

煤焦油重油馏分加氢裂化反应动力学

李伟林^{1,2,3}, 黄 澎^{1,2,3}, 赵 渊^{1,2,3}, 毛学锋^{1,2,3}

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院, 北京 100013; 2. 煤炭资源开采与洁净利用国家重点实验室, 北京 100013;

3. 国家能源煤炭高效利用与节能减排技术装备重点实验室, 北京 100013)

摘 要:为考察煤焦油重油馏分加氢裂化反应动力学规律,在100 mL快速升温高压釜反应器内,采用高效分散铁系加氢裂化催化剂,在氢初压10 MPa、搅拌转速350 r/min、反应温度430~460 ℃时,进行了不同反应时间下新疆热解焦油>325 ℃重油馏分的加氢催化裂化反应试验。结果表明,焦油重油加氢裂化反应具有明显的连串反应特征,随转化率增加,氢耗、气产率、油产率逐渐增加,最大值分别为2.7%、8.3%和87.0%。随转化率增加,气产率选择性持续增加,油产率选择性先增加后降低,转化率57.2%时达到最大91.5%,说明连串反应后期,部分油产物继续裂解生成了气体产物,因此要控制反应深度。使用一级反应动力学模型很好地描述了焦油重油的催化加氢裂化反应特性,计算得到 $E_a=434.7$ kJ/mol,高于渣油的加氢裂化活化能。分散型的铁系催化剂起到了提供活化氢原子,稳定自由基进行的作用,焦油重油反应更多属于热活化过程。

关键词:煤焦油;加氢裂化;动力学模型;催化;铁系催化剂

中图分类号:TQ522.6

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2018)03-0040-06

Kinetics of hydrocracking for heavy coal tar oil

LI Weilin^{1,2,3}, HUANG Peng^{1,2,3}, ZHAO Yuan^{1,2,3}, MAO Xuefeng^{1,2,3}

(1. Coal Chemistry Branch of China Coal Research Institute, Beijing 100013, China;

2. State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China;

3. National Energy Technology & Equipment Laboratory of Coal Utilization and Emissions Control, Beijing 100013, China)

Abstract: To study the kinetics of hydrocracking for heavy coal tar oil, the experiments were carried out in a 100 mL high heating rate autoclave reactor. Heavy Xinjiang coal tar oil was hydrocracked with highly dispersed Fe series catalyst in condition of hydrogen pressure 10 MPa, stirring speed 350 r/min, temperature 430~460 ℃, in different reaction time. Hydrocracking of heavy coal tar oil shows strong character of sequential reaction. With the increase of tar oil conversion, hydrogen consumption and gas yield increase to 2.7% and 8.3% respectively, at the same time, oil yield increases to 87.0%. However, the gas selectivity increases constantly. In contrast, the oil selectivity reaches to the maximum 91.5% when the conversion is 57.2%, and then decreases. It is thought that in later stage of sequential reaction, some oil product convertes into gas product. Thus, the proper reaction temperature and time are very important. The first order kinetics can fit the results of hydrocracking reaction for heavy coal tar oil well with $E_a=434.7$ kJ/mol, which is higher than many residuum hydrocracking reactions. The dispersed Fe catalyst can provide active H and stabilize radicals, and the hydrocracking of heavy coal tar oil is essentially thermal activation reaction.

Key words: tar oil; hydrocracking; kinetics model; catalyst; Fe catalyst

0 引 言

焦油重油馏分是一种组成复杂的混合物,其来

源决定了馏分中稠环芳烃和硫、氮等杂原子化合物含量很高,这些物质是加氢催化裂化过程中反应活性较低的化合物。由于焦油重油馏分黏稠,物质种

收稿日期:2018-01-08;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.03.008

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600305)

作者简介:李伟林(1985—),男,山东潍坊人,助理研究员,主要从事煤直接液化、煤焦油加氢、油品加工等方面的研究工作。E-mail:ligangrhead@qq.com

引用格式:李伟林,黄澎,赵渊,等.煤焦油重油馏分加氢裂化反应动力学[J].洁净煤技术,2018,24(3):40-45.

LI Weilin, HUANG Peng, ZHAO Yuan, et al. Kinetics of hydrocracking for heavy coal tar oil[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(3): 40-45.

类多,加氢催化裂化反应产物种类多^[1-2],因此焦油重油馏分的加氢催化裂化反应非常复杂^[3]。研究反应过程中原料转化以及中间产物和最终产物的分离等难度很大^[4]。因此研究焦油重油馏分的加氢机理和动力学,对于焦油的燃料油加工路线具有重要意义。

但目前关于重质油(包括焦油重油馏分)催化加氢裂化机理的研究还处于半理论性阶段^[5-6]。Fixari 等^[7]、Savage^[8]、Khorasheh 等^[9]研究重油裂解发现,重质油加氢裂化反应过程中,活化氢原子的产生和自由基的迁移有以下路径:氢气直接与硫化态的催化剂反应生成硫化氢分子,硫化氢分子在催化剂活性中心吸附,产生活性氢原子^[7-9]。朱继升等^[10]对液化加氢过程中氢原子的作用进行研究,发现氢气可形成活化的氢原子,稳定产生的大分子自由基基团,防止大分子自由基结焦,使其稳定,提高油产率;同时也会稳定小分子自由基,生成气体或小分子轻油等,降低油产率,但关于焦油重质油加氢裂解反应过程的机理特性研究还较少。Butnark 等^[11]对焦油重油馏分加氢制汽柴油或航空燃料油进行研究,发现焦油重油加工燃料油能得到高品质燃料油,有利于缓解我国目前能源短缺的现状。因此本文设

计了焦油重油馏分加氢裂化试验,分析重油馏分反应特性,并计算得到其加氢裂化动力学参数,对于焦油加氢的试验设计和催化剂选择等具有指导意义。

1 试 验

1.1 试验原料和方法

以新疆热解焦油>325 ℃重油馏分(HCT)为原料,加料量为 50 g。催化剂采用高效分散的铁系加氢裂化催化剂^[12],含有少量 Ni、Mo 等活性成分,比表面积 1.058 m²/g,粒度分布 $d_{0.5}=3.069\text{ }\mu\text{m}$,催化剂按照 Fe 元素质量计算,添加量为 2%。

氢压为 18 MPa、搅拌转速 350 r/min 时,在 100 mL 快速升温高压釜反应器内进行焦油重油的催化裂化试验。反应时间分别为 10、20、30、45 min,反应温度分别为 430、440、450、460 ℃^[13]。对反应后得到的气体产物进行 GC 分析,计算得到气产率。对得到的液固产物部分做蒸馏分析,部分做萃取分离后对固体产物进行分析,得到了不同条件下反应的氢耗、气产率、油产率和焦油转化率,以及液体产物的模拟蒸馏数据。焦油重油原料的分析结果见表 1,其中甲苯不溶物(TI)较低,加入的分散铁系催化剂能提供载焦中心,减少壁相焦的生成^[14]。

表 1 焦油重油原料分析
Table 1 Analysis of heavy coal tar oil

密度(20 ℃)/ (kg·m ⁻³)	软化 点/℃	灰分/ %	TI 含 量/%	热值/ (MJ·kg ⁻¹)	元素分析/%				
					H _{daf}	C _{daf}	N _{daf}	S _{daf}	O _{daf}
1 059.7	50	0.16	1.45	37.54	9.34	84.13	0.70	0.14	5.54
金属含量/(mg·kg ⁻¹)					组分分析/%				
Fe	Ni	Cu	V	Na	饱和分	芳香分	胶质	沥青质	
135	0.3	0.1	0.1	6.7	15.93	13.89	45.69	23.04	

1.2 试验装置

试验装置流程如图 1 所示。试验前先将盐浴温度升至反应温度,将快速升温反应釜放入盐浴中,实现反应釜快速升温,缩短升温时间,降低升温过程对反应的影响。反应高压釜设计压力 0~40 MPa,设计温度 0~500 ℃,采用机械搅拌,搅拌速度 350 r/min,使多相充分接触。

2 试验结果与分析

2.1 焦油重油加氢裂化反应的产物规律

对不同条件的液体产物做馏程分析,反应时间

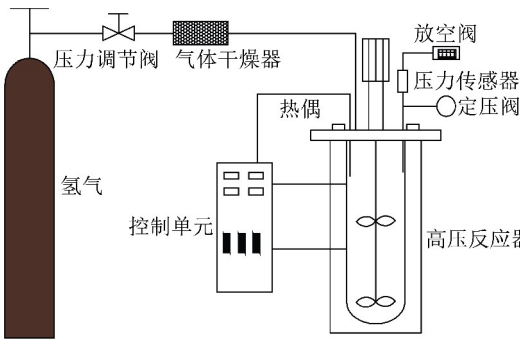


图 1 试验装置流程

Fig. 1 Flowchart of experiment instruments

为30 min,选取2个温度(450、460 ℃)的产物馏分,与焦油重油馏分原料的馏程结果进行对比,结果如图2所示。可知,450、460 ℃产物馏分的曲线在原料上方,表明焦油重油馏分经催化加氢裂解后,大分子重质油裂解加氢产生了较多的轻质油馏分,轻油馏分段含量大幅增加,产物发生轻质化,其中<350 ℃馏分含量明显增加。

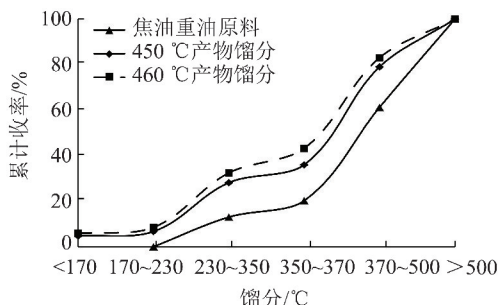


图2 焦油重油原料和产物馏程结果对比

Fig. 2 Comparison of distillation range of heavy coal tar oil and liquid products

氢耗、气产率和油产率计算公式如下:

$$\eta_H = \frac{(n_1 - n_2) \times 2.016 \times 100}{M_{\text{dafo}}} \quad (1)$$

式中, η_H 为氢耗(每100 g干燥无灰基原料油),%; n_1 、 n_2 为反应前、后氢气物质的量, mol; M_{dafo} 为干燥无灰基原料油质量, g。

$$\eta_{\text{gas}} = \frac{100 \sum n_i m_i}{M_{\text{dafo}}} \quad (2)$$

式中, η_{gas} 为气产率(每100 g干燥无灰基原料油),%; n_i 为第*i*种气体的物质的量, mol; m_i 为第*i*种气体的相对分子质量; R_i 为除去 O_2 、 N_2 后, 第*i*种气体组分占反应后总气体的体积分数,%; P_2 为反应后体系压力, Pa; R 为理想气体常数; V_2 为反应后体系气体体积, m^3 ; T_2 为反应后体系温度, K。

$$\eta_{\text{oil}} = m_{\text{HS}}/M_{\text{dafo}} - \eta_{\text{HO}} \quad (3)$$

$$\eta_c = 1 - m_{\text{HI}}/M_{\text{dafo}} \quad (4)$$

式中, η_{oil} 、 η_c 分别为油产率和焦油转化率; m_{HS} 为反应后正己烷可溶物质量,%; m_{HI} 为反应后正己烷不溶的有机质质量, g; η_{HO} 为水产率(每100 g干燥无灰基原料油), g。

焦油重油转化率与氢耗、气产率和油产率的变化如图3所示。可知,随焦油重油转化率增加,氢耗先快速增加后缓慢增至2.7%;油收率与氢耗类似,

最后增至87%;气产率呈增加趋势,最高达8.3%。氢气是焦油重油加氢裂化反应的反应物,油产率和气产率是焦油重油加氢裂化反应的并行产物。随着反应温度和反应时间的增加,焦油重油的加氢反应深度增加,参与反应的氢气增加,因此氢耗增加。焦油重油反应初期,大量稠环裂解的中间产物需要加氢稳定^[15],因此随反应深度提高,初期氢耗增加迅速;而反应后期,大量难以裂解的稠环有机物大部分已经裂解,生成了环数较少的单环或双环分子的油产物。后期虽然单环芳烃难以加氢裂化,但芳环类型化合物上的支链在高温下会发生进一步的裂解反应^[16],生成分子尺寸更小的有机物,其裂解得到小分子气体的速率更快,所以气产率后期生成速度变快。由于前期已经有大量稠环芳烃不饱和加氢,因此后期氢耗量减少,表现在反应后期氢耗增加趋于缓慢。氢耗和油产率的变化规律反映了焦油重油加氢裂化反应并行反应的规律。

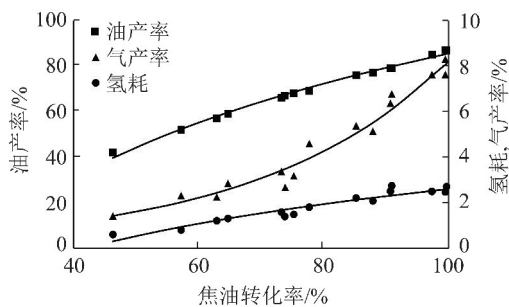


图3 焦油重油转化率与氢耗、气产率和油产率的关系

Fig. 3 Relation between hydrogen consumption, yield of gas/oil and conversion of heavy coal tar oil

各反应产物选择性与焦油转化率的关系如图4所示。可知,随转化率的增加,油产率选择性呈现先增加后减小的趋势,转化率57.2%左右油产率选择性最大值为91.5%。原因与图3气产率变化原因一致,稠环物质发生脱氢、开环和脱烷基反应^[17-18],分解为分子量较小的油产物分子后,稠环大分子裂化减少。同时,小分子油数量增加,加氢裂解速度增加,因此油产率选择性反而转低。同理,生成的气产率选择性随转化率增加不断增加,原因为随反应转化率提高,小分子油裂解生成的气体量增加,气产率增加。从油产率选择性和气产率选择性在转化率后期的变化规律可以看出,二者呈连串反应的特点。因此在焦油重油催化加氢裂解工艺中,合适的选择温度和时间等对控制油产物的选择性非常重要^[19]。

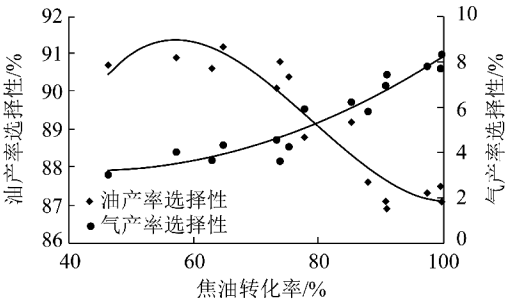


图4 焦油重油转化率与气产率、油产率选择性的关系

Fig.4 Relation between gas/oil selectivity and conversion of heavy coal tar oil

随焦油转化率增加,气产率选择性增加,这与传统的加氢催化反应有较大区别。这表明试验选择的催化剂催化裂化性能较强,焦油原料在本文试验条件和催化剂作用下,以催化裂化反应为主^[20-21]。

2.2 焦油重油加氢裂化反应动力学的研究

产物选择性和产率变化趋势表明本试验更多的是催化裂化反应。目前大多数研究认为,重质油加氢裂化反应更多的是热活化反应,因此简单计算本次试验的动力学,比较该试验条件下原料油的反应活化能和重油加氢裂化活化能,来判断试验反应情况。在试验温度范围内,一般采用一级或二级反应动力学表征油品宽馏分的加氢裂化反应动力学有很好的适应性^[22]。一级和二级反应动力学模型如下:

一级动力学: $\ln \frac{1}{1-x} = k_1 t$ (5)

二级动力学: $\frac{x}{1-x} = k_2 c_0 t$ (6)

式中, x 为焦油重油馏分加氢裂化转化率,%; t 为反应时间, min; k_1 为一级反应速度常数, min^{-1} ; k_2 为二级反应速度常数, $\text{m}^3/(\text{mol} \cdot \text{min})$; c_0 为反应物初始质量分数, %。

将不同反应温度下重油加氢裂化反应结果(表2)分别代入式(5)、(6),以 $\ln[1/(1-x)]$ 和 $x/(1-x)$ 对反应时间 t 作图,结果如图5所示。由图5可知,相比于二级反应动力学模型,焦油重油催化加氢裂化一级反应动力学模型的回归结果更好。因此使用一级反应模型对焦油重油馏分加氢催化裂化试验结果进行动力学参数计算。其中各温度下的速率常数 $\ln k$ 与 $-1/RT$ 线性关系良好,相关系数为0.987 0,计算得到反应活化能 $E_a = 434.7 \text{ kJ/mol}$ 。

表2 重油加氢裂化反应结果
Table 2 Results of hydrocracking reactions for heavy coal tar oil

温度/ ℃	时间/ min	氢耗/ %	气产 率/%	油产 率/%	水产 率/%	转化 率/%
440	10	0.60	1.40	42.03	3.50	46.30
	20	1.20	2.30	56.97	4.80	62.90
	30	1.39	2.67	67.10	5.51	73.79
	45	1.48	3.20	68.20	5.50	75.22
	60	1.58	3.34	65.99	5.49	73.25
450	10	0.80	2.30	51.95	3.70	57.20
	20	1.80	4.60	69.08	5.90	77.70
	30	2.08	5.11	77.11	7.85	87.88
	45	2.50	6.30	78.89	7.89	90.69
	60	2.74	6.76	79.14	7.877	90.89
460	10	1.30	2.80	58.95	4.20	64.70
	20	2.20	5.30	76.07	6.10	85.20
	30	2.49	7.59	84.88	7.23	97.33
	45	2.47	7.66	87.04	7.24	99.47
	60	2.70	8.29	86.80	7.27	99.66

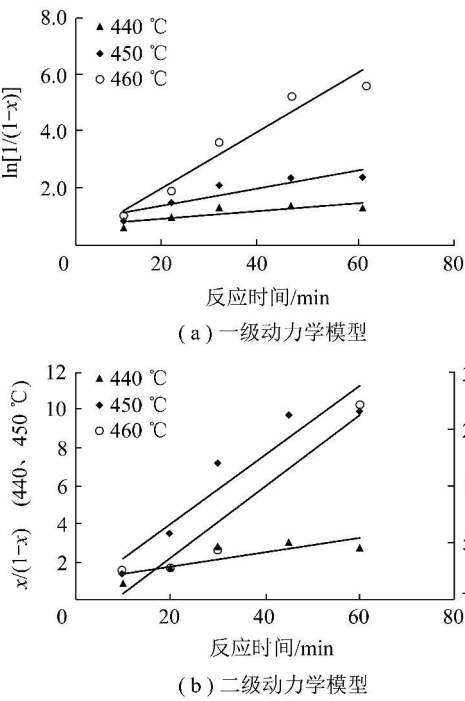


图5 一级和二级动力学模型回归曲线

Fig.5 Linear regression of first and second order kinetics models

为研究焦油重油加氢裂化机理,将文献中部分重质油加氢裂化反应动力学参数列于表3^[23]。由表3可知,焦油重油加氢裂化反应的活化能较高,与使用了分散 Mo 系催化剂的 Maya VR 加氢裂

化的活化能接近。Athabasca 沥青质、Huanxiling 沥青质、馏分油、焦炭和孤岛减压渣油 GDVR 的反应活化能都低于焦油重油的反应活化能。这表明焦油重质馏分油中的稠环和杂原子化合物含量较

高,反应活性较低,导致焦油重质油反应性较差。本文使用的分散型铁系催化剂起到了提供活化氢原子、稳定自由基的作用,焦油重油反应更多是属于热活化过程^[24]。

表 3 重油加氢裂化反应动力学参数

Table 3 Kinetic factors of hydrocracking for heavy coal tar oil

进料	反应	催化剂	温度/℃	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$
Maya VR	$VR+H_2 \rightarrow \text{产物}$	分散钼	397~438	390
Athabasca 沥青质	沥青 $\rightarrow$ 产物	NO	370~538	130
Athabasca 沥青质	沥青 $\rightarrow$ 产物	NO	375~420	150
Huanxiling 沥青质	$VR \rightarrow \text{产物}$	NO	385~430	260
馏分油	$VGO+H_2 \rightarrow \text{产物}$	NiW/SiAl	300~430	88.2
焦炭	焦油 $+H_2 \rightarrow \text{产物}$	NiW/SiAl	400~500	73.6
GDVR	$GDVR+H_2 \rightarrow \text{产物}$	MoNi/SiAl	390~420	260~285
HCT	$HCT+H_2 \rightarrow \text{产物}$	Fe_2O_3	440~460	434.7

注:VR 为减压渣油;VGO 为减压柴油。

3 结 论

1)焦油重油加氢裂化反应是一个连串反应。随焦油重油转化率增加,氢耗先快速增加后缓慢增至 2.7%;油收率与氢耗类似,最后增至 87%;气产率呈增加趋势,最高达 8.3%;气产率选择性增加;油产率选择性先增加后降低,转化率 57.2% 时达到最大值 91.5%。说明连串反应后期,部分油产物继续裂解生成了气体产物,气产率选择性增加,因此要控制合理的反应温度和时间。

2)随转化率增加,气产率选择性增加,与传统的催化加氢反应有较大区别,表明焦油重油原料在本试验条件和催化剂作用下,以裂化反应为主。

3)反应速率常数 $k=1$ 时,动力学模型很好地描述了焦油重油的催化加氢裂化反应特性,计算得到 $E_a=434.7 \text{ kJ/mol}$ 。

4)焦油重质馏分油中的稠环和杂原子化合物含量较高,反应活性较低,造成了焦油重质油的反应性较差。本研究使用的分散型铁系催化剂起到了提供活化氢原子、稳定自由基的作用,焦油重油反应更多是属于热活化过程。

参考文献 (References):

[1] SUMBOGO M S D, SAKANISHIB K, OKUMAC O, et al. Detailed characterization of heteroatom-containing molecules in light distillates derived from Tanito Harum coal and its hydrotreated oil [J]. Fuel, 2002, 81 (17): 2241-2248.

[2] SUMBOGO M S D, CHOI K H, SAKANISHI K, et al. Analysis and removal of heteroatom containing species in coal liquid distillate over NiMo catalysts [J]. Fuel, 2005, 84: 135-142.

[3] 王守峰. 中高温煤焦油加氢裂化工艺: CN1676583A [P]. 2005-10-05.

[4] 甘孝贤. 自由基开环聚合 [J]. 化学通报, 1986, 37 (11): 18-27. GAN Xiaoxian. Free radical ring opening polymerization [J]. Chemistry Bulletin, 1986, 37 (11): 18-27.

[5] COWLEY S W, WISER W H. The thermodynamics of anthracene hydrocracking [J]. Fuel Processing Technology, 1979, 2 (4): 317-321.

[6] MUEGGE B D, MASSOTH F E. Basic studies of deactivation of hydrotreating catalysts with anthracene [J]. Fuel Processing Technology, 1991, 29 (1/2): 19-30.

[7] FIXARI B, PERCHEC P L, KOPINKE F D, et al. ^{14}C polyaromatics as radio isotope tracers for grafting analysis during heavy oil pyrolysis [J]. Fuel, 1994, 73 (4): 505-509.

[8] SAVAGE P E. Are aromatic diluents used in pyrolysis experiments inert [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994, 33 (5): 1086-1089.

[9] KHORASHEH F, GRAY M R. High-pressure thermal cracking of n-hexadecane in aromatic solvents [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32 (9): 1864-1876.

[10] 朱继升, LAWRENCE P N, EDWIN L K. 两种烟煤的液化及液化油的组成特征研究 [J]. 燃料化学学报, 2001, 29 (3): 214-218. ZHU Jisheng, LAWRENCE P N, EDWIN L K. Characterization of hexane soluble oils from liquefaction of two bituminous coals [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29 (3): 214-218.

[11] BUTNARK S, BADGERT M W, SCHCBERT H H, et al. Coal-based jet fuel: Composition, thermal stability and properties [J].

- Fuel Chemistry Division Preprints, 2003, 48(1):158-161.
- [12] 刘晨光, 周家顺, 阙国和, 等. 孤岛渣油在分散型催化剂存在下加氢裂化反应动力学的研究 I: 裂化反应的六集总动力学模型[J]. 燃料化学学报, 1994, 22(1):28-36.
- LIU Chenguang, ZHOU Jiashun, QUE Guohe, et al. Study of hydrocracking kinetics of Gudao residue in the presence of dispersed-phase catalyst. II: The six lumps model of cracking reactions[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1994, 22(1):28-36.
- [13] 吴乐乐, 李金璐, 邓文安, 等. 煤焦油重组分甲苯不溶物结构组成及对悬浮床加氢裂化生焦的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(8):923-931.
- WU Lele, LI Jinlu, DENG Wenan, et al. Structure of toluene insoluble coal tar heavy fraction and its relevance to the coking behavior in slurry-bed hydrocracking[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(8):923-931.
- [14] 李冬, 李稳宏, 高新, 等. 中低温煤焦油加氢改质工艺研究[J]. 煤炭转化, 2009, 32(4):81-84.
- LI Dong, LI Hongwen, GAO Xin, et al. Hydro-upgrading process of medium and low temperature coal tar[J]. Coal Conversion, 2009, 32(4):81-84.
- [15] 舒歌平, 史士东, 李克健. 煤直接液化技术[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2003:63-67.
- [16] 吴乐乐, 杜俊涛, 邓文安, 等. 煤焦油重组分悬浮床加氢裂化生焦机理[J]. 石油学报(石油加工), 2015, 31(5):1089-1096.
- WU Lele, DU Juntao, DENG Wenan, et al. Coke formation mechanism of coal tar heavy fraction in slurry-bed hydrocracking reaction[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2015, 31(5):1089-1096.
- [17] SINGH I D, KOTHIAL V, RAMASWAMY V, et al. Characteristic changes of asphaltenes during visbreaking of North Gujarat short residue[J]. Fuel, 1990, 69(3):289-292.
- [18] SINGH I D, KOTHIAL V, KAPOOR M P, et al. Structural changes during visbreaking of light Arabian mix short residue: Comparison of feed and product asphaltenes[J]. Fuel, 1993, 72(6):751-754.
- [19] 李斌, 李冬, 李稳宏, 等. 中温煤焦油重馏分加氢裂化的工艺条件优化[J]. 化工进展, 2012, 31(5):1023-1027.
- LI Bin, LI Dong, LI Hongwen, et al. Optimization for the hydrocracking process of the heavy fraction of medium temperature coal tar[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(5):1023-1027.
- [20] 方向晨. 加氢精制[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006:53-56.
- [21] 许杰, 刘平, 王立言. 蒽油加氢转化为轻质燃料油技术研究[J]. 煤化工, 2008, 36(5):21-24.
- XU Jie, LIU Ping, WANG Liyan. Study on anthracene oil to light fuel through hydrogenolysis[J]. Coal Chemical Industry, 2008, 36(5):21-24.
- [22] 王芳珠, 杨继涛, 孙在春, 等. 孤岛减压渣油窄馏分的热反应动力学——反应级数的计算[J]. 燃料化学学报, 1995, 23(3):254-259.
- WANG Fangzhu, YANG Jitao, SUN Zaichun, et al. Thermolysis kinetics of narrow fractions for Gudao vacuum residue—calculation of reaction order of thermolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1995, 23(3):254-259.
- [23] 尚猛. 油溶性催化剂和助剂在渣油悬浮床加氢裂化中的研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2010.
- [24] 杨朝合, 郑海, 徐春明, 等. 渣油加氢裂化反应特性及反应机理初探[J]. 燃料化学学报, 1999, 27(2):97-100.
- YANG Chaohe, ZHENG Hai, XU Chunming, et al. Reaction characteristics and mechanism of residuum hydrocracking[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1999, 27(2):97-100.