

Research Progress of Rare Earth Doped Molecular Sieve Catalysts for Catalytic Cracking of Petroleum

Lei Liu¹, Shanshan Bao¹, Huan He¹, Junfeng Li^{1,2*}

¹College of Materials, Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

²Institute of Materials Science & Technology, Chengdu University of Technology, Chengdu Sichuan

Email: 18381336930@163.com, ¹lijunfeng@cdut.cn

Received: Jun 6th, 2018; accepted: Jul. 5th, 2018; published: Jul. 12th, 2018

Abstract

In the catalytic cracking of petroleum, rare earth doped molecular sieves have been widely studied and applied due to their excellent comprehensive properties. In this paper, the main synthesis methods of rare earth-doped molecular sieves for petroleum catalytic cracking agents, and the research progress of rare earth elements and their content on molecular sieve catalysts are introduced. Then, the effects of doped rare earth elements on the stability, catalytic hydrogen transfer reaction, catalytic activity and anti-intoxication ability of the molecular sieves were reviewed in detail. In addition, the recycling of rare earth elements in waste molecular sieves is of great significance both from the perspective of environmental and economic benefits. This article also summarizes the research status of this topic.

Keywords

Rare Earth, Molecular Sieve, Catalytic Cracking, Activity, Recovery

石油催化裂化用稀土掺杂分子筛催化剂的研究进展

刘磊¹, 包珊珊¹, 何欢¹, 李峻峰^{1,2*}

¹成都理工大学, 材料与化学化工学院, 四川 成都

²成都理工大学, 材料科学技术研究所, 四川 成都

Email: 18381336930@163.com, ¹lijunfeng@cdut.cn

*通讯作者。

收稿日期：2018年6月6日；录用日期：2018年7月5日；发布日期：2018年7月12日

摘要

在石油催化裂化中，稀土元素掺杂的分子筛因具有优异的综合性能，被广泛地研究与应用。本文首先介绍了稀土掺杂分子筛的石油催化裂化剂的主要合成方法，以及稀土元素种类及含量对分子筛催化剂的研究进展，然后详细综述了掺杂的稀土元素对分子筛结构稳定性、催化氢转移反应、催化活性、抗中毒能力的影响。此外，无论从环境角度还是经济效益角度，在废分子筛中进行稀土元素的回收利用都有着重要意义，本文对此也进行了研究现状的总结。

关键词

稀土，分子筛，催化裂化，活性，回收

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国是稀土大国，稀土的储量和产量均为世界前列，但是稀土资源的高值化应用一直落后于欧美[1]。从20世纪90年代中期开始，国内外对稀土化合物的催化性质进行了广泛的研究，以期提高其应用价值。而分子筛作为催化剂载体，已在许多化学过程中得到广泛应用[2]，如石油化工催化裂化、烯烃聚合、化石燃料的催化燃烧、机动车尾气和有毒有害气体的净化、燃料电池等等。随着全球石油资源的日益紧缺，提高石油的利用效率是当下的重要问题。流化催化裂化技术(FCC)自工业化以来，已成为重油加工的重要手段，处于炼油技术的核心地位，一定时期内催化裂化加工重质劣质原料油仍是炼厂的工作重点[3]。沸石分子筛由于具有复杂多变的结构和独特的孔道体系，在石油催化裂化反应中起着重要作用，但其主要活性组分和广泛使用的组分仍为含Y型分子筛的催化剂，起着催化裂化的作用(如图1)。

作为一个重要组分，稀土元素被引入到裂化催化剂后能增强催化剂活性和沸石的热稳定性，明显提高原料油裂化转化率及增加汽油和柴油的产率，并且能降低贵金属用量而降低成本[4]。此外，稀土掺杂分子筛催化剂体系还具有原油处理量大、轻质油收率高、选择性好、生焦率和催化剂损耗低等优点[5]。

为适应汽油新标准的要求，进一步提高稀土改性分子筛的性能，保持分子筛催化裂化催化剂裂化汽油高辛烷值和高汽油产率的同时，降低其烯烃含量是当前和今后一段时期稀土改性分子筛的发展方向。据此，有必要总结石油催化裂化用稀土元素掺杂分子筛的研究进展，如不同稀土掺杂分子筛石油催化裂化剂的合成方法及其特点，添加不同稀土元素及其含量对分子筛结构稳定性、分子筛活性、抗中毒能力等的影响，以及对废分子筛进行稀土元素的回收利用等，这样的总结可为稀土掺杂分子筛催化剂的产品开发及工业生产提供一定的理论依据和技术参考。

2. 稀土掺杂分子筛的石油催化裂化剂的合成方法

由于分子筛是一类具有规则孔道和笼形结构的多孔晶体材料，其代表结构如图2所示。

稀土掺杂分子筛的合成主要可通过两种途径：一是将稀土元素引入到分子筛的骨架上；另一个途径

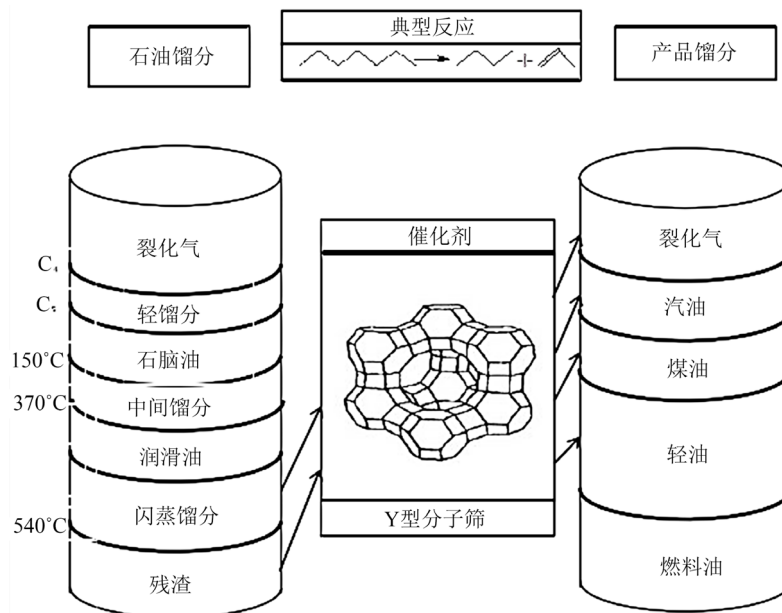


Figure 1. Y-type zeolite catalyst work diagram
图 1. Y 型分子筛的催化剂工作示意图

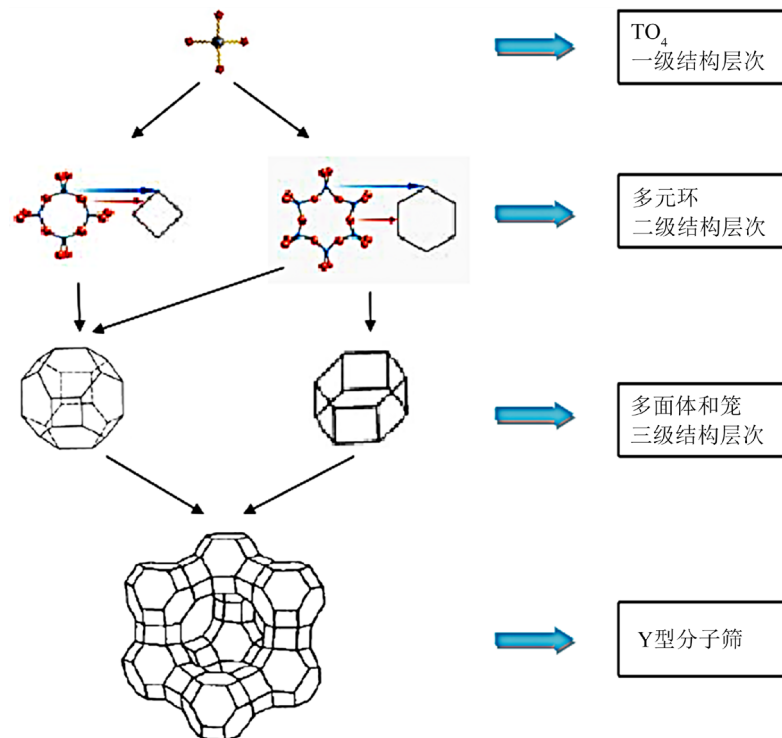


Figure 2. Molecular sieve structure diagram
图 2. 分子筛结构图

是将稀土元素与非骨架元素进行交换而进入分子筛结构上。稀土离子的掺杂过程具体可以通过：水热晶化、沉淀法、浸渍法和离子交换法等方法来实现。

水热晶化法是指在较高的温度和较高的压力下，在水相中进行反应而实现合成。水热条件下，水既

是溶剂又是矿化剂,同时还可以作为压力传递介质,能实现稀土掺杂分子筛的合成或改性。赵静等[6]采用水热晶化方法制备了稀土掺杂的 β 沸石,利用轻油微反活性试验和固定流化床装置评价了其催化性能,结果表明,以水热方式实现将稀土离子引入到 β 沸石结构中,在其孔道中的部分稀土离子经焙烧和高温水热处理后能生成碱性氧化物,该稀土掺杂结构能提高原料油的转化率,降低催化剂的比积炭及催化裂化汽油的烯烃含量。

离子交换法主要依赖骨架中可交换的离子与溶液中稀土离子交换,具有选择性。而浸渍法主要依赖表面的吸附位点吸附溶液中的稀土离子,选择性比较差。王军威等[7]分别采用浸渍法和离子交换法制备了La/HZSM-5分子筛催化剂,并考察了La对HZSM-5分子筛结构和表面酸性的影响,结果表明,引入La离子后能显著提高HZSM-5的丙烷芳构化活性,其中由离子交换法得到的催化剂效果最佳,丙烷转化率和芳烃选择性分别达到94.58%与69%。

王栋等[8]通过沉淀稀土的方式来改性Y型分子筛,结果表明无定形的稀土沉淀物使得到的分子筛具有中大孔,其孔结构具有阶梯分布特征,该结构为重油大分子的裂解、油气分子的扩散提供了通道。

3. 掺杂稀土元素对分子筛的结构与催化活性影响

3.1. 掺杂稀土元素对分子筛结构稳定性的影响

利用稀土离子掺杂分子筛来提高其结构稳定性一直是研究的热点。在方钠石笼中,两个稀土离子可以通过配位形成比较稳定的双核八面体配合物,从而抑制了骨架脱铝,使得分子筛稳定性得以提高。

Nery等[9]用铈离子和镧离子掺杂NaY分子筛,发现铈离子和镧离子迁移到方钠石的S2位置,钠离子迁移到S4位置,从而形成了比较稳定的配合物,有效提高了分子筛的结构稳定性。余励勤等[10]通过研究了在不同热处理、水热处理条件下,La的掺杂对LaHY分子筛结构稳定性的影响,发现La离子能起着稳定LaHY分子筛晶体结构(坍塌温度提高了114℃)、抑制骨架结构脱铝的作用,从而使裂解反应活性结构得以保持,但在过高La交换度时,La离子又会取代大笼中酸性中心,使得苯生成率降低了14%,反而使裂解活性下降。

稀土元素的引入还可改善分子筛表面酸性,提高分子筛崩塌温度,从而对其结构稳定性有着重要影响。李斌等[11]对REHY分子筛通过多晶XRD测定了稀土离子在Y分子筛骨架外的分布,结果表明通过极化定位的配位水,能有效减缓由于 RE^{3+} 取代 H^+ 所引起的酸量下降,增加了分子筛的中强酸性,从而稳定了分子筛的骨架结构。

3.2. 掺杂稀土元素对分子筛催化氢转移反应影响

从催化裂化反应原理分析,氢转移反应强烈影响裂化反应的产品分布(如汽油、柴油和焦炭产率等)和产品性质(如汽油组成和辛烷值等)。过度的氢转移活性会导致焦炭产率大幅度增加[12],针对这一问题进行改性是目前研制降烯烃催化剂的主要方向之一,而稀土元素掺杂具有明显的作用。

徐德志等[13]对氢转移反应进行概述,着重分析了催化裂化氢转移反应活性受到稀土含量、硅铝比、晶粒度、催化剂孔结构的影响。依靠对催化剂相关技术的完善,选用良好活性的氢转移催化剂,不但能够对催化裂化汽油烯烃含量加以降低控制,而且在保证辛烷值不降低的同时,有效抑制焦炭的形成。陈清等[14]通过研究发现,USY型分子筛引入稀土元素之后,由于极化质子的作用,稀土元素对催化剂密度与酸强度有所提升,使烯烃吸附能力同样获得提高,致使相应的氢转移反应速度加快,汽油烯烃的含量下降。催化剂的稀土含量需要保持适当,以便对氢转移反应有效控制。不同稀土离子改性的分子筛其氢转移活性和稀土离子的半径呈较好的线性关系,目前发现掺杂的稀土离子半径越大,氢转移活性越高[15]。

3.3. 掺杂稀土元素对分子筛催化活性的影响

一般认为, 稀土元素掺杂分子筛在石油催化裂化中能提高其裂化活性及硫转移活性, 且在一定范围内, 分子筛骨架上的稀土含量越高, 活性也越高[16]。

孙书红等[17] [18]发现当催化剂中稀土含量达 1.4%时, 催化剂活性提高了 70%, 但是稀土含量高于 1.4%时, 催化裂化汽油的 MON 辛烷值开始降低。沈本贤等[19]采用铈与镧对 USY 进行改性, 用 FT-IR 等分析方法对改性催化剂的表面酸性进行了表征, 结果表明经过多次氧化还原循环, 稀土 Ce 与 La 的引入能提高催化剂硫转移活性, 具体可以达到 60%以上, 同时也减少了 SO_x 的排放。

4. 掺杂稀土元素提高分子筛抗中毒能力

在催化裂化过程中, 由于碱性、极性分子及多环芳烃可导致结焦的有机物与催化剂的酸性中心快速吸附, 以及催化原料中的重金属随反应-汽提-再生过程不断的在催化剂表面沉积, 会致使催化剂暂时性失活或不可逆失活, 而稀土元素的掺入能显著提高分子筛抗中毒能力[20]。

催化原料油中通常含有多种重金属元素, 比如镍、钒、铁和铜等, 它们在裂化过程中会不断析出并沉积到催化剂上, 引起催化剂的不可逆失活, 其中钒是对催化剂活性影响最大的重金属元素。沉积在催化剂上的钒, 不仅会使催化剂的裂化活性降低, 目标产物的选择性变差, 而且还会导致裂化装置的气体压缩机和鼓风机超负荷运行, 使再生器温度提高, 新鲜催化剂的补充速度加快, 能耗增加等[21]。通过向催化剂中添加稀土元素, 不仅能有效提高催化剂的活性, 改善产品的选择性, 而且在抗重金属(特别是抗钒)方面发挥十分重要的作用[22]。李雪礼等[23]采用 x 射线衍射研究了不同形式稀土与钒之间的高温固相反应过程, 结果表明离子态稀土比氧化态稀土更容易与钒反应生成高温稳定的钒酸稀土, 减缓了钒在催化剂中的迁移以及酸性中心的结合速率, 抑制了钒酸对分子筛骨架的水解作用, 提高了催化剂抗中毒能力, 最终使得总液体、轻油收率分别增加了 1.22, 1.43 个百分点, 焦炭产率、生焦因子分别下降了 0.82, 0.19 个百分点。

5. 稀土元素种类及含量对分子筛催化剂的影响

通常初始合成的分子筛是钠型的, 无催化活性, 必须用其他的阳离子将钠离子置换后才有裂化活性, 通常可选用的阳离子有 NH_4 、Ca、Mg、Mn 和稀土离子等, 其中以稀土离子交换后的分子筛活性高、稳定性好。

Trigueiro 等[24]通过向分子筛中引入不同稀土元素, 研究其对分子筛结构稳定性的影响, 结果表明所有稀土元素掺杂的分子筛坍塌峰温度(960℃左右)都比掺杂前(850℃左右)高, 稀土元素有稳定分子筛结构的作用。此外坍塌峰温度都随稀土离子的掺杂量的增加而增加, 但当掺杂量达到 40%以上后, 坍塌峰温度趋于稳定, 不再随掺杂量的增加而增加, 当掺杂量未达到 40%时, 重稀土元素(Tb、Ho、Er、Tm)掺杂的效果似乎更好。

卢维奇等[25]通过将 Gd 引入 Pt/KL, 发现 Gd 与 Pt 能发生相互作用, Gd 对 Pt 具有给电子效应, 从而增加了催化剂的金属功能, 使 Pt-Gd/KL 的芳构率和活性提高。此外在 Pt/KL 中加入 Ce 或 Yb, 可阻止 Pt 粒子的结块, 从而抑制催化剂的失活[26]。

刘小鹏等[27]进行了铈、镧改性分子筛的研究, 发现稀土含量对 Y 型分子筛晶胞常数和结晶度保留率的影响如图 3 所示, 进一步研究发现当稀土含量较低时, 由于 Ce^{4+} 更有利于形成更多的固体强酸, 铈对分子筛的稳定作用优于镧, 适量铈改性分子筛的优点在于焦炭收率低、汽油和柴油收率高。

李栋藩等[28]研究了稀土含量对超稳 Y 沸石的酸性及裂化活性的影响, 发现随着超稳 Y 沸石中稀土

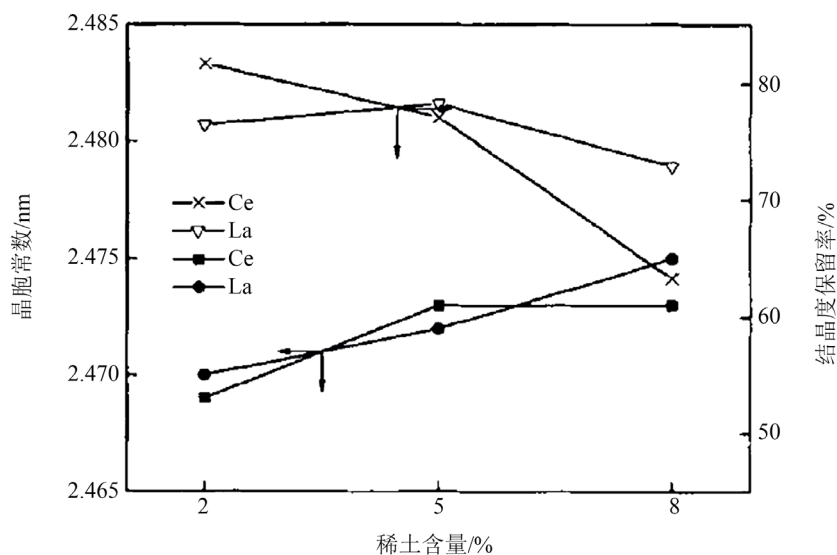


Figure 3. Effects of rare earth addition on unit cell constants and crystallinity retention rate of zeolite Y

图 3. 稀土含量对 Y 型分子筛晶胞常数和结晶度保留率的影响[27]

含量的增加，沸石的强酸中心和弱酸中心增加，正己烷裂化活性增高，裂化活性与沸石酸性呈较好的对应关系。

6. 废稀土掺杂分子筛中稀土回收的研究进展

在一些经过稀土掺杂改性的分子筛中，含有 4%~5%的稀土元素(以氧化物计)，几乎可以与稀土矿石中的稀土含量相媲美，因此废分子筛中稀土元素具有较高的回收价值，将其变废为宝，进行综合利用势在必行。

虽然国内外针对各种废料中稀土的回收研究较多，但国内针对催化剂中稀土元素的回收工作尚处于实验探索阶段[29]。目前的现有技术中，为使沸石骨架彻底坍塌，大多直接应用浓酸浸取，再从复杂混合物中分离出稀土，这样导致分离工艺极其复杂，回收成本较高，且对生态环境有较大的冲击。

有机萃取剂萃取稀土是相对工艺较简单、回收成本较低的一种新方法。何捍卫等[30]研究发现，采用浓度为 60%的 P507(2-乙基己基膦酸单-2-乙基己基酯)作萃取剂，在一定条件下回收废 FCC 中的 La 和 Ce 元素不小于 87%。吴声等[31]研究了 P507 体系反萃取条件对平衡负载稀土量的影响，建立了引入平衡负载概念的反萃取工艺参数计算方法，还有一些文献专利[32] [33]报道了用 P507 为萃取剂或 P507 和其他萃取剂组成的协同萃取剂分离含有重金属稀土原料的计算方法，这些报道对于废稀土掺杂分子筛中稀土的回收利用均有很好的参考意义。

针对不同的废稀土掺杂分子筛情况，尚需要进一步深入探究，找出优化的方法和条件，实现在较低成本下可工业化应用的大量回收催化剂中稀土元素的目标。

7. 结束语

流化催化裂化技术自工业化以来，已成为重油加工的重要手段，处于炼油技术的核心地位，但是由于重油和渣油在组成上的特殊性，对催化裂化催化剂提出了许多要求。运用不同方法向分子筛中掺杂不同稀土离子，能有效提高分子筛催化剂活性、结构稳定性和抗中毒能力，是提高催化裂化催化剂品质的有效方法，值得大规模推广应用。通过在炼油技术的催化剂中应用稀土，也是稀土资源的高值化应用的

有效途径。为从废催化剂中高效地回收稀土,应该着重考察新浸出机制的引入、浸出和分离条件的优化、分离方式的选择、分离试剂的优化等,尽快实现工业化。

基金项目

四川省科技厅科技支撑计划项目(2015GZ0054)。

参考文献

- [1] 黄小卫, 张永奇, 李红卫. 我国稀土资源的开发利用现状与发展趋势[J]. 中国科学基金, 2011(3): 134-137.
- [2] 宋艳, 李永红. 介孔分子筛的应用研究新进展[J]. 化学进展, 2007, 19(5): 659-664.
- [3] 孙小明, 江胜娟, 许艳, 等. 流化催化裂化汽油脱硫技术的研究进展[J]. 石油化工, 2011, 40(11): 1145-1154.
- [4] Qian, Z., Xu, Y., Li, Y., *et al.* (2009) Effect of the Si/Ce Molar Ratio on the Textural Properties of Rare Earth Element Cerium Incorporated Mesoporous Molecular Sieves Obtained room Temperature. *Applied Surface Science*, **255**, 9425-9429. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.07.046>
- [5] Han, W., Tang, Z., Zhang, P., *et al.* (2013) Study of One Step Synthesis of Rare Earth Zeolite (Ln-ZSM-5) and Application for Low Temperature CO Catalytic Oxidation. *Catalysis Surveys from Asia*, **17**, 147-155. <https://doi.org/10.1007/s10563-013-9156-5>
- [6] 赵静, 谢传欣, 潘惠芳, 等. 稀土改性 β 沸石对流化催化裂化催化剂性能的影响[J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2004, 28(4): 112-115.
- [7] 王军威, 靳国强, 张志新, 等. La/HZSM-5 催化剂上丙烷的芳构化反应研究[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(2): 103-106.
- [8] 王栋, 刘涛, 蔡军平, 等. 稀土改性 Y 型分子筛的研究进展[J]. 应用化工, 2014, 43(1): 165-168.
- [9] Nery, J.G., Mascarenhas, Y.P., Bonagamba, T.J., *et al.* (1997) Location of Cerium and Lanthanum Cations in CeNaY and LaNaY after Calcination. *Zeolites*, **18**, 44-49. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(96\)00094-2](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(96)00094-2)
- [10] 余励勤, 刘兴云, 李宣文. 镧氢 Y 型分子筛的催化裂化活性、水热稳定性与活性中心特征的研究[J]. 催化学报, 1980, 1(4): 268-280.
- [11] 李斌, 李士杰, 李能, 等. FCC 催化剂中 REHY 分子筛的结构与酸性[J]. 催化学报, 2005, 26(4): 301-306.
- [12] Puente, G.D.L. and Sedran, U. (2000) Evaluation of Hydrogen Transfer in FCC Catalysts. A New Approach for Cyclohexene as a Test Reactant. *Chemical Engineering Science*, **55**, 759-765. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00377-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00377-2)
- [13] 徐德志. 氢转移反应与催化裂化汽油质量的关系[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2017, 37(5): 11-12.
- [14] 陈清, 沈本贤, 谈晨刚. 改性 USY 型催化裂化催化剂提高氢转移性能的研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, 31(4): 438-441.
- [15] Puente, G.D.L., Souza-Aguiar, E.F., Zotin, F.M.Z., *et al.* (2000) Influence of Different Rare Earth Ions on Hydrogen Transfer over Y Zeolite. *Applied Catalysis A General*, **197**, 41-46. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00531-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00531-1)
- [16] 郑淑琴, 王智峰, 谭争国, 等. 高岭土型 FCC 催化剂稀土离子的分布及稀土对催化性能的影响[J]. 分子催化, 2006, 20(3): 216-220.
- [17] 孙书红, 庞新梅, 刘从华, 等. 稀土形态与 FCC 催化剂性能关系的研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(z1): 43-45.
- [18] 孙书红, 庞新梅, 郑淑琴, 等. 稀土超稳 Y 型分子筛催化裂化催化剂的研究[J]. 石油炼制与化工, 2001, 32(6): 25-28.
- [19] 沈本贤, 陈清. 提高 USY 型 FCC 催化剂硫转移和催化裂化活性的研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2): 166-169.
- [20] Petrus, L. and Noordermeer, M.A. (2007) Biomass to Biofuels, a Chemical Perspective. *Cheminform*, **38**, 861-867. <https://doi.org/10.1002/chin.200703251>
- [21] 刘倩倩, 任飞, 朱玉霞. 碱土金属型捕钒剂对催化裂化催化剂抗钒污染的作用[J]. 石油化工, 2014, 43(3): 275-280.
- [22] 庞新梅, 孙书红, 丁伟. 抗钒化学超稳分子筛的研制[J]. 石化技术与应用, 2002, 20(4): 227-229.
- [23] 李雪礼, 谭争国, 曹庚振, 等. 稀土基催化裂化抗钒助剂的研究与应用[J]. 石化技术与应用, 2015, 33(1): 26-29.
- [24] Trigueiro, F.E., Monteiro, D.F.J., Zotin, F.M.Z., *et al.* (2002) Thermal Stability of Y Zeolites Containing Different

- Rare Earth Cations. *Journal of Alloys & Compounds*, **344**, 337-341. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00381-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00381-X)
- [25] 卢维奇, 李凤仪, 万惠霖. Pt-Gd/KL 和 Pt/GdKL 分子筛的重整催化活性中心研究[J]. 中国稀土学报, 1998, 16(4): 319-324.
- [26] Jongpatiwut, S., Sackamduang, P., Rirksomboon, T., *et al.* (2002) Sulfur- and Water-Tolerance of Pt/KL Aromatization Catalysts Promoted with Ce and Yb. *Applied Catalysis A General*, **230**, 177-193. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)01013-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)01013-4)
- [27] 刘小鹏, 王立成, 张永明, 等. 稀土铈改性 FCC 催化剂及其性能[J]. 有色金属工程, 2016, 6(4): 18-21.
- [28] 李栋藩, 张盈珍, 陶龙骧, 等. 稀土含量对超稳 Y 沸石的酸性及裂化活性的影响[J]. 石油学报(石油加工), 1990(1): 98-103.
- [29] 苑志伟, 孟佳, 赵世伟. 从废 FCC 催化剂中回收稀土的研究[J]. 石油炼制与化工, 2010, 41(10): 33-39.
- [30] 何捍卫, 孟佳. 采用 P507(HEH/EHP)从废 FCC 催化剂中回收稀土[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(9): 2651-2657.
- [31] 吴声, 廖春生, 贾江涛, 等. P507 体系反萃取条件对平衡负载稀土量的研究[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(2): 134-138.
- [32] 李德谦, 王香兰, 孟淑兰, 等. 一种添加改良剂的萃取体系分离稀土元素的工艺[P]. CN1670228 A, 2005.
- [33] 廖春生. 一种萃取分离稀土元素的混合萃取方法及萃取剂[P]. CN100584970C, 2010.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org