

K 助剂对 Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 C₁₆ 正构烷烃脱氢反应的影响

何松波, 赖玉龙, 毕文君, 杨旭, 荣欣, 孙承林

中国科学院大连化学物理研究所洁净能源国家实验室, 辽宁大连 116023

摘要: 以络合真空浸渍法制备了 Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃ 催化剂. 采用吡啶吸附红外光谱、CO 脉冲吸附、程序升温还原、热重及程序升温氧化等手段对催化剂进行了表征, 研究了 K 助剂对 Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃ 催化剂结构及其催化 C₁₆ 正构烷烃临氢脱氢反应性能的影响. 结果表明, K 的引入减弱了 SnO_x 和 Al₂O₃ 间的相互作用, 促进了 Pt 对 SnO_x 的还原, 并导致催化剂的脱氢反应活性降低. K 的加入还减少了强酸中心数目, 一方面减少了催化剂酸性位上的副反应, 提高了产物选择性; 另一方面提高了催化剂的抗积炭能力, 催化剂稳定性有所改善. 但过量的 K 助剂减弱了催化剂的金属位-酸性位的协同作用, 使得催化剂活性和稳定性均有所降低.

关键词: 铂; 锡; 碱金属钾; 长链烷烃; 脱氢; 酸性; 积炭

中图分类号: O643/TQ53

文献标识码: A

Effect of K Promoter on the Performance of Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃ Catalyst for *n*-Hexadecane Dehydrogenation

HE Songbo, LAI Yulong, BI Wenjun, YANG Xu, RONG Xin, SUN Chenglin*

National Laboratory for Clean Energy, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, Liaoning, China

Abstract: A Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃ catalyst was prepared by complex impregnation under vacuum. The effect of the K promoter on the catalytic properties of the Pt-Sn-K/ γ -Al₂O₃ catalyst for the dehydrogenation of long-chain paraffins to mono-olefins was investigated using *n*-hexadecane dehydrogenation as a test reaction. The catalyst was characterized by infrared spectroscopy of pyridine adsorption, CO pulse chemisorption, temperature-programmed reduction with H₂, thermogravimetric analysis, and temperature-programmed oxidation with O₂. The results show that the addition of K decreases the interaction of SnO_x and Al₂O₃, promotes the reduction of SnO_x species, and suppresses the catalyst activity for dehydrogenation. The K promoter also neutralizes the acidity and decreases the amount of strong acidic centers of the catalyst. Thus, the side reactions on the catalyst are inhibited, and the selectivity for monoolefins is increased. The stability of the catalyst is slightly enhanced with the addition of K because of the increased resistance to coke formation on the catalyst. However, the synergistic effect of active sites and acidic sites is weakened by the excess addition of the K promoter, which results in a great decrease in the activity and a low stability of the catalyst.

Key words: platinum; tin; alkali metal; long-chain paraffin; dehydrogenation; acidity; coking

随着三次采油技术的迅速发展以及我国对碱-表面活性剂-聚合物三元复合驱油技术的深入推广应用, 以重烷基苯磺酸盐为主表面活性剂的驱油体系因其优异的驱油性能而被广泛研究^[1,2]. 但目前重烷基苯 (HAB) 仅来自直链烷基苯生产过程中的副产, 无法满足油田逐年增长的使用需求. 为此, 中国科学院大连化学物理研究所和中国石油抚顺石油化工公司合作开发了由长链烷烃 (*n*-C₁₆⁰~C₁₉⁰) 脱氢制

取单烯烃进而直接合成 HAB 的技术路线^[3].

目前, 长链烷烃脱氢催化剂已由最初的金属氧化物催化剂发展至 Pt-Sn 双金属催化剂. 但双组分 Pt-Sn 催化剂因苛刻的反应条件而易积炭失活. 一般通过添加碱金属助剂以改善其抗积炭性能, 提高催化剂稳定性. 目前国外常用的催化剂如 UOP 公司的 DEH 系列催化剂和国内使用的 NDC 和 DF 系列催化剂, 其主要组成均为 Pt-Sn-X/Al₂O₃ (X 为碱金属 Li,

收稿日期: 2009-09-30.

联系人: 孙承林. Tel: (0411)84379133; Fax: (0411)84699965; E-mail: clsun@dicp.ac.cn

Na 和 K) 催化剂. 碱金属助剂的作用主要是改变金属 Pt 分散度、调变催化剂表面酸性、促进表面氢溢流、减少催化剂表面尤其是活性位的积炭以增加积炭后的活性组分裸露度^[4-9].

本文以 $n\text{-C}_{16}^0$ 为模型反应物研究了助剂 K 对 Pt-Sn-K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂结构及其催化长链烷烃脱氢反应性能的影响, 旨在深入探讨助剂的作用机理, 为开发高稳定性的长链烷烃脱氢催化剂提供参考依据.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用络合真空浸渍法制备铂锡催化剂^[10]. 载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (中国日用工业研究院提供, 堆比重 0.31 g/cm^3 , 比表面积 $178.7\text{ m}^2/\text{g}$, 总孔体积 $1.46\text{ cm}^3/\text{g}$) 经破碎筛取 18~20 目的颗粒. 称取一定量 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 KCl 配制浸渍液并浸渍 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. 浸渍后的样品经 120°C 干燥 12 h, 520°C 焙烧 8 h, 并预先在 470°C 管式炉中用纯 H_2 (99.99%) 还原 4 h, 即制得催化剂 Pt-Sn-K/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 其中 Pt 和 Sn 负载量(质量分数)分别为 0.5% 和 1.5%, K 负载量为 0~1.6%.

1.2 催化剂的表征

吡啶吸附红外光谱 (IR) 分析在 Bruker EQUINOX-55 型傅里叶变换红外光谱仪上进行. 吸附装置配有高真空系统的石英红外吸收池. 取催化剂 10 mg 左右, 于 8 MPa 压成 $\phi 10\text{ mm}$ 的薄片, 并将薄片置于石英红外吸收池中. 样品在 400°C 抽真空至 $2\times 10^{-2}\text{ Pa}$, 3 h 后降至室温并饱和吸附吡啶蒸气. 吸附平衡后分别于 150, 300 和 450°C 抽空, 测定相应的 IR 光谱.

催化剂 Pt 分散度通过在 Micromeritics AutoChem II 2920 型化学吸附仪上测定 CO 吸附量而计算得出. 样品预先在 500°C 原位氢 (99.99%, 20 ml/min) 还原 1 h, 再切换为 He (99.99%, 20 ml/min) 在 520°C 吹扫 1 h, 然后降至 50°C 进行 CO 脉冲吸附. 将 0.1 ml 的 5% CO-95% He 混合气脉冲至反应器, 脉冲间隔时间 4 min, 直至吸附饱和. 催化剂吸附 CO 的体积通过 TCD 检测.

程序升温还原 (TPR) 测试在 Micromeritics AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行. 催化剂样品

预先经高纯 Ar 于 120°C 吹扫 2 h, 然后降至室温, 再切换为 5% H_2 -95% Ar 混合气以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 600°C . TCD 检测耗氢量.

热重 - 差热 (TG-DTA) 分析在 SETARAM SETSYS 16/18 型热重分析仪上进行, 以 50 ml/min 空气为燃烧气, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 从室温升至 800°C , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参考.

程序升温氧化 (TPO) 测试装置同 TPR. 催化剂样品预先经高纯 He (99.99%, 20 ml/min) 在 485°C 吹扫 1 h, 降至室温后, 切换至 2% O_2 -98% He 混合气进行 TPO 实验, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升至 800°C . 耗氧量及生成的 CO_2 和 H_2O 用在线四级质谱仪 (Balzers Omnistar 300) 检测.

1.3 催化剂的性能评价

C_{16}^0 长链烷烃 (河北沧州津沧化工有限公司) 经蒸馏提纯后由中国科学院大连化学物理研究所理化测试中心分析其组成, 结果列于表 1. 长链烷烃临氢脱氢反应在管式固定床反应器中进行, 催化剂用量 2.5 ml. 原料置于红外加热箱中, 经加热柱塞泵控制流量后与 H_2 混合一起进入反应管中; 氢气流量用气体质量流量计控制; 通过温度记录仪记录催化剂床层出口的温度; 整个系统的压力用稳压阀和背压阀控制; 脱氢反应产物经冷凝、气液分离后取液体样分析, 反应尾气经湿式气体流量计计量后放空. 反应条件为: 0.14 MPa, 455°C , 氢/油体积比 600, 液时空速 20 h^{-1} .

表 1 C_{16}^0 正构烷烃的组成
Table 1 Composition of the C_{16}^0 reactant

Component	Fraction (%)
$n\text{-C}_{14}^0$	0.1
$n\text{-C}_{15}^0$	0.1
$n\text{-C}_{16}^0$	98.9
$n\text{-C}_{17}^0$	0.0
$n\text{-C}_{18}^0$	0.8
Total normal paraffin	99.9

脱氢反应产物为烷烯烃混合物, 其中总烯烃含量采用电位滴定法测试溴价的方法分析^[11]. 其余组分采用 Agilent 7890 A1 型气相色谱仪分析, FID 检测器, 改性 OA-1 毛细管柱 ($50\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.5\text{ }\mu\text{m}$). 采用面积归一法定量并计算产物选择性^[12]. 催化剂稳定性以失活参数 D ^[13] 来表达. $D = [(\text{初始转化率} - \text{最终转化率}) / \text{初始转化率}] \times 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的脱氢反应性能

图 1 为不同 K 含量的 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂上 C_{16}^0 脱氢反应转化率随时间的变化. 可以看出, 在不加 K 的 Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂上 C_{16}^0 烷烃初始转化率为 16.3%, 24 h 后就降至 13.2%, 催化剂失活参数 D 为 18.6%. 当加入 0.4%K 时, C_{16}^0 烷烃初始转化率降至 14.6%, 但 24 h 内催化剂失活参数 D 为 15.0%, 稳定性有所改善. 继续增加催化剂中 K 的含量, 催化剂活性不断下降.

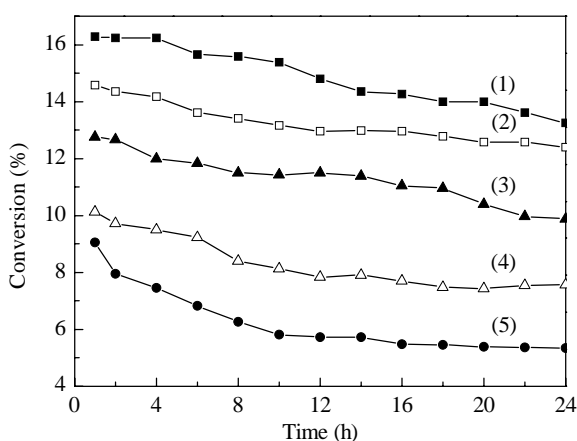


图 1 不同 K 含量的 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂上 $n\text{-C}_{16}^0$ 脱氢反应转化率随时间的变化

Fig. 1. Dependence of the dehydrogenation activity of $n\text{-C}_{16}^0$ on the reaction time over Pt-Sn-K/ Al_2O_3 catalysts with different K contents. (1) 0; (2) 0.4%; (3) 0.8%; (4) 1.2%; (5) 1.6%.

表 2 为不同 K 含量的 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂上 C_{16}^0 脱氢反应 24 h 后的产物选择性. 可以看出, Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂上 C_{16}^0 脱氢反应产物单烯烃选择性为 81.9%, 引入 0.4%K 后, 产物中双烯和芳烃等含量明显降低, 单烯烃选择性增加至 87.9%. 但随着催

表 2 不同 K 含量的 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂上 C_{16}^0 脱氢反应的产物分布及选择性

Table 2 Product distribution and selectivity of $n\text{-C}_{16}^0$ dehydrogenation over Pt-Sn-K/ Al_2O_3 catalysts with different K contents

K content (%)	Product distribution (%)			Selectivity for mono-olefins (%)
	<i>i</i> -Paraffins	Mono-olefins	Others*	
0	1.9	15.9	1.6	81.9
0.4	1.4	13.9	0.6	87.9
0.8	0.9	10.8	0.5	88.6
1.2	0.8	9.2	0.4	88.7
1.6	0.7	8.1	0.3	88.7

*Diolenes and aromatics

化剂中 K 含量的增加, 单烯烃选择性变化不明显.

2.2 催化剂的表征

2.2.1 吡啶-IR 结果

人们大多关注 K 作为碱性助剂对催化剂酸性的调变作用^[9,14,15]. 为了研究助剂 K 对催化剂酸性的影响, 对还原后的催化剂进行了吡啶吸附的 IR 表征. 图 2 为不同 K 含量的 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂上吡啶吸附的 IR 光谱. 可以看出, Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂经吸附吡啶并在 150 °C 抽空后, 在 1450 cm^{-1} 处有一个很强的吸收峰, 可归属于催化剂表面 L 酸中心上吸附的

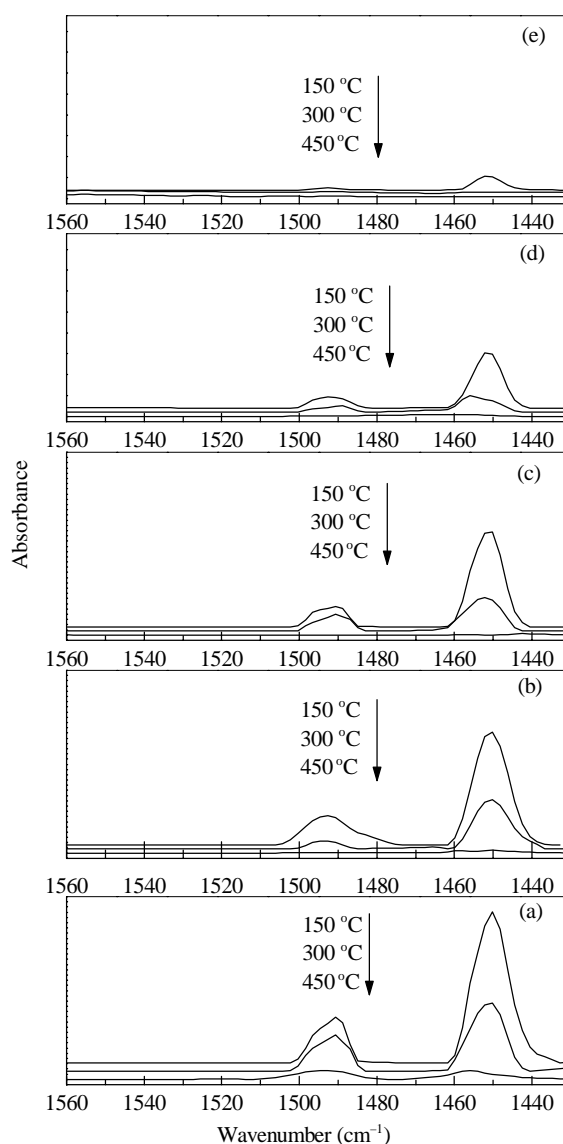


图 2 不同 K 含量 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂上吡啶吸附的 IR 光谱

Fig. 2. IR spectra of pyridine adsorbed on Pt-Sn-K/ Al_2O_3 catalysts with different K contents. (a) 0; (b) 0.4%; (c) 0.8%; (d) 1.2%; (e) 1.6%.

吡啶分子的振动吸收,但未观察到催化剂表面 B 酸中心上吸附的吡啶分子吸收峰 ($1\ 540\ \text{cm}^{-1}$),表明催化剂表面仅存在 L 酸中心.随着抽空温度的上升, Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂上 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 处吸收峰强度逐渐减弱,经 $450\ ^\circ\text{C}$ 抽空后,该峰强度很弱(图 2(a)).这是由于吸附在弱酸中心上的吡啶脱附所致.因此,可以用吡啶吸附后经 150 和 $300\ ^\circ\text{C}$ 抽空后的 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 处吸附峰面积分别表征催化剂表面的总酸量和强酸中心数量^[15].很明显,随着 K 助剂的添加,催化剂表面的总酸量和强酸中心都减少.当 K 含量增至 1.6% 时(图 2(e)), $300\ ^\circ\text{C}$ 抽空后几乎看不到 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰,表明增加 K 含量可以完全中和催化剂表面的强酸中心,催化剂的总酸量也明显减少.

研究表明,在 Pt-Sn/ Al_2O_3 双功能催化剂上,金属位上的脱氢和深度脱氢反应,以及酸性位上的裂解和异构化等副反应几乎共同发生^[16,17].而本文结果表明, K 的加入使催化剂总酸量和强酸中心数目减少,因此降低了酸性位上副反应的发生,提高了目的产物选择性.

2.2.2 H_2 -TPR 结果

图 3 为不同 K 含量的 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂的 H_2 -TPR 谱.可以看出, Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂出现两个还原峰.低温还原峰 ($230\ ^\circ\text{C}$ 左右)可归属为 Pt 氧化物的还原^[18],高温还原峰 ($500\ ^\circ\text{C}$ 左右)可归属为 Sn^{4+} 的还原^[19].添加 K 助剂后,催化剂的高温还原峰向低温方向偏移.当 K 含量为 0.4% 时,高温还原峰向低温方向偏移了近 $50\ ^\circ\text{C}$,而当 K 含量增至 0.8% 或以上

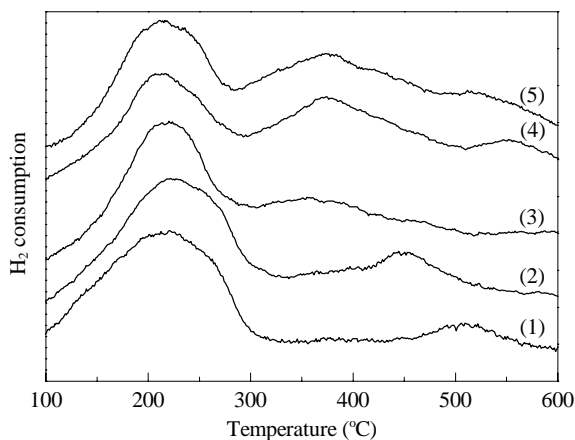


图 3 不同 K 含量的 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂的 H_2 -TPR 谱

Fig. 3. H_2 -TPR profiles of Pt-Sn-K/ Al_2O_3 catalysts with different K contents. (1) 0; (2) 0.4%; (3) 0.8%; (4) 1.2%; (5) 1.6%.

时,高温还原峰移至 $370\ ^\circ\text{C}$ 附近,表明 K 的加入减弱了 SnO_x 和 Al_2O_3 间的相互作用.同时 SnO_x 在 Pt 的催化作用下可在较低温度下被还原,并且,还原至零价态的 Sn 和 Pt 可形成 Pt-Sn 合金,致使 Pt 中毒^[20],进而降低了催化剂的活性.邱安定等^[9,15]的研究也表明碱性较强的 K 和 Cs 助剂的添加削弱了 SnO_x 和 Al_2O_3 间的相互作用,抑制了催化剂的脱氢活性.

2.2.3 Pt 分散度

表 3 为由 CO 脉冲吸附计算得出的催化剂的 Pt 分散度.由表可见,少量 K 的加入明显降低了催化剂的 Pt 分散度,但随着 K 含量的增加, Pt 分散度变化不大.对于 Pt-Sn/ Al_2O_3 双功能催化剂上长链烷烃脱氢反应而言,主反应按照双活性中心吸附的历程进行,催化剂酸中心与 Pt 金属活性中心存在着协同催化作用^[21].由前文可知,适量 K 的引入可以提高催化剂的脱氢反应选择性,但随着 K 含量的增加,催化剂酸性位显著减少,从而减弱了金属位-酸性位之间的协同作用,降低了催化剂的活性.此外, K 含量过高,催化剂稳定性并未改善,失活参数反而略有增加,这可能与过量的 K 削弱了催化剂上金属位-酸性位间的协同作用有关.

表 3 不同 K 含量的 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂上 Pt 分散度
Table 3 Pt dispersion of Pt-Sn-K/ Al_2O_3 catalysts with different K contents

K content (%)	Pt dispersion (%)
0	85.2
0.4	63.8
0.8	62.4
1.2	60.7
1.6	60.0

2.2.4 TG 结果

由于在反应原料中不存在 S, As 或其他金属有毒物质,并且脱氢反应温度比较低,因此可以认为催化剂失活主要是积炭所致^[22].为了考察 K 助剂对催化剂积炭的影响,对连续反应 24 h 后的不同 K 含量的催化剂样品进行了 TG 分析,计算所得的积炭量见图 4.可以看出, Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂上的积炭量为 4.4% ,随着 K 的引入,催化剂上积炭量显著减少.当催化剂中的 K 含量增加至 0.8% 或以上时,催化剂积炭量几乎保持在 1.6% .催化剂积炭与其酸性密切相关.由于碱性助剂 K 中和了催化剂表面部分或全部

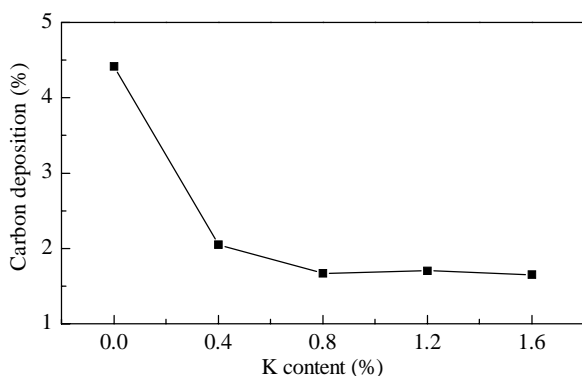


图 4 不同 K 含量的 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂上的积炭量

Fig. 4. Carbon deposition after 24 h reaction on Pt-Sn-K/ Al_2O_3 catalysts with different K contents.

的强酸中心, 催化剂总酸量也减少, 使得酸性位上的裂解和积炭反应等受到抑制, 从而提高了催化剂的抗积炭性能.

2.2.5 TPO 结果

反应后各催化剂的 TPO 谱见图 5. 可以看出, 各催化剂都出现一个明显的高温燃烧峰, 并且随着 K 含量的提高向低温方向移动, 表明高含量 K 的加入使得催化剂上积炭的石墨化和芳烃化程度有所降低^[23]. 积炭的低温氧化区域 (350~450 °C) 一般可归属为沉积在金属颗粒上及金属周边的炭的燃烧, 由于 Pt 的助催化作用, 其氧化燃烧温度比较低; 而高温氧化区域一般可归属为沉积在载体上的炭的燃烧, 这部分炭为具有比较高聚合度的类石墨化炭, 其氧化温度比较高 (450~550 °C)^[24]. 对 TPO 曲线高斯多

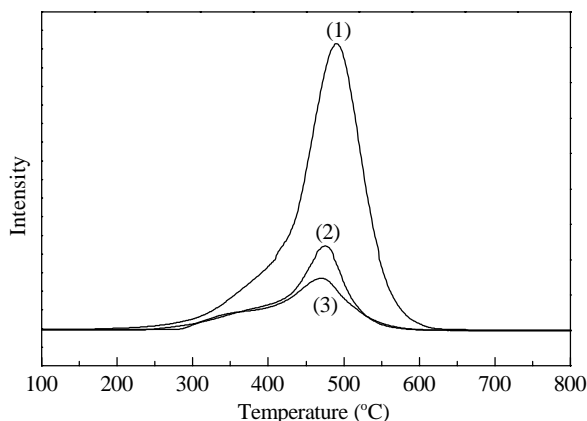


图 5 反应后不同 K 含量的 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 催化剂的 TPO 谱

Fig. 5. TPO profiles of the used Pt-Sn-K/ Al_2O_3 catalyst with different K contents. (1) 0, (2) 0.8%, (3) 1.6%.

峰拟合, 并根据拟合峰的积分面积可以得到催化剂表面金属位 (I_{active}) 和酸性位 (I_{acidic}) 上的积炭百分数. 由拟合结果可知, 反应后 Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂上积炭分布为 $I_{\text{active}}:I_{\text{acidic}} = 0.74$, 而添加 K 助剂后, $I_{\text{active}}:I_{\text{acidic}}$ 明显降低, 当 K 含量为 1.6% 时, $I_{\text{active}}:I_{\text{acidic}}$ 为 0.36. 这表明 K 的加入, 不仅使催化剂的总积炭量减少, 而且导致催化剂活性位上的积炭量相对比例降低. Xu 等^[25]也发现碱金属助剂的引入促进了 Pt-Sn/ Al_2O_3 催化剂活性位上的积炭向载体上的迁移, 从而提高了积炭后催化剂的活性金属裸露度.

3 结论

K 的加入使 Pt-Sn/ γ - Al_2O_3 的长链烷烃脱氢活性明显降低, 但单烯烃选择性大幅度提高, 催化剂稳定性也有所改善. K 的引入削弱了 SnO_x 和 Al_2O_3 间的相互作用, 促进了 SnO_x 的还原, 降低了催化剂中的 Pt 分散度, 因而催化剂活性下降. 此外, K 的加入减少了强酸中心数目, 因此一方面降低了酸性位上副反应的发生, 提高了产物选择性; 另一方面催化剂的总积炭量和活性位上的积炭量都得以降低, 提高了催化剂的整体抗积炭能力. 但是过量 K 的加入减弱了催化剂的金属位-酸性位的协同作用, 从而大幅度地降低了催化剂的活性, 催化剂稳定性反而被破坏. 对于 Pt-Sn-K/ Al_2O_3 长链烷烃脱氢催化剂而言, 比较适宜的 K 含量为 0.4%~0.8%.

参 考 文 献

- 蒲燕, 陈卫民. 日用化学品科学 (Pu Y, Chen W M. *Detergent & Cosmetics*), 2008, **31**: 1
- 张越, 张高勇, 王佩维, 牛金平, 关景财, 谷惠先. 物理化学学报 (Zhang Y, Zhang G Y, Wang P W, Niu J P, Guan J C, Gu H X. *Acta Phys-Chim Sin*), 2005, **21**: 161
- 何松波. [博士学位论文]. 大连: 中国科学院大连化学物理研究所 (He S B. [PhD Dissertation]. Dalian: Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences), 2009
- Praserthdam P, Chongchaisukasam P, Assabumrungrat S, Mongkhonsi T. *J Chin Inst Chem Eng*, 2001, **32**: 143
- Wang L S, Lin L W, Zang T L, Cai H L. *React Kinet Catal Lett*, 1994, **52**: 107
- Cortright R D, Dumesic J A. *J Catal*, 1995, **157**: 576
- Gokak D T, Basrur A G, Rajeswar D, Rao G S, Krishnamurthy K R. *React Kinet Catal Lett*, 1996, **59**: 315
- Casella M L, Siri G J, Santori G F, Ferretti O A, Ramirez-Corredores M M. *Langmuir*, 2000, **16**: 5639

- 9 邱安定, 范以宁, 马永福, 吴沛成, 陈懿. 催化学报 (Qiu A D, Fan Y N, Ma Y F, Wu P Ch, Chen Y. *Chin J Catal*), 2001, **22**: 343
- 10 He S B, Sun C L, Bai Z W, Dai X H, Wang B. *Appl Catal A*, 2009, **356**: 88
- 11 Annual Book of ASTM Standards, Petroleum Products and Lubricants. Vol. 05.01. 1993, D1159-98
- 12 He S B, Sun C L, Du H Zh, Dai X H, Wang B. *Chem Eng J*, 2008, **141**: 284
- 13 Llorca J, Homs N, Leon J, Sales J, Fierro J L G, de la Piscina P R. *Appl Catal A*, 1999, **189**: 77
- 14 Tasbihi M, Feyzi F, Amlashi M A, Abdullah A Z, Mohamed A R. *Fuel Process Technol*, 2007, **88**: 883
- 15 邱安定, 范以宁, 王玉, 许艺, 吴沛成, 陈懿. 燃料化学学报 (Qiu A D, Fan Y N, Wang Y, Xu Y, Wu P C, Chen Y. *J Fuel Chem Technol*), 2008, **36**: 197
- 16 Bednarova L, Lyman C E, Rytter E, Holmen A. *J Catal*, 2002, **211**: 335
- 17 Biloen P, Dautzenberg F M, Sachtler W M H. *J Catal*, 1977, **50**: 77
- 18 Carvalho L S, Pieck C L, Rangel M C, Figoli N S, Grau J M, Reyes P, Parera J M. *Appl Catal A*, 2004, **269**: 91
- 19 Afonso J C, Aranda D A G, Schmal M, Frety R. *Fuel Process Technol*, 1995, **42**: 3
- 20 Fan Y N, Xu Zh Sh, Zang J L, Lin L W. *Stud Surf Sci Catal*, 1991, **68**: 683
- 21 陈向前. 烷基苯生产和应用. 北京: 中国石化出版社 (Chen X Q. The Production Technology and Applications of Alkylbenzene Sulfonate. Beijing: China Petrochemical Press), 1994. 267
- 22 Afonso J C, Schmal M, Frety R. *Fuel Process Technol*, 1994, **41**: 13
- 23 徐竹生, 臧璟龄, 张涛. 催化学报 (Xu Zh Sh, Zang J L, Zhang T. *Chin J Catal*), 1986, **7**: 230
- 24 Praserthdam P, Mongkhonsi T, Kunatippapong S, Jaikaew B, Lim N. In: Bartholomew C H, Fuentes G A eds. *Catalyst Deactivation 1997*. Amsterdam: Elsevier, 1997. 153
- 25 Xu Zh Sh, Zhang T, Fan Y N, Lin L W. In: Li C, Xin Q eds. *Spillover and Migration of Surface Species on Catalysts*. Amsterdam: Elsevier, 1997. 425