

功能性硫酸钡的制备及应用研究进展

陈焕章^{1,2*} 张 洁¹ 孙朝利¹

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018;

2. 河北省药用分子化学重点实验室, 河北 石家庄 050018)

摘要: 介绍了直接沉淀法、EDTA 络合法、超声沉淀法、微反应器法、表面活性剂法、绿色合成法等几种常见的制备硫酸钡方法,总结了各种方法的优缺点,归纳了在制备过程中团聚现象严重、粒径大且形貌不规则等问题。研究趋势是完善现有的生产工艺,提高产品质量,降低生产过程的能耗,实现大规模生产。阐述了硫酸钡在涂料、塑料等方面的应用,在应用方面硫酸钡加入聚合物合成复合材料是目前的研究热点,其中粒径小、形貌规整的硫酸钡是复合材料获得优良性质的关键。最后对硫酸钡各种制备方法的机理及工艺进行分析,提出每种制备方法存在的问题及改进的方法,指出未来硫酸钡制备和应用的发展方向。

关键词: 功能性硫酸钡; 沉淀法; 微反应器法; 绿色合成法; 复合材料

中图分类号: TQ132.35

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)03-0072-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.03.017

Preparation of functional barium sulfate and research progress in its application

CHEN Huan-zhang^{1,2*}, ZHANG Jie¹, SUN Zhao-li¹

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology,

Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Provincial Key Laboratory of Molecular Chemistry for Drug,

Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: This paper introduces several common preparation methods for barium sulfate, such as direct precipitation method, EDTA complex method, ultrasonic-assisted precipitation method, microreactor method, surfactant method and green synthesis method, and discusses the advantages and disadvantages of various preparation methods. Common problems happened in the preparation process, such as serious agglomeration phenomenon, larger particle diameter and irregular morphology, are concluded. Current research trend tends to improve the existing production process, raise product quality, reduce energy consumption during the production and achieve mass production. In addition, this paper describes the applications of barium sulfate in coatings, plastics etc. In the applications, the synthesis of composite material by adding barium sulfate into polymer is a hot topic. It is pointed out that barium sulfate with small particle size and regular morphology is the key for composite material to obtain excellent properties. Finally, this paper analyzes the mechanism and process of various preparation methods for barium sulfate, proposes the problems and concerning improvement methods for each method, and gives the development direction about preparation and application of barium sulfate in the future.

Key words: functional barium sulfate; precipitation method; microreactor method; green synthesis method; composite material

硫酸钡(BaSO_4)是一种重要的化工产品,随着新材料的不断发展, BaSO_4 作为众多新材料的重要原料,在工业中占据了非常重要的位置。 BaSO_4 有优良耐候性、耐化学介质性、耐腐蚀和耐光性等优点,广泛应用于涂料、油墨、塑料、造纸等行业^[1-2],由于无毒且对X射线的不透性使之在医疗造影中发挥重要作用^[3]。功能性的硫酸钡即形貌规整的微细硫酸钡颗粒,通过化学合成法,达到形貌和粒径可控的目的。形貌规整、纯度高、粒径小且均一的 BaSO_4 颗粒是获得优良性质的关键。因此,国内外研究学者一直致力于优化硫酸钡的粒径及形貌等。本文中介绍了 BaSO_4 的制备方法及应用,分析了目前存在的问题,并对硫酸钡的应用前景做了展望。

1 纳米 BaSO_4 的制备方法

1.1 直接沉淀法

直接沉淀法是目前制备硫酸钡的最常用方法之一,包括晶核的产生和生长2个过程。在反应初期 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 反应生成 BaSO_4 晶核,随着反应物浓度的增加,新产生的晶核在原有晶核上不断生长,使晶核长大。这种工艺具有操作简单、易于控制、耗能低等优点,但产品团聚问题严重,导致粒径大小和粒度分布很难控制。

不同的钡源和硫酸根来源,硫酸钡的结构和形貌也不同。朱艳艳等^[4]以硫酸钠(Na_2SO_4)和碳酸钡(BaCO_3)为原料, BaCO_3 经过浆化处理,与

Na_2SO_4 直接反应制备硫酸钡。考察了浆化溶剂水的用量对硫酸钡粒径的影响,结果表明,随着水用量的增加,硫酸钡的产率提高,粒径小且分布窄。这是因为随着水量的增加,溶剂中的 Na_2SO_4 浓度高于 BaCO_3 浓度,有利于反应正向进行,有利于形成更好的晶体结构。张贝贝^[5]以氯化钡 (BaCl_2) 和硫酸镁 (MgSO_4) 为原料,在反应过程中加入不同的阴离子表面分散剂,探究阴离子表面分散剂的种类对硫酸钡形貌的影响。实验发现分散剂为聚乙二醇 400 时,获得的粒径分布较窄,颗粒粒径小,团聚现象明显减弱且分散性良好。这源于聚乙二醇 400 可与颗粒表面的羟基形成较强的氢键而吸附在颗粒表面,形成空间位阻,防止颗粒间团聚。

1.2 EDTA 络合沉淀法

络合沉淀法是先先将络合剂乙二胺四乙酸 (EDTA) 与 Ba^{2+} 发生配位反应,反应过程如图 1 所示。EDTA 是一种良好的配位剂,有 6 个配位原子,生成相对稳定的 Ba^{2+} -EDTA 配合物,后加入沉淀剂 SO_4^{2-} ,由于在同一温度下 BaSO_4 的沉淀平衡常数 (K_{sp}) 远小于 Ba^{2+} -EDTA 配合物的 K_{sp} ,所以使 Ba^{2+} -EDTA 配合物缓慢分解,与溶液中的 SO_4^{2-} 碰撞生成 BaSO_4 颗粒。整个反应体系近似达到均相体系,能很好地控制 BaSO_4 的粒径及形貌。EDTA 络合法具有易操作、能耗低以及产物形貌易控制等优点。

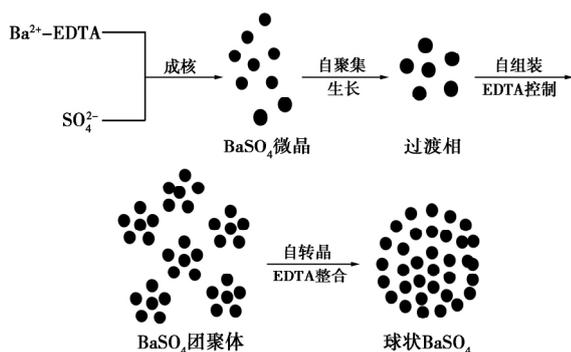


图 1 EDTA 络合法合成 BaSO_4 晶体

在第一步生成 Ba^{2+} -EDTA 配合物的平衡体系中,存在配体的酸效应,即溶液中的 H^+ 浓度增加时,碱性配体与 H^+ 结合生成弱酸,使配体浓度降低, Ba^{2+} -EDTA 配合物解离。

Zhang 等^[6]采用 EDTA 络合沉淀法合成了近球形硫酸钡颗粒,研究了 pH 对 BaSO_4 粒度的影响,实验表明, pH 越小, EDTA 的酸效应越强,配合物的稳定性越差,越容易解离,不能很好地控制粒径,随着

pH 的增大,酸效应减弱,配合物越稳定,溶液中的 Ba^{2+} 含量少,过饱和度低,达不到成核的条件,只能在已成核的晶体上包覆,使颗粒粒径变大。在 pH 为 9~10 时,形成近球形的 BaSO_4 。EDTA 的加入量也会对 BaSO_4 有很大影响, EDTA 加入量少,溶液中游离的 Ba^{2+} 多,加入 SO_4^{2-} 后直接生成沉淀,加入的量多,溶液的过饱和度低,不易成核。景晓娜等^[7]探究了芒硝-黑灰法加入 EDTA 制备硫酸钡,寻求了最适宜加入量。实验表明,当 EDTA 的量是产品产量的 1% 时,产品的粒径最小。

1.3 超声沉淀法

超声沉淀法是利用超声波来控制粒径的大小和防止团聚,在反应过程中,超声发生器发出高频震荡信号,转换成高频机械振荡传递给反应体系,使生成的 BaSO_4 分散。Minakshi^[8]采用绿色声化学方法合成 BaSO_4 纳米颗粒。将印楝叶提取物加入到水和乙醇的混合溶液中超声处理,在超声过程中加入反应物溶液,得到 56 nm 的硫酸钡晶体。植物提取物起到成长调节剂和成核剂的作用,而且实验运用超声产生高能量冲击波,提高成核效率。

1.4 微反应器法

微反应器即微通道反应器,通道的当量直径在 1 mm 以下,微反应器具有低能耗、高传质传热效率、自动化程度高、安全性好、过程易控以及产生的废物易回收等方面的优势。但是同时存在易堵塞、工业化成本高、部分反映宏观微观下有差异等亟待解决的问题。常见的微反应器如图 2,有以下 6 种类型。

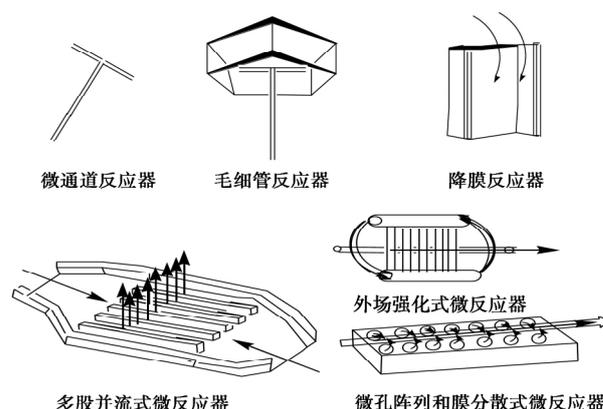


图 2 常见的 6 种微反应器类型

Nirvik 等^[9]首创性地运用了液-液两相流的分段微流体技术。用指定流速泵注入 BaCl_2 、 H_2SO_4 (水相) 和十二烷 (油相)。首次采用 PTFE 微孔管中合成了平均粒径为 65 nm 单分散的 BaSO_4 颗粒。实验发现,当流速接近临界速度时粒径最小。Wang

等^[10]采用微管-管内微通道反应器(MTMC R),以 9 L/min 的通过量进行操作,获得了平均尺寸为 37 nm 且分布窄的硫酸钡粒子。实验探究了反应物流速对 BaSO₄ 颗粒粒径的影响,发现随着流速的增加和反应物浓度的增加以及微孔道内管尺寸的减小,颗粒的平均尺寸减小。

Jeevarathinam^[11]采用两相流微反应器,包含 3 个入口,即 2 种反应物液体流和 1 种惰性气体流入口,实验发现提高任一种物流的流速,导致沉淀的硫酸钡产物的平均粒度减小,增加反应中的浓度,也有益于生成粒径小的晶体。

Du^[12]采用膜分离反应器产生微泡,通过微泡来控制硫酸钡晶体的粒径和形貌。反应物溶液均与 N₂ 气体混合,气体作为微泡分散在连续进料过程中。实验制得了平均粒径为 70 nm 的硫酸钡晶体,提出并证明了微泡流动的无量纲微混合尺度。

1.5 混合溶剂法

混合溶剂法是将 2 种或者 2 种以上的溶剂以某种比例混合在一起,2 种溶剂会相互影响,2 种溶剂不同的物理化学性质会影响晶体的成长。硫酸钡表面呈极性,易溶于极性的液体溶剂中。

Yizhak^[13]认为水和有机溶剂混合由于离子运动交换会在溶液中产生大量的吉布斯自由能,从而改变溶液的电势,进而控制体系内晶核的形成。王新星^[14]以水和乙醇作为混合溶剂合成硫酸钡粒子,实验探究了水和乙醇的体积比对产品的影响,发现随着乙醇含量的增加,硫酸钡颗粒粒径先减小后增加,是因为乙醇分子的极性小于水分子极性,当刚生成的硫酸钡初级粒子被极性低的乙醇分子包围,抑制了硫酸钡颗粒之间的共结晶,所以粒径会变小。当加入的乙醇不断增多的时候,乙醇的表面含有羟基,导致颗粒之间的微弱相连,所以粒径会变大。

1.6 表面活性剂法

表面活性剂的两端分别是亲水基和亲油基,如图 3,能在溶液表面定向排列,降低溶液的表面张力。由于活性剂两端基团空间结构差异较大,极性差异较大,易形成胶束、反胶束、微乳、液晶、囊泡等。



图 3 表面活性剂分子结构示意图

纳米粒子起到分散保护作用,如图 4 所示。张来军等^[15]通过非离子表面活性剂聚乙二醇 1540(PEG)调控合成了硫酸钡,探究了加入表面活性剂的量对产物的影响。发现适量的 PEG1540 浓度能够包覆在 BaSO₄ 晶粒上,降低颗粒的表面能,进而阻止团聚,达到控制粒径的目的,增加 PEG1540 的量, BaSO₄ 的粒径明显增大。因为 PEG1540 在溶液中是曲折长链形式,一端的羟基吸附在粒子表面中,另一端在溶液中,若干条长链缠绕、键合,对 BaSO₄ 晶粒进行包覆。减少 PEG1540 的量,包覆不完全。

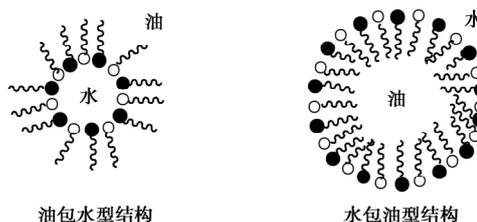


图 4 胶束的 2 种结构

叶飞飞^[16]以聚乙二醇辛基苯基醚(TritonX-100)为表面活性剂,正己醇为助表面活性剂,环己烷为油相溶剂,反应物溶液为水相,采用双乳液法,含 Ba²⁺的液滴和含有 SO₄²⁻的液滴发生碰撞,生成晶核,晶核在乳液滴中成长,由于微乳液滴的粒径是一定的,所以有效地限制了晶核的生长,反应过程如图 5 所示。Ramaswamy^[17]在 Tween-20/正己醇/煤油的混合溶液中,制备了球形且平均粒径为 60 nm 的硫酸钡晶体。Shadi^[18]以 BaCl₂ 和 Na₂SO₄ 为原料,按照一定比例配制由甘油、浓盐酸、异丙醇、氯化钠和去离子水的辅助溶液,制备了纳米级 BaSO₄。辅助溶液是空间和静电稳定剂,甘油、水分子和 SO₄²⁻结合产生强烈的氢键,在 SO₄²⁻ 周围形成微小的脂质体,与溶液的其他部分分隔开,当 Ba²⁺ 进入,脂质体的结构被破坏,形成 BaSO₄ 晶体。浓盐酸的 H⁺ 起到电子稳定作用, H⁺ 和 H₃O⁺ 占据 BaSO₄ 生长中心来控制形貌。

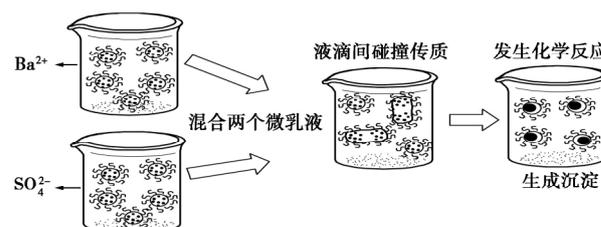


图 5 微乳液合成晶体示意图

胶束或反胶束常作为微反应器制备纳米粒子,既发挥了微反应器的模板调控作用,又对新形成的

1.7 绿色合成法

绿色合成是近几年最新的研究方法,在反应体

系中生物大分子控制硫酸钡晶体的粒径和形貌。该工艺具有原料易获得、生产成本低、操作简单、环境友好等优点,但是该工艺尚未成熟,仍需进一步研究。

Chen^[19]用4种水果或蔬菜作为模板合成硫酸钡颗粒,分别将提取的水果或蔬菜的汁液加入蒸馏水得到混合溶液,将该混合溶液与BaCl₂溶液充分混合,最后滴加Na₂SO₄溶液,得到准球形的硫酸钡颗粒。可溶性的生物大分子如生物中的酸性蛋白质、糖蛋白和多糖充当矿物形成中的成核剂和生长调节剂。Ba²⁺与可溶性生物分子复合在溶液中形成稳定的聚集体。生物分子聚集体控制不同形貌的BaSO₄颗粒的形成。生物模板合成硫酸钡示意图见图6。

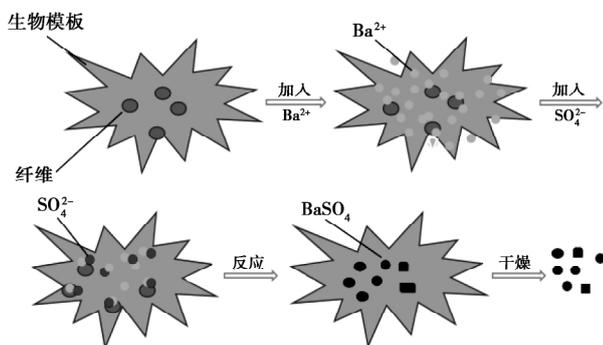


图6 生物模板合成硫酸钡

2 功能性硫酸钡的应用

目前工业上对于新型材料的需求日益增长,从而导致功能性微细硫酸钡的需求不断增长。硫酸钡用于涂料的填充剂最为广泛,高白度、耐候性和耐化学性能能够提高改善涂料的流平性、着色力、遮光力等光学性能。硫酸钡对X射线的不透明性的特性用于医学成像及医药用品,添加到塑料中可以提高塑料的稳定性和力学性能。硫酸钡是一种新型绿色无机材料,被广泛用于各个行业。

2.1 塑料行业

在塑料成型过程中,通过填充硫酸钡,不仅能提高纯树脂塑料的性能,如抗老化、导热性、冲击强度、拉伸强度、弹性模量等,而且降低产品成本。Sabada^[20]通过熔融共混法制备了含质量分数10% BaSO₄的聚丙交酯(PDLA)/BaSO₄聚合物,发现BaSO₄的掺入显著提高了韧性,而对屈服强度没有影响,因此可以用作安全系统里的不透射线材料。通过拉伸和断裂测试以及扫描透射电镜对微观结构

的分析,发现复合物降低了结晶度,提高了断裂所需要的能量。

邓鹏等^[21]采用铝酸酯偶联剂改性硫酸钡,将改性后的BaSO₄粉末添加到丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)中,通过测试发现,ABS-BaSO₄复合材料较未添加BaSO₄的ABS的弯曲强度、拉伸强度和熔体流动速率(MFR)均有明显提高。

2.2 涂料行业

硫酸钡具有耐候性、耐化学性,加入涂料中能改善涂料的流平性、曝光性和抗渗透性,提高涂料的着色力、遮光力等光学性能,对漆膜的硬度和耐磨性也有增强作用。玉渊等^[22]分析了硫酸钡的物化性能对涂料的影响,发现矿物形态为板状的硫酸钡较其他填料水分含量最少,所以分散性相对好,吸油值低。在涂料中不仅填充性能好,而且可以降低树脂的用量。Mikhailov等^[23]研究了BaSO₄作为耐高温颜料的使用,在400℃下,通过在太阳波长范围内的漫反射光谱和辐射稳定性的测试,发现BaSO₄粉末加热可使辐射稳定性提高,而且具有良好的光学特性,可以用于空间飞行器热控制涂层的颜料。

2.3 造纸行业

硫酸钡填充到纸张的纤维缝隙中,提高纸页均匀度,使纸张更平滑,提高纸张的不透明度、白度和稳定性,取代部分纤维,降低成本。潘卫方^[24]将硫酸钡和阻燃剂混合作为填料用作纸张制品的防火阻燃水性涂料。制备出了安全防火阻燃、装饰性能好的用于纸张制品的防火阻燃水性涂料。

2.4 医用行业

由于BaSO₄无毒且具有不透X射线的特性,所以被广泛用于防X射线材料和显影剂,进一步实现BaSO₄造影剂的被动或靶向递送。刘津玮等^[25]将纳米硫酸钡加入到黏胶纺丝液中共混制备复合薄膜,应用于新型医用防X射线服。通过测试,发现复合薄膜的机械性能降低,吸收X射线的能力与纯黏胶膜相比,提高了44%。

马君志等^[26]采用纺前注射技术,将硫酸钡加到由聚乙二醇和胺类聚胺类阳离子表面活性剂、三聚磷酸钠分散剂、羟甲基纤维素钠的混合溶剂中,超声处理制成硫酸钡乳液。将硫酸钡乳液与黏胶均匀混合,制备出防辐射黏胶短纤维,并对防辐射黏胶短纤维的结构性能进行了分析。发现硫酸钡的加入改变了黏胶纤维原有的晶体结构,提高了纤维结晶度,防X射线辐射能力增强,物理机械性能良好,达到了一级品的要求。

2.5 橡胶行业

崔雨果等^[27]分别对添加硫酸钡和未添加的氟橡胶进行热酸浸泡腐蚀实验,通过热性能、拉伸性能测试和表面形貌的观察发现,由于硫酸钡的存在,不与盐酸反应,难溶于水,阻止了热酸对氟橡胶的侵蚀。所以硫酸钡的加入对氟橡胶的热酸腐蚀有抑制作用。李超芹等^[28]将硫酸钡填充到氟橡胶中,希望提高耐乙醇汽油性能,通过对氟橡胶力学性能测试,发现相对于填充炭黑的氟橡胶,填充硫酸钡的氟橡胶在拉断伸长率、质量变化率和体积变化率方面更有优势。

2.6 其他行业

杨书廷等^[29]将硫酸钡粉末、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素钠(CMC)超声混合成浆料,涂覆在聚丙烯(PP)膜上,得到一种复合电池隔膜。硫酸钡颗粒的加入,形成了涂层的多孔结构,有利于隔膜保持和吸收电解液,而且在表面形成了刚性支撑层,提高了隔膜的热稳定性。采用复合隔膜组装的电池进行电化学测试,发现在不同电流密度下循环较之前具有更高的容量保持率。孙兆洋等^[30]将硫酸钡加入到含氧羧酸固化体系中,作为印刷线路板油墨的基材能够提高油墨的光泽度。

3 存在的问题和前景展望

在新功能器件日益发展和新型材料不断发展的今天,硫酸钡由于优良的化学性能被广泛地应用于各个行业,是一种极具前景的新型无机材料。作为众多行业的重要原料,纯度高、粒度小的硫酸钡是产品取得优良性质的关键。

(1) 目前直接沉淀过程中加入分散剂或改性剂,用于控制硫酸钡的形貌及粒径。但是效果不是很明显,研究改性机理及改性工艺的完善是下一步的重点。

(2) 在制备过程中使用的 EDTA 络合剂,表面活性剂及助表面活性剂等有机溶剂的分离、回收和污染问题都需要进一步改善。

(3) 微反应器法、超声合成法和绿色植物合成法目前尚未推广使用,如何在实现工业化的进程中,攻克技术难点,减少设备投资、减少能耗是下一步的研究重点。

(4) 硫酸钡晶粒的尺寸和晶型的完整性对于聚合物合成的复合材料的性能至关重要,尤其是对聚合物材料显影性的改善和透明性的保持是一般无机材料所不具备的,因此硫酸钡是一种极具发展前途

的无机填料。今后,加强以硫酸钡为填料的复合材料的制备研究非常必要。

参考文献

- [1] Nirvik Sena. Segmented microfluidics for synthesis of BaSO₄ nanoparticles [J]. Chemical Engineering & Processing Process Intensification, 2018, 125: 197-206.
- [2] 祁琪, 孙青. 超细沉淀硫酸钡的制备及研究进展 [J]. 无机盐工业, 2018, 50(5): 15-20.
- [3] Meagher M J. Dextran encapsulated barium sulfate nanoparticles prepared for aqueous dispersion as an X-ray contrast agent [J]. J Nanopart Res, 2013, 15: 2416-2426.
- [4] 朱艳艳, 刘洁. 纳米硫酸钡的制备及表征 [J]. 化工技术与开发, 2016, 45(2): 12-14.
- [5] 张贝贝. 亚微米级硫酸钡的制备及表面改性研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2017.
- [6] Zhang Ming, Zhang Bao. Synthesis and surface properties of sub-micron barium sulfate particles [J]. Applied Surface Science, 2001, (2011): 24-29.
- [7] 景晓娜. 沉淀硫酸钡粒径影响因素的研究 [J]. 盐科学与化工, 2018, 47(11): 19-21.
- [8] Minakshi J. Novel sonochemical green approach for synthesis of highly crystalline and thermally stable barium sulphate nanoparticles using Azadirachta indica leaf extract [J]. Indian Academy of Sciences, 2019, 42: 22-27.
- [9] Nirvik Sena, Koli V. Segmented microfluidics for synthesis of BaSO₄ nanoparticles [J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2018, 125: 46-49.
- [10] Wang Qi-an, Xin Jie. Large-scale preparation of barium sulphate nanoparticles in a high-throughput tube-in-tube microchannel reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 149(1): 34-38.
- [11] Jeevarathnam D. Effect of gas and liquid flow rates on the size distribution of barium sulfate nanoparticles precipitated in a two phase flow capillary microreactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(2): 11-16.
- [12] Du L. Process intensification of BaSO₄ nanoparticle preparation with agitation of microbubbles [J]. Powder Technology, 2013, 247: 60-68.
- [13] Yizhak Marcus. Preferential solvation in mixed solvents 15 mixtures of acetonitrile with organic solvents [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2019, 135: 55-59.
- [14] 王新星. 纳米重晶石的合成及表面改性 [D]. 上海: 上海应用技术学院, 2015.
- [15] 张来军, 王树芬. 聚乙二醇 1540 调控纳米硫酸钡的合成 [J]. 上饶师范学院学报, 2017, 37(6): 50-53.
- [16] 叶飞飞. 超细纳米 BaSO₄ 的制备及其在淀粉酶医用干片中的应用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [17] Ramaswamy V. Electron-trap model: TL mechanism in BaSO₄ nanophosphor [J]. A new approach Journal of Luminescence, 2013, 134: 791-797.

为 3.93% ,C₅ 和 C₆ 直链烷烃增加量为 1.62% ,C₅ 和 C₆ 异构化程度为 5.11 ,芳烃增加量为 0.24% ,汽油辛烷值为 90.70。

3 结论

(1) 工业吸附剂条件下 ,S-Zorb 工艺中 C₅ 和 C₆ 烯烃的损失是汽油辛烷值损失的主要因素 ,C₅ 和 C₆ 烯烃主要发生加氢饱和反应 ,异构化和芳构化反应性能较弱。

(2) 工业吸附剂混合助剂条件下 ,优化并获得提高汽油辛烷值的工艺条件: 反应温度为 430℃、反应压力为 2.4 MPa、重时空速为 4 h⁻¹、氢油摩尔比为 0.30。相较工业吸附剂 ,精制后汽油硫质量分数满足小于 10 μg/g 的标准 ,C₅ 和 C₆ 烯烃减少量降低 3.84% ,C₅ 和 C₆ 直链烷烃增加量降低 1.12% ,C₅ 和 C₆ 异构化程度提高 0.71 ,汽油辛烷值损失减少 1 个单位。

参考文献

- [1] 黄凤林,冯珂婷,宋明明,等.汽油质量标准中涉硫项目间关系研究[J].石油炼制与化工,2019,50(5):76-81.
- [2] Lu Y C, Sun Z W, Xin Y *et al.* Reactivation of spent S-Zorb adsorbents for gasoline desulfurization [J]. Chemical Engineering Journal 2019, 374: 1109-1117.
- [3] 毛安国.S-Zorb 工艺过程反应规律分析[J].石油炼制与化工,2017,48(6):30-34.
- [4] 杜伟,黄星亮.催化裂化汽油脱硫技术及其进展[J].石油与天然气化工,2002,31(2):74-77.
- [5] Liu Y Q, Wang H Y, Zhao J C *et al.* Ultra-deep desulfurization by reactive adsorption desulfurization on copper-based catalysts [J]. Journal of Energy Chemistry 2019, 29: 8-16.
- [6] 陈治平,徐建,鲍晓军.低碳烯烃异构化/芳构化反应机理研究进展[J].化工进展,2015,34(3):617-623,637.
- [7] 余贺,赵基钢,侯晓明,等.FCC 汽油 S-Zorb 反应吸附脱硫过程中不饱和烃加氢反应的研究[J].石油炼制与化工,2014,35(7):13-19.
- [8] 陈凯.催化轻汽油深度吸附脱硫催化剂与工艺研究[D].北京:中国石油大学(北京)化学工程与环境学院,2017.
- [9] 习远兵,高晓冬,李明丰,等.催化裂化汽油选择性加氢脱硫过程中烯烃加氢饱和反应动力学研究[J].石油炼制与化工,2011,42(9):9-12.
- [10] Morales-Valencia E M, Baldovino-Medrano V G, Giraldo S A. Reactivity of olefins and inhibition effect on the hydrodesulfurization of a model FCC naphtha [J]. Fuel 2015, 153: 294-302.
- [11] 丁建军,黄星亮.FCC 轻汽油 C₅ 和 C₆ 烯烃异构化表现反应动力学的研究[J].石油化工,2012,41(2):167-171.
- [12] 黄宇恺.汽油临氢吸附脱硫过程烯烃异构化反应的研究[D].北京:中国石油大学(北京)化学工程与环境学院,2018.
- [13] 董立霞,夏布田,罗凯威,等.清洁油品升级背景下加氢脱硫技术研究进展[J].化工进展,2019,38(1):208-216.
- [14] Vahteristo K, Sahala K M, Laari A *et al.* Skeletal isomerization kinetics of 1-pentene over an HZSM-22 catalyst [J]. Chemical Engineering Science 2010, 65(16):4640-4651.
- [15] Föttinger K, King G, Vinek H. 1-Pentene isomerization over FER and BEA [J]. Applied Catalysis A: General 2003, 249(2):205-212.
- [16] Fan Y, Yin J Z, Shi G *et al.* Mechanistic pathways for olefin hydroisomerization and aromatization in fluid catalytic cracking gasoline hydro-upgrading [J]. Energy & Fuels 2009, 23(6):3016-3023.
- [17] Liao J J, Bao W R, Chang L P. An approach to study the desulfurization mechanism and the competitive behavior from aromatics: A case study on CeY zeolite [J]. Fuel Processing Technology 2015, 140: 104-112.
- [18] Li H Z, Han X N, Huang H K *et al.* Competitive adsorption desulfurization performance over K-Doped NiY zeolite [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2016, 483: 102-108.
- [19] 石玉林,李大东,习远兵,等.催化裂化汽油馏分中烯烃的加氢饱和反应规律研究[J].石油炼制与化工,2010,41(3):28-31.
- [20] 陈治平,徐建,石冈,等.催化裂化汽油临氢异构化/芳构化改质过程的反应特性[J].化工学报,2014,65(7):2751-2760. ■
- [21] Mikhalov M, Yuryev S. The effects of heating on BaSO₄ powders' diffuse reflectance spectra and radiation stability [J]. Dyes and Pigments 2018, 56(2):67-72.
- [22] 玉渊,陆强.填料的物化性能对涂料的影响[J].现代涂料与涂装,2018,21(9):21-23.
- [23] Shadi H. Improving particle size of BaSO₄ with a unique glycerol base method and its impact on the negative active material of the lead-acid battery [J]. Journal of Energy storage 2019, 4(21):139-148.
- [24] 潘卫方.一种防火阻燃水性涂料:CN,10836029[P].2019-04-20.
- [25] 刘津玮,刘优昌.纳米硫酸钡/再生纤维素共混纤维制备及性能研究[J].山东纺织科技,2017,58(1):5-8.
- [26] 马君志,李昌垒.防辐射粘胶短纤维的研制及性能分析[J].人造纤维,2018,48(6):2-7.
- [27] 崔雨果,康海潮.热酸环境对氟橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2019,66(4):260-263.
- [28] 李超芹,胡海华.氟橡胶耐乙醇汽油性能的研究[J].特种橡胶制品,2017,38(3):23-26.
- [29] 杨书廷,谷继峰.丁苯橡胶为黏合剂的聚丙烯硫酸钡复合膜的制备[J].功能高分子学报,2016,29(4):463-468.
- [30] 孙兆洋,熊育姿.柔性环氧胶的合成及其在印刷线路板油墨中的应用研究[J].绝缘材料,2018,51(7):36-40. ■

(上接第76页)