

研究论文

蜡油催化裂化过程中的苯生成反应途径

龚剑洪, 许友好, 谢朝钢, 龙 军

(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要: 以大庆减压蜡油 (VGO) 为原料, 采用不同类型分子筛催化剂在小型固定流化床装置上考察了催化裂化过程中苯生成的两条重要途径——芳烃迁移和芳烃生成反应。在 Y 分子筛催化剂上, 从芳烃迁移反应向芳烃生成反应的过渡大约发生在转化率 30% 附近, 芳烃迁移和芳烃生成反应对苯生成的贡献分别约为 36% 和 64%, 原料中约 5% 的烷基苯会发生脱烷基反应生成苯。在 ZSM-5 分子筛催化剂上, 从芳烃迁移反应向芳烃生成反应的过渡大约发生在转化率 55% 附近, 芳烃迁移和芳烃生成反应对苯生成的贡献分别约为 20% 和 80%, 原料中约 10% 的烷基苯会发生脱烷基反应生成苯。通过芳烃生成反应产生的苯与汽油芳烃的比值基本维持一恒定值, 而不随转化率变化, 但该比值与催化剂的分子筛类型有关。大庆 VGO 在转化率 75% 左右会发生苯消耗反应。反应温度会对苯的生成产生影响。

关键词: 减压蜡油; 催化裂化; 苯; 生成途径; 转化

中图分类号: TE 624.4

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 08-2014-07

Benzene formation routes in VGO catalytic cracking

GONG Jianhong, XU Youhao, XIE Chaogang, LONG Jun

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

Abstract: Daqing vacuum gas oil (VGO) was catalytically cracked over catalysts of different zeolite types in a small FFB (fixed fluid bed) unit to study the aromatics shift and aromatics generation which are two important routes of benzene formation in the catalytic cracking process. With the Y zeolite the turning point from aromatics shift to aromatics generation happened at the conversion of about 30%. The respective contributions to benzene formation from aromatics shift and aromatics generation were about 36% and 64%, and the dealkylation of about 5% of alkylbenzene present in the feed was also helpful to form benzene. Accordingly with the ZSM-5 zeolite the turning point happened at the conversion of about 55%, the respective contributions were about 20% and 80%, and dealkylation of about 10% of alkylbenzene present in the feed was helpful to form benzene. The ratio of benzene to aromatics originating from aromatics generation was basically constant, not varying with conversion, but it was closely relevant to the type of zeolites. Some of the benzene formed by reactions was again consumed at the conversion of about 75% during Daqing VGO cracking. Reaction temperature had an important effect on the formation of benzene.

Key words: vacuum gas oil; catalytic cracking; benzene; formation routes; conversion

2007-12-02 收到初稿, 2008-03-19 收到修改稿。

联系人: 龙军。第一作者: 龚剑洪 (1972—), 男, 博士, 高级工程师。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2006CB202501)。

Received date: 2007-12-02.

Corresponding author: Prof. LONG Jun. **E-mail:** longjun@ripp-sinopec.com

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2006CB202501).

引 言

苯是致癌物质，它在汽油中会通过蒸发和不完全燃烧对大气造成严重污染，世界各国对汽油中苯含量有严格限制。我国在 2009 年 12 月 31 日前将全面实施车用汽油（Ⅲ）的质量指标（GB 17930—2006）。车用汽油（Ⅲ）的质量指标要求芳烃含量不大于 40%（体积分数），苯含量不大于 1.0%（体积分数）。国内成品汽油中约 80%（质量分数）来自催化裂化汽油，催化裂化汽油中苯含量大约为 0.5%~1.3%（体积分数）^[1]。因此如何实现直接依靠催化裂化工艺降低催化汽油中苯含量便成为石油化工行业即将面临的一项刻不容缓的任务。前人专门针对催化裂化过程中汽油中苯的产生及转化的研究相对较少，主要是基于苯和其他芳烃是高辛烷值组分，对烷基芳烃的裂化反应行为以及汽油芳烃的来源等进行了研究。Dupain 等^[2]在研究高芳烃含量的瓦斯油裂化反应行为时认为烷基芳烃的裂化主要发生在侧链烷基上。Corma 等^[3-6]不仅对烷基芳烃的裂化、烷基转移等进行了研究，还对苯的烷基化反应进行了研究。Serra 等^[7]以 C₈、C₉ 烷基芳烃为反应物对催化剂进行设计以期实现脱烷基和烷基转移反应优化。Connor 等^[8]认为汽油中的芳烃主要通过芳烃迁移和芳烃生成两种途径得到。Yatsu 等^[9]在对汽油芳烃生成进行研究的同时，依据大量的中型数据给出了产物汽油中苯和甲苯的比值。针对降低汽油中苯含量的迫切需要，Keyworth 等^[1]定性分析了催化裂化过程中原料、操作参数和催化剂对苯产率的影响。Evitt

等^[10]提出可以单独采用一个密相床反应器，通过苯和烯烃发生烷基化等反应来降低汽油苯含量。

本文从重质原料催化裂化反应过程中探索有关催化汽油中苯生成及转化规律，为最终实现直接依靠催化裂化工艺降低催化裂化汽油中苯含量的目的提供理论指导。

1 实验部分

实验所用重质原料为大庆减压蜡油（VGO），性质见表 1。

实验所用催化剂为齐鲁催化剂厂生产的 MLC-500 和 MP-051。MLC-500 催化剂活性组分为 Y 型分子筛，性质见文献 [11]。MP-051 催化剂活性组分为 ZSM-5 分子筛，该催化剂使用前经过水蒸气 800℃ 老化处理 4 h。两种催化剂的性质见表 2。

重质油裂化反应在小型固定流化床装置上进行。装置流程及实验方法见文献 [12]。实验中通过控制剂/油比改变转化率，转化率为原料转化为焦炭+裂化气+汽油的质量分数。

2 结果与讨论

汽油芳烃（包括苯）主要来自两大类反应^[8]，一是芳烃迁移（原料脱烷基），一是芳烃生成反应（包括汽油馏分中烃环化脱氢的芳构化反应，原料中环化合物生成芳烃后脱烷基，不饱和小分子发生齐聚、芳构化反应等）。下面通过研究重质油在催化裂化反应过程中，产物苯及其他汽油芳烃随转化率的变化来详细分析两大类反应途径对苯生成及转化贡献的影响。

表 1 大庆减压蜡油的性质
Table 1 Characteristics of VGO

Density (20℃) /g·cm ⁻³	Residual coke/% (mass)	Average molecular weight	Alkyl-benzenes /%(mass)	Mono-aromatics /%(mass)	Distillation/℃			
					IBP ^①	30%	50%	90%
0.8586	0.03	379	6.0	11.4	292	413	438	501

① IBP denotes initial boiling point.

表 2 催化剂的性质
Table 2 Physicochemical properties of catalysts

Catalyst	M ₂ O ₃ ^① /%	Al ₂ O ₃ /%	Na ₂ O/%	BET surface area /m ² ·g ⁻¹	Pore volume /cm ³ ·g ⁻¹	Micro-activity
MLC-500	1.9	53.7	0.11	144	0.191	62
MP-051	1.52	46.1	0.078	106	0.104	68

① M denotes rare earth.

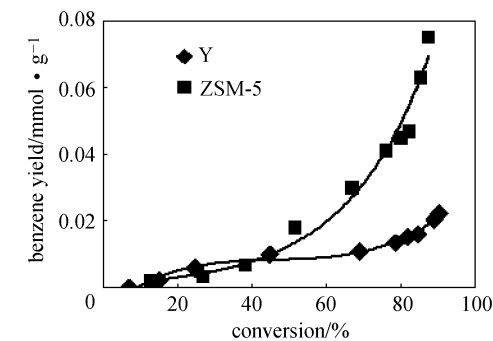
2.1 芳烃迁移反应途径

依据表 1 可以直接计算出重质原料本身所含有的烷基苯和单环芳烃的量。

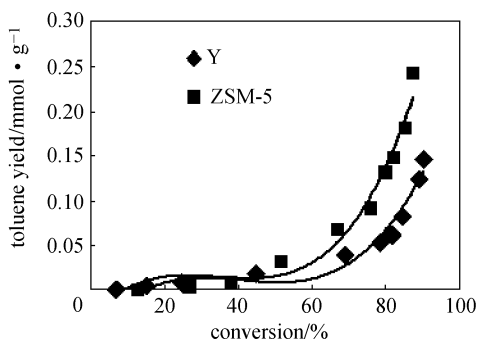
$$n_{A-B} = \frac{W_{A-B}}{M_w} = \frac{6.0}{379} = 0.1583 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \quad (1)$$

$$n_{Ar} = \frac{W_{Ar}}{M_w} = \frac{11.4}{379} = 0.301 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \quad (2)$$

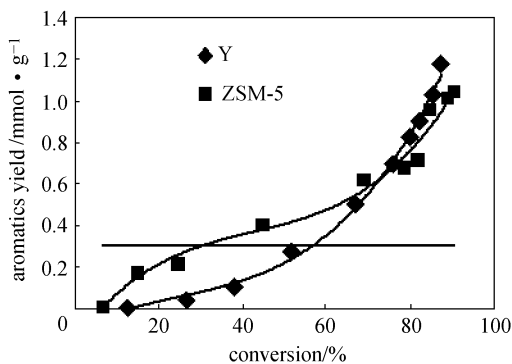
图 1 (a) ~ (c) 分别给出了重质油在 500℃ 下、不同类型分子筛催化剂上反应时, 产物汽油中苯、甲苯和总芳烃摩尔产率随转化率的变化关系(摩尔产率由产率除以分子量得到)。



(a) benzene



(b) toluene



(c) aromatics

图 1 不同催化剂上苯、甲苯和汽油芳烃随转化率的变化

Fig.1 Variation of benzene, toluene and aromatics with conversion over different catalysts

从图 1 可以看出, 重质油无论是在 Y 分子筛还是 ZSM-5 分子筛催化剂上反应, 汽油中苯、甲苯和芳烃均随转化率的增加而增加, 而且在较高转化率下随转化率的增加更为明显。无论是苯、甲苯还是芳烃, 在低转化率下, 在 Y 分子筛催化剂上的摩尔产率均高于 ZSM-5 分子筛催化剂上的摩尔产率; 而随着转化率的进一步增加, 苯、甲苯及芳烃在 ZSM-5 分子筛催化剂上增加明显, 其各自的摩尔产率均逐渐超过在 Y 分子筛催化剂上反应时对应的摩尔产率。对照式 (1) 和图 1 (a), 在实验所进行的转化率范围内, 无论是在 Y 分子筛还是 ZSM-5 分子筛催化剂上汽油中苯摩尔产率均远低于原料中烷基苯的摩尔量 (0.1583 mmol · g⁻¹); 而对照式 (2) 和图 1 (c), 发现当转化率超过某一值时, Y 分子筛及 ZSM-5 分子筛催化剂上汽油中芳烃摩尔产率均明显高于原料中单环芳烃的 (0.301 mmol · g⁻¹)。

对比 Y 分子筛催化剂和 ZSM-5 分子筛催化剂, 二者的孔道结构和骨架硅铝比等均不同。对于重质原料而言, 其分子直径较大, 很明显 Y 分子筛的超笼结构更有利于重质原料分子扩散进入发生原料分子的脱烷基反应(芳烃迁移), 从而导致在较低转化率下在 Y 分子筛催化剂上的苯、甲苯及芳烃摩尔产率高于在 ZSM-5 分子筛催化剂上对应的产率。而由于 ZSM-5 分子筛有利于芳构化反应^[13](芳烃生成反应之一), 从而导致随着转化率的增加, 在 ZSM-5 分子筛催化剂上的苯、甲苯及芳烃摩尔产率逐渐超过在 Y 分子筛催化剂上对应的产率。由此可以知道, 原料通过脱烷基生成苯等芳烃主要在较低转化率下发生, 而通过其他途径生成苯等芳烃则主要在较高转化率下进行。Claudio 等^[14]和 Biswas 等^[15]也认为在低转化率下汽油中芳烃主要来自于大分子烷基芳烃脱烷基(快反应), 进一步支持了上述观点。

基于上述观点可以进一步确定原料通过脱烷基生成苯及通过其他途径生成苯的比例。首先需要确定的是当原料中的单环芳烃完全通过脱烷基生成汽油芳烃时对应的转化率, 该转化率可以认为是反应过程中的一个转折点。当低于此转化率时, 汽油芳烃主要通过原料脱烷基得到; 而高于此转化率, 汽油芳烃主要通过其他芳烃生成反应得到。苯作为汽油芳烃, 与此相对应可以认为苯的生成也是以该转化率为转折点, 低于该转化率时, 苯主要通过直接通过

原料脱烷基产生；而高于该转化率，苯则主要通过其他生成途径（如环化脱氢等芳烃生成反应）得到。

依据图 1 (c) 中芳烃随转化率变化的拟合曲线并对照式 (2) 可以得到，对于 Y 分子筛催化剂，该转化率约为 30%；对于 ZSM-5 分子筛催化剂，该转化率约为 55%。将该转化率值相应代入不同类型分子筛催化剂的拟合公式，可以计算出不同类型分子筛催化剂上反应时两种反应途径生成苯的量。

① Y 分子筛催化剂 苯摩尔产率为

$$y_B = 1.35 \times 10^{-7} x^3 - 1.88 \times 10^{-5} x^2 + 8.97 \times 10^{-4} x - 0.00618 \quad (3)$$

将转化率 $x=30\%$ 代入式 (3)，可以得到重质油在酸性 Y 分子筛催化剂上反应时，原料通过脱烷基生成苯的量为 $0.007455 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。采用同样方法可以计算出本实验所能达到的最高转化率 90% 时，反应过程中苯的总摩尔产率为 $0.020685 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

由此可以计算出大庆 VGO 在 Y 分子筛催化剂上反应时，通过芳烃迁移反应途径生成苯的比例约为

$$R_{Y-a} = \frac{y_{x=30}}{y_{x=90}} \times 100\% = 36.04\%$$

对应可以计算出通过芳烃生成反应途径生成苯的比例约为

$$R_{Y-b} = 1 - R_{Y-a} = 63.96\%$$

② ZSM-5 分子筛催化剂 苯摩尔产率为

$$y_B = 1.30 \times 10^{-3} e^{0.0455x} \quad (4)$$

将转化率 $x=55\%$ 代入式 (4)，可以得到重质油在酸性 ZSM-5 分子筛催化剂上反应时，原料通过脱烷基生成苯的量为 $0.015877 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同样可以计算出本实验所能达到的最高转化率 90% 时，反应过程中苯的总摩尔产率为 $0.078051 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

由此可以计算出大庆 VGO 在 ZSM-5 分子筛催化剂上反应时，通过芳烃迁移反应途径生成苯的比例约为

$$R_{Z-a} = \frac{y_{x=55}}{y_{x=90}} \times 100\% = 20.34\%$$

对应可以计算出通过芳烃生成反应生成苯的比例约为

$$R_{Z-b} = 1 - R_{Z-a} = 79.66\%$$

对比两种催化剂的反应结果可以发现，大庆 VGO 在 ZSM-5 分子筛催化剂上反应时通过脱烷基生成苯的量 ($0.015877 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) 明显多于在

Y 分子筛催化剂上的 ($0.007455 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$)。尽管如此，在 ZSM-5 分子筛催化剂上反应时通过脱烷基生成苯的比例仍明显低于在 Y 分子筛催化剂上反应时通过脱烷基生成苯的比例。由此可见，ZSM-5 分子筛催化剂比 Y 分子筛催化剂更有利于通过芳烃生成反应途径生成苯。

采用以上计算苯的方法可以计算得到原料在 Y 分子筛催化剂上通过脱烷基生成甲苯的量为 $0.01508 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，约占整个反应过程中生成甲苯的 11.69%；原料在 ZSM-5 分子筛催化剂上通过脱烷基生成甲苯的量为 $0.022098 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ，约占整个反应过程中生成甲苯的 8.82%。

重质油的单环芳烃主要包括烷基苯和环烷基苯，而二者均可以发生脱烷基反应生成苯。按照上面的方法，可以进一步确定烷基苯和环烷基苯各自发生脱烷基反应生成苯的比例。

图 2 给出了大庆 VGO 在 500°C 下、不同分子筛催化剂上反应时，产物汽油中苯与原料中烷基苯之比随转化率的变化。从图 2 可以看出，即使转化率高达 90%，对 Y 分子筛催化剂而言，汽油中苯只占原料烷基苯的 14% 左右；对 ZSM-5 分子筛催化剂而言，汽油中苯也仅占原料烷基苯的 47% 左右。但前面已经提到，苯既可以通过芳烃迁移反应途径得到，还可以通过芳烃生成反应途径而得到。对于 Y 分子筛催化剂，两类苯生成途径的转折点发生在转化率 30% 处，由式 (5)、式 (6) 可以计算出大庆 VGO 500°C 在 Y 分子筛催化剂上反应时，原料中仅有 4.71% 的烷基苯会发生脱烷基反应生成苯；而在 ZSM-5 分子筛催化剂上，转折点发生在转化率 55% 处，同样可以计算出原料中仅有 10.06% 烷基苯会发生脱烷基反应生成苯。

$$y_B = 8.55 \times 10^{-5} x^3 - 1.19 \times 10^{-2} x^2 + 0.567x - 3.90 \quad (5)$$

$$y_B = 0.824e^{0.0455x} \quad (6)$$

对比原料中烷基苯发生脱烷基反应生成苯的摩尔产率和原料（烷基苯和环烷基苯）发生脱烷基反应生成苯的摩尔产率可以发现，无论是 Y 分子筛催化剂还是在 ZSM-5 分子筛催化剂，二者基本相等。由此表明大庆 VGO 催化裂化过程中，原料中环烷基苯基本不会直接发生脱烷基反应生成苯。

2.2 芳烃生成反应途径

在讨论通过芳烃生成反应途径产生苯时，需要将高转化率下的总的芳烃或苯摩尔产率扣除原料脱烷基产生的芳烃或苯摩尔产率，从而得到真正通过

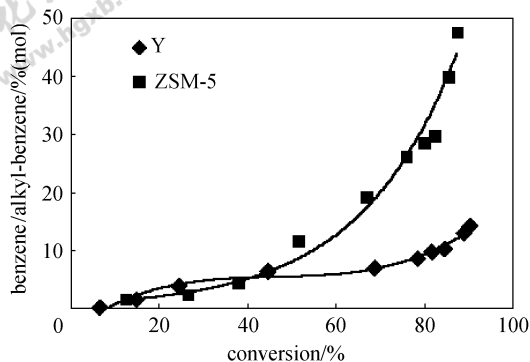


图 2 汽油中苯与原料中烷基苯之比随转化率的变化

Fig. 2 Variation of molar ratio of benzene to alkyl-benzene with conversion

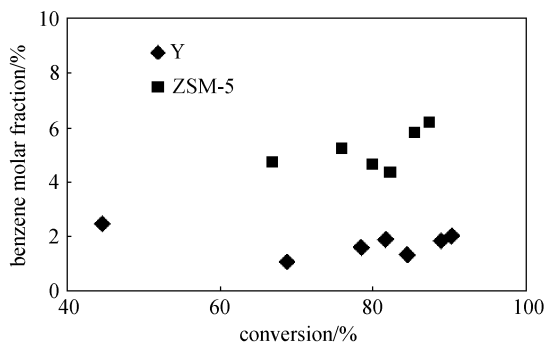


图 3 “校正芳烃”中“校正苯”摩尔分数随转化率的变化

Fig. 3 Variation of fraction of corrected benzene in corrected aromatics of naphtha with conversion

芳烃生成反应途径产生的芳烃或苯，本文称之为“校正芳烃”和“校正苯”。图 3 给出了大庆 VGO 在 500℃下、不同类型分子筛催化剂上反应时，通过芳烃生成反应途径产生的汽油“校正芳烃”中“校正苯”摩尔分数随转化率的变化。

从图 3 可以看出，无论对于 Y 分子筛催化剂还是 ZSM-5 分子筛催化剂，通过芳烃生成反应途径产生的汽油芳烃中苯的摩尔分数基本不随转化率变化而变化。对于 Y 分子筛催化剂而言，通过芳烃生成反应途径产生的汽油中苯约占汽油芳烃的比例基本维持在 1%~3%左右；而对于 ZSM-5 分子筛催化剂而言，汽油中苯约占汽油芳烃的比例基本维持在 4%~6%左右。表明在重质油催化裂化反应过程中，二者通过芳烃生成反应途径产生的苯与芳烃的比值基本维持定值。在 ZSM-5 分子筛催化剂上反应比在 Y 分子筛催化剂上反应时产物汽油中苯占汽油芳烃的比例更高，表明 ZSM-5 分子筛催化剂比 Y 分子筛催化剂更有利于通过芳烃生成反应途径在产生芳烃的同时生成苯。

2.3 苯转化反应的可能性分析

前面已经提到苯的生成主要从两条途径产生，即芳烃迁移和芳烃生成反应。但本文中提到的芳烃生成反应途径是个笼统的概念，既包括除原料脱烷基反应之外的各种产生芳烃的化学反应，还包括已经产生的芳烃可能会再次发生如烷基化、烷基转移等反应而消耗的化学反应。对于苯而言，尽管从表观上来看苯产率随转化率增加而增加，但在较高转化率下，产生的苯也可能会与反应过程中的烯烃发生烷基化反应而部分消耗。对于苯转化反应的可能性是否会在重质油催化裂化过程体系中真正发生，需要实验数据的支持。

对芳烃生成反应途径做进一步分析。按 2.2 节方法进行处理，采用“校正苯”来进行计算。将“校正苯”除以转化率得到“校正苯”的选择性。图 4 给出了大庆 VGO 在 500℃下、不同类型分子筛催化剂上反应时，“校正苯”选择性随转化率的变化关系。

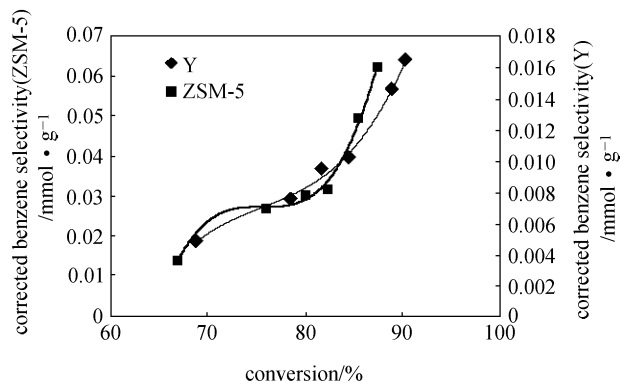


图 4 “校正苯”选择性随转化率的变化

Fig. 4 Variation of selectivity of corrected benzene with conversion

在 Y 分子筛催化剂上，“校正苯”选择性随转化率的变化关系为

$$S_{Y-B} = 1.78 \times 10^{-6} x^3 - 4.02 \times 10^{-4} x^2 + 3.06 \times 10^{-2} x - 0.775 \quad (7)$$

在 ZSM-5 分子筛催化剂上，“校正苯”选择性随转化率的变化关系为

$$S_{Z-B} = 2.12 \times 10^{-5} x^3 - 4.80 \times 10^{-3} x^2 + 3.62 \times 10^{-1} x - 9.09 \quad (8)$$

如果在反应过程中会发生如苯烷基化反应或烷基转移等而消耗苯，那么图 (4) 中“校正苯”选择性随转化率变化曲线必然存在拐点，或者说式 (5) 和式 (6) 存在二阶导数。如果令该二阶导数

为 0, 则可以计算出对应的转化率值。如果该值有物理意义 (在前面所讨论的转化率范围内), 则表明在重质油的催化裂化过程中存在如苯烷基化或烷基转移等反应消耗苯。

对 Y 分子筛催化剂, 将式 (7) 求二阶导数, 得

$$S''_{Y-B} = 6 \times 1.78 \times 10^{-6} x - 2 \times 4.02 \times 10^{-4}$$

令 $S''_{Y-B} = 0$, 可以计算出对应的转化率 $x = 75.28\%$ 。

对 ZSM-5 分子筛催化剂, 将式 (8) 求二阶导数, 得

$$S''_{Z-B} = 6 \times 2.12 \times 10^{-5} x - 2 \times 4.80 \times 10^{-3}$$

令 $S''_{Z-B} = 0$, 可以计算出对应的转化率 $x = 75.47\%$ 。

由此知道, 在大庆 VGO 催化裂化过程中, 无论是 Y 分子筛催化剂还是 ZSM-5 分子筛催化剂, 均会在一定程度上发生苯转化反应, 大概在转化率为 75% 左右发生。从图 4 还可以看出, 当转化率进一步增加, 苯转化反应则又不明显。

2.4 温度对苯生成反应途径的影响

反应温度是催化裂化过程中一个重要控制参数。改变反应温度会导致产物分布及产品性质发生改变, 因此非常有必要分析催化裂化过程中产物汽油中苯生成途径随反应温度的变化。

图 5 (a)、(b) 给出了大庆 VGO 在 Y 分子筛催化剂上在 500、480℃ 下苯和“校正苯”随转化率的变化。

从图 5 (a) 中可以看出, 在整个转化率范围内, 不同反应温度下苯摩尔产率随转化率的变化曲线形状基本一致, 相同转化率下, 反应温度升高, 苯摩尔产率增加。由前面的分析知道, 较低转化率下苯主要是由原料通过脱烷基而得到, 表明温度高有利于通过芳烃迁移反应途径生成苯。从图 5 (b) 中可以看出, 较高转化率下, 相同转化率时 500℃ 和 480℃ 下“校正苯”产率几乎相等, 而较高转化率下主要通过芳烃生成反应途径生成苯, 因此表明温度对芳烃生成反应途径生成苯影响不明显。

3 结 论

以大庆 VGO 为原料, 通过改变转化率定量研究了催化裂化过程中芳烃迁移反应途径和芳烃生成反应途径在不同分子筛催化剂上对苯生成的各自贡献, 发现转化率和催化剂类型对苯生成反应途径有重要影响, 同时发现大庆 VGO 在转化率 75% 左右

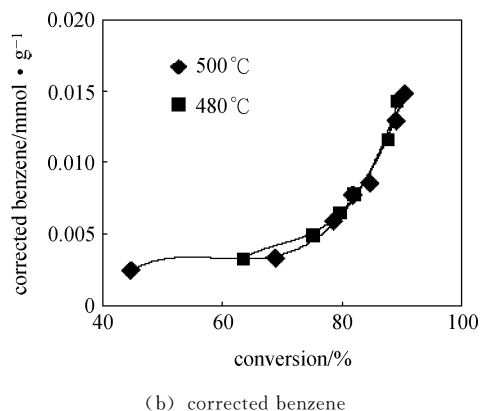
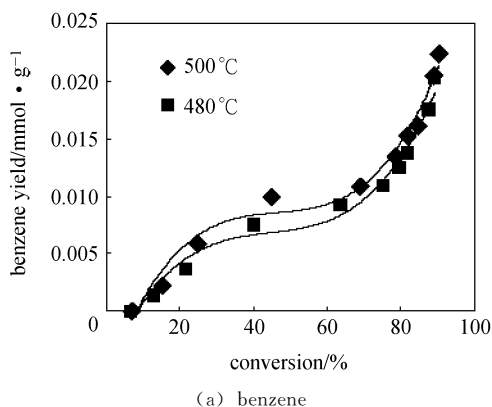


图 5 不同反应温度下苯和“校正苯”随转化率的变化
Fig. 5 Variation of benzene and corrected benzene with conversion at different reaction temperatures

生成的苯会再次发生如苯烷基化或烷基转移等反应消耗。要实现通过催化裂化过程直接降低汽油中苯含量, 需要针对苯生成和转化的化学反应类型区别考虑。

符 号 说 明

- M_w ——原料的平均相对分子质量, $g \cdot mol^{-1}$
- n_{A-B} ——原料中烷基苯的量, $mmol \cdot g^{-1}$
- n_{Ar} ——原料中单环芳烃的量, $mmol \cdot g^{-1}$
- R_{Y-a}, R_{Z-a} ——分别为 Y 分子筛、ZSM-5 分子筛催化剂上芳烃迁移反应途径生成苯的比例, %
- R_{Y-b}, R_{Z-b} ——分别为 Y 分子筛、分子筛催化剂上芳烃生成反应途径生成苯的比例, %
- S_{Y-B}, S_{Z-B} ——分别为 Y 分子筛、ZSM-5 分子筛催化剂上“校正苯”的选择性, $mmol \cdot g^{-1}$
- S''_{Y-B}, S''_{Z-B} ——分别为 Y 分子筛、ZSM-5 分子筛催化剂上“校正苯”的选择性的二阶导数, $mmol \cdot g^{-1}$
- W_{A-B} ——原料中烷基苯的质量分数, %
- W_{Ar} ——原料中单环芳烃的质量分数, %

x ——转化率, %

y_B ——苯的摩尔产率, $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

References

- [1] Keyworth D A, Reid T A, Kreider K R, Yatsu C A, Zoller J R. Controlling benzene yield from the FCCU// Annual Meeting Technical Papers for 1993. San Antonio: NPRA, 1993: AM-93-49
- [2] Dupain X, Gamas E D, Madon R, Kelkar C P, Makkee M, Moulijn J A. Aromatic gas oil cracking under realistic FCC conditions in a microriser reactor. *Fuel*, 2003, **82** (13): 1559-1569
- [3] Corma A, Miguel P J, Orchilles A V, Koermer G. Zeolite effects on the cracking of long chain alkyl aromatics. *J. Catal.*, 1994, **145** (1): 181-186
- [4] Corma A, Miguel P J, Orchilles A V, Koermer G S. Cracking of long-chain alkyl aromatics on USY zeolite catalysts. *J. Catal.*, 1992, **135** (1): 45-49
- [5] Corma A, Llopis F, Monton J B. Influence of the structural parameters of Y zeolite on the transalkylation of alkylaromatics. *J. Catal.*, 1993, **140** (2): 384-394
- [6] Corma A, Martínez-Soria V, Schnoefeld E. Alkylation of benzene with short-chain olefins over MCM-22 zeolite: catalytic behaviour and kinetic mechanism. *J. Catal.*, 2000, **192** (1): 163-173
- [7] Serra José M, Guillon E, Corma A. A rational design of alkyl-aromatics dealkylation-transalkylation catalysts using C_8 and C_9 alkyl-aromatics as reactants. *J. Catal.*, 2004, **227** (2): 459-469
- [8] van Klink A J E M, Hartkamp M B, Connor P O. The origin and formation of FCC gasoline aromatics. *ACS Preprints*, 1989, **34** (4): 728-737
- [9] Yatsu C A, Keyworth D A. Aromatics formation in FCC catalysis. *ACS Preprints*, 1989, **34** (4): 738-749
- [10] Evitt S D, Gong G, Harandi M N, Owen H. New zeolite based technologies for benzene and olefin reduction in gasoline//Annual Meeting Technical Papers for 1992. New Orleans: NPRA, 1992: AM-92-55
- [11] Gong Jianhong (龚剑洪), Long Jun (龙军), Xu Youhao (许友好). Different reaction characteristics of hydride transfer and hydrogen transfer in catalytic cracking. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2007, **28** (1): 67-72
- [12] Yang Yinan (杨轶男), Cheng Congli (程从礼), Gong Jianhong (龚剑洪), Xu Youhao (许友好), Zhang Jiushun (张久顺). Reaction behaviors of 1-heptene over acid catalysts. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing Section* (石油学报: 石油加工), 2006, **22** (1): 27-31
- [13] Liu C H, Deng Y Q, Pan Y Q, Gu Y Sh, Qiao B T, Gao X H. Effect of ZSM-5 on the aromatization performance in cracking catalyst. *J. M. Catal. A*, 2004, **215** (1/2): 195-199
- [14] Claudio J A M, Raul R. Mechanism of aromatic hydrocarbon formation in FCC naphtha. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**: 4326-4332
- [15] Biswas J, Maxwell I E. Octane enhancement in fluid catalytic cracking (II); Operation in the overcracking regime. *Appl. Catal.*, 1990, **58** (1): 19-27