

文章编号:0253-2409(2005)01-0083-06

FCC 硫转移复合助剂的研究

陈良, 施力

(华东理工大学石油加工研究所, 上海 200237)

摘要:以 Mg-Al 元素为基础, 引入 Fe、稀土等元素, 制备了一系列 FCC(流化催化裂化)液体硫转移复合助剂, 负载于 FCC 平衡剂上, 得待评价的催化剂。利用工业模拟装置考察了复合助剂降低 FCC 烟道气和 FCC 产品油总硫质量分数的效果。结果表明, 同时加入稀土、Fe 元素的复合助剂在烟道气和汽油中的降硫效果都较好, 经热重仪分析发现, 稀土、Fe 元素的加入加强了复合助剂吸附氧并转化为结晶氧的能力, 使 SO_2 更易被氧化吸收, 达到脱硫目的。此复合助剂在烟道气中最高脱硫率可达 85.7%, FCC 产品油的最高降硫量达到 15.8%。通过酸性数据分析和产品油分布对比实验, 发现加入少量复合助剂, 对 FCC 催化剂活性和选择性均无不良影响。

关键词:液体; 脱硫; 流化催化裂化; 汽油

中图分类号: O61 **文献标识码:** A

近年来, 随着环境保护法规的日益严格和环保意识的增强, 如何控制催化裂化装置中 SO_x 的排放, 已成为世界各大石油公司的研究热点之一。在我国, 面临着原油重质化和进口高硫原油的状况, SO_x 排放造成的污染问题也越来越严重。减少 SO_2 和控制其排放量迫在眉睫, 催化裂化过程中添加有效的硫转移助剂被认为是控制 SO_2 最经济, 又行之有效的途径。

通过使用固体催化裂化硫转移助剂既可以明显降低 FCC 烟道气排出的 SO_x 对大气的污染, 又可将烟道气中的 SO_x 转化为 H_2S , 而制成硫磺。在镁铝结晶石上引入 Ce 元素可明显提高助剂的氧化吸硫能力, 同时很多学者也研究了 Fe 元素的引入对脱硫作用的影响, 但对其机理的研究还很少报道。

随着催化裂化技术的发展, 固体硫转移助剂逐渐暴露出一些缺点, 如对 FCC 催化剂有稀释作用, 固体剂制备工艺复杂(需要喷雾装置), 成本较高, 为此, 国内一些科研机构开始研究液体硫转移助剂。

本文以镁铝为基本元素, 通过引入稀土、Fe 等金属元素以提高氧化吸硫能力, 并在 FCC 烟道气工业模拟装置以及固定流化床上分别考察了液体助剂载在 FCC 催化剂上后对烟道气脱硫和降低催化裂化产品油总硫质量分数的效果, 以期能制备出一种既可以用于烟道气脱硫, 又可以降低催化裂化产品总硫质量分数的复合型液体助剂。

1 实验部分

1.1 载有复合助剂的 FCC 催化剂制备 FCC 平衡剂由南京炼油厂提供, 拟薄水铝石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)由长岭催化剂厂生产, 工业 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ 由上海跃龙公司生产, MgO, 冰醋酸, 硝酸铁等均为分析纯。

取一定量的氧化镁和碳酸铈(选择性加入)于三口烧瓶中, 加入定量的乙酸和去离子水(控制固体物的质量分数为 10%, 溶液 pH 值为 5.0~6.0), 搅拌, 回流温度下反应至透明后, 加入定量拟薄水铝石和硝酸铁等, 混合均匀, 即得复合助剂样品。

将液体助剂用浸渍法浸在 FCC 催化剂上, 于 120 °C 干燥后, 在马福炉中 700 °C 焙烧 3 h, 得到待评价的催化剂。

1.2 助剂烟道气脱硫效果的评价 反应器由外径为 20 mm 的石英玻璃器制成。通过改变进入反应器中的气氛组成和反应温度模拟 FCC 系统再生器和反应器的环境, 来检测制备的添加剂样品在设定条件下的脱硫性能。

活性测试分为两个半循环, 即氧化吸硫半循环和氢气还原半循环。在氧化吸硫半循环阶段, 首先在 50 mL/min 的 N_2 吹扫下, 程序升温至 700 °C。然后切换 O_2 以 5 mL/min 流量通过催化剂床层, 进行预氧化吸附, 时间保持 5 min(新鲜添加剂第一次老化时需要)。然后通入以下混合气进行氧化吸硫: N_2 (55 mL/min), O_2 (5 mL/min), SO_x (20 mL/min), 氧化吸附时间为 10 min, 反应尾气由 30% H_2O_2 吸收

收稿日期: 2004-03-07; 修回日期: 2004-09-30

联系作者: 施力, Tel: 021-64252383, E-mail: yyshi50@citiz.net.

作者简介: 陈良(1979-), 上海嘉定人, 男, 硕士, 化学工艺专业。

液连续吸收。

氧化吸硫半循环完成后,以 N_2 50 mL/min 吹扫,降温至 500 °C,通入 15 mL/min 的氢气还原,时间为 15 min,其尾气由 0.1 mol/L 的 KOH 溶液连续吸收。

SO_2 和 H_2S 的分析方法按化工部 HG1-1316-80 标准进行。

重复以上步骤,进行下一循环测试。

活性定义为:

表 1 固定流化床(FFB)原料油性质

Table 1 Properties of FFB feed stock

Density $\rho / (g \cdot cm^{-3})$	Condensation carbon $w / \%$	Metal content $\times 10^{-6}$		Primary Element analysis $w / \%$				Distillation $t / ^\circ C$			
		Ni	V	C	H	S	N	IBP	30%	50%	70%
0.882	3.43	6.05	0.970	86.5	12.9	0.190	0.190	191	402	455	518

催化剂装填量 150 g,进油量 50 g,进油时间 70 s,500 °C 反应。产品经三级水冷后合并,切割初馏点 ~ 204 °C 为汽油,204 °C ~ 350 °C 为轻循环油(LCO),剩余为重油(slurry oil)。待生剂经烧白后的减重为焦炭产量,用归一化法定出气体产量。

2 结果与讨论

2.1 FCC 烟道气脱硫

2.1.1 微调元素对 FCC 烟道气脱硫的影响 脱硫实验在微反活性测试装置上进行。图 1 为负载不同助剂的 FCC 催化剂在烟道气中的脱硫结果。从图 1 发现 加入 Fe 元素效果最显著,脱硫率可达到 85.7%。

在原位热重仪上考察了助剂在有氧和无氧条件

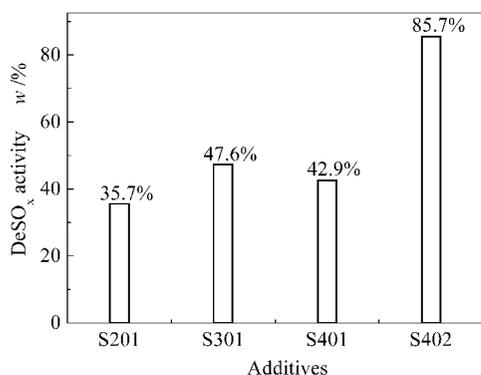


图 1 载有不同助剂的 FCC 催化剂在烟道气中的脱硫效果

Figure 1 DeSO_x activity comparison of different additives in gas

S201—Mg-Al(1:1); S301—Ce/Mg-Al(1:1);
S401—Ce/Mg-Al-Fe(2:1.5:0.5);
S402—Ce/Mg-Al-Fe(2:1.8:0.2)

脱硫活性(De-SO_x)=(空白实验消耗的 NaOH 质量 - 混合催化剂消耗的 NaOH 质量)/空白实验消耗的 NaOH 质量 $\times 100\%$

1.3 助剂降低催化裂化产品油总硫质量分数的评价 催化裂化产品油脱硫效果的评价在固定流化床(FFB)上进行。

实验的原料油为一种典型的 RFCC 原料油(取自南京炼油厂)。其原料油分析数据见表 1。

下的氧化吸硫情况,样品在反应器中加热到 700 °C 时,预氧化 10 min 后,进行两个条件的实验(1)在 N_2 保护下只通 SO_2 气体(图 2)(2)在 N_2 保护下,同时通入 SO_2 和 O_2 (图 3)。

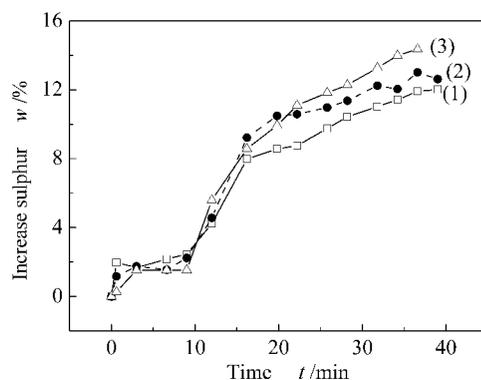


图 2 不同样品的吸硫热重曲线(无氧气)

Figure 2 Oxidation sulphur-adsorption TG curves of DeSO_x additives (no oxygen existence)

(1) S201; (2) S301; (3) S402

legends: see Figure 1

图 2 表明在预氧化阶段,3 种样品因吸附氧后均有少量增重,在通入 SO_2 后开始增重较快,后趋于平缓。预氧化后直接通入 SO_2 ,在反应器中仍残留未吹尽的氧气,但经过一段时间后, SO_2 的吸附速率明显减慢,这是由于氧气被逐渐耗尽的缘故。

图 3 表示在预氧化后同时通入 SO_2 和 O_2 的样品增重情况。有气相氧存在时, S301 捕集 SO_2 的能力增强,其增重大约是 S201 的两倍。而后者相对于不通入氧气时的增重也明显提高,表明氧气在吸附

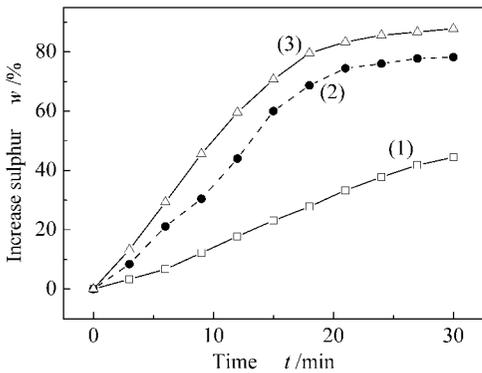
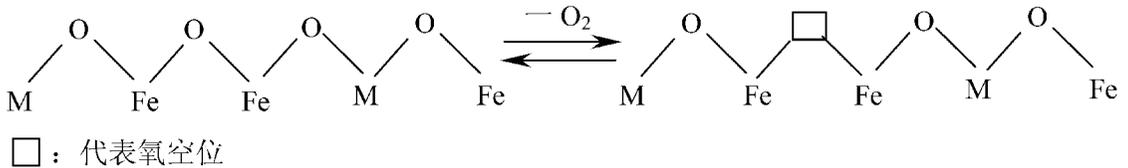


图 3 不同样品的氧化吸硫热重曲线(有氧气)
Figure 3 Oxidation sulphur-adsorption TG curves of DeSO_x additives(oxygen existence)
(1) S201 ; (2) S301 ; (3) S402
legends : see Figure 1



这种复合氧化物存在着氧空位,使它对 O₂ 具有很强的解离吸附能力,吸附氧后形成活泼的晶格氧,具备了把 SO₂ 氧化为 SO₃ 的条件,表现出对 SO₂ 有很高的氧化吸附性。

但是从图 1 样品 S401 和 S402 的脱硫结果来看,铁元素加入到一定量后使助剂的脱硫率下降,甚至比未加铁元素的样品 S301 脱硫率更低。作者制备了一系列不同铁质量分数的助剂(10% Ce/Mg-Al-Fe(2: 2-*x*: *x*),其中 *x* 代表 Fe 元素的摩尔量),并对其做了 XRD 图谱分析,结果见图 4。从图 4 可以看出,当 *x* = 0.1 ~ 0.5 及 *x* = 1.6 时均未出现单独的 MgO 或 Fe₂O₃ 的特征峰,而是形成了 Mg-Al-Fe-O 固溶体;当 *x* ≤ 0.5 时,出现的峰属于 MgAl₂O₄ 和 CeO₂ 的特征峰,同时也能检测到 MgFe₂O₄ 峰的存在。随着 *x* 的增大, MgFe₂O₄ 峰位置向 2θ 角偏大的方向移动(42.5° ~ 43.5°),在 2θ 为 44.0° ~ 45.0° 内两峰有一定的重叠;当 *x* = 1.6 时,出现了尖锐的 MgFe₂O₄ 尖晶石特征峰,此时 MgAl₂O₄ 特征峰变得微弱。由此可见,在一定范围内,随铁质量分数的增加,产物结构发生晶格畸变,表现为镁铝尖晶石的峰强度明显增加,导致活性的增加,但当铁质量分数超过某一极限后, MgAl₂O₄ 特征峰变弱。这是加铁元素的样品 S401 的脱硫率比未加铁元素的样品 S301 脱硫率降低的原因。

SO₂ 时起了重要作用。

据报道^[1],尖晶石中的晶格氧和表面吸附氧均参与吸硫反应。在无氧气时,尖晶石中的晶格氧同 SO₂ 发生反应,但很快被耗尽。而有氧气时,含铈尖晶石中的铈吸附氧,形成表面吸附氧,一方面直接与吸附的 SO₂ 发生反应,另一方面向晶格内转移。铈在晶格内输送晶格氧的能力很强^[2],所转移的晶格氧及时补充了与 SO₂ 反应而消耗的晶格氧,明显提高了氧化吸硫活性。因此在 FCC 烟道气脱硫中,样品 S301 的脱硫效果优于 S201。

从图 2 和图 3 发现,经预氧化后 Ce/Mg-Al-Fe (2: 1.8: 0.2)氧化吸硫增重高于 Ce/Mg-Al (1: 1)这相对于未经氧化时的情况更为明显。文献[3]报道,在 Mg-Al-Fe 材料中存在如下的平衡式:

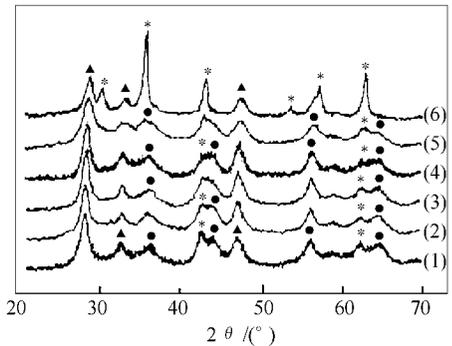


图 4 Ce/Mg-Al-Fe(2: 2-*x*: *x*)四元助剂系列 XRD 谱图
Figure 4 XRD spectra of Ce/Mg-Al-Fe(2: 2-*x*: *x*) additives series
x (1) 0.1 ; (2) 0.2 ; (3) 0.3 ; (4) 0.4 ; (5) 0.5 ; (6) 1.6
●—MgAl₂O₄ ; *—MgFe₂O₄ ; ▲—CeO₂
x—mol amount of Fe element

同时还考察了元素铁的引入对含 Ce 镁铝尖晶石比表面积、孔容和孔径分布的影响(见表 2),结果显示铁的引入引起镁铝尖晶石内部结构的变化,

表 2 不同助剂样品的比表面积、孔体积和平均孔径
Table 2 Surface area, pore volume and pore diameter of samples

Sample	<i>A</i> / (m ² · g ⁻¹)	<i>v</i> / (cm ³ · g ⁻¹)	<i>d</i> / nm
S301(Ce/Mg-Al)	298.32	0.903 3 × 10 ⁻²	12.111
S402(Ce/Mg-Al-Fe)	163.88	0.448 0 × 10 ⁻²	10.938

MgAl₂O₄ 和 MgFe₂O₄ 尖晶石共同存在;“堵塞”了原来的部分大孔,导致比表面积和孔容减少。但这并未影响铁的引入使其脱硫活性的提高。

2.1.2 Fe 元素对助剂再生性能的影响 选择加载助剂 S301、S402 各 0.8% 的 FCC 催化剂考察其还原再生情况。结果见表 3。

表 3 助剂的还原性能比较

Table 3 Reduction activity comparison of additives

Sample	Number of circulation		Average of sulfur reduction activity
	1	2	
S301	47.6%	21.0%	44.1%
S402	85.7%	53.6%	62.5%

从表 3 可以看出,助剂 S301 在反应再生循环中活性下降较快,经一次再生后,脱硫活性就不到原来活性的一半,而助剂 S402 加入 Fe 元素后,活性下降速度减缓,因为铁具有良好的还原性能。

2.1.3 助剂加入量对脱硫率的影响 表 4 列出了不同质量分数的四元助剂 S402 有效成分对脱硫率的影响。由表 4 可看出,助剂的质量分数为

0.2% ~ 1.2% 时,随着助剂质量分数的增加,脱硫率增加,但是助剂质量分数的增加,会稀释 FCC 催化剂本身,从而影响催化剂的活性和选择性,因此,本文加入的最大助剂质量分数为 1.2%。

表 4 加入助剂的质量分数对脱硫率的影响

Table 4 Influence on DeSO_x activity of additives content

Additives content w / %	DeSO _x activity w / %
0.2	30.8
0.4	45.5
0.6	70.8
0.8	85.7
1.0	87.1
1.2	90.3

2.2 催化裂化产品油脱硫

2.2.1 微调元素对催化裂化产品油脱硫的影响 载有硫转移复合助剂的 FCC 催化剂对降低催化裂化产品油总硫质量分数的考察在固定流化床上进行。液体产品硫的质量分数分析利用 WK-ZB 微库仑分析仪进行。

表 5 载有不同助剂催化剂时 FCC 产品油脱硫活性的比较

Table 5 Desulphurization activity comparison of different additives in FCC Yield

Catalyst	Sample constitution	Amount of sulfur (× 10 ⁻⁶)	Desulphurization w / %
FCC catalyst	FCC catalyst from Nanjin	760	-
S201	Mg: Al = 1: 1	750	1.3
S301	Ce/Mg-Al	780	-
S401	Ce/Mg-Al-Fe (2: 1.5: 0.5)	640	15.8
S402	Ce/Mg-Al-Fe (2: 1.8: 0.2)	670	11.8

表 6 酸性数据

Table 6 Acidities measured by pyridine-IR

Sample	TL	TB	TL + TB	SL	SB	SL + SB
FCC catalyst	28.72	20.79	49.51	10.07	3.96	14.03
S402	29.47	20.54	50.01	10.08	3.87	13.96

TL—total lewis acid ;TB—total bronsted acid ;SL—strong lewis acid ;SB—strong bronsted acid

催化裂化汽油中的硫化物以噻吩和苯并噻吩类硫化物为主,约占硫化物总质量分数的 80.0% 以上,其中约一半分布在 FCC 汽油的重馏分中^[4,5]。

有关噻吩的酸催化分解反应机理一般认为噻吩分解与氢转移有关^[6,7]。噻吩首先被吸附在 B 酸中心上,通过 B 酸中心与噻吩之间缓慢的氢转移发生碳硫键断裂,生成类似硫醇类的中间体;或 H⁺ 加到噻吩环的 α 位上,生成 β 位正碳离子物种,再经与噻吩之间进一步氢转移生成具有硫醚性质的物种,

当高于 380 °C 时,该物种分解(包括热分解和酸催化分解)为 H₂S。

研制具有氢转移活性高的活性组分是开发脱硫 FCC 催化剂的关键。目前研究氢转移方法是在催化裂化过程中加入一定量脱硫助剂,这些助剂主要是用稀土(Ce 等)、铜、锌、铝等改性分子筛^[8],本文研制的助剂也含有同类元素。

从表 5 发现,在固定床的实验评价中,FCC 产品油的硫质量分数在加入助剂以后并未明显降低,可

能是助剂中 Ce, Fe 等的质量分数较低,或是使用过程中添加量较低缘故。

但从浸渍助剂 S402 的 FCC 催化剂与空白剂的酸性数据(表 6)可以看出,加入助剂后,催化剂的酸分布无显著变化,B 酸略有减少,L 酸略有增加。说明助剂的加入对催化裂化活性无不良影响。

2.2.2 复合助剂对裂化产品油分布的影响 加入助剂 S402 所得裂化产品分布见表 7 表中转化率为三次平行实验的平均值。“轻质油”是指汽油加柴油的收率,“总液收”则是“轻质油”再加上液化气的收率。

表 7 裂化产品分布比较

Table 7 Comparison of FCC product distributions in FFB unit

	Catalyst	FCC catalyst	S402
Product <i>w</i> / %	gas	4.56	4.52
	LPG	16.98	16.75
	gasoline	43.10	42.87
	Diesel oil	21.14	21.45
	residual oil	7.55	7.88
	coke	6.67	6.71
	aggregation	100.00	100.00
Liquid yield <i>w</i> / %	light distillate oil	64.24	64.32
		81.22	82.07
Conversion rate <i>x</i> / %		92.77	92.30

参考文献:

- [1] 朱仁发,戴亚,李承烈. 脱硫助剂氧化吸硫原位还原研究[J]. 安徽师范大学学报(自然科学类), 1999, 22(4): 342-344.
(ZHU Ren-fa, DAI Ya, LI Cheng-lie. In situ-TG study on oxidization sulfur-absorption of de-SO_x additive[J]. *Journal of Anhui Normal University(Natural Science Edition)*, 1999, 22(4): 342-344.)
- [2] 米纳切夫 X M, 安托申 I B, 等. 稀土在催化剂中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 38.
(MHHAQEB X M, AHTOMHH I B, et al. The application in the catalyst of tombarthite[M]. Beijing: Science Press, 1987. 38.)
- [3] 陈银飞, 刘华彦. MgFe 氧化物催化氧化吸附 SO₂ 的研究[J]. 宁夏大学学报(自然科学版), 2001, 22(2): 178-180.
(CHEN Yin-fei, LIU Hua-yan. Study on the MgFe complex oxides for SO₂ catalytic oxidative adsorption[J]. *Journal of Ningxia University(Natural Science Edition)*, 2001, 22(2): 178-180.)
- [4] 凌凤香, 姚银堂, 马波, 等. 气相色谱-原子发射光谱联用技术测定柴油中硫化物[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(6): 535-539.
(LING Feng-xiang, YAO Yin-tang, MA Bo, et al. Study of sulfur compounds in diesel oil by GC-atomic emission detection[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, 29(6): 535-539.)
- [5] 凌凤香, 王少军, 姚银堂, 等. FCC 汽油 GS 中硫化物的分布特点[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(2): 174-176.
(LING Feng-xiang, WANG Shao-jun, YAO Ying-tang, et al. Characterization of sulfur compounds in GS FCC gasoline[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2003, 31(2): 174-176.)
- [6] 路勇, 何鸣元. 氢转移反应与催化裂化汽油质量[J]. 炼油设计, 1999, 29(6): 5-11.
(LU Yong, HE Ming-yuan. Effect of hydrogen transfer reaction on quality of FCC gasoline[J]. *Petroleum Refinery Engineering*, 1999, 29(6): 5-11.)
- [7] GARCIA C L, LERCHER J A. Adsorption and surface reactions of thiophene on ZSM-5 zeolites[J]. *J Phys Chem*, 1992,

由表 7 可知,加复合助剂与纯 FCC 催化剂实验比较,产品分布基本相同,说明在 FCC 催化裂化时,加入少量的复合助剂,对产品分布无明显影响。

3 结 语

(1) 以 Mg-Al 元素为基础的液体硫转移复合助剂在引入 Ce, Fe 等元素之后,可以明显提高烟道气中的脱硫效果,其中样品 S402 的脱硫效果可以达到 85.7%。从原位热重仪实验发现氧参与了氧化吸附 SO₂ 的反应,而 Ce, Fe 元素的引入,增加了吸附氧的能力以及促进了结晶氧在晶体内的转移,从而大大提高了脱硫助剂的脱硫效果。同时,Fe 元素也是良好的还原剂,它的加入也有助于提高复合助剂的还原性能。

(2) 从固定流化床评价结果分析,助剂的加入对于降低 FCC 产品油中的总硫质量分数起到了一定的作用,但是由于有效组分 Fe 元素在整个待评催化剂中的质量分数过低,增加的效果并不是很明显,还有待于进一步考察。从对空白平衡剂和浸渍助剂的平衡剂酸性数据发现,助剂的加入对催化裂化活性无不良影响。从裂化产品油分布比较实验,可以看出在 FCC 催化裂化条件下,加入少量的复合助剂,对产品分布也无明显影响。

96(26) 2669.

[8] 山红红, 李春义, 赵辉, 等. 噻吩在 USY 沸石上的裂化脱硫反应机理探索 [J]. 燃料化学学报, 2001, 29(6): 481-485.

(SHAN Hong-hong, LI Chun-yi, CHAO Hui, *et al.* Discussions on the mechanism of thiophene cracking over a USY zeolite [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2001, 29(6): 481-485.)

Study on complex desulphurization additives for FCC

CHEN Liang, SHI Li

(East China University of Science and Technology, Petroleum Research Center, Shanghai 200237, China)

Abstract: Environmental concerns have resulted in legislation which places limits on the sulfur content of gasoline. However, the major source of sulfur in the gasoline pool is fluidized catalytic cracking (FCC) naphtha which usually contributes 90% of the total in China. Most economic solutions would be to use an FCC catalyst additive which could reduce the sulfur content in the FCC naphtha in situ in the cracker itself. Here a group of additives have been studied. Based on support materials as alumina and magnesium oxide, cerium and iron were added by co-gel method. The additives were blended to $8\,000 \times 10^{-6}$ with a reference FCC-catalyst. By TG analysis, it was revealed that the additive with cerium and iron would strengthen the absorption of oxygen and turn it into the oxygen in the lattice and thus make SO_2 easier to be oxidized and absorbed. The results show that the extent of sulfur removal of the additive with iron for the FCC flue gas can reach up to 85.7% in a simulating device while that the reduction of sulfur for the FCC product will reach 15.8% on the base of FCC-catalyst in fixed fluidizing bed (FFB) unit. It has also been shown that the additive has no effect on the catalyst activity and the FCC product distributions.

Key words: liquid; desulphurization; FCC; gasoline

Corresponding author: SHI Li, Tel 021-64252383, E-mail yyshi50@citiz.net.

Author introduction: CHEN Liang (1979-), male, Master, speciality of chemical technology.

《燃料化学学报》参考文献著录格式

(1) <期刊文章>[序号]作者(只列3人,其余用“等”)文章题名[J]刊名出版年(卷)期起止页码

例:刘建忠,曹欣玉,周俊虎,等.煤粉锅炉 NO_x 排放的特性及控制的研究[J].燃料化学学报,2002,30(1):6-10.

(LIU Jian-zhong, CAO Xin-yu, ZHOU Jun-hu, *et al.* Characteristics of NO_x emission and removal for coal-fired utility boiler [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2002, 30(1): 6-10.)

(2) <专著(书籍)、论文集>[序号]作者.书或文集名[M或C]版本(第1版不注).出版地:出版者,出版年.起止页码

(3) <学位论文、报告>[序号]作者.论文或报告题名[D或R].保存地点:保存单位,年份

(4) <专利>[序号]发明人.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期

(5) <电子文献>[序号]主要责任者.电子文献题名[电子文献及载体类型标识].电子文献的出处或可获得地址,发表或更新日期/引用日期(任选).