5 分子筛的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附表征

碱处理前后 HZSM-5 分子筛的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线如图 2 所示, 碱处理前后不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛孔结构性质如表 1 所示。从图 2 可以看出, 碱处理后样品的孔结构性质均发生了明显变化, 经碱处理后不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛的滞后环均有所增大, 且硅铝摩尔比越大, 滞后环越大, 并整体向上迁移。这是由于 ZSM-5 分子筛骨架脱硅脱铝后产生新的介孔所致。碱处理后 HZ(150-0.2) 的滞后环最大, 这是由于 HZ(150-0.2) 分子筛的骨架硅质量分数高, 碱处理更易于脱除大量骨架硅的缘故。



1—HZ(50); 2—HZ(80); 3—HZ(150); 4—HZ(50-0.2);  
5—HZ(80-0.2); 6—HZ(150-0.2)

图 2 NaOH 处理前后不同硅铝摩尔比的 ZSM-5 分子筛的等温线

由表 1 可见, 碱处理后, 样品的外表面积、介孔孔容和平均孔径均增加, 这是因为硅铝摩尔比越大, 碱处理后脱硅强度越大, 生成的介孔数量越多, 从而比表面积增大。而 HZSM(150-0.2) 比表面积降低主要是因为 HZSM-5(150) 硅铝摩尔比较高, 碱处理将原有的微孔结构破坏, 导致比表面积下降。

表 1 NaOH 溶液处理对不同硅铝摩尔比 ZSM-5 分子筛结构性质的影响

样品	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{ext}}/$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_{\text{micro}}/$ [( $10^{-2} \cdot$ $\text{cm}^3$ ) $\cdot \text{g}^{-1}$ ]	$V_{\text{meso}}/$ [( $10^{-2} \cdot$ $\text{cm}^3$ ) $\cdot \text{g}^{-1}$ ]	$D_{\text{aver}}/$ nm
HZ(50)	317.9	91.7	10.9	4.4	3.8
HZ(50-0.2)	335.3	268.3	8.9	16.5	5.9
HZ(80)	352.6	78.7	12.2	4.1	3.9
HZ(80-0.2)	358.6	210.9	11.4	15.9	6.2
HZ(150)	416.2	105.8	15.9	5.1	4.1
HZ(150-0.2)	403.2	157.3	8.5	18.7	7.8

## 2.3 碱处理对 ZSM-5 分子筛形貌的影响

NaOH 碱处理前后不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛的扫描电镜图如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 原粉 ZSM-5 分子筛棱角分明, 表面平滑, 经 NaOH 处理后, ZSM-5 晶粒表面均遭到不同程度的腐蚀, 使晶粒规整程度变差, 形成了更大且深入晶体内部的孔; 由图 3(b) 可以看出, 晶粒外表面变得比较粗糙, 凹凸不平; 从图 3(c) 可以看出, 晶粒表面有明显的断裂和破损, 腐蚀比较严重; 由图 3(d) 可以看出, 腐蚀更加严重, 其骨架结构坍塌, 分子筛颗粒棱角消失, 表面出现更深的裂纹和明显凹陷和断层。进一步说明随着分子筛硅铝摩尔比的增大, NaOH 对分子筛的腐蚀程度越大, 该结论与 XRD 和 BET 表征结果相符。

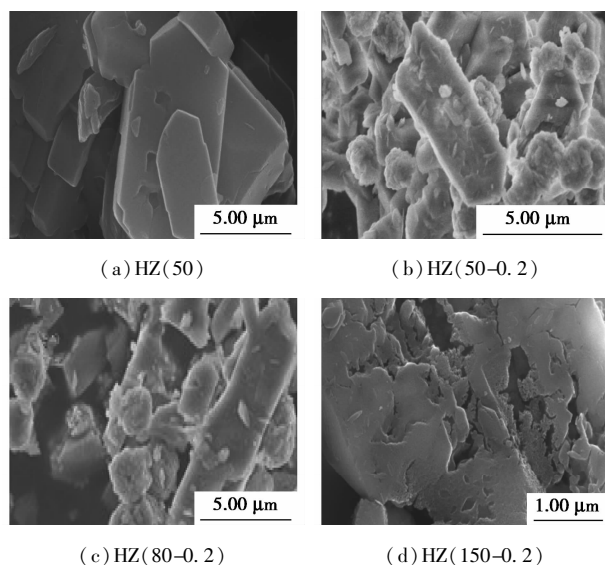
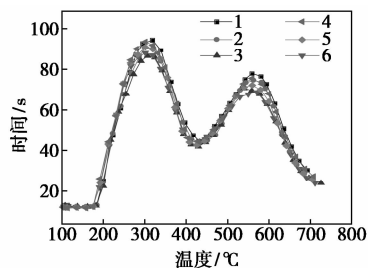


图 3 NaOH 处理前后 ZSM-5 分子筛 SEM 图谱

## 2.4 NaOH 溶液处理对不同硅铝摩尔比 ZSM-5 分子筛酸性的影响

NaOH 溶液处理前后不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛的 NH<sub>3</sub>-TPD 曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出, 250 ~ 300 °C 时, NH<sub>3</sub> 脱附峰对应催化剂表面的弱酸位; 550 ~ 600 °C 时, NH<sub>3</sub> 脱附峰对应催化剂表面的强酸位。经 NaOH 溶液处理后, 不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛的低温脱附峰面积均增加, 高温的脱附峰面积均减少, 说明弱酸酸量增加, 强酸酸量减少。另外, 不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛的 NH<sub>3</sub> 脱附峰均由高温峰向低温峰移动, 这是由于碱处理使 ZSM-5 分子筛的硅铝摩尔比下降, 酸强度降低。HZ(50-0.2) 分子筛的 NH<sub>3</sub> 脱附峰的峰强度和峰面积相对于 HZ(80-0.2) ~ HZ(150-0.2) 分子

筛均较高,说明碱处理后 HZ(50-0.2) 分子筛在增大孔径的同时仍具有较强的酸性,更利于芳构化反应。



1—HZ(50);2—HZ(80);3—HZ(150);4—HZ(50-0.2);  
5—HZ(80-0.2);6—HZ(150-0.2)

图4 NaOH 溶液处理前后不同硅铝摩尔比 HZSM-5 分子筛的  $\text{NH}_3$ -TPD 曲线

## 2.5 不同硅铝摩尔比催化剂的烯烃芳构化反应

在反应温度为  $410^\circ\text{C}$ , 反应压力为  $1.0\text{ MPa}$ , 氢油体积比为  $300:1$ , 反应空速为  $1.0\text{ h}^{-1}$  的条件下, 探究不同硅铝摩尔比催化剂在小型固定床反应器上烯烃芳构化反应, 结果如表 2 所示。

表 2 不同硅铝摩尔比催化剂上烯烃芳构化反应结果

催化剂	烯烃转化率/%	芳烃收率/%
HZ(50)	71.8	26.8
HZ(80)	73.5	28.7
HZ(150)	74.1	25.1
CoMo/HZSM-5(50-0.2)	93.5	31.5
CoMo/HZSM-5(80-0.2)	87.6	30.7
CoMo/HZSM-5(150-0.2)	88.5	28.3

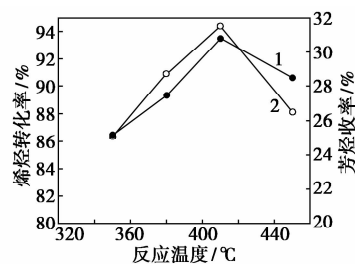
由以上表征结果和表 2 可知, 未经碱处理的 HZSM-5 分子筛烯烃转化率以及芳烃收率要低于经碱处理的 HZSM-5 分子筛负载 Co、Mo 金属后的 CoMo/HZSM-5 催化剂, 并且 CoMo/HZSM-5(50-0.2) 分子筛的烯烃转化率以及芳烃收率最高。这是因为碱处理后 CoMo/HZSM-5(50-0.2) 分子筛在保持微孔结构的基础上形成了介孔, 介孔体积大幅增加, 有利于产物之间的扩散, 进而减少了催化剂孔道的积碳量; 负载 Co、Mo 物种后提高了催化剂的活性, 从而得到了较高的烯烃转化率及芳烃收率。

## 3 反应工艺条件研究

### 3.1 反应温度对烯烃芳构化反应影响

以 CoMo/HZSM-5(50-0.2) 为催化剂, 在反应

压力为  $1.0\text{ MPa}$ , 反应空速为  $1.0\text{ h}^{-1}$ , 氢油体积比为  $300:1$  的条件下, 探究了反应温度对烯烃芳构化性能的影响, 结果如图 5 所示。



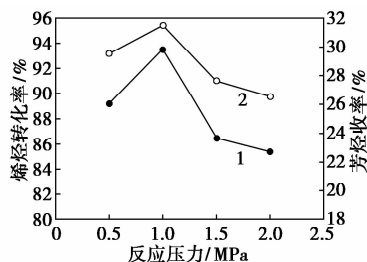
1—烯烃转化率;2—芳烃收率

图 5 反应温度对烯烃芳构化反应的影响

由图 5 可以看出, 随着反应温度的升高, 烯烃转化率和芳烃收率明显增加, 并且在  $410^\circ\text{C}$  时达到最高值; 反应温度继续升高, 烯烃转化率和芳烃收率开始下降。在  $440^\circ\text{C}$  时, 烯烃转化率达到  $90.6\%$ , 芳烃收率达到  $26.5\%$ 。

### 3.2 反应压力对烯烃芳构化反应的影响

以 CoMo/HZSM-5(50-0.2) 为催化剂, 在反应温度为  $410^\circ\text{C}$ , 反应空速为  $1.0\text{ h}^{-1}$ , 氢油体积比为  $300:1$  的条件下, 探究了反应压力对烯烃芳构化反应的影响, 结果如图 6 所示。



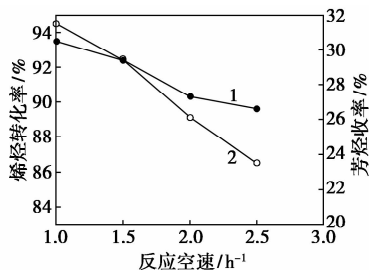
1—烯烃转化率;2—芳烃收率

图 6 反应压力对烯烃芳构化反应的影响

由图 6 可以看出, 随着反应压力的增加, 烯烃转化率和芳烃收率明显增大, 并且在  $1.0\text{ MPa}$  时达到最大值, 反应压力继续提高, 烯烃转化率和芳烃收率开始下降。当反应压力为  $2.0\text{ MPa}$  时, 烯烃转化率降为  $85.4\%$ , 芳烃收率降为  $26.5\%$ 。这是因为反应压力增加, 在一定程度上促进了烯烃裂化得到的小分子烯烃并转化为中间产物的齐聚反应, 使烯烃转化率和芳烃增加。当反应压力增加到一定程度时, 会抑制烯烃裂化为小分子烯烃的反应以及中间产物脱氢为芳烃的反应, 因此烯烃转化率和芳烃收率会下降。

### 3.3 反应空速对烯烃芳构化反应影响

以 CoMo/HZSM-5(50-0.2) 为催化剂, 在反应温度为 410℃, 反应压力为 1.0 MPa, 氢油体积比为 300:1 的条件下, 探究了反应空速对烯烃芳构化反应的影响, 结果如图 7 所示。



1—烯烃转化率;2—芳烃收率

图 7 反应空速对烯烃芳构化反应的影响

由图 7 可以看出, 随着反应空速的提高, 烯烃转化率和芳烃收率均呈下降的趋势。这是因为提高空速缩短了原料与催化剂活性位的接触时间, 致使速率慢的反应在未达到平衡时反应物已经脱离催化活性位, 导致反应不完全, 烯烃转化率下降, 芳烃收率减小。综合考虑, 最佳反应空速为 1.0 h<sup>-1</sup>。

## 4 结论

经过碱处理后, HZSM-5 分子筛比表面积增大, 介孔数量增多, 产生了较大的介孔。硅铝摩尔比为 50 的 HZSM-5 分子筛碱处理后制备的 CoMo/HZSM-5(50-0.2) 催化剂具有最高的芳构化反应性能。在反应温度为 410℃, 反应压力为 1.0 MPa, 空速为 1.0 h<sup>-1</sup> 条件下, 烯烃转化率达到 93.5%, 芳烃收率最高达到 31.5%。

### 参考文献

[1] 刘笑, 高静洁, 罗辉, 等. FCC 汽油加氢脱硫工艺研究进展[J]. 石油天然气与化工, 2011, 40(4): 383-387.

[2] 李大东. 我国环境友好汽车燃料的发展方向[J]. 工程科技论坛, 2002, 4(10): 6-11.

[3] 冀德坤, 李术元, 丁福臣. ZSM-5/MCM-41 复合分子筛汽油降烯烃反应条件考察[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(1): 53-58.

[4] Brunet S, Mey D, Perot G, *et al.* On the hydrodesulphurization of FCC gasoline: A review[J]. Applied Catalysis A: General, 2005, 278(6): 143-172.

[5] 石岗, 范煜, 鲍晓军, 等. 催化裂化汽油加氢改质 GARDES 技术的开发及工业试验[J]. 石油炼制与化工, 2013, 40(9): 67.

[6] 赵乐平, 周勇, 段为宇, 等. OCT-M FCC 汽油选择性加氢脱硫技术的开发和工业应用[J]. 工业催化, 2004, 12(1): 16-19.

[7] 李明丰, 夏国富, 褚阳, 等. FCC 汽油选择性加氢脱硫催化剂 RSDS-1 的开发[J]. 石油炼制与化工, 2003, 34(7): 4-7.

[8] 赵乐平, 胡永康, 庞宏, 等. FCC 汽油加氢脱硫/降烯烃新技术的开发[J]. 工业催化, 2004, 12(4): 24-26.

[9] 赵乐平, 周勇, 段为宇, 等. OCT-M FCC 汽油选择性加氢脱硫技术[J]. 炼油技术与工程, 2004, 34(2): 6-8.

[10] 向永生, 黄金刚, 石冈, 等. GARDES 工艺在 FCC 汽油加氢装置的工业应用[J]. 工业催化, 2015, 23(2): 131-135.

[11] Jin Fengying, Long Huayun, Song Wancang, *et al.* Active phase of a NiSO<sub>4</sub> catalyst supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during in situ self-sulfidation for selective hydrodesulfurization[J]. Energy Fuels, 2013, 27(6): 3394-3399.

[12] Solis D, Klimova T, Ramirez J, *et al.* NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO(x) catalysts: The effect of the prolonged exposure to ambient air on the textural and catalytic properties[J]. Catalysis Today, 2004, 98(2): 99-108.

[13] Fan Yu, Lu Jun, Shi Gang, *et al.* Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfurization performance of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FCC gasoline hydro-upgrading catalyst[J]. Catalysis Today, 2007, 125(3/4): 220-228.

[14] Fan Y, Shi G, Bao X. A process for producing ultraclean gasoline by coupling efficient hydrodesulfurization and directional olefin conversion[J]. AIChE Journal, 2013, 59(2): 571-581.

[15] Song Zhu X, Xu L. Study on the process of transformation of olefin into aromatics over HZSM-5[J]. Catalysis Communications, 2006, 7(2): 218-223.

[16] Lubango L, Scurrell M. Light alkanes aromatization to BTX over Zn-ZSM-5 catalysts: enhancements in BTX Selectivity by means of a second transition metal ion[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 235(1/2): 265-272.

[17] Vargas A A, García R. C, Pedraza L F, *et al.* A study on sulfur reduction in FCC gasoline using Zn-Mg-Al spinels[J]. Catalysis Today, 2005, 107/108: 713-718.

[18] Guirent M, Gnep N S, Aittaleb D, *et al.* Conversion of light alkanes into aromatic hydrocarbons[J]. Applied Catalysis A: General, 1992, 87(2): 255-270.

[19] 张珂, 柳云骐, 陈为超, 等. 汽油芳构化改质催化剂的覆硅改性研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(5): 571-575.

[20] 陈治平, 徐建, 石冈, 等. 催化裂化汽油临氢芳构化/芳构化改质过程的反应特性[J]. 化工学报, 2014, 65(7): 2751-2760. ■